

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Laudileni Olenka

Caracterização do polietileno tereftalato tingido usando espectroscopia fotoacústica: monitoramento do processo e propriedades térmicas

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

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

Maringá, março de 1999.

ÍNDICE

APRESENTAÇÃO	1
CAPÍTULO I	4
INTRODUÇÃO	4
I.1 HISTÓRICO	4
I.2 MECANISMOS DE GERAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO	5
I.3 CÉLULA CONVENCIONAL DE ROSENCWAIG-GERSHO	9
CAPÍTULO II	11
TEORIA GERAL DO EFEITO FOTOACÚSTICO	11
II.1 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DA DIFUSÃO DE CALOR.....	11
II.2 PRODUÇÃO DE CALOR NA AMOSTRA.....	14
II.3 SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO.....	16
II.4 PRODUÇÃO DO SINAL ACÚSTICO.....	20
II.5 CASOS ESPECIAIS.....	24
CAPÍTULO III	26
MÉTODOS DE ANÁLISE FOTOACÚSTICA	26
III.1 SINAL E FASE.....	26
III.2 MÉTODO SEPARAÇÃO DE ESPECTROS NA FASE ($MS\phi$).....	27
III.3 ANÁLISE DO PERFIL DE PROFUNDIDADE.....	30
III.4 CÉLULA ABERTA: DEPENDÊNCIA DO SINAL TRASEIRO.....	34
III.5 ESTRATÉGIA GERAL DOS MÉTODOS.....	36
CAPÍTULO IV	39
MATERIAIS POLIMÉRICOS E METODOLOGIA DA IMPREGNAÇÃO	39
IV.1 POLÍMEROS.....	39
IV.2 O POLIETILENO TEREFALATO (PET).....	40
IV.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TINGIMENTO.....	41
IV.4 PROCEDIMENTO PARA IMPREGNAÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS.....	43
CAPÍTULO V	46
MONTAGENS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
V.1 ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO.....	46
V.2 MONTAGEM PARA MEDIDAS DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA.....	48
V.3 MONTAGEM PARA DETERMINAR O PERFIL DE PROFUNDIDADE.....	49
V.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AS MEDIDAS FOTOACÚSTICAS.....	50
CAPÍTULO VI	53
RESULTADOS DAS MEDIDAS	53
VI.1 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA.....	53
VI.2 DIFUSIVIDADE TÉRMICA.....	63
VI.3 PERFIL DE PROFUNDIDADE.....	71
CAPÍTULO VII	81
CONCLUSÕES	81
VII. 1 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	81
APÊNDICE A	82
CÓPIA DOS TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS	82
REFERÊNCIAS	83

APRESENTAÇÃO

O objetivo deste trabalho é a utilização de alguns métodos fotoacústicos para o estudo de polímeros modificados quimicamente. Em particular, esta tese está centrada em dois temas: estudo espectroscópico do Polietileno Tereftalato (PET) e influência do tingimento nas suas propriedades térmicas, usando o monitoramento do processo de tingimento. Com isso, pretendeu-se subsidiar os químicos para que um ponto ótimo fosse obtido no planejamento das amostras. Como variáveis de temperatura, tempo e concentrações estavam envolvidas, a espectroscopia fotoacústica foi usada como ferramenta espectroscópica e as amostras do PET tingidas foram analisadas. O processo de tingimento do PET visa, principalmente aprimorar o processo industrial para o tingimento de fibras têxteis.

Procurou-se dividir os estudos e seus resultados em quatro partes para facilitar a leitura e entendimento do trabalho: monitoramento das variáveis ópticas pelo tingimento, estudo das propriedades térmicas, estudo do perfil de profundidade do corante no PET e a difusividade térmica efetiva.

Para chegar aos resultados, primeiramente fez-se uma incursão pela teoria fotoacústica e metodologia experimental, tanto para o preparo de amostras, quanto para as medidas propriamente ditas.

Assim, no capítulo I é apresentado um breve histórico sobre a PAS, explicando o efeito fotoacústico, os mecanismos que o geram e a célula fotoacústica utilizada na definição geral do modelo de Rosencwaig e Gersho (modelo RG).

A teoria geral do efeito fotoacústico é apresentada no capítulo II, onde é feita a dedução da equação de difusão de calor do modelo RG, e é encontrada a solução para esta equação, determinando-se assim a expressão para o sinal fotoacústico.

Os métodos de análise fotoacústica “MS ϕ Separação de Espectros na Fase” e “OPC Célula aberta” são discutidos no capítulo III. Estes métodos foram pioneiramente desenvolvidos no Brasil por Vargas e Miranda a partir de 1976 e constituíram temas das várias teses citadas no final deste trabalho.

No capítulo IV são dadas algumas informações sobre o material estudado e também como o material foi preparado, assim como os critérios e variáveis utilizadas para a preparação das amostras. Em geral, procedimentos sobre a modificação do PET e seu tingimento.

Depois de modificadas e tingidas as amostras foram, então, preparadas para serem submetidas às medidas fotoacústicas, isto está descrito no capítulo V, assim como a montagem experimental para cada determinada medida.

Os resultados obtidos com estes experimentos estão no capítulo VI. Nele é apresentado como resultados, os valores otimizados para as variáveis de preparo e ainda, um estudo das propriedades térmicas com relação a essas variáveis. Neste capítulo fica evidente que a técnica fotoacústica é muito eficiente no monitoramento de processos e sensível a mudanças que os materiais sofrem quando submetidos a eles.

E finalmente, o capítulo VII traz uma síntese dos resultados e das conclusões obtidas com o estudo do PET tingido e ainda perspectivas para novas medidas fotoacústicas que poderão ser realizadas em fibras têxteis, não só com o corante disperso Samaron, mas também com outros corantes dispersos.

No decorrer do desenvolvimento desta tese os resultados que foram sendo publicados e apresentados são:

Santos, W. L. F., Porto, M. F., Souza, V. R., Muniz, E. C., Bento A.C., Baesso, M. L., Olenka, L., Rubira A. F.; *Utilização de filmes modificados com N,N dimetil acrilamida na incorporação do corante Samaron HGS*, XXXVIII Congresso Brasileiro de Química 21 a 24 de setembro de 1998, São Luiz – Maranhão.

Resumos:

Santos, W. L. F., Porto, M. F., Souza, V. R., Muniz, E. C., Bento A.C., Baesso, M. L., Olenka, L., Rubira, A. F ; *Utilization fo N,n dymethyl acrylamide modified pet films in the incorporation os samaron HGS Dye*, VI Simpósio Latino Americano de Polímeros, V Congresso Ibero-americano de Polímeros, IV Simpósio Chileno de Química de Polímeros, paper O–III–11, 25-28/ out/ 1998, Viña del Mar, Santiago – Chile, pg 91.

Olenka, L., Bento A.C., Baesso, M. L., Rubira, A. F, Santos, W. L. F., Neto A. M., Miranda, L. C. M.; *Estudo do perfil de profundidade do corante Azul de Samaron em polietileno tereftalato (PET) modificado*, 6ª Reunião Especial da SBPC resumo A.30-009 28 a 31/ outubro/ 1998, Universidade Estadual de Maringá, Maringá– Pr, pg276.

Olenka, L., da Silva E. N., Bento A.C., Baesso, M. L., Rubira, A. F, Santos, W. L. F., Neto A. M.; *Avaliação da correlação entre as propriedades térmicas e metodologia de impregnação do polietileno tereftalato (PET) através da técnica fotoacústica*, 6ª Reunião Especial da SBPC resumo A.30-010, 28 a 31/ outubro/ 1998, Universidade Estadual de Maringá, Maringá – Pr, pg277.

Artigo completo:

Santos, W. L. F., Porto, M. F., Souza, V. R., Muniz, E. C., Bento A.C., Baesso, M. L., Olenka, L., Rubira, A. F ; *Utilização de filmes de PET modificados com N,N dimetil acrilamida na incorporação do corante Samaron HGS*, VI SEMEL-Seminário de Materiais no Setor Elétrico, 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, anais do 13º CBECIMAT, 06 a 09 de dezembro de 1998, Curitiba – Pr, vol. 2, pg. 4123-4128,

Em preparação:

Olenka, L., Bento A.C., Baesso, M. L., Rubira, A. F, Santos, W. L. F.; *Dyeing monitoring of modified PET films by means of photoacoustic spectroscopy*, Textile Research Journal, 1999.

Olenka, L., Bento A.C., Baesso, M. L., Rubira, A. F, Santos, W. L. F., Neto, A. M., Miranda, L. C. M.; *Thermal diffusivity evaluation of modified PET films by open photoacoustic cell*, Journal of applied physics, 1999.

Olenka, L., Bento A. C., Baesso, M. L., Rubira, A. F, Santos W. L. F., Neto, A. M., Miranda, L. C. M.; *Depth profiling analysis of dyeing process from effective thermal diffusivity measurements*, Journal of Applied Physics, 1999.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO

Em 1880 Alexandre Graham Bell percebeu acidentalmente o efeito fotoacústico. O detetor usado nos experimentos feitos por Bell era o próprio ouvido, isto tornava difícil a obtenção de resultados quantitativos. Mais tarde, com o desenvolvimento do microfone o efeito voltou a despertar interesse.[1]

O efeito fotoacústico se verifica quando uma luz modulada incide numa amostra dentro de uma célula fechada a qual contém um gás (geralmente ar). Esta radiação, ao ser absorvida pela amostra, gera uma excitação nos seu níveis internos de energia que, ao decaírem de forma não radiativa, causam um aquecimento periódico local. Através de algum mecanismo particular, ou mesmo da combinação de vários mecanismos, o aquecimento periódico da amostra gera uma onda de pressão no gás em contato com ela e essa onda de pressão será detectada através de um microfone acoplado à câmara, o que resultará no sinal fotoacústico observado.[2]

A Técnica Fotoacústica estuda a interação de uma radiação modulada, de comprimento de onda conhecido, com a matéria através do efeito fotoacústico. A técnica fotoacústica se caracteriza pela obtenção de espectros de absorção óptica através de um sinal acústico.[3,4]

. Hoje em dia não só a Espectroscopia Fotoacústica (PAS), mas outros métodos derivados dela têm sido desenvolvidos.[5-7] Por exemplo: o *efeito miragem*, que consiste na deflexão do raio de um laser de prova, que incide razante sobre uma superfície aquecida por um outro laser modulado o qual induz uma mudança no índice de refração devido o aquecimento do meio [8]. No *efeito de lente térmica*: um feixe energético de laser de perfil gaussiano incide em um meio fracamente absorvedor, essa energia ao ser absorvida, produz um aquecimento na região iluminada, e como a intensidade é maior em seu centro, uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo uma variação do índice de refração, em função do aquecimento. Isto provoca uma variação do caminho óptico percorrido pelo laser, fazendo com que a região iluminada se comporte como uma lente. O efeito é detectado pela mudança da intensidade do feixe do laser de prova, através de um fotodiodo. Essa mudança depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado. Todos têm em comum o aquecimento da amostra por uma fonte de luz, sendo a detecção diferenciada para cada um. Em geral, são usados fotodiodos, cerâmicas piezoelétricas ou microfones como sensores do calor gerado, sendo cada um adaptado de modo direto ou indireto para detecção.[9]

Essas técnicas permitem o estudo de *propriedades ópticas* como coeficiente de absorção óptica, comprimento de absorção óptica entre outros, e *propriedades térmicas* como condutividade térmica, calor específico, difusividade térmica, etc.

1.2 MECANISMOS DE GERAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO

Absorção óptica

Nem sempre um feixe de luz é totalmente absorvido na superfície do material. A luz incidente penetra no material e é absorvida gradativamente pelas moléculas, o que provoca uma perda de intensidade do feixe, o qual irá diminuir exponencialmente. A distância da penetração do feixe de luz no material, até onde sua intensidade reduz-se a $1/e$, caracteriza a *absorção óptica*. O parâmetro que mede essa absorção é chamado *comprimento de absorção óptica* l_{β} e especifica o caráter óptico do material, conforme mostra a figura I.1.

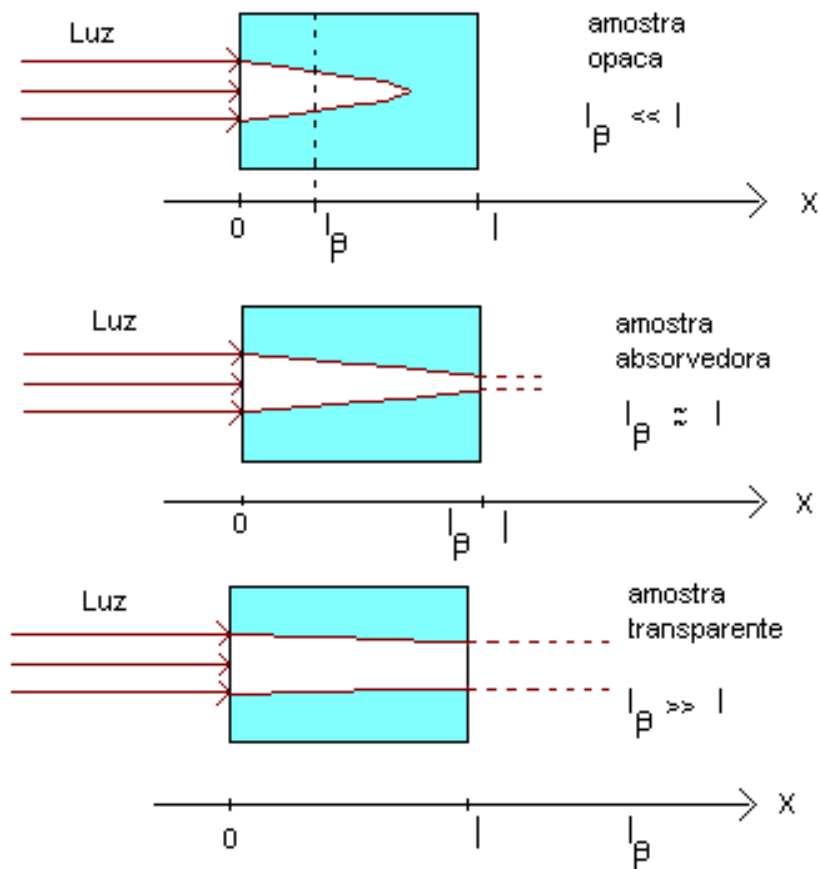


Fig.I.1 Absorção óptica. A absorção da amostra é determinada pela distância l_β que a radiação luminosa penetra na amostra.

Microscopicamente, quando a onda eletromagnética interage com uma molécula, ela excita um estado eletrônico (no caso da luz visível ou ultravioleta) ou vibracional (no infravermelho). Quando o elétron é excitado, ele retorna rapidamente ao estado fundamental (em tempos menores que 10^{-8} segundos), e a não ser que um novo fóton seja emitido (luminescência) ou uma radiação fotoquímica estimulada, a energia é transferida para os estados vibracionais da molécula. Isso corresponde a um aumento da temperatura em um ponto da amostra.

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

Os diferentes mecanismos através dos quais os pulsos de calor produzidos na amostra geram ondas acústicas no gás são basicamente três:

Difusão térmica:

O calor periódico local produzido na amostra pela incidência de uma radiação modulada, se difunde através do material gerando uma onda térmica que se propaga até atingir a interface amostra-gás (fig.I.2 (a)) [2]. Haverá então, o aquecimento de uma fina camada de gás em contato com a amostra, que passará a se expandir e a se contrair periodicamente gerando uma onda de pressão no interior de uma câmara fechada. A variação de pressão será detectada por um microfone acoplado ao sistema, que resultará no sinal fotoacústico.

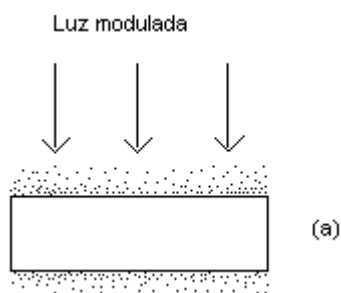


Fig.I.2 (a) Difusão térmica

Expansão térmica:

Neste tipo de mecanismo, o aquecimento causado pela incidência de luz modulada faz com que a própria amostra inicie um processo de contração e expansão

periódico, funcionando então como um pistão vibratório, o que dá origem à onda acústica no gás (fig. I.2 (b)).

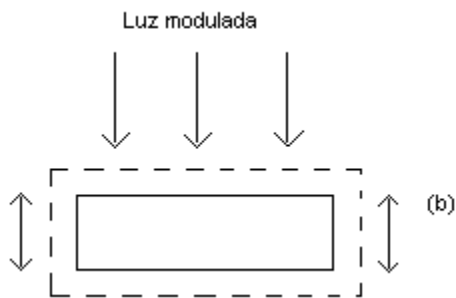


Fig.I.2 (b) *Expansão térmica*

Flexão termoelástica:

Este tipo de mecanismo está presente em amostras cuja absorção de radiação modulada gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano. Sendo maior a absorção de radiação na superfície, uma vez que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração no material. Haverá, então, um gradiente de temperatura que fará com que planos situados em profundidades diferentes, sofram diferentes dilatações térmicas. Estando as bordas da amostra fixas, sua superfície irá flexionar periodicamente, gerando uma onda de pressão no gás. (fig.I.2 (c)).

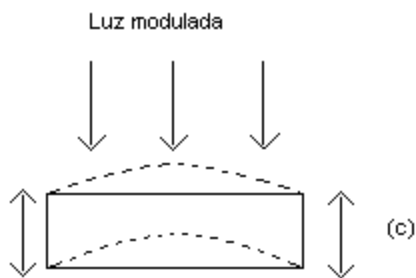


Fig. I.2 (c) *Flexão termoelástica*

I.3 CÉLULA CONVENCIONAL DE ROSENCWAIG-GERSHO

Pistão acústico

Foi visto até aqui como a luz modulada é absorvida pela amostra, e a maneira como o calor gerado se difunde até sua superfície, a qual fica em contato com o gás. (Fig. I.3). Este calor é então conduzido para o gás de maneira periódica, e praticamente sem perdas. No gás, a difusão é rápida, mas a oscilação térmica é atenuada dentro de uma distância em geral menor do que 1mm. Essa camada fronteiriça do gás se expande e se contrai periodicamente com o calor, e essa oscilação de volume funciona como um pistão vibratório de gás, que gera a onda de pressão (som) transmitida até o microfone.

A intensidade do sinal fotoacústico decresce com o aumento da frequência de modulação, o que dificulta a espectroscopia em altas frequências. No entanto, existe uma frequência típica em que ocorre uma ressonância do som dentro do volume total do gás contido na célula. Trabalhar na frequência em que ocorre essa ressonância de Helmholtz pode amplificar muito a intensidade do sinal fotoacústico.

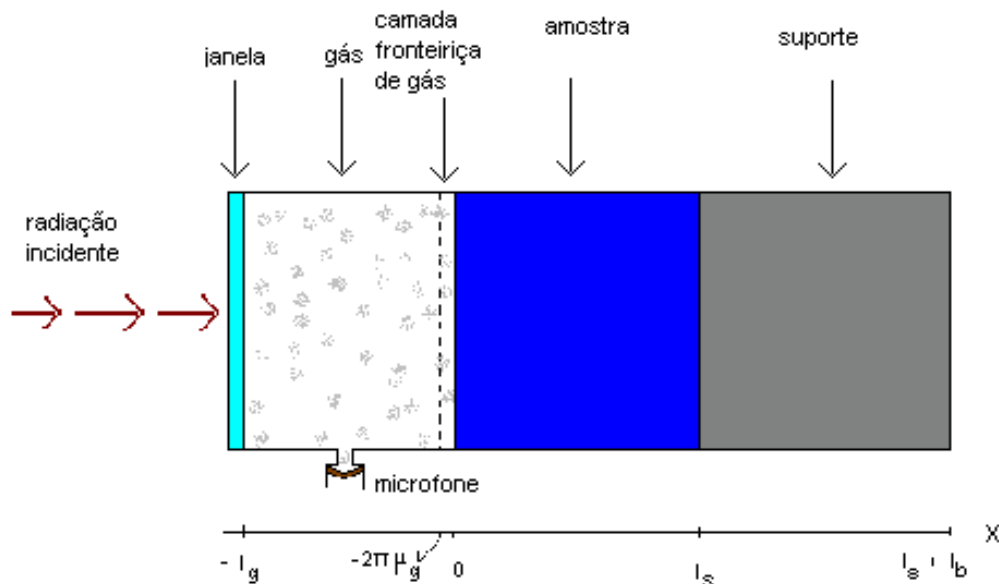


Fig. I. 3 Esquema de uma célula fotoacústica convencional

Parâmetros Utilizados

O modelo de difusão RG [2] utiliza a célula fotoacústica esquematizada na Fig. I.3, onde a amostra é fixada sobre um suporte, assume-se que ele não absorve luz, assim como o gás, no qual a amostra está em contato. E a partir daí, define-se os parâmetros:

Parâmetro	Denominação	Unidade
l_s	espessura da amostra	<i>cm</i>
$l_s + l_b$	espessura do suporte	<i>cm</i>
l_g	espessura do gás	<i>cm</i>
k_i	condutividade térmica	<i>cal / s.cm°C</i>
ρ_i	densidade de massa	<i>g / cm³</i>
c_i	capacidade calorífica	<i>cal / g°C</i>
$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$	difusividade térmica	<i>cm² / s</i>
$a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$	coeficiente de difusão térmica	<i>cm⁻¹</i>
$\mu_i = 1 / a_i$	comprimento de difusão térmica	<i>cm</i>
$\sigma_i = (1 + j)a_i$	coeficiente complexo de difusão térmica	<i>cm⁻¹</i>
β	coeficiente absorção óptica	<i>cm⁻¹</i>
$l_\beta = 1 / \beta$	comprimento absorção óptica	<i>cm</i>

Tabela I.1 Parâmetros utilizados

Onde os índices i são indicados para:

s = amostra, b = suporte e g = gás.

CAPÍTULO II

TEORIA GERAL DO EFEITO FOTOACÚSTICO

II.1 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DA DIFUSÃO DE CALOR

Condução Térmica unidimensional

A luz absorvida por um material homogêneo e isotrópico é convertida, em parte ou toda em calor, por processos de decaimento não radiativo dentro do sólido.

A equação diferencial da temperatura pode ser obtida considerando um fluxo de calor (ϕ) que atravessa um elemento de volume $dV = sdx$ (fig. II.1), onde ϕ é a quantidade de calor que atravessa uma superfície perpendicular ao fluxo por unidade de tempo.

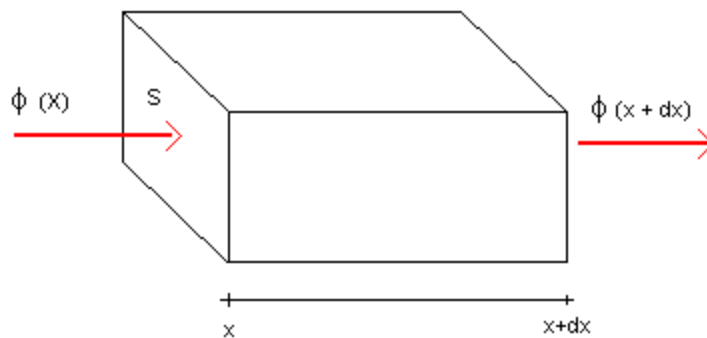


Fig. II.1: Fluxo de calor sobre um elemento de volume dV .

A quantidade de calor armazenada em dV por unidade de tempo ($d\phi$), devido ao fluxo será:

$$d\phi = \{\phi(x) - \phi(x + dx)\}s \quad (\text{II.1})$$

$$d\phi = -\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)sdx \quad (\text{II.2})$$

onde: ϕ está relacionado com a temperatura pela lei de Fourier:

$$\phi = -k\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) \quad (\text{II.3})$$

onde: k é uma constante positiva chamada condutividade térmica, e se define a partir da hipótese de Fourier, confirmada pela experiência, segundo a qual o fluxo de calor ϕ é proporcional ao gradiente da temperatura.

$$[k] = [\text{energia}] / [\text{tempo} \times \text{distância} \times \text{temperatura}]$$

O sinal negativo da equação (II.3) aparece porque o fluxo de calor se dá em sentido contrário ao gradiente de temperatura, indo da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa.

Substituindo (II.3) em (II.2), obtemos:

$$d\phi = k\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right]sdx \quad (\text{II.4})$$

Devido ao gradiente de temperatura, o elemento de volume dV sofre uma variação temporal na quantidade de calor nele depositada, a variação $\frac{\partial Q}{\partial t}$ da quantidade de calor é dada pelo fluxo que entra ou sai do volume somado à taxa de geração de calor por unidade de tempo.

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} = \oint_{\text{inf luxa}} k \frac{\partial}{\partial x} T(r,t) ds + \int_{\text{fonte}} F(r,t) dV \quad (\text{II.5})$$

A quantidade de calor $\frac{\partial Q}{\partial t}$ elevará a temperatura neste volume.

Pela calorimetria esta variação temporal é da forma:

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} = \int \rho c T(r,t) dV \quad (\text{II.6})$$

onde: $c \equiv$ calor específico

$\rho \equiv$ densidade

$T \equiv$ temperatura

Admitindo-se que dV seja suficientemente pequeno, para que todo o volume esteja sob a mesma temperatura T , iguala-se (II.5) e (II.6):

$$\int_{\text{sup}} k \frac{\partial T(r,t)}{\partial x} ds + \int_{\text{vol}} F(r,t) dV = \int_{\text{vol}} \rho c T(r,t) dV \quad (\text{II.7})$$

Temos que o teorema da divergência 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.

$$\oint_{\text{sup}} \vec{D} \cdot \vec{ds} = \int_{\text{vol}} (\nabla \cdot \vec{D}) dV$$

onde o campo vetorial \vec{D} é: $k \frac{\partial}{\partial x} T(r,t)$

A integral da componente normal de qualquer campo vetorial sobre uma superfície fechada é igual a integral da divergência desse campo através do volume envolvido pela superfície fechada.

Aplicando o teorema da divergência no primeiro membro do lado esquerdo da equação. (II.7), obtemos:

$$\int_{\text{vol.}} k \frac{\partial^2 T(r,t)}{\partial x^2} dV + \int_{\text{vol.}} F(r,t) dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\text{vol}} \rho c T(r,t) dV \quad (\text{II.8})$$

Logo:

$$\frac{\partial^2 T(r,t)}{\partial x^2} - \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} + \frac{F(r,t)}{k} = 0 \quad (\text{II.9})$$

onde: $\frac{\rho c}{k} = \frac{1}{\alpha}$

$\alpha \equiv$ difusividade térmica

$$\frac{F}{k}(r,t) = f(r,t) \equiv \text{densidade de calor gerado no elemento } dv. \quad (\text{II.10})$$

Obtemos para o caso unidimensional:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0 \quad (\text{II.11})$$

onde a equação (II.11) é chamada de equação de difusão térmica.

II.2 PRODUÇÃO DE CALOR NA AMOSTRA

Em geral, assumimos uma fonte de luz monocromática com comprimento de onda λ incidindo num sólido com intensidade:

$$I(t) = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (\text{II.12})$$

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

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

$$I(x,t) = I(t) e^{-\beta x} \quad (x \geq 0) \quad (\text{II.13})$$

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

Substituindo (II.12) em (II.13), temos:

$$I(x,t) = \frac{1}{2} I_0 e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) \quad (II.14)$$

Sendo a densidade de energia absorvida dada por:

$$s(x,t) = -\frac{dI(x,t)}{dx} \quad (II.15)$$

Substituindo (II.14) em (II.15): e derivando, temos:

$$s(x,t) = \frac{1}{2} \beta I_0 e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) \quad (II.16)$$

Da equação (II.10):

$$f(x,t) = \frac{\beta}{2k} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) \quad (II.17)$$

Substituindo (II.17) na equação (II.11), temos:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + \frac{\beta}{2k} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) = 0 \quad (II.18)$$

onde: T é a temperatura

η é a eficiência na qual a luz absorvida para um comprimento de onda λ é convertido em calor por processo de desexcitação não radiativa.

II.3 SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO

Distribuição de Temperatura na Célula

Rosencwaig e Gersho desenvolveram um modelo (RG) unidimensional para explicar o efeito fotoacústico em sólidos, [2] baseado na condução de calor da amostra para o gás. O modelo RG se utiliza do esquema da figura I.3 que consiste numa célula fotoacústica cilíndrica. A luz modulada a uma frequência angular $\omega = 2\pi f$ e comprimento de onda λ , incide na amostra de espessura l_s passando pela câmara de gás de espessura l_g , e atrás da amostra o suporte de espessura l_b . A câmara de gás é fechada por uma janela de quartzo (transparente à radiação incidente) e acoplado a esta câmara existe um microfone que detecta variações de pressão no gás.

A expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica é consequentemente, a expressão para o sinal fotoacústico, no modelo RG. Isto decorre da aplicação da equação de difusão térmica ao meio analisado, para uma dada fonte de calor.

Neste modelo, o sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio é escrito na forma:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + \frac{\beta}{2k} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) = 0 \quad (\text{II.19})$$

$$0 \leq x \leq l_s \quad (\text{amostra})$$

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.20})$$

$$-l_g \leq x \leq 0 \quad (\text{gás})$$

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.21})$$

$$l_s \leq x \leq l_s + l_b \quad (\text{suporte})$$

Nas equações (II.20) e (II.21) não aparece o termo $f(x,t)$, porque o modelo RG considera que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte, não havendo, então, geração de calor nesses meios.

No caso que está sendo considerado, somente a parte real das soluções é de nosso interesse, e representa a temperatura na célula relativa à temperatura ambiente como uma função da posição e do tempo.

A absorção de luz e a flutuação térmica tem uma dependência temporal de acordo com a parte real de $e^{j\omega t}$.

Substituindo em (II.19), $(1 + \cos \omega t)$ por $e^{j\omega t}$, temos como solução para (II.19), (II.20) e (II.21):

$$T_s(x,t) = \left\{ Ue^{\sigma_s x} + Ve^{-\sigma_s x} - Ee^{\beta x} \right\} e^{j\omega t} \quad (\text{II.22})$$

$$T_g(x,t) = T_s(0)e^{-\sigma_g x} e^{j\omega t} \quad (\text{II.23})$$

$$T_b(x,t) = Be^{[\sigma_s(l_s-x)]} e^{j\omega t} \quad (\text{II.24})$$

onde: $\sigma_i^2 = \frac{j\omega}{\alpha_i} \quad (\text{II.25}) \quad \text{e} \quad \sigma_i = (1+j)a_i \quad (\text{II.26})$

é o coeficiente complexo de difusão térmica.

$$E = \frac{\beta}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} I_0 \eta \quad (\text{II.27})$$

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

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

O decaimento exponencial da equação (II.23) indica que as flutuações de temperatura no gás tendem a zero para pontos distantes da interface amostra-gás, de forma que a uma distância $\mu_g = \frac{1}{\alpha_g}$ a amplitude da oscilação térmica atenua-se a $\frac{1}{e}$. Assim Rosecwaig e Gersho propuseram que somente uma camada de gás de espessura $2\pi \mu_g$ adjacente à superfície da amostra é capaz de responder termicamente à flutuações de temperatura na superfície da amostra, expandindo-se periodicamente de forma a exercer o papel de um pistão acústico sobre o resto do gás.

Condições de contorno

Para se verificar a variação de pressão na câmara fotoacústica é necessário que se conheça a distribuição de temperatura no gás, assim é possível de se calcular a expansão térmica da camada fronteira de gás e conseqüentemente a variação de pressão desejada.

Da equação (II.23), tem-se que apenas uma camada fronteira de gás, de espessura $2\pi \mu_g$ sofre influência do calor proveniente da amostra. Para uma amostra termicamente grossa, uma onda térmica gerada numa de suas faces tem sua amplitude significativamente atenuada ao atingir a outra face. Enquanto que numa amostra termicamente fina a onda térmica originada numa de suas faces atinge a outra sem sofrer atenuação.

A expansão da camada fronteira de gás funciona como um pistão acústico para o restante do gás na câmara. O problema então, é encontrar a temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$). Isto pode ser feito resolvendo-se as equações de difusão para os três meios (amostra, gás e suporte), 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 usadas por RG são:

$$T_i = T_j \quad (\text{temperatura}) \quad (\text{II.28})$$

$$k_i \frac{d}{dx} T_i = k_j \frac{d}{dx} T_j \quad (\text{fluxo de calor}) \quad (\text{II.29})$$

onde: i e j são meios adjacentes.

A primeira 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.

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

Solução Geral

Aplicando as condições de contorno em (II.22), (II.23) e (II.24) determina-se os coeficientes U , V , B e θ , obtendo assim, a distribuição de temperatura na célula em termos de parâmetros ópticos, térmicos e geométricos do sistema.

O que interessa no efeito fotoacústico é a solução para $T(x,t)$ que vai fornecer a temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$), e é dada por:

$$T(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b-1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right) \quad (\text{II.30})$$

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

A expressão para as flutuações de temperatura na amostra é difícil de ser interpretada genericamente, por isso é necessário especificar determinadas condições para cada situação física. Como vários termos da equação II.30 são parâmetros exclusivos da amostra, então conhecendo as características do material que será estudado, podemos simplificar bastante a equação. Deste modo a equação torna-se relativamente simples, possível de ser utilizada.

II.4 PRODUÇÃO DO SINAL ACÚSTICO

Visto que a principal fonte do sinal fotoacústico é a transferência periódica de calor do sólido para o gás, 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 solução da equação (II.23).

$$T_g(x,t) = T_s(0)e^{-\sigma_g x} e^{j\omega t} \quad (\text{II.31})$$

Visto que a temperatura no gás atenua-se rapidamente para zero conforme aumenta a distância da superfície do sólido.

A camada de gás entre $x=0$ e $x=-2\pi\mu_g$ funciona como um pistão vibratório, onde μ_g é o comprimento de difusão térmica. Essa camada de espessura $2\pi\mu_g$ é aproximadamente a espessura do gás capaz de responder termicamente a temperatura periódica da superfície da amostra.

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

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} T_g(x,t) dx \quad (\text{II.32})$$

Substituindo (II.31) em (II.32) e usando a aproximação $\exp(-2\pi) \ll 1$, encontramos:

$$\Psi(x, t) \cong \left(\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \right) \theta e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (\text{II.33})$$

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

O deslocamento do pistão de gás para o aquecimento periódico pode ser estimado pelo uso da lei do gás ideal.

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\Psi(x, t)}{T_0} \quad (\text{II.34})$$

$$\delta x(t) = \frac{\theta\mu_g}{\sqrt{2}T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (\text{II.35})$$

onde: T_0 é a temperatura média na amostra

Assumindo que o restante do gás na câmara responde a ação deste pistão adiabaticamente, temos que:

$$Pv^\gamma = cte \quad (\text{lei do gás adiabático}) \quad (\text{II.36})$$

onde: $P \equiv$ pressão do gás na célula

$v \equiv$ volume do gás na célula

$\gamma \equiv$ razão dos calores específicos

Derivando (II.36):

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \delta v}{v_0} \quad (\text{II.37})$$

onde: $P_0 \equiv$ pressão ambiente

$v_0 \equiv$ volume

$\delta v \equiv$ incremento de volume

No caso unidimensional:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t) \quad (\text{II.38})$$

Substituindo (II.35) em (II.38), temos:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \frac{\theta \mu_g}{\sqrt{2T_0}} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (\text{II.39})$$

$$\delta P(t) = Q e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (\text{II.40})$$

$$Q = \gamma P_0 \frac{\theta \mu_g}{\sqrt{2T_0} l_g} \quad (\text{II.41})$$

onde o sinal fotoacústico é a parte não temporal de $\delta P(t)$.

Pode-se notar que o sinal fotoacústico aumenta com a diminuição do comprimento da coluna de gás (l_g), e com a diminuição de temperatura. Sendo que a

defasagem adicional de $\frac{\pi}{4}$ é devido ao movimento do pistão, cujo efeito se propaga quase instantaneamente para o microfone.

De algumas considerações teóricas assume-se o caso geral em que a coluna de gás é termicamente grossa. Nesse caso ($l_g < 2\pi\mu_g$), a contribuição do gás na dependência do sinal fotoacústico com a frequência se altera, tornando-se aproximadamente nula. O sinal máximo é para $l_g \approx \mu_g$. Além disso a defasagem constante de $\frac{\pi}{4}$ proveniente do pistão vibratório diminui progressivamente com a diminuição do comprimento da coluna do gás, para $l_g < 2\pi\mu_g$.

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 é tomado como sendo a componente não temporal da variação de pressão, contendo uma intensidade S_f e uma fase (Φ_f) podendo ser apresentado como um vetor no plano complexo (eq.: II.43). Assim:

$$\delta P(t) = S_f e^{j\omega t} \quad (\text{II.42})$$

onde: $\tilde{S}_f = S_f e^{j\Phi_f}$ (II.43)

A oscilação temporal da variação de pressão na célula pode ser representada por um vetor girante (fator) no plano complexo. O sinal fotoacústico é definido como o fator \tilde{S}_f , ou seja, é a componente não temporal da variação de pressão na célula.

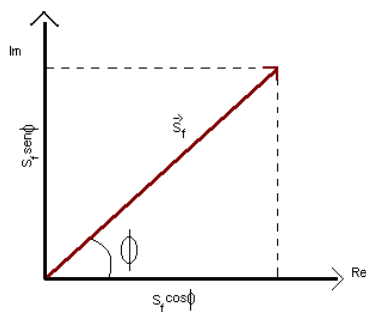


Fig.II.2 Representação fasorial do sinal fotoacústico.

Portanto, das equações (II.41),(II.42)e(II.43), tem-se a equação geral para o sinal fotoacústico:

$$\tilde{S}_f = \frac{\gamma P_0 \mu_g \theta}{\sqrt{2T_0 l_g}} e^{-j\frac{\pi}{4}} \quad (\text{II.44})$$

onde: $\theta(0) = |\theta(0)|e^{j\varphi}$ (II.45)

Logo:

$$\tilde{S}_f = \frac{\gamma P_0 \mu_g |\theta(0)|}{\sqrt{2T_0 l_g}} e^{j\phi} \quad (\text{II.46})$$

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

Sendo que $\frac{\pi}{4}$ da a defasagem devido ao “pistão vibratório”.

II.5 CASOS ESPECIAIS

A expressão para o sinal fotoacústico apresentada no capítulo II, seção 4, determinada por Rosencwaig e Gersho é bem complicada, portanto podemos simplificar a expressão analisando os parâmetros ópticos e térmicos do material. A tabela (II.1) apresenta os possíveis casos do sinal de acordo com as propriedades da amostra.

Propriedades	Termicamente Grosso		Termicamente fino		
Térmicas	$l \gg \mu_s$		$l \ll \mu_s$		
Propriedades ópticas	transp	opaco		transparente	opaco
	$l_\beta \gg l \gg \mu_s$	$l \gg l_\beta \gg \mu_s$	$l \gg \mu_s \gg l_\beta$	$l \ll l_\beta \ll \mu_s$	$l \ll \mu_s \ll l_\beta$ $l_\beta \ll l \ll \mu_s$
Sinal Fotoacústico para fonte arbitrária	$\tilde{S}_f = \frac{(Y\omega^{-1/2}e^{-i\pi/4})}{\sigma_s(g+1)} \int_0^l e^{\sigma_s x} f(x) dx$		$\tilde{S}_f = \frac{(Y\omega^{-1/2}e^{-i\pi/4})}{\sigma(g+b)} \int_0^l f(x) dx$		
Sinal Fotoacústico com absorção de Beer	$\tilde{S}_f = (Y\omega^{-1/2}e^{-i\pi/4}) \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)(g+1)} (r-1)$		$\tilde{S}_f = (Y\omega^{-1/2}e^{-i\pi/4}) \frac{I_0}{(g+b)\sigma_s k_s} (e^{-\beta l} - 1)$		
Fase	$\phi_F = 45^0$	$\phi_F = 90^0$	$\phi_F = 90^0$	$\phi_F = 90^0$	
Dependência com frequência	$I_F \propto \omega^{-3/2}$	$I_F \propto \omega^{-1}$	$I_F \propto \omega^{-1}$	$I_F \propto \omega^{-1}$	
Definição do espectro	Resolvido	Saturado	resolvido	saturado	

Tabela (II.1) Tabela de casos especiais, onde $Y = \frac{\gamma P_0 \sqrt{\alpha_g}}{l_g T_0}$, e I_F é a intensidade do sinal com a

frequência.

Capítulo III

MÉTODOS DE ANÁLISE FOTOACÚSTICA

Os métodos descritos abaixo foram desenvolvidos no laboratório de Espectroscopia Fotoacústica da UNICAMP e vêm sendo utilizado por outros grupos formados ou não naquela instituição.

III.1 SINAL E FASE

Sinal

Os principais parâmetros explorados em medidas experimentais são: a intensidade e a fase correspondente.

A intensidade do sinal depende linearmente da potência luminosa, está relacionada 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.

Como esse perfil depende da quantidade de radiação transformada em calor, a intensidade fica relacionada diretamente com as propriedades de absorção, difusão e profundidade da amostra onde a radiação é absorvida.

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

onde:

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

Vê-se que a equação III.1 é dependente de λ e ω . Portanto, o sinal fotoacústico depende do comprimento de onda utilizado, pois cada material absorve num dado comprimento de onda, e da frequência de modulação com que esta radiação chega até o material a ser estudado.

Fase

O sinal fotoacústico possui módulo e fase.

A fase pode ser explorada com vantagens sobre a medida da intensidade, pois independe da potência de iluminação. Então, possíveis variações da potência de iluminação não influenciam a magnitude da fase do sinal, enquanto que a intensidade é modificada enormemente.

A fase tem variações com a profundidade da amostra, onde há geração de calor e por isso é diferente para cada comprimento de difusão térmica μ .

III.2 MÉTODO SEPARAÇÃO DE ESPECTROS NA FASE (MS ϕ)

O método de separação de espectros na fase (MS ϕ) [10] é aplicado em situações onde a amostra a ser analisada possui mais de um centro absorvedor (uma amostra com duas camadas ou uma amostra composta de mais de uma substância, por exemplo). Cada um desses centros, absorvendo em comprimentos de onda diferentes, levarão tempos diferentes para absorver radiação e emitir calor, apresentando assim sinais fotoacústicos com fases diferentes, sendo assim possível separá-los.

Para uma amostra composta por mais de uma substância, ou seja, por íons com estado de oxidação diferente, é necessário para que este método possa ser aplicado, que as bandas estejam em comprimento de onda diferentes e que os tempos de relaxação envolvidos não sejam muito próximos.

Para uma amostra constituída de duas camadas, de materiais com propriedades ópticas distintas, existirá um intervalo de tempo entre os dois sinais de cada camada devido a diferença nos correspondentes tempos de difusão térmica. Essa diferença no tempo para alcançar o gás, produz uma diferença de fase ψ entre os dois sinais.

O MS ϕ analisa o perfil de profundidade das amostras separando os espectros de absorção de cada camada através da análise da respectiva fase dos sinais S_A e S_B de cada camada. Então o sinal observado (S_f) deve ser visto como a resultante de dois vetores (cujo comprimento S_A e S_B correspondem aos sinais de A e B, respectivamente) com um ângulo ψ entre eles. (fig. (III.3)).

É conveniente representar o sinal fotoacústico por meio de um vetor:

$$\tilde{S} = S_f e^{i\phi_f} \quad , \quad (III.2)$$

e podemos escrever:

$$S^2 = S_A^2 + S_B^2 \quad (III.3)$$

$$\phi = \text{tg}^{-1} \frac{S_B}{S_A} \quad (III.4)$$

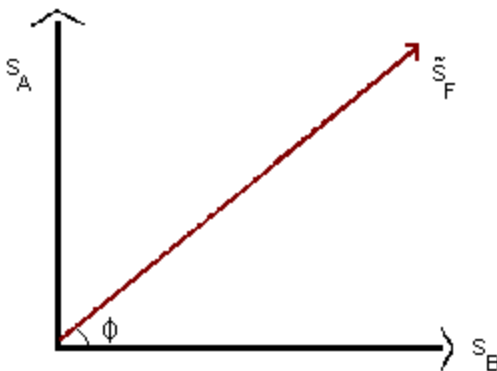


Fig. III.1 Vetor do sinal fotoacústico

(O sinal fotoacústico pode ser representado por um vetor no plano complexo

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:

$$S_\phi = S_0 \cos\phi + S_{90} \sin\phi . \quad (\text{III.5})$$

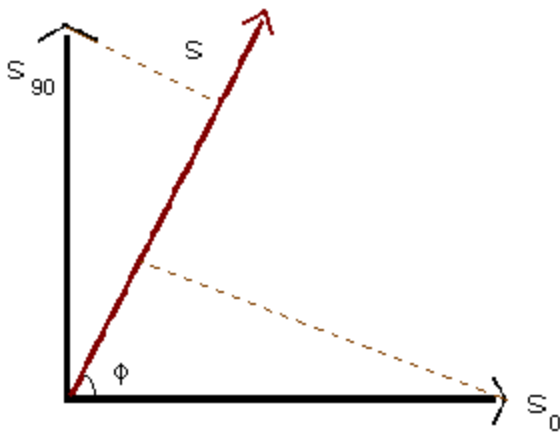
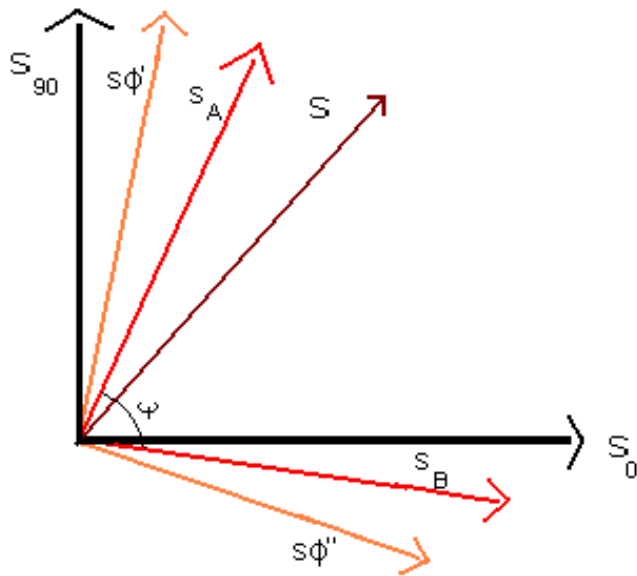


Fig. III.2 Composição do espectro em várias fases

Pelo comportamento das curvas, é possível seleccionar para quais fases ϕ_A e ϕ_B obtemos os espectros das contribuições individuais. Se no ângulo ϕ' obtemos 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'' obtemos o espectro da camada B, sabemos que o sinal de S_A esta em $\phi_A = \phi'' \pm 90^\circ$ (Fig.III.3)).



$$\psi = \phi_A - \phi_B$$

Fig. III.3 Os sinais das camadas e sua separação

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

Quando os picos de absorção característicos de cada contribuição localizam-se em comprimentos de onda distintos, a determinação dos ângulos ϕ_A e ϕ_B pode ser feita anulando-se um dos picos através da projeção. Por outro lado, se os picos de absorção são superpostos, torna-se necessária uma correlação entre o espectro projetado e um espectro obtido com o centro, ou camada isolado.[11]

III.3 ANÁLISE DO PERFIL DE PROFUNDIDADE

Difusão Térmica

A difusão do calor num dado material depende inteiramente da densidade e da natureza das imperfeições encontradas na rede cristalina. O grau de cristalinidade,

defeitos na estrutura, como poros e rugosidades por exemplo, afetam muito a difusão de calor.[12]

No processo de difusão térmica a grandeza física medida é a *difusividade térmica* α (cm^2 / s) que descreve processos transientes ou periódicos de transmissão de calor. Essa grandeza mede a velocidade com que o calor se propaga num meio, e por isso serve para caracterizar fisicamente este meio, pois a difusividade térmica é única para cada material.[13,14]

Por exemplo, temos que em geral, os valores da literatura de α para alguns elementos são:

Material	Difusividade (cm^2 / s)
Teflon	0.0011
Polipropileno	0.0009
Polietileno baixa densidade	0.0016
Polietileno alta densidade	0.0022
Polietileno tereftalato	0.0009
Água	0.00146
Benzeno	0.0018
Mercúrio	0.044
Silicone	0.85
Alumínio	0.968
Cobre	1.170
Ferro	0.23
Ouro	1.280
Germânio	0.346
Silício	0.880
Vidro de sílica (SiO_2)	0.005

Tabela III.1 Valores da literatura da difusividade térmica α . cm^2 / s

Um outro parâmetro relacionado com a difusão térmica é a *condutividade térmica*, que descreve processos estacionários, dando o fluxo de calor em função do gradiente de temperatura experimentado pelo material. [7]

Quando o calor é gerado em um dado ponto da amostra, ele se propaga para outros pontos, que sofrem uma elevação e subsequente queda na temperatura, isto pode ser caracterizado como um pulso.

Devido ao caráter periódico da absorção, somente os pontos da amostra dentro do comprimento da absorção geram calor, também de forma periódica. De acordo com a frequência de modulação da luz, $f = \omega / 2\pi$, a difusão do calor para um ponto da amostra, será na forma de ciclos.

De modo semelhante ao comprimento de absorção óptica, l_β , define-se o *comprimento de difusão térmica* μ_t , como sendo o ponto da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a $1/e$. Esse comprimento de difusão térmica, é o parâmetro utilizado na análise de transmissão periódica de calor. É expresso por $\mu_t = (2\alpha / \omega)^{1/2}$ e indica o ponto da atenuação da oscilação térmica.

No efeito fotoacústico, apenas a luz modulada absorvida dentro de uma profundidade μ_s na amostra contribui significativamente para a oscilação de temperatura na interface com o gás. Uma consequência importante disso é que 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. Uma amostra saturada pode ser usada como detetor de radiação. Para se contornar a saturação, pode-se diminuir as dimensões da amostra (de maneira que ela deixe de ser opaca), ou aumentar a frequência de modulação (para reduzir μ_s).

Por causa dessa dependência do comprimento de difusão μ_s com a frequência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade de uma amostra, selecionando o sinal de camadas cada vez mais superficiais, com o aumento da frequência.

Uma amostra diz-se termicamente grossa quando sua espessura l é muito maior que μ_s (convenciona-se que $l > 2\pi\mu_s$), de maneira que as propriedades térmicas do suporte não interferem no sinal fotoacústico. Uma amostra se diz termicamente fina quando sua espessura l é muito menor que μ_s , a ponto da atenuação da oscilação térmica ser desprezível para o calor gerado em qualquer ponto da amostra.

Perfil de Profundidade

Foi visto que a oscilação térmica em um ponto do material só é sentido em outro ponto dentro do comprimento de difusão térmica $\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$ em baixas frequências μ_s é maior, e conforme a amostra, pode-se penetrar em duas ou mais camadas do material (fig.III.4). Aumentando a frequência, μ_s diminui, assim, pode-se seleccionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais, aumentando-se a frequência de modulação ω . Se a amostra tiver duas camadas com espectros distintos, é possível variando ω , obter o espectro composto e o espectro isolado da camada superior, mas o da camada inferior não é possível.[15-17]

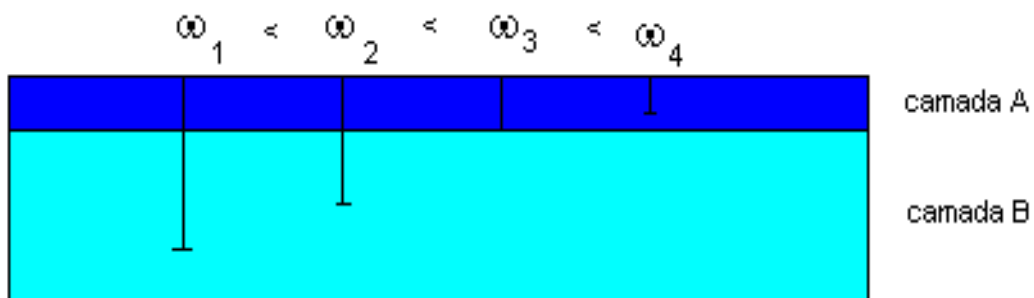


Fig.III.4 Perfil da profundidade por variação de frequência.

O aumento em ω diminui o comprimento de difusão térmica μ , seleccionando progressivamente o sinal da camada A.

III.4 CÉLULA ABERTA: DEPENDÊNCIA DO SINAL TRASEIRO

A técnica consiste em utilizar a câmara de ar frontal de um microfone de eletreto como sendo a câmara fotoacústica da célula convencional. A amostra é colocada, diretamente sobre o microfone circular de eletreto, assim, a própria amostra fecha a câmara do microfone.[18,19]

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. (fig. III.5)

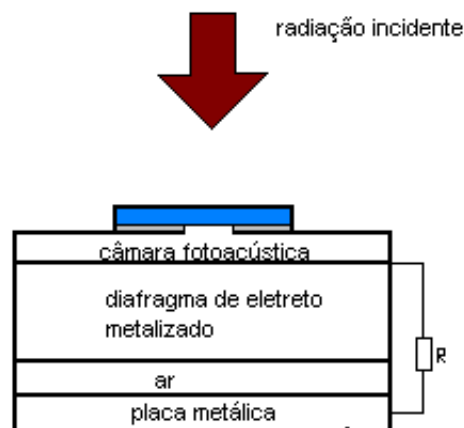


Fig. III.5 Célula fotoacústica aberta

O modelo teórico para esta célula aberta segue o mesmo descrito por Rosencwaig-Gersho. Para se determinar as flutuações periódicas da pressão na célula, resolve-se as equações de difusão térmica acopladas.

A expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG (eq. II.46) na configuração de iluminação traseira esquematizada na fig. III.6, onde a absorção ocorre na superfície da amostra, se transforma em:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (\text{III.6})$$

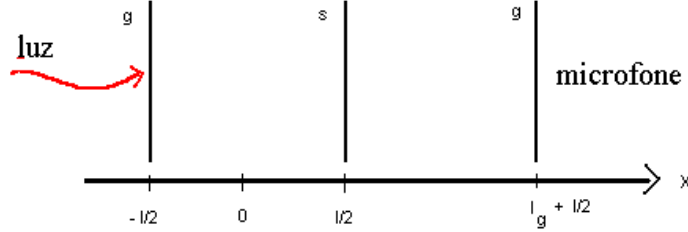


Fig. III.6 Geometria esquemática para geração do sinal fotoacústico na qual a incidência do feixe de luz modulada é totalmente absorvido em $x = -\frac{l}{2}$.

As grandezas relacionadas a expressão (III.6) engloba parâmetros térmicos intrínsecos do absorvedor, então podemos fazer simplificações relativas as suas propriedades térmicas.

Para uma amostra termicamente fina, $|\sigma_s l| \ll 1$, a equação se reduz a:

$$\delta P \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} T_0 l_g l k_s f^{3/2}} e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})} \quad (\text{III.7})$$

ou seja 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, $\sigma_s l \gg 1$, temos:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi T_0 l_g k_s} \exp\left[-l \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2}\right] e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l\alpha_s)} \quad (\text{III.8})$$

A equação (III.8) mostra que, para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com $f^{1/2}$.

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \quad (\text{III.9})$$

$$\text{onde: } b = \sqrt{\frac{\pi l^2}{\alpha_s}} \quad (\text{III.10})$$

Neste caso, a difusividade térmica, α_s , pode ser obtida do ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente b na expressão (III.9):

A difusividade térmica, normalmente é obtida da dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação. Da dependência de frequência percebemos qual o mecanismo predomina na geração do sinal fotoacústico, e através de um ajuste numérico dos dados experimentais com a expressão teórica deste mecanismo, podemos determinar a difusividade térmica.

III.5 ESTRATÉGIA GERAL DOS MÉTODOS

A aplicação de um determinado método fotoacústico a um sistema físico, depende das simplificações possíveis do caso mais geral que estão relacionados com propriedades ópticas e térmicas do material. Conforme mostrou-se no capítulo II.

- O parâmetro óptico considerado é l_β , e a amostra é caracterizada 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 o comprimento de absorção óptica é definido como: $l_\beta = \frac{1}{\beta}$

O parâmetro térmico é μ_s , e 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

Onde o comprimento de difusão térmica é definido como:

$$\mu_i = \sqrt{\frac{2\alpha_i}{\omega}} \text{ e } \omega = 2\pi f$$

O parâmetro α_i é uma constante de difusão denominada difusividade térmica e f a frequência de modulação da luz.

A dependência de μ_i com f possibilita a variação de μ_s quando se faz variar a frequência, portanto, uma mesma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa, aumentando a frequência de modulação.

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

A obtenção da dependência do sinal fotoacústico com relação a frequência de modulação constitui um procedimento importante para se obter informações sobre o enquadramento na teoria de Rosencwaig e Gersho.

Na fig. III.7 são ilustradas a dependência do sinal com a frequência para amostras transparentes e opacas, respectivamente.

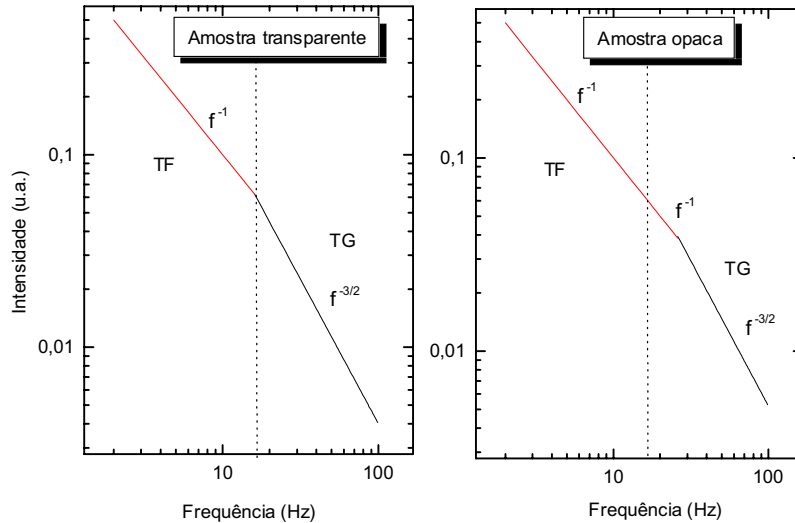


Fig. III.7 Dependência esquemática do sinal fotoacústico com a frequência (a) caso transparente para $b \sim 1$, (b) caso opaco para $b \sim 1$.

Observando essas figuras verificamos duas regiões distintas, uma para o caso termicamente fino e outra para o caso termicamente grosso. Na transição é definida uma frequência característica denotada por:

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi l_s^2}$$

Como f_c tem relação direta com a espessura, fica a critério do experimentador, escolher convenientemente a região de espessura térmica pela faixa de frequência ou pela alteração da espessura da amostra.

Analisando a dependência do sinal com a frequência podemos especificar qual o mecanismo de geração do sinal fotoacústico, uma vez identificado o mecanismo, pode-se ajustar parâmetros nas funções do sinal fotoacústico ou de sua fase. Isto permite a obtenção de propriedades físicas do material, como a difusividade térmica por exemplo.[10, 16, 20, 21]

Capítulo IV

MATERIAIS POLIMÉRICOS E METODOLOGIA DA IMPREGNAÇÃO

IV.1 POLÍMEROS

Uma grande variedade de materiais poliméricos de diferentes tipos podem ser encontrados em inúmeras aplicações tecnológicas.

Polímeros orgânicos, existem em grande número e são muito diferentes em estruturas e propriedades.

A utilização de alguns polímeros depende de suas propriedades: *elétricas*; as quais os tornam adequados para isolamento elétrico, em capacitores dielétricos, *ópticas*; em aplicações, tais como janelas de aeronaves e veículos (vidro de segurança), *térmicas*; aplicações em isolamento térmica, *bioquímica*; usado como implante em tecidos humanos, pois apresentam ausência de rejeição pelo corpo. *mecânica*; é a propriedade fundamental para as aplicações, esses materiais estão estreitamente ligados as suas condições de uso como nas condições de fabricação.[22]

IV.2 O POLIETILENO TEREFTALATO (PET)

A descoberta do polietileno tereftalato (PET), aconteceu na Inglaterra em 1941 por Whinfield e Dickson da Calico Printer Association Ltd [22]

Atualmente os filmes de PET são largamente empregados na indústria, pois esses filmes apresentam resistência, flexibilidade, baixa absorção de água, baixa permeabilidade de gases, boa resistência a ataques químicos, além de excelentes propriedades elétricas.

O poliéster pertence a uma ampla classe de moléculas orgânicas chamada polímeros condensados. Muitos poliésteres são conhecidos e vários são utilizados industrialmente. Os critérios que relacionam estrutura química e propriedades físicas envolvem considerações do tamanho da cadeia polimérica, tendência a cristalinidade, energia de coesão, flexibilidade molecular, fatores de moldagem, regularidade estrutural e tipos de ligação.

As fibras têxteis de PET, representam no mercado a maior percentagem de fibra sintética, utilizada pura ou em mistura para confecção de vários artigos. Estes artigos, porém, exigem devido à sua utilização, a incorporação de corantes, para que melhorem seu aspecto visual.[23]

O Polietileno Tereftalato (PET), pode ser considerado como o produto da condensação do etileno glycol e o ácido tereftálico. Ele tem uma estrutura regular com a conexão ester-carbono que estão fixados diretamente no anel aromático da molécula.

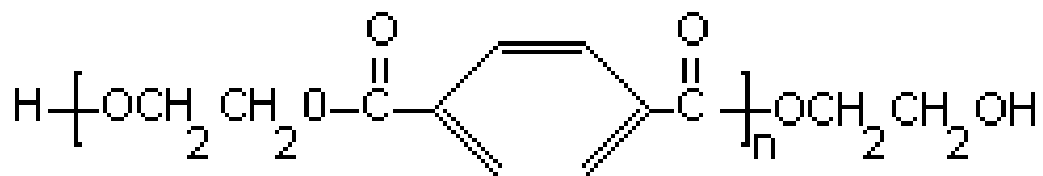


Fig.:IV.1 Estrutura química do Polietileno Tereftalato.

As propriedades do filme do polietileno tereftalato resultam de uma estrutura ordenada produzida através da orientação da cadeia e cristalização.

Algumas propriedades típicas do PET são dadas na tabela IV.1.

Viscosidade intrínseca	0.54 – 0.58 <i>dl/g</i>
Densidade (amorfo)	1.333 <i>g/cm³</i> à 25 °C
Índice de refração	1.64
Ponto de fusão	250 – 265 °C
Coefficiente de expansão térmica	1.7×10 ⁻⁵ <i>pol./°C</i> (20 - 50 °C)
Condutividade térmica	8.96×10 ⁻⁵ <i>cal/cm.sec°C</i> (100 °C)
Calor específico	0.315 <i>cal/g°C</i>

Tabela IV.1 Propriedades do Polietileno Tereftalato

As pesquisas industriais e acadêmicas divulgadas na literatura mostram a importância de novas técnicas de análises para ajudar na compreensão do comportamento físico e químico e na utilidade desses filmes.

Os filmes de poliéster podem ser tratados diferentemente para produzir produtos com características particulares para usos especiais.

IV.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TINGIMENTO

Corante

O polietileno Tereftalato (PET) é uma das fibras sintéticas mais compactas e cristalinas, isso dificulta a incorporação de corantes no material. Como o polímero é altamente hidrófobo, a água penetra em proporções desprezíveis, isso dificulta a compatibilidade com a maioria dos corantes comerciais. [23-26]

Uma alternativa é a aplicação de corantes dispersos, que são praticamente insolúveis em água e, portanto, há de se prever que estes corantes possam tingir o PET.

De acordo com a definição técnica, um corante é um composto químico que pode ser fixado em um material qualquer, de forma mais ou menos permanente, e que produz uma sensação visual de cor.

Os corantes dispersos se dissolvem no banho de tingimento em altas temperaturas. Os equipamentos de tingimento e o processo elevam bastante o custo de aplicação.

O corante usado para tingir o (PET), neste trabalho foi o CI Disperse Blue 79 (Dy Star), que possui a seguinte estrutura:

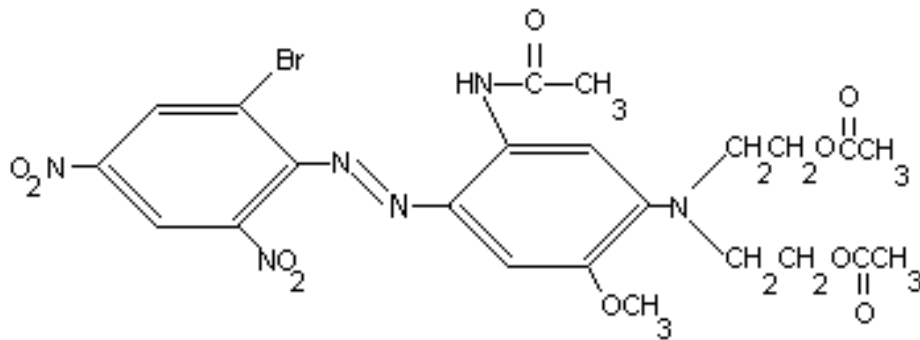


Fig. IV.2 Estrutura química do corante: CI Disperse Blue 79

Modificador

O uso de agentes penetrantes que funcionam como veículos tem sido pensado para melhorar a absorção dos corantes pela fibra. [24] O intumescimento da fibra pode ser provocado por produtos como a ,N,N-dimetil acrilamida, que tem a seguinte estrutura química:

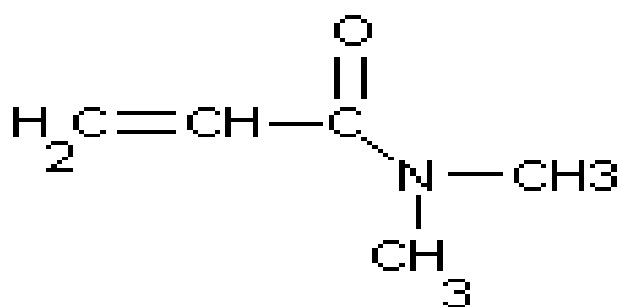


Fig.; IV.3 Estrutura química do modificador: *N,N*-dimetil acrilamida

O efeito “veículo” destes solventes orgânicos está, no entanto, limitado pela possibilidade de dissolução do corante nos mesmos.

Tempo e temperatura de tingimento

Cada tipo de corante requer diferentes quantidades de energia para incorporar-se satisfatoriamente a fibra. E não se pode esquecer que em escala industrial o tempo gasto é muito importante, tempos de tingimento inadequados provocam tingimentos desiguais, baixa penetração e solidez, assim como a velocidade correta de subida de temperatura, que varia com o corante que esta sendo utilizado.[25]

É necessário certificar-se que, temperatura de tingimento e o tempo são compatíveis com os corantes usados para se ter sucesso no tingimento de fibras.

IV.4 PROCEDIMENTO PARA IMPREGNAÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS

O procedimento foi executado no Departamento de Química da UEM e constitui um tema de tese de Mestrado.[28]

Os filmes de PET foram imersos no solvente modificador N,N-dimetil acrilamida, sob controle de temperatura e tempo de exposição desses filmes na solução.

Foi utilizado para as variáveis tempo e temperatura dois níveis, como mostra a tabela IV.2

Tempo tratamento:	Temperatura tratamento:
2 horas	85 °C
15 minutos	60 °C

Tabela IV.2 Variáveis de tratamento e níveis utilizados

Após lavados e secos os filmes foram imersos em uma dispersão do corante Azul Marinho Samaron HGR[®] (Dy Star), também a diferentes tempos de exposição e a diferentes temperaturas.

Nesta etapa foram combinadas três variáveis: tempo, temperatura e porcentagem de corante, como mostra a tabela IV.3:

Tempo tingimento	Temperatura tingimento	Porcentagem corante
6 horas	85 °C	5%
2 horas	60 °C	2%
30 minutos		

Tabela IV.3 Variáveis de tratamento e níveis utilizados

O lote inicial preparado para as primeiras análises, tem as variáveis descritas na tabela IV.4:

Amostra	Tempo tratamento	Temperatura tratamento	Tempo tingimento	Temperatura tingimento	Porcentagem corante
1	2 horas	85 °C	30 minutos	85 °C	2%
2	2 horas	85 °C	2 horas	85 °C	2%
3	2 horas	85 °C	6 horas	85 °C	2%
4	2 horas	85 °C	30 minutos	85 °C	5%
5	2 horas	85 °C	2 horas	85 °C	5%
6	2 horas	85 °C	6 horas	85 °C	5%
7	15 minutos	85 °C	30 minutos	85 °C	5%
8	15 minutos	85 °C	2 horas	85 °C	5%
9	15 minutos	85 °C	6 horas	85 °C	5%
10	-	-	6 horas	85 °C	2%
Base	-	-	-	-	-

Tabela IV.4 Preparação dos PETs.

Essas amostras foram analisadas (capítulo VI) e encontrou-se as variáveis que tem maior influência no tingimento e a partir daí, uma nova série de amostras foram preparadas e analisadas (tabela VI.1).

Nesta nova série de amostras (tabela VI.1), também foi medida a difusividade térmica, e ainda foram escolhidas três amostras para calcular o perfil de profundidade que o corante atingiu na amostra, para isto a amostra foi preparada e tingida nas mesmas condições, mas apenas numa face.

CAPÍTULO V

MONTAGENS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

V.1 ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO

Para as medidas espectroscópicas feitas durante este trabalho foi utilizada a montagem experimental da fig. V.1.

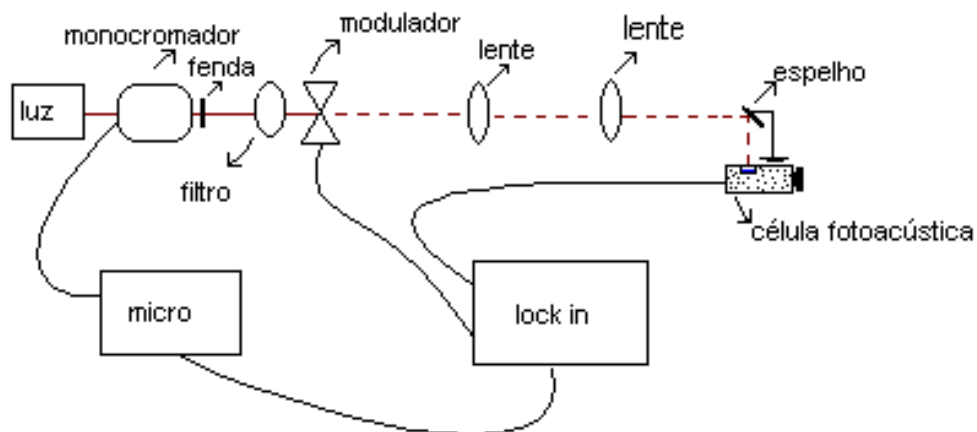


Fig. V.1 Espectrômetro fotoacústico

A fonte de radiação é uma lâmpada de 1000 Watts de arco Xenônio da Oriel Corporation modelo 68820. A luz passa por um modulador (chopper) modelo SR 540 da Stanford Research Systems o qual contém uma pá que gira de maneira estável gerando um sinal de referência na frequência de modulação que vai para o canal de referência do amplificador sintonizado. A luz modulada passa então por um monocromador modelo 77250 da Oriel Instruments, para o visível e é então difratada em um comprimento de onda selecionado por uma grade modelo Oriel 77296 para o visível o que permite varrer uma região de 180 a 900 nm. A luz passa, então, por uma fenda de 3mm de espessura e chega até a amostra, dentro da câmara fotoacústica, onde será gerado o sinal fotoacústico.

Para eliminar o aparecimento de ordens superiores de difração usamos filtros de banda que cortam os picos de segunda ordem, o feixe é então colimado por meio de duas lentes de quartzo $f_1=100\text{mm}$ e $f_2=150\text{mm}$, e direcionado a célula fotoacústica. A luz passa por uma janela de quartzo e finalmente chega a amostra na câmara. Na célula fotoacústica foi acoplado um microfone da Brüel e Kjaer, modelo BK 2669 que esta também conectado ao pré amplificador Lock in modelo 5110 da EG & G Instruments.

Os espectros são obtidos automaticamente através de um microcomputador que controla toda instrumentação. Os espectros fotoacústicos foram adquiridos na frequência de 80 Hz e com a potência incidente de 800 watts, tipicamente.

Como a lâmpada não emite igualmente em todos os comprimentos de onda, torna-se necessária a normalização do espectro fotoacústico obtido, pelo espectro de emissão da lâmpada. Este espectro, por sua vez pode ser armazenado 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.

O espectro de emissão utilizado para normalização, esta apresentado na fig. V.2, onde a amostra é um carvão puro especial.

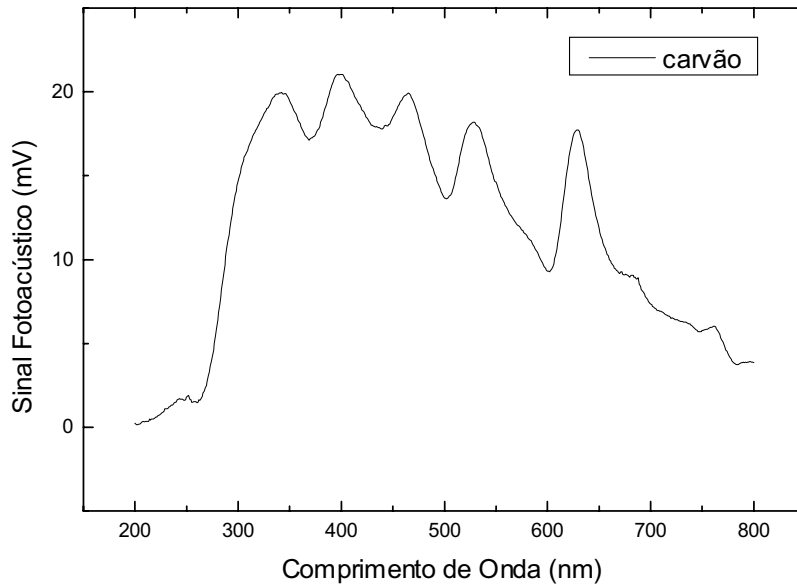


Fig.V.2 Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio. 800Watts, 80Hz, fenda 3mm

V.2 MONTAGEM PARA MEDIDAS DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA

A montagem para as medidas da difusividade térmica, esta esquematizada na figura V.3.

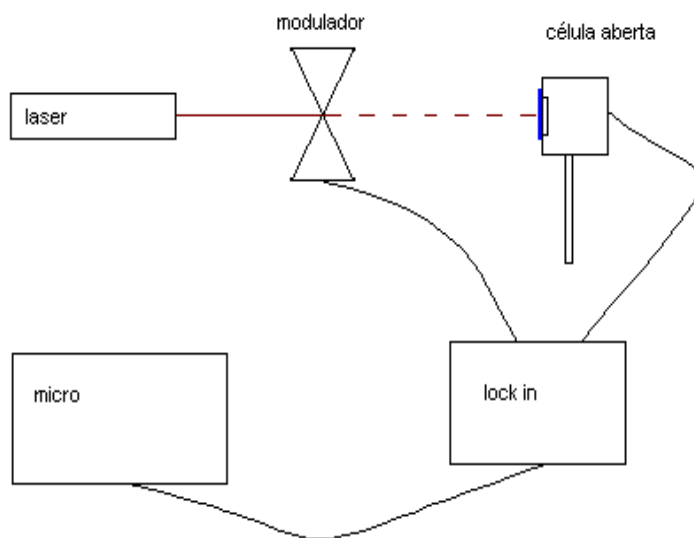


Fig.V.3 Montagem para as medidas da difusividade térmica.

Foi utilizado um laser de HeNe de 20mW de potência da Uniphase, modelo 1135P. A radiação gerada pela fonte de luz passa por um modulador (chopper) modelo SR 540 da Stanford Research Systems que possui uma pá giratória que gira de maneira estável. Este possui uma célula fotoelétrica que fornece ao amplificador o sinal de referência da modulação.

A radiação modulada chega até a amostra, que é colocada diretamente sobre a câmara de ar frontal de um microfone circular de eletreto, assim, a própria amostra fecha a câmara do microfone. O sinal do microfone é então analisado pelo amplificador sintonizado “Lock in” modelo 5110 da EG & G Instruments.

É feita uma varredura de frequência e os dados são adquiridos pelo computador.

V.3 MONTAGEM PARA DETERMINAR O PERFIL DE PROFUNDIDADE

A montagem para as medidas do perfil de profundidade esta esquematizada na fig. V.4

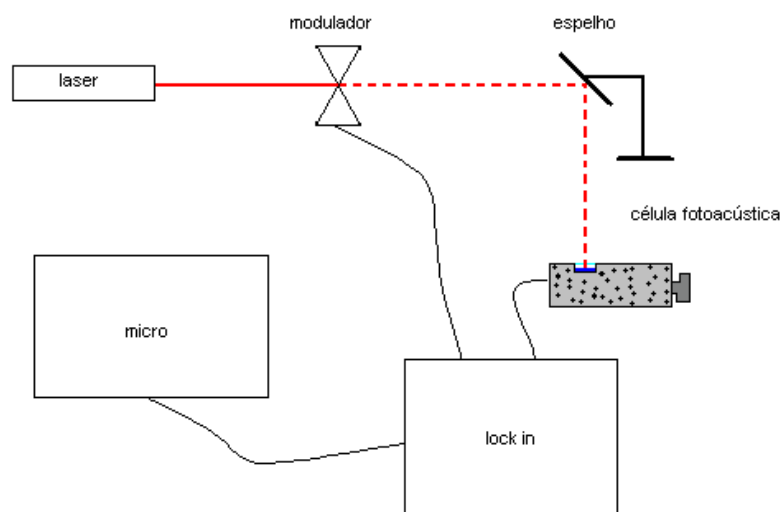


Fig. V.4 Montagem para as medidas da difusividade térmica

Feitas as medidas da PAS, observou-se que no comprimento de onda de 632 nm a amostra tem grande absorção, foi então utilizado um laser de HeNe, já que seria utilizado um comprimento de onda fixo para fazer a varredura de frequência, além do laser ter mais potência que a lâmpada de Xenônio.

Utilizou-se um laser de HeNe de 20mW de potência da Uniphase, modelo 1135P. Essa radiação é então modulada por um “chopper” mecânico modelo SR540 da Stanford Research Systems que gera um sinal de referência para o analisador síncrono “Lock in” modelo 5110 da EG & G Instruments.

Essa radiação modulada chega até a célula fotoacústica convencional atingindo a amostra e gerando um sinal acústico que é detectado pelo microfone BK 2669 da Brüel e Kjaer que também está conectado ao pré amplificador “Lock in”.

É feita uma varredura de frequência e os dados são adquiridos pelo microcomputador para serem analisados.

Como foi utilizado um microfone do tipo B & K, não foi preciso normalizar o sinal fotoacústico quando se fez a dependência do sinal com a frequência de modulação, pois este microfone possui uma resposta linear no intervalo de frequência que foi trabalhado

V.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AS MEDIDAS FOTOACÚSTICAS

Para espectroscopia fotoacústica

As amostras foram cortadas no formato adequado para a célula fotoacústica e fixadas com um pouco de graxa de vácuo dentro da célula. Foi tomado o cuidado de que a radiação incidisse somente na amostra, sem iluminar o alumínio da célula.

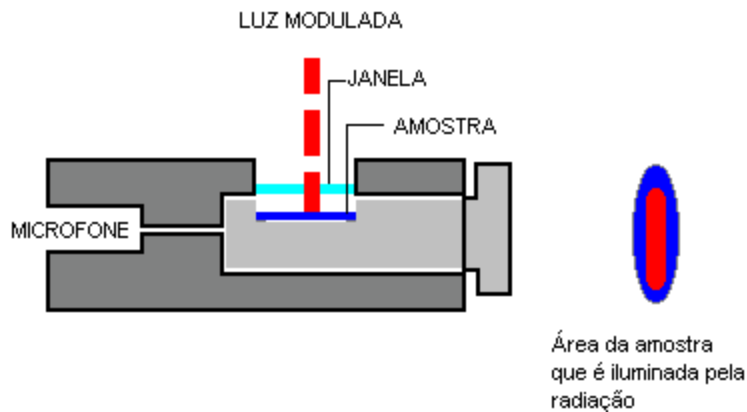


Fig.: V.5 Célula Fotoacústica

Para medidas da difusividade térmica

As amostras foram cortadas em forma de discos com um diâmetro de 10mm e 100 μ m de espessura . Foi colado em cada amostra um disco de alumínio com 5mm de diâmetro e 12 μ m de espessura, para garantir a absorção superficial. Foi usado para aderir o alumínio na amostra um óleo especial para microscópio. (Veja fig. V.6). Finalmente a amostra foi fixada na célula com graxa de silicone para alto vácuo.

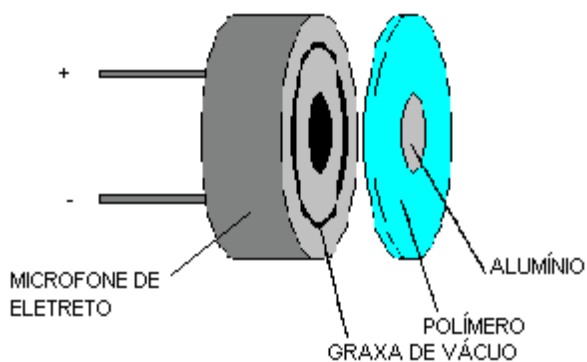


Fig. V.6 Célula Fotoacústica aberta

Para o perfil de profundidade

As amostras foram cortadas como o esquema da fig. V.5 e fixadas na célula convencional com um pouco de graxa de silicone. As amostras foram colocadas com a parte tingida para baixo, e foi feito a varredura de frequência para cada uma e depois uma dessas amostras foi colocada com a parte tingida para cima, e foi feita a mesma varredura de frequência.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS DAS MEDIDAS

VI.1 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

As medidas de espectroscopia Fotoacústica foram executadas com os procedimentos descritos no capítulo IV e V.

A verificação prévia da incorporação do N,N-dimetil acrilamida, foi feita através dos espectros no Infravermelho, com FTIR onde ficou evidenciado a existência de picos do grupamento C-N, pertencente a estrutura do modificador. Ainda verificou-se a estabilidade térmica do PET modificado, onde foi visto que a temperatura de fusão (258°C) e a de transição vítrea (70°C) não sofreram mudanças com o tratamento. Estas verificações foram feitas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA). Esta caracterização prévia é detalhada na monografia de mestrado citada no capítulo IV. [28]

Essas amostras após tratadas foram tingidas com o corante Azul Marinho Samaron, o espectro do corante pode ser observado pela fig.: VI.1. Este corante é extremamente absorvedor e seu espectro, sem diluição, é bastante saturado.

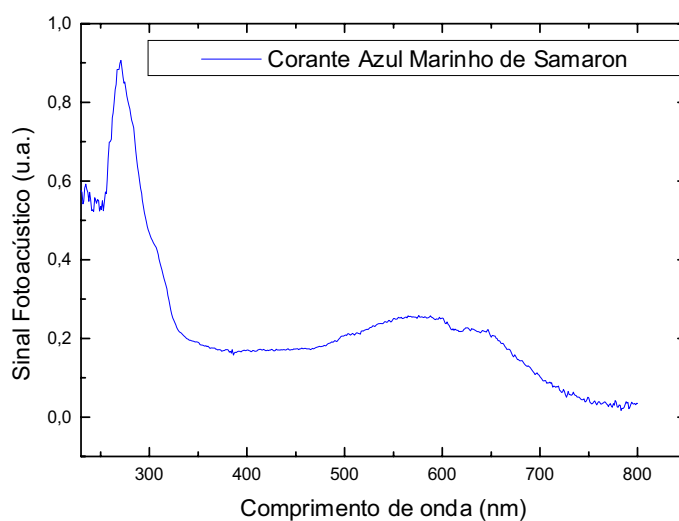


Fig. VI.1 Espectro Fotoacústico do corante Azul Marinho de Samaron.800W, 80Hz, fenda 3mm.

Devido à dificuldade de conseguir o espectro do corante “in natura”, em razão do mesmo ser uma amostra muito escura e totalmente absorvedora, foi necessário diluí-lo. Para isso, foi esfregado uma pequena porção do pó corante sobre um pedaço de PET virgem, e assim foi feito o espectro fotoacústico. Mesmo diluindo bastante o corante, o espectro não ficou totalmente definido, apresentando bandas largas na faixa do espectro visível. Pode-se observar que o corante tem picos em torno de 270, 580 e 630 nm, que devem aparecer quando o corante for incorporado ao PET.

Um planejamento de amostras foi feito para se encontrar o chamado fatorial completo para diversas variáveis utilizadas. Foram preparados conjuntos de amostras, variando uma série de parâmetros, como tempo, temperatura e porcentagem de corante, para determinar valores onde o PET tem uma maior incorporação do corante, com uma performance otimizada para essas variáveis.

Alguns desses parâmetros estão relacionados com o tratamento da amostra, e quão eficiente é o tratamento para impregnação do PET. As amostras utilizadas são aquelas descritas no capítulo IV.

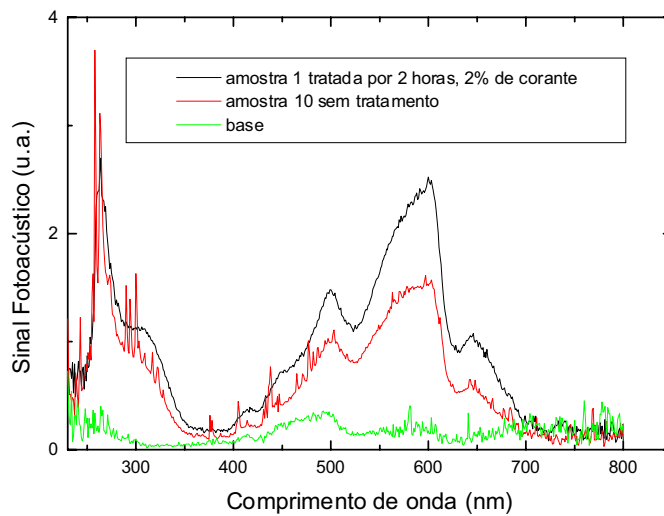


Fig. VI.2 Espectro do PET: tratado e sem tratamento. 800W, 80Hz, fenda 3mm

A fig. VI.2 mostra uma maior incorporação de corante no filme tratado com modificador quando comparado ao filme sem tratamento. Nota-se que a absorção aumentou cerca de 60%. Assim, o tratamento melhorou a eficiência da impregnação do PET.

Visto que o tratamento influi na penetração do corante na amostra, foi analisado por quanto tempo a amostra deve se tratada para que se tenha uma amostra bem impregnada. Comparando duas amostras com a mesma porcentagem de corante, onde uma foi tratada por 2 horas a 85C e a outra foi preparada nas mesmas condições e tratada por 15 minutos (Fig.VI.3).

Observou-se que o tratamento de 15 minutos é suficiente para que a amostra incorpore bem o corante. A figura VI.3 mostra que já existe tendência de saturação para tempos de imersão da ordem de meia hora. Com isso, temos uma nova variável controlada.

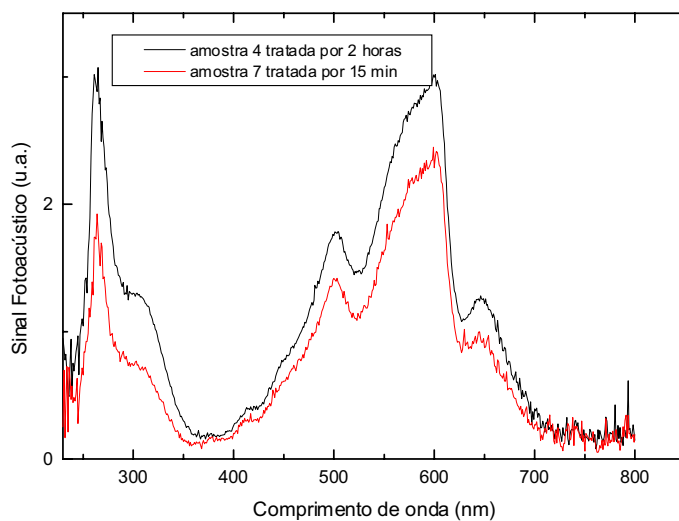


Fig. VI.3 Espectro do PET tratado em tempos diferentes. 800W, 80Hz, fenda 3mm

Como a amostra tratada é mais impregnada pelo corante, é necessário determinar quanto do corante é suficiente para tingir o PET, isto é, a variável concentração. Então, analisando duas amostras tratadas por 2 horas a 85°C e tingidas por 6 horas a 85°C com porcentagens diferentes do corante, observa-se que não ocorre um ganho tão pronunciado para a amostra impregnada com 5%, a absorção foi acrescida de apenas 20%.

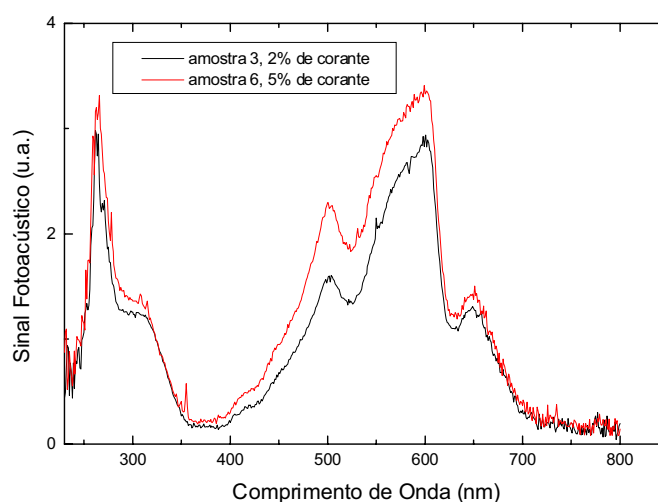


Fig.: VI.4 Espectro do PET tratado e tingido nas mesmas condições com diferença na porcentagem de corante. 800W, 80Hz, fenda 3mm

Nota-se que a porcentagem de 2% de corante foi suficiente para tingir o polímero satisfatoriamente. (Fig. VI.4).

Portanto, pode-se concluir que uma amostra tratada absorve mais corante do que uma amostra que não recebeu o tratamento, o tempo de 15min é suficiente para a amostra ser tratada, e ainda a porcentagem de 2% de corante e uma boa quantidade para ser usada no tingimento.

A partir dessas considerações sobre o preparo, foi então preparada uma nova série de amostras otimizando o tratamento e quantidade de corante. Neste novo conjunto as variáveis de tingimento puderam ser estudadas com mais detalhe.

Amostra	Temperatura tratamento	Temperatura tingimento	Tempo tingimento
1	60 °C	60 °C	30 minutos
2	85 °C	60 °C	30 minutos
3	60 °C	60 °C	6 horas
4	85 °C	60 °C	6 horas
5	60 °C	85 °C	30 minutos
6	85 °C	85 °C	30 minutos
7	60 °C	85 °C	6 horas
8	85 °C	85 °C	6 horas

Tabela VI.1 Preparação dos PETs.

Feita a análise espectroscópica desta série de amostras, observou-se que a absorção do corante depende das variáveis de preparo da amostra.

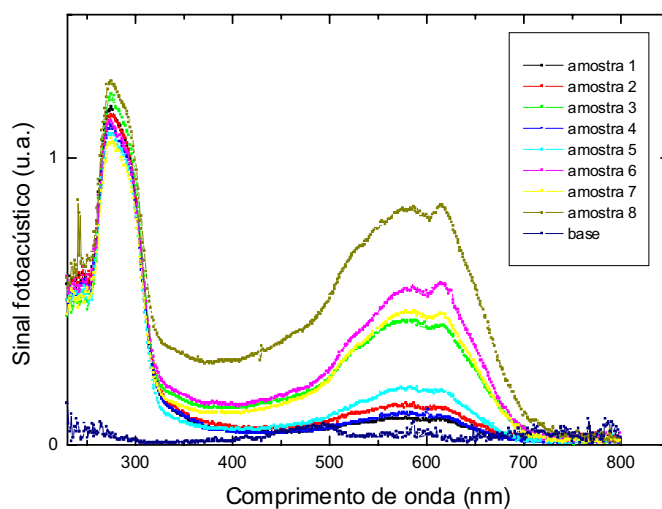


Fig. VI.5 Espectro dos PETs tratados e tingidos com diferentes variáveis. 800W, 80Hz, fenda 3mm

Fixando uma variável e analisando cada conjunto, podemos observar a influência de cada uma delas, com mais clareza.

FIXANDO A TEMPERATURA DE TINGIMENTO

Amostras tingidas a 85⁰C

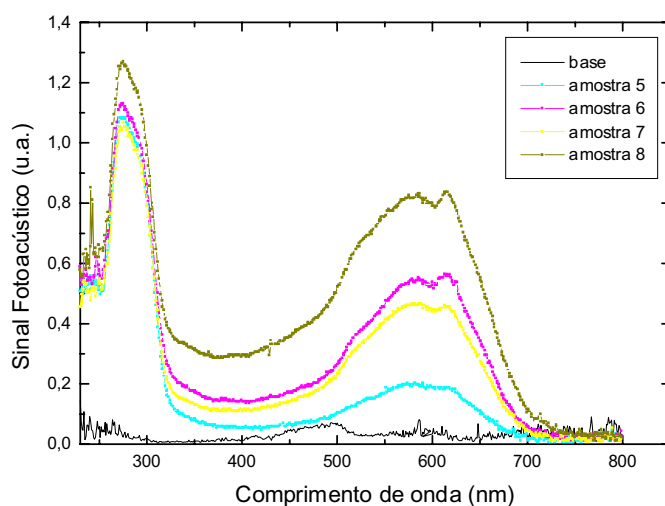


Fig.:VI.6 Amostras tingidas a 85⁰C . Tabela VI.1. 800W, 80Hz, fenda 3mm

O que pode ser observado pela figura VI.6 é que as amostras tratadas a 85°C (6 e 8) apresentam maior absorção quando comparadas às amostras tratadas a 60°C (5 e 7). Quanto ao tempo de tingimento, tem-se que as amostras tingidas por 6 horas (7 e 8) absorvem mais o corante do que as amostras tingidas por 30 minutos (5 e 6).

Para as amostras tratadas a 85°C (6 e 8) a razão entre os sinais é de 1,5, o que indica que 30 min de tingimento representa uma impregnação de cerca de 60% em relação a suposta saturação, isto é, 6 .horas no banho.

Esse aumento, aparentemente, não foi visualizado no pico de 280 nm, pois somente a amostra 8 se difere das demais.

Amostras tingidas a 60°C

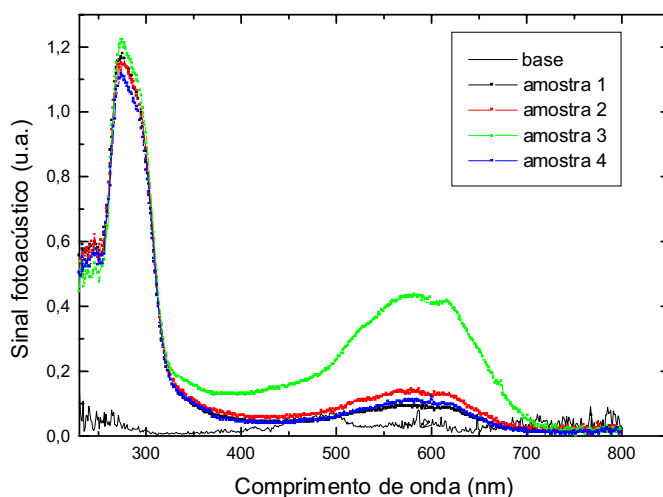


Fig.: VI.7 Amostras tingidas a 60°C . Tabela VI.1 800W, 80Hz, fenda 3mm

Neste conjunto quase não há variação no pico de 280nm e para as amostras 1 e 4 os picos em 580 e 630nm, praticamente não são vistos. Apesar da amostra 4 ter sido tingida por 6 horas, a temperatura de 60°C não foi eficaz. Para as amostras tingidas a 85°C (ver amostra 8 fig. VI.5) o efeito é oposto.

Para essa temperatura de tingimento a amostra 3 se mostrou mais impregnada, pois observando a razão entre os sinais para 6 horas e 30 minutos em 580 e 630 nm tem-se uma razão equivalente a 4,0, enquanto que esta razão para as amostras 2 e 4 equivale a 1,0, isto é, aquelas tratadas a 85°C .

FIXANDO O TEMPO DE TINGIMENTO

Amostras tingidas por 30 minutos.

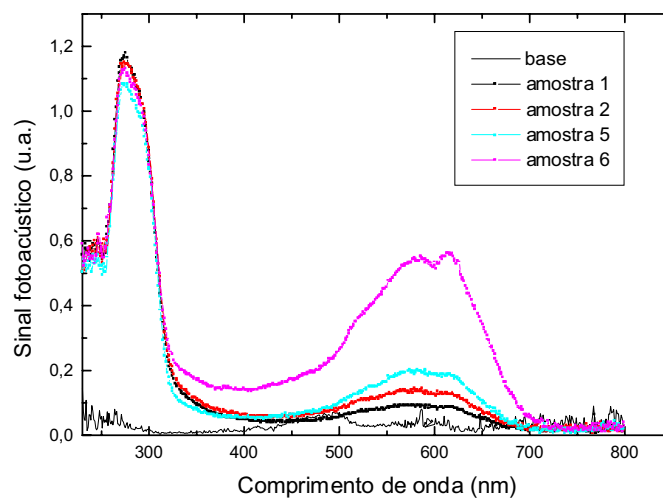


Fig.: VI.8 Amostras tingidas por 30 minutos. Tabela VI.1. 800W, 80Hz, fenda 3mm

Para essa variável, a amostra 6 desponta como a mais impregnada. Analisando a razão dos sinais das amostras tratadas a 85°C e 60°C para os picos de 580 e 630 nm, tem-se um valor que equivale a 3,5, embora no pico de 280 nm, novamente não há mudança considerável.

Amostras tingidas por 6 horas

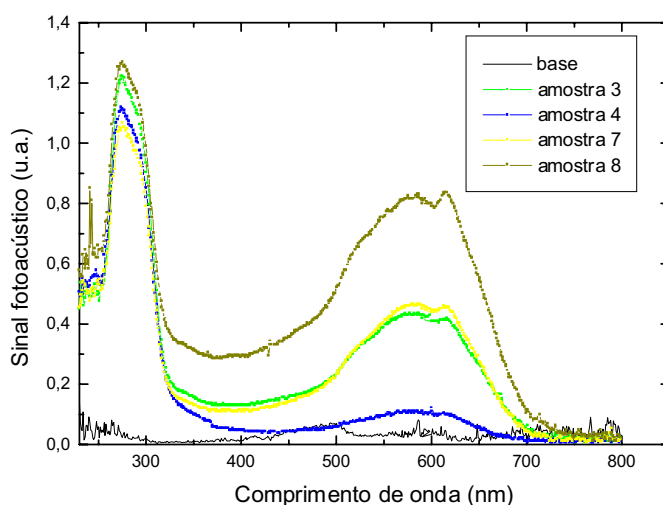


Fig.: VI.9 Amostras tingidas por 6 horas. Tabela VI.1. 800W, 80Hz, fenda 3mm

Neste tempo de tingimento fica bastante evidente as diferenças ocorridas nas amostras 4 e 8. Analisando a razão dos sinais das amostras tingidas a 85°C e 60°C para os picos de 580 e 630nm, tem-se a razão de 8,0. Para a série tratada a 60°C , amostras 7 e 3, essa razão é muito próxima da unidade:1,1.quando as bandas de 580nm e 630nm são observadas.

Uma análise mais precisa no espectro, revela a inversão das intensidades do sinal em 280nm, onde a razão do sinal para a série de 60°C é da ordem de 0.90

O que pode ser concluído é que as amostras quando são tratadas e tingidas em temperaturas mais elevadas e são tingidas por mais tempo absorvem melhor o corante, no entanto foi então verificada uma maior influência da temperatura de tingimento, em relação as demais variáveis. Numa primeira análise, se o fator custo da energia gasta no processo fosse observado, poderia ser sugerido que a melhor performance é aquela do banho preparado para a amostra 6. Neste banho, basta tratar a amostra em temperatura mais alta, por 15 min, depois tingi-la por 30 min, a 85°C . Portanto, com considerável ganho no processo, pois o ganho na absorção óptica não passou de 50%, quando se compara esta amostra com a amostra 8.

Espectro da fibra de poliéster

Até agora as medidas foram feitas no polímero (polietileno tereftalato), mas o grande interesse é de tingir a fibra de poliéster, pois esse material é muito utilizado na indústria.

Analisando uma fibra tratada a 85°C por 15 min e tingida a 85°C por 6 horas com 2% de corante, tem-se o espectro da fig. VI.10.

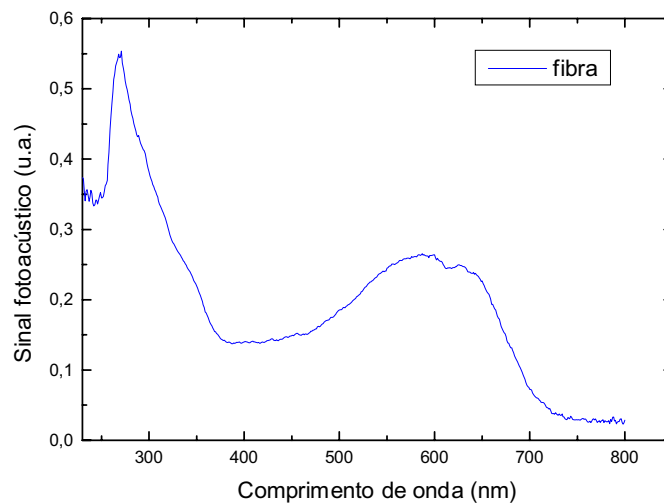


Fig.: VI.10 Espectro da fibra de poliéster. 800W, 80Hz, fenda 3mm

VI.2 DIFUSIVIDADE TÉRMICA

As amostras foram preparadas variando-se os parâmetros de tratamento e tingimento (assim como para espectroscopia, tabela VI.1), porém foram acrescentadas amostras que foram apenas tratadas e não foram tingidas. Os valores estão listados na tabela VI.2.

Amostra	Temperatura tratamento	tempo tratamento	temperatura tingimento	tempo tingimento
-2 (base)	-		-	-
-1	60 °C	15 minutos	-	-
0	85 °C	15 minutos	-	-
1	60 °C	15 minutos	60 °C	30 minutos
2	85 °C	15 minutos	60 °C	30 minutos
3	60 °C	15 minutos	60 °C	6 horas
4	85 °C	15 minutos	60 °C	6 horas
5	60 °C	15 minutos	85 °C	30 minutos
6	85 °C	15 minutos	85 °C	30 minutos
7	60 °C	15 minutos	85 °C	6 horas
8	85 °C	15 minutos	85 °C	6 horas

Tabela VI.2 Preparação dos PETs.

Essas medidas são executadas conforme descrito no capítulo III, seção 4.

O microfone do tipo B & K da Brüel e Kjaer, responde linearmente no intervalo de frequência até 8 kHz, com isso, quando ele é utilizado não é necessário normalizar o sinal fotoacústico quando se faz a dependência do sinal pela a frequência de modulação.

Para as medidas de difusividade térmica, usando a célula aberta, temos um microfone de eletreto comercial, onde a resposta em frequência não é linear. Assim, necessitamos da sua resposta em frequência para a execução dessas medidas.

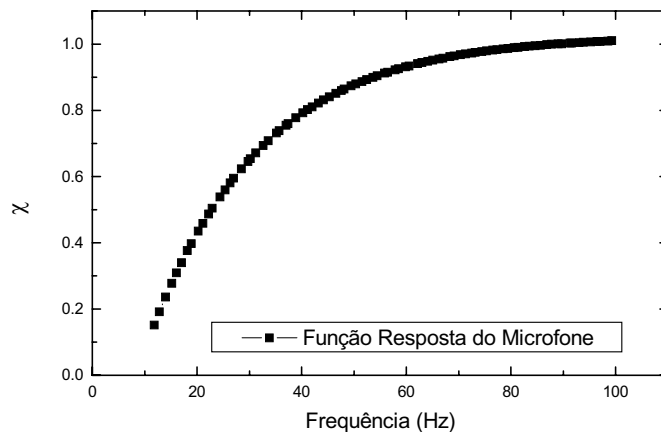


Fig. VI.11 Variação da função resposta normalizada χ com a frequência de modulação.

Para obtê-la foi utilizado um feixe de HeNe de 20mW, que foi focalizado sobre uma lâmina de alumínio de 60 μm . A difusividade térmica do alumínio é 0.92 cm^2/s e com essa espessura, ele deve permanecer termicamente fino até perto de 80KHz, e de acordo com a teoria apresentada no capítulo III, seção 4, a função resposta χ normalizada, é obtida pelo ajuste dos dados medidos usando a dependência:

$$S_{\text{aluminio}} = \frac{K}{f^{1,5}}$$

onde: K é uma constante

$$e \quad \chi = \frac{S_{\text{aluminio}}}{S_{\text{teorico}}}$$

A função χ é praticamente constante para frequências superiores a 70 Hz, o que mostra que o sistema não é mais influenciado pela resposta do microfone em relação a frequência de modulação da luz. [18]

A difusividade térmica, normalmente é obtida da dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação. Da dependência de frequência percebe-se que o mecanismo predominante na geração do sinal fotoacústico é o de difusão térmica, no intervalo de frequência até 40 Hz, pois a amplitude do sinal decresce exponencialmente com $f^{1/2}$. Isto é mostrado na fig. VI.12, e é descrito no capítulo III, seção 4.

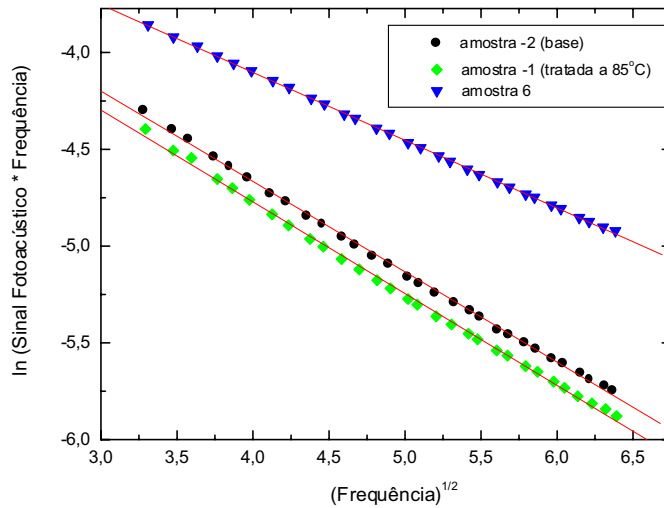


Fig. VI.12 Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz da frequência de modulação.

A Fig. VI.12 representa a amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência de modulação para algumas amostras da tabela VI.2. Este tipo de comportamento foi o mesmo para as outras amostras, e os resultados estão apresentados na tabela VI.3.

A linha sólida representa o ajuste da expressão (III.10) do texto com os dados experimentais, assim, para cada amostra foi executado um ajuste dos dados onde a

inclinação da reta fornece o valor da difusividade térmica por: $b = \left(\frac{\pi l^2}{\alpha} \right)^{1/2}$. O valor

de b na tabela VI.3 representa um valor médio para três experimentos sucessivos com a mesma amostra.

Amostra	$b (\sqrt{s})$	$\alpha \times 10^{-3} cm^2 / s$
-2	-0.554	1.02 ± 0.14
-1	-0.510	1.21 ± 0.14
0	-0.492	1.30 ± 0.15
1	-0.468	1.43 ± 0.15
2	-0.455	1.52 ± 0.16
3	-0.415	1.82 ± 0.19
4	-0.395	2.02 ± 0.21
5	-0.379	2.18 ± 0.25
6	-0.352	2.53 ± 0.27
7	-0.382	2.14 ± 0.14
8	-0.411	1.86 ± 0.19

Tabela VI.3 Resultados da difusividade térmica de cada PET.

O valor obtido para a base está concordando com valores já apresentados na literatura, $\alpha \approx (6 - 10) \times 10^{-4} cm^2 / s$. [14,17,29]. Embora esses valores se refiram a amostras de outro fabricante e para duas espessuras diferentes, eles são bastante próximos do valor da amostra -2, onde $\alpha = 10,2 \times 10^{-4} cm^2 / s$ foi obtido. Em geral, outros polímeros têm também a mesma ordem de grandeza. [30,31]. Com algumas exceções pode ser encontrada para polímeros condutores, como a polianilina e o polipirrol.[32]

Sabendo-se da sensibilidade dessas medidas com relação a microestrutura da amostra e para melhor análise dos resultados da tabela VI.3, os valores da difusividade térmica foram separados de acordo com as variáveis de tratamento e tingimento.

Diferença na temperatura de tratamento

Na figura VI.13 pode ser observado que para uma maior temperatura de tratamento a difusividade térmica também é maior, como se pode ver nas amostras -1 e 0, 1 e 2, 3 e 4, e ainda 5 e 6.

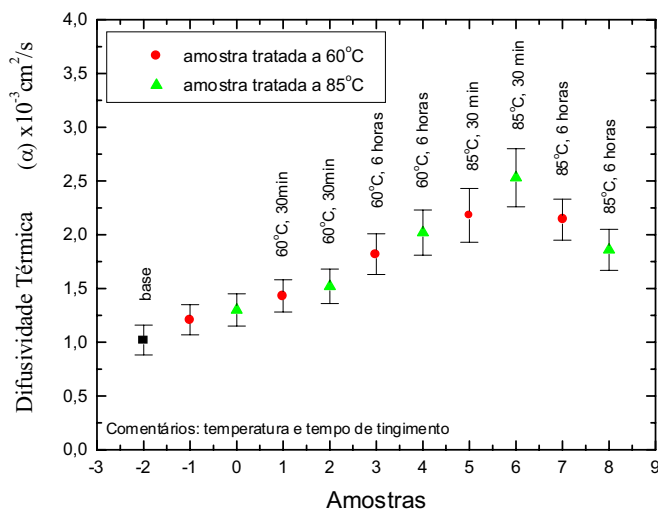


Fig.: VI.13 Valores da difusividade térmica para amostras tratadas a 60⁰C e a 85⁰C

Diferença na temperatura de tingimento

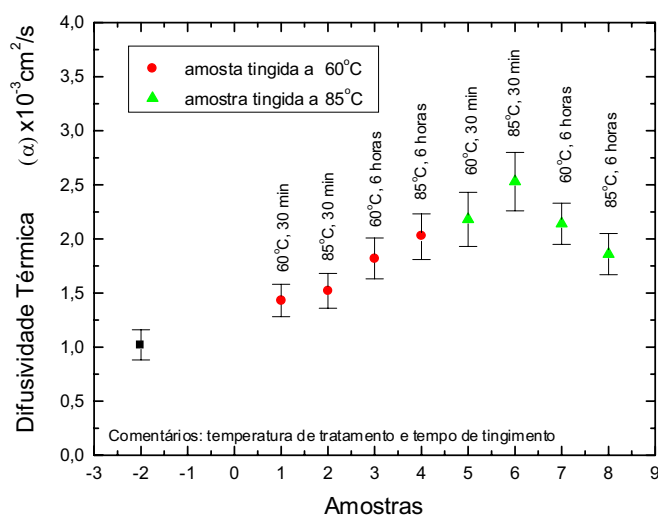


Fig.: VI.14 Valores da difusividade térmica para amostras tingidas a 60⁰C e a 85⁰C

O tingimento em diferentes temperaturas também influi na difusividade térmica. Quando se aumenta essa temperatura, a difusividade térmica aumenta, como pode ser observado na fig. VI.14 , comparando as amostras 1,2,3 e 4 com as amostras 5 e 6.

Diferença no tempo de tingimento

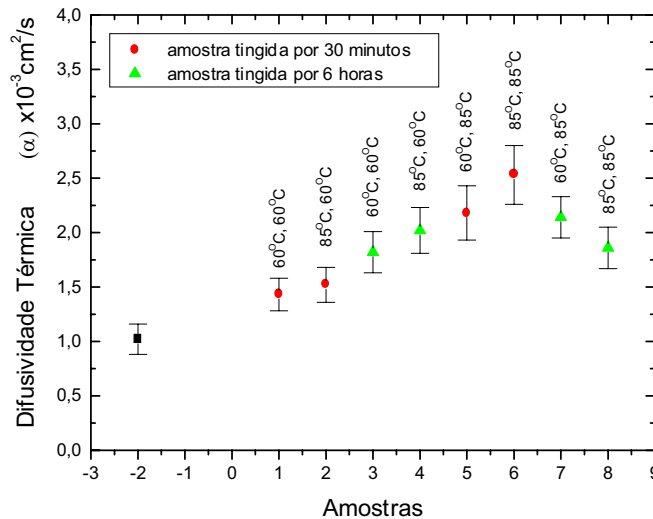


Fig.: VI.15 Valores da difusividade térmica para amostras tingidas por 30 minutos e 6 horas.

Pode ser visto pela figura VI.15 que a difusividade térmica também aumenta com o tempo de tingimento, comparando as amostras de 1 a 4 que foram tingidas a 60°C . Enquanto que a difusividade térmica é maior para as amostras 5 e 6 tratadas a 30 minutos, e cai para as amostras 7 e 8, tratadas por 6 horas.

Pode ser observada, pelas figuras, uma anomalia quanto as amostras 7 e 8, isto é, amostras que foram tratadas e tingidas numa temperatura acima da temperatura vítrea (70°C).

Aparentemente, elas sofrem modificações estruturais, podendo até mudar o grau de cristalinidade, a diminuição da difusividade térmica pode ser um indício.[33]

Para uma melhor análise da cristalinidade da amostra, foi feito o espectro de raios-X de dois conjuntos: amostras tratadas a 60°C e a 85°C .

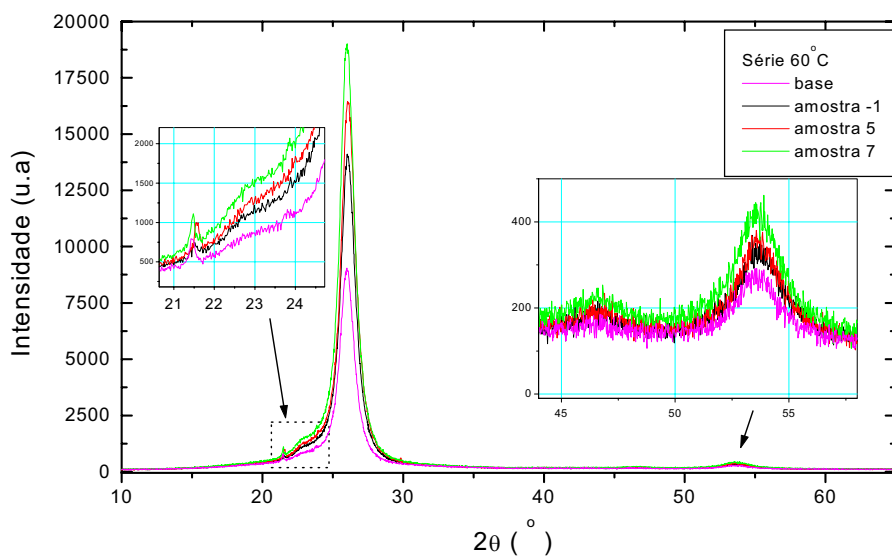


Fig. VI.16 Espectro de raios-X de amostras da tabela VI.2

Nesta série de amostras tratadas a 60°C , podemos observar pela fig. VI.16 que a intensidade aumenta da seguinte forma: base < amostra -1 < amostra 5 < amostra 7. Tanto no pico (1) $2\theta=26.02$, quanto no pico (2) $2\theta=53.66$, as amostras apresentam a mesma tendência de cristalinidade.

O aumento do pico, pode ser, devido a influência da cristalinidade da amostra, pois quanto maior o pico, mais cristalina a amostra. Esse aumento da cristalinidade acontece devido ao tratamento térmico que a amostra recebe, neste caso as amostras foram tratadas e tingidas na mesma temperatura, com exceção da base, no entanto foram tingidas em tempos diferentes, e quanto maior o tempo de tingimento, mais cristalina a amostra se tornou. (tabela VI.4).

Amostras	Intensidade Sinal _(amostra) / Sinal _(base)
Base	1
-1	1.58
5	1.83
7	2.13

Tabela VI.4 Razão entre a intensidade de cada amostra pela base.

A tabela VI.4 mostra a razão entre a intensidade de cada amostra pela base, onde se pode observar que o pico da amostra 7 é bem mais intenso do que as demais indicando que amostra é mais cristalina.

Na série tratada a 85^oC o pico aumenta da seguinte forma: amostra 8 < amostra 6 < base < amostra 0.

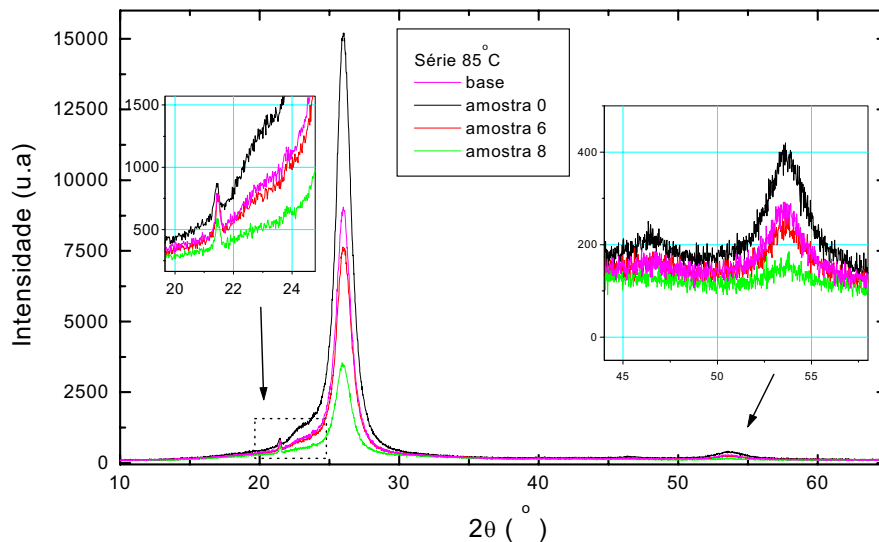


Fig.VI.17: Espectro de raios-X de amostras da tabela VI.2

O conjunto apresentado na figura VI.17 foi tratado a 85°C e as amostras 6 e 8 foram tingidas também a 85°C , estas amostras, pelo espectro são menos cristalina que as demais, e a tabela mostra esta razão em relação a base:

Amostras	Intensidade Sinal _(amostra) / Sinal _(base)
Base	1
0	1.70
6	0.85
8	0.40

Tabela: VI.5 Razão entre a intensidade de cada amostra pela base.

Pela tabela VI.5 a amostra 0 se mostra a mais cristalina do conjunto, e as amostras 6 e 8 apesar de tratadas e tingidas em temperaturas altas, apresentam menor cristalinidade. Isto pode ter acontecido porque as amostras foram tratadas e tingidas acima de sua temperatura vítrea (70°C), o que pode ter tornado a amostra menos cristalina, conforme se observa na figura VI.17.

VI.3 PERFIL DE PROFUNDIDADE

O conhecimento da profundidade do PET impregnado com o corante é tão interessante de se conhecer, quanto o monitoramento do método de preparo. Daí, aplicamos também uma metodologia fotoacústica para a avaliação dessa grandeza.

As amostras preparadas para essas medidas foram tratadas e tingidas em apenas uma das faces nas condições que mostra a tabela VI.6.

Amostra Espessura 100 μ m	Temperatura tratamento	Tempo Tratamento	Tempo tingimento	Temperatura tingimento
Base	-	-	-	-
1	85 °C	15 minutos	85 °C	6 horas
2	85 °C	15 minutos	85 °C	30 minutos
3	85 °C	15 minutos	60 °C	30 minutos

Tabela VI.6 Preparação das amostras

Após preparadas quimicamente essas amostras foram submetidas a uma varredura de frequência de 4 a 100 Hz e foram obtidas as seguintes curvas para as amostras da tabela: VI.6.

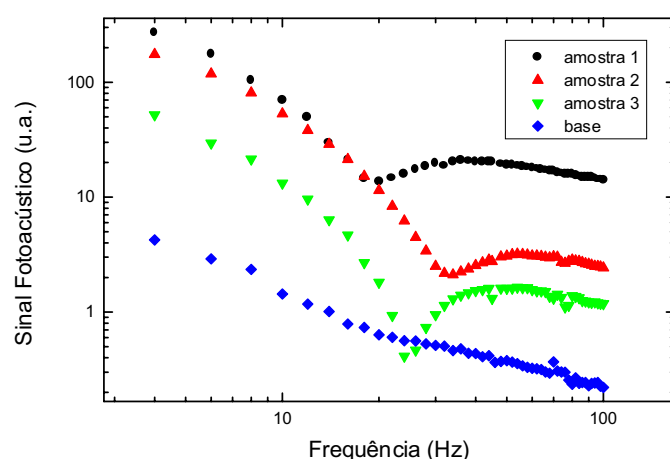


Fig. VI.18 Frequência de transição de cada PET.

Nota-se que existe uma frequência de transição diferente para cada amostra, indicando que o processo de impregnação depende de como o polímero é tratado e tingido. Observou-se que para a base não existe essa frequência de transição, isto porque a base não passou pelo processo de impregnação pelo corante.

Para determinar o valor da frequência de transição para cada amostra, foi utilizado o seguinte critério:

Tomando, por exemplo, uma curva de dependência do sinal pela frequência para uma certa amostra (fig.VI.19), tem-se:

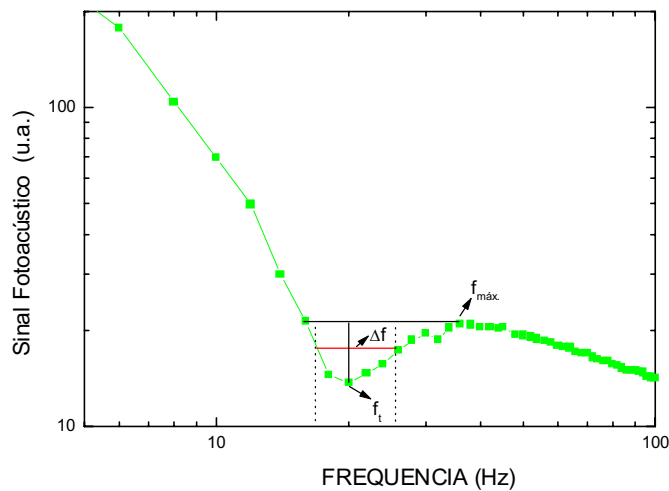


Fig.: VI.19 Região da frequência de transição

A partir do ponto mais alto da curva, depois da frequência de transição é traçada uma reta até encontrar a parte inicial da curva, esta reta é cortada a 90° por uma outra reta que termina no ponto mais baixo da curva, esta segunda reta é cortada perpendicularmente a meia altura por outra reta que tem nas suas extremidades os valores que limitam a região da frequência de transição.

Os valores encontrados para cada amostra estão na tabela VI.8.

Para saber se a dependência do sinal com a frequência segue o mesmo comportamento para todas as amostras inclusive a base na região onde a amostra é termicamente grossa, foi analisado essa dependência para cada curva. (Fig. VI.20)

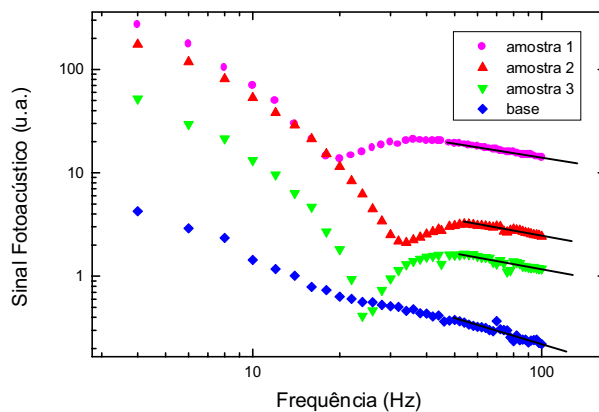


Fig.:VI.20 Dependência do sinal com a frequência para cada amostra

Fazendo a dependência do sinal pela frequência de cada curva de 50 a 100Hz, encontrou-se os seguintes valores:

Amostra	Dependência do sinal fotoacústico com a frequência
Base	~ 0.8
1	~ 0.5
2	~ 0.4
3	~ 0.5

Tabela VI.7 Dependência de cada curva com a frequência de modulação da luz.

Para a amostra 2 da tabela VI.6 tingida em apenas uma face, foi realizada a mesma varredura de frequência com a amostra colocada na célula com a parte tingida para cima obtemos a curva da Fig. VI.21 (a).

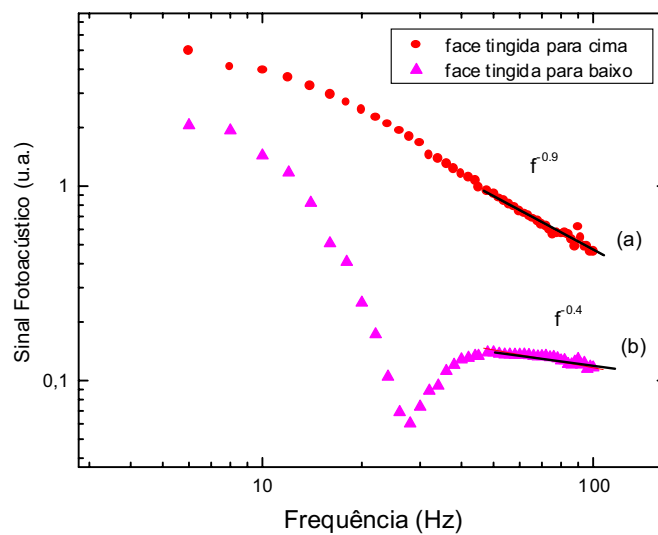


Fig.VI.21 Dependência de frequência para amostra 2 (a) Amostra com a parte tingida para cima, (b) Amostra com a parte tingida para baixo.

Portanto, para a mesma amostra 2 da tabela VI.6 colocada com a face tingida para baixo é diferente de colocá-la com a face tingida para cima (Fig. VI.21(b)).

Isto mostra que, a luz incidindo na amostra pela superfície não tingida (Fig.VI.22 (a)) terá com a variação de frequência, uma certa dependência no sinal, quando a luz tiver contribuição do polímero com corante e terá outra dependência quando tiver apenas a contribuição do polímero (quando aumentar a frequência).

No caso da luz estar incidindo no material pela face impregnada (Fig. VI.22 (b)), o sinal terá sempre a contribuição do polímero com o corante.

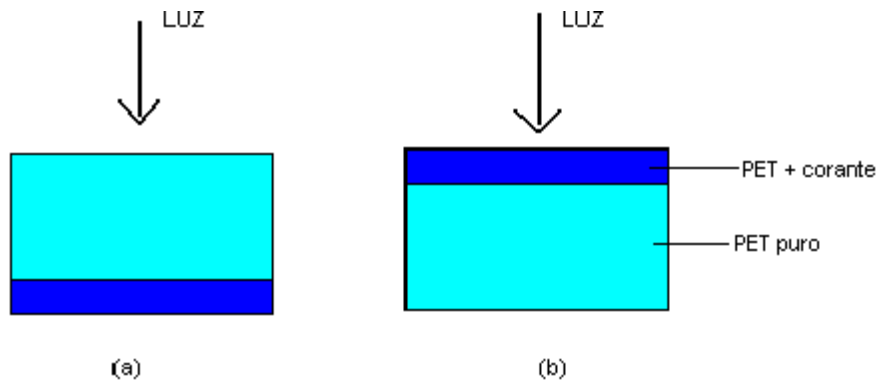


Fig. VI.22 Luz incidindo na amostra pela: (a) face oposta a impregnada, (b) face impregnada

Por isso não acontece na curva da Fig. VI.21.(a) a frequência de transição em torno de 34 Hz.

Conhecendo essa frequência de transição e o valor da difusividade térmica é possível calcular a profundidade de penetração do corante na amostra. Para isso se utiliza-se o coeficiente de difusão térmica a_i , discutido na teoria do capítulo II, onde

se definiu o comprimento de difusão $\mu_i = \frac{1}{a_i}$, onde:

$$\mu = \left(\frac{\alpha}{\pi f_t} \right)^{1/2}$$

onde α foi medido para as amostras totalmente tingidas, seguindo o mesmo método dado no capítulo VI, seção 2, e os resultados encontrados são:

Amostra	$\alpha \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$	Frequência transição f_t	Espessura tingida do PET (μm)
1	1.86	20	54.4
2	2.53	34	48.7
3	1.52	24	44.9

Tabela VI.8 Valores obtidos para as amostras do PET

Para certificar-se da profundidade que o corante penetrou no polímero, foi feito o espectro fotoacústico no visível (400-700nm), acima da frequência de transição (Fig. VI.23(a)) e abaixo dessa frequência, (Fig. VI.23(b)), com a luz incidindo na parte oposta a impregnada.

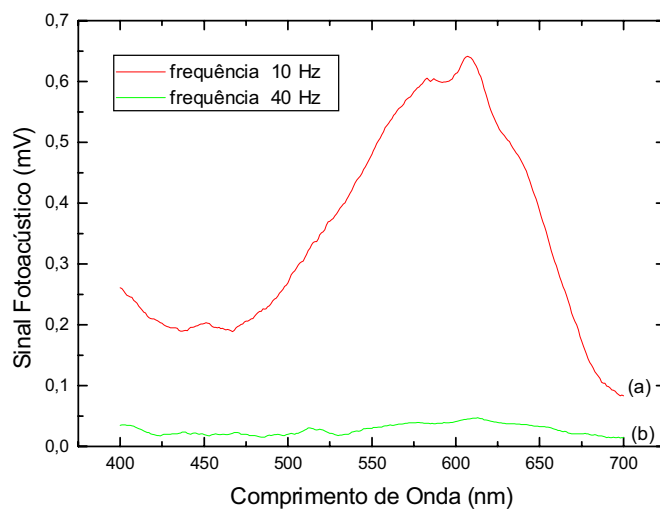


Fig. VI.23 Espectro da amostra 2 (a) abaixo e (b) acima da frequência de transição.

A baixa frequência (10Hz) é a região onde o corante tem grande contribuição para o sinal, pois o comprimento de difusão é longo, aproximadamente $70\mu\text{m}$, enquanto que na região de 40 Hz o sinal fotoacústico tem apenas a contribuição do polímero, pois o valor de $\mu_s \approx 30\mu\text{m}$ não atinge a região oposta a impregnada pelo corante.

Difusividade térmica efetiva: associação mista de resistências térmicas

O valor de μ para as amostras da tabela VI.8 foi calculado utilizando o valor da difusividade das amostras totalmente tingidas.

No entanto, pode-se calcular o valor da difusividade da amostra tingida em apenas uma das faces como se ela fosse composta de duas porções: PET puro e PET + corante, pela medida da difusividade efetiva da amostra.[17,34] Neste caso, consideremos que (1) seja a amostra PET só tratada, com resistência térmica $R_1 = l_1/k_1$ e a (2) seja o PET tratado e impregnado com o corante azul, cuja resistência térmica equivalente seria $R_{eq} = \frac{R_1 \times R_2}{R_1 + R_2}$, com $R_2 = l_2/k_2$, sendo a contribuição do corante à difusão de calor.

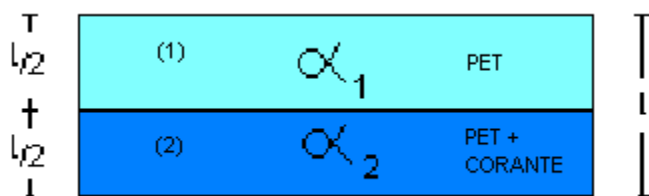


Fig.:VI.24 Amostra não homogênea

Neste modelo, usando o fato de $k = \alpha\rho c$, então obtemos:

$$\frac{l}{\alpha_{efetivo}} \approx \frac{l_1}{\alpha_1} + \frac{l_2}{\alpha_2}$$

desde que a densidade e o calor específico não mudem muito

Considerando $l_1 = l_2 = l/2$, tem-se:

$$\alpha_{efetivo} \approx \frac{2\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad (VI.1)$$

onde: $\alpha_1 \equiv$ difusividade térmica da base tratada

$\alpha_2 \equiv$ difusividade do PET impregnado

Os valores de α_2 estão descritos na tabela VI.8, e o valor de α_1 corresponde a $1,30 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para as amostras tratadas a 85°C (amostra –1 tabela VI.3).

Para esse modelo, utilizando os respectivos valores de α_1 e α_2 na equação VI.1, podemos prever o valor da difusividade efetiva para o sistema misto (associação série+paralela).

Amostra	Previsto: $\alpha_{efetivo} \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$
1	1.53
2	1.72
3	1.40

Tabela: VI.9 Valor previsto para α_{eff} , pela equação VI.1

Usando a célula aberta e o PET termicamente grosso e opaco, o modelo para medir α dado no capítulo III.4 pode ser aplicado.

Assim, foi medida também a difusividade térmica da amostra tingida em apenas uma das faces, iluminando a amostra pela face impregnada e depois pela face oposta, e o resultado médio para três medidas repetidas foi:

Amostra	Valor medido: $\alpha_{efetivo} \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$
1	1.60 ± 0.40
2	2.28 ± 0.22
3	1.27 ± 0.13

Tabela: VI.10 Valor medido para α_{eff} do PET tingido em apenas uma face

Verifica-se que ocorre uma certa dispersão na medida de cada α , vista quando uma dada face é iluminada, daí tem-se um erro grande nestas medidas. Isto pode estar relacionado à largura de f_t visto nas curvas de dependência, fig. VI.18.

Comparando os dois resultados para a difusividade efetiva (tabela VI.9 e tabela VI.10), observa-se que os dois resultados tem boa concordância.

Comparando ainda com o modelo apresentado na referência [17], que considera um sistema de duas camadas, numa aproximação semelhante obtém-se a equação:

$$\alpha_{efetivo} \approx \left(\frac{2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_2}} \right)^2 \quad (VI.2)$$

para $\lambda = \frac{l_1}{l_2} \equiv 1$

daí, calculou-se os seguintes valores de α_{eff}

Amostra	$\alpha_{efetivo} \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / s$
1	1.54
2	1.76
3	1.40

Tabela:VI.11 α_{eff} calculado segundo o modelo da equação VI.2

Os valores da tabela VI.11, para o modelo descrito na referência [17] concordam com os valores calculados na tabela VI.9, apresentado nesta seção. Portanto, com o uso da equação VI.1, pode-se ter uma ferramenta útil para o cálculo da difusividade efetiva de amostras não homogêneas e a nossa intenção, com a continuação deste trabalho, é desenvolver um método que permita o cálculo direto da profundidade de penetração do corante, usando a difusividade efetiva do sistema, quando uma fração da espessura está impregnada.

Partindo-se da medida de uma amostra impregnada pode-se medir a penetração do corante, desde que a base seja conhecida.

Para a medida da espessura do corante, pode-se elaborar um modelo onde a razão da fração impregnada seja incluída, isto é:

$$\alpha_{eff} = \left[\frac{\alpha_1 \times \alpha_2}{(1 - \lambda)\alpha_2 + \lambda\alpha_1} \right], \quad \text{onde: } 0 < \lambda < 1$$

isto é, a espessura da região impregnada não é necessariamente a mesma da região pura. O parâmetro λ fornece a fração impregnada e portanto o valor da profundidade da difusão do corante. Amostras específicas para essas medidas estão sendo preparadas.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

VII. 1 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi mostrado que a técnica fotoacústica além de ser não destrutiva, é uma ferramenta eficiente para monitorar o processo de impregnação de filmes de polietileno tereftalato -PET.

A técnica permitiu determinar as condições de preparo onde o PET pode absorver mais corante, sendo preparada a uma temperatura menor num tempo também menor,. Também foi visto que o processo de tratamento e tingimento que a amostra é submetida tem uma forte correlação com a difusividade térmica encontrada para cada amostra. Ainda com esta técnica foi possível verificar a profundidade até onde o corante atinge o polímero e correlacioná-la à cinética do tingimento.

Com a determinação de parâmetros que otimizam o tingimento, o processo torna-se mais barato e mais rápido industrialmente. Estas observações no processo de tingimento do PET, podem ser úteis no estudo de outros tipos de polímeros, impregnados com outros corantes.

Outra observação é a possibilidade do desenvolvimento de um método fotoacústico para a avaliação do grau de impregnação via difusividade térmica efetiva.

APÊNDICE A

CÓPIA DOS TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS

REFERÊNCIAS

[1] Bell, A. G.; *On the production and reproduction of sound by light*, Am. J. Sci., **120**, 1880.

[2] Rosencwaig, A.; Gersho; A., *Theory of the photoacoustic effect with solids*, J. App. Phys., **47** (1), 64-69 (1976). Rosencwaig, A.; Photoacoustic e photoacoustic spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1980.

[3] Adams, M. J., King, A. A., Kirkbrightm, G.F.; *Analytical optoacoustic spectrometry, Analyst*, **101** (1199), 73-84 (1976).

[4] Rosencwaig, A.; *Photoacoustic Spectroscopy, A new tool for investigation of solids*, Analytical Chemistry, **47** (6), 592-595 (1975).

[5] Adams, M. J., Kirkbrightm, G. F.; *Thermal diffusivity and thikness measurements for solid samples utilising the optoacoustic effect*, Analyst, **102**, 678-682 (1977).

[6] Aamodt, L.C., Murphy, J.C.; *Size considerations in the design of cells for photoacoustic spectroscopy. II. Pulsed excitation response*, J. Appl. Phys. **49** (6), 3036-3045 (1978).

[7] XICPPP – International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Book of abstracts, ed. Folco Scudieri, 23-27 Aug/98, Roma, Itália.

[8] Murpy, J. C., Aamodt, L. C.; *Photothermal Spectroscopy using optical beam probing*, J. Appl. Phys, **51**(9), 4580-4588,(1980).

[9] Gordon, I. P., Leite, R. C. C., Moore, R. C., Porto, S. P. S., Whinnery, J. R., J. Appl. Phys., **36**(3), (1965)

[10] Pessoa Jr, O.; *Aplicações de medidas de fase do efeito fotoacústico*, tese de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1985.

[11] Lima, G. A. R., Baesso, M. L., Arguello, Z., Silva, E. C., Vargas, H., Miranda, L. C. M.; *Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy Application to Metallic-ion-doped glasses*, Phys. Rev. B, **36**(18), 9812, (1987).

[12] Ziegler, G., Hasselman, D. P. H.; *Effect of phase composition and microstructure on the thermal diffusivity of silicon nitride*, Journal of Materials Science, **16**, 495-503 (1981).

[13] 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).

[14] Lachaine, A., Poulet, P.; *Photoacoustic measurement of thermal properties of a thin polyester film*, Appl. Phys. Lett., **45**(9), 953-954 (1984).

[15] de Oliveira, M. G., Pessoa JR, O., Vargas, H. Vargas, Galembeck, F.; *Low-density polyethylene depth profile analysis by photoacoustic spectroscopy*, Journal of Applied Polymer Science, **35**, 1791-1802 (1988).

[16] Mansanares, A. M.; *Caracterização fotoacústica de materiais: difusividade térmica e perfil de profundidade*, tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1991

[17] Mansanares, A. M., Bento, A. C., Vargas, H., Leite, N. F., Miranda L. C. M.; *Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems*, Physical Review B, **42**(7), 4477, (1990).

[18] da Silva, M.D., Bandeira, I. N., Miranda, L. C. M.; *Open-cell photoacoustic radiation detector*, J. Phys. E. Sci. Instrum, **20**, 1476-1478 (1987).

[19] Perondi, L. F., Miranda, L. C. M.; *Minimal-volume photoacoustic cell measurement thermal diffusivity: effect of thermoelastic sample bending*, J. Appl. Phys. **62** (7), 2955-2959 (1987).

[20] Bento, A. C.; *Caracterização de propriedades ópticas e térmicas de materiais por espectroscopia fotoacústica*, tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1990.

- [21] Cella, N.; *Contribuição por espectroscopia fototérmica ao estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos*, tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1990.
- [22] Mark, H. F., Gaylord, N. G., Bilakes, N. M. (executive editor consultant); *Encyclopedia of polymer science and technology*, vol.11, Interscience Publishers, 1969.
- [23] Bendak, A., El-Marsafi, S.; *Penetration behaviour of disperse dyes into modified polyester fibres*, *Annali de Chimica*, **82**, 603-613 (1992).
- [24] Needles, L. H., Walker, C., Xie, Q.; *Disperse dyes as structure probes for a modified polyester film*, *Polymer*, **31**, 336 (1990).
- [25]] Fité, F. J.; *Dyeing polyester at low temperatures: kinetics of dyeing with disperse dyes*, *Textile Res.J.*, **65** (6), 362-368 (1995).
- [26] Saligram, A. N., Shukla, S. R., Mathur, M.; *Dyeing of polyester fibres using ultrasound*, *JSDC*, **109**, 263-266 (1993).
- [27] Liu, Y., Kokot, S., Sambhi, T. J.; *Vibrational spectroscopy investigation of Australian cotton cellulose fibres Part 1. A Fourier transform Raman study*, *Analyst*, **123**, 633-636 (1998).
- [28] Santos, W. L. F.; *Filmes e fibras de poli(tereftalato de etileno) modificados com N,N-dimetil acrilamida: incorporação de corante disperso*, Exame de qualificação ao mestrado, apresentado ao DQI da Universidade Estadual de Maringá, 1998.
- [29] Korpium, P., Merte, B., Fritsch, G., Tilgner, R. Luscher, E.; *Photoacoustic Method for measurement of the thermal diffusivity of drawn foils*, *Colloid & Polymer Science*, **261**, 312-318 (1999).
- [30] Madhusoodanan, K. N., Thomas, M. R., Philip, J.; *Photoacoustic measurements of thermal conductivity of some bulk polymer samples*, *J. Appl. Phys.*, **62** (4), 1162-1166 (1987).
- [31] Leite, N. F., Cella, N., Vargas, H.; *Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils*, *J. Appl. Phys.*, **61** (8), 3025-3027 (1987).

[32] da Costa, A. C. R., Siqueira, A. F.; *Thermal diffusivity of conducting polypyrrole*, *J. Appl. Phys.*, **80** (10), 5579-5582 (1996).

[33] Aggarwal, S. L., Tilley, G. P.; Determination of crystallinity in polyethylene by X-Ray diffractometer, *Journal Polymer Science*, **XVIII**, 15-26 (1955)

[34] Calderón, A., Alvarado-Gil, J.J., Gurevich, Y. G., Cruz-Orea, A., Delgadillo, I., Vargas, H., Miranda, L. C. M.; *Photothermal Characterization of Electrochemical Etching processed n-type porous silicon*, *Physical Review Letters*, **79** (25), 5022-5025 (1997).

[35] Novack, K. M., Stellet, C., Martins, J. C. A., Gomes, A. S.; *Avaliação do uso de compatibilizante nas propriedades térmicas de misturas de poli(tereftalato de etileno) com um poliéster termotrópico*, 13^o CBECIMAT, 4076-4080 (1998).

[36] Coelho, A. C., Toledo, E. A., Rubira, A. F., Bento, A. C., Baesso, M. L.; *Aplicação da espectroscopia fotoacústica na caracterização óptica de polímeros impregnados por óxidos metálicos*, 10^o CBECIMAT, vol.1, pg 93-96, (1992).