



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Daniele Toniolo Dias

**ESTUDO DA RETICULAÇÃO DO POLIETILENO
ENXERTADO (PEBD + VTS) E DO COPOLÍMERO DE
ETILENO/VINILTRIMETOXISILANO (EVS) USANDO
MÉTODOS FOTOTÉRMICOS**

Orientador
Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá
Para obtenção do título de Mestre em Física

Maringá - Março - 2001.



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Daniele Toniolo Dias

**ESTUDO DA RETICULAÇÃO DO POLIETILENO
ENXERTADO (PEBD + VTS) E DO COPOLÍMERO DE
ETILENO/VINILTRIMETOXISILANO (EVS) USANDO
MÉTODOS FOTOTÉRMICOS**

Este exemplar compreende a redação final da
dissertação defendida pela aluna Daniele
Toniolo Dias.

Maringá, 09 de Março de 2001.

Comissão julgadora :

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento-presidente

Prof. Dr. Norberto Cella

Prof. Dr. Adley Forti Rubira

Maringá - Março - 2001.

DANIELE TONIOLO DIAS

**ESTUDO DA RETICULAÇÃO DO POLIETILENO
ENXERTADO (PEBD + VTS) E DO COPOLÍMERO DE
ETILENO/VINILTRIMETOXISILANO (EVS) USANDO
MÉTODOS FOTOTÉRMICOS**

Orientador
Prof.: Dr. Antonio Carlos Bento

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá
Para obtenção do título de Mestre em Física

Maringá, 09 de março de 2001

*Pela compreensão,
perdoando minhas falhas de esposa e mãe,
dedico carinhosamente:*

*a minha filha
Caroline Dias Rosa*

*Especialmente a
Adagil F. Rosa Jr.*

Code of ethics? !
*“Qualquer caminho é apenas um caminho
e não constitui insulto algum –
para si mesmo ou para os outros -
abandoná-lo quando assim ordena seu coração.(...)*
Olhe cada caminho com cuidado e atenção.
Tente-o tantas vezes quantas julgar necessárias...
Então faça a si mesmo e apenas a si mesmo
uma pergunta: possui esse caminho um coração?
Em caso afirmativo, o caminho é bom.
Caso contrário,
esse caminho não possui importância alguma.”

Carlos Castañeda, The Teaching of Don Juan
[Fritjof Capra, O Tao da Física]

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar, a Deus, pelas oportunidades;
- Ao professor Dr. Bento, pela orientação dedicada, seriedade no trabalho e paciência;
- Ao professor Dr. Mauro, pelas contribuições no trabalho, e acompanhamento durante o curso;
- Ao professor Dr. Medina, pelo incentivo;
- Ao professor Dr. Evangelista, pela ajuda quando mais precisei;
- Ao professor Dr. Adley e ao Mário, pelas amostras fornecidas;
- Ao Élder e Jurandir, pela amizade e familiarização com os laboratórios;
- A Laudilene, pelas figuras cedidas;
- Aos colegas do Grupo de Estudo de Fênomenos Fototérmicos (GEFF), pelo companheirismo e convivência;
- Aos professores e funcionários do DEFIS da UEPG, pela minha formação;
- Aos meus pais, pelo apoio e aprendizado de vida;
- Ao meu marido, pelo auxílio, confiança, carinho e personalidade que suavizaram as dificuldades;
- Agradeço aos professores, colegas e funcionários do DFI da UEM que de uma forma ou de outra contribuíram para a conclusão deste trabalho;
- Ao CNPq pelo suporte financeiro;

RESUMO

Um bom isolante elétrico, deve prevenir o fluxo de corrente elétrica entre condutores carregados com cargas opostas e dissipar calor, evitando o acúmulo excessivo de calor, que pode danificar o sistema ao qual ele protege. O isolante, portanto, deve possuir excelentes propriedades mecânicas. O copolímero de etileno viniltrimetoxisilano (EVS) e o PEBD enxertado com viniltrimetoxisilano (VTS) são materiais reticuláveis por via úmida e são reconhecidos por suas aplicações em isolamento de fios e cabos onde há a necessidade de resistência ao calor. A copolimerização e enxertia fornecem polímeros com algumas diferenças estruturais as quais têm sido estudadas separadamente. A espectroscopia fotoacústica (PAS), é uma técnica eficiente para caracterizar a influência das diferenças estruturais desses materiais no processo de reticulação. A técnica nos permite confirmar a identidade de uma substância através de comparação do espectro medido com um espectro de referência; estudar cada atribuição das bandas de absorção, sua evolução... através de uma varredura de frequência; e ainda, separar os espectros na fase. Neste trabalho a PAS foi aplicada com o intuito de identificar um ponto ótimo para a reação de reticulação das amostras EVS e polietileno enxertado (XLPE) preparadas com um planejamento fatorial 3^2 , ou seja, duas variáveis temperatura e concentração de catalisador em três níveis, resultando num total de 9 experimentos. Através dos espectros no infravermelho (IV) próximo e IV médio, as bandas de absorção óptica foram monitoradas como função desses parâmetros de preparação e encontrou-se a melhor forma de reticulação do material. Para a medida de difusividade térmica utilizou-se a técnica de Lente Térmica, que proporcionou valores resultantes de uma medida local e não macroscópica. Usando o método de relaxação térmica mediu-se o calor específico das amostras. Os resultados, das propriedades térmicas, obtidos indicaram que a quantidade de catalisador tem grande influência na velocidade de crescimento das reticulações.

ABSTRACT

The best one can expect from an electric insulator is that it could be able to dissipate heat efficiently. As it is well known heat generated by Joule effect can be cumbersome and damageous for the insulating layer of de wire. The copolymer from Ethylene Vinylmethoxysilane (EVS) and the grafted vinyltrimethoxysilane (VTS) on Low Density Polyethylene (PEBD) are quite used in this application, when cross-linked by means of water-saturated vapour. They present good properties of heat insulating. Copolymerization as well as grafting can be quite different from each other and they are generally studied separately. The differences of this cross-linking process can be studied by means of Photoacoustic Spectroscopy (PAS) in the near and medium infrared range. The overtone bands and stretching frequencies combinations of the –Si-OH, =CH₂, -CH₃ and –CH₂-CH₃, were monitored and analyzed based upon the cross-linking process. From the PAS was found that there is the better combination in the factorial planning design (FPD) of samples. Thermal properties were also monitored and the correlation with microstructure and the FPD was discussed and the optimal response was pointed out.

APRESENTAÇÃO

É muito comum a existência de reações químicas em materiais poliméricos durante o processo de fabricação. O fato de elas serem desejáveis em certos casos e indesejáveis em outros, tornam cruciais a sua prevenção, pois a qualidade, textura, propriedades físico-químicas e de isolamento térmico e elétrico, dependem fortemente dessas reações. Dentro do ramo das reações de polimerização conhecidas, pode-se destacar aquele chamado de reticulação, pois é através deles, ou de sua formação, que se define a estrutura molecular da rede polimérica. Aceita-se comercialmente o polietileno (PE) como sendo o polímero de maior utilização comercial, principalmente no setor de isolamento de cabos elétricos.

O polietileno é resultante da polimerização do etileno (C_2H_4), o qual é rico em cadeias ramificadas em sua superfície e no seu volume. Em geral, essas cadeias são basicamente compostas de $=CH_2$ e $-CH_3$ e a sua homogeneidade irá definir o grau de cristalinidade da macromolécula. Para polímeros com larga utilização industrial, fatores como propriedades ópticas e térmicas têm um importante papel, quando uma possível aplicação é o isolamento térmico.

As propriedades estruturais dos polímeros são refletidas nas propriedades térmicas e uma vez reticulado, elas devem sofrer alterações. Na produção de fios e cabos elétricos de baixa tensão utiliza-se o polietileno reticulado por via úmida e, em geral, pode-se dizer que o polietileno é misturado ao silanol e sujeito a processos chamados de copolimerização e enxertia. A indústria elétrica utiliza o Copolímero Viniltrimetoxisilano (EVS) e o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), enxertado com VTS. Nesse processo o agrupamento silanol é hidrolizado primeiramente e após isto, condensado em radicais hidroxil sob o efeito de vapor de água saturado.

Dentre as várias metodologias de análise desses efeitos de reticulação podemos citar a utilização da Espectroscopia Fotoacústica e bem como outros métodos de análise dela derivados, pois com ela pode-se sondar e avaliar a evolução das bandas de absorção dos agrupamentos hidroxil, resultantes no processo. Essa análise é baseada principalmente no acompanhamento das bandas de absorção óptica que aparecem na região do infravermelho próximo e médio, regiões chamadas de NIR e MIR, respectivamente. Com o auxílio da Espectroscopia Fotoacústica foram acompanhadas as bandas de absorção óptica chamadas de “overtones” bem como as possíveis combinações com modos vibracionais, muito comuns na região espectral do NIR e MIR. Também, através de técnicas complementares, foram analisadas algumas propriedades térmicas como a difusividade térmica e o calor específico das amostras.

Os resultados apresentados são correlacionados com a análise química fracionária do conteúdo Sol/Gel dos polímeros reticulados e mostram que existe um ponto ótimo para as variáveis utilizadas no processo, usando via úmida. Ainda, apesar

dos resultados terem sido obtidos em amostras de laboratório, é sabido que o setor industrial elétrico já iniciou a produção, em escala industrial, dos cabos elétricos isolados com PEBD+VTS, seguindo o ponto ótimo e indicado pela análise apresentada nesta dissertação.

Capítulo I

Aspectos Históricos e Definições de Parâmetros

1.1 Introdução Histórica

O efeito fotoacústico foi verificado, pela primeira vez em 1880, por Alexandre Graham Bell, quando este estava trabalhando em seu “fotofone” e percebeu acidentalmente que ao incidir luz solar modulada em sólido, dentro de uma célula, gerava no ar à sua volta um som audível, que era escutado por meio de um tubo ligado à célula¹. Em 1881 Bell conclui, “a natureza dos raios que produzem efeitos sonoros em substâncias diferentes depende da natureza das substâncias que são expostas a radiação, e que os sons são em cada caso devido aos raios do espectro que são absorvidos pelo corpo”. Segundo sua dedução a intensidade do sinal fotoacústico dependia da quantidade de luz absorvida pelo material na célula e o efeito fotoacústico em sólidos era dependente da absorção de luz.

Ainda em 1881, Lord Rayleigh² afirmou “a fonte primeira do sinal fotoacústico, em discos finos e flexíveis, era a vibração mecânica do disco como consequência do aquecimento desigual do mesmo, quando iluminado periodicamente”, o que estava em total acordo com a explicação de Bell.

A explicação que se aproxima da formulação atualmente aceita foi dada por Mercadie e Preece ao afirmar que, “o sinal fotoacústico era causado pelo movimento vibratório do gás contido no tubo do fotofone devido ao aquecimento periódico da

amostra, principalmente da coluna de ar que estava diretamente em contato com a superfície aquecida”^{3,4}.

O sistema de detecção nos experimentos de Graham Bell era o próprio ouvido, o que tornava difícil a obtenção de dados quantitativos, passando a ser mera curiosidade por várias décadas. Com o desenvolvimento do microfone, quase meio século depois, o efeito voltou a despertar interesse.

Na década de 70, Parker⁵, Rosencwaig e Gersho^{6,7} propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas. Toda a teoria que descreve o fenômeno foi desenvolvida e através dos experimentos demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica.

Através de um método espectroscópico (PAS-Espectroscopia Fotoacústica) e microscópico (PAM- Microscopia Fotoacústica), o efeito passou a ser estudado sistematicamente, a partir do modelo RG, em todo tipo de amostra, a fim de se obter informações sobre propriedades ópticas e térmicas de materiais.

A Ciência Fototérmica engloba um extenso conjunto de técnicas e fenômenos utilizados para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais. O princípio básico destas técnicas é a conversão da energia luminosa em calor. A medida da variação de temperatura (calorimetria, emissão infravermelha e radiometria fototérmica), pressão (espectroscopia fotoacústica), ou da densidade (lente térmica, interferometria, deflexão, refração, difração fototérmica e deflexão superficial), que pode ocorrer devido à absorção óptica, é o que chamamos de base dos métodos experimentais que compõem as técnicas fototérmicas.

A observação de uma lente fototérmica, realizada durante os estudos de espalhamento Ramam em líquidos puros, foi outra descoberta acidental publicada mais tarde, em 1964, por Gordon⁸ juntamente com os brasileiros R.C.C. Leite e S.P.S. Porto, no laboratório da Bell Telephone em Nova Jersey (Figura I.1). A lente fototérmica, devido a esta publicação, pôde ser considerada o primeiro fenômeno fototérmico a ser descrito.

Gordon e seus colaboradores estudavam o comportamento de substâncias orgânicas e vítreas inseridas dentro da cavidade de um laser He-Ne. O maior problema do experimento intracavidade, era a reprodutibilidade dos resultados, pois era muito difícil controlar todos os parâmetros experimentais. O mesmo fenômeno foi observado em amostras posicionadas extracavidade do laser, por Rieckhoff⁹. As configurações a

partir daí foram sendo alteradas passando do uso de único laser¹⁰ para a utilização de dois lasers, sendo que nesta configuração podemos ter o modo casado e o modo descasado^{11,12}, onde as cinturas dos dois feixes lasers são coincidentes e não coincidentes, respectivamente.

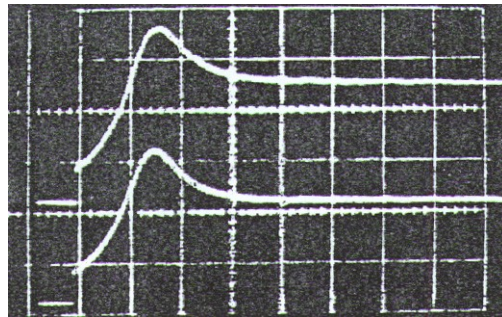
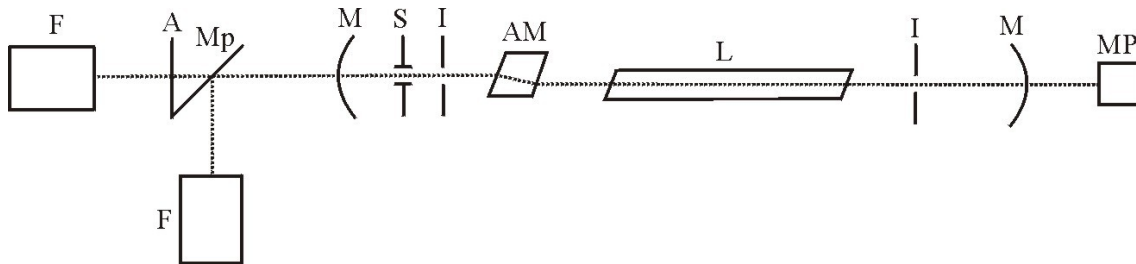


Figura 1.1: Primeiro experimento e sinais de formação de lente térmica. Onde F= fotodiodo, A= abertura, Mp= espelho parcialmente refletor, M= espelho, S= obturador, I= íris, AM= amostra, L= cavidade do laser e MP= fotomultiplicadora.

Gordon e seus colaboradores⁸ foram os primeiros a apresentarem um modelo teórico para a técnica de lente térmica, chamado modelo parabólico. Este modelo utiliza um único feixe laser para produzir o efeito e considera a amostra como sendo um meio infinito, do ponto de vista térmico, tanto na direção axial, como na direção radial, e a lente térmica formada na amostra como sendo uma lente fina, ideal e de formato parabólico, fazendo alusão à aproximação parabólica feita na distribuição quadrática do índice de refração. Este modelo considera que a energia da radiação laser convertida em calor é apenas a energia que se encontra até uma distância “ r_1 ” do centro do feixe, contabilizando apenas 87% da energia do mesmo. Portanto é um modelo limitado já que não considera as aberrações esféricas que ocorrem quando da formação da lente térmica, que resultam em anéis de interferência.

Sheldon e outros¹³ foram os primeiros a considerar a natureza aberrante da lente induzida termicamente. Em seu modelo, que tem por fundamento a teoria de difração de Fresnel, pode-se utilizar um ou dois lasers, sendo que quando se utilizam dois lasers podemos ter os modos casado e descasado.

Fang e Swofford¹⁴ observaram que em sendo usadas cinturas “descasadas” no sistema de dois feixes, ou seja, cinturas dos feixes de prova e de excitação não coincidentes, pode-se aumentar a sensibilidade. Berthoud e outros¹⁵ mostraram que podemos obter uma maior sensibilidade quando a amostra é colocada no foco do feixe de excitação e fora do foco do feixe de prova.

Shen e outros¹² desenvolveram recentemente um modelo quantitativo para a lente térmica no modo descasado, que pode ser usado em medidas no estado estacionário e resolvidos no tempo, tanto em experimentos de feixe único como feixe duplo, na configuração casada ou descasada.

1.2-O Efeito Fototérmico

A absorção de energia luminosa modulada ou de um feixe energético em um material, gera aquecimento, causando os efeitos fototérmicos. Vários processos de decaimento podem ocorrer após a absorção.

Os processos de decaimento não térmicos (fluorescência, fosforescência, fotoquímica, fotovoltaico, etc), podem contribuir subsidiariamente para a geração de calor, de tal forma que as contribuições térmicas e não térmicas se somam produzindo calor na amostra (Figura I.2).

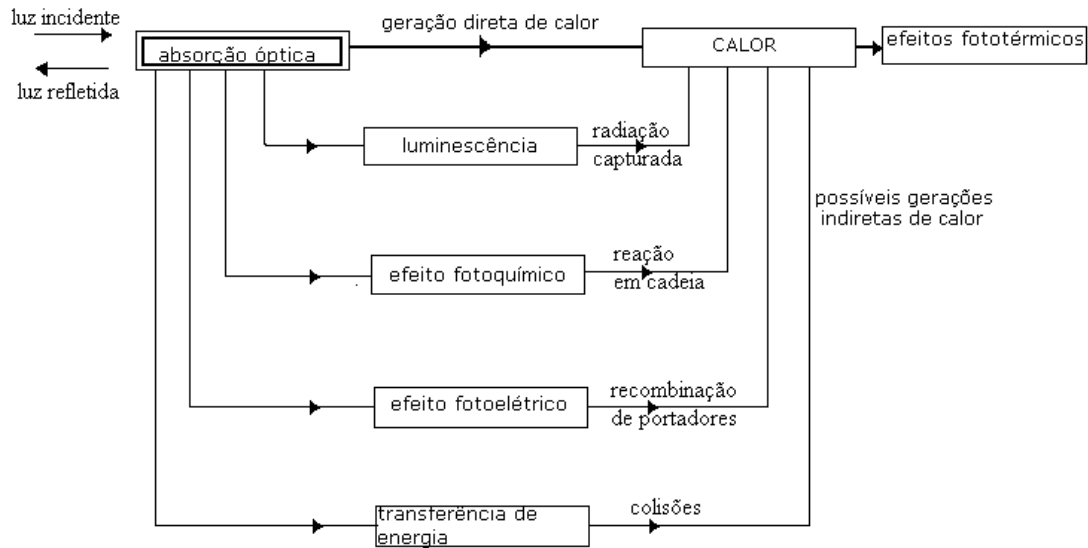


Figura I.2: Processos de decaimento para a geração de calor na amostra.

A flutuação de temperatura, resultado final do aquecimento fototérmico, pode ser detectado por transdutores específicos, gerando um sinal fototérmico ou um sinal fotoacústico.

O aquecimento fototérmico modulado pode resultar em muitos efeitos distintos na amostra, a forma de detecção está vinculada aos mecanismos de decaimento. Alguns desses efeitos são mostrados na Figura I.3:

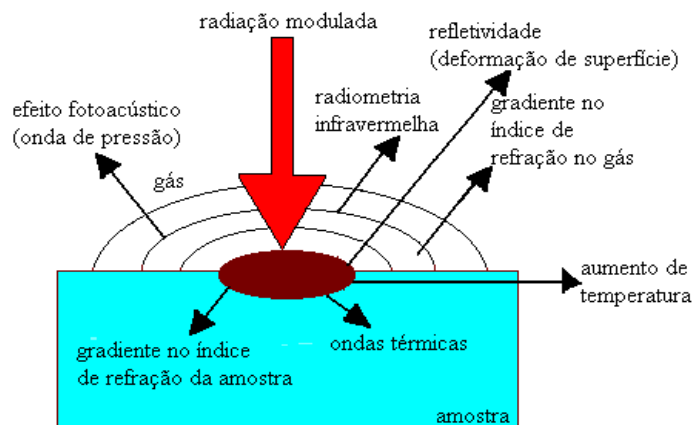


Figura I.3: Fenômeno fototérmico devido à iluminação superficial através de uma fonte de luz modulada.

Cada um desses efeitos gera uma ou mais técnica de detecção fototérmica. Técnicas em que o sistema de detecção está em contato direto com a amostra, é o caso da fotoacústica, da piezoelétrica¹⁶ e fotopiroelétrica e técnicas em que o sistema de detecção não está em contato direto com a amostra, é o caso das técnicas por deflexão de feixe: lente térmica, efeito miragem, espectroscopia de microondas, radiometria fototérmica IV, deslocamento superficial fototérmico, opto reflexividade modulada, etc.

1.3-O Efeito Fotoacústico

Mecanismos de geração fotoacústica

O efeito fotoacústico é verificado quando uma luz modulada incide numa amostra dentro de uma célula fechada contendo um gás (geralmente ar). Esta radiação, ao ser absorvida pela amostra, gera uma excitação nos seus níveis internos de energia, que ao decaírem de forma não radiativa, causam um aquecimento periódico local. Através de algum mecanismo particular, ou da combinação de vários, o aquecimento periódico da amostra gera uma onda de pressão no gás em contato com ela e o sinal fotoacústico resultará da pressão detectada através de um microfone acoplado à célula.

A Técnica Fotoacústica se caracteriza pela obtenção de espectros de absorção óptica através de um sinal acústico, estudando a interação de uma radiação modulada, de comprimento de onda conhecido, com a matéria através do efeito fotoacústico.

A radiação eletromagnética incidente sobre a amostra não é absorvida totalmente. A parte que não foi absorvida pela amostra interagirá com o meio circunvizinho e é refletida de forma especular. Da parte que é absorvida, uma fração interage imediatamente com as moléculas da superfície do material e o restante é absorvido gradativamente, interagindo com camadas moleculares cada vez mais profundas, à medida que penetra na amostra, provocando uma diminuição na intensidade luminosa. Esse enfraquecimento do feixe obedece a uma lei exponencial (Lei de Beer) e a distância de penetração do feixe na amostra até que sua intensidade inicial se reduza ao valor de $1/e$, caracteriza a “absorção óptica do material”. O caráter

óptico da amostra é especificado pelo parâmetro que mede essa absorção óptica β e é denominado de “comprimento de absorção óptica l_β ”. A Figura I.4 mostra a caracterização da amostra pela distância l_β .

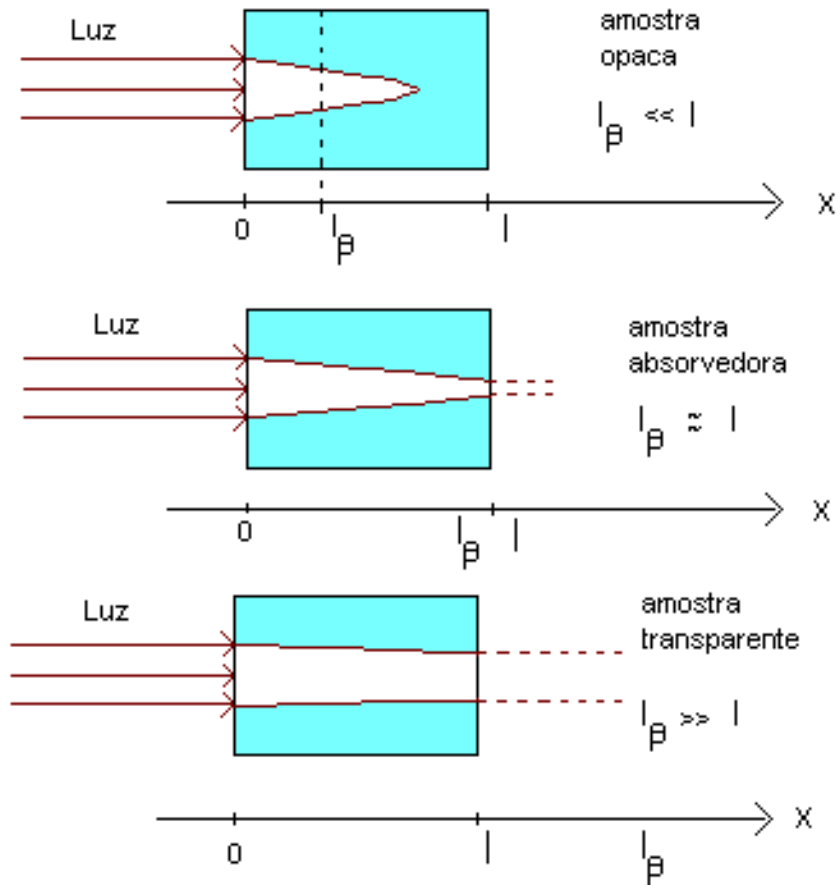


Figura I.4: Absorção óptica. A absorção da amostra é determinada pela distância l_β que a radiação luminosa penetra na amostra.

Do ponto de vista microscópico, a parte da radiação eletromagnética que é absorvida, excita um estado eletrônico da molécula (no caso da luz visível ou ultravioleta), ou vibracional (no caso da luz infravermelha). O elétron excitado é promovido a níveis mais elevados de energia, excitando, assim, toda a molécula. Os estados excitados de um átomo, são estados com tempo de vida curto, sendo que em tempos menores que 10^{-8} segundos, o elétron retorna ao estado fundamental, ocorrendo então a desexcitação da molécula ou átomo como um todo, liberando energia absorvida. O processo de decaimento térmico, onde uma grande parcela da energia absorvida é transferida para estados vibracionais das moléculas, eleva a temperatura em um ponto

da amostra, a não ser que ocorra um processo não térmico, radiação fotoquímica estimulada, ou um novo fóton seja emitido (luminescência).

Ocorrem então, em cada ponto da amostra, dois processos de transferência da energia térmica. Primeiramente a difusão térmica, ou seja, há uma transmissão dissipativa de calor para o resto do material por condução térmica. Por outro lado, ocorre a geração de ondas elásticas, através do fenômeno de expansão térmica, e a excitação térmica não homogênea da amostra, que se propagam de maneira não dissipativa para o resto da mesma.

As ondas acústicas, produzidas através de pulsos de calor ocorridos na amostra, são geradas por basicamente três diferentes mecanismos:

i) Difusão térmica:

A incidência de uma radiação modulada na amostra produz o calor periódico local, que se difunde através do material gerando uma onda térmica e se propaga até atingir a interface amostra-gás (Figura I.5)⁷. A fina camada de gás que está em contato com a amostra se aquecerá, e passará a se expandir e contrair periodicamente gerando uma onda de pressão no interior de uma câmara fechada. O sinal fotoacústico resultará da variação de pressão detectada por um microfone acoplado ao sistema.

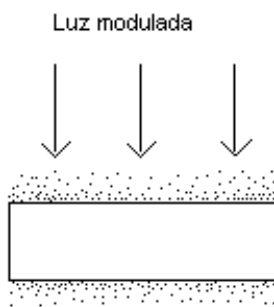
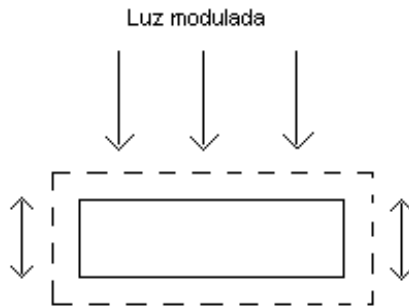


Figura I.5: Difusão térmica.

ii) Expansão térmica:

O aquecimento causado pela incidência de luz modulada, neste mecanismo, faz com que a amostra funcione como um pistão vibratório, iniciando ela mesma um processo de expansão e contração e originando a onda acústica no gás (Figura I.6).

Figura I.6: Expansão térmica.



iii) Flexão termoelástica:

Quando a absorção de radiação na amostra gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano ocorre este tipo de mecanismo. Já que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração no material, a absorção de radiação será maior na superfície. Ocorrendo, então, um gradiente de temperatura, fazendo com que os planos de diferentes profundidades, sofram diferentes dilatações térmicas. A superfície da amostra irá flexionar periodicamente, uma vez que suas bordas estão fixas, gerando uma onda de pressão no gás e conseqüentemente o sinal fotoacústico (Figura I.7).

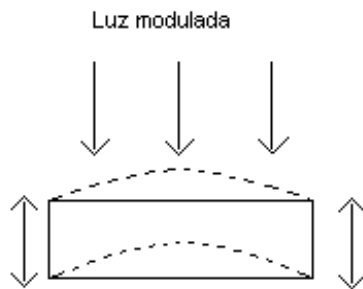


Figura I.7: Flexão Termoelástica

Assim, fisicamente, o aquecimento da amostra após incidência de radiação modulada, depende não só da quantidade de calor que é gerado na amostra (coeficiente de absorção óptica “ β ” da amostra), assim como da eficiência de conversão de luz em calor (conversão fototérmica), mas depende também de como esse calor se difunde pelo material (difusão térmica). Então, através de técnicas fotoacústicas pode-se realizar estudos espectroscópicos, pois há a dependência do sinal fototérmico com o coeficiente

de absorção óptica e a mesma pode também ser utilizada na obtenção de informações relacionadas aos processos de decaimento não térmicos.

O fato de o sinal fotoacústico depender de como o calor se difunde através do material, permite realizar não só a caracterização térmica da amostra (medidas de difusividade, condutividade e expansão térmicas), como também permite fazer mapeamento do comportamento térmico de amostras, pois a geração de ondas térmicas, devido à absorção de pulsos de energia, pode sofrer reflexão e espalhamento ao encontrar defeitos, impurezas dentro da amostra, afetando o sinal detectado.

A conversão fototérmica depende de como o calor gerado na amostra é trocado com sua vizinhança, e isso permite determinar flutuações de temperatura e pressão no meio circunvizinho, calcular parâmetros térmicos, etc.

I.4-Espectroscopia IV e Bandas “Overtones”

Teoria

Quando a radiação interage com a matéria as moléculas vibram de maneira similar, se comportando como um Oscilador Harmônico Simples.

A energia potencial para um Oscilador Harmônico ideal é descrita por:

$$U_q = -kx^2 \quad (I.1)$$

onde k é constante de força e x é o deslocamento.

O tratamento quântico do oscilador harmônico fornece a energia E , restrita a níveis específicos:

$$E = h\nu_{osc}(v + 1/2) \quad (I.2)$$

onde $h = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s})$ é a constante de Planck, v é o número quântico vibracional e

$\nu_{osc} = \frac{c}{\lambda}$ é a frequência de vibração do oscilador

Somente níveis de energia discretos serão permitidos e a separação entre níveis será:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (I.3)$$

onde c é a velocidade da luz ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) e λ é o comprimento de onda.

A equação acima mostra que para comprimento de onda curto a energia será alta, como é o caso da espectroscopia UV-Vis (Ultravioleta-visível), que tem baixo comprimento de onda.

Como a luz é uma forma de energia, geralmente se representa a energia potencial total de uma molécula como uma soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional:

$$E_{total} = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional}$$

Em cada forma a molécula possui uma quantidade de energia que não é contínua, mas uma série de níveis de estados discretos. As diferentes energias (eletrônica, vibracional e rotacional) têm a seguinte ordem:

$$E_{eletrônica} > E_{vibracional} > E_{rotacional}$$

Em algumas moléculas e átomos, fótons de UV e luz visível têm bastante energia para causar transições entre os diferentes níveis de energia eletrônica. O comprimento de onda de luz absorvida terá energia suficiente para mover um elétron de um nível de energia baixa para um de alta energia.

Estas transições resultam em muitas bandas de absorção estreitas e comprimentos de onda altamente característicos em diferentes níveis de energia das amostras.

As bandas de absorção são alargadas devido ao fato que várias transições com diferentes energias podem ocorrer, ou seja, os níveis de energia vibracional e rotacional são superpostos nos níveis de energia eletrônica.

No espectro NIR (Infravermelho próximo) vibrações fundamentais não são observadas e para um oscilador harmônico ideal as regras de seleção da mecânica quântica proíbem transições entre mais de um nível de energia.

Portanto, moléculas não são osciladores harmônicos ideais. Para estados vibracionais altos, o comportamento harmônico ocorre, mas no caso extremo, quando a molécula contém alto nível de energia potencial há a tendência de dissociação, não retornando à posição de equilíbrio. A equação (I.1) descreve uma parábola e torna-se anarmônica. Para uma melhor aproximação do comportamento atual, termos cúbicos e quadráticos são adicionados a equação da energia^{17,18}.

A energia para o oscilador anarmônico é fornecida pela seguinte modificação da equação (I.2):

$$E = h\nu_{osc}(v + 1/2) - h\nu_{osc}x_e(v + 1/2)^2 + h\nu_{osc}y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (I.4)$$

onde x_e e y_e são constantes anarmônicas.

A consequência mais importante das vibrações anarmônicas moleculares é que as transições entre mais de um nível de energia são permitidas. Estas transições aumentam para bandas de absorção dos “overtone” (harmônico, similar ou que se repete).

A separação entre os níveis de energia é pequena para cada nível sucessivo. Usando somente os primeiros dois termos da equação (I.4), pode-se derivar uma fórmula geral de separação entre os níveis de energia ν e $\nu - 1$:

$$E_\nu - E_{\nu-1} = h\nu_{osc}(1 - 2\nu x_e) \quad (I.5)$$

Bandas “overtones”

A região espectral 700-2600 nm corresponde ao infravermelho próximo e médio e as bandas de absorção predominantes nesta região são devidas aos “overtones” e combinação de bandas dos modos fundamentais de vibrações e rotações (modos “stretching”). As várias combinações possíveis, “stretching” (estiramento); “bending” (balanço), dificultam as atribuições de bandas, tornando-se tão complexas que muitas vezes não são resolvidas.

Como as transições com energia mais alta são improváveis, o pico do primeiro overtone, segundo overtone e assim por diante, deve ser mais fraco (respectivamente) que o pico dos modos fundamentais¹⁸.

Um “overtone” ocorre entre $1/2\lambda_0$ e $1/3\lambda_0$, onde λ_0 é o comprimento de onda do pico dos modos fundamentais. Exemplo: Centro de banda referente ao estiramento C-H com banda vibracional em 3200 nm, seu primeiro overtone ocorrerá entre $1/2\lambda=1600$ nm e $1/3\lambda=1100$ nm. Portanto os “overtones” de uma molécula não ocorrem necessariamente em uma mesma região espectral, como é o caso do grupo C-O que tem seu 1º overtone no IV médio e o 2º e 3º overtones no IV próximo.

Transmitância e absorbância

Quando a luz passa através da amostra a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I). A quantidade de luz absorvida também é expressa como transmitância e absorbância. A transmitância é dada usualmente em termos de uma fração de 1 ou como uma porcentagem, definida como:

$$T = I/I_0 \text{ ou } \%T = (I/I_0) \times 100$$

A absorbância é definida como,

$$A = -\log T$$

e nela está contido o fator principal na geração do calor no meio, o coeficiente de absorção óptica β .

Análises qualitativas

O espectro visível-UV, via PAS, geralmente mostra algumas bandas de absorção largas e fornece uma limitada quantidade de informações qualitativas, comparando com a espectroscopia infravermelha que produzem várias bandas estreitas.

A espectroscopia visível-UV não possibilita a absoluta identificação de um material desconhecido, sendo freqüentemente usada para confirmar a identidade de uma substância através da comparação do espectro medido com um espectro de referência. Quando esses espectros são altamente similares, o espectro derivado pode ser usado em análises qualitativas, caracterizando ou identificando materiais.

A região do espectro infravermelho próximo é dominada por absorções de modos “stretching” de O-H, N-H e C-H, ambos como “overtones” e em combinações com outros tipos de vibrações. A região do NIR oferece uma alternativa para análises qualitativas e quantitativas com várias vantagens únicas. Algumas bandas referentes a “overtones” podem ser melhor isoladas no NIR, devido as variações de constantes anarmônicas ou resolução instrumental. Algumas combinações de bandas únicas podem ser identificadas e empregadas para análise. É usada com vantagem em estudos de polímeros e soluções aquosas, devido à baixa intensidade de bandas.

Vantagens da espectroscopia fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica tem se tornado uma técnica extremamente útil, em todos os segmentos das ciências, tanto teórico quanto experimental.

No caso de amostras com absorção de Beer, encontra-se que o sinal fotoacústico é proporcional ao coeficiente de absorção óptica β , tanto no caso de amostras transparentes ($l < l_\beta$), quanto para amostras opacas ($l > l_\beta$), neste último caso desde que a frequência de modulação seja alta o suficiente para satisfazer $\mu_s < l_\beta$, onde μ_s é o comprimento de difusão térmica da amostra, este parâmetro é definido como sendo o ponto da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a $1/e$. Assim, o efeito fotoacústico pode ser usado na obtenção de espectros de absorção óptica de materiais transparentes e opacos. A espectroscopia fotoacústica apresenta vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento), destacando-se:

- Em qualquer tipo de material, sólido, semi-sólido, cristalino ou amorfo, um espectro similar ao de absorção óptica pode ser avaliado.
- A luz espalhada no material não representa qualquer dificuldade, pois somente a luz absorvida será convertida em calor.
- A quantidade de amostra necessária para medir um espectro é mínima.
- Trata-se de uma técnica não destrutiva, pois não necessita de preparo especial.
- É possível a obtenção de espectros de amostras opticamente opacas e transparentes.
- Analisando seu perfil de profundidade é possível fazer uma microscopia de varredura na amostra.
- Pode-se tirar informações tanto pela intensidade quanto pela fase do sinal fotoacústico.
- Aplica-se a uma larga faixa do espectro eletromagnético, desde o visível até a região de microondas (raios-X, UV, VIS, IV, μ -onda), usando-se sempre o mesmo detetor.

1.5-Célula Fotoacústica para Espectroscopia

O sinal fotoacústico pode ser gerado por vários mecanismos (difusão e expansão térmicas, flexão termoelástica, difusão de massa, etc.). A principal base de geração do sinal fotoacústico é a expansão e contração da estreita camada de gás adjacente à superfície aquecida da amostra, quando esta absorve luz modulada. Essa camada fronteira do gás se expande e se contrai periodicamente com o calor, provocando ondas de pressão (ondas acústicas) que se propagam pelo gás até atingirem um microfone sensível localizado em uma das paredes laterais da célula, convertendo as variações de pressão em sinal fotoacústico. Devido ao seu caráter modulado, essa variação de pressão é encarada como um pistão vibratório .

A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é visualizada na Figura I.8 . Este modelo padrão que procura descrever quantitativamente o sinal PA (modelo RG), em amostras sólidas, foi inicialmente proposto por Rosencwaig e Gersho^{6,7}, e é conhecido por “modelo de pistão térmico”. Ele consiste de uma amostra sólida colocada dentro de uma pequena célula cheia de gás (ar) a uma distância “ l_g ” de uma janela de vedação transparente, por onde se incide um feixe de luz modulada. Admite-se que o gás não absorve energia da radiação que emerge da janela e que atinge a amostra. Nas paredes laterais da célula é inserido um microfone capacitivo que capta as conseqüentes flutuações de pressão no gás.

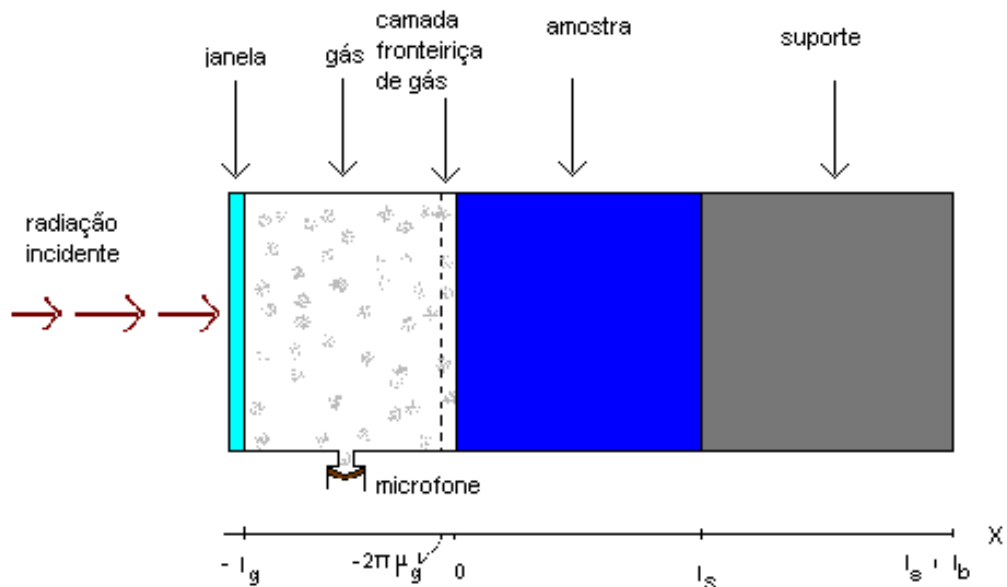


Figura I.8: Esquema de uma célula fotoacústica convencional.

Com o aumento da frequência de modulação a intensidade do sinal fotoacústico decresce, dificultando a espectroscopia em altas frequências. No entanto pode-se trabalhar em uma frequência típica em que ocorre uma ressonância do som (ressonância de Helmholtz) dentro do volume do gás contido na célula, amplificando muito a intensidade do sinal fotoacústico.

No modelo de difusão RG⁷, assume-se que o gás e o suporte da amostra não absorvam a luz. Para facilitar o entendimento das equações existentes neste trabalho, definimos alguns parâmetros físicos, conforme a seguinte tabela:

Tabela I.I Parâmetros fototérmicos utilizados.

Parâmetro	Denominação	Unidade (CGS)
l_s	Espessura da amostra	cm
l_b	Espessura do suporte	cm
l_g	Espessura do gás	cm
k_i	Condutividade térmica	cal / s.cm°C
ρ_i	Densidade de massa	g / cm ³
c_i	Calor específico	J/ g.K
$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$	Difusividade térmica	cm ² / s
$a = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$	Coefficiente de difusão térmica	cm ⁻¹
$\mu_i = 1/a_i$	Comprimento de difusão térmica	cm
$\sigma_i = (1 + j)a_i$	Coefficiente complexo de difusão térmica	cm ⁻¹
β	Coefficiente de absorção óptica	cm ⁻¹
η	Eficiência da conversão luz-calor	adimensional
r	Coefficiente de reflexão da luz incidente na superfície	adimensional
$l_\beta = 1/\beta$	Comprimento de absorção óptica	cm

Onde os índices i se referem a:

s = amostra ; b = suporte ; g = gás.

Capítulo II

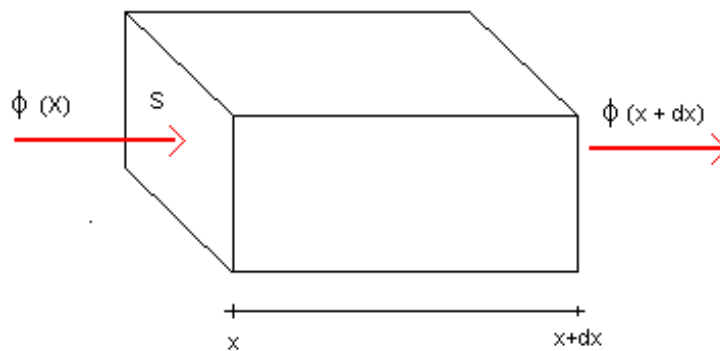
Teoria do efeito fotoacústico

II.1-Condução de Calor

Dedução da equação da difusão de calor

Considerando um elemento de volume $dV = sdx$, onde atravessa uma quantidade de fluxo de calor ϕ definida como a quantidade de calor que atravessa uma superfície perpendicular ao fluxo por unidade de tempo, como ilustrado na Figura II.1.

Figura II.1: Fluxo de calor sobre um elemento de volume dV .



Segundo a lei linear de Fourier, ϕ está relacionado com a temperatura da seguinte forma:

$$\Phi = -k \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \quad (\text{II.1})$$

onde k é a condutividade térmica e θ é a temperatura. O sinal negativo aparece porque o fluxo de calor acontece em sentido contrário ao gradiente de temperatura, fluindo da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa.

O elemento de volume dV sofre uma variação temporal na quantidade de calor nele depositada, devido ao gradiente de temperatura. A variação $\frac{\partial Q}{\partial t}$ da quantidade de calor é dada pelo fluxo que entra e sai do volume, tomada à taxa de geração de calor.

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} = \oint_{\text{inf luxos}} k \frac{\partial \theta}{\partial x}(r,t) ds + \int_{\text{fonte}} F(r,t) dV \quad (\text{II.2})$$

A quantidade de calor $\frac{\partial Q}{\partial t}$ elevará a temperatura neste volume e a forma desta variação temporal será dada pela calorimetria:

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} = \int \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}(r,t) dV \quad (\text{II.3})$$

onde ρ é a densidade de massa e c é o calor específico. Para que todo o volume esteja sob a mesma temperatura θ , admite-se que dV seja suficientemente pequeno, igualando (II.2) e (II.3):

$$\int_s k \frac{\partial \theta}{\partial x}(r,t) ds + \int_v F(r,t) dV = \int_v \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}(r,t) dV \quad (\text{II.4})$$

Pode-se aplicar o teorema da divergência no primeiro membro do lado esquerdo desta equação, ele estabelece que o fluxo total que atravessa a superfície fechada é igual a integral da divergência da densidade de fluxo no volume por ela limitado, obtendo:

$$\int_v k \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}(r,t) dV + \int_v F(r,t) dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_v \rho c \theta(r,t) dV \quad (\text{II.5})$$

Então:

$$\nabla^2 \theta(r,t) - \frac{\rho c}{k} \frac{\partial \theta}{\partial t}(r,t) + \frac{F(r,t)}{k} = 0 \quad (\text{II.6})$$

Esta é a equação da difusão térmica, onde $\frac{\rho c}{k} = \frac{1}{\alpha}$, sendo α a difusividade térmica, e

$$\frac{F(r,t)}{k} = f(r,t) \text{ a densidade de calor gerado no elemento } dV. \quad (\text{II.7})$$

Para o caso unidimensional podemos reescrevê-la como:

$$\frac{\partial^2 \theta(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial t} + f(x,t) = 0 \quad (\text{II.8})$$

II.2-Produção de Calor na Amostra

É assumido que o calor é gerado por uma fonte de luz monocromática com comprimento de onda λ , que incide no sólido com intensidade dada por:

$$I(t) = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (\text{II.9})$$

onde I_0 é o fluxo de luz monocromática incidente (W / cm^2).

A amostra absorve a luz incidente, segundo a lei de Beer:

$$I(x,t) = I(t) e^{-\beta x} \quad (x \geq 0) \quad (\text{II.10})$$

onde β é o coeficiente de absorção óptico da amostra (cm^{-1}) para o comprimento de onda λ e $I(x,t)$ é a intensidade da luz absorvida.

Substituindo (II.9) em (II.10), temos:

$$I(x,t) = \frac{1}{2} I_0 e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t)$$

(II.11)

Sendo a densidade de potência absorvida,

$$s(x,t) = - \frac{dI(x,t)}{dx}$$

(II.12)

a equação (II.11) é derivada:

$$s(x,t) = \frac{1}{2} \beta I_0 e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t)$$

(II.13)

Da equação (II.7):

$$f(x,t) = \frac{\beta}{2k} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t)$$

(II.14)

Substituindo (II.14) em (II.8) :

$$\frac{\partial^2 \theta(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta(x,t)}{\partial t} + \frac{\beta}{2k} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) = 0$$

(II.15)

onde: θ é a temperatura e η , a eficiência na qual a luz absorvida para um comprimento de onda λ é convertida em calor, por processo de desexcitação não radiativa.

II.3-Equação Geral de Difusão

Rosencwaig e Gersho desenvolveram um modelo (RG) unidimensional, baseado na condução de calor da amostra para o gás, para explicar o efeito fotoacústico em sólidos⁷. A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é visualizada na figura I.8 . A luz modulada a uma frequência angular $\omega = 2\pi f$ e comprimento de onda λ , incide na amostra de espessura l_s após ter passado pela câmara de gás de espessura l_g . Atrás da amostra encontra-se o suporte de espessura l_b . A câmara de gás é vedada por uma janela de quartzo (transparente à radiação incidente) e para detectar as variações de pressão no gás existe um microfone acoplado a esta câmara.

No modelo RG a expressão para o sinal fotoacústico é dada pela expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica, pois a equação de difusão térmica é aplicada ao meio analisado, para uma dada fonte de calor.

As equações para difusão térmica para cada meio são escritas na forma:

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

(II.16)

(amostra)

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

(II.17)

(gás)

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

(II.18)

(suporte)

Como o modelo RG considera que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte, o termo $f(x,t)$ não aparece nas equações (II.17) e (II.18), não havendo geração de calor nesses meios.

Somente a parte real das soluções é de nosso interesse, e é dada por $T(x,t) = \text{Re}(\theta(x,t)) + \theta_0$ que representa a temperatura na célula relativa à temperatura ambiente θ_0 como uma função da posição e do tempo $T(x,t)$. No presente caso a absorção de luz e a flutuação térmica têm uma dependência temporal de acordo com a parte real de $e^{j\omega t}$.

Substituindo em (II.16), $(\cos\omega t)$ por $e^{j\omega t}$, temos como solução para (II.16), (II.17) e (II.18):

$$\theta_s(x,t) = \left\{ Ue^{\sigma_s x} + Ve^{-\sigma_s x} - Ee^{\beta x} \right\} e^{j\omega t} \quad (\text{II.19})$$

$$\theta_g(x,t) = \theta e^{-\sigma_g x} e^{j\omega t} \quad (\text{II.20})$$

$$\theta_b(x,t) = B e^{[\sigma_s(L_s - x)]} e^{j\omega t} \quad (\text{II.21})$$

onde: $\sigma_i^2 = \frac{j\omega}{\alpha_i}$

$$(\text{II.22})$$

e

$$\sigma_i = (1 + j)a_i, \quad (\text{II.23})$$

é o coeficiente complexo de difusão térmica

$$E = \frac{\beta}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} I_0 \eta \quad (\text{II.24})$$

e as variáveis complexas U, V, θ e B serão especificadas pelas condições de contorno apropriadas.

Onde: $\mu_i = \frac{1}{a_i}$ é o comprimento da difusão térmica.

Como se depreende da equação (II.20), a flutuação espacial da temperatura no gás é fortemente atenuada, tendendo a zero rapidamente com o aumento da distância “ x ” (relativa à superfície aquecida da amostra), de tal forma que, a uma distância igual a “ $x=2\pi\mu_g$ ” (um comprimento de onda térmica no gás a flutuação de temperatura é praticamente inexistente).

O modelo RG propõe que somente uma fina camada de gás de espessura $2\pi\mu_g$ ($\approx 0,1\text{cm}$, para $\omega/2\pi=100\text{Hz}$) adjacente à superfície aquecida da amostra responde às flutuações periódicas de temperatura, agindo, desta forma, como se fosse um pistão acústico sobre o restante do gás na câmara.

É necessário conhecer a distribuição de temperatura no gás para se calcular a expansão térmica da camada fronteira de gás e conseqüentemente a variação de pressão desejada.

Para uma amostra termicamente fina a onda térmica originada numa de suas faces atinge a outra sem sofrer atenuação, enquanto que numa amostra termicamente grossa, uma onda térmica gerada numa de suas faces tem sua amplitude significativamente atenuada ao atingir a outra face.

Resolvendo-se as equações de difusão para os três meios (amostra, gás e suporte), pode-se encontrar a temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$), usando-se o termo de fonte adequado para a região da amostra e as condições de contorno nas interfaces $x = 0$ e $x = l_s$. As condições de contorno, para meios adjacentes i e j , usadas por RG são:

$$\theta_i = \theta_j \quad (\text{temperatura})$$

(II.25)

Esta condição é a da continuidade da temperatura: supõe-se não haver perda de calor numa interface, despreza-se a resistência térmica de contato entre as superfícies, o que é válido no contato entre a amostra e um gás, mas não entre sólidos, ou entre um sólido e um líquido. Essa condição é muito restritiva, seu significado físico é que a transferência de calor na superfície de separação i e j é instantâneo.

$$k_i \frac{d}{dx} \theta_i = k_j \frac{d}{dx} \theta_j \quad (\text{fluxo de calor})$$

(II.26)

Esta segunda condição garante a continuidade do fluxo de calor entre os dois meios, i e j .

Aplicando as condições de contorno em (II.19), (II.20) e (II.21) determinam-se os coeficientes U , V , B e θ , obtendo-se assim, a distribuição de temperatura na célula em termos de parâmetros ópticos, térmicos e geométricos do sistema.

A temperatura na interface gás amostra é dada por:

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

(II.27)

$$\text{onde: } b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad r = (1-j) \frac{\beta}{2a_s}$$

Para cada situação física é necessário especificar determinadas condições, devido à complexidade da expressão para as flutuações de temperatura na amostra. Conhecendo as características do material que será estudado, podemos simplificar bastante a equação, já que vários termos da equação (II.27) são parâmetros exclusivos da amostra.

II.4-O Sinal Fotoacústico

A principal fonte do sinal fotoacústico é a flutuação térmica periódica, a temperatura no gás oscila no tempo e depende da distância à interface amostra-gás, este

processo periódico de difusão produz uma variação periódica da temperatura dado pela equação (II.20).

$$\theta_g(x, t) = \theta_s(0) e^{-\sigma_g x} e^{j\omega t} \quad (\text{II.28})$$

A oscilação térmica é sentida em uma camada de gás de espessura $x = 2\pi\mu_g$, fora da qual nenhum efeito ocorre sobre o gás.

A média espacial da temperatura dentro desta camada pode ser determinada por:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta_g(x, t) dx \quad (\text{II.29})$$

Substituindo (II.28) em (II.29) e usando a aproximação $\exp(-2\pi) \ll 1$, encontramos:

$$\psi(t) \cong \left(\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \right) \theta_s(0) e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (\text{II.30})$$

Nesta camada $2\pi\mu_g$, o gás é suposto ideal e a pressão constante.

Usando a lei do gás ideal pode-se estimar o deslocamento do pistão de gás para o aquecimento periódico.

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\psi(t)}{T_0} \quad (\text{II.31})$$

$$\delta x(t) = \frac{\theta_s(0)\mu_g}{\sqrt{2}T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (\text{II.32})$$

onde: T_0 é a temperatura média na amostra.

Assumindo a condição:

$$PV^\gamma = cte \quad (\text{lei do gás adiabático})$$

(II.33)

onde: P ≡ pressão do gás na célula

V ≡ volume do gás na célula

γ ≡ razão dos calores específicos (c_p/c_v)

Derivando (II.33):

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \delta v}{v_0}$$

(II.34)

onde: P_0 ≡ pressão ambiente

v_0 ≡ volume

δv ≡ incremento de volume

Para o caso unidimensional:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t)$$

(II.35)

Substituindo (II.32) em (II.35), temos:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \mu_g}{l_g \sqrt{2T_0}} \theta_s(0) \cdot e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}$$

(II.36)

denominando,

$$Q = \gamma P_0 \frac{\theta_s(0) \mu_g}{\sqrt{2T_0} l_g}$$

(II.37)

(II.36) torna-se:

$$\delta P(t) = Qe^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}$$

(II.38)

A equação (II.36) mostra que o sinal fotoacústico aumenta com a diminuição do comprimento da coluna de gás (l_g), e com a redução da temperatura T_0 . O movimento do pistão gera uma defasagem adicional de $\pi/4$, esse efeito se propaga quase instantaneamente para o microfone.

Para o caso geral em que a coluna de gás é termicamente grossa ($l_g > 2\pi\mu_g$), ocorre alteração na contribuição do gás na dependência do sinal fotoacústico com a frequência, tornando-se aproximadamente nula. O sinal máximo é para $l_g \approx \mu_g$. Com a diminuição da coluna do gás, para $l_g < 2\pi\mu_g$, a defasagem constante de $\pi/4$ diminui progressivamente.

Dessa maneira se evidencia a existência de uma relação direta entre o sinal acústico e a intensidade de luz absorvida pela amostra. O sinal fotoacústico $\tilde{S}_f = \tilde{Q} \cdot e^{-j\pi/4}$ é tomado como sendo a componente não temporal da variação de

pressão, contendo uma intensidade $S_f = \|\tilde{S}_f\|$ e uma fase ($\Phi_f = \arctan\left[\frac{\text{Im}(\tilde{S}_f)}{\text{Re}(\tilde{S}_f)}\right]$)

podendo ser representado como um vetor no plano complexo. Assim:

$$\delta P(t) = \tilde{S}_f e^{j\omega t}$$

(II.39)

onde: $\tilde{S}_f = S_f e^{j\Phi_f}$

(II.40)

Portanto, das equações (II.38), (II.39), (II.40), tem-se a equação geral para o sinal fotoacústico:

$$\tilde{S}_f = \frac{\gamma P_0 \mu_g \theta(0)}{\sqrt{2T_0} l_g} e^{-j\frac{\pi}{4}}$$

(II.41)

onde: $\theta(0) = |\theta(0)| e^{j\varphi}$

(II.42)

Então:

$$\tilde{S}_f = \frac{\gamma P_0 \mu_g |\theta(0)|}{\sqrt{2T_0} l_g} e^{j\phi}$$

(II.43)

onde: $\phi = \varphi - \frac{\pi}{4}$

II.5-Casos Limites

A expressão para as flutuações de temperatura na amostra apresentada no capítulo II, seção 3, determinada por Rosencwaig-Gersho, é muito complicada para o tratamento de um caso geral. Podemos simplificar a expressão analisando os parâmetros ópticos e térmicos do material.

A tabela II.I apresenta os casos possíveis, de acordo com cada categoria de opacidade óptica.

Tabela II.I Casos especiais, onde $\|S_f\|$ é a amplitude do sinal fotoacústico e

$Y = (\gamma P_0 \sqrt{\alpha_g} / \ell_g T_0)$ é um fator de amplitude.

Propriedades Térmicas	Termicamente Grosso		Termicamente Fino	
	$l \gg \mu_s$		$l \ll \mu_s$	
Propriedades ópticas	Transparente $l_\beta \gg l \gg \mu_s$	Opaco $l \gg l_\beta \gg \mu_s$ $l \gg \mu_s \gg l_\beta$	Transparente $l \ll l_\beta \ll \mu_s$ $l \ll \mu_s \ll l_\beta$	Opaco $l_\beta \ll l \ll \mu_s$
Sinal Fotoacústico para fonte arbitrária	$\tilde{S}_f = \frac{(Y \omega^{-1/2} e^{-i\pi/4})}{\sigma_s (g+1)} \int_0^1 e^{\sigma_s x} f(x) dx$		$\tilde{S}_f = \frac{(Y \omega^{-1/2} e^{-i\pi/4})}{\sigma (g+b)} \int_0^1 f(x) dx$	

Sinal Fotoacústico com absorção de Beer	$\tilde{S}_f = (Y\omega^{-1/2}e^{-i\pi/4}) \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1)}{(g+1)}$		$\tilde{S}_f = (Y\omega^{-1/2}e^{-i\pi/4}) \frac{I_0}{(g+b)\sigma_s k_s} (e^{-\beta} - 1)$	
Fase	$\phi_F = 45^\circ$	$\phi_F = 90^\circ$	$\phi_F = 90^\circ$	$\phi_F = 90^\circ$
Dependência com frequência	$\ S_f\ \propto \omega^{-3/2}$	$\ S_f\ \propto \omega^{-1}$	$\ S_f\ \propto \omega^{-1}$	$\ S_f\ \propto \omega^{-1}$
Definição do espectro	Resolvido	Saturado	Resolvido	Saturado

II.6-Amplitude e Fase

A amplitude e a fase correspondente são os principais parâmetros em medidas experimentais.

A intensidade do sinal depende linearmente da potência luminosa, relacionando-se com o inverso da temperatura no meio, com o inverso do comprimento da coluna de gás, e é proporcional ao perfil de temperatura na interface amostra-gás.

A intensidade relaciona-se diretamente com as propriedades de absorção, difusão e profundidade da amostra onde a radiação é absorvida, já que o perfil de temperatura depende da quantidade de radiação transformada em calor.

$$S(\omega, \lambda) = \frac{\gamma P_0 \mu_g(\omega)}{\sqrt{2T_0} l_g} \theta(\omega, \lambda) e^{j\theta}$$

onde:

$$\theta(\omega, \lambda) = \frac{\beta(\lambda) I_0}{2k_s [\beta^2(\lambda) - \sigma^2(\omega)]} \left\{ \frac{[r(\omega, \lambda) - 1][b + 1]e^{\sigma_s(\omega)l} - [r(\omega, \lambda) + 1][b - 1]e^{-\sigma_s(\omega)l} + 2[b - r(\omega, \lambda)]e^{-\beta(\lambda)l}}{(g + 1)(b + 1)e^{\sigma_s(\omega)l} - (g - 1)(b - 1)e^{-\sigma_s(\omega)l}} \right\}$$

(II.44)

A equação II.44 depende de λ e ω , logo o sinal fotoacústico depende do comprimento de onda utilizado e da frequência de modulação com que esta radiação chega até o material a ser estudado.

O sinal fotoacústico possui amplitude e fase. A fase independe da potência de iluminação, podendo ser explorada com vantagens sobre a medida da intensidade. Possíveis variações da potência modificam enormemente a intensidade, enquanto não influenciam a magnitude da fase do sinal.

A fase é diferente para cada comprimento de difusão térmica μ , variando com a profundidade da amostra, onde há geração de calor.

II.7-Perfil de profundidade

A difusão térmica em um dado material é afetada pelo grau de cristalinidade e imperfeições na sua estrutura (defeitos do tipo; impureza; vazio; rachadura; amorfo)¹⁹. A grandeza física medida no processo de difusão térmica é a difusividade térmica α (cm^2 / s), que mede a velocidade com que o calor se propaga num meio, caracterizando fisicamente este meio, pois para cada material ela é única^{20,21}.

Temos alguns valores da literatura de alguns materiais e elementos caracterizado pela α e o comprimento de difusão térmica μ :

Tabela II.II Propriedades térmicas de alguns materiais.

Material	Difusividade (cm^2 / s)	Comprimento de difusão térmica (μm)	
		10 Hz	100 Hz
Teflon PTFE	0.0011	59.2	18.7
Polipropileno PP	0.0009	53.5	16.9
Polietileno baixa densidade PEBD	0.0016	71.4	22.6
Polietileno alta densidade PEAD	0.0022	83.7	26.5
Politereftalato de etileno PET	0.0009	53.5	16.9
Água	0.00146	68.2	21.6
Benzeno	0.0018	75.7	23.9
Mercúrio	0.044	374.3	118.4
Silicone	0.85	1645.3	520.3
Alumínio	0.968	1755.8	555.2
Cobre	1.170	1930.3	610.4
Ferro	0.23	855.9	270.6
Ouro	1.280	2019	638.5
Germânio	0.346	1049.7	332
Silício	0.880	1674.1	529.4
Argila	0.098	558.5	176.6
Vidro de sílica (SiO ₂)	0.005	126.2	39.9

A difusão de calor para um ponto da amostra, de acordo com a frequência de modulação da luz, $f = \omega / 2\pi$, será na forma de ciclos.

Somente os pontos da amostra dentro do comprimento da absorção óptica, l_{β} , geram calor, sendo que a análise dessa transmissão periódica de calor é feita pelo comprimento de difusão térmica $\mu_i = (2\alpha_i / \omega)^{1/2}$, este parâmetro é definido como sendo o ponto da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a $1/e$. A Figura II.2 mostra o comportamento do comprimento de difusão térmica, de alguns materiais, com a frequência de modulação.

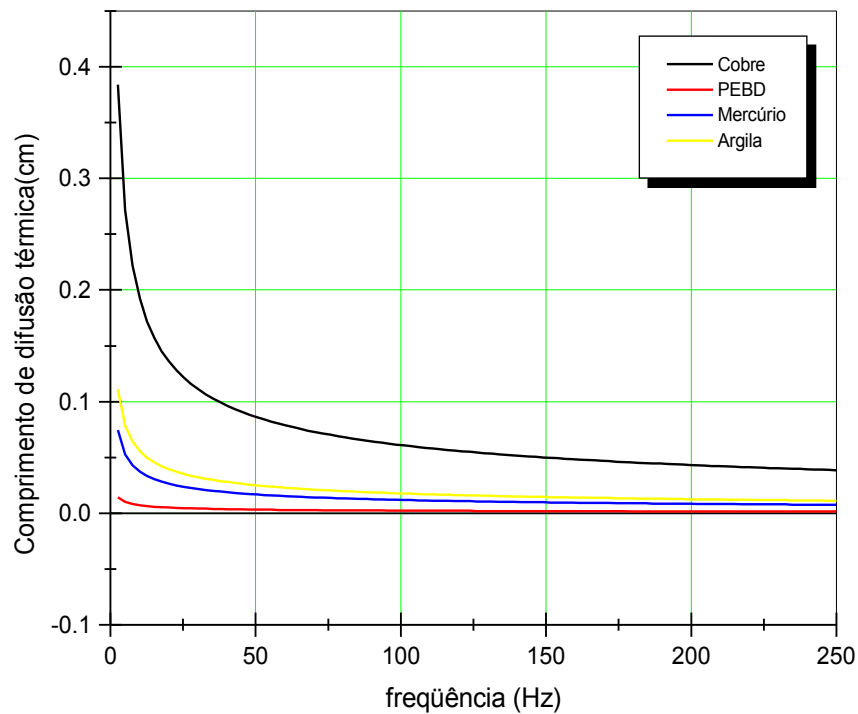


Figura II.2: Comportamento do comprimento de difusão térmica com a frequência de modulação para alguns materiais

O parâmetro óptico, l_β , caracteriza a amostra em termos de três casos:

$l_\beta \ll l_s$ para amostras opacas

$l_\beta \approx l_s$ para amostras absorvedoras

$l_\beta \gg l_s$ para amostras transparentes, com baixa absorção.

Onde: $l_\beta = \frac{1}{\beta}$

O parâmetro térmico, μ_s , classifica as amostras em duas categorias de espessura térmica.

$\mu_s \ll l_s$ amostra termicamente grossa

$\mu_s \gg l_s$ amostra termicamente fina

Mesmo uma amostra opaca pode ter seu espectro resolvido, desde que $\mu_s < l_\beta$.

Em caso contrário a amostra se diz saturada, o que indica que toda luz absorvida gera sinal acústico. A saturação pode ser contornada diminuindo as dimensões da amostra

(deixando de ser opaca), ou aumentando a frequência de modulação (a fim de reduzir μ_s).

Com o aumento da frequência é selecionado o sinal de camadas cada vez mais superficiais e devido a dependência do comprimento de difusão μ_s com a frequência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade no material, permitindo também uma análise detalhada de uma amostra com duas camadas e espectros distintos²².

Uma amostra será termicamente grossa quando $l \gg \mu_s$ (convenciona-se que $l > 2\pi\mu_s$), assim as propriedades térmicas do suporte não interferem no sinal fotoacústico. Uma amostra será termicamente fina quando $l \ll \mu_s$, de modo que a atenuação da oscilação térmica é desprezível para o calor gerado em qualquer ponto da amostra.

Portanto, essa dependência de μ_s com f possibilita a variação de μ_s quando se faz variar a frequência, logo, uma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa, aumentando a frequência de modulação.

A frequência na qual ocorre a transição entre a amostra termicamente fina para a amostra termicamente grossa, denomina-se frequência de corte (ou frequência característica).

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi l_s^2} \text{ (frequência de corte)}$$

Devido a relação direta de f_c com a espessura, pode-se escolher convenientemente a região de espessura térmica pela faixa de frequência ou pela alteração da espessura da amostra.

Capítulo III

Métodos de análise

III.1-Método de separação de espectros na fase (MS ϕ)

Quando a amostra a ser analisada possui mais de um centro absorvedor (uma amostra composta de mais de uma substância ou uma amostra com duas camadas) os sinais das duas contribuições podem apresentar diferença na fase, sendo possível separar os espectros destas diferentes contribuições.

O método de separação de espectros na fase²³ permite determinar qual é o aspecto dos espectros de várias contribuições e em qual fase relativa seus sinais se encontram, sem variar a frequência de modulação. Para que este método possa ser aplicado é necessário que a fase do sinal de cada contribuição não varie significativamente com o comprimento de onda da luz incidente.

Em amostras constituídas de materiais com propriedades ópticas diferentes há um intervalo de tempo entre os dois sinais de cada contribuição devido a diferença nos correspondentes tempos de difusão térmica, produzindo uma diferença de fase ψ entre os dois sinais.

Esta análise do método de separação de espectros na fase separa os espectros de absorção de cada camada da amostra, através da análise da respectiva fase dos sinais S_A e S_B de cada camada ou de cada centro absorvedor. É conveniente representar o sinal fotoacústico por meio de um vetor Figura III.1:

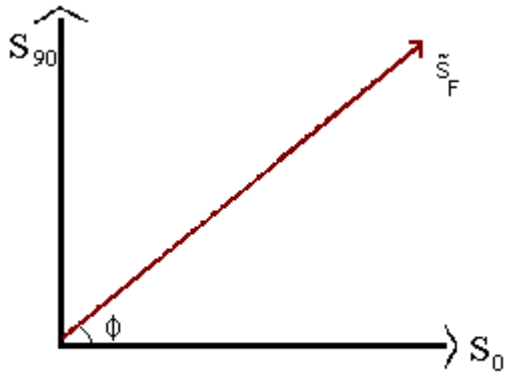


Figura III.1: Vetor do sinal fotoacústico.

$$\tilde{S} = S_f e^{i\phi_f}, \quad (\text{III.1})$$

e podemos escrever:

$$S_f^2 = S_0^2 + S_{90}^2 \quad (\text{III.2})$$

$$\phi = \text{tg}^{-1} \frac{S_{90}}{S_0} \quad (\text{III.3})$$

Então o sinal observado (S_f) deve ser visto como a resultante de dois vetores com ângulo ψ entre eles. Estes vetores têm comprimento S_A e S_B e correspondem aos sinais do centro absorvedor A e B , respectivamente.

O sinal composto \tilde{S}_f é a soma dos vetores das duas contribuições S_A e S_B , que estão defasados entre si em $\psi = \phi_B - \phi_A$.

O MS ϕ parte dos dois espectros em quadratura, $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$, e efetua a composição de espectros para várias fases ϕ , a partir da relação:

$$S_\phi = S_0 \cos\phi + S_{90} \text{sen}\phi \quad (\text{III.4})$$

Se no ângulo ϕ' isolamos o espectro da camada A, sabemos então que o sinal S_B se encontra numa fase $\phi_B = \phi' \pm 90^\circ$. Analogamente, se no ângulo ϕ'' isolamos o espectro da camada B, sabemos que o sinal S_A está em $\phi_A = \phi'' \pm 90^\circ$ Figura III.2.

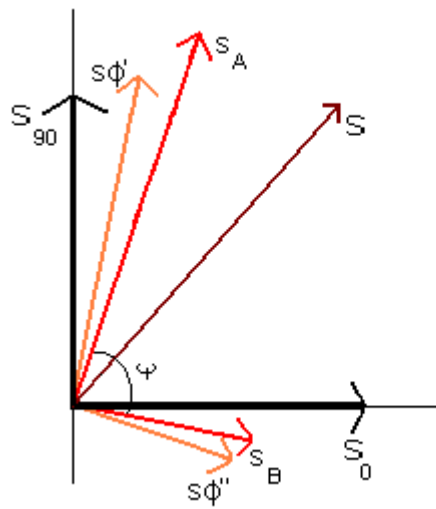


Figura III.2: Composição do espectro em várias fases.

A determinação de ϕ_A e ϕ_B , para picos de absorção A e B localizados em comprimentos de onda distintos, pode ser feita isolando-se o espectro, através da projeção em um diagrama fasorial. Para o caso em que os picos de absorção são superpostos, torna-se necessária uma correlação entre o espectro projetado e um espectro obtido com o centro ou camada isolado²⁴.

O método de separação de espectros na fase permite encontrar as fases dos sinais de cada contribuição e portanto a diferença de fase ψ entre os dois sinais.

III.2-A Técnica de Célula Fotoacústica Aberta

Nesta técnica o elemento sensor é um microfone de eletreto miniaturizado, proposta por da Silva e outros²⁵, sendo um sistema de detecção IV barato e compacto. O material absorvedor de radiação é montado diretamente sobre um microfone comercial de eletreto, de modo que a própria amostra fecha a câmara do microfone²⁶ (Figura III.3).

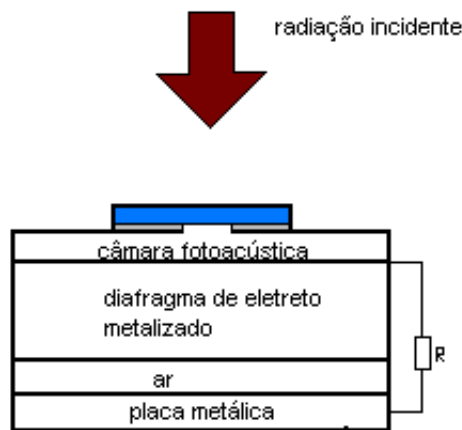


Figura III.3: Célula fotoacústica aberta

O arranjo usa a câmara de ar frontal interna do microfone adjacente ao diafragma metalizado como uma célula fotoacústica convencional. Quando a luz modulada incide sobre a amostra, a flutuação periódica da temperatura faz variar a pressão na câmara de ar e esta pressão é detectada pelo microfone. Sua vantagem sobre a célula fotoacústica convencional é seu baixo custo, robustez, simplicidade de mecanismos, além de uma câmara de ar mínima para transmitir o sinal fotoacústico.

O mesmo modelo teórico descrito por Rosencwaig-Gersho é usado para esta célula, onde as flutuações periódicas da pressão na célula são determinadas resolvendo as equações de difusão térmica acopladas.

Para uma amostra termicamente fina, a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{3/2}$ quando aumenta a frequência de modulação. Por outro lado, se a amostra é termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com $f^{1/2}$.

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \quad (\text{III.5})$$

onde:

$$b = \sqrt{\frac{\pi l^2}{\alpha_s}} \quad (\text{III.6})$$

A difusividade térmica, α_s , pode ser obtida do ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente b na expressão (III.5).

Da dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação percebe-se o mecanismo predominante na geração do sinal fotoacústico e ajustando os dados numéricos experimentais com a expressão teórica referente a este mecanismo, determina-se a difusividade térmica.

A espectroscopia fotoacústica feita com célula aberta - OPC - permite análises do perfil de profundidade das propriedades ópticas e térmicas da pele²⁷. Possibilita o estudo “in vivo” da pele (fator de proteção), de folhas (presença de agrotóxicos), absorção de radiação visível pelas plantas²⁸, sem a destruição do material de pesquisa.

III.3-A Técnica de Lente Térmica

O Efeito de Lente Térmica

A técnica de Lente Térmica (LT) faz parte de uma família de técnicas fototérmicas, que devido à sua alta sensibilidade, tem sido altamente usada em análises de química analítica e física.

O princípio fundamental, como em toda técnica fototérmica, é medir o calor gerado na amostra devido à absorção de radiação laser. Estas medidas podem informar detalhes das propriedades óticas e térmicas das amostras.

A energia absorvida e convertida em calor na amostra aumenta a temperatura da região iluminada, sendo que a intensidade de energia absorvida é maior no centro de incidência, pois a fonte laser possui um perfil gaussiano, diminuindo radialmente para fora, Figura III.4. Essa distribuição radial de temperatura produz uma variação no índice de refração da amostra, fazendo com que a região iluminada da mesma se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe de excitação. Essa variação da intensidade depende das propriedades óticas e térmicas da amostra.

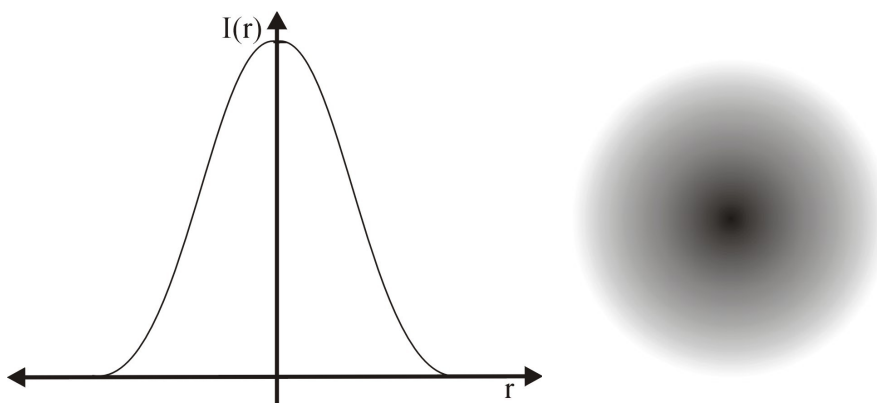


Figura III.4: Distribuição Gaussiana do feixe de excitação.

Quando a variação do índice de refração $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ é negativa a lente formada é chamada divergente e quando for positiva é denominada convergente (Figura III.5). O feixe de prova que incide na amostra sofre um desvio com essa variação e a interação da luz com a amostra perturbam as propriedades ópticas e térmicas podendo então ser estudadas.

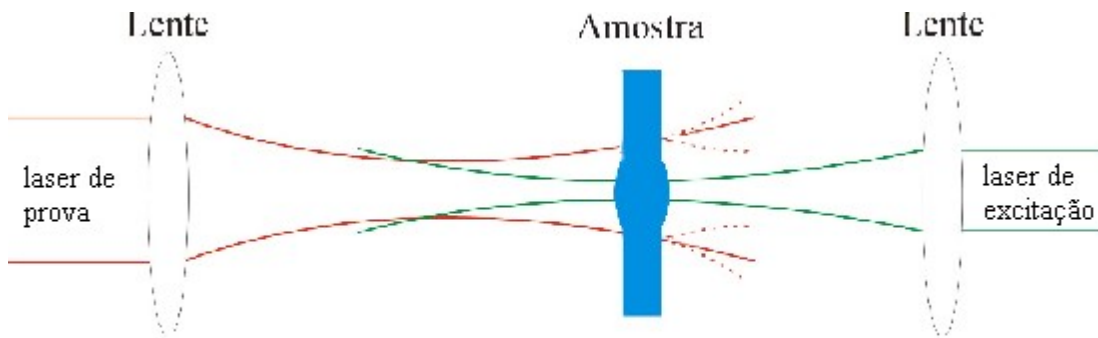


Figura III.5: Efeito de lente térmica

A amostra é aquecida por uma radiação laser de modo transversal TEM_{00} , ou seja, o feixe tem uma distribuição de intensidade com simetria cilíndrica expressa por:

$$I(r) = I_0 e^{-2r^2/\omega^2} = \frac{2P}{\pi\omega^2} e^{-2r^2/\omega^2} \quad (III.7)$$

onde: P = potência do laser

I_0 = intensidade máxima (axial em $r = 0$)

ω = raio do feixe do laser com perfil gaussiano

A maior parte da energia está centrada num círculo de raio $r = \omega$, e a máxima intensidade ($I = I_0$) no centro do feixe ($r = 0$). Então a intensidade média pode ser escrita como $\approx (P/\pi\omega^2) = (I_0/2)$.

O raio do feixe a uma distância z de sua cintura expande-se como uma hipérbole, de acordo com

$$\omega^2(Z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (III.8)$$

onde: ω_0 = raio do feixe em $Z = 0$ (raio na cintura do feixe)

Z_c = distância confocal dada por $Z_c = \pi \omega^2_0 / \lambda$ onde λ é o comprimento de onda do laser.

Modelo para Lente Térmica na Configuração Descasada

A amostra é iluminada por dois feixes de lasers na configuração de modo descasado (Figura III.6). O feixe de excitação é focalizado na amostra através de uma lente, para obter maior densidade de potência na mesma. O gradiente de temperatura é produzido através da conversão da energia absorvida em calor. A variação no índice de refração com a temperatura apresenta perfil radial semelhante a uma lente. O laser de prova tem sua cintura na origem do eixo Z .

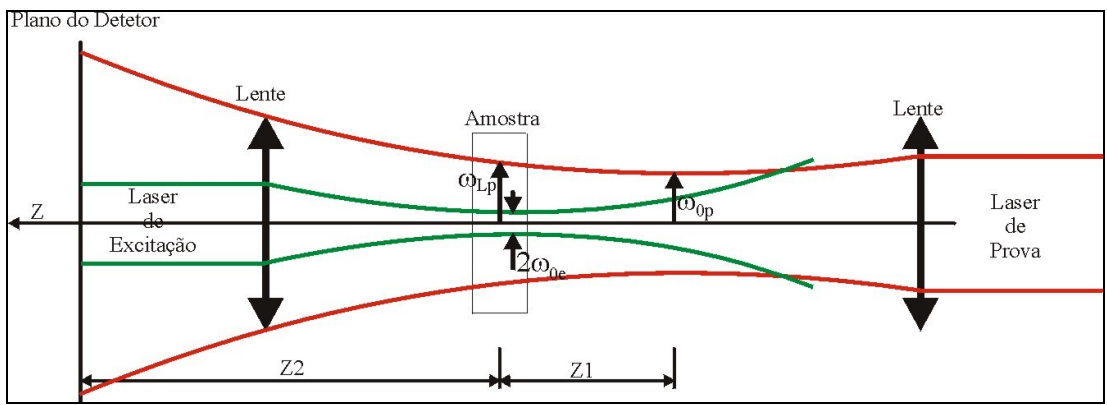


Figura III.6: Representação do modelo de lente térmica para o arranjo experimental na configuração de dois feixes descasados.

Enquanto a amostra é posicionada em Z_1 , o plano do detector é posicionado em $Z_1 + Z_2$. A cintura do feixe de prova é definida como ω_{op} , os raios do feixe de prova e de excitação na amostra são respectivamente ω_{1p} e ω_{oe} .

Neste arranjo o acréscimo da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação, aumenta a sensibilidade do experimento.

No desenvolvimento da teoria consideramos algumas suposições:

- i) a espessura da amostra deve ser menor que as distâncias confocais do feixe. Isto é necessário para garantir que o diâmetro do feixe seja aproximadamente constante dentro da amostra. Se as distâncias confocais dos feixes forem diferentes, a amostra deve ter espessura pequena comparada com o menor comprimento confocal.
- ii) as dimensões da amostra precisam ser grandes comparadas com o raio do feixe de excitação ω_e , para evitar efeitos nas extremidades²⁹.
- iii) a potência absorvida pela amostra deve ser pequena, assim os efeitos de convecção não são induzidos.
- iv) o coeficiente do índice de refração com a temperatura, dn/dT , deve ser constante no interior da amostra com o aumento de temperatura do sistema.

Utilizando as equações (A.1), (A.3) e (A.4) da seção A.1 do apêndice A, e

relembrando que I_0 é dado por $\left\{ \frac{2P_e}{\pi \omega_e^2} \right\}$, a variação de temperatura na amostra pode ser

expressa como:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A}{\pi \rho c \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2 / \omega_e^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad (\text{III.9})$$

onde

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4\alpha} \quad (\text{III.10})$$

é uma constante de tempo térmico característico, que corresponde ao tempo que o calor leva para atingir a posição $r = \omega_{0e}$ na amostra, ou seja, é o tempo de construção da LT.

A derivação acima trata a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação e o calor produzido pelo feixe de excitação como uma fonte de calor linear que flui na direção radial. Esta equação supõe que toda a energia absorvida pela amostra é convertida em calor.

A variação do índice de refração em função do raio do feixe e do tempo, pode ser escrita como

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad (\text{III.11})$$

sendo, n_0 o índice de refração na temperatura inicial e $\frac{dn}{dT}$ a mudança do índice de refração com a temperatura. Este gradiente no índice de refração atua como um elemento óptico, introduzindo uma diferença de fase no feixe de prova dada por

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} L [n(r,t) - n(0,t)]$$

(III.12)

onde Φ = diferença de fase introduzida no feixe de prova quando ele passa pela LT.

L = espessura da amostra

λ_p = comprimento de onda do feixe de prova

Substituindo a Eq.(III.11) em (III.12) esta diferença de fase pode ser escrita em função do aumento de temperatura como

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{dT} [\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)]$$

(III.13)

e substituindo (III.9) em (III.13) temos

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2/w_e^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt'$$

(III.14)

onde

$$\theta = -\frac{P_e AL}{K\lambda_p} \frac{dn}{dT}$$

(III.15)

A variação de intensidade do laser de prova no detetor para o modo descasado é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2$$

(III.16)

Para este resultado o segundo termo da equação (A.22) do apêndice A foi desprezado, considerando até o quarto termo da expansão (A.18)

Esta equação (III.16) foi utilizada para o ajuste das curvas características do sinal de LT encontradas nas medidas. Com esses ajustes os valores de θ e t_c foram determinados, sendo os parâmetros m e V fixos e determinados na montagem do experimento (ver apêndice A seção A.3). Substituindo o valor de t_c na equação (III.10), obtemos a difusividade térmica α das amostras. Conhecendo o produto ρc das mesmas e lembrando que $K = \rho c \alpha$, encontra-se a condutividade térmica das amostras.

Assim, através das medidas de “I(t)” e de “ θ ” pode-se realizar estudos de soluções com concentrações muito baixas, detecção de traços de impurezas em líquidos³³, contaminação de água potável por pesticidas agrícolas, estudos de propriedades de vidros dopados, determinação da eficiência quântica de fluorescência, estudos de polímeros fluorescentes, etc.

Para amostras luminescentes, acrescenta-se o termo ϕ na equação (III.15), representando a fração de energia que é convertida em calor por fônon, logo:

$$\theta = - \frac{P_e A L}{K \lambda_p} \phi \left(\frac{ds}{dT} \right)_p$$

(III.17)

onde $\left(\frac{ds}{dT} \right)$ é o coeficiente de temperatura da variação do caminho óptico.

Uma relação entre dn/dT , o coeficiente de expansão térmica β , e o coeficiente de polarização eletrônica, ϕ , da amostra foi encontrada por Prod'homme³⁴, como sendo:

$$\left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 1)}{6n} (\phi - \beta)$$

(III.18)

φ =coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica

β =coeficiente de expansão térmico volumétrico, que pode ser aproximado por 3α .

Esta equação mostra claramente que o sinal de dn/dT é determinado por β e φ , ou seja, se $\varphi > \beta$ temos $dn/dT > 0$, a lente térmica será convergente Figura III.7 (b) e se $\varphi < \beta$ temos $dn/dT < 0$, a lente térmica será divergente Figura III.7 (a).

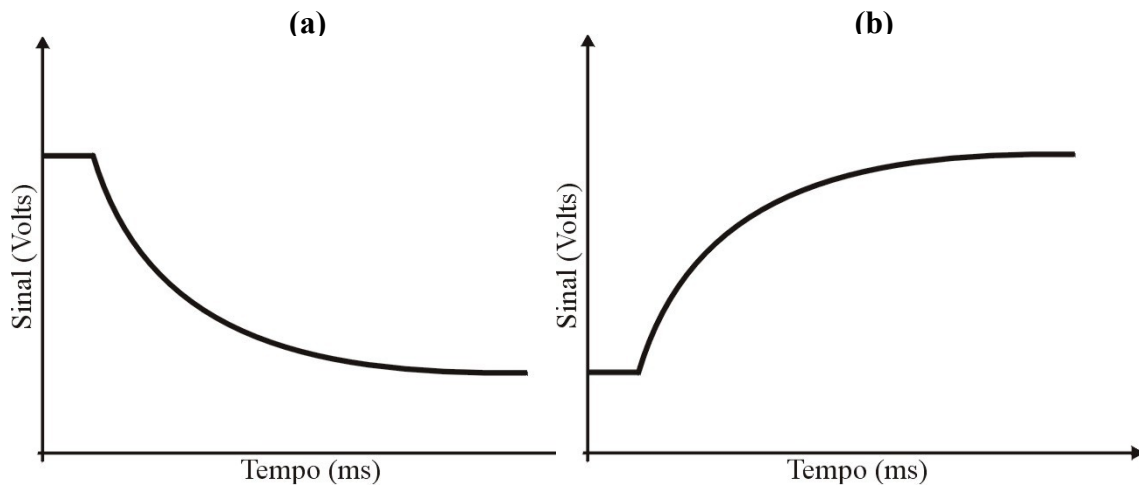


Figura III.7: Formação de Lente térmica (a) divergente e (b) convergente.

Podemos escrever a equação de ds/dT como³⁵:

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_p = (n - 1)(1 + \nu)\alpha + \left(\frac{dn}{dT} \right)_p + \frac{1}{4}n^3Y(q_{11} + q_{22})\alpha$$

(III.19)

onde n é o índice de refração da amostra; ν é o coeficiente de Poisson, q_{11} e q_{22} são os coeficientes de “stress” óptico, dn/dT é o coeficiente de temperatura do índice de refração, γ é o coeficiente de expansão térmica linear e Y o módulo de Young.

III.4-O Método de Relaxação Térmica Medida Complementar

Através de medidas de calor específico em função da temperatura pode-se estudar transições de fases (transições magnéticas, estruturais, vítreas, cristalização, etc.) e caracterizar materiais, auxiliando o estudo dos efeitos nas propriedades térmicas de um material em função de tratamento térmico.

O calorímetro de relaxação é uma técnica não-adiabática, que consiste na aplicação de um pulso de calor aplicado ao substrato, que está sustentado pôr fios presos ao reservatório térmico, onde a amostra está fixada e posterior análise da variação de temperatura da amostra em função do tempo. Esse calorímetro é adequado para medidas de pequenas amostras (5 à 200mg) e que pode ser adaptado para grandes intervalos de temperatura ^{36,37}. Essa técnica tem a vantagem de ser quantitativa e apresentar uma maior sensibilidade que os sistemas AC e diferencial de varredura (DSC). No calorímetro AC o tempo de relaxação do sistema deve ser muito maior que o da amostra, para isto é feita uma escolha satisfatória do vínculo térmico entre o reservatório e o substrato. O DSC apresenta resultados qualitativos e geralmente seus resultados são normalizados usando um valor obtido através de outra técnica.

Considerando o sistema (reservatório térmico + substrato) a uma temperatura T_0 e fornecendo potência ao substrato através do feixe laser, uma parte da energia será absorvida pelo substrato, elevando sua temperatura, ocasionando uma variação de temperatura entre o sistema. Parte dessa energia será conduzida para o reservatório através dos fios que sustentam o substrato, do ar que envolve o mesmo e da radiação térmica. A potência total absorvida será dada por:

$$P = C \frac{d\Delta T}{dT} + K\Delta T$$

(III.20)

onde P é a potência total absorvida, C é a capacidade térmica do substrato, K é a condutância efetiva total do sistema (substrato + fios) e ΔT é a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico.

A quantidade de energia térmica conduzida para o reservatório térmico aumenta à medida que o substrato absorve energia, aumentando ΔT . O sistema entra em um regime estacionário após um tempo longo, a partir deste instante a variação de temperatura ficará estável, pois a energia fornecida ao substrato é conduzida ao reservatório, assim:

$$P = K \Delta T_{máx}$$

(III.21)

Interrompendo a incidência de luz (potência) neste instante e considerando o início do tempo ($t=0$), apenas a energia que ficou acumulada ($C \Delta T$) no substrato será conduzida através dos fios, considerando $P = 0$ na equação (III.20), temos:

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + K \Delta T = 0$$

(III.22)

A diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui gradativamente, conforme os fios conduzem calor, até chegar $T(t) = T_0$ resolvendo a equação (III.22), obtêm-se a solução:

$$\Delta T = \Delta T_{máx} e^{-t/\tau}$$

(III.23)

O tempo de relaxação é definido por:

$$\tau = \frac{C}{K}$$

(III.24)

Usando a equação (III.21), conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo a diferença de temperatura máxima $\Delta T_{máx}$, obtêm-se a condutância térmica efetiva (K). O valor de tempo τ é determinado pelo ajuste da curva de decaimento $\Delta T(t) \times t$. Usando as equações (III.21) e (III.24) determinamos a capacidade térmica (C) do substrato:

$$C = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T_{máx}}$$

(III.25)

Fixar a amostra no substrato (com pasta térmica) aumenta a capacidade térmica do sistema e conseqüentemente o tempo de relaxação.

Os parâmetros $\Delta T_{sistema}$ e $\tau_{sistema}$ são determinados pela curva do decaimento de temperatura do sistema (amostra – substrato). Com esses parâmetros e conhecendo a capacidade térmica do substrato podemos determinar o calor específico da amostra dado por:

$$c_{amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} = \frac{\left(\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}} \right)}{Massa_{amostra}}$$

(III.26)

Quando o laser atravessa os componentes ópticos ocorre uma perda da potência e também parte dessa potência pode ser refletida pelo substrato. Para obter a potência que foi absorvida é realizada uma medida com uma amostra padrão, que no presente caso é uma amostra de alumínio puro (99,9999%) com massa de 26,6 mg. Usando a equação (III.25) fazemos a calibração de potência absorvida P:

$$P = \frac{C_{amostrapadrão}}{\left(\frac{\tau_{total}}{\Delta T_{total}} - \frac{\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}} \right)}$$

(III.27)

De posse das curvas de decaimento e da massa da amostra, obtém-se a potência que é absorvida pelo substrato e o calor específico é determinado pela equação III.26.

Capítulo IV

Experimental

IV.1-Estudo de materiais poliméricos

Introdução

Os materiais poliméricos são largamente usados em inúmeras aplicações industriais. Polietileno (PE) reticulado tornou-se usualmente adaptado para estes tipos de aplicações que requerem alta temperatura, como em fios, cabos e tubos de água quente. Geralmente o PE reticulado aumenta um número de propriedades, tais como força de impacto, desempenho térmico e resistência a tensões de ruptura, dependendo grandemente da reticulação das amostras³⁸.

O polietileno é resultado da polimerização de um composto orgânico, o etileno (C_2H_4)³⁹, e sua superfície é rica em grupos $-CH_3$ e $=CH_2$, ou seja, rica em cadeias altamente ramificadas⁴⁰. A polimerização consiste na aplicação de energia (sob a forma de luz, calor ou pressão) na molécula de partida, com intuito de formar as unidades orgânicas (meros) que constituem as macromoléculas.

O grau de cristalinidade de um polímero é reflexo da maior ou menor homogeneidade da distribuição espacial das suas macromoléculas, podendo ser importante na determinação de suas propriedades e comportamento. Quanto mais homogênea for a distribuição geométrica dos radicais méricos no espaço, maior será a tendência do polímero apresentar um maior grau de cristalinidade.

Quando o polímero é formado por mais de um tipo de mero ele é denominado de copolímero, que por sua vez serão classificados de acordo com a distribuição dos meros ao longo da cadeia macromolecular.

Um polímero pode também ser classificado quanto a linearidade de sua cadeia macromolecular, já que suas macromoléculas podem ser interligadas pelo que se denomina de ligamento cruzado. O processo químico no qual se produzem ligações covalentes entre duas ou mais cadeias poliméricas lineares ou ramificadas (no caso do PEBD), resultando em cadeias reticuladas, ou seja com ligações cruzadas, denomina-se reticulação.

Os materiais poliméricos podem sofrer reações químicas durante a fabricação e a aplicação final. Estas reações podem ser importantes na utilidade do material como também ser indesejáveis e a sua prevenção torna-se crucial. Entretanto, mais do que nas reações químicas pelas quais as cadeias dos polímeros e os retículos são construídos, o principal interesse está nas propriedades físicas e na sua dependência em relação à estrutura molecular.

A utilidade de alguns polímeros depende principalmente de suas propriedades *elétricas*, tornando-os adequados para isolamento elétrico ou em capacitores dielétricos. Em outras aplicações, como em janelas de aeronaves ou na camada adesiva entre os vidros de janelas de veículos, as propriedades *ópticas* são importantes. Plásticos e elastômeros usados como implantes cirúrgicos em tecidos humanos devem ter comportamento *bioquímico* apropriado. Propriedades *térmicas* podem ser de importância predominante em polímeros que encontram aplicação em isolamento térmica.

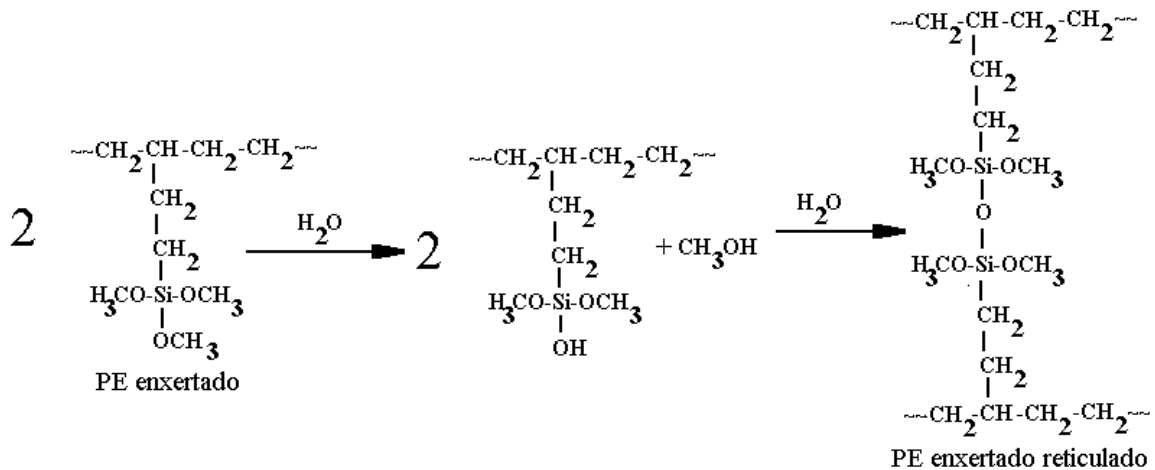
O polietileno reticulado, pela tecnologia Sioplas⁴¹, é muito utilizado na fabricação de fios e cabos de baixa tensão (BT), que requer uma boa condução de calor, evitando o excessivo acúmulo de calor que pode danificar o sistema ao qual ele protege e uma condutividade elétrica baixa, prevenindo o fluxo de corrente elétrica entre condutores carregados com cargas opostas, exceto aquele especificado para satisfazer a operação do sistema ou equipamento em questão. Porém o uso do PE-Sioplas e do copolímero de polietileno e viniltrimetoxisilano (EVS), como isolamento de cabos de média tensão (MT), torna-se um grande desafio, devido à redução da rigidez dielétrica dos cabos MT, ocasionada por separações de fases cristalinas durante os seu processo de fabricação e/ou condições de uso.

O copolímero EVS e o polietileno enxertado (XLPE) são materiais reticuláveis por via úmida, e os dois processos (copolimerização e enxertia) fornecem polímeros

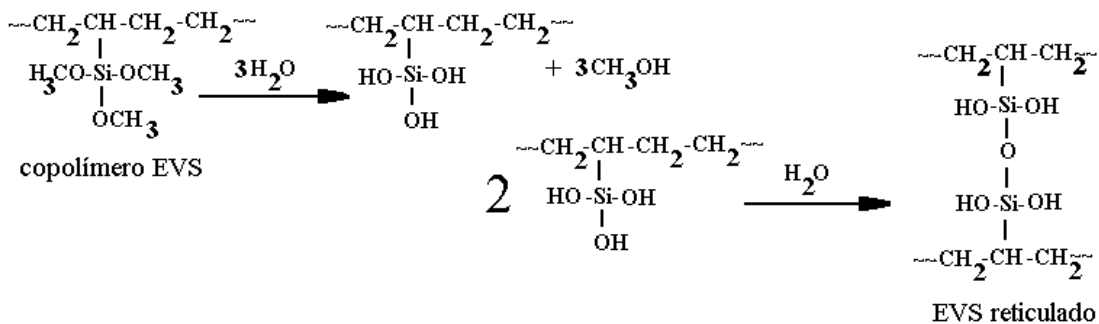
com algumas diferenças estruturais. O processo via peróxido, polietileno enxertado, requer controle rígido de temperatura e é uma operação que tem um investimento alto. Por outro lado, o sistema de reticulação com o copolímero tem um baixo custo e processamento praticamente sem restrição.

Os processos via copolímeros e polímero enxertado via peróxido produzem materiais diferentes, onde o segundo apresenta um CH₂ a mais na ramificação^{42,43}.

No sistema de enxerto via peróxido, o mesmo passa por uma dissociação térmica para formar radicais livres que, como consequência, remove átomos de hidrogênio, deixando pontos ativos na cadeia polimérica. Pontos ativos em cadeias adjacentes se combinam para formar as reticulações. No caso da reticulação com silanos, um dos grupos silanoxi do viniltrimetoxisilano é o primeiro hidrolisado na presença de água e subsequente na presença do catalisador, passa por um processo de condensação com o radical hidroxil em uma cadeia lateral, o que resulta em uma ramificação mais “longa” e por isso, mais móvel, envolvendo as seguintes reações⁴⁴:



No sistema via copolímero, tem-se o vinil silano ligado à cadeia polimérica através do mecanismo de abstração de um hidrogênio, ficando um átomo de C da cadeia principal ligado ao átomo de silício, acarretando uma reticulação menos móvel, que envolve as seguintes reações⁴⁵:



As propriedades do polietileno modificado por enxertia com organosilanos têm sido muito estudadas nos últimos anos. Os estudos desses pesquisadores auxiliam na identificação dos fatores importantes para cinética de reticulação^{46,47,48} e das mudanças morfológicas^{49,50,51} desses materiais, ajudando na compreensão do seu comportamento físico e químico.

Preparação das amostras

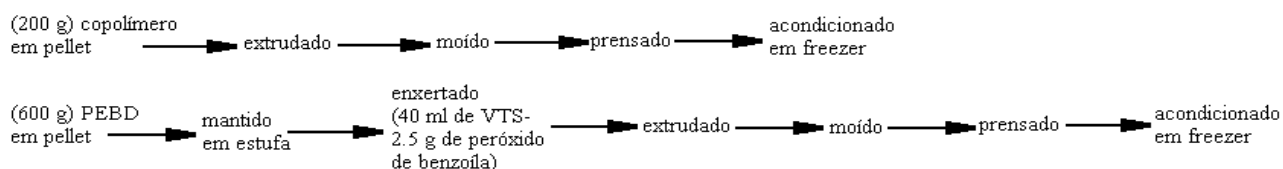
O procedimento de preparação das amostras foi executado no Departamento de Química da UEM. Foram preparadas amostras de copolímero EVS e de polietileno de baixa densidade enxertado com viniltrimetoxissilano.

O copolímero de etileno/viniltrimetoxissilano utilizado foi um copolímero comercial em pellet (200 g), de fabricação da Union Carbide do Brasil. Ele foi extrudado, com três diferentes concentrações de catalisador masterbath comercial (Union Carbide) como auxiliar de reticulação, em extrusora Haake Rheomex 252 (L/D=25) com velocidade de 50 rpm em quatro faixas de temperatura (150-170-190-200°C) e moído em moinho de facas, próprio para polímeros. Em seguida foi prensado, no laboratório de sinterização do Departamento de Física da UEM, à 170°C e 2 ton de pressão por 6 minutos, em uma prensa Tempopress 2, para a formação de filmes de espessura entre 85-595 µm e de formato circular com 3 cm de diâmetro, os quais foram acondicionados em recipientes adequados e mantidos em freezer até processo de reticulação.

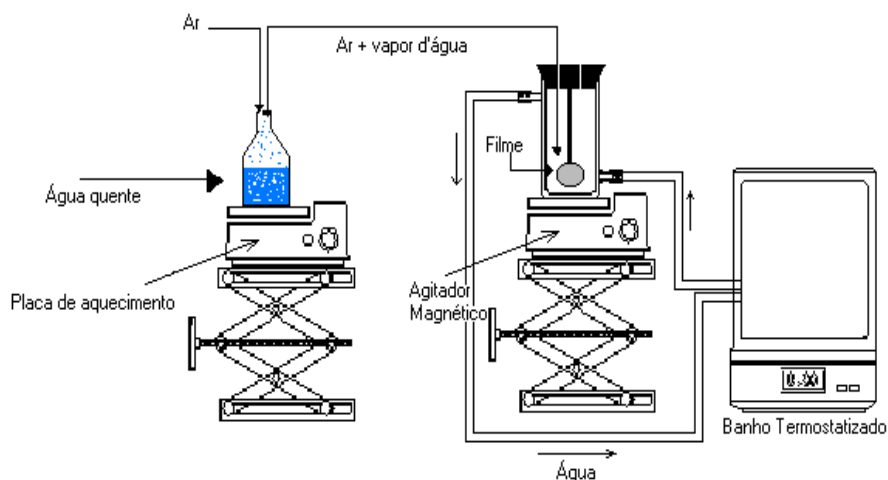
O PEBD (600 g) em pellet, de fabricação da Union Carbide do Brasil, foi mantido em estufa à 80°C por 12 horas e foi então enxertado com 40 ml de viniltrimetoxissilano (VTS) via reação com 2,5 g de um peróxido orgânico (peróxido de benzoíla) sob agitação mecânica por 1 hora (de tal modo que a quantidade de organosilano fosse 5% da massa do polímero). O polímero enxertado foi, então,

extrudado (200 g) com as mesmas quantidades de catalisador e condições de velocidade, torque e temperatura utilizadas para o copolímero. Finalmente, o material também foi moído e prensado na forma de filmes de espessura entre 90-385 μm e acondicionadas em freezer.

A preparação do polietileno enxertado com VTS e do copolímero EVS está representada nos diagramas abaixo:



Os filmes foram então reticulados em reator de vidro, por 8 horas, a diferentes temperaturas, controladas por meio de banho termostaticado, conforme esquema abaixo. No reator, uma mistura de ar e vapor d'água era injetada a vazão constante, de modo a manter o meio saturado de umidade.



Foi aplicado um planejamento fatorial, 3^2 , com as variáveis, temperatura e concentração de catalisador. Níveis 70, 80 e 90°C para temperatura e 3, 5 e 7% (em massa) para a concentração de catalisador. Para um melhor entendimento, na tabela IV.I está demonstrado esse planejamento.

Tabela IV.I Planejamento fatorial 3^2 .

Concentração

Temperatura		3%	5%	7%
	Base	A11	A12	A13
	70 ⁰	A21	A22	A23
	80 ⁰	A31	A32	A33
	90 ⁰	A41	A42	A43

Desta forma, cerca de 40 mg da amostra é imersa em xileno à quente (138°C), mantido em refluxo por 8 horas. A fase gel foi recuperada por filtração a vácuo e secagem em linha de vácuo à 85°C por 8 horas. A fase sol é espalhada em placas de petry e recuperada por evaporação de solvente.

As amostras preparadas e suas espessuras estão na tabela IV.II, elas foram caracterizadas utilizando as técnicas espectroscopia fotoacústica, lente térmica e calorimetria.

Tabela IV.II Amostras e suas respectivas espessuras.

Planejamento	PEBD enxertado com VTS		Copolímero EVS	
	código	espessura μm	Código	espessura μm
A ₁₁	PE _g 3base	205	Cop3base	595
A ₁₂	PE _g 5base	185	Cop5base	500
A ₁₃	PE _g 7base	90	Cop7base	190
A ₂₁	PE _g 370	125	Cop370	105
A ₃₁	PE _g 380	160	Cop380	85
A ₄₁	PE _g 390	190	Cop390	225
A ₂₂	PE _g 570	165	Cop570	174
A ₃₂	PE _g 580	92	Cop580	150
A ₄₂	PE _g 590	385	Cop590	285
A ₂₃	PE _g 770	155	Cop770	155
A ₃₃	PE _g 780	112	Cop780	190
A ₄₃	PE _g 790	165	Cop790	290

Determinação do conteúdo Sol/Gel

Um polímero completamente reticulado é insolúvel em qualquer solvente. Entretanto, quando materiais reticulados são submetidos ao processo de reticulação, o produto final geralmente apresenta regiões não reticuladas (amorfas) e regiões onde a reticulação realmente aconteceu, ambas dispersas uma na outra. As regiões reticuladas apresentam pouquíssima solubilidade, sendo que em contato com um solvente adequado apenas intumescem para formar um gel. O conjunto dessas regiões “insolúveis” do material é então denominada de *fase gel*. Por outro lado, as regiões não reticuladas apresentam média ou grande solubilidade quando em contato com o solvente apropriado e são denominadas de *fase sol*.

Pode-se então determinar o conteúdo de gel de um material reticulado, pesando-se o mesmo antes e depois de submetido a um solvente apropriado em condições de tempo e temperatura que garantam que toda a fase sol esteja solubilizada.

O conteúdo aparente da fase gel é determinado através da equação abaixo:

$$\%gel = \frac{massa_{fasegel}}{massa_{inicial}} \times 100$$

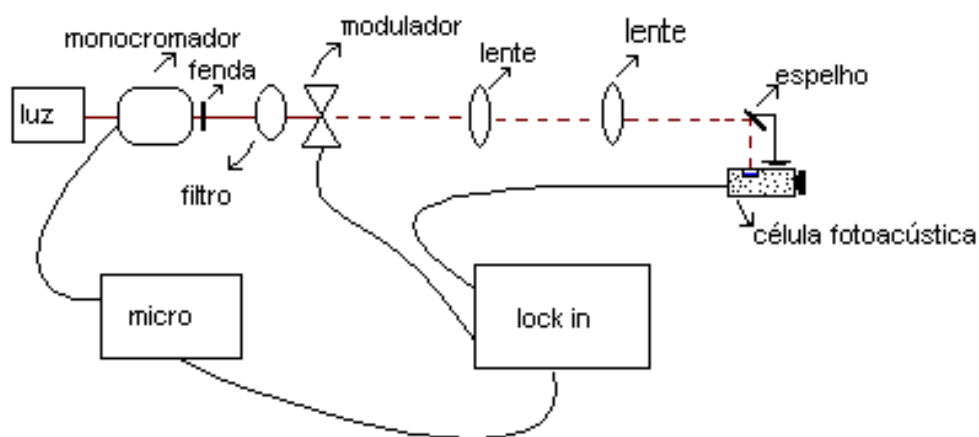
(IV.1)

IV.2-Montagens Experimentais

Espectrômetro fotoacústico

A Figura IV.1 mostra a montagem experimental utilizada para a realização das medidas espectroscópicas.

Figura IV.1: Espectrômetro fotoacústico.



Uma lâmpada de 1000 Watts de arco de alta pressão Xenônio da Oriel Corporation modelo 68820 foi utilizada como fonte de radiação. A luz emitida passa por um modulador “chopper” modelo SR 540 da Stanford Research Systems, que por sua vez gera um sinal de referência da frequência de modulação através de uma pá giratória estável. Este sinal é fornecido ao canal de referência do amplificador sintonizado. A luz modulada é então difratada, em um comprimento de onda selecionado por um monocromador de varredura modelo 77250 da Oriel Instruments que possui uma grade modelo Oriel 77296 para o visível, 77299 para o infravermelho próximo e 77300 para o infravermelho médio o que permite varrer uma região de 180 a 800 nm ($55555-12500\text{ cm}^{-1}$), de 800 a 1600 nm ($12500-6250\text{ cm}^{-1}$) e de 1600 a 3200 nm ($6250-3125\text{ cm}^{-1}$) respectivamente. A luz passa, então, por uma fenda de 3 mm de espessura chegando até a amostra, dentro da câmara fotoacústica. Com essa fenda a

resolução da banda passante foi de 40 nm para a grade 77299 e de 80 nm para a grade 77300.

O aparecimento das ordens superiores de difração é eliminado usando filtros de banda que cortam os picos de segunda ordem. O feixe de luz é colimado por meio de duas lentes de quartzo $f_1=100$ mm e $f_2=150$ mm, sendo direcionado a passar por uma janela de quartzo, presente na célula fotoacústica, atingindo a amostra na câmara. Acoplado a célula fotoacústica há um microfone da Brüel e Kjaer, modelo BK 2669 que também está conectado ao pré-amplificador Lock in modelo 5110 da EG & G Instruments.

Os espectros fotoacústicos necessitam ser normalizados pelo espectro de emissão da lâmpada, uma vez que a mesma não emite igualmente em todos os comprimentos de onda. Pode-se armazenar este espectro a partir do sinal fotoacústico de uma amostra que absorve toda radiação incidente dentro do comprimento de difusão térmica ($l_\beta < \mu_s < l$), na faixa de comprimentos de onda de interesse. Na Figura IV.2 estão apresentados os espectros de emissão utilizados para normalização, a amostra utilizada é um carvão puro especial.

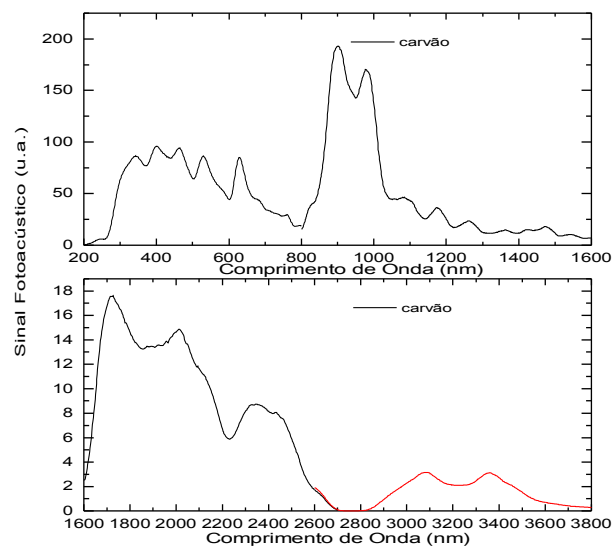


Figura:IV.2 Espectros de emissão da lâmpada de Xenônio. 1000 Watts, 20 Hz, fenda 3 mm.

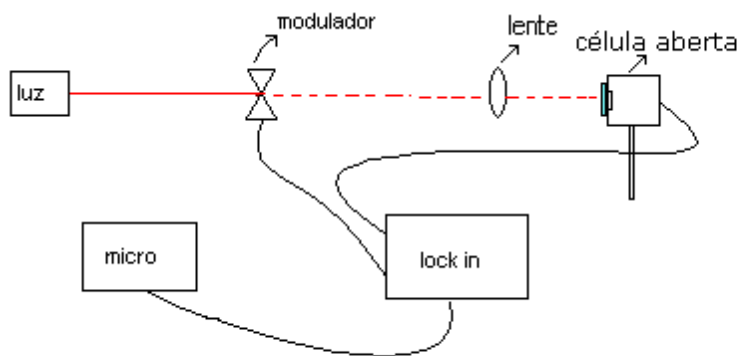
Através de um microcomputador, que controla toda instrumentação, os espectros de interesse são obtidos automaticamente. A aquisição de dados para os espectros

fotoacústicos foi feita na frequência de 20 Hz, com exceção do experimento de varredura de frequência (20-40-50-80 Hz), com a potência incidente de 800 watts.

Difusividade Térmica em Fotoacústica **Medida de contato**

A Figura (IV.3) mostra o esquema para a montagem das medidas de difusividade térmica usando o método de célula aberta.

Figura IV.3: Montagem para as medidas da difusividade térmica.



Foi utilizado um laser de HeNe de 20 mW de potência da Uniphase, modelo 1135P. A radiação gerada por esta fonte de luz passa por um modulador (chopper) modelo SR540 da Stanford Research Systems que possui uma pá giratória estável. Este possui uma célula fotoelétrica que fornece ao amplificador o sinal de referência da modulação.

A radiação é focalizada na amostra através de uma lente de quartzo de foco de 5 cm. A amostra é colocada diretamente sobre a câmara de ar frontal de um microfone circular de eletreto, fechando ela própria esta câmara. O sinal do microfone é então analisado pelo amplificador sintonizado “Lock in” modelo 5110 da EG & G Instruments.

Após uma varredura de frequência, os dados são adquiridos e analisados no computador.

Difusividade Térmica em Lente Térmica

Medida remota

O arranjo experimental no modo descasado, representado na Figura (IV.4), foi utilizado para a realização dos experimentos de espectroscopia de lente térmica, a fim de obter a difusividade térmica das amostras.

A amostra é colocada em uma unidade montada sobre um translador de eixo X e ajustável em Y para permitir medidas de várias posições. Em seguida, ela é posicionada na cintura do laser de excitação Argônio, Coherent modelo Innova 90 Plus e a aproximadamente 10 cm da cintura do laser de prova He-Ne, Uniphase.

O fotodiodo conectado ao obturador foi utilizado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação de lente térmica. O laser de prova passa pela amostra e é desviado através dos espelhos M1 e M5 para o fotodiodo conectado ao sistema de aquisição de dados. Através do espelho M5 realiza-se o alinhamento de modo a obter-se o centro do laser de prova passando pelo diafragma com abertura de 2 mm, que se encontra na abertura do fotodiodo 2. Estes fotos-diodos possuem resposta linear para a variação de intensidade da luz e com tempo de resposta na escala de nanosegundos. Maximiza-se então o sinal no detetor, através do ajuste do espelho M5. Durante este processo o laser de excitação está interrompido através de um anteparo posicionado antes do espelho M1.

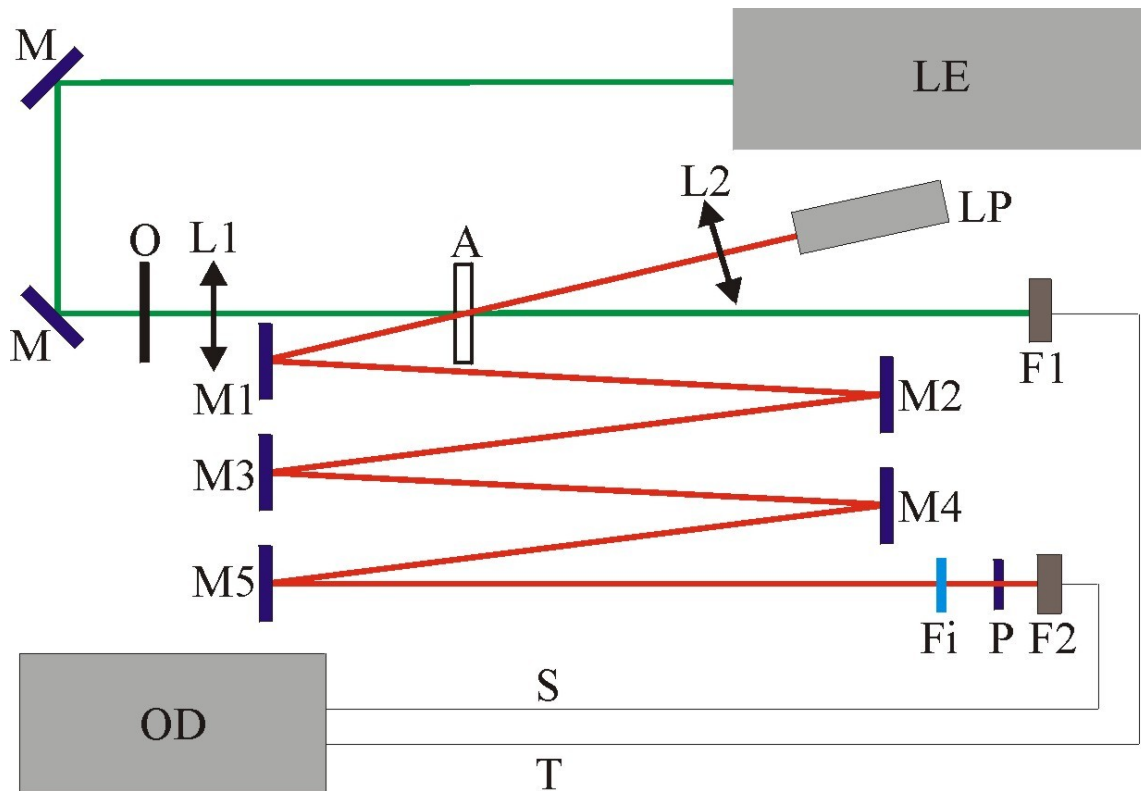


Figura IV.4: Representação do arranjo experimental para a espectroscopia de lente térmica com dois lasers na configuração de modo descaído.

Onde:

L – são lentes convergentes; M – são espelhos planos; O – é um obturador; F – são fotodiodos; F_i – é um filtro; P – é um pinhole; LE – é o laser de excitação; LP – é o laser de prova; OD – é um osciloscópio digital; A – é a amostra; S – é o sinal da lente térmica; T – é o sinal do Trigger

A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada por um obturador de luz da marca Melles Griot, acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador Pentium 133Mhz. Para um perfeito alinhamento dos dois feixes as lentes L_1 e L_2 são montadas sobre transladores XY e a lente L_1 é ajustada de modo que o laser de excitação passe pelo centro do laser de prova. Nesta fase duas situações podem ocorrer: se a amostra apresenta ds/dT negativo, o laser de prova tornar-se divergente ao passar pela lente térmica da amostra e portanto o sinal no fotodiodo 2 diminuirá seu sinal; caso contrário, o sinal no referido detetor aumentará. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando ds/dT for negativo ou maximizá-lo se ds/dT for positivo. Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detetor é armazenado em função do tempo por

um osciloscópio equipado com memória da marca Hewlett-Packard (HP), modelo 54615B, 500 MHz, e assim uma curva característica do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador através de uma placa de comunicação do tipo GPIB (Ziathec padrão IEEE488) comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows.

O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra foi aproximadamente 1° em relação ao feixe de excitação. Um filtro, com banda passante em 632.8 nm, foi posicionado na frente do fotodiodo 2, impedindo assim que a luz ambiente ou do laser de argônio contribuam para o sinal.

Todo sistema foi montado sobre uma mesa óptica (Melles Griot), tamanho 1.8 m x 2.0 m.

Calorímetro Não-Adiabático

O esquema da montagem, para medidas de calor específico, é visualizado na Figura (IV.5).

O reservatório térmico foi construído todo em cobre e foi vazado para passar os fios do termopar, nele está acoplado um substrato de prata pôr meios de fios de cobre. Os fios de cobre foram fixos com tinta prata para obter um bom contato térmico e boa condução térmica, a amostra é fixada ao substrato com pasta térmica que tem um contato térmico bom e possui um calor específico pequeno, assim sua contribuição à capacidade térmica total pode ser desprezada. O substrato e amostra são envolvidos por um “shield” interno que é construído todo em cobre e possui uma abertura para o feixe de luz passar, sua principal função é minimizar os efeitos de radiação térmica. Para que correntes de ar vindas do ambiente não atrapalhem as medidas o reservatório é fechado por um “shield” externo, uma “capa” construída com aço inóx, permitindo também fazer vácuo no sistema, nessa “capa” encontra-se uma janela óptica na qual o feixe de luz atravessa. A temperatura do reservatório é medida por um sensor termopar (cobre constantan) que está preso diretamente ao reservatório com tinta prata e ligado ao controlador de temperatura Engro modelo 2100.

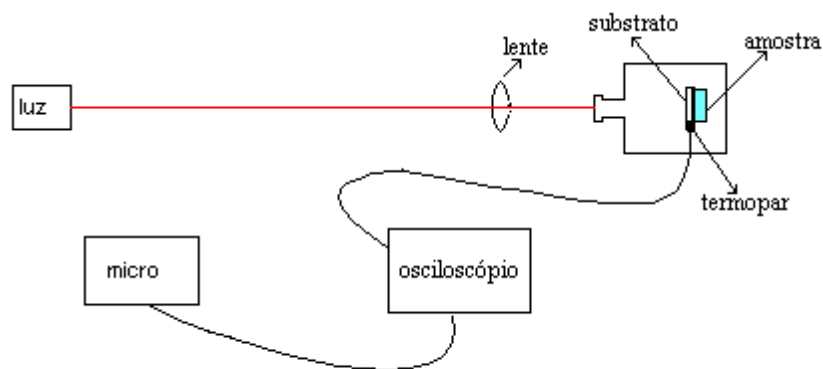


Figura IV.5: Montagem para as medidas de calor específico.

A fonte de radiação que fornece potência ao sistema (substrato – amostra) é um laser de Argônio, Coherent modelo Innova 90 Plus, que provoca uma diferença de temperatura entre o sistema e o reservatório. Essa variação de temperatura é medida por um termopar em configuração diferencial conectado no substrato e no reservatório térmico, que está ligado a um microvoltímetro. Assim que o feixe de luz é interrompido, um osciloscópio digital Hewlett-Packard (HP) modelo 54615B 500 MHz, acoplado ao microvoltímetro, registra a queda da temperatura do substrato – amostra em função do tempo, esses dados são transferidos para um microcomputador via interface GPIB onde são analisados.

IV.3-Amostras Utilizadas para as Medidas

Para as medidas de espectroscopia fotoacústica as amostras foram cortadas em formas de discos com diâmetro de 5 mm, adequado para a célula fotoacústica, tendo espessura na região de 85-595 μm , conforme a tabela IV.II. Todo o cuidado foi tomado para que a radiação não incidisse no alumínio da célula, como mostra a Figura IV.6.

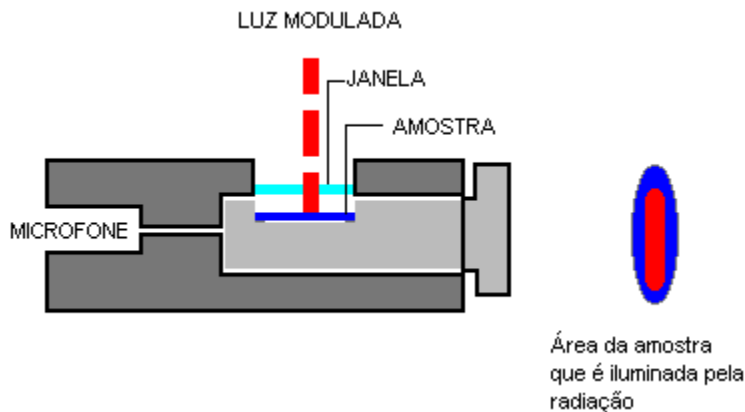


Figura IV.6: Célula Fotoacústica.

Para a realização das medidas de difusividade térmica em fotoacústica, lente térmica e as medidas de calor específico, as amostras foram cortadas em forma de discos com diâmetro de 8,6 mm e com espessura conforme a tabela IV.II.

Na técnica OPC é colado em cada amostra um disco de alumínio com 5 mm de diâmetro e 12 μm de espessura, para garantir a absorção superficial. Para aderir o alumínio na amostra foi usado um óleo especial para microscópio (Figura IV.7).

No método de relaxação térmica as amostras foram fixadas ao substrato com uma camada muito fina de pasta térmica que possui um calor específico pequeno e dá um bom contato térmico.

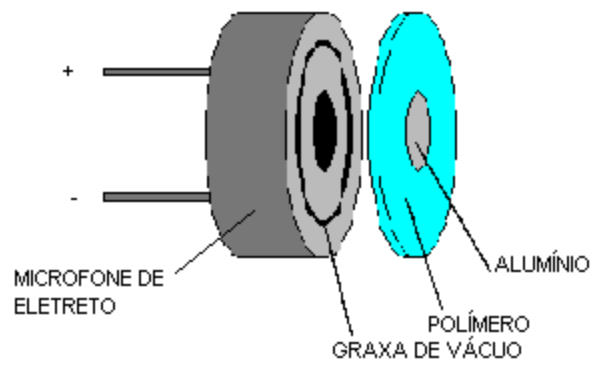


Figura IV.7: Célula fotoacústica aberta.

Capítulo V

Análise geral

V.1-Resultados e Discussão

Análise Espectroscópica

Caracterização de bandas

A reticulação do material pôde ser confirmada através dos espectros infravermelhos, com FTIR (Espectroscopia de Transformada de Fourier no Infravermelho). Esta caracterização é detalhada na monografia de Porto, M. F.⁵⁰, onde foi verificado o surgimento e a diminuição de picos atribuídos à ligação Si-O-Si e Si-O-CH₃, respectivamente, como mostra os espectros, da Figura V.1, de FTIR de uma das amostras antes e depois da reticulação.

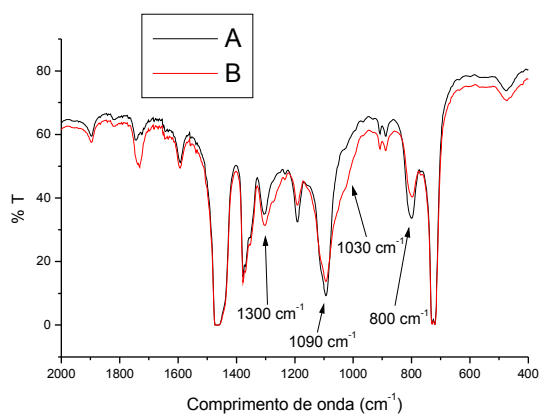


Figura V.1: A - amostra antes da reticulação; B - amostra após a reticulação.

Apesar de confirmar a existência de reticulação, não foi possível extrair resultados mais analíticos usando a técnica de FTIR, pois o espectro no IV longínquo apresenta-se muito sutilmente diferenciado e as bandas de absorção devido aos modos fundamentais mostram-se superpostos. Assim, o recurso da Espectroscopia Fotoacústica se fez necessário para acompanhar as bandas de “overtones” em outra região espectral, referentes às ligações hidroxil e suas combinações com modos de estiramento, que pode se chamar de via indireta.

As análises de espectroscopia fotoacústica foram realizadas usando o procedimento descrito no capítulo IV.

Através do método espectroscópico PAS, na região de 1050-2600 nm foi atribuída as bandas de absorção designadas para o polietileno. O espectro fotoacústico total para uma das amostras de PEBD enxertado com VTS, pode ser observado na Figura V.2, onde o comprimento de onda de V.2(a) encontra-se em nm e de V.2(b) em cm^{-1} . Este foi o espectro típico observado, porém, não foi possível visualizar qualquer pico que pudesse ser diretamente atribuído ao grupo silanol, que é o indicador da reticulação final do polietileno enxertado e do copolímero EVS.

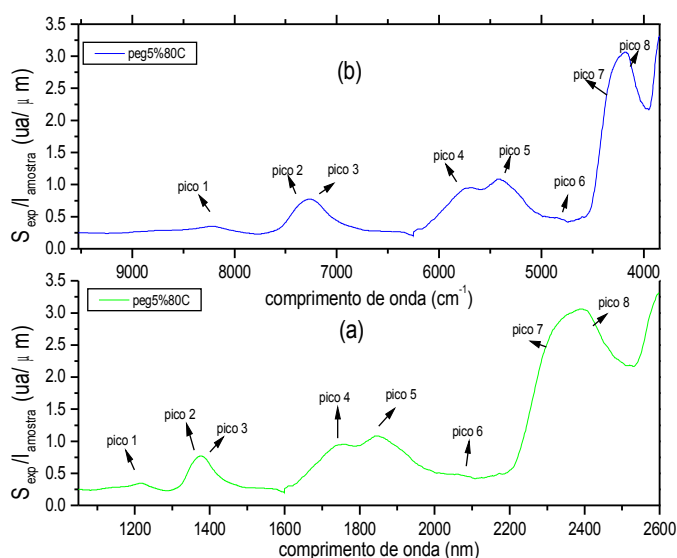


Figura V.2: Espectro fotoacústico infravermelho 800W, 20Hz, fenda 3 mm, (a) 1050-2600 nm, (b) 9524-3846 cm^{-1} . Amostra PEBD enxertado com VTS planejamento A₃₂.

A caracterização dos oito picos de absorção atribuídos está demonstrada na tabela V.I e já são conhecidos previamente. Em nossa análise, observamos e

catalogamos os picos mais acentuados, conforme mostrado na Figura V.2. Esses picos foram observados em todas as amostras do planejamento utilizado, com algumas diferenças nas intensidades, que variaram de pico a pico e de amostra para amostra. Algumas das bandas de “overtones”, mostraram-se mal resolvidas ou sobrepostas, mesmo adotando uma fenda menor que 3 mm, para definir os picos superpostos, não foi possível resolver alguns dos picos de absorção designados para o polietileno, como o caso da banda em 2240 nm característica de grupos CH_3 -.

Tabela V.I Bandas de absorção do espectro Infravermelho^{40,44,45}.

Comprimento de onda		Picos	Ligação e Observação
Unidade em nm	Unidade em cm ⁻¹		
1250	8000	1	2º overtone característico de grupos –CH ₂ - e CH ₃ -
1340	7460		Provavelmente uma combinação de grupos metileno terminal
1400	7142	2	OH livre, 1º overtone
1420	7042	3	Combinação ν_{CH}^* + grupos –CH ₂ - e CH ₃ -
1450-1490	6896-6711		Banda OH, 1º overtone, superposto ao 3º overtone
1760	5681	4	1º overtone, característico de grupos –CH ₂ -
1800-1920	5555-5208	5	Combinação, OH livre
2020	4950	6	Provavelmente uma combinação de grupos metileno
2080-2140	4807-4672	6	Combinação ν_{CH} +grupos metileno terminal O-CH=CH ₂ . Estruturas inorgânicas região ν_{CH} combinação banda de álcoois
2150-2200	4651-4545	6	Combinação ν_{CH}^+ característico de (cis) insaturação interna
2240	4464	7	Combinação ν_{CH}^+ característico de grupos –CH ₃
2300-2480	4347-4032	7 e 8	Combinação ν_{CH}^+ característico de grupos –CH ₂ -

*Onde: ν_{CH} são as várias combinações possíveis, modos de vibração e rotação, comentados no capítulo I, seção I.4.

As Figuras V.3 e V.4 mostram os espectros fotoacústicos na região do Infravermelho Próximo e Médio de todas as amostras da tabela IV.II do Capítulo IV.

Pode-se observar a mesma estrutura de absorção em todas as amostras do planejamento, com relativa diferença nas intensidades das bandas, tanto para amostras PE_g, Figura V.3, quanto para as Copolímero EVS, mostradas na Figura V.4.

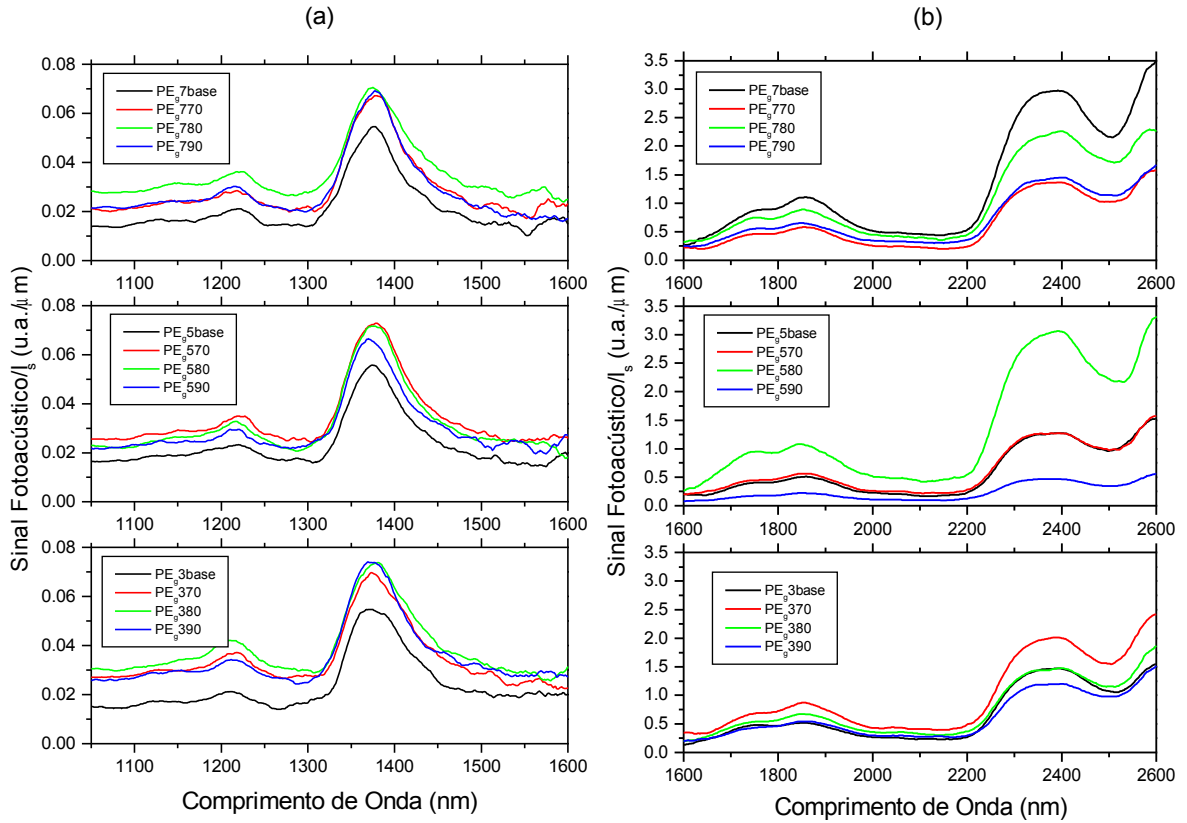


Figura V.3: Espectros Fotoacústicos das amostras preparadas com todos os planejamentos (A_{11} até A_{43}) 800W, 20Hz, fenda 3mm (a) Infravermelho próximo para o PEBD enxertado com VTS (b) Infravermelho médio para o PEBD enxertado com VTS

Para uma análise nas mesmas condições, o sinal fotoacústico foi normalizado com a espessura da amostra l_s . As Figuras V.3 e V.4 não apresentam muita diferença no centro das bandas atribuídas ou o surgimento de bandas novas, melhor definidas, tanto para as amostras PE_g quanto para as amostras de Copolímero EVS.

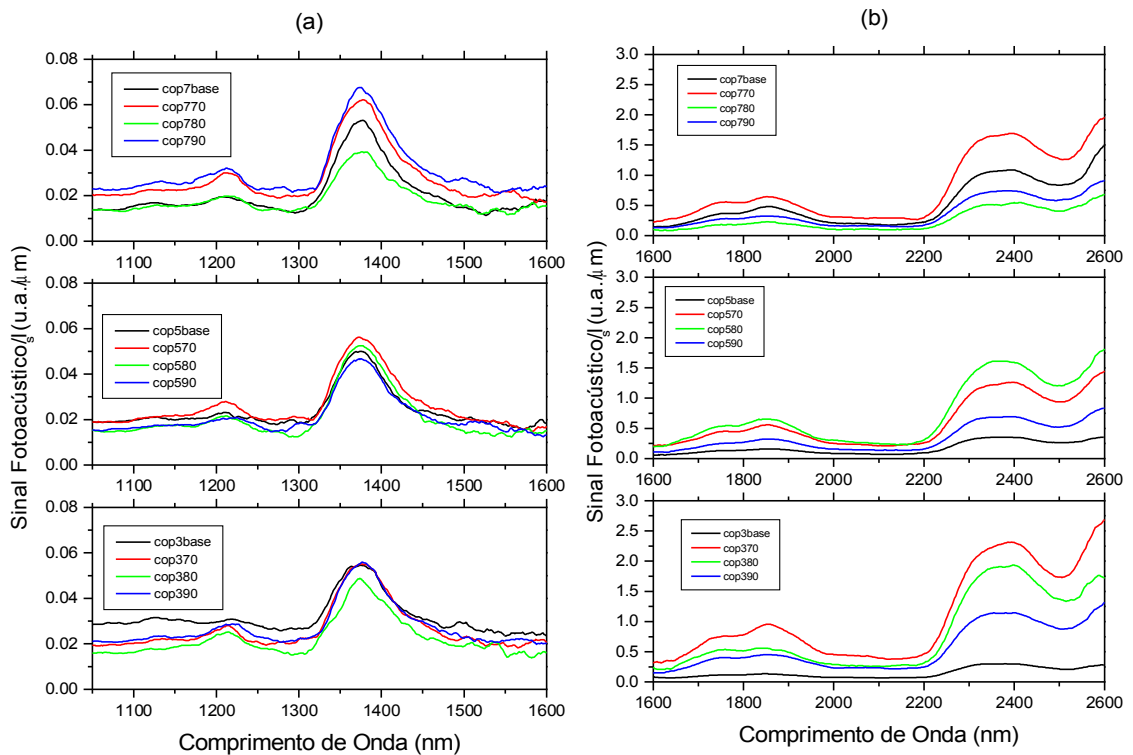


Figura V.4: Espectros Fotoacústicos das amostras preparadas com todos os planejamentos (A_{11} até A_{43}) 800W, 20Hz, fenda 3 mm (a) Infravermelho próximo para o Copolímero EVS (b) Infravermelho médio para o Copolímero EVS.

A análise detalhada da variação dos picos de absorção foi feita após uma análise gaussiana (analysis; fit multi-peaks gaussian) dos espectros, usando Origin 5.0 Professional. Esta análise está exemplificada na Figura V.5, e através dela obtemos os valores de centro, largura, área e altura de cada banda de absorção. Esses valores foram utilizados em nossa estratégia de diferenciação entre cada amostra, pois a intenção em se aplicar a PAS era identificar o agrupamento que indicasse o efeito de reticulação. Usando essa estratégia pudemos visualizar melhor alguns detalhes, os quais serão descritos nos próximos tópicos dessa dissertação.

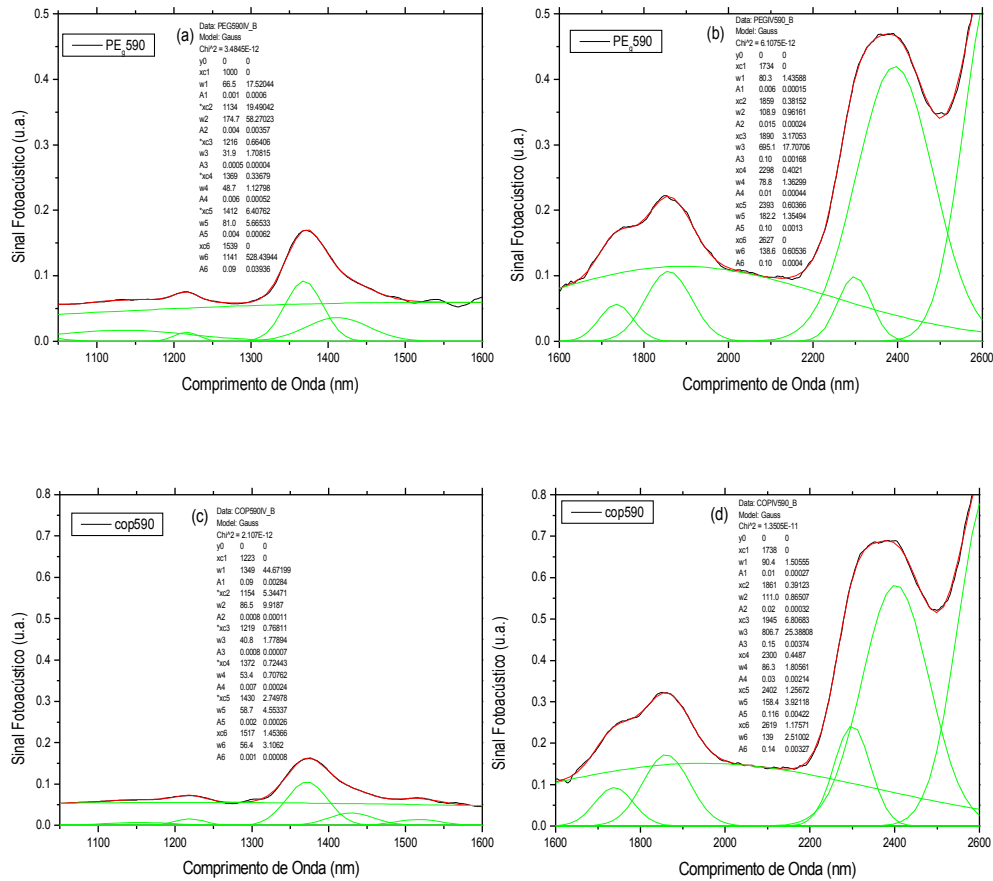


Figura V.5: Espectro Fotoacústico e ajuste Gaussiano das amostras preparadas com planejamento A_{42} 800W, 20 Hz, fenda 3mm (a) de 1050-1600 nm das amostras PEBD enxertado com VTS (b) de 1600-2600 nm das amostras PEBD enxertado com VTS (c) de 1050-1600 nm das amostras Copolímero EVS e (d) de 1600-2600 nm das amostras Copolímero EVS.

Na tabela V.II e V.III, V.IV e V.V encontram-se esses parâmetros relacionados aos picos de absorção atribuídos na Figura V.2, para os espectros de 1050-1600 nm e 1600-2600 nm das amostras PE_g e copolímero EVS respectivamente.

Tabela V.II: Parâmetros do ajuste gaussiano das amostras PE_g, para o espectro fotoacústico infravermelho próximo.

Código das amostras	Pico	Centro (nm)	Largura (nm)	Área (nm.ua)	Altura (u.a.)
PE _g 3base	1	1211	44.39	0.0018	3.25E-5
PE _g 370	1	1216	46.70	0.0046	7.78E-5
PE _g 380	1	1212	59.78	0.0059	7.83E-5
PE _g 390	1	1214	66.05	0.0055	6.56E-5
PE _g 5base	1	1215	55.01	0.0024	3.44E-5
PE _g 570	1	1222	34.29	0.0017	3.86E-5
PE _g 580	1	1220	94.40	0.0035	2.45E-4
PE _g 590	1	1216	31.90	5.5E-4	1.37E-5
PE _g 7base	1	1219	36.81	0.0028	6.16E-5
PE _g 770	1	1219	48.17	0.0025	4.13E-5
PE _g 780	1	1219	41.28	0.0039	7.52E-5
PE _g 790	1	1216	30.59	0.0013	3.42E-5
PE _g 3base	2	1364	41.46	0.0018	9.83E-5
PE _g 370	2	1367	43.75	0.0114	2.09E-4
PE _g 380	2	1374	54.96	0.0154	2.23E-4
PE _g 390	2	1371	53.78	0.0148	2.17E-4
PE _g 5base	2	1371	49.29	0.0106	1.70E-4
PE _g 570	2	1373	55.07	0.0180	2.58E-4
PE _g 580	2	1372	49.69	0.0203	3.22E-4
PE _g 590	2	1369	48.69	0.0056	9.20E-5
PE _g 7base	2	1372	55.32	0.0576	3.66E-4
PE _g 770	2	1372	51.72	0.0171	2.60E-4
PE _g 780	2	1370	49.61	0.0169	2.71E-4
PE _g 790	2	1373	54.87	0.0176	2.53E-4
PE _g 3base	3	1395	69.31	0.0099	1.14E-4
PE _g 370	3	1401	66.97	0.0139	1.65E-4
PE _g 380	3	1421	95.34	0.0112	9.39E-5
PE _g 390	3	1421	82.27	0.0055	5.38E-5
PE _g 5base	3	1416	78.98	0.0067	6.71E-5
PE _g 570	3	1423	88.27	0.0105	9.53E-5
PE _g 580	3	1385	115.43	0.0614	4.25E-4
PE _g 590	3	1412	80.97	0.0037	3.62E-5
PE _g 7base	3	1435	167.27	0.0481	2.29E-4
PE _g 770	3	1421	72.99	0.0078	8.50E-5
PE _g 780	3	1407	76.60	0.0148	1.53E-4
PE _g 790	3	1424	99.47	0.0100	8.01E-5

Tabela V.III: Parâmetros do ajuste gaussiano das amostras copolímero EVS, para o espectro fotoacústico infravermelho próximo.

Código das amostras	Pico	Centro (nm)	Largura (nm)	Área (nm.ua)	Altura (u.a.)
Cop3base	1	1205	127.20	0.0065	4.09E-5
Cop370	1	1210	37.11	0.0032	6.87E-5
Cop380	1	1213	63.22	0.0085	1.07E-4
Cop390	1	1217	73.66	0.0052	5.63E-5
Cop5base	1	1212	54.04	4.7E-4	6.82E-6
Cop570	1	1210	42.8	0.0023	4.64E-5
Cop580	1	1213	43.39	0.0024	4.33E-5
Cop590	1	1219	40.75	7.9E-4	1.53E-5
Cop7base	1	1210	118.51	0.0143	9.60E-5
Cop770	1	1214	43.77	0.0034	6.16E-5
Cop780	1	1212	41.67	0.0016	3.09E-5
Cop790	1	1208	44.85	0.0018	3.10E-5
Cop3base	2	1371	58.50	0.0033	4.45E-5
Cop370	2	1372	54.99	0.0215	3.09E-4
Cop380	2	1369	45.31	0.0092	1.62E-4
Cop390	2	1374	49.85	0.0071	1.13E-4
Cop5base	2	1372	53.97	0.0040	5.80E-5
Cop570	2	1372	53.52	0.0120	1.77E-4
Cop580	2	1360	42.50	0.0071	1.33E-4
Cop590	2	1372	53.40	0.0070	1.03E-4
Cop7base	2	1371	53.73	0.0112	1.65E-4
Cop770	2	1370	53.09	0.0157	2.34E-4
Cop780	2	1369	48.76	0.0063	1.03E-4
Cop790	2	1367	45.98	0.0059	1.01E-4
Cop3base	3	1419	224.79	0.0140	4.97E-5
Cop370	3	1429	67.26	0.0079	9.26E-5
Cop380	3	1387	80.56	0.0218	2.15E-4
Cop390	3	1418	179.53	0.0283	1.26E-4
Cop5base	3	1436	101.57	0.0015	1.18E-5
Cop570	3	1421	86.89	0.0075	6.89E-5
Cop580	3	1390	54.77	0.0113	1.62E-4
Cop590	3	1429	58.70	0.0022	2.95E-5
Cop7base	3	1416	144.51	0.0226	1.25E-4
Cop770	3	1423	87.69	0.0116	1.05E-4
Cop780	3	1411	80.06	0.0048	4.81E-5
Cop790	3	1400	67.33	0.0057	6.71E-5

Tabela V.IV: Parâmetros do ajuste gaussiano das amostras PE_g, para o espectro fotoacústico infravermelho médio.

Código das amostras	Pico	Centro (nm)	Largura (nm)	Área (nm.ua)	Altura (u.a.)
PE _g 3base	4	1735	100.11	0.0293	2.33E-4
PE _g 370	4	1730	69.98	0.0189	2.13E-4
PE _g 380	4	1724	90.73	0.0238	2.08E-4
PE _g 390	4	1732	81.64	0.0141	1.38E-4
PE _g 5base	4	1733	69.86	0.0127	1.45E-4
PE _g 570	4	1732	82.08	0.0164	1.59E-4
PE _g 580	4	1727	95.16	0.0536	4.42E-4
PE _g 590	4	1734	80.29	0.0057	5.64E-5
PE _g 7base	4	1738	103.41	0.0515	3.97E-4
PE _g 770	4	1733	69.66	0.0150	1.71E-4
PE _g 780	4	1731	72.88	0.0236	2.56E-4
PE _g 790	4	1732	80.22	0.0196	1.94E-4
PE _g 3base	5	1861	109.24	0.0335	2.43E-4
PE _g 370	5	1854	123.03	0.0684	4.44E-4
PE _g 380	5	1855	114.08	0.0468	3.27E-4
PE _g 390	5	1859	120.30	0.0395	2.61E-4
PE _g 5base	5	1857	115.21	0.0395	2.73E-4
PE _g 570	5	1858	112.06	0.0412	2.93E-4
PE _g 580	5	1855	117.46	0.0820	5.57E-4
PE _g 590	5	1859	108.88	0.0146	1.07E-4
PE _g 7base	5	1864	107.39	0.0515	5.89E-4
PE _g 770	5	1856	111.85	0.0434	3.10E-4
PE _g 780	5	1854	118.46	0.0629	4.23E-4
PE _g 790	5	1853	120.54	0.0481	3.19E-4
PE _g 3base	7	2297	85.83	0.0533	4.95E-4
PE _g 370	7	2298	80.50	0.0573	5.66E-4
PE _g 380	7	2300	87.74	0.0519	4.70E-4
PE _g 390	7	2303	86.80	0.3111	4.08E-4
PE _g 5base	7	2297	81.80	0.0393	3.84E-4
PE _g 570	7	2300	89.71	0.0491	4.34E-4
PE _g 580	7	2294	76.72	0.0786	8.17E-4
PE _g 590	7	2298	78.80	0.0098	9.86E-5
PE _g 7base	7	2301	87.84	0.1135	1.00E-3
PE _g 770	7	2295	82.74	0.0513	4.95E-5
PE _g 780	7	2295	80.77	0.0673	6.65E-4
PE _g 790	7	2296	86.08	0.0501	4.65E-4
PE _g 3base	8	2401	158.46	0.2642	0.0013
PE _g 370	8	2398	158.11	0.3337	0.0017
PE _g 380	8	2409	171.63	0.2785	0.0013
PE _g 390	8	2403	152.87	0.1833	9.53E-4
PE _g 5base	8	2398	165.17	0.2429	0.0012
PE _g 570	8	2406	169.72	0.2369	0.0011
PE _g 580	8	2391	163.91	0.5720	0.0028
PE _g 590	8	2394	182.17	0.0959	4.20E-4
PE _g 7base	8	2406	160.79	0.5425	0.0027
PE _g 770	8	2398	152.60	0.2372	0.0012
PE _g 780	8	2400	162.78	0.4145	0.0020
PE _g 790	8	2397	149.76	0.2199	0.0012

Tabela V.V: Parâmetros do ajuste gaussiano das amostras Copolímero EVS, para o espectro fotoacústico infravermelho médio.

Código das amostras	Pico	Centro (nm)	Largura (nm)	Área (nm.ua)	Altura (u.a.)
---------------------	------	-------------	--------------	--------------	---------------

Cop3base	4	1736	69.61	0.0026	2.99E-5
Cop370	4	1732	77.58	0.0277	2.84E-4
Cop380	4	1728	91.47	0.0257	2.21E-4
Cop390	4	1731	85.49	0.0171	1.58E-4
Cop5base	4	1732	87.18	0.0047	4.32E-5
Cop570	4	1738	80.15	0.0157	1.56E-4
Cop580	4	1735	97.11	0.0277	2.28E-4
Cop590	4	1738	90.41	0.0105	9.29E-5
Cop7base	4	1737	78.31	0.0136	1.39E-4
Cop770	4	1739	82.70	0.0229	2.20E-4
Cop780	4	1733	74.02	0.0044	2.78E-4
Cop790	4	1736	86.75	0.0104	9.56E-5
Cop3base	5	1852	121.57	0.0086	5.65E-5
Cop370	5	1857	113.22	0.0699	4.92E-4
Cop380	5	1851	129.29	0.0474	2.92E-4
Cop390	5	1857	124.80	0.0363	2.31E-4
Cop5base	5	1859	124.66	0.0127	8.08E-5
Cop570	5	1860	117.51	0.0445	3.01E-4
Cop580	5	1859	106.92	0.0465	3.46E-4
Cop590	5	1861	110.99	0.0240	1.71E-4
Cop7base	5	1859	110.75	0.0368	2.64E-4
Cop770	5	1861	109.17	0.0444	3.22E-4
Cop780	5	1853	134.91	0.0199	1.17E-4
Cop790	5	1858	118.23	0.0243	1.64E-4
Cop3base	7	2303	89.00	0.0115	1.01E-4
Cop370	7	2296	84.68	0.0807	7.60E-4
Cop380	7	2302	84.28	0.0729	6.82E-4
Cop390	7	2302	89.95	0.0512	4.48E-4
Cop5base	7	2302	92.63	0.0200	1.70E-4
Cop570	7	2302	90.07	0.0701	6.13E-4
Cop580	7	2294	90.96	0.0607	5.33E-4
Cop590	7	2300	86.28	0.0261	2.40E-4
Cop7base	7	2300	77.25	0.0264	2.71E-4
Cop770	7	2299	82.97	0.0675	6.45E-4
Cop780	7	2310	100.14	0.0349	2.78E-4
Cop790	7	2297	87.70	0.0279	2.53E-4
Cop3base	8	2407	166.03	0.0494	2.37E-4
Cop370	8	2402	157.84	0.4081	0.0020
Cop380	8	2402	149.60	0.3113	0.0017
Cop390	8	2403	148.17	0.1690	9.07E-4
Cop5base	8	2396	115.06	0.0304	2.11E-4
Cop570	8	2400	120.98	0.1410	9.28E-4
Cop580	8	2389	150.03	0.2573	0.0014
Cop590	8	2402	158.45	0.1156	5.80E-4
Cop7base	8	2391	165.69	0.1951	9.31E-4
Cop770	8	2403	151.55	0.2791	0.0015
Cop780	8	2416	120.51	0.0581	3.84E-4
Cop790	8	2397	147.44	0.1109	6.00E-4

Como não foi possível observar diretamente a banda de absorção que indica a reticulação do material, foi feita então uma análise das razões de intensidade de cada ligação. Essa razão foi escolhida como sendo, a razão entre dois picos distintos para uma dada amostra, sendo esta posteriormente normalizada com a razão dos mesmos picos observados na base correspondente. Assim, nas Figuras V.6, V.7, V.8 e V.9 o eixo vertical será dado na seguinte forma:

$$raz\tilde{a}o(i, j) = \frac{(picoi / picoj)_{amostra\%}}{(picoi / picoj)_{base\%}}$$

Esses dados s\~ao apresentados sem barras de erros, uma vez que a an\~alise gaussiana fornece um erro muito menor do que a resolu\~cao do ponto de representa\~cao nos gr\~aficos das tend\~encias das raz\~oes entre picos.

Para compreender qual liga\~cao ter\~a import\~ancia fundamental no processo de reticula\~cao \u00e9 necess\~ario que se conhe\~ca o mecanismo da rea\~cao de condensaa\~o envolvida no processo de reticula\~cao.

Visto a rea\~cao de condensaa\~o, mostradas na se\~cao IV.1, pode-se concluir que uma amostra com diminui\~cao de banda de absor\~cao de grupos -OH, teria uma melhor reticula\~cao.

Analisando a Figura V.6, vemos que a amostra PE_g580 teve uma boa reticula\~cao, j\~a que a raz\~ao pico1/pico2 (Figura V.6 a, curva central) \u00e9 a mais intensa e a pico2/pico3 (Figura V.6 c, curva central) a menor. No geral a amostra com 7%80°C tamb\~em obteve uma boa reticula\~cao, enquanto que os piores resultados s\~ao vistos para 3% de catalisador, onde pode ser observada uma redu\~cao dos agrupamentos -CH₂-CH₃, conforme mostra a Figura V.6 (b) e V.6 (c).

Para as amostras copol\~mero EVS, Figura V.7, o material com melhor reticula\~cao tamb\~em foi com 5% e 80°C e no geral as amostras com 3%, curvas inferiores, apresentaram uma tend\~encia similar, exceto pela amostra cop370 Figura (V.7 c), que se apresenta como a menos reticulada. Por outro lado, as amostras de 7%, curvas superiores, mostraram-se com um grau muito pobre de reticula\~cao, uma vez que os picos normalizados est\~ao em sua maioria pr\~oximos da unidade.

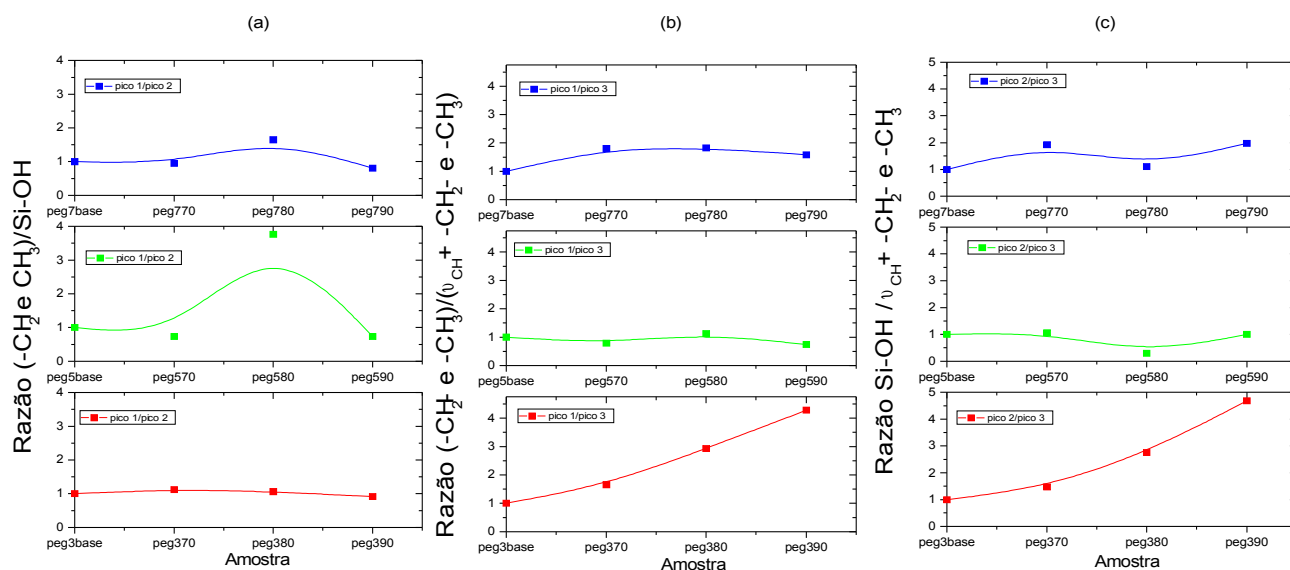


Figura V.6: Tendência das razões entre os picos de absorção do espectro infravermelho próximo para as amostras PEBD enertado com VTS (a) razão $(-CH_2- e -CH_3)/Si-OH$ (b) razão $(-CH_2- e -CH_3)/\nu_{CH^+} -CH_2- e -CH_3$ e (c) razão $Si-OH/(\nu_{CH^+} -CH_2- e -CH_3)$

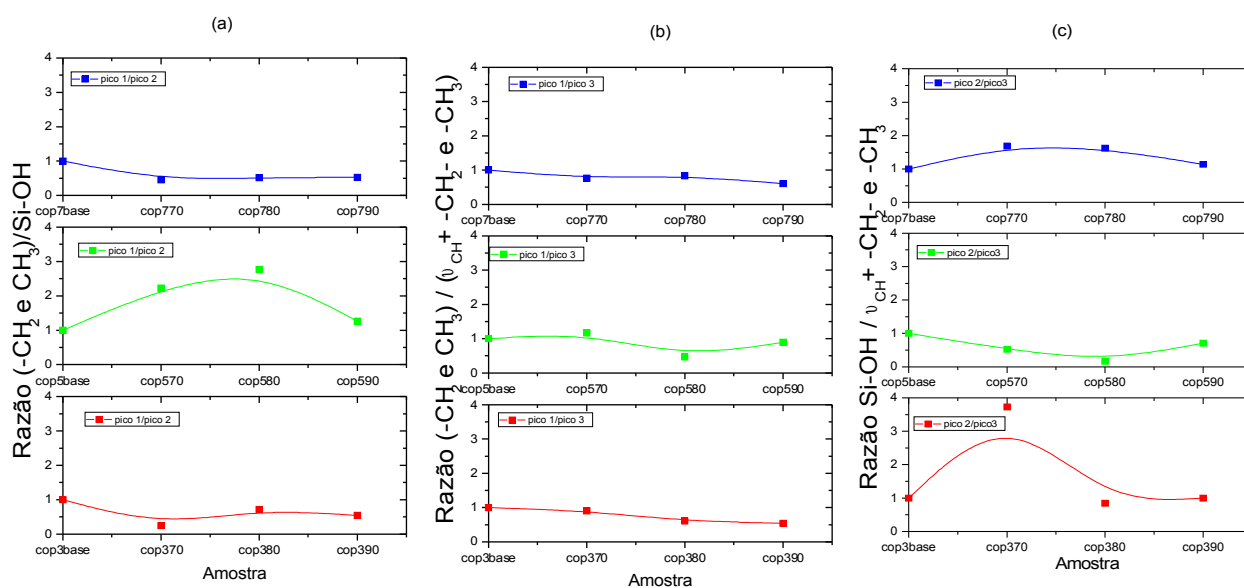
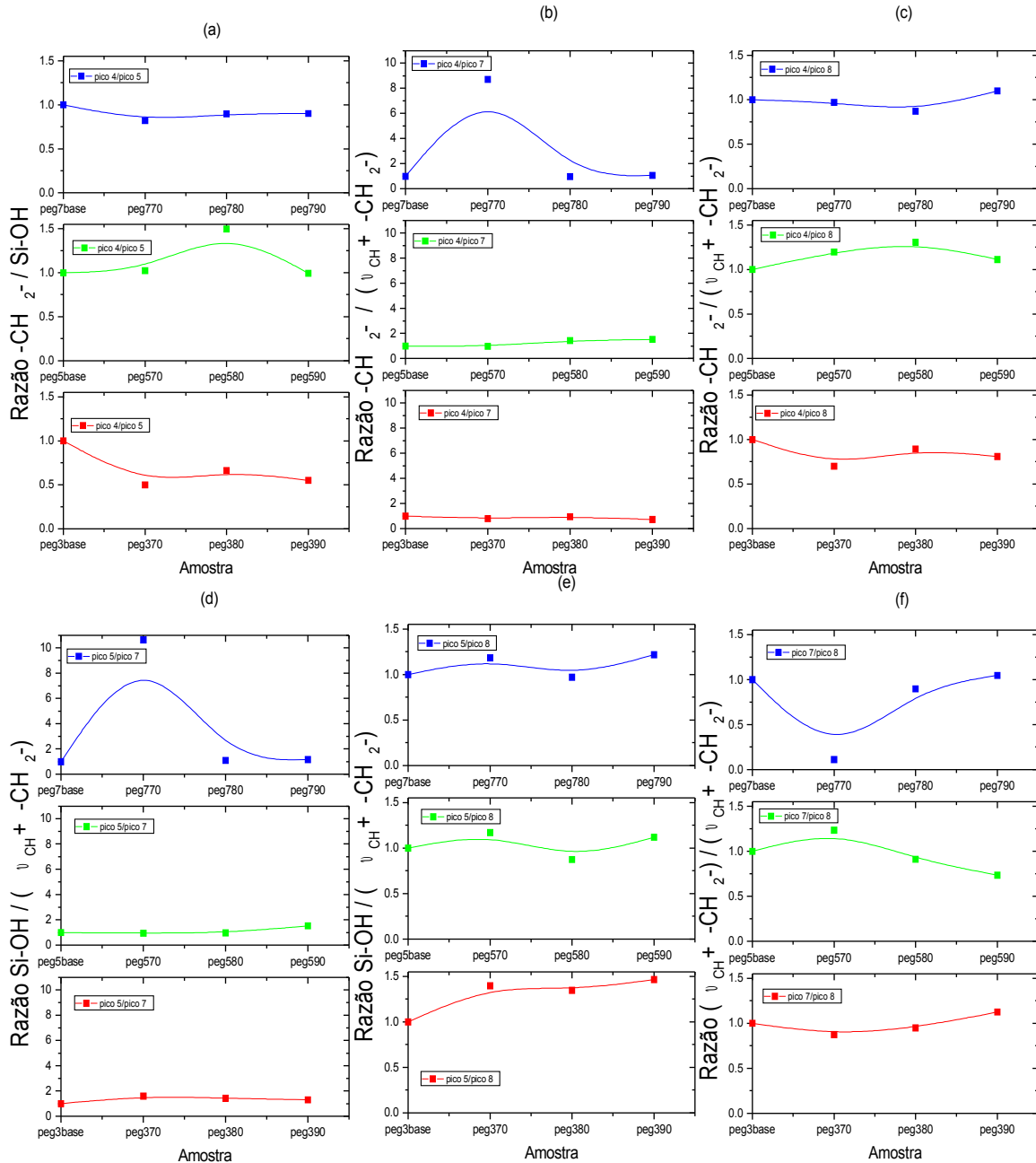


Figura V.7: Tendência das razões entre os picos de absorção do espectro infravermelho próximo para as amostras Copolímico EVS (a) razão $(-CH_2- e -CH_3)/Si-OH$ (b) razão $(-CH_2- e -CH_3)/\nu_{CH^+} -CH_2- e -CH_3$ e (c) razão $Si-OH/(\nu_{CH^+} -CH_2- e -CH_3)$

Na análise das razões entre picos para o espectro infravermelho médio, das amostras PE_g , Figura V.8, os resultados mostraram, também, uma melhor reticulação para a amostra PE_g580 , devido a maior intensidade da razão pico4/pico5 (Figura V.8 a, curva central) e menor intensidade das razões pico5/pico7 (Figura V.8 d, curva central) e pico5/pico8 (Figura V.8 e, curva central). No geral a amostra que apresentou uma pequena reticulação foi a de 7% 80°C (Figura V.8 e, curva superior), embora isso não

tenha sido completamente visualizado nas razões pico 4/pico 5, mostradas na Figura (V.8 a, curva superior).

Figura V.8: Tendência das razões entre os picos de absorção do espectro infravermelho médio das amostras PEBD enxertado com VTS (a) razão $-\text{CH}_2-\text{Si-OH}$ (b) razão $-\text{CH}_2-\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2-}$ (c) razão $-\text{CH}_2-\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2-}$ (d) razão $\text{Si-OH}/\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2-}$ (e) razão $\text{Si-OH}/\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2-}$ (f) razão $\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2-}/\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2-}$.



Na Figura V.9 observa-se que para as amostra copolímero EVS o material que melhor reticulou foi a de 7% 80°C, em seguida as amostras 3%80°C e 5%80°C, quando observamos somente a razão pico 4/pico5. No entanto, ao observarmos a razão pico 5/pico 8 vemos que a indicação é de que as amostras 5% 80°C e 3% 80°C estão

igualmente reticuladas, ao passo que a amostra 7% 80°C, não mostra evolução nesta razão, conforme vemos na Figura (V.9 e, curva superior).

Fazendo-se, agora, uma análise global desses resultados, vemos que a temperatura de 80°C de reticulação, mostrou ser suficiente, já que a partir desta temperatura o material parece saturar e diminuir o crescimento de reticulações. A quantidade de catalisador, também tem grande influência na velocidade de crescimento de reticulação, mostrando-se mais favorável à quantidade de 5% de catalisador.

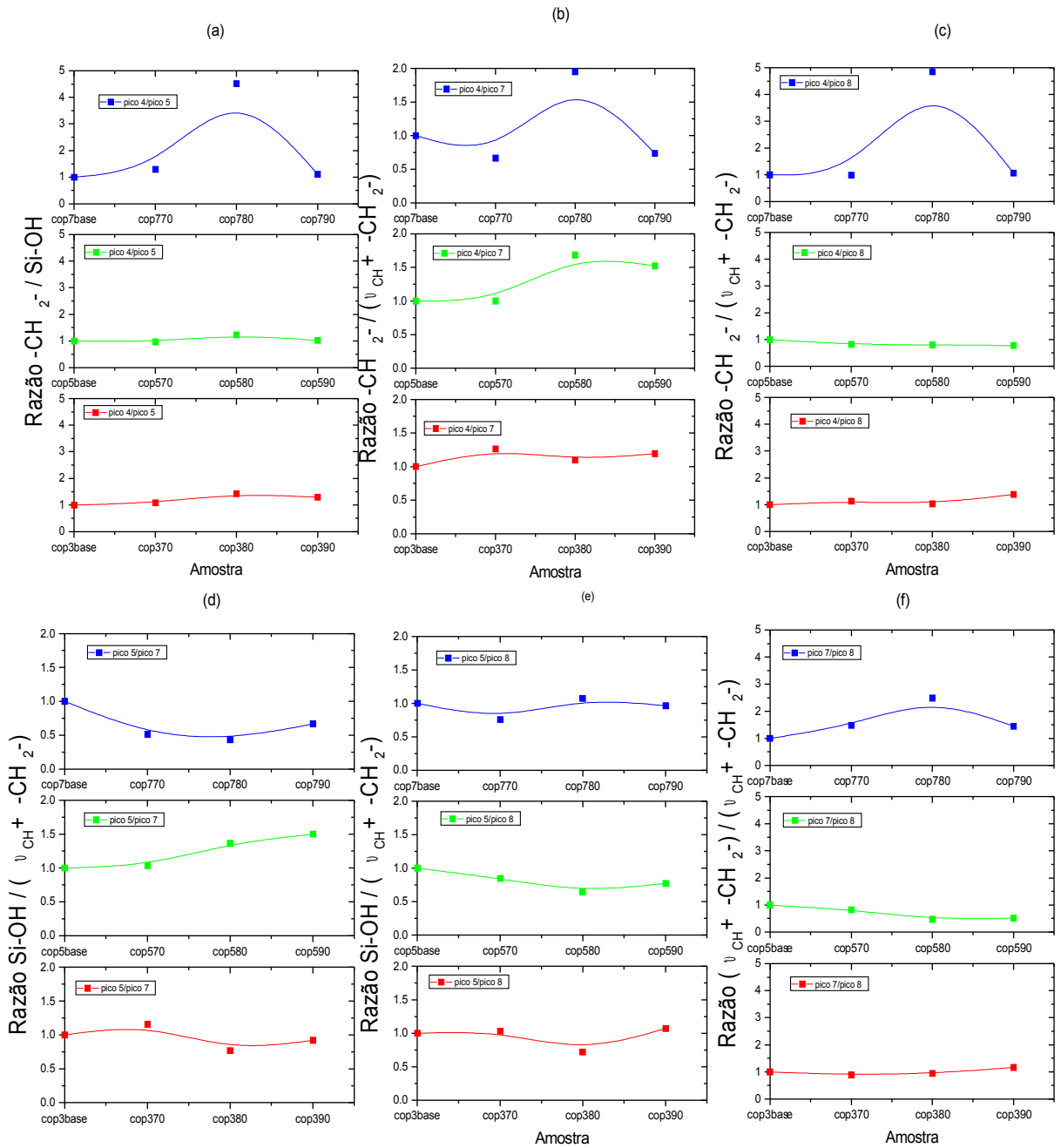


Figura V.9: Tendência das razões entre os picos de absorção do espectro infravermelho médio das amostras Copolímero EVS (a) razão $-\text{CH}_2\text{-}/\text{Si-OH}$ (b) razão $-\text{CH}_2\text{-}/\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2\text{-}}$ (c) razão $-\text{CH}_2\text{-}/\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2\text{-}}$ (d) razão $\text{Si-OH}/\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2\text{-}}$ (e) razão $\text{Si-OH}/\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2\text{-}}$ (f) razão $\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2\text{-}}/\nu_{\text{CH}^+ - \text{CH}_2\text{-}}$.

Varredura de Frequência dos Picos

Como o microfone do tipo B & K da Brüel e Kjaer, responde linearmente até a frequência de 8 KHz, não é necessário normalizar o sinal fotoacústico quando utilizamos o mesmo na dependência do sinal pela frequência de modulação.

Foi feita uma varredura de frequência, de 10-100 Hz, para os picos 1732 nm (pico4-1^o overtone grupos $-CH_2-$), 1850 nm (pico5-combinação OH livre), 2300 nm (pico7-combinação grupos $-CH_2-$) e 2400 nm (pico8-combinação grupos $-CH_2-$), da região do infravermelho médio, para as amostras PEBD enxertado com VTS e o copolímero EVS.

A Figura V.10 mostra o gráfico do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para vários picos de absorção, para grupos metileno e hidroxil. As curvas têm apenas seções retas para as amostras PE_{graft} e para as amostras copolímero EVS elas apresentam uma quebra em 70 Hz...

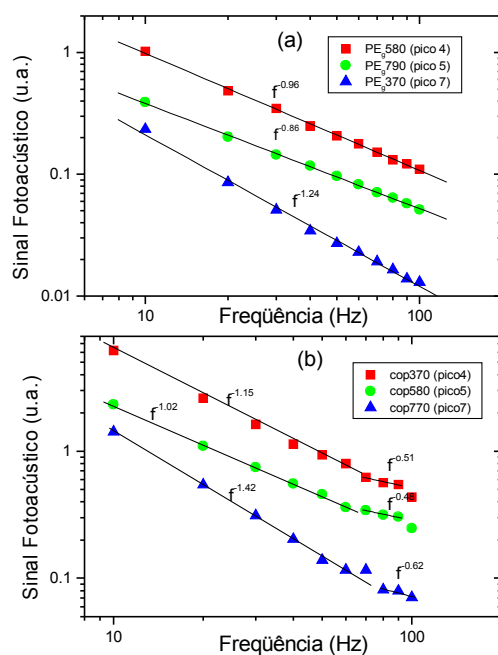


Figura V.10: Log-log do Sinal Fotoacústico x frequência de modulação para vários comprimentos de onda mostrando diferentes dependências para diferentes grupos específicos () grupo metileno a 1760 nm; (O) grupo $-OH$ a 1800-1920 nm; (Δ) grupo metileno a 2300 nm; (a) Amostras PEBD enxertado com VTS preparadas com planejamento A_{12} , A_{43} e A_{21} (b) Amostras Copolímero EVS preparadas com planejamento A_{21} , A_{32} e A_{23} .

Observou-se que todas as bandas de absorção decrescem linearmente com ω^{-a} onde ω é a frequência de modulação da luz e a varia, de 0,9-1,2 para o PEBD enxertado com VTS e 1,0-1,4 para o copolímero EVS, para diferentes grupos de ligações (picos de absorção), conforme tabela V.VI .

Tabela V.VI Dependência linear com ω^{-a}

Código das amostras	$-a$ (pico4)	$-a$ (pico5)	$-a$ (pico7)	$-a$ (pico8)
PEBD enxertado com VTS				
PE _g 3base	0.92	0.83	1.27	1.21
PE _g 5base	0.92	0.86	1.28	1.27
PE _g 7base	0.93	0.84	1.22	1.23
PE _g 370	0.95	0.85	1.24	1.29
PE _g 380	0.95	0.87	1.22	1.20
PE _g 390	0.96	0.88	1.24	1.20
PE _g 570	0.94	0.86	1.16	1.24
PE _g 580	0.96	0.88	1.23	1.27
PE _g 590	0.95	0.88	1.25	1.37
PE _g 770	0.94	0.87	1.24	1.30
PE _g 780	0.93	0.88	1.22	1.21
PE _g 790	0.94	0.86	1.20	1.23
Copolímero EVS				
Cop3base	1.20	1.01	1.40	1.43
Cop5base	1.37	1.11	1.41	1.40
Cop7base	1.22	0.94	1.35	1.39
Cop370	1.15	1.01	1.38	1.42
Cop380	1.33	1.07	1.42	1.38
Cop390	1.18	1.06	1.42	1.39
Cop570	1.17	0.97	1.41	1.45
Cop580	0.90	1.02	1.48	1.39
Cop590	1.18	0.97	1.57	1.41
Cop770	1.21	1.04	1.42	1.43
Cop780	1.33	0.99	1.41	1.49
Cop790	1.17	0.93	1.47	1.57

De acordo com a tabela II.I do capítulo II seção II.5, bandas de absorção que decrescem linearmente com ω^{-1} referem-se a casos em que a amostra é termicamente grossa e opticamente opaca. A dependência $\omega^{-3/2}$ (amostra termicamente grossa e opticamente transparente) esperada, não é necessariamente observada em amostras de características físico-químicas não uniformes⁴⁰.

Para baixas frequências temos uma grande contribuição do volume do polímero ao contrário das medidas em altas frequências onde a superfície do polímero é que será determinante para a geração de sinal fotoacústico.

Quando \underline{a} é menor que $|\frac{3}{2}|$ pode-se assumir que os grupos de absorção estão mais concentrados na superfície que no volume do polímero, já que o declive será menor, podendo então ter propriedades térmicas (α), do sólido, não uniformes, à partir da superfície.

Portanto, na tabela V.VI, podemos ver que os grupos -OH (pico 5) e -CH₂- (pico 7) têm maiores concentrações na superfície do polímero do que em seu interior, sendo este gradiente maior para grupos -CH₂- do que grupos -OH e as amostras PEBD enxertado com VTS têm os grupos de absorção mais concentrados na superfície do que o copolímero EVS.

Na média, as dependências do sinal com a frequência não se alteraram muito para as amostras de série PEBD enxertado com VTS, pico 4 (1^o overtone -CH₂-) e pico 5 (combinação OH livre), ficando com a amplitude do sinal, S_f , proporcional a $\omega^{-0.8}$ e $\omega^{-0.9}$, enquanto que para os picos 7 e 8 (combinação -CH₂-), $S_f \sim \omega^{-1.3}$. Por outro lado, na série Copolímero EVS, observa-se diferentes inclinações entre os picos de 4 a 7, sendo que $S_f \sim \omega^{-1.2}$ para o pico 4, $S_f \sim \omega^{-1}$ para o pico 5, $S_f \sim \omega^{-1.4}$ a $\omega^{-1.5}$ para os picos 7 e 8. Assim não foi possível separar claramente qualquer efeito de reticulação nas duas séries, através do uso de dependências de frequência.

Foi feita, também, uma varredura de frequência, em 20, 40, 50 e 80Hz, para o espectro fotoacústico de 1600-2600 nm, das amostras PEBD enxertado com VTS, Figura V.11. Observou-se que as intensidades dos grupos -CH₂- e -OH diminuem para altas frequências, sendo esta diminuição mais significativa para os grupos -CH₂-, vemos isso claramente na Figura (V.11 a,b e c) quando comparamos os espectros das amostras em 20 e 80 Hz. Verificamos novamente, que os grupos -OH estão mais concentrados na superfície do polímero do que os grupos -CH₂-.

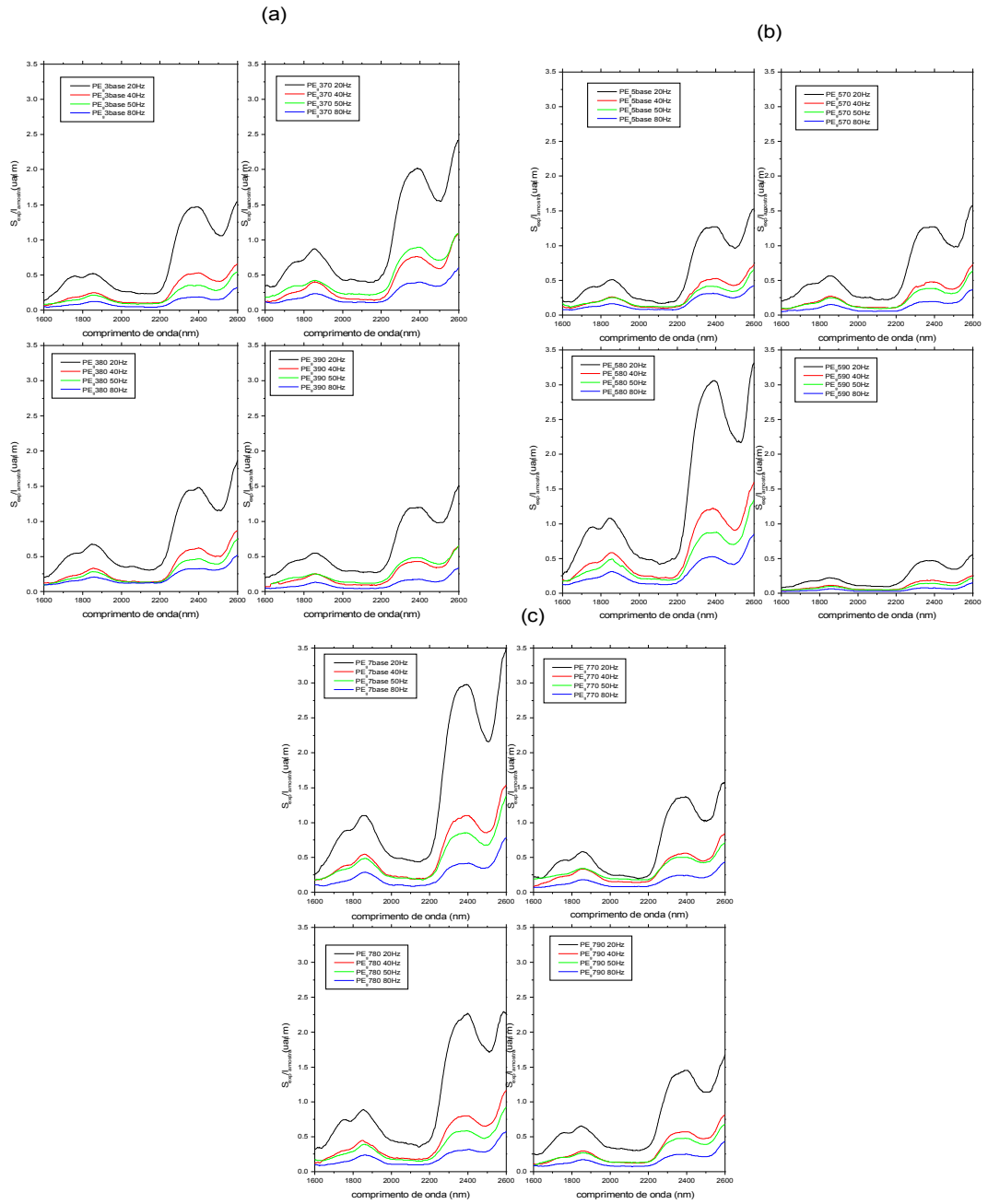


Figura V.11: Varredura de frequência em 20, 40, 50 e 80 Hz do espectro fotoacústico infravermelho médio 800W, fenda 3 mm, para as amostras PE_g (a) planeamento A₁₁, A₂₁, A₃₁ e A₄₁ (b) planeamento A₁₂, A₂₂, A₃₂ e A₄₂ (c) planeamento A₁₃, A₂₃, A₃₃ e A₄₃.

Possibilidade da Separação Espectral com $MS\phi$

Ainda, na tentativa de se ver os efeitos da reticulação presente nos grupos de amostras, foi aplicado o método $MS\phi$ nos espectros das mesmas.

As bandas de 1250nm e 1420 nm, que são devidas a “overtones” e combinações de grupos $-CH_2-$ e $-CH_3$, diminuem até desaparecer por completo em torno de 40° , como pode ser visto na Figura (V.12 c, para o PE_g e V.12 d, para o Cop.), que representa a separação em fase da banda de absorção em 1420 nm. Isto significa que o pico máximo de absorção destas bandas ocorre para um ângulo de fase de 130° , conforme a expressão $\theta = \theta' \pm 90^\circ$. Analogamente, observa-se na Figura (V.12 a, para o PE_g e V.12 b, para o Cop) que o pico 1340 nm zera em torno de 48° para o PE_g e 43° para o Cop, portanto a absorção máxima ocorre em um ângulo de 138° e 133° , respectivamente.

Apesar de pequena, a diferença de fase de 10° , em princípio, permite uma separação das bandas superpostas em 1300-1400 nm como mostra a Figura V.12, o que indica a presença de dois centros absorvedores nesta região.

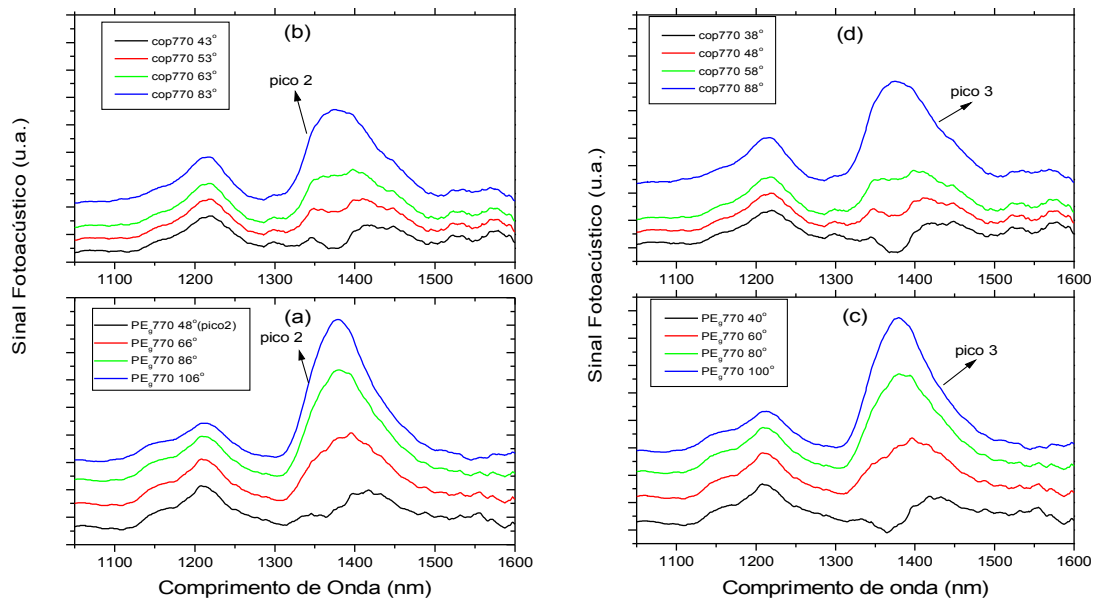


Figura V.12: Espectro Fotoacústico Infravermelho Próximo para as amostras preparadas com planejamento A_{23} . Cada curva representa a projeção total do espectro para o ângulo de fase indicado. (a) Amostra PE_g , zerando o pico de absorção referente a $-OH$ (b) Amostra Cop, zerando o pico referente a $-OH$ (c) Amostra PE_g , zerando o pico de absorção referente a $\nu_{CH^+} -CH_2-$ e CH_3 (d) Amostra Cop, zerando o pico de absorção referente a $\nu_{CH^+} -CH_2-$ e CH_3 .

Para o espectro infravermelho médio a banda em 1760 nm, devido a grupos $-CH_2-$, tem absorção máxima em 100° , o pico devido à ligação $-OH$ em 1850 nm tem

absorção máxima em 125° , zerando em 35° como mostra a Figura (V.13 a, para o PE_g e V.13 b, para o Cop), em 2080-2140 nm, atribuídos aos grupos metilenos, a absorção máxima é em 115° e as bandas superpostas em 2300-2480 nm em 90° , zerando juntos em 0° , indicando que nesta região existe apenas um tempo de relaxação, isto é os centros absorvedores são simultâneos, como era o esperado.

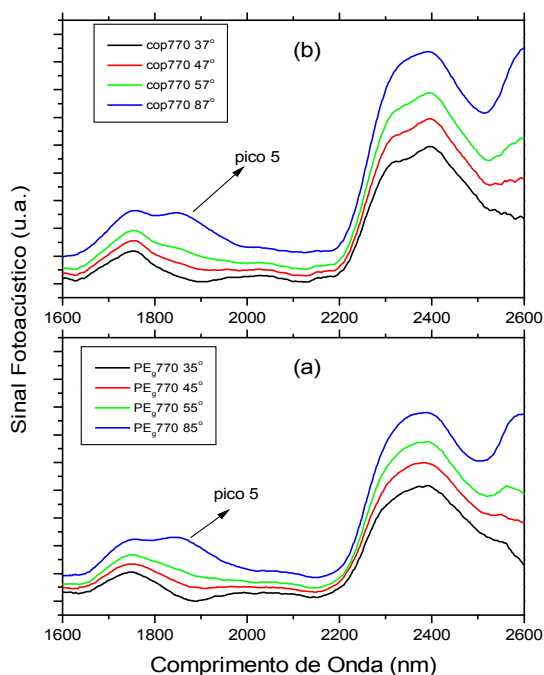


Figura V.13: Espectro Fotoacústico Infravermelho Médio para as amostras preparadas com planejamento A_{23} . Cada curva representa a projeção total do espectro para o ângulo de fase indicado, zerando o pico de absorção referente a $-OH$. (a) Amostra PEBD enxertado com VTS (b) Amostra Copolímero EVS

Esses resultados não puderam ser investigados com maior profundidade, dado ao estágio terminal dessa dissertação, porém indica fortemente a possibilidade de investigação futura, com grandes possibilidades de se entender o processo de reticulação através das bandas observadas e separadas pelo método $MS\phi$.

Propriedades Térmicas

Difusividade térmica

As medidas de difusividade térmica usando o método de célula aberta, descrito no capítulo III seção III.2, mostraram resultados pouco confiáveis e não repetitivos. Este não é um empecilho intrínseco do sistema, mas puramente devido às características geométricas das amostras fornecidas. Como neste método utiliza-se um microfone de eletreto comercial e a resposta em frequência não é linear, para a execução dessas medidas, necessita-se da sua resposta em frequência, Figura V.14.

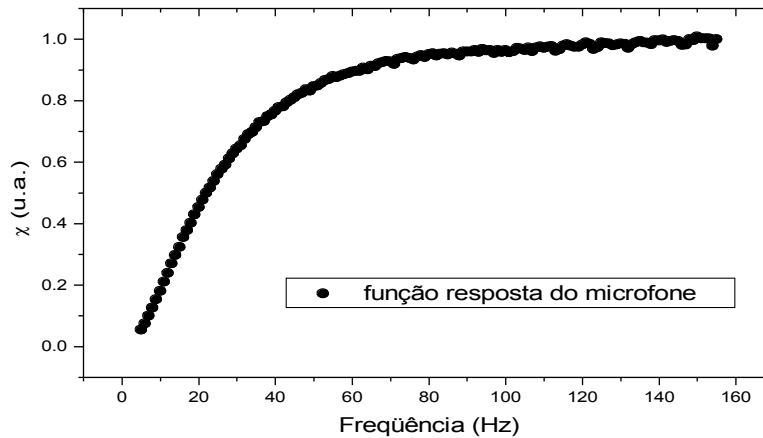


Figura V.14.: Variação da função resposta normalizada χ com a frequência de modulação.

Para obtê-la foi utilizado um feixe de HeNe de 20 mW, focalizado sobre uma lâmina de alumínio de 60 μm . A difusividade térmica do alumínio é de 0.92 cm^2/s e com essa espessura, ele deve permanecer termicamente fino até perto de 80 KHz. De acordo com a teoria do capítulo III seção 2, a função resposta χ normalizada, é obtida pelo ajuste dos dados medidos usando a dependência:

$$S_{\text{alumínio}} = \frac{K}{f^{1.5}}, \text{ onde } K \text{ é uma constante e e}$$

$$\chi = \frac{S_{\text{alumínio}}}{S_{\text{teórico}}}$$

Esta função χ é praticamente constante para frequências superiores a 70 Hz e o sistema não é mais influenciado pela resposta do microfone²⁵.

A Figura V.15 representa a amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência de modulação para algumas amostras da tabela IV.II. A linha em vermelho representa o ajuste da expressão III.5 do texto com os dados experimentais. Este tipo de comportamento foi o mesmo para as amostras restantes, e os resultados da difusividade térmica, usando esta técnica, estão na tabela V.VII. A

variação de α foi de 1.32-69.80 ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$), ocorrendo portanto alguns valores não esperados tanto para as amostras PEBD enxertado com VTS como para o Copolímero EVS.

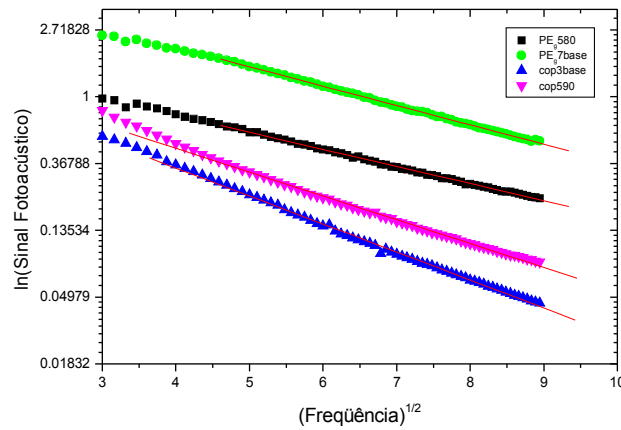


Figura V.15: ln (Amplitude do sinal fotoacústico) em função da raiz da frequência de modulação.

Os resultados não esperados, obtidos com a OPC, deve-se à forma com que as amostras foram preparadas, apresentando “estrias” semicirculares e uma planicidade ruim, não permitindo uma boa fixação do alumínio e uma maior impregnação de óleo, durante as medidas, resultando em duas camadas com interfaces não regulares e invalidando o modelo da OPC. Optamos então, por um método que não necessitasse o uso do alumínio e óleo, medindo a amostra diretamente. A lente térmica é um método de onde se obtém a difusividade térmica diretamente na amostra, sendo este valor resultante de uma medida local e não macroscópica. As medidas de difusividade térmica usando o método de LT foram executadas conforme descrito no capítulo III.3.

A Figura V.16 mostra um sinal típico de lente térmica para o copolímero EVS planejamento A₁₁, com uma potência de excitação de P=250 mW, sendo observado este tipo de comportamento em todas as amostras.

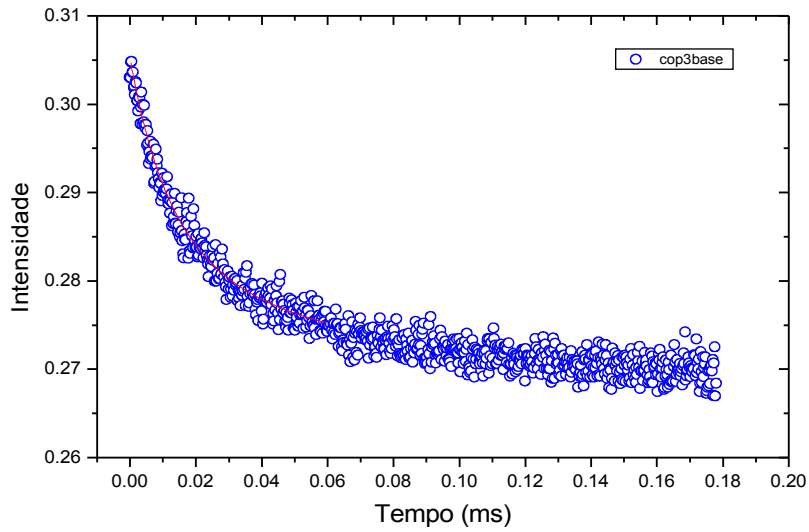


Figura V.16: Sinal característico de LT para o Copolímero EVS planejamento A_{11} em uma potência de $P = 250mW$ ($\lambda_e = 514,5nm$). A curva em vermelho indica o ajuste feito com a Eq. III.16 onde obteve-se $\theta = 0,124 \pm 0,0012$ e $t_c = (3,8 \pm 0,01)ms$.

Os dados experimentais foram ajustados com a equação III.16, obtendo-se o valor de θ e t_c . Usando a equação III.10 e o valor de w_{oe} (na tabela A.1 do apêndice A) encontramos a difusividade térmica das amostras.

A dificuldade em se observar a formação de lente térmica em amostras não homogêneas é muito grande e devido às “estrias” houve muito espalhamento de luz através da amostra, ocorrendo também alguns resultados não esperados.

Os resultados da difusividade térmica, obtidos com este método, também estão na tabela V.VII.

Tabela V.VII Difusividade térmica medida pelo método da célula aberta (OPC) e pelo método da lente térmica (LT)

Código das amostras	α -OPC ($\times 10^{-3}$ cm ² /s)	$\bar{\alpha}$ -LT ($\times 10^{-3}$ cm ² /s)
PEBD enxertado com VTS		
PE _g 3base	13.40	2.40
PE _g 5base	8.45	1.35
PE _g 7base	3.07	1.00
PE _g 370	4.32	0.20
PE _g 380	14.98	0.30
PE _g 390	6.29	1.35
PE _g 570	17.65	3.25
PE _g 580	4.13	1.15
PE _g 590	40.82	5.25
PE _g 770	7.12	3.20
PE _g 780	1.97	2.20
PE _g 790	3.96	1.60
Copolímero EVS		
Cop3base	69.80	1.40
Cop5base	23.87	1.10
Cop7base	12.39	1.10
Cop370	3.92	1.70
Cop380	1.32	2.20
Cop390	11.58	2.10
Cop570	39.82	1.10
Cop580	9.21	1.60
Cop590	23.06	1.20
Cop770	33.07	5.60
Cop780	5.68	4.03
Cop790	24.08	1.30

Os resultados obtidos na Tabela V.VII, via Lente Térmica “LT”, foram normalizados com o valor obtido para a base em cada porcentagem de catalisador e a tendência dos dados obtidos está na Figura V.17.

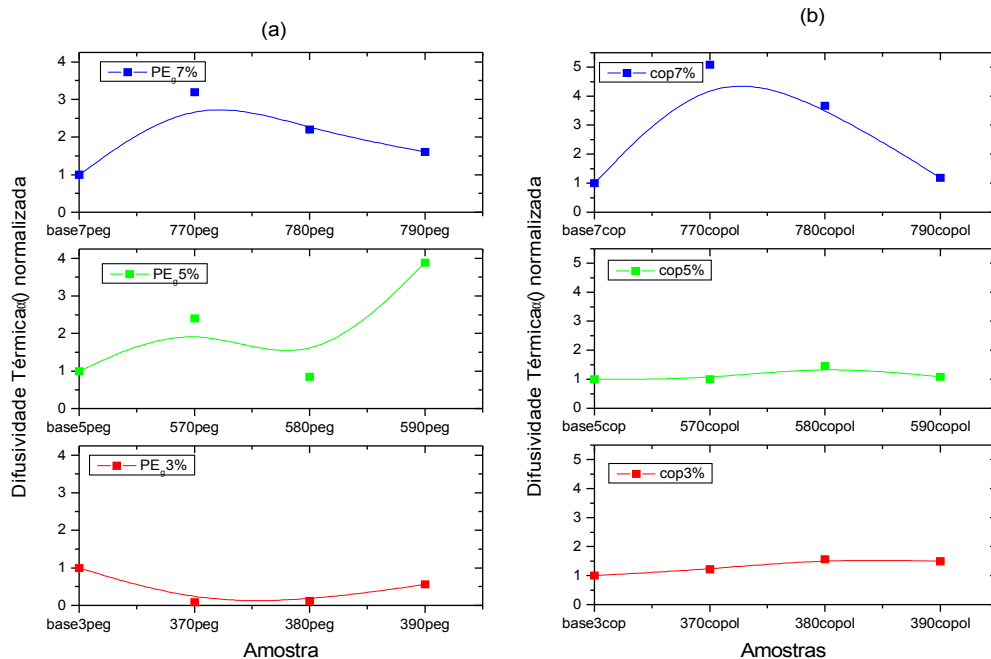


Figura V.17: Tendência das Difusividades Térmicas (α) das amostras normalizadas com o valor da base (a) PEBD enxertado com VTS (b) Copolímero EVS.

Como podemos verificar na Figura V.17(a) as amostras com 3% de catalisador apresentam uma queda da difusividade térmica com o aumento da temperatura de reticulação. Para 5% a difusividade apresenta um ponto de inflexão em 80°C, onde a difusividade térmica volta a aumentar e para 7% a difusividade diminui a partir de 70°C de reticulação. Na Figura V.17(b) verifica-se que as amostras com 3% e 5% apresentam aumento da difusividade térmica até 80°C, onde passa a diminuir e em 7% a difusividade diminui a partir de 70°C de reticulação.

A difusividade térmica em materiais poliméricos é de responsabilidade das partes cristalinas do material, ou seja, regiões amorfas diminuem esta propriedade nos materiais. Com a concentração de 3% de catalisador, as reticulações ainda são pequenas e a maior percentagem da parte amorfa age na direção de redução da difusividade térmica. Quando a percentagem de catalisador aumenta, a reticulação também aumenta e as maiores concentrações de ramificações fazem a difusividade aumentar, visto que, segundo a literatura⁵³ a adição de reticulação em polietileno aumenta a sua difusividade térmica devido à diminuição da mobilidade dos segmentos de cadeia pela diminuição da desordem a nível molecular.

Os resultados indicam que a quantidade de catalisador tem, como esperado, grande influência na velocidade de crescimento das reticulações, mas de modo mais distinto para as amostras PE_g, ao apresentado pelas amostras copolímero EVS. Como o

PE_g apresenta nas ramificações um radical CH₂ a mais que o copolímero^{42,43}, as reticulações neste caso parecem acontecer de forma mais “aleatória” e desordenada que o copolímero.

Pode-se dizer, que o material, com 7% de catalisador, apresenta uma maior difusividade térmica e conseqüente menor reticulação na faixa de 70°C a 80°C e os demais materiais com 3% e 5% necessitam de uma temperatura maior, tipicamente a 80°C, para uma melhor reticulação. Vale lembrar, que embora esses resultados pareçam conflitar com aqueles da espectroscopia, podemos dizer que a 80°C, produz-se uma reticulação mais eficiente, como pode ser visto na figura (V.17 a, curva central) para o PE_g e na figura (V.17 b) para o Copolímero EVS.

Calor específico

A Figura V.18 mostra curvas características de decaimento térmico do substrato e da amostra mais substrato. Com esta curva de decaimento de temperatura do sistema (amostra - substrato) obtêm-se os parâmetros $\Delta T_{sistema}$ e $\tau_{sistema}$. Com esses parâmetros e conhecendo a capacidade térmica do substrato determina-se o calor específico da amostra através da equação (III.26) do capítulo III.

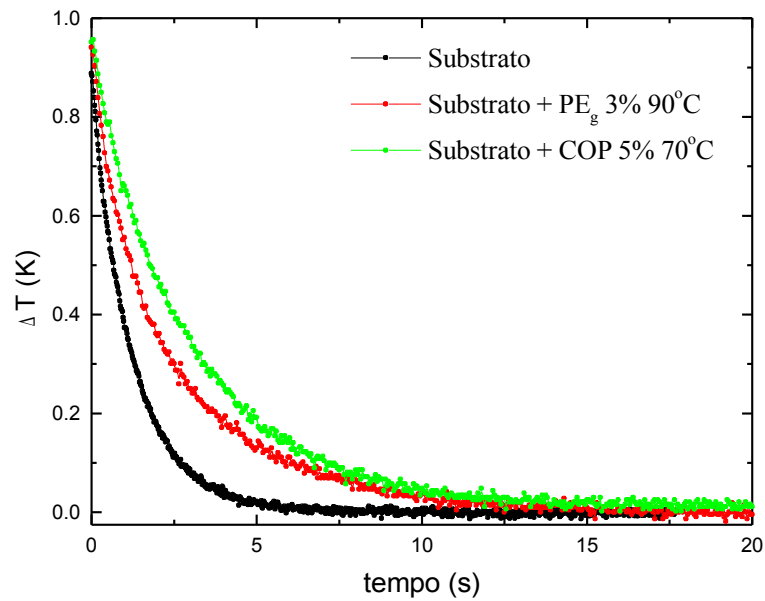


Figura V.18: Curva de decaimento para o substrato, substrato+PE_g planejamento A₄₁ e substrato+copolímero EVS planejamento A₂₂.

Na tabela V.III estão os valores do calor específico (c_p), e da densidade (ρ) para as amostras PE_g e copolímero EVS. Observa-se que a maioria das amostras apresenta um valor ρc_p na faixa de 1.6 a 2.5 (J/K.cm³), sendo este valor influenciado principalmente pelo valor do calor específico ($c_p \sim 2.32$ J/gK para o PE_g e $c_p \sim 2.69$ J/gK para o Cop.) pois a densidade ficou praticamente constante ($\rho \sim 0.79$ g/cm³ para o PE_g e $\rho \sim 0.83$ g/cm³ para o Cop.).

Aparentemente esses dados não estão muito bem correlacionados aqueles da difusividade térmica, quando comparados segundo a relação $\alpha = K / \rho c_p$. No entanto, vale salientar que a medida de difusividade via lente térmica, é uma medida local na amostra e a do calor específico, por sua vez é uma medida que envolve todo o volume da amostra. Com isso, tentaremos olhar os resultados à luz de sua tendência no que diz respeito as variáveis de temperatura e porcentagem de reticulação. Nesta visão, novamente podemos dizer que, ao menos qualitativamente, a temperatura de 80°C bem como as concentrações do catalisador em 5% e 7%, sugerem uma melhor reticulação.

Tabela V.VIII Calor específico medido pelo método de relaxação térmica e densidades das amostras PE_g e copolímero EVS:

Código das amostras	c_p (J/gK)	ρ(g/cm³)
PEBD enxertado com VTS		
PE _g 3base	2.25	0.52
PE _g 5base	2.36	0.87
PE _g 7base	2.46	0.52
PE _g 370	2.30	0.80
PE _g 380	1.83	0.84
PE _g 390	2.50	0.85
PE _g 570	2.44	0.72
PE _g 580	2.55	0.79
PE _g 590	2.55	1.20
PE _g 770	2.52	0.84
PE _g 780	2.34	0.73
PE _g 790	1.72	0.73
Copolímero EVS		
Cop3base	2.74	0.86
Cop5base	2.54	0.84
Cop7base	2.90	0.82
Cop370	2.05	0.89
Cop380	2.25	0.75
Cop390	2.25	0.67
Cop570	2.79	0.91
Cop580	2.77	0.84
Cop590	3.15	0.84
Cop770	3.09	0.86
Cop780	2.44	0.86
Cop790	3.27	0.87

Análise Química e Estrutural

Análise do conteúdo Sol/Gel

Como foi descrito no Capítulo IV, seção IV.1, uma importante análise da reticulação é feita através da extração da fase gel do polímero.

Na tabela V.IX são apresentados os resultados de conteúdo de gel para as amostras de PEBD enxertado com VTS e de copolímero EVS, os quais foram extraídos da dissertação de Mestrado de M.F. Porto⁵².

Segundo Porto⁵² a porcentagem de gel aumenta com a temperatura para todas as concentrações, sendo que a 5% de catalisador e 80 e 90°C, já se obtém uma quantidade de gel similar aos valores encontrados para 7% de catalisador. Isto indica que, no nível de 5%, a quantidade de catalisador já é suficiente para alcançar os níveis máximos de conteúdo de gel e que, deste modo, a temperatura passa, a partir de 5% de catalisador, a ter maior influência sobre o grau de reticulação.

Foi observado, ainda, que o conteúdo de gel nas amostras de polietileno enxertado é inferior ao de copolímero. Isto se deve provavelmente às diferenças no crescimento da reticulação, visto que no primeiro caso a reticulação é mais intensa na superfície, enquanto que para o copolímero é distribuída pelo material como um todo.

Tabela V.IX - Conteúdo aparente de gel para as amostras de PEBD enxertado com VTS e do Copolímero EVS.

Código das Amostras PE_g	% aparente gel	Código das Amostras Cop	% aparente gel
PE _g 370	32,7	Cop370	60,2
PE _g 380	35,8	Cop380	55,2
PE _g 390	44,7	Cop390	65,5
PE _g 570	36,9	Cop570	67,1
PE _g 580	37,5	Cop580	69,6
PE _g 590	45,6	Cop590	74,9
PE _g 770	45,2	Cop770	69,9
PE _g 780	47,2	Cop780	74,4
PE _g 790	49,3	Cop790	74,6

Análise do Percentual de Cristalinidade

Na Figura V.19 é mostrado o difratograma de raios-X de uma das amostras da série PEGD enxertado com VTS e de copolímero EVS, este comportamento foi observado em todas as amostras do planejamento, ou seja, uma região amorfa e dois picos cristalinos, sendo um dado para $2\theta \approx 21,80^\circ$, atribuído à reflexão do plano 110 e outro em $2\theta \approx 24,2^\circ$, o qual é devido à reflexão do plano 200. Na tabela V.X são mostrados os resultados de todas as amostras

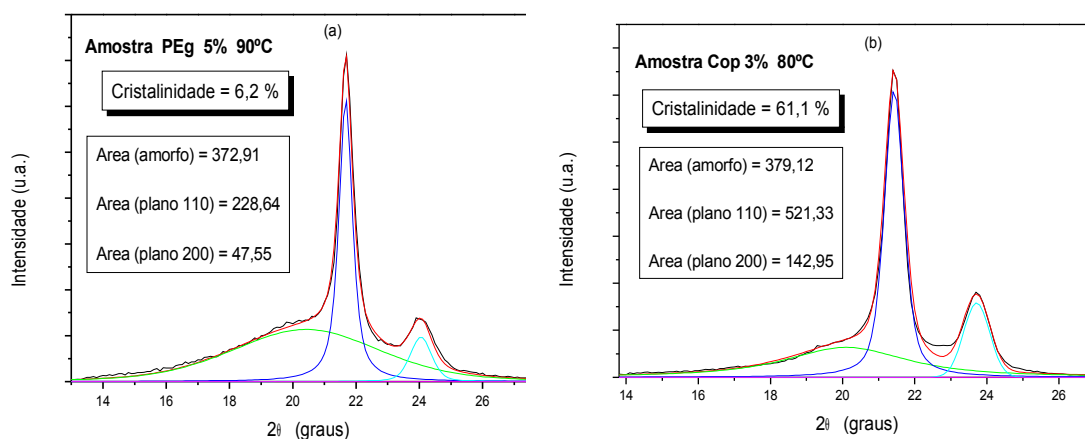


Figura V.19 – Difratograma de raios-X para uma das amostras de (a) Polietileno enxertado planejamento A_{42} e (b) Copolímero planejamento A_{31} .

As amostras apresentam grande variação na cristalinidade para as diversas condições de experimento. De um modo geral, a cristalinidade diminui com o aumento da porcentagem de catalisador e temperatura, provavelmente pelo aumento do número de ligações cruzadas.

Pode-se dizer, comparando duas amostras similares da tabela V.X, que as amostras PEG têm maior cristalinidade que as amostras Cop com planejamento A_{21} , A_{32} e A_{33} , mostrando que $\%PE_g = 2 \times \%Cop$. Por outro lado, exceções são vistas nas amostras com planejamento A_{31} , A_{42} e A_{43} , onde encontramos $\%Cop = 2 \times \%PE_g$.

Aparentemente uma melhor cristalinidade é obtida para a temperatura perto de $80^\circ C$ para o PEG, enquanto que para o Cop, a maior influência em $90^\circ C$. Mesmo assim

existe uma tendência de queda da cristalinidade com a temperatura e com a concentração com exceção a 7%, isto é Cop790, que aumenta um pouco em relação a Cop770.

Tabela V.X – Cristalinidade por Raios-X das amostras de Polietileno enxertado com VTS e Copolímero EVS

Amostras PE_g	Cristalinidade por raios-X (%)	Amostras Cop	Cristalinidade por raios-X (%)
PE _g 370	67,7	Cop370	29,4
PE _g 380	25,7	Cop380	61,1
PE _g 390	18,5	Cop390	20,3
PE _g 570	47,2	Cop570	37,5
PE _g 580	59,2	Cop580	36,5
PE _g 590	6,2	Cop590	11,9
PE _g 770	26,6	Cop770	22,8
PE _g 780	23,7	Cop780	12,2
PE _g 790	8,7	Cop790	25,5

V.2-Conclusão

Foi mostrada neste trabalho a possibilidade de se utilizar a Espectroscopia Fotoacústica, para avaliar a reticulação do Copolímero EVS e do PEBD enxertado com VTS, sondando as bandas de absorção dos “overtones” na região do Infravermelho Próximo e Médio.

A técnica permitiu determinar um ponto ótimo de reticulação do material como sendo a 80°C e 5% a 7% de catalisador, tipicamente.

Nas análises da dependência com a frequência, as bandas de absorção apresentaram decaimentos de -0.9 a -1.4, o que pode indicar amostras em regime de transição óptica e térmica, dificultando a análise das amostras fornecidas, através deste método. Uma possível verificação poderia ser feita com a repetição da série, usando amostras com a mesma espessura e com a mesma qualidade superficial.

Infelizmente as análises de separação espectral, usando MS ϕ , não puderam ser totalmente concluídas em tempo, para a inclusão nesta dissertação, porém os resultados mostram que é possível visualizar uma dada banda de absorção e segui-la, acompanhando o processo de reticulação, portanto, é uma análise promissora que poderá ser feita posteriormente.

Nos resultados das propriedades térmicas da amostra, consideraremos os dados qualitativos para o seguimento do processo, devido às características peculiares da mesma, tanto na sua textura, quanto na sua homogeneidade de espessura, o que pode ser resolvido através de repetição do procedimento fatorial. Porém, *comparando amostras similares* de PE_g com Cop, foi visto que a maioria das amostras de *copolímero* apresenta:

⇒ *maior* percentagem de fase gel \approx 67%. (indica reticulação)

⇒ *menor* cristalinidade, %PE_g = 2 x %Cop. (cristalinidade).

⇒ *maior* “pc” \approx 2.5 (Calorimetria) e *menor* α (Lente Térmica);

Através da análise química e estrutural, mostrada na seção V.1, os resultados do conteúdo de Gel mostraram que as mesmas variáveis de “ponto ótimo” são observadas para a reticulação do PEBD enxertado com VTS e do Copolímero EVS. Ele observou também, que o conteúdo de gel nas amostras PE_g (~46%) é inferior ao do copolímero

EVS (~67%), o que provavelmente se deve às características peculiares do crescimento de reticulação, visto que no primeiro caso a reticulação é mais intensa na superfície (PE_g), enquanto que para o copolímero (Cop), ela se distribui pelo material como um todo. Ainda em sua análise, através de medidas de cristalinidade por difração de raios-X, é discutido que a cristalinidade diminui com o aumento da porcentagem de catalisador e com a temperatura, tanto para o PE_g quanto para o Cop, o que pode ser interpretado, provavelmente, pelo aumento de ligações cruzadas, ocasionando distorção nos planos cristalinos da rede do polímero.

Os resultados da análise Sol/Gel, bem como aqueles do aumento de ligações cruzadas (visto por raios-X), também são percebidos pela Espectroscopia Fotoacústica. Quando comparamos os espectros fotoacústicos na região do infravermelho próximo e médio, mostrados nas Figuras V.3 e V.4, para as amostras PEBD enxertado e para o Copolímero EVS, reticuladas em 80°C, respectivamente, podemos perceber que o pico de absorção devido ao grupo -OH (“overtone”-1400 nm e combinação-1800-1920 nm), que sugerimos ser a nossa sonda indireta da reticulação, é mais intenso para o PE_g do que para o Cop, sugerindo, assim, uma melhor reticulação para o Copolímero EVS.

Finalmente, os resultados da Espectroscopia Fotoacústica foram correlacionados com aqueles obtidos pela análise química, isto é 80°C de reticulação e 5%-7% de catalisador. Eles apontam o mesmo ponto ótimo, observado pela PAS, porém, com a vantagem de se conservar a amostra integralmente, já que a análise é não destrutiva.

Apêndice A

A.1-A Distribuição de Temperatura na Amostra

O calor gerado pelo feixe de excitação na amostra, $Q(r)$, por unidade de comprimento e por unidade de tempo entre r e $r + dr$, é dado por

$$Q(r) = 2\pi AI(r)rdr \quad (\text{A.1})$$

onde A é o coeficiente de absorção da amostra (cm^{-1}).

Podemos escrever a equação da difusão de calor em um meio isotrópico^{8,30}, como

$$\rho c \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r,t)] = Q(r) \quad (\text{A.2})$$

onde c é o calor específico ($\text{Jg}^{-1}\text{k}^{-1}$) e ρ é a densidade da amostra (g/cm^3). Consideramos as condições de contorno para este modelo: $\Delta T(r,0) = 0$ e $\Delta T(\infty, t) = 0$ para $t > 0$, a solução da equação A.2 é dado na ref [31] como

$$\Delta T(r,t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (\text{A.3})$$

onde $G(r, r', t')$ é a função de Green proposta por³⁰ como

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi K t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4\alpha t'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2\alpha t'}\right) \quad (\text{A.4})$$

onde $\alpha = K / \rho c$ é a difusividade térmica da amostra (cm^2s^{-1}) e J_0 é uma função de Bessel modificada.

A.2-Propagação do Feixe de Prova

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova Gaussiano no modo TEM₀₀ incidente na amostra pode ser escrita como³²:

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left[-j \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right], \quad (\text{A.5})$$

onde P_p é a potência total do feixe de prova e R_{1p} é o raio de curvatura do feixe de prova na posição Z_1 . Ao sair da amostra o feixe de prova sofre a diferença de fase Φ devido a formação da lente térmica, e então podemos escrever a amplitude complexa para o campo elétrico que sai da amostra como:

$$U_p(r, Z_1) = B \exp\left[-j \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right] \quad (\text{A.6})$$

onde

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right) \quad (\text{A.7})$$

Podemos assumir que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é desprezível quando comparada com a potência do feixe de excitação.

Após o feixe de prova passar pela amostra e se propagar em direção ao detetor, ele pode ser tratado como um feixe difratado e pode-se utilizar a teoria de difração de Fresnel¹³. Usando coordenadas cilíndricas e considerando a amplitude complexa, o centro do feixe de prova no detetor temos³²:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = j \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp\left(-j \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2}\right) r dr \quad (\text{A.8})$$

Substituindo a equação A.6 na equação A.8 temos que:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp \left\{ -g - j \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} g + \Phi \right) \right] \right\} dg \quad (\text{A.9})$$

onde

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 \quad (\text{A.10})$$

$$C = Bj \frac{\pi \omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \quad (\text{A.11})$$

O raio do feixe de prova Gaussiano pode ser expresso por³²:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (\text{A.12})$$

e

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (\text{A.13})$$

onde

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (\text{A.14})$$

é a distância confocal do feixe de prova.

O integrando da equação (A.9) pode ser rescrito como

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V'' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V$$

(A.15)

onde $V' = \frac{Z_1}{Z_c}$. Fazendo $Z_2 \gg Z_c$, $V \approx V'$. Logo a equação (A.9) pode ser reformulada:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + jV)g] e^{-j\phi} dg$$

(A.16)

É feita então uma aproximação com o intuito de se obter uma expressão analítica, já que a integral é de difícil resolução

$$e^{-j\phi} \approx 1 - j\phi$$

(A.17)

Para $\Phi \ll 1$. Assim a integral de difração fica :

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg .$$

(A.18)

usando $m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2$, que revela o grau do modo descasado entre os feixes de

prova e de excitação na amostra. A diferença de fase do feixe de prova será então:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt' .$$

(A.19)

Substituindo a equação (IV.19) em (IV.18), integrando primeiro em g e depois

em t', o resultado final da intensidade no centro $I(t) = |U_p(Z_1 + Z_2, t)|^2$ é,

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2 \right)} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (A.20)$$

onde $I(0) = \left| \frac{C}{1 + jV} \right|^2$ é o valor de $I(t)$ quando t ou θ é zero. Se na equação (IV.20)

fizermos $m = 1$, que é o caso de um arranjo experimental com feixe simples ou com feixe duplo na configuração casada, obtêm-se a mesma equação calculada por

Sheldon¹³. Foi utilizada, para estes cálculos, a aproximação $\frac{a^4}{\lambda_p} \ll Z_2^3$, onde a é a dimensão transversa máxima do feixe de prova.

A integral de difração foi resolvida analiticamente usando a aproximação (A.17), não foi considerado termos de ordem maior na expansão.

A.3-Determinação de m e V

Para a interpretação dos resultados, após obter a curva para o transiente de lente térmica, com a finalidade de obter os parâmetros físicos envolvidos, é necessário determinar os valores de m e V , ou seja dos parâmetros geométricos da configuração experimental adotada. Em outras palavras é preciso conhecer as posições focais das lentes L_1 e L_2 , bem como seus raios no foco. A medida da cintura do feixe e o raio do mesmo podem ser determinados através de um experimento independente no qual um orifício de aproximadamente 15 μm de diâmetro é colocado na frente de um fotodetector, sobre um trilho óptico. Deste modo a intensidade do centro do feixe do laser é monitorada em diferentes posições ao longo do eixo Z . É medida a parte central do feixe laser gaussiano, TEM_{00} (modo fundamental), onde a intensidade de luz de um feixe gaussiano pode ser expressa por:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi \omega^2(Z)} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega^2(Z)}\right]$$

(A.21)

e

$$\omega^2(Z) = \omega_o^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right]$$

(A.22)

para o raio do feixe na posição Z. Nas equações anteriores, P é a potência do feixe, ω_o é o raio na cintura (Z = 0) e r é a coordenada radial.

Uma vez que o orifício tem diâmetro muito menor que o do feixe laser, garante-se passar somente o centro do feixe, permitindo assim com que o detector descreva a mudança da intensidade em função da posição ao longo do eixo Z. A potência no detector pode ser dada como:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\delta} I(r) r dr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z)} \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z)]$$

(A.23)

onde δ é o raio do orifício.

Substituindo Z por (Z - Z_o), as equações A.22 e A.23 tornam-se:

$$\omega^2(Z - Z_o) = \omega_o^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_o}{Z_c} \right)^2 \right]$$

(A.24)

e

$$P_{\text{det}}(Z - Z_o) \approx \frac{2P\delta^2}{\omega^2(Z - Z_o)} \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z - Z_o)]$$

(A.25)

Substituindo a equação A.24 em A.25 temos

$$P_{\text{det}}(Z - Z_o) \approx \frac{2P\delta^2 / \omega_o^2}{1 + [(Z - Z_o) / Z_c]^2} \quad [\delta^2 \ll \omega^2(Z - Z_o)]$$

(A.26)

onde $2P\delta^2 / \omega_o^2$ é uma constante que depende do feixe laser usado no experimento e da área de incidência no detector, Z_o é a posição da cintura do feixe, ω_o é o raio da cintura do feixe laser e Z_c é a distância confocal do laser devido a lente (colocada em Z = 0 neste caso).

A equação A-6 pode ser usada para a realização do ajuste dos dados experimentais obtidos ao longo do eixo Z. Essa equação fornece os valores de Z_0 , Z_c e $2P\delta^2 / \omega_0^2$. A distância confocal é encontrada por:

$$Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (\text{A.27})$$

onde λ é o comprimento de onda do laser, pode-se determinar ω_0 (raio do laser de excitação). Na Figura I temos o ajuste dos dados experimentais na medida da posição da cintura do feixe laser de prova.

Figura I: Perfil da intensidade no centro do feixe de excitação ao longo do eixo z.

Utilizando a equação A.27, os valores de m e V e o valor de Z_c , pode-se calcular o raio do laser na amostra. Na tabela seguinte estão relacionados exemplos dos possíveis valores dos parâmetros geométricos utilizados:

Tabela A.1 Valores dos parâmetros geométricos utilizados

Potência do laser de prova na amostra	$\cong 250 \text{ mW}$
Raio do laser de excitação	$(5.35 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ cm}$
Raio do laser de prova na amostra	$(15.29 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ cm}$
Distância confocal do laser de excitação	$(2.78 \pm 0.02) \text{ cm}$
Distância confocal do laser de prova	$(4.94 \pm 0.02) \text{ cm}$
m	8.17 ± 0.07
V	1.78 ± 0.04
Comprimento de onda do laser de excitação	514.5 nm

Referências Bibliográficas

1. Bell, A. G.; *Am. J. Sci.*, **20** (305) 1880.
2. Rayleigh, L.; *Nature*, London, **23** (274) 1881.
3. Mercadier, M. E. e Hebd, C. R. ; *Serv. Acad. Sci.*, **92** (409) 1881.
4. Preece, W. H.; *Proc. R. Soc. London*, **31** (506) 1881.
5. Parker, J. G.; *Appl. Opt.*, **12** (2974) 1973.

6. Rosencwaig A. e Gersho A.; *Science*, **190** (556) 1975.
7. Rosencwaig, A. e Gersho, A.; *J. Appl. Phys.*, **47** (64) 1976.
8. Gordon, J. P.; Leite, R. C. C.; Moore, R. S.; Porto, S. P. S. and Whinnery; *Bull. Am. Phys. Soc.*, **9**, (501) 1964.
9. Rieckhoff, K. E.; *Appl. Phys. Lett.*, **9** (87) 1966.
10. Leite, R. C. C.; Moore, R. S. e Whinnery, J. R.; *Appl. Phys. Lett.*, **5** (141) 1964.
11. Baesso, M. L.; Shen, J. e Snook, R. D.; *Chem. Phys.*, **197**:3 (255) 1992.
12. Shen, J.; Love, R. D. e Snook, R. D.; *Chem. Phys.*, **165** (385) 1992.
13. Sheldon, S. J.; Knight, L. V. and Thorne, J. M.; “Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model”, *App. Opt.*, **21** (1663) 1982.
14. Fang, H. L. and Swofford, R. L.; in “Ultra sensitive Laser Spectroscopy”, *A. Press*, Ed. New York, (175-231) 1983.
15. Berthoud, T.; Delorme, N. and Mauchien, P.; “Beam Geometry Optimization in Dual-Beam Thermal Lesing Spectrometry”, *Anal. Chem.*, **57** (1216) 1985.
16. Mura, J.; “Utilização da Técnica Piezo-piroelétrica para a Caracterização Fototérmica de Polímeros em Função da Temperatura”, tese de Mestrado apresentada no DFI-UEM-PR, 2000.
17. Whetsel, K. B.; “Near-Infrared Spectrophotometry”, *Applied Spectroscopy Reviews*, **2**:1 (1) 1968.
18. Weyer, L. G.; “Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances”, *Applied Spectroscopy Reviews*, **21**:1-2 (1) 1985. (Ref. interna Glasstone, S.; *Theoretical Chemistry. “An Introduction to Quantum Mechanics, Statistical Mechanics, and Molecular Spectra for Chemists”*, Van Nostrand, New York, (180) 1944. Cowe, I. A.; “Near Infrared Analysis –Today or Tomorrow?”, *Anal. Proc. (London)*, **20**:2 (65) 1983).
19. Ziegler, G.; Hasselman, D. P. H.; “Effect of phase composition and microstructure on the thermal of silicon nitide”, *Journal of Materials Science* , **16** (495-503) 1981.
20. Korpiun, P.; Merté, B.; Fritsch, G.; Tilgner, R.; Lüscher, E.; “Photoacoustic method for measurement of the thermal diffusivity of drawn foils”, *Colloid & Polymer Sci.*, **261**:4 (312-318) 1983.
21. Lachaine, A.; Poulet, P.; “Photoacoustic measurement of thermal properties of a thin polyester film”, *Appl. Phys. Lett.*, **45**:9 (953-954) 1984.

22. Olenka, L.; “Caracterização do Polietileno Tereftalato Tingido usando a Espectroscopia Fotoacústica: Monitoramento do Processo e Propriedades Térmicas”, dissertação de Mestrado, apresentada no DFI-UEM-PR, 1999.
23. Pessoa Jr; O.; “Aplicações de medidas de fase do efeito fotoacústico”, dissertação de Mestrado, apresentada no IFGW-UNICAMP, 1985.
24. Lima, G. A. R.; Baesso, M. L.; Arguello, Z.; Silva, E. C.; Vargas, H. e Miranda, L. C. M.; “Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy Application to Metallic-ion-doped glasses”, *Phys. Rev. B*, **36**:18 (9812) 1987.
25. da Silva, M.D.; Bandeira, I. N. e Miranda, L. C. M.; *J. Phys. E.: Sci. Instrume.*, **20** (1476) 1987.
26. Perondi, L. F.; Miranda, L. C. M.; “Minimal-volume photoacoustic cell measurement thermal diffusivity: effect of thermoelastic sample bending”, *J. Appl. Phys.*, **62**:7 (2955) 1987.
27. Giese, K.; Nicolaus, A.; Sennhenn, B. e Kolmel, K.; *Can. J. Phys.*, **64** (1139) 1986.
28. Pereira, A. C.; Neto, G. O.; Vargas, H.; Cella, N.; Miranda, L. C. M., *Rev. Sci. Instrum.*, **65** (1512) 1994.
29. Shen, J.; and Snook, D. Richard; “A radial finite model of thermal lens spectrometry and the influence of sample radius upon the validity of the radial infinite model”, *J. Appl. Phys.*, **73** (5286) 1993.
30. Carslaw, H. S.; and Jaeger, J.; “Conduction of heat in solids, 2^aed. Oxford: Ed. Clarendon Press, 1959.
31. Gordon, J. P.; Leite, R. C. C.; Moore, R. S.; Porto, S. P. S.; and Whinnery; Bull., “Long-Transient Effects in Laser with Inserted Liquid Samples”, *J. App. Phys.*, **36** (3) 1965.
32. Sigman, A. E.; “An introduction to laser and maser”. *New York*, 1971.
33. Fontes, A. da S.; “Efeito de Lente Térmica Produzida por Laser para a Avaliação das Propriedades Ópticas e Térmicas e da Presença de Adulterantes na Bebida do Café”, tese de Mestrado, apresentada no DFI-UEM, 2000.
34. Prod’homme, L.; “A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses”, *Phys. Chem. Glasses*, **1** (119) 1960.
35. Sparks, M.; “Optical Distortion by Heated Windows in High-Power Laser Systems”, *J. Appl. Phys.*, **42** (5029) 1971.

36. Bachmann, R.; Disalvo, F. J.; Geballe, T. H.; Greene, R. L.; Howard, R. E.; Thomas, H. U.; Kirsh, H. C.; Lee, K. N.; Schwall, R. E. and Zubeck, R. B.; *Rev. Sci. Instrum.*, **50**:3 (292) 1979.
37. Azechi, L.S.; da Costa, R. F.; Medina, A. N. e Gandra, F.C.G.; “Projeto de um calorímetro utilizando o método de relaxação térmica”, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, **10** (2) 1995.
38. Wong, W. K. and Varrall, D. C.; “Role of molecular structure on the silane cross linking of polyethylene”, *Polymer*, **35** (5447) 1994.
39. de Campos Filho, M. P.; “A Estrutura dos Materiais” 2ª edição Editora da UNICAMP, (91-103), 1991.
40. Ganzarolli, M. de O.; Pessoa Jr., O; Vargas, H. e Galembeck, F.; “Low-Density Polyethylene Depth Profile Analysis by Photoacoustic Spectroscopy”, *Journal of Applied Polymer Science*, **35** (1791) 1988.
41. Markis, M.; Tzur, A.; Vaxman, A.; *Polym. Eng. Sci.*, **25** (13) 1985.
42. Romeiro, A., traduzido do original de autoria de Eagles D.C., *Polyethylene World Congress, Zurich*, 1992.
43. Elias, H.G., em *Macromolecules 1 Structure and Properties*, second edition, *Plenum Press*, New York, 1983.
44. Kumar Sen, A; Mukherjee, B.; Bhattacharyya, A. S.; De, P. P.; Bhowmick, A. K.; *Journal of Applied Polymer Science*, **44** (1153) 1992.
45. Hjertberg, T.; Palmlof, M.; Sultan, B. A.; *Journal of Applied Polymer Science*, **42** (1185) 1991.
46. Palmlof, M.; Hjertberg, T.; Sultan, B. A.; *Journal of Applied Polymer Science*, **42** (1193) 1991.
47. Sem, A. K.; Mukherjee, B.; Bhattacharyya, A. S.; De P. P., Bhowmick A. K., *Journal of Thermal Analysis*, **39** (887) 1993.
48. Muller, A. J.; Hernandez, Z. H.; Arnal, M. L.; Sánchez, J. J.; *Polymer Bulletin*, **39** (465) 1997.
49. Wong, W. K.; Varrall, D. C.; *Polymer*, **35** (5447) 1994.
50. Hosier, I. L.; Vaughan, A. S.; Swingler, S. G.; *Journal of Materials Science*, **32** (4523) 1997.
51. Grzybowski, S.; Zubielik, P.; Kuffel, E.; *IEEE Transactions on Power Delivery*, **4**:3 (1507) 1989.

52. Porto, M. F.; “Caracterização Físico-Química de Polietileno Reticulado (XLPE) e de Copolímero Reticulado (EVS)”, monografia de qualificação ao Mestrado, apresentada no DQI-UEM, 2000.
53. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology-plastics, resins, rubbers, fibers.* New York etc. Interscience, **13** (778-786) 1964-72.