



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

TESE DE DOUTORADO

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NA
DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E
TÉRMICAS DE POLÍMEROS IMPREGNADOS**

Laudileni Olenka

DEZEMBRO - 2003

TESE DE DOUTORADO

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NA DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E TÉRMICAS DE POLÍMEROS IMPREGNADOS

Laudileni Olenka

Orientador

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos

Universidade Estadual de Maringá

Tese apresentada à

Universidade Estadual de Maringá

para a obtenção do título de Doutor em Física

DEZEMBRO - 2003

À Giulia

e ao João Guilherme

*"A paz em nós não resulta de circunstâncias externas e sim da
nossa tranqüilidade de consciência no dever cumprido."*

Francisco Cândido Xavier

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Antonio Carlos Bento, pela paciência e dedicação, ao professor Mauro Luciano Baesso pelo acompanhamento no trabalho e ao professor Medina pela ajuda no laboratório;

Aos meus pais, pelo incentivo que sempre me deram e a família Amorim, pelo apoio durante todo o curso;

Agradeço também aos amigos e funcionários que colaboraram para realização deste trabalho;

Aos professores Adley e Washington e a acadêmica Aline, pelas amostras fornecidas;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Métodos de análise fotoacústica foram utilizados nesta tese para investigar a impregnação de filmes e fibras de Poli(tereftalato de etileno)-PET impregnados com dois processos; tingimento convencional e em CO₂-Supercrítico, usando corantes dispersos (azul e vermelho). As amostras foram preparadas seguindo um planejamento fatorial esquematizado de maneira que todas as combinações possíveis entre as variáveis (temperatura, tempo, pressão e concentração de corante) fossem obtidas durante o processo de preparação. Um cálculo estatístico foi então realizado para se obter o efeito destas variáveis e então determinar a influência de cada uma usando como resposta, a absorção na banda do corante. Verificou-se que no processo convencional, o tempo de 30 min foi suficiente para impregnação tanto para o corante azul quanto para o vermelho e a temperatura foi a variável mais influente. Por outro lado, para o processo CO₂-Supercrítico, o tratamento foi mais influente para o azul do que para o vermelho, com uma observação importante de que este processo produz muito mais incorporação de corante do que o tingimento convencional.

Foi feito também um estudo do perfil de profundidade em amostras de 100µm, impregnadas em uma das faces. Estes experimentos mostraram uma rápida incorporação dos corantes com tempos transientes da ordem de 15 a 30 min para que se atingisse saturação na penetração em função do tempo, o que ocorreu em torno de 60 µm tanto para o Azul quanto para o Vermelho e ficou praticamente independente do processo, convencional ou CO₂-Supercrítico.

Ainda, para estas amostras (uma face impregnada) foi desenvolvido um modelo teórico baseado na teoria de Rosencwaig e Gersho. A equação teórica deste modelo permite ajustar a curva experimental e se obter parâmetros ópticos (coeficiente de absorção óptica) e térmicos (condutividade e difusividade térmica) destes filmes. Para amostras preparadas no processo convencional foram ajustados valores para a difusividade térmica ($\alpha \sim 0.8$ a 1.0×10^{-3} cm²/s) e o coeficiente de absorção óptica ($\beta \sim 8$ a 9 cm⁻¹) para a camada do PET sem corante e também para a porção do PET impregnado ($\alpha \sim 1.3$ a 1.4×10^{-3} cm²/s e $\beta \sim 200$ a 500 cm⁻¹), quando o tempo de impregnação varia de 5 a 360 min.

Comparando os métodos de tingimento observou-se uma melhor incorporação de corante em CO₂-Supercrítico e também um aumento no valor médio da difusividade térmica neste processo, que foi da ordem de $\alpha \sim 1.4$ a 1.8×10^{-3} cm²/s.

ABSTRACT

In this work, the non-destructive photoacoustic method was used to study poly(ethylene terephthalate) PET films and fiber dyed using two process, conventional aqueous bath and supercritical CO₂. Testing were done with two disperse dyes, Blue-Samaron and Red-Dianix under several different conditions, varying concentration, temperature, time and CO₂ pressure. Samples were pre-treated with dimethylacrylamide and prepared upon the use of the so-called Factorial Planning, which combines the variables of the process of dyeing. A statistical analysis using photoacoustic response was performed in order to take into account the influence and the effects of those variables. In the conventional process both dyes blue and red presented the best uptake amount after 30 min and the best influent variable was the temperature of dyeing. On the other hand, for the SC-CO₂, the pre-treatment was more influent for the blue dye than in the red, with an important result showing that this process is much more efficient for incorporating dyes if compared to conventional one.

Depth profiling of the dyes was also studied in samples of 100µm dyed in only one side. These experiments showed a fast dye uptake with transient times in the range from 15 to 30 min for saturating being reached with depth near 60 µm after dyeing for 360 min. This depth penetration profile was found to be the same for both dyes and near the same for both dyeing process, conventional bath and in SC-CO₂.

Moreover, a two-layer like system based on photoacoustic effect was proposed to fit experimental data for one side dyed samples in order to measure optical absorption coefficient (β) and thermal diffusivity (α). For samples dyed in the conventional process it was found $\alpha \sim (0.8 \text{ to } 1.0) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $\beta \sim (8 \text{ to } 9) \text{ cm}^{-1}$ for the PET layer without dyes. For the portion of PET dyed it was evaluated $\alpha \sim (1.3 \text{ to } 1.4) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $\beta \sim (200 \text{ to } 500) \text{ cm}^{-1}$, when time of dyeing goes from 5 to 360 min.

Finally, besides the better dyes uptakes in SC-CO₂, it was noted a substantial increasing in the thermal diffusivity value in this process, which was measured in the range $\alpha \sim (1.4 \text{ to } 1.8) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| <i>APRESENTAÇÃO</i> | 14 |
| <i>CAPÍTULO 1</i> | 16 |
| <i>AS TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS</i> | 16 |
| 1.1) Introdução..... | 16 |
| 1.2) Espectroscopia fotoacústica (PAS) | 20 |
| 1.3) Detecção fotopiezoelétrica (PPZT)..... | 22 |
| 1.4) Detecção fotopiroelétrica (PPE)..... | 24 |
| 1.5) Efeito miragem – deflexão do feixe fototérmico (PBD)..... | 26 |
| 1.6) Efeito de Lente Térmica (TLE)..... | 27 |
| 1.7) Interferometria de ondas térmicas (TWI)..... | 30 |
| Referências..... | 33 |
| <i>CAPÍTULO 2</i> | 37 |
| <i>TEORIA SOBRE A TÉCNICA FOTOACÚSTICA</i> | 37 |
| 2.1) Espectroscopia fotoacústica..... | 37 |
| 2.2) Modelo RG para a difusão térmica..... | 39 |
| 2.3) Perfil de profundidade..... | 45 |
| 2.4) Técnicas para medida da difusividade térmica | 47 |
| 2.4.1) TÉCNICA DOS DOIS FEIXES (T2F) | 52 |
| 2.4.2) DEPENDÊNCIA DO SINAL TRASEIRO UTILIZANDO A CONFIGURAÇÃO DA CÉLULA ABERTA (OPC)..... | 54 |
| Referências..... | 57 |

| | |
|---|---------------|
| <i>CAPÍTULO 3</i> | 58 |
| <i>MODELO FOTOACÚSTICO PARA UM SISTEMA SIMULADO DE DUAS CAMADAS</i> | 58 |
| 3.1) Sinal PA para amostras de duas camadas..... | 58 |
| 3.2) Fase do sinal PA para amostras de duas camadas | 71 |
| Referências..... | 81 |
| <i>CAPÍTULO 4</i> | 83 |
| <i>MATERIAIS POLIMÉRICOS E CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A IMPREGNAÇÃO</i> | 83 |
| 4.1) Polímeros..... | 83 |
| 4.1.1) O POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)..... | 84 |
| 4.1.2) A FIBRA DE POLIÉSTER | 84 |
| 4.2) A importância das cores | 85 |
| 4.3) Considerações sobre a impregnação..... | 87 |
| 4.4) Impregnação supercrítico..... | 91 |
| 4.5) Procedimento para impregnação das amostras..... | 92 |
| 4.5.1) IMPREGNAÇÃO PELO PROCESSO CONVENCIONAL | 92 |
| 4.5.2) IMPREGNAÇÃO EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO (CO ₂ SC)..... | 92 |
| Referências..... | 94 |
| <i>CAPÍTULO 5</i> | 96 |
| <i>PLANEJAMENTO FATORIAL, PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MONTAGEM EXPERIMENTAL</i> | 96 |
| 5.1) Planejamento fatorial..... | 96 |
| 5.1.1) O MODELO ESTATÍSTICO..... | 98 |
| 5.1.2) CÁLCULO DOS EFEITOS | 99 |
| 5.1.3) ESTIMATIVA DO ERRO EXPERIMENTAL | 101 |
| 5.1.4) PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO..... | 102 |
| 5.2) Preparo das amostras para as medidas com a técnica da espectroscopia fotoacústica..... | 103 |
| 5.2.1) PROCESSO CONVENCIONAL..... | 103 |
| 5.2.2) PROCESSO SUPERCRÍTICO | 105 |

| | |
|--|----------------|
| 5.3) Preparo das amostras para as medidas do perfil de profundidade | 106 |
| 5.3.1) PROCESSO CONVENCIONAL..... | 106 |
| 5.3.2) PROCESSO SUPERCRÍTICO | 106 |
| 5.4) Preparo das amostras para as medidas da difusividade térmica | 107 |
| 5.5) Montagem experimental..... | 108 |
| 5.5.1) MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA | 108 |
| 5.5.2) MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA ANÁLISE DO PERFIL DE PROFUNDIDADE..... | 110 |
| 5.5.3) MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA..... | 112 |
| Referências..... | 114 |
| <i>CAPÍTULO 6.....</i> | 115 |
| <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i> | 115 |
| 6.1) Espectroscopia fotoacústica..... | 115 |
| 6.1.2) PROCESSO CONVENCIONAL..... | 117 |
| 6.1.3) PROCESSO SC | 122 |
| 6.2) Perfil de profundidade..... | 137 |
| 6.2.1) MODELO TEÓRICO PARA AMOSTRA DE DUAS CAMADAS..... | 137 |
| 6.2.2) PROCESSO CONVENCIONAL..... | 142 |
| 6.2.3) PROCESSO SC | 149 |
| 6.3) Difusividade térmica | 152 |
| 6.3.1) TÉCNICA DOS DOIS FEIXES (T2F)..... | 152 |
| 6.3.2) SINAL TRASEIRO | 157 |
| Referências..... | 161 |
| <i>CAPÍTULO 7.....</i> | 162 |
| <i>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</i> | 162 |
| 7.1) Conclusões e Perspectivas..... | 162 |
| <i>APÊNDICE A</i> | 164 |
| <i>ARTIGOS.....</i> | 164 |
| Artigos completos publicados em periódicos | 164 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 - Modos de expansão da amostra. | 22 |
| Figura 1.2 - Montagem de transdutores PZT para a detecção em amostras sólidas opacas(a), e transparentes(b). | 23 |
| Figura 1.3 - Geometria do sistema piroelétrico unidimensional. | 25 |
| Figura 1.4 - Típica configuração PBD. Extraída da referência [39]..... | 26 |
| Figura 1.5 - Arranjo experimental da técnica de LT. com as letras E's representando os espelhos planos, L's as lentes biconvexas e D's os detectores. Extraída da referência [41]. | 28 |
| Figura 1.6 - Reflexão das ondas térmicas dentro da espessura da amostra. | 30 |
| Figura 2.1 - Geometria da célula fotoacústica convencional..... | 39 |
| Figura 2.2 -Representação fasorial do sinal fotoacústico. | 43 |
| Figura 2.3- Dependência do sinal fotoacústico com a frequência..... | 44 |
| Figura 2.4 - Perfil de profundidade por variação de frequência..... | 47 |
| Figura 2.5 - Parâmetros geométricos da célula de dois feixes..... | 48 |
| Figura 2.6 -Dependência do sinal dianteiro com a frequência de modulação: (a) $\alpha=0,982\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,48\text{cal/s.cm.}^\circ\text{C}$; $\beta=10^4\text{cm}^{-1}$, (b) $\alpha=0,00099\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,0005\text{cal/s.cm.}^\circ\text{C}$; $\beta=10\text{cm}^{-1}$, (c) $\alpha=12,91\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=5,49\text{cal/s.cm.}^\circ\text{C}$; $\beta=1\text{cm}^{-1}$, (d) $\alpha=0,228\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,19\text{cal/s.cm.}^\circ\text{C}$; $\beta=10^4\text{cm}^{-1}$ | 51 |
| Figura 2.7 - Dependência do sinal traseiro com a frequência de modulação: (a) $\alpha=0,982\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,48\text{cal/s.cm.}^\circ\text{C}$; $\beta=10^4\text{cm}^{-1}$, (b) $\alpha=0,00099\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,0005\text{cal/s.cm.}^\circ\text{C}$; $\beta=10\text{cm}^{-1}$, (c) $\alpha=12,91\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=5,49\text{cal/s.cm.}^\circ\text{C}$; $\beta=1\text{cm}^{-1}$, (d) $\alpha=0,228\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,19\text{cal/s.cm.}^\circ\text{C}$; $\beta=10^4\text{cm}^{-1}$ | 51 |
| Figura 2.8 - Simulação da equação (2.21). | 52 |
| Figura 2.9 - Variação da defasagem com a raiz da frequência na T2F. | 53 |
| Figura 2.10 – Esquema geométrico para a geração do sinal fotoacústico na qual a incidência do feixe de luz modulada é totalmente absorvido em $x= -l/2$ | 55 |
| Figura 2.11 - Dependência do $\ln(\text{sinal}*\text{frequência})$ versus raiz da frequência de modulação. | 56 |
| Figura 3.1 - Geometria da célula fotoacústica para amostra de duas camadas | 60 |
| Figura 3.2 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (2.28) para amostra com duas camadas (transparente/opaca)..... | 66 |
| Figura 3.3 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (2.28) para amostra com duas camadas (opaca/transparente)..... | 67 |
| Figura 3.4 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (2.28) para amostra com duas camadas (opaca/opaca)..... | 67 |
| Figura 3.5 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (2.28) para amostra com duas camadas (transparente/transparente) | 68 |
| Figura 3.6 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas. Diferentes espessuras. Simulada com os parâmetros: $\alpha_1= 0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$ | 69 |
| Figura 3.7 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas. Diferentes β_1 e β_2 . Simulada com os parâmetros: $\alpha_1= 0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $l_1=0,013\text{cm}$, $l_2=0,007\text{cm}$ | 70 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.8 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas. Diferentes α_1 e α_2 . Simulada com os parâmetros: $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$, $l_1=0.013\text{cm}$, $l_2=0.007\text{cm}$ | 71 |
| Figura 3.9 - Simulação da fase do sinal PA. Eq. (3.16) para amostra com duas camadas (transparente/opaca)..... | 72 |
| Figura 3.10 - Simulação da fase do sinal PA. Eq. (3.16) para amostra com duas camadas (opaca/opaca)..... | 73 |
| Figura 3.11- Simulação da fase do sinal PA. Eq. (3.16) para amostra com duas camadas (opaca/transparente)..... | 74 |
| Figura 3.12 - Simulação da fase do sinal PA. Eq. (3.16) para amostra com duas camadas (transparente/transparente). | 75 |
| Figura 3.13 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0$, $\beta_1=300\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=0$, $k_1=0.0005\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C}$, $k_2=0$, $l_1=0.01\text{cm}$, $l_2=0$ | 76 |
| Figura 3.14 – Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$, $l_1=0.013\text{cm}$, $l_2=0.007\text{cm}$ | 77 |
| Figura 3.15 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$, $l_1=0.013\text{cm}$, $l_2=0.007\text{cm}$ | 77 |
| Figura 3.16 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$, $l_1=0.013\text{cm}$, $l_2=0.007\text{cm}$ | 78 |
| Figura 3.17 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$, $l_1=0.013\text{cm}$, $l_2=0.007\text{cm}$ | 79 |
| Figura 3.18 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $l_1=0.013\text{cm}$, $l_2=0.007\text{cm}$ | 79 |
| Figura 3.19 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$ | 80 |
| Figura 4.1 - Estrutura química do Poli(Tereftalato de Etileno)-PET. | 84 |
| Figura 4.2 - Estruturas de fibras de tecido. Algodão, lã e seda são tecidos naturais, enquanto que o nylon e o poliéster são sintéticos. | 89 |
| Figura 4.3 -Estrutura química do corante: CI Disperse Blue 79 (Samaron HGS – Dy Star®). | 89 |
| Figura 4.4 - Estrutura química do corante: CI Disperse Red 60 (Vermelho Dianix E-FB). | 90 |
| Figura 4.5 - Estrutura química do modificador: N,N-dimetilacrilamida..... | 90 |
| Figura 4.6 - Aparelho experimental para impregnação SC. Figura extraída da referência [12]. | 93 |
| Figura 5.1 - Matriz Planejamento contendo os efeitos de interação..... | 100 |
| Figura 5.2 - Montagem das matrizes para os cálculos dos efeitos | 100 |
| Figura 5.3 - Construção do planejamento fatorial fracionado 2^{5-2} | 102 |
| Figura 5.4 - Montagem para medidas dos espectros de absorção. | 108 |
| Figura 5.5 – Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio. 800W, 80Hz, fenda 3mm..... | 109 |
| Figura 5.6 - Célula Fotoacústica..... | 110 |
| Figura 5.7 - Montagem para as medidas do perfil de profundidade..... | 110 |
| Figura 5.8 - Montagem para as medidas da difusividade térmica. Vista da incidência frontal de luz. | 112 |
| Figura 5.9 - Preparo do filme de PET para as medidas de difusividade térmica..... | 113 |
| Figura 5.10 - Disposição da amostra na célula fotoacústica para T2F..... | 113 |
| Figura 6.1 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados com corante Azul (DB79) pelo processo convencional..... | 117 |
| Figura 6.2 - Matriz 2^3 e matriz resposta para o cálculo dos efeitos. | 118 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.3 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados com corante vermelho (DR60) pelo processo convencional..... | 120 |
| Figura 6.4 - Picos de absorção definidos através da deconvolução gaussiana..... | 123 |
| Figura 6.5 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados em CO ₂ SC com corante azul (DB79). | 124 |
| Figura 6.6 - Intensidade do sinal PA no pico Máximo de absorção (600 nm) dos filmes azuis impregnados em SC..... | 125 |
| Figura 6.7 – Matriz PF 2 ⁴ e matriz resposta para o cálculo dos efeitos..... | 127 |
| Figura 6.8 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados em CO ₂ SC com corante vermelho (DR60)..... | 129 |
| Figura 6.9 - Intensidade do sinal PA no pico Máximo de absorção (520 nm) dos filmes vermelhos impregnados no SC..... | 129 |
| Figura 6.10 - Matriz PF 2 ⁴ e matriz resposta para o cálculo dos efeitos. | 131 |
| Figura 6.11 - Espectro de absorção das fibras de PET impregnadas em CO ₂ SC com corante azul (DB79). | 133 |
| Figura 6.12 - Intensidade do sinal PA no pico máximo de absorção (600 nm) das fibras azuis impregnadas no SC..... | 133 |
| Figura 6.13 – Matriz PF 2 ⁴ e matriz resposta para o cálculo dos efeitos..... | 134 |
| Figura 6.14 - Espectro de absorção de filmes tratados (15 min., 90 ⁰ C) e impregnados (30 min., 65 ⁰ C) com corante azul. | 136 |
| Figura 6.15 - Espectro de absorção de filme e fibra tratados e impregnados nas mesmas condições. | 137 |
| Figura 6.16 - Filmes tratados por 15 minutos a 85 ⁰ C e impregnados em uma face a 85 ⁰ C.. | 138 |
| Figura 6.17 - Ajuste das curvas experimentais do sinal PA com a equação (3.15), tratadas por 15 minutos a 85 ⁰ C e impregnadas a 85 ⁰ C..... | 139 |
| Figura 6.18 - Filmes tratados por 15 minutos a 85 ⁰ C e impregnados em uma face a 85 ⁰ C.. | 141 |
| Figura 6.19 - Ajuste das curvas experimentais da fase do sinal PA com a eq. (3.16)..... | 141 |
| Figura 6.20 - Dependência do sinal PA com a frequência de modulação..... | 143 |
| Figura 6.21- Filmes de PET não tratados e impregnados em uma face. | 144 |
| Figura 6.22 - Filmes de PET tratados e impregnados em uma face. | 145 |
| Figura 6.23 - Filmes de PET tratados em duas faces e impregnados em uma face..... | 146 |
| Figura 6.24 - Espessura impregnada dos filmes impregnados em uma face..... | 148 |
| Figura 6.25 - Sinal máximo no pico de absorção de cada amostra. | 149 |
| Figura 6.26 - Dependência com a frequência de modulação para o filme azul impregnado em uma face na impregnação SC. | 150 |
| Figura 6.27 - Dependência com a frequência de modulação para o filme vermelho impregnado em uma face na impregnação SC. | 150 |
| Figura 6.28 - Espessura impregnada dos filmes azuis impregnados em uma face..... | 151 |
| Figura 6.29 - Espessura impregnada dos filmes vermelhos impregnados em uma face. | 152 |
| Figura 6.30 - Fase do sinal para amostra iluminada nas diferentes faces..... | 153 |
| Figura 6.31 - Diferença entre as fase dos sinais dianteiro e traseiro | 153 |
| Figura 6.32 - Dependência em frequência do microfone Sennheiser KE4-211-2..... | 157 |
| Figura 6.33 - Dependência da função resposta normalizada χ com a frequência. | 158 |
| Figura 6.34 - Dependência com a frequência do filme de PET (a) curva não corrigida, (b) curva corrigida..... | 159 |
| Figura 6.35 - Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz da frequência de modulação. | 160 |

ÍNDICE DE TABELAS E FLUXOGRAMAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1.1 -Tipos de detecção das técnicas fototérmicas com relação ao tipo de contato entre a amostra e o detector..... | 17 |
| Tabela 2.1: Parâmetros fototérmicos usuais. O subscrito m designa: a amostra (s), o suporte (b) e o gás (g)..... | 38 |
| Tabela 2.2 -Casos especiais do Sinal PA para o modelo de Rosencwaig-Gersho. | 44 |
| Tabela 3.1 - Propriedades térmicas dos materiais. ^{a)} Extraído da referência [11], ^{b)} Extraído da referência [12]. | 65 |
| Tabela 4.1 - Absorbâncias e cores complementares..... | 86 |
| Tabela 5.1 - Planejamento fatorial 2^3 para amostras impregnadas com o corante azul na impregnação convencional. | 104 |
| Tabela 5.2 - Planejamento fatorial 2^{5-2} para amostras impregnadas com o corante vermelho na impregnação convencional. | 104 |
| Tabela 5.3 - Planejamento fatorial 2^4 para amostras na impregnação supercrítico..... | 105 |
| Tabela 5.4 - Preparo das amostras impregnadas em apenas uma face no banho convencional | 106 |
| Tabela 5.5 - Preparo das amostras impregnadas em apenas uma face na impregnação SC.. | 107 |
| Tabela 6.1 - Valores dos níveis de cada variável. | 118 |
| Tabela 6.2 - Efeitos principais das variáveis para o filme azul na impregnação convencional. | 119 |
| Tabela 6.3 - Efeitos principais das variáveis para os filmes vermelhos (tingimento convencional). | 121 |
| Tabela 6.4 - Valores dos níveis de cada variável | 127 |
| Tabela 6.5 - Efeitos principais das variáveis para os filmes azuis (tingimento SC)..... | 128 |
| Tabela 6.6 - Efeitos principais das variáveis para os filmes vermelhos (tingimento SC). | 131 |
| Tabela 6.7 - Efeitos principais das variáveis para as fibras azuis (tingimento SC)..... | 135 |
| Tabela 6.8 -Valores ajustados na curva teórica eq. (3.15)..... | 140 |
| Tabela 6.9 - Valores ajustados na curva teórica eq. (2.29)..... | 142 |
| Tabela 6.10 - Valores das difusividades térmicas dos filmes de PET impregnados com corante azul na impregnação SC. | 154 |
| Tabela 6.11 - Efeitos principais das variáveis para os filmes azuis (tingimento SC)..... | 155 |
| | |
| Fluxograma 1: Análise por Espectroscopia Fotoacústica..... | 115 |
| Fluxograma 2: Análise por Varredura de Frequência com Feixe Monocromático. | 116 |
| Fluxograma 3: Análise pelo Método da Diferença de Fase dos Dois Feixes e pela Célula Aberta..... | 116 |

APRESENTAÇÃO

As técnicas fototérmicas, em particular a fotoacústica, têm se mostrado extremamente úteis como métodos de análise de praticamente todo tipo de material, com uma característica muito importante; a de serem técnicas não-destrutivas. Após uma breve descrição de algumas técnicas fototérmicas bem como elas estão sendo utilizadas nas mais diversas aplicações, é proposto o uso da Espectroscopia Fotoacústica como método central para a análise do tingimento de polímeros. O objetivo principal desta tese é utilizar os métodos fotoacústicos para investigar o processo de tingimento de filmes e fibras de Poli (tereftalato de etileno) (PET).

O PET despertou muito interesse na indústria têxtil por suas propriedades e pelo baixo custo, uma aplicação imediata é o seu uso em combinações com algodão e outros polímeros, com a finalidade de produção de roupas, e para melhor utilização e aproveitamento, vem sendo muito investigado. As condições de tingimento que proporcionam maior absorção de corante pelo material também é bastante pesquisada.

É sabido que os processos de tingimento envolvem a incorporação de corantes em etapas com altas temperaturas e tempos prolongados, chegando até 6 horas. Como tais processos podem provocar mudanças no polímero, houve uma motivação em estudar uma série de efeitos desse processo no PET, que vão desde a variação da metodologia da incorporação de corante e a sua penetração até o estudo dos efeitos estruturais devido às variáveis de tratamento.

Um outro propósito desta tese é desenvolver um modelo teórico que descreva as propriedades ópticas e térmicas de um filme impregnado em uma das faces, simulando um filme de duas camadas (camada impregnada e camada não impregnada), sem interface física entre elas.

Como foram preparados diversos lotes de amostras, é necessário um método eficiente no tratamento dos dados para que se obtenha maior esclarecimento dos fatores que influenciam o tingimento. Para isto foi montado um Planejamento Fatorial, com a finalidade de otimizar o preparo das amostras, combinando todas as variáveis que seriam utilizadas. Com este modelo estatístico foi possível obter, quantitativamente, a contribuição de cada variável.

Os resultados do planejamento para os diversos fatoriais, e aqueles obtidos para a aplicação do modelo teórico de duas camadas e, ainda, a análise do perfil de profundidade para amostras tingidas em uma face indicam a eficiência da estratégia de análise proposta para o estudo dos efeitos do tingimento, através do uso da técnica fotoacústica.

Os resultados mais relevantes foram publicados e as cópias dos artigos completos estão inseridas no Apêndice A desta tese.

Capítulo 1

As técnicas fototérmicas

1.1) Introdução

As técnicas fototérmicas reúnem um grupo numeroso de métodos experimentais baseados na conversão de energia luminosa em calor. Nestas técnicas a energia luminosa incide de forma transiente ou periódica sobre o material investigado (que pode ser sólido, líquido ou gás) sendo parte desta energia absorvida e parcialmente transformada em calor como resultado de processos de desexcitação dos níveis de energia atômicos e moleculares. A temperatura do material varia com a mesma periodicidade que a radiação incidente, induzindo variações em parâmetros da amostra como o índice de refração, a condutividade térmica, difusividade térmica, etc. A partir da absorção da radiação pelo material um sensor específico detecta a mudança de comportamento no mesmo, muitos efeitos distintos podem ocorrer na amostra ou em suas vizinhanças e cada um destes efeitos gera uma ou mais técnicas de detecção fototérmica.

A medida da variação de temperatura (calorimetria, emissão infravermelha, radiometria fototérmica), pressão (espectroscopia fotoacústica), ou a densidade (lente térmica, interferometria, deflexão, refração, difração fototérmica e deflexão superficial), que pode ocorrer devido a absorção óptica, é o que chamamos de base dos métodos experimentais que compõem as técnicas fototérmicas.

A forma de detecção destas variações define as diferentes técnicas fototérmicas, elas podem ser classificadas de acordo com o tipo de contato físico existente entre a amostra e o detector conforme a tabela 1.1.

Tabela 1.1 -Tipos de detecção das técnicas fototérmicas com relação ao tipo de contato entre a amostra e o detector.

| Técnicas de detecção de contato | | Técnicas de detecção remota |
|--|--|--|
| Contato direto | Contato indireto | Sem contato |
| <ul style="list-style-type: none"> • Detecção Fotopiroelétrica (PPE) • Detecção Fotopiezoelétrica (PPZT) | <ul style="list-style-type: none"> • Espectroscopia Fotoacústica (PAS) • Método da Defasagem dos dois Feixes (T2F) • Célula Aberta (OPC) | <ul style="list-style-type: none"> • Lente Térmica (TLE) • Efeito Miragem (PBD) • Interferometria de Ondas Térmicas (TWI) |

O conjunto de técnicas e fenômenos englobados pela ciência fototérmica é utilizado para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de uma infinidade de materiais. As técnicas fototérmicas têm se mostrado muito atuantes e promissoras em pesquisas na área de física aplicada, uma vez que é possível utilizar uma infinidade de amostras, desde materiais sólidos como vidro e polímeros, passando por óleos, géis, líquidos, pó, materiais biológicos e até mesmo materiais vivos, como a pele humana por exemplo.

Nos trabalhos mais recentes da literatura podemos encontrar inúmeros resultados obtidos com diversas técnicas fototérmicas, onde estas técnicas se mostram extremamente eficientes para estudar praticamente todo tipo de amostras. Como exemplo podemos citar Benamar e colaboradores^[1] que utilizaram a PAS para estudos tanto “in vivo” quanto “in situ” no monitoramento de aplicações de medicamentos e cosméticos na pele humana. R. H. Wu e J. Su^[2] utilizaram o espectro de absorção a partir do sinal fotoacústico (PA) para identificar pigmentos de seis tipos de algas marinhas, onde estes pigmentos de diferentes cores foram extraídos por cromatografia. Kawahara et al^[3] usaram a PAS para estudar o espectro do pó de GaAs cujo tamanho das partículas era da ordem de micrometros, onde o espectro PA mostrou um pico de absorção que se desloca para regiões de alta energia quando diminui o tamanho das partículas, ele observou que o deslocamento do pico para pequenas partículas é causado pelo efeito de penetração da luz causando um decréscimo no sinal PA quando as partículas são menores que o comprimento de absorção da luz. A PAS vem sendo utilizada ainda, para caracterizar a composição de minerais do solo argiloso^[4] através dos espectros de absorção óptica que apresentam bandas de absorção associadas aos íons de Fe^{3+} , a PAS também se

mostrou muito eficiente para monitorar o crescimento, separação e espessura de agregados de microorganismos, chamados de biofilmes^[5], que ocorrem na interface de sistemas aquosos. Uma outra importante utilidade da PAS é monitorar a absorção de protetores solar pela pele humana “in vivo”, Sehn e colaboradores^[6] aplicaram a técnica para testar a formulação de um protetor solar comercial e através do espectro de absorção pode determinar a formulação de maior penetração. D. U. Schramn et al^[7] utilizaram a técnica para detectar substâncias como SO₂ e NO₂ em amostras de gás emitido por motores a diesel. Enquanto M. G. da Silva e colaboradores^[8] usaram o método fotoacústico para estudar a emissão de CO₂ e etileno durante o amadurecimento de mamão papaya, onde algumas amostras foram submetidas a um tratamento térmico e outras não.

Outros pesquisadores fizeram uso da técnica fotopiroelétrica (PPE) para obter parâmetros como difusividade térmica^[9], condutividade térmica e calor específico de polímeros condutores. Longuemart Et al^[10] estudaram os materiais piroelétricos e sua dependência com a temperatura. Enquanto M. Chirtoc e colaboradores^[11] usaram a técnica PPE para determinar a resistência térmica e a condutividade térmica de fitas adesivas utilizadas para o contato mecânico entre duas superfícies, o grande interesse de aplicação destas fitas é na montagem experimental para a detecção piroelétrica onde o contato térmico entre amostra e detector é imprescindível para um bom desempenho das medidas.

A técnica de detecção fotopiezoelétrica (PPZT) também tem sido muito utilizada. Sakai e colaboradores^[12] usaram a técnica PPZT para investigar propriedades ópticas de semicondutores, onde estudaram a dependência da intensidade do sinal PPZT do ZnO dopado com Co em 4,2 até 300K, e também o efeito de dopagem na transição do metal. Manganiello et al^[13] usou a técnica PPZT para detecção e determinação da quantidade de mercúrio em água, e em estudos recentes a técnica piezoelétrica associada à piroelétrica vem sendo utilizada para investigar uma série de materiais como semicondutores e metais semicondutores. S. Sato^[14] através do efeito PPZT utilizou a técnica para caracterizar amostras de silício tipo dopado com Ni variando a temperatura (100K a 300K). Enquanto Li Sun^[15] utilizou a técnica PPZT para determinar a difusividade térmica de uma fibra reforçada de Al₂O_{3x} e ressalta a eficácia da técnica para medir compostos com micro inomogeneidades.

A técnica de detecção PBD tem sido usada para realizar medidas de difusividade térmica de nanocompósitos^[16] que é calculada medindo a variação de fase da deflexão do feixe de prova tanto vertical como horizontalmente. Loriette e Bocarra^[17] apresentam um novo

esquema de modulação que aumenta duas vezes a sensibilidade da medida quando comparado ao modelo padrão. Paoloni^[18] utilizou o efeito Miragem na configuração colinear para avaliar a influencia do efeito fotoelástico na variação do índice de refração.

A técnica de lente térmica (TLE) vem sendo utilizada para estudar diferentes amostras não opacas, como óleo, por exemplo, J. B. Alvarado^[19] utilizou a TLE para medir a difusividade térmica de vários óleos vegetais como o óleo de oliva e algumas espécies da Amazônia (pequi, copaíba, buriti, babaçu). T. A. S. Albuquerque^[20] também utilizou esta técnica para investigar propriedades ópticas de óleo como a fotosensibilidade, as amostras utilizadas foram de óleos comestíveis de soja, canola, milho e girassol de marcas industriais.

A TWI tem sido empregada extensivamente para caracterização de espessuras e propriedades térmicas de camadas^[21]. A TWI também é utilizada para investigar camadas em filmes^[22] porque pinturas e outros tipos de revestimento são muito importantes para a proteção, durabilidade e resistência de determinados materiais, por isso a análise da degradação destes filmes, tem cada vez mais interesse.

Dentre todas estas técnicas a técnica precursora da ciência fototérmica é a Espectroscopia Fotoacústica (PAS)^[23]. 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.

Entre outras aplicações, a PAS é empregada também na caracterização das propriedades ópticas, como a absorção óptica^[24] e “band-gap” óptico^[25], e também propriedades térmicas da matéria^[26], como a difusividade térmica^[27], condutividade térmica^[28] e calor específico. A difusividade (bem como a condutividade) térmica é um parâmetro que dá uma medida de como o calor se propaga na amostra e tem um valor único para cada material, daí sua importância.

Nesta tese a Espectroscopia fotoacústica é utilizada para analisar o processo de tingimento de amostras de filmes e fibras de PET (Poli (tereftalato de etileno)) que foram preparadas seguindo um planejamento fatorial (PF). Utilizando este PF foi possível observar a influência de cada variável de preparo^[29] (tempo, temperatura, tratamento, etc) e com isso determinar a melhor forma de preparo em escala industrial, uma vez que a indústria têxtil busca um tingimento de máxima qualidade visando economia de tempo, energia e material

gasto no processo de preparação. Foram realizadas também, medidas de difusividade térmica e o estudo do perfil de profundidade no tingimento de uma das faces do filme.

1.2) Espectroscopia fotoacústica (PAS)

O estudo das técnicas fototérmicas teve sua origem quando Alexander Graham Bell (1880), trabalhando em seu fonofone descobriu o efeito fotoacústico^[30]. Ele percebeu que ao incidir luz solar modulada em um sólido, dentro de uma célula fechada, gerava no ar a sua volta um som que podia ser ouvido por meio de um tubo ligado à célula. Bell concluiu que a intensidade do sinal fotoacústico dependia da quantidade de luz absorvida pelo material na célula. Como o sistema de detecção usado era o próprio ouvido, tornava-se difícil a obtenção de dados quantitativos, por isso o efeito naquela época não passou de mera curiosidade. Com o desenvolvimento do microfone, quase meio século depois, o efeito voltou a despertar interesse.

O efeito fotoacústico consiste na geração de um sinal acústico que pode ser observado quando uma radiação modulada é absorvida por um material dentro de uma câmara fechada a qual contém gás (geralmente ar) e um microfone acoplado. Por um processo de desexcitação não radiativo, a radiação absorvida é transformada em energia térmica, o aquecimento periódico do material gera uma onda de pressão no gás que será detectada pelo microfone. Esta variação de pressão dentro da câmara gera o Sinal Fotoacústico (sinal PA).

A espectroscopia fotoacústica foi a primeira aplicação que despertou o interesse dos pesquisadores para os fenômenos fototérmicos. Em meados da década de 70, Allan Rosencwaig e Allen Gersho desenvolveram uma variação da espectroscopia óptica de absorção denominada espectroscopia fotoacústica e que oferecia aos pesquisadores um grande número de vantagens em relação a técnica convencional. Ao contrário da espectroscopia óptica, a espectroscopia fotoacústica podia ser aplicada ao estudo de materiais opacos, transparentes e na forma de pós ou géis. A estes dois pesquisadores é atribuído o primeiro modelo teórico para o efeito fotoacústico^[23] que permitiu a interpretação dos dados experimentais e assim a obtenção de parâmetros característicos da amostra investigada.

A espectroscopia fotoacústica é um método que permite a obtenção de espectros de absorção ótica de sólidos, líquidos e gases. É uma técnica versátil, que permite a análise de amostras tanto opticamente opacas quanto transparentes. A luz espalhada pela amostra, que constitui um sério problema nas demais técnicas de espectroscopia ótica, não provoca nenhum problema relevante para a fotoacústica, uma vez que apenas luz absorvida pela amostra é convertida no sinal desejado. Por outro lado, esta técnica, na maioria dos casos, não exige uma preparação rigorosa da amostra. Mais ainda, por ser uma técnica não destrutiva, permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida a diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos, etc.

Os espectros de absorção fotoacústica fornecem informações importantes no estudo das bandas de energia^[31] de um dado elemento, uma vez que permite a atribuição das transições óticas envolvidas. Ainda, pode oferecer algumas informações acerca do estado de coordenação de um dado íon alojado em uma matriz bem como de seu estado de oxidação. Empregando o método da separação do espectro na fase do sinal fotoacústico^[32-33], é possível caracterizar e distinguir dois (ou mais) centros absorvedores presentes em uma mesma matriz.

No entanto, nem toda radiação eletromagnética que incide na amostra é absorvida, da parte que é absorvida, uma fração interage com as moléculas da superfície e à medida que a radiação penetra no material, as moléculas deste vão interagindo com os fótons e absorvendo-os, de maneira que a intensidade do feixe luminoso vai diminuindo exponencialmente. Essa atenuação do feixe obedece a uma lei exponencial (Lei de Beer), sendo que à distância de penetração do feixe na amostra até sua intensidade inicial ser reduzida a $1/e$, caracteriza a “absorção ótica do material”. O parâmetro que mede essa absorção é chamado comprimento de absorção ótica l_{β} e especifica o caráter ótico do material. Em materiais opacos, esse comprimento de absorção é bem menor que a espessura da amostra, em materiais absorvedores l_{β} é da ordem da espessura da amostra, e para materiais transparentes l_{β} é bem maior que a espessura da amostra. Ou seja, se for considerada uma amostra de comprimento l_s pode-se caracterizar a amostra em termos do parâmetro ótico l_{β} , em 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: $l_{\beta} = \frac{1}{\beta}$, onde β é o coeficiente de absorção óptica do material.

Será apresentada nas próximas secções um pouco sobre a teoria das técnicas fototérmicas, apesar de não terem sido utilizadas neste trabalho o leitor terá a oportunidade de conhecer algumas delas. O tratamento matemático para a fotoacústica será apresentado com detalhes no próximo capítulo deste trabalho.

1.3) Detecção ftopiezoelétrica (PPZT)

A técnica de detecção ftopiezoelétrica^[34] (PPZT) utiliza um transdutor piezoelétrico (geralmente uma cerâmica PZT) diretamente fixado sobre a amostra, para detectar as variações nas dimensões físicas da amostra. A absorção de luz modulada provoca flutuações na temperatura do volume iluminado da amostra, que por sua vez, induz a expansão física da região, causando um deslocamento superficial da amostra que pode ser compreendido como resultado da ação de dois mecanismos distintos .

O primeiro mecanismo provoca a expansão térmica usual da amostra, expansão essa que é proporcional à flutuação espacial média da temperatura na amostra. O segundo mecanismo, que ocorre em amostras sólidas, provoca o surgimento de um gradiente de temperatura perpendicular a superfície da amostra, figura 1.1.

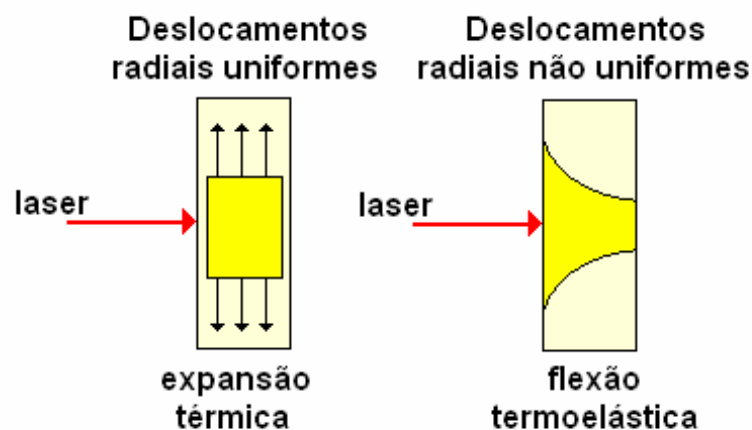


Figura 1.1 - Modos de expansão da amostra.

O transdutor pode ser montado de diferentes maneiras, conforme a figura 1.2, dependendo do arranjo experimental escolhido, bem como, se a amostra é sólida ou líquida, transparente ou não.

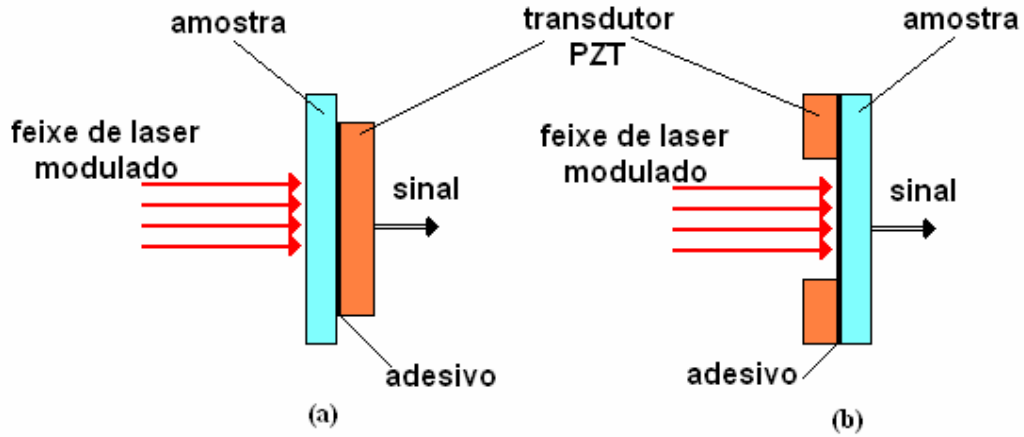


Figura 1.2 - Montagem de transdutores PZT para a detecção em amostras sólidas opacas(a), e transparentes(b).

Tanto para detecção de materiais opacos ou transparentes resolvendo-se as equações termoelásticas acopladas, juntamente com a equação de continuidade do fluxo, a voltagem fornecida pelo transdutor pode ser escrita como:

$$V = \frac{e L \alpha_T (1 + \nu)}{\varepsilon A} \left[\langle T \rangle + \left(z - \frac{\lambda_s}{2} \right) \langle \tau \rangle \right]_{z=0, \lambda_s} \quad (1.1)$$

onde, “ e ” é o módulo piezoelétrico e “ ε ” é a constante dielétrica ao longo da direção de incidência (z), L é a espessura do transdutor, A é a área, “ α_T ” é o coeficiente de expansão, “ ν ” é a razão de Poisson da amostra, λ_s é a espessura da amostra, $\langle T \rangle$ a temperatura média da amostra na direção de incidência e $\langle \tau \rangle$ o gradiente médio de temperatura da amostra, dados por:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{\lambda_s} \int_0^{\lambda_s} T_s(z, t) dz \quad (1.2)$$

$$e \quad \langle \tau \rangle = \frac{12}{\lambda_s^3} \int_0^{\lambda_s} T_s(z, t) \left(z - \frac{\lambda_s}{2} \right) dz \quad (1.3)$$

O primeiro termo da equação (1.1) representa a contribuição para o sinal piezoelétrico originado pela expansão térmica da amostra, enquanto que o segundo termo é devido à flexão termoelástica resultante do gradiente de temperatura na amostra.

W. Jackson e N. M. Amer^[34] apresentam uma teoria para a detecção piezoelétrica, onde cálculos detalhados mostraram que para amostras termicamente fina (ou grossa), a diferença de potencial V fornecida pelo PZT depende das propriedades térmicas da amostra (ρc - capacidade calorífica volumétrica da amostra), da potência irradiada P_L e da frequência de modulação ω , de tal forma que:

$$V \approx \frac{\alpha_T P_L M}{(\rho c)_s \lambda_s \omega} \quad (1.4)$$

onde,
$$M = \frac{e L (1 + \nu)}{\varepsilon A} \quad (1.5)$$

A necessidade de haver acoplamento mecânico entre a amostra e o transdutor restringe um pouco a aplicação dessa técnica, mas, mesmo assim, supera algumas das limitações da detecção fotoacústica. Ela possibilita fazer medidas em alta frequência (> 1 MHz), eliminando ainda a necessidade de células hermeticamente fechadas que provocam ressonância e ruídos indesejáveis. O material piezoelétrico usado na maioria dos experimentos fototérmicos é a cerâmica denominada “Titanato de Zircônio e Chumbo – PZT”, que possui um grande valor de M e pode operar em altas temperaturas (≤ 350 °C).

1.4) Detecção fotopiroelétrica (PPE)

A piroeletricidade é a polarização em cristais ferroelétricos devida à variação de temperatura, se o material é piroelétrico, uma variação na temperatura provocará o aparecimento de cargas elétricas, induzindo portanto, uma tensão. A corrente elétrica é proporcional à taxa de variação da quantidade média de calor absorvido.

Este efeito é suficientemente grande em alguns materiais, podendo ser usado como um mecanismo de detecção de variação de temperatura. A técnica de detecção fotopiroelétrica foi inicialmente proposta por Coufal^[35] e Mandelis^[36-37].

A detecção usando materiais piroelétricos é mais uma técnica de contato que se baseia, principalmente, no uso de filmes piroelétricos (PVDF – Polyvinylidene Difluoride), este detector é um filme fino de material piroelétrico que detecta o aumento de temperatura na amostra quando ela é aquecida (fig. 1.3). O sensor é equivalente a um capacitor C em paralelo com uma fonte de corrente i_p .

$$i_p = pA_p \frac{d}{dt} \langle T_p(x, t) \rangle$$

a voltagem de saída é dada por:

$$V(t) = \frac{\tau_E p L_p}{\varepsilon} \left[\frac{\omega i}{(1 + \omega \tau_E i)} \right] \langle T_p(x) \rangle e^{i\omega t}$$

Sendo que $\langle T_p(x) \rangle = \frac{1}{L_p} \int_0^{L_p} T_p(x) dx$ é a temperatura média no sensor, $\tau_E = RC$ é a

constante de tempo elétrica, p é o coeficiente piroelétrico ou constante piroelétrica do detector, A_p a área do sensor, L_p sua espessura e $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ sua constante dielétrica.

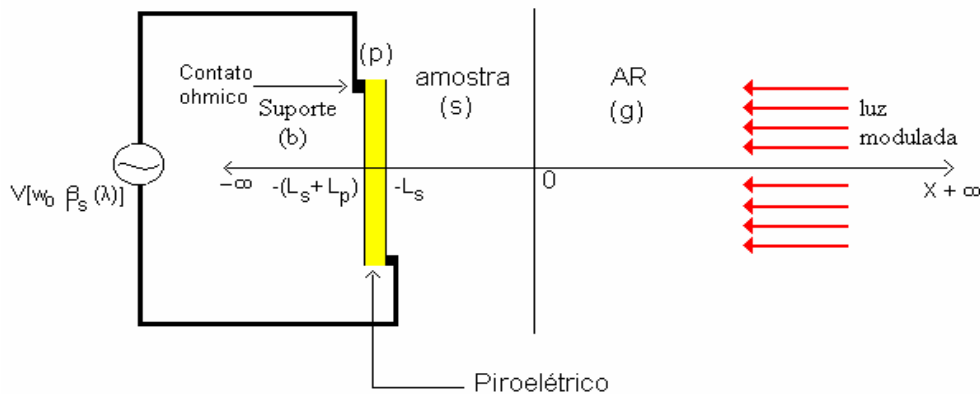


Figura 1.3 - Geometria do sistema piroelétrico unidimensional.

Sendo: L_s é a espessura da amostra sólida, λ é o comprimento de onda da luz, ω_0 é a frequência angular de modulação da luz, $\beta_s(\lambda)$ é o coeficiente de absorção óptica da amostra e L_p é a espessura do filme transdutor piroelétrico.

1.5) Efeito miragem – deflexão do feixe fototérmico (PBD)

A detecção Miragem (Photothermal beam deflection PBD) é uma técnica de não-contato proposta por Boccara e Fournier^[38] (1980), é baseada no conceito da deflexão do feixe por mudanças induzidas termicamente no índice de refração. Esta técnica tem como princípio o aquecimento da amostra com um feixe de laser incidindo perpendicularmente à superfície. A absorção de luz pela amostra gera calor na mesma, que se propaga para a vizinhança.

Na figura 1.4 é mostrado um esquema de uma típica configuração experimental PBD, a amostra é aquecida periodicamente por um feixe de luz modulada. A difusão do calor na amostra e nas vizinhanças produz temporariamente uma variação gradiente no índice de refração, o qual pode ser detectado por um feixe de prova tangencial a superfície da amostra. O campo de temperatura assim gerado é observado através da deflexão do feixe do laser de prova que passa rasante sobre a amostra (fig. 1.4).

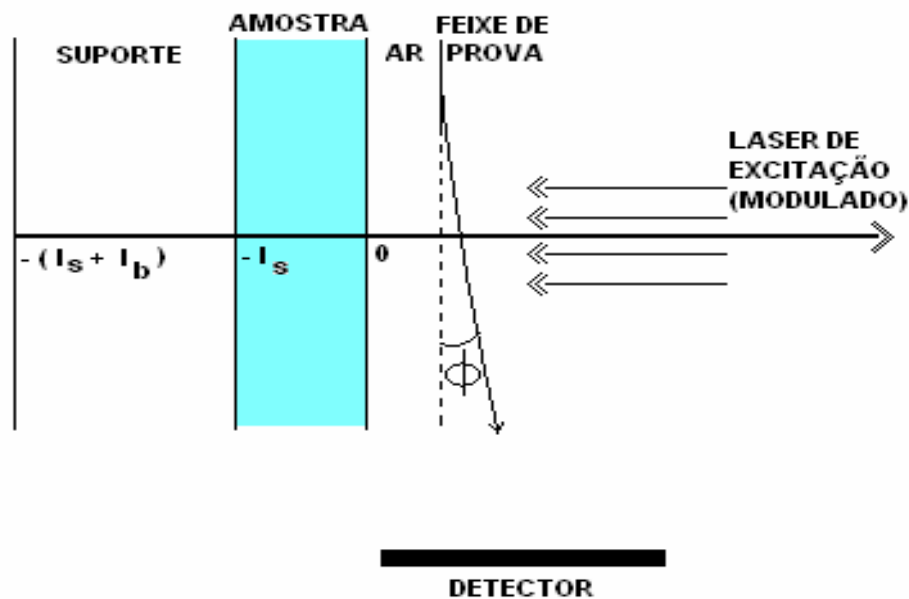


Figura 1.4 - Típica configuração PBD. Extraída da referência [39].

Como o aumento da temperatura na superfície da amostra depende do coeficiente de absorção óptica da amostra, como também de outras propriedades térmicas, é possível caracterizar térmica e opticamente a amostra medindo a deflexão do feixe de prova. A técnica não depende de contato da amostra com o detector e oferece a possibilidade de se trabalhar diretamente no ar.

Denotando por $T_g(x,t)$ a flutuação de temperatura na camada de gás próxima à superfície aquecida da amostra, e admitindo que o feixe de prova passe paralelo à superfície aquecida da amostra a uma distância “ x_0 ” da mesma, ele será defletido por um ângulo “ ϕ ” em relação à sua trajetória inicial. Para ângulos de deflexão pequenos, pode-se mostrar que “ ϕ ” é dado por:

$$\phi = \frac{L}{n_0} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \left(\frac{\partial T_g}{\partial x} \right)_{x=x_0}$$

onde, “ n_0 ” é o índice de refração do gás à temperatura ambiente T_0 .

A deflexão “ ϕ ” é medida experimentalmente por meio de um sensor de posição colocado na trajetória do feixe de prova defletido.

1.6 Efeito de Lente Térmica (TLE)

A observação de uma lente fototérmica (posteriormente chamada de efeito de lente térmica), que aconteceu durante estudos de espalhamento Raman em líquidos, foi outra descoberta acidental que aconteceu em 1964, quando Gordon^[40] juntamente com os brasileiros R. C. C. Leite e S. Porto, estudavam o comportamento de substâncias orgânicas e vítreas inseridas dentro da cavidade de um laser He-Ne. Eles observaram que quando a luz do laser é absorvida pelo material, a região iluminada sofre um aquecimento local de forma que o feixe de laser ora diverge, ora converge, dependendo estritamente do material analisado. Isto os levou à hipótese de um fenômeno térmico relacionado ao coeficiente de temperatura do índice de refração, dn/dT . Devido à semelhança entre o fenômeno observado e uma lente esférica, convencionou-se chamar o efeito de lente térmica (LT). Este efeito é causado pela deposição de calor no material, gerado após a energia da radiação laser ser absorvida.

As principais propriedades possíveis de se medir com a técnica de LT são: difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), taxa de variação do caminho ótico com a temperatura (ds/dT) e, no caso de amostras luminescentes, a eficiência quântica de fluorescência (η).

O parâmetro θ que aparece na eq. (1.6) é proporcional à diferença de fase induzida pela LT entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2} w_{oe}$ e pode ser expressa por

$$\theta = -\frac{PA_e L_{eff}}{k\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (1.8)$$

com P sendo a potência do laser de excitação, A_e o coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser de excitação, $L_{eff} = (1 - e^{-A_e L}) / A_e$ com L sendo a espessura efetiva da amostra, $k = \rho c \alpha$ a condutividade térmica, ρ a densidade e c o calor específico da amostra e φ a fração de energia absorvida convertida em calor pela amostra.

A variação no índice de refração da amostra em função da temperatura pode ser escrita como:

$$n(r, t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right) \Delta T(r, t)$$

onde, “ n_0 ” é o índice de refração normal da amostra (sem laser), enquanto que “ dn/dT ” é a taxa de variação do índice de refração da amostra com a temperatura e $\Delta T(r, t)$ é o aumento de temperatura local.

As frentes de onda do feixe de prova se propagam através de caminhos ópticos diferentes, de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo da amostra. Esta diferença de fase induzida quando o feixe de prova passa pela amostra pode se obtido pela seguinte expressão:

$$\phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \left\{ \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t''}{t_c}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{r_1}}{1 + \frac{2t''}{t_c}}\right) \right] dt'' \right\}$$

Esta técnica requer amostras semi-transparentes, o que inviabiliza a caracterização de materiais opacos.

1.7) Interferometria de ondas térmicas (TWI)

A interferometria de ondas térmica (TWI) foi primeiramente apresentada por Bennet e Patt^[43] com detecção baseada no efeito fotoacústico. Uma outra versão para a TWI considera que as ondas térmicas surgem no material em decorrência da absorção da radiação eletromagnética, o calor se propaga dentro da amostra gerando ondas térmicas que são transmitidas para os meios que estão em contato com a amostra, (fig. 1.6). Porém, se a espessura da amostra for bastante diminuída, interferências de ondas térmicas poderão afetar a amplitude das ondas transmitidas. A propagação de calor faz surgir uma flutuação térmica superficial no material, essa flutuação é monitorada por detector infravermelho.

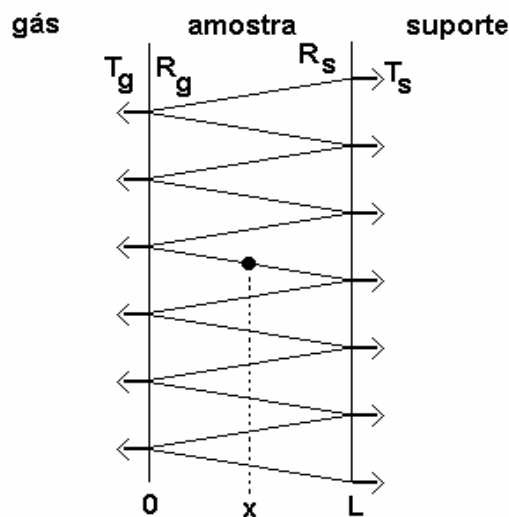


Figura 1.6 - Reflexão das ondas térmicas dentro da espessura da amostra.

A técnica consiste em variar o comprimento de onda das ondas térmicas geradas dentro de uma amostra de filme fino pela variação da frequência de modulação da luz incidente e normalizar o sinal pelo sinal de uma amostra termicamente grossa do mesmo material, para remover efeitos como o da resposta do sensor por exemplo.

Se a amostra é fina o bastante, a interferência de onda térmica afetará a amplitude da onda transmitida e portanto afetará a resposta fotoacústica. Deste modo o produto resultante da interferência de onda térmica deve reproduzir as propriedades do meio no qual essas ondas

viam. Estas ondas se propagam através da amostra, refletindo-se muitas vezes nas interfaces amostra-suporte e amostra-gás.

Denotando por θ a amplitude da onda térmica transmitida para o gás, devido a radiação absorvida em todo ponto dentro da amostra, temos:

$$\theta = \frac{\beta I_0 T g}{4 k_S \sigma_S} \left[\frac{\left(\frac{1 - \exp[-(\sigma_S + \beta)l]}{(\sigma_S + \beta)} + \frac{R_b \exp(-2l\sigma_S) - \exp[-(\sigma_S + \beta)l]}{(\beta - \sigma_S)} \right)}{1 - R_b R_g \exp(-2l\sigma_S)} \right] \quad (1.9)$$

O primeiro termo representa toda a contribuição da onda térmica que se propaga da amostra em direção ao gás, e o segundo termo representa a contribuição das ondas térmicas dentro da amostra que se propagam para o suporte.

O sinal depende da resposta do sensor infravermelho, da geometria do sistema e da emissão de calor, no entanto estes efeitos podem ser removidos dos dados por uma escolha apropriada da amostra.

$$|R(\omega)| = \frac{S}{S_r} \quad (1.10)$$

Onde S e S_r são, respectivamente, o sinal da amostra e o sinal de referência termicamente grossa na frequência.

$$|R(\omega)| = \sqrt{\frac{\frac{(1 + R_b \exp(-2a_s l))^2}{(1 - R_b R_g \exp(-2a_s l))^2} - \frac{F}{R_g} \text{sen}^2(a_s l)}{1 + F \cdot \text{sen}^2(a_s l)}} \quad (1.11)$$

$$\text{temos que: } F = \frac{4R_b R_g \exp(-2la_s)}{(1 - R_b R_g \exp(-2la_s))^2} \quad (1.12)$$

A eq. (1.11) é uma equação fundamental para a técnica de Interferometria de Ondas Térmicas, que mede o sinal normalizado (S/S_r). A espessura térmica $a_s l$ é proporcional a raiz da frequência de modulação: $a_s l \propto \sqrt{\omega}$.

A diferença de fase entre a referência e o sinal da amostra é dado por:

$$\Delta\phi = \operatorname{tg}^{-1} \left\{ \frac{-R_b(1+R_g)\exp(-2a_s l)\operatorname{sen}(2a_s l)}{1-R_g[R_b\exp(-2a_s l)]^2 + R_b(1-R_g)\exp(-2a_s l)\operatorname{cos}(2a_s l)} \right\} \quad (1.13)$$

Esta é outra equação fundamental para esta técnica que mede a fase do sinal normalizado.

Tanto a equação (1.11) quanto a (1.13), podem ser usadas para se medir propriedades de filmes espessos. O ajuste dos dados experimental permite medir espessura e propriedades térmicas.

Referências

- [1] N Benamar, F Lahjomri, E Chatri, E M Achour; “*Analysis of Pulsed Photoacoustic Signal: Theoretical Study Of The Diffusion Of Chromophores In The Human Skin*”; European Physical Journal- Applied Physics. 19 (1): 63-68 (2002).
- [2] R H Wu, J Su,; “*Study on plant pigments by photoacoustic spectroscopy*”; Spectroscopy And Spectral Analysis, 22(3):378-380 (2002).
- [3] T Kawahara, A Kimura, M Ninomiya, Y Sato, Y Okamoto, J Morimoto, T Miyakawa, T Okumura; “*Size effects on photoacoustic spectra for GaAs fine powder*”; Japanese Journal Of Applied Physics Part 1; 41(5b): 3363-3366 (2002).
- [4] D R Dos Santos, R Toledo, M S O Massunaga, J G Carrio, L T Auler, E C da Silva, a Garcia-Quiroz, H Vargas; “*Photoacoustic spectroscopy applied to the study of clay soils*”; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 355-357 (2003).
- [5] T Shmid, U Panne, C Haisch, R Niessner; “*Photoacoustic Absorption Spectra Of Biofilms*”; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 755-757 (2003).
- [6] E Sehn, K C Silva, V S Retuci, A N Medina, A C Bento, M L Baesso, A Storck, J L Gesztesi, “*Photoacoustic spectroscopy to evaluate the penetration of sunscreens into human skin in vivo: A statistic treatment*”; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 758-760 (2003).
- [7] D U Schramm, M S Sthel, M G da Silva, L O Carneiro, A P Souza, H Vargas; “*Application of laser photoacoustic spectroscopy for the analysis of gas samples emitted by diesel engines*”; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 755-757 (2003).
- [8] M G da Silva, E O Santos, M S Sthel, S L Cardoso, A Cavalli, “*Effect of heat treatment on ethylene and CO₂ emissions rates during papaya (Carica papaya L.) fruit ripening*”; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 703-705 (2003).
- [9] J E de Albuquerque, W L B Melo, R M Faria; “*Determination of physical parameters of conducting polymer by photothermal spectroscopies*”; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 306-308 (2003).
- [10] S Longuemart, A H Sahraoui, D Dadarlat, S Delenclos, C Kolinsky, J M Buisine; “*Investigations of the thermal parameters of ferroelectric liquid crystals using the*

- pyroelectric effect in the S*(C) phase*"; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 805-807 (2003).
- [11] M Chirtoc, I. Chirtoc, S Pittois, C. Glorieux, J Thoen, "*Thermal resistance of adhesive tapes measured by the photopyroelectric*"; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 632-634 (2003).
- [12] K Sakai, A Fukuyama, T Toyoda, T Ikari; "*Piezoelectric spectra of Co doped ZnO semiconductor*"; Japanese Journal Of Applied Physics Part 1; 41(5b): 3371-3373 (2002).
- [13] L Manganielo, A Rios, M Valcarcel, "*Method for Screening total mercury in water using a flow injection system with piezoelectric detection*"; Analytical Chemistry, 74 (4): 921-925 (2002).
- [14] S Sato, A Memon, A Fukuyama, S Tanaka, T Ikari, "*Deep level photothermal spectroscopy for characterizing Ni impurities in Si by a temperature dependent piezoelectric photothermal signal*"; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 340-342 (2003).
- [15] L Sun, S Zhang, Y Zhao, Z Li, L Cheng, "*Thermal diffusivity of composites determined by photoacoustic piezoelectric technique*"; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 834-836 (2003).
- [16] M Araving, C W Ong, H L W Chan, "*Thermal diffusivity of lead titanate/polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene nanocomposites by the mirage method*"; Polymer Composites, 23(5): 925-933 (2002).
- [17] V Loriette, D Boccara, "*Absorption of low-loss optical materials measured at 1064nm by a position modulated collinear photothermal detection technique*"; Applied Optics, 42(4): 649-656 (2003.)
- [18] S Paoloni, M Bertolotti, "*The photoelastic effect evaluation by means of photothermal deflection technique*"; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 615-617 (2003).
- [19] J B Alvarado, A M Mansanares, E C da Silva, S G C Moreira, "*Thermal diffusivity measurements in vegetable oils with thermal lens technique*"; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 697-699 (2003).
- [20] T A S Albuquerque, P R B Pedreira, A N Medina, J R D Pereira, A C Bento, M L Baesso, "*Time resolved thermal lens in edible oils*"; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 694-696 (2003).

- [21] F Cernuschi, A Figari, L Fabbri, “*Thermal wave interferometry for measuring the thermal diffusivity of thin slabs*”; *Journal of materials science*, 35 (23): 5891-5897 (2000).
- [22] E S Nogueira, J R D Pereira, M L Baesso, A C Bento, “*Study of layered and defective amorphous solids by means of thermal wave method*”; *Journal of non-crystalline solids*, 318, 314-321 (2003).
- [23] A Rosencwaig, A Gersho, “*Theory of the photoacoustic effect with solids*”; *Journal of Applied Physics*, 47 (1) Jan 1976, A Rosencwaig, “*Photoacoustic and photoacoustic spectroscopy*”; John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [24] C L Cesar, C A S Lima, N F Leite, H Vargas, A F Rubira, F Galembeck, “*Optical absorption measurements in a new composite material by combined photoacoustic and beam transmission technique*”; *J. Appl. Phys.* 57 (9), 4431-4436 (1985).
- [25] A Ferreira da Silva, C Ying Na, J C de Souza, A S Alves, T S da Silva, N S Dantas, J S Almeida, A V B da Silva, I Pepe; “*Optical characterization and metal-nonmetal transition of boron-doped $Si_{1-x}Ge_x$ alloy*”; *Sólido-State Electronics*, 43, 17-20 (1999).
- [26] R T Swimm, “*Photoacoustic determination of thin-film thermal properties*”; *Appl. Phys. Lett.* 42(11), 955-957 (1983).
- [27] M J Adans, G F Kirkbright, “*Thermal diffusivity and thickness measurements for solid samples utilizing the optoacoustic effect*”; *Analyst*, 102, 678-682 (1977).
- [28] K N Madhusoodanan, M R Thomas, J Philip, “*Photoacoustic measurements of thermal conductivity of some bulk polymer samples*”; *J. Appl. Phys.*, 62(4), 1162-1166 (1987).
- [29] L Olenka, E N da Silva, W L F dos Santos, A F Rubira, E C Muniz, A N Medina, M L Baesso, A C Bento, “*Photoacoustic spectroscopy for monitoring the dyeing process of poly(ethylene terephthalate)*”; *Analyst*, 127, 310-314 (2002).
- [30] A G Bell.; *On the production and reproduction of sound by light*, *Am. J. Sci.*, **120**, 1880.
- [31] O Zelaya-Angel, J J Alvarado-Gil, R Lozada-Morales, H Vargas, A Ferreira da Silva, “*Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: evidence of a cubic to hexagonal lattice transition*”; *Appl. Phys. Lett.*, 64(3), 291-293 (1994).

- [32] A C Bento, D T Dias, L Olenka, A N Medina, M L Baesso, “*On the application of the photoacoustic methods for determination of thermo optical properties of polymers*”, Brazilian Journal of Physics, 32 (2B), 483-494 (2002).
- [33] G A R Lima, M L Baesso, Z Arguello, E C Silva, H Vargas, L C M Miranda, “*Phase-resolved photoacoustic spectroscopy application to metallic-ion-doped-glasses*”; Phys. Rev. B, 36(18), 9812 (1987).
- [34] W Jackson, N M Amer, “*Piezoelectric photoacoustic detection: theory and experiment*”; J. Appl. Phys., 51(6), 3343-3353, (1980).
- [35] H Coufal, “*Photothermal spectroscopy using a piezoelectric Thin-film detector*”; Appl. Phys. Lett, 44(1), 59-61 (1984).
- [36] A Mandelis, “*Frequency-domain photopyroelectric spectroscopy of condensed phases (ppes): a new, simple and powerful. spectroscopic technique*”; Chemical Physics Letters, 108(4), 4421-4430 (1984).
- [37] A Mandelis, M M Zver, “*Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids*”; J. Appl. Phys. 57(9), 4421-4430 (1985).
- [38] A C Boccara, D Fournier, J. Badoz, “*Thermo-optical spectroscopy: detection by the mirage effect*”; Appl. Phys. Lett. 36 (2), 130-132 (1980).
- [39] H Vargas, L C M Miranda, “*Photoacoustic and related photothermal techniques*”; Physics Reports, 61(2), 43 (1988).
- [40] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R.S. More, S. P. S. Porto and J.R. Whinnery, “*Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples,*” J. Appl. Phys., vol. 36, 3-8 (1965).
- [41] J. Shen, R.D. Lowe and R.D. Snook, “*A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry*”, Chem. Phys., vol. 165, pp. 385-396, (1992).
- [42] S M Lima, “*Espectroscopia de Lente Térmica e de Lente de População em sólidos dopados com íons Terras-raras*”; Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002.
- [43] C A Bennett Jr, R. R Patty, “*Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect*”; Appl. Optics, 21(1), 49-54 (1982).

Capítulo 2

Teoria Sobre a Técnica Fotoacústica

2.1) Espectroscopia fotoacústica

Após a absorção de radiação pelo material, ocorrem processos de transferência da energia térmica, que é gerada nos pontos da amostra onde a radiação penetrou. A transmissão de energia térmica para o resto do material, através da condução, caracteriza a **difusão térmica**. Neste processo, existe um fluxo térmico desde a amostra até o gás circundante, provocando neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. No entanto, apenas uma fina camada de gás, nas vizinhanças da amostra, é que responde termicamente às flutuações de temperatura da amostra. Este modelo foi proposto por Rosencwaig e Gersho^[1] e é conhecido como modelo do “pistão térmico”, devido ao seu caráter modulado.

O sinal fotoacústico também pode ser gerado por outros mecanismos, como quando o material aquecido apresenta uma **expansão térmica**. Aqui, a vibração mecânica, devido à expansão e contração da própria amostra, gera ondas acústicas que são detectadas por um microfone que está acoplado a célula. Este modelo foi proposto por McDonald e Wetsel^[2] e também é conhecido como modelo do “pistão composto”, uma vez que este mecanismo se soma com o anterior.

Outro mecanismo de geração do sinal é o da **flexão termoelástica**. Este fenômeno surge quando a amostra está presa em suas extremidades. A luz incidente sobre a amostra gera um gradiente de temperatura dentro dela, devido a este gradiente, a expansão térmica será dependente da profundidade, flexionando a amostra. Esta flexão periódica faz com que a superfície da amostra produza o sinal fotoacústico. Este mecanismo foi proposto por Rousset, Lepoutre e Bertrand^[3].

Existe ainda, outro mecanismo de geração, que consiste na liberação de gás quando existem reações fotoquímicas ou fotossintéticas induzidas em folhas. Neste caso, a evolução modulada de O₂ contribui para o sinal fotoacústico, pois a folha libera oxigênio na mesma frequência de modulação da luz incidente. Quando parte da energia luminosa absorvida é gasta nas reações químicas, o sinal decresce. Como tais efeitos são geralmente indesejáveis, eles podem ser eliminados quando uma luz de fundo é fornecida ao sistema, simulando a presença da luz solar.

Para facilitar o entendimento das equações existentes neste trabalho, serão definidos alguns parâmetros comumente utilizados, conforme tabela 2.1:

Tabela 2.1: Parâmetros fototérmicos usuais. O subscrito m designa: a amostra (s), o suporte (b) e o gás (g).

| PARÂMETRO | DENOMINAÇÃO | UNIDADES |
|------------------------------------|---|---|
| l_s | espessura da amostra | cm |
| l_b | espessura do suporte | cm |
| l_g | espessura do gás | cm |
| k_m | condutividade térmica do meio m | cal / s. cm. °C |
| ρ_m | densidade de massa do meio m | g / cm ³ |
| c_m | calor específico do meio m | cal. / g. °C |
| $\alpha_m = \kappa_m / \rho_m c_m$ | difusividade térmica do meio m | cm ² / s |
| $a_m = (\omega / 2\alpha_m)^{1/2}$ | coeficiente de difusão térmica do meio m | cm ⁻¹ |
| $\mu_m = \frac{1}{a_m}$ | comprimento de difusão térmica do meio m | cm |
| $\sigma_m = (1 + i)a_m$ | coeficiente complexo de difusão térmica do meio m | cm ⁻¹ |
| β | coeficiente de absorção óptica da amostra | cm ⁻¹ |
| l_β | comprimento de absorção óptica da amostra | cm |
| $e_m = (\sqrt{k\rho c})_m$ | efusividade térmica do meio m | cal s ^{-1/2} /cm ² °C |
| η | Eficiência de conversão luz → calor | |

2.2) Modelo RG para a difusão térmica

O modelo padrão que descreve quantitativamente o sinal fotoacústico (PA), em amostras sólidas, foi inicialmente proposto por Rosencwaig e Gersho^[1] (modelo RG). A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é visualizada na figura 2.1, e consiste de uma amostra sólida colocada dentro de uma pequena célula cheia de gás (ar) a uma distância “ λ_g ” de uma janela de vedação transparente pela qual incide um feixe de luz modulada. Admite-se que o gás não absorve energia da radiação proveniente de uma fonte que passa pela janela e que atinge a amostra. Um microfone capacitivo, inserido numa das paredes laterais da célula, capta as conseqüentes flutuações de pressão no gás.

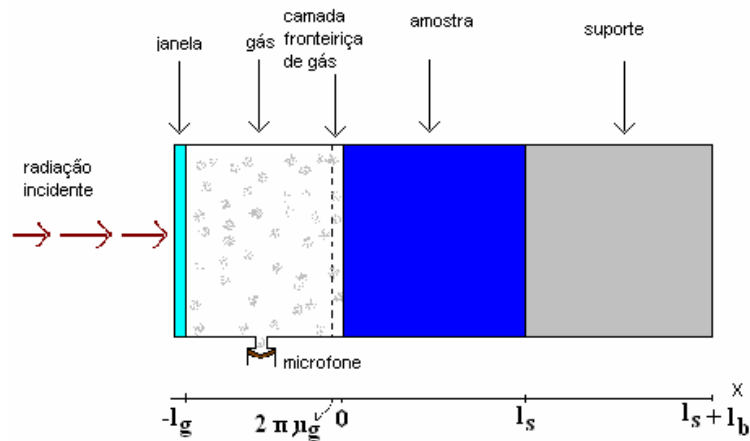


Figura 2.1 - Geometria da célula fotoacústica convencional

O sinal fotoacústico pode ser gerado por vários mecanismos (difusão e expansão térmicas, flexão termoelástica, difusão de massa, etc). A principal base de geração do sinal é o aquecimento periódico da estreita camada de gás adjacente à superfície aquecida da amostra, que ao se expandir e contrair, funciona como se fosse um “pistão térmico”, provocando ondas acústicas (ondas de pressão) que se propagam pelo gás até atingirem um microfone localizado em uma das paredes laterais da câmara de gás, que detecta as variações de pressão convertendo-as em sinal fotoacústico.

De acordo com o modelo RG, a flutuação de pressão dentro da câmara é determinada pela distribuição de temperatura no sistema gás-amostra-suporte. Assumindo uma radiação

modulada senoidalmente com frequência angular $\omega = 2 \pi f$, e com intensidade incidente na amostra dada por:

$$I(t) = I_0 e^{i\omega t}$$

A amostra absorve luz incidente segundo a lei de Beer:

$$I(x,t) = I(t)e^{-\beta x}$$

Sendo “ β ” o coeficiente de absorção óptica da amostra para um determinado comprimento de onda da radiação incidente e “ I_0 ” o fluxo de luz monocromática incidente, Rosencwaig e Gersho^[1] resolveram a equação de difusão térmica para os três meios da figura 2.1.

A equação que descreve a difusão térmica, para o caso unidimensional é da forma:

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

em que $f(x,t) = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial x} I(x,t)$ representa o termo de fonte de calor.

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

$$\frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} - \frac{\beta}{2k} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) = 0 \quad (2.1)$$

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

$$\frac{\partial^2 T_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (2.2)$$

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

$$\frac{\partial^2 T_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (2.3)$$

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

Nas equações (2.2) e (2.3) 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.

O termo $f(x,t)$ representa a fonte de calor no sólido, k é a condutividade térmica e α_m é a difusividade térmica, que estão relacionados por:

$$\alpha_m = \frac{k_m}{(\rho c)_m} \quad (2.4)$$

O resultado obtido para a distribuição média de temperatura modulada no gás “ T_g ”, é dado pela equação (2.5).

$$T_g(x,t) = \theta(x)e^{-\sigma_g x} e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

As condições de contorno de Rosencwaig – Gescho, para a continuidade do fluxo de calor e temperatura na interface são:

$$T_m = T_n \quad (\text{temperatura}) \quad (2.6)$$

$$k_m \frac{d}{dx} T_m = k_n \frac{d}{dx} T_n \quad (\text{fluxo de calor}) \quad (2.7)$$

onde: m e n são meios adjacentes.

Aplicando as condições de contorno dadas, a solução na forma completa para a temperatura na superfície da amostra é dada por:

$$T(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right) \quad (2.8)$$

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

O modelo RG^[1] propõe que somente uma fina camada de gás de espessura $2\pi\mu_g$ ($\approx 0,1\text{cm}$, para $\omega/2\pi = 100\text{Hz}$) adjacente à superfície aquecida da amostra responde às flutuações periódicas de temperatura, agindo, desta forma, como se fosse um pistão acústico sobre o restante do gás na câmara. Visto que a principal fonte do sinal fotoacústico é a transferência periódica de calor do sólido para o gás (em $x=0$), 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 dada pela solução da equação (2.5).

$$T_g(x, t) = \theta(0)e^{-\sigma_g x} e^{i\omega t}$$

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

Assumindo que a coluna de gás na câmara responde às ações do pistão de forma adiabática, a pressão exercida pela onda acústica dentro da célula, devido ao movimento periódico do pistão, pode ser calculada a partir da lei do gás adiabático. O resultado é dado por:

$$\delta p = \frac{\gamma P_0 T(0)}{\lambda_g \sigma_g T_0} e^{i\omega t} \quad (2.9)$$

Onde o sinal PA é a parte não temporal de δp .

P_0 e T_0 são respectivamente, a pressão e a temperatura ambiente, o parâmetro $\gamma = c_p/c_v$ é a razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes e $T(0)$ é dada pela equação (2.8).

A equação (2.9) é razoavelmente complicada para analisá-la diretamente, mas existem alguns casos limites importantes mais fáceis de serem analisados. Esses casos são agrupados de acordo com a opacidade térmica e óptica da amostra^[1].

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) podendo ser representado como um vetor no plano complexo (fig. 2.2). Assim:

$$\delta P(t) = \tilde{S}_f e^{i\omega t} \quad (2.10)$$

$$\text{sendo: } \tilde{S}_f = S_f e^{i\phi_f} \quad (2.11)$$

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

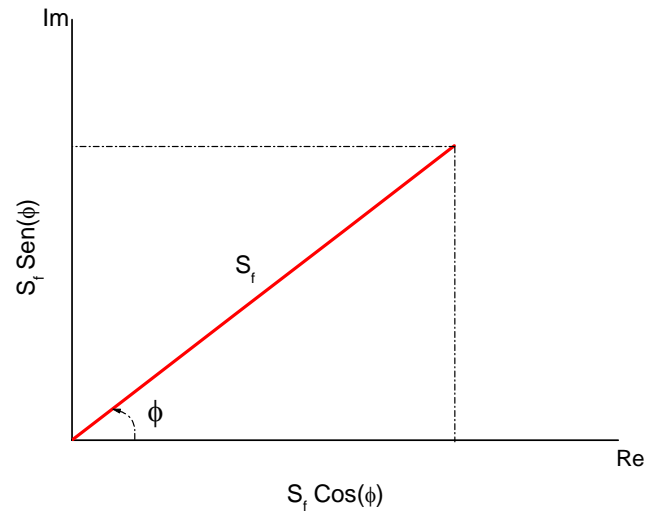


Figura 2.2 -Representação fasorial do sinal fotoacústico.

No modelo de Rosencwaig-Gesho a expressão para as flutuações de temperatura na amostra é muito complicada, para o tratamento do caso geral. É mais conveniente fazer algumas considerações sobre parâmetros físicos da amostra. Na tabela 2.2 são mostradas a dependência do sinal PA com a frequência de modulação de acordo com a condição óptica e térmica do material.

A obtenção da dependência do sinal fotoacústico com relação à frequência é um procedimento indispensável para se certificar que o experimento está de acordo com a previsão teórica, modelo térmico de R-G, por exemplo. A figura 2.3 mostra a dependência do sinal PA com a frequência de modulação para amostras transparentes e opacas, respectivamente.

Tabela 2.2 - Casos especiais do Sinal PA para o modelo de Rosencwaig-Gersho.

| TERMICAMENTE GROSSO | | | TERMICAMENTE FINO | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $l \gg \mu_s$ | | | $l \ll \mu_s$ | | |
| transparente | opaco | | transparente | | opaco |
| $l_\beta \gg l \gg \mu_s$ | $l \gg l_\beta \gg \mu_s$ | $l \gg \mu_s \gg l_\beta$ | $l \ll l_\beta \ll \mu_s$ | $l \ll \mu_s \ll l_\beta$ | $l_\beta \ll l \ll \mu_s$ |
| | | | | | |
| $S_f \sim f^{-3/2}$ | | | $S_f \sim f^{-1}$ | | |

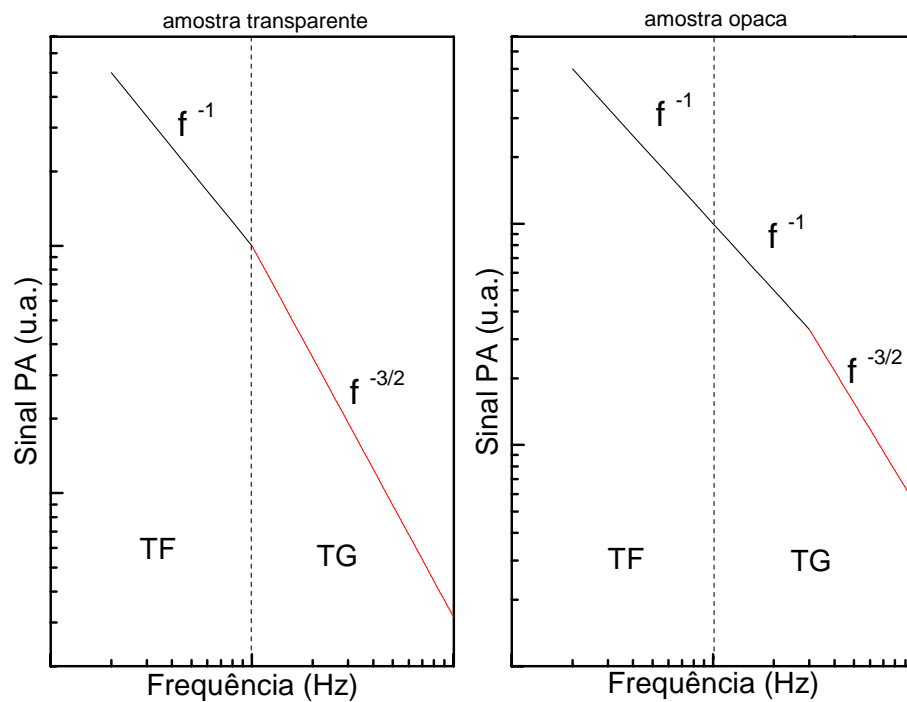


Figura 2.3- Dependência do sinal fotoacústico com a frequência

Para cada figura verificam-se duas inclinações diferentes, a transição define uma frequência característica denotada por:

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

Desta forma é possível escolher a região de espessura térmica pela faixa de frequência ou pela espessura da amostra, uma vez que f_c está relacionada com esta grandeza.

Especificando o mecanismo de geração do sinal, é possível ajustar parâmetros nas funções do sinal ou de sua fase e obter parâmetros físicos do material como difusividade térmica, coeficiente de absorção óptica, tempo de relaxação, etc.

2.3) Perfil de profundidade

A difusão térmica num dado material é monitorada, mediante a medida da velocidade com que o calor se propaga neste meio. A propriedade térmica medida é a difusividade térmica α , que descreve processos transientes ou periódicos de transmissão de calor. Um outro parâmetro relacionado com a difusão térmica, é a condutividade térmica k , que descreve processos estacionários, dando o fluxo de calor em função do gradiente de temperatura experimentado pelo material.

Devido ao caráter periódico da absorção, somente os pontos da amostra dentro do comprimento de absorção óptica l_β 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. A amplitude dos ciclos da oscilação térmica, sentida em um ponto adjacente ao ponto que gera calor, está vinculada com a distância entre esses pontos (características da amostra), e com a frequência de modulação.

De modo semelhante ao comprimento de absorção óptica l_β , define-se o comprimento de difusão térmica μ_s , 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 da transmissão periódica de calor, é expresso por $\mu_s=(2\alpha/\omega)^{1/2}$ e indica o ponto da atenuação da oscilação térmica.

Sendo l_s a espessura da amostra, o parâmetro térmico μ_s classifica as amostras em duas categorias de espessura térmica.

$\mu_s \ll l_s$ amostra termicamente grossa

$\mu_s \gg l_s$ amostra termicamente fina

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

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 $\mu_s < l_s$. Caso contrário à amostra se diz saturada, o que indica que toda luz absorvida gera sinal acústico. 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 de ω .

Foi visto que a oscilação térmica em um ponto do material só é sentida em outro ponto dentro do comprimento de difusão térmica

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad (2.12)$$

Em baixas frequências μ_s é maior, e conforme a amostra, pode-se penetrar em duas ou mais camadas do material (fig.2.4). Aumentando a frequência, μ_s diminui, assim, pode-se selecionar 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, no entanto o espectro isolado da camada inferior não é possível^[4].

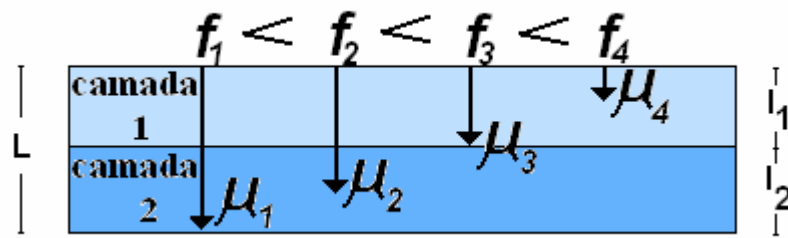


Figura 2.4 - Perfil de profundidade por variação de frequência.

O aumento em f diminui o comprimento de difusão térmica μ , selecionando progressivamente o sinal da camada superior. μ_s é o comprimento de difusão térmica, isto é, a espessura a partir do ponto de incidência da radiação na amostra, que gera sinal. Para encontrar a espessura da camada 2 (inferior) basta calcular:

$$l_2 = L - \mu_s \quad (2.13)$$

Sendo: $L (= l_1 + l_2)$ a espessura total da amostra;

l_1 a espessura da camada 1 (camada superior);

l_2 a espessura da camada 2 (camada inferior);

μ_s a espessura que contribui para geração de calor $\left(= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \right)$

2.4) Técnicas para medida da difusividade térmica

O efeito fotoacústico tem sido utilizado para a medida de difusividade térmica^[5], porque todo sinal acústico é gerado por consequência da oscilação térmica na superfície do material. Conhecendo-se a absorção óptica da amostra, pode-se determinar a difusividade térmica, partindo da oscilação térmica periódica.

A técnica da defasagem dos dois feixes T2F, para o cálculo da difusividade térmica pelo efeito fotoacústico, emprega incidência de luz por absorção dianteira e traseira^[6] (fig. 2.5).

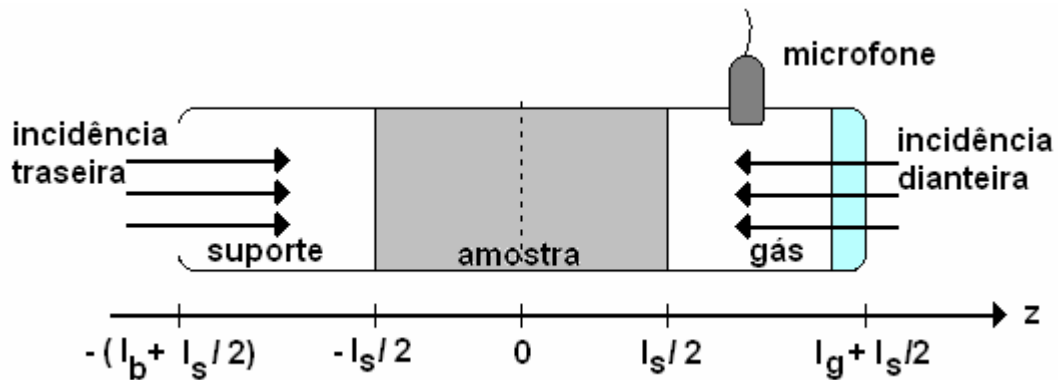


Figura 2.5 - Parâmetros geométricos da célula de dois feixes.

Absorção dianteira

Para uma amostra que possui absorção homogênea, a absorção até uma profundidade z é dada pela expressão de Beer:

$$I(z) = I_0(1 - e^{-\beta(\frac{l_s}{2} - z)})$$

A solução da equação geral para esta geometria é:

$$\theta(z) = -\frac{1}{\sigma_s} \int \left(\frac{(b-1)e^{-\sigma_s(z+l_s/2)} - (b+1)e^{\sigma_s(z+l_s/2)}}{(g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} - (g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s}} \right) f(z). dz \quad (2.14)$$

Todo calor gerado na amostra é devido à absorção, e a fonte é dada por:

$$f(z) = \frac{-I_0 \beta}{k_s} e^{-\beta(\frac{l_s}{2} - z)}$$

A integração da equação (2.14), no intervalo $l_s/2$ a $-l_s/2$, fornece a flutuação da temperatura na interface amostra-gás, que é a própria equação de Rosencwaig-Gersho.

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s^2 k_s^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) \quad (2.15)$$

onde: $r = \frac{\beta}{\sigma_s}$

Absorção traseira

Para a iluminação da face traseira, considerando a absorção homogênea a expressão é:

$$I(z) = I_0(1 - e^{-\beta(\frac{l_s}{2} + z)})$$

E a fonte de calor para esta absorção é:

$$f(z) = \frac{I_0\beta}{k_s} e^{-\beta(\frac{l_s}{2} + z)}$$

A integração da eq. (2.14) nos limites da espessura da amostra, dá a oscilação térmica devida á iluminação traseira

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s^2 k_s^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{[(b+1)(r+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r-1)e^{-\sigma_s l_s}]e^{-\beta l_s} - 2(b+r)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) \quad (2.16)$$

Absorção superficial

No caso de uma amostra fortemente absorvedora, as equações anteriores são simplificadas. Neste caso temos $\beta \gg a_s$ e $\beta l \gg 1$. A absorção superficial é considerada como uma função delta “ δ ”, para uma profundidade z_0 . Assim, a fonte de calor passa a ser escrita por

$$f(z) = -\frac{I_0\beta_s}{k_s} \delta(z_0)$$

Sendo β_s o coeficiente de absorção superficial adimensional.

A integral da equação (2.14) reduz-se a:

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{\sigma_s k_s} \left(\frac{(b+1)e^{\sigma_s(z_0+l_s/2)} - (b-1)e^{-\sigma_s(z_0+l_s/2)} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) \quad (2.17)$$

No limite termicamente grosso, onde $la_s \gg 1$, esta equação torna-se:

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{\sigma_s k_s} e^{-\sigma_s \left(\frac{l_s}{2} - z_0\right)}$$

O caso experimental mais importante para uma absorção superficial, é aquele em que toda a radiação incidente é depositada em forma de calor na superfície da amostra. Quando a incidência de luz é frontal ($z_0 = l_s/2$) ou quando a incidência é por trás ($z_0 = -l_s/2$), a equação (2.17) é simplificada, usando-se a aproximação $g=b \sim 0$, uma vez que o suporte da amostra é o próprio ar. Obtém-se então:

$$\theta_s\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{\sigma_s k_s} \frac{\cosh(\sigma_s(z_0 + l_s/2))}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (2.18)$$

Aqui $\theta(l_s/2)$ representa a oscilação térmica na superfície frontal da amostra. Para incidência frontal (dianteira) temos a forma:

$$\theta_F\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{\sigma_s k_s} \frac{\cosh(\sigma_s l_s)}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (2.19)$$

e para a incidência traseira:

$$\theta_T\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{\sigma_s k_s} \frac{1}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (2.20)$$

Partindo das equações (2.19) e (2.20), obtém-se a defasagem que nos permite calcular a difusividade térmica de forma simples, usando a técnica da fase dos dois feixes.

As figuras 2.6 e 2.7 representam a dependência com a frequência das equações (2.19) e (2.20) respectivamente.

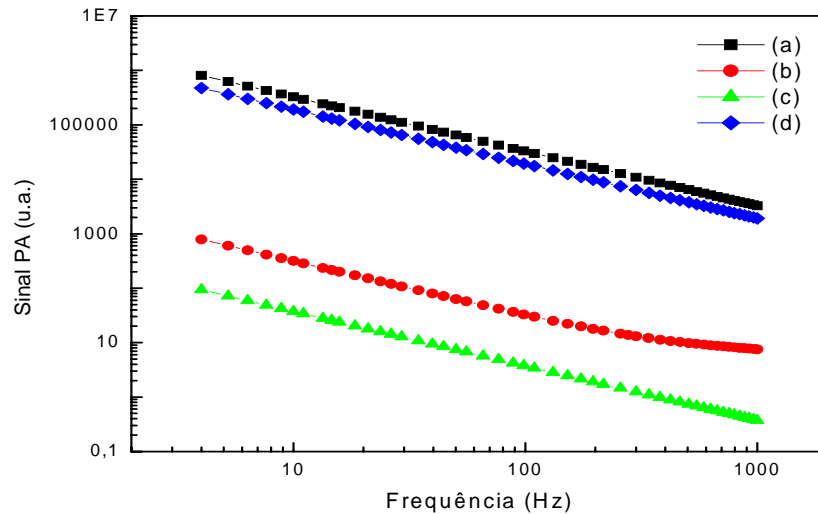


Figura 2.6 - Dependência do sinal dianteiro com a frequência de modulação: (a) $\alpha=0,982\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,48\text{cal}/\text{s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$; $\beta=10^4\text{cm}^{-1}$, (b) $\alpha=0,00099\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,0005\text{cal}/\text{s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$; $\beta=10\text{cm}^{-1}$, (c) $\alpha=12,91\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=5,49\text{cal}/\text{s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$; $\beta=1\text{cm}^{-1}$, (d) $\alpha=0,228\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,19\text{cal}/\text{s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$; $\beta=10^4\text{cm}^{-1}$.

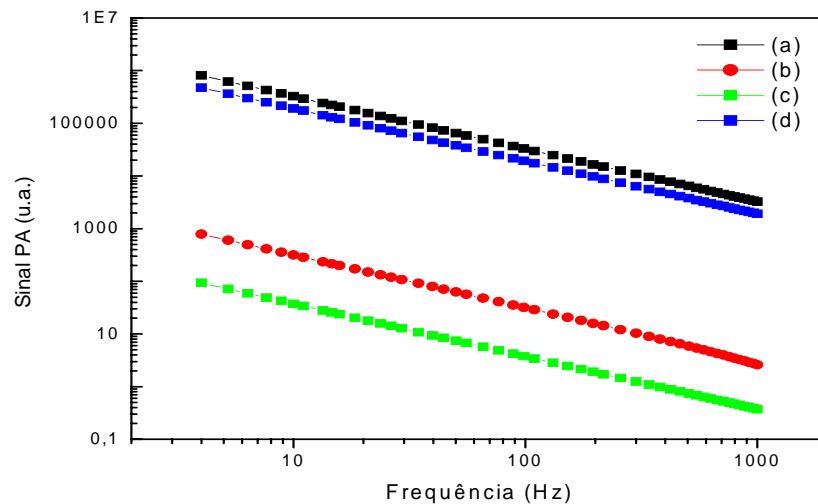


Figura 2.7 - Dependência do sinal traseiro com a frequência de modulação: (a) $\alpha=0,982\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,48\text{cal}/\text{s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$; $\beta=10^4\text{cm}^{-1}$, (b) $\alpha=0,00099\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,0005\text{cal}/\text{s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$; $\beta=10\text{cm}^{-1}$, (c) $\alpha=12,91\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=5,49\text{cal}/\text{s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$; $\beta=1\text{cm}^{-1}$, (d) $\alpha=0,228\text{cm}^2/\text{s}$; $\kappa=0,19\text{cal}/\text{s}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$; $\beta=10^4\text{cm}^{-1}$.

2.4.1) Técnica dos dois feixes (T2F)

O método dos dois feixes, para o cálculo de difusividade térmica pelo efeito fotoacústico, foi primeiramente estudado por Pessoa Jr. at all^[7], a técnica é baseada no modelo de Yasa e Amer e consiste na medida da diferença de fase para iluminação dianteira e traseira para uma determinada frequência de modulação.

A expressão teórica para a aplicação da técnica é derivada a partir do modelo de Rosencwaig-Gersho^[1], e utiliza as condições para absorção forte: $\beta l \gg 1$ e $\beta \gg a_s$. A razão entre as amplitudes dos sinais fotoacústicos e a diferença de fase é, respectivamente:

$$\frac{S_F}{S_T} = \frac{I_F \beta_F}{I_T \beta_T} \left[\cosh^2(l_s a_s) - \text{sen}^2(l_s a_s) \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

$$e \quad \text{tg}(\phi_F - \phi_T) = \text{tgh}(l_s a_s) \times \text{tg}(l_s a_s) \quad (2.22)$$

Na figura 2.8 pode ser observada a dependência com a frequência da equação (2.21). A curva entre a razão destes sinais mostra que a dependência com a frequência é diferente para cada um dos sinais. As equações (2.21) e (2.22) podem ser tiradas da razão entre as equações (2.19) e (2.20).

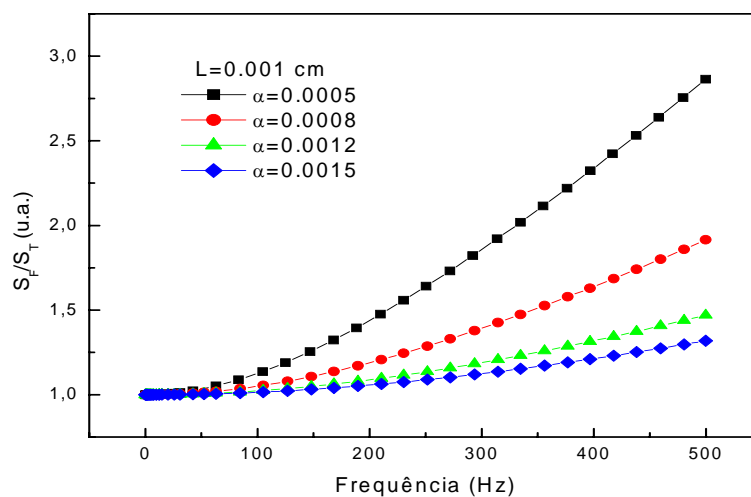


Figura 2.8 - Simulação da equação (2.21).

Na figura 2.9 pode-se observar a variação da diferença de fase ($\Delta\phi$) entre os sinais dianteiro e traseiro em função do parâmetro la_s .

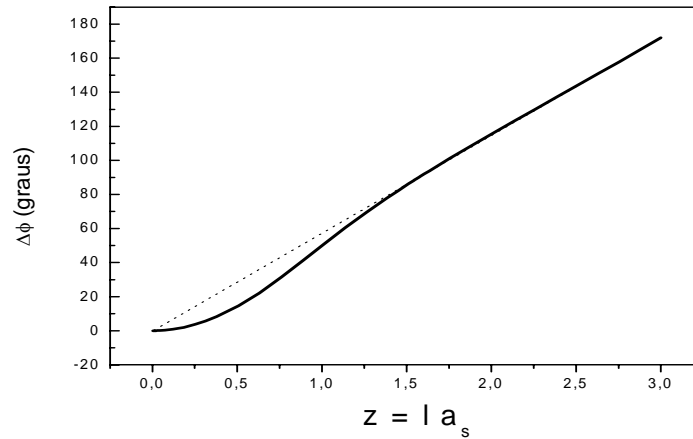


Figura 2.9 - Variação da defasagem com a raiz da frequência na T2F.

Assim, sendo medidos os dois sinais fotoacústicos e conhecendo-se a espessura da amostra, determina-se o coeficiente da difusão térmica a_s . Com uma medida única da frequência de modulação é possível medir a difusividade térmica do material pela relação $\alpha = \pi f (l_s/z)^2$ ou reescrevendo para $z = la_s$ temos:

$$\alpha = \pi f \left(\frac{1}{a_s} \right)^2 \quad (2.23)$$

O método da diferença de fase dos dois feixes tem sido aplicado desde amostras opticamente opacas como semicondutores^[7] até amostras opticamente transparentes como vidros^[8] e polímeros^[9], para amostras com alto coeficiente de expansão, como polímeros e alguns vidros o método é aplicável somente em baixas frequências de modulação.

2.4.2) Dependência do sinal traseiro utilizando a configuração da Célula aberta (OPC)

Quando a luz modulada incide sobre a amostra, a flutuação periódica da temperatura faz variar a pressão na câmara de ar e esta pressão causa deflexão no diafragma, induzindo uma voltagem V no resistor R do microfone capacitivo Sennheiser que está acoplado a célula. A voltagem de saída do microfone está relacionada com as variações periódicas temporais da pressão na câmara, e é dada por:

$$V = V_0 \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{i\omega t}$$

Sendo: $\omega = 2\pi f$, f é a frequência de modulação da luz

C é a capacitância do microfone

P_0 é a pressão ambiente

$\gamma = c_p / c_v$ do ar

V_0 é voltagem que depende dos constituintes do microfone e é dada por:

$$V_0 = \frac{l_b l_m \sigma_0}{l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0}$$

$\varepsilon, \varepsilon_0$ são constantes dielétricas do eletreto e do ar, respectivamente;

l_m, l_b são espessuras da membrana e da camada de ar

σ_0 é a densidade superficial de carga do eletreto

Na fig. (2.5) está representada esquematicamente, em secção reta, a célula utilizada para as medidas de difusividade térmica. O modelo teórico para esta célula aberta^[10,11] segue o mesmo descrito por Rosencwaig-Gersho^[11], para se determinar às flutuações periódicas da pressão na célula, resolve-se as equações de difusão térmica acopladas. A expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG na configuração de iluminação traseira esquematizada na fig. 2.10, onde a absorção ocorre na superfície da amostra, se transforma em:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (2.24)$$

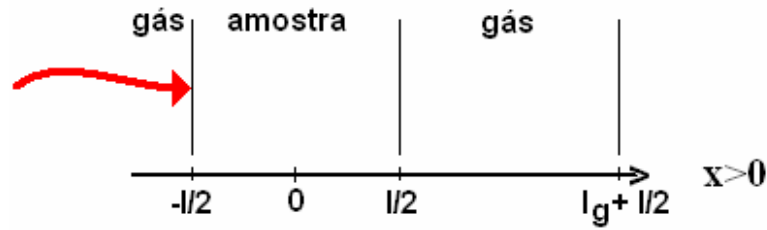


Figura 2.10 – Esquema geométrico para a geração do sinal fotoacústico na qual a incidência do feixe de luz modulada é totalmente absorvido em $x = -l/2$.

As grandezas relacionadas a expressão (2.24) engloba parâmetros térmicos intrínsecos do absorvedor, então podemos fazer simplificações relativas as suas propriedades térmicas.

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

$$\delta P \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} T_0 l_g k_s f^{3/2}} e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})} \quad (2.25)$$

ou seja a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{-3/2}$ quando aumenta a frequência de modulação.

Para o caso termicamente grosso (TG) ($\mu_s \ll l$), a amplitude de oscilação da temperatura na interface amostra-gás se reduz a equação:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi T_0 l_g k_s f} \exp\left[-l \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2}\right] e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l\alpha_s)} \quad (2.26)$$

A equação (2.26) mostra que, para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com $f^{1/2}$.

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \quad (2.27)$$

onde:

$$b = \sqrt{\frac{\pi d^2}{\alpha_s}} \quad (2.28)$$

Neste caso, a difusividade térmica, α_s , pode ser obtida do ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente b na expressão (2.27).

A figura 2.11 mostra a simulação de (2.27), onde temos a dependência do sinal pela raiz da frequência de modulação para diferentes valores de b .

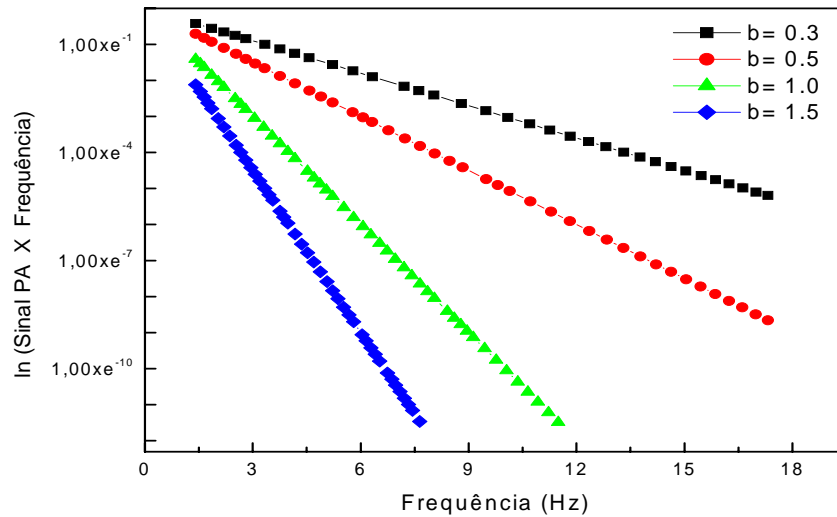


Figura 2.11 - Dependência do $\ln(\text{sinal} \times \text{frequência})$ versus raiz da frequência de modulação.

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

Referências

- [1] A Rosencwaig, A Gersho, “*Theory of the Photoacoustic Effect With Solids*”; Journal of Applied Physics, 47 (1), 64 (1976).
- [2] F A McDonald, G C Wetsel Jr, “*Generalized Theory of the photoacoustic effect*”; J. Appl. Phys. 49(4), 2313 (1978).
- [3] G Rousset, F Lepoutre, L Bertrand, “*Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals*”; J. Appl. Phys. 54(5), 2383 (1983).
- [4] L Olenka, A N Medina, M L Baesso, A C Bento, “*Monitoring the depth penetration of dyes in poly (Ethylene Terephthalate) films using a two-layer based photoacoustic model*”; Brazilian Journal of Physics, 32(2B), 516-522 (2002).
- [5] T S Silva, A S Alves, I Pepe, H Tsuzuki, O Nakamura, M M F d’Aguiar Neto, A Ferreira da Silva, N Veissid, C Y Na, “*Thermal diffusivity of lead iodide*”; J. Appl. Phys., 83(1), 6193-6195 (1998).
- [6] A C Bento, “*Caracterização de propriedades ópticas e térmicas de materiais por espectroscopia fotoacústica*”; tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1990.
- [7] O Pessoa Jr, C L César, N A Patel, H Vargas, “*Two beam photoacoustic phase measurements of thermal diffusivity of solids*”; J. Appl. Phys. 59 (4), 1316-1318 (1986).
- [8] A C Bento, H Vargas, M M F Aguiar, L C M Miranda, “*Photoacoustic characterization of quartz - thermal-diffusivity*”; Physics and chemistry of glasses, 28 (3): 127-129 (1987).
- [9] N F Leite, N Cella, H Vargas, L C M Miranda, “*Potoacoustic measurement of thermal-diffusivity of polymer foils*” ; Journal of applied physics, 61 (8): 3025-3027 (1987).
- [10] L F Perondi, L C M Miranda; “*Minimal-volume photoacoustic cell measurement thermal diffusivity: effect of thermoelastic sample bending*”, J. Appl. Phys. 62 (7), 2955-2959 (1987).
- [11] M D da Silva, I N Bandeira, L C M Miranda, “*Open-cell photoacoustic radiation detector*”; J. Phys. E. Sci. Instrum, 20, 1476-1478 (1987).

Capítulo 3

Modelo Fotoacústico Para Um Sistema Simulado de Duas Camadas

3.1) Sinal PA para amostras de duas camadas

A PAS é uma técnica capaz de analisar o perfil de profundidade de vários tipos de amostras o que oferece importantes informações principalmente em materiais não homogêneas.

Quando um laser interage com a matéria, a energia absorvida é convertida em calor por um rápido processo de relaxação não radiativo. O correspondente aumento de pressão PA é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção da amostra. No entanto, o perfil do sinal acústico é determinado por propriedades físicas da amostra e por características dos parâmetros de irradiação do laser. Se estes parâmetros são conhecidos, é possível determinar algumas propriedades da amostra como o coeficiente de absorção óptica, condutividade e difusividade térmica.

Através da análise do perfil de profundidade é possível distinguir entre sinais gerados em diferentes camadas. Muitos pesquisadores vêm formulando modelos teóricos para o estudo do perfil de profundidade com diversos tipos de materiais e detectores. No caso de sistemas de duas camadas muitos trabalhos experimentais têm sido feitos para determinar a difusividade e a condutividade térmica efetiva em termos da difusividade e condutividade térmica das camadas constituintes. Em geral, para estudar estes sistemas um modelo análogo ao de difusão térmica tem sido usado.

Helander et all^[1] usaram a técnica fotoacústica para formular uma teoria para amostras de camadas, em termos do comprimento de difusão térmica, a teoria é comprovada por medidas do sinal e da fase em um filme fotográfico colorido contendo três camadas absorvedoras. Baseado na teoria de Rosencwaig e Gersho, Morita^[2] formulou uma expressão geral para a temperatura periódica na interface amostra-gás, observou a relação entre a fase do

sinal fotoacústico para amostra de filme de poliéster, onde foi acoplado o filme colorido e o filme base, sendo que a espessura do filme base variava. Tominaga et al^[3] usaram a teoria fotoacústica para medidas de difusividade térmica de amostras de duas camadas, observando que quando a espessura de uma camada é maior do que a outra, somente a difusividade térmica da camada termicamente grossa pode ser obtida, e quando a espessura térmica de ambas camadas são de mesma ordem, a difusividade térmica dos dois sistemas pode ser encontrada. Mansanares et al^[4] mostram que a difusividade e a condutividade térmica para amostras de duas camadas podem ser determinadas utilizando a técnica fotoacústica para um modelo de amostra efetiva. Amato et al^[5] mostram a influência do substrato e generaliza um modelo teórico de uma amostra de duas camadas levando em conta a interação dos parâmetros ópticos e térmicos que controlam o processo fototérmico na amostra. C. Kopp^[6] utilizou um transdutor piezoelétrico para estudar amostras de camadas, onde uma das camadas era um líquido, foi observado que o detector utilizado se mostrou mais adequado para amostra líquida. M Malinsk^[7] também utiliza um transdutor PZT para estudar sistema de multicamadas, onde desenvolve um modelo teórico para explicar o espectro da amplitude e fase do sinal piezoelétrico. J J Alvarado^[8] utiliza a PAS para caracterizar um semiconductor CdTe policristalino no vidro, apresenta o estudo das propriedades térmicas do CdTe individual e de sistemas de multicamadas, mostrando a importância de observar o comportamento da estrutura do semiconductor sob aquecimento, para analisar os dados obtidos ele desenvolve um modelo teórico baseado nas equações de difusão de calor.

Levando em conta a possibilidade da PAS oferecer condições para o estudo do perfil de profundidade em amostras sólidas foi desenvolvido nesta tese um modelo teórico, para amostras de duas camadas, baseado no modelo de Rosencwaig e Gersho^[9], onde as propriedades térmicas e ópticas de cada uma das camadas são diferentes.

Neste trabalho o modelo será aplicado para amostras sólidas de filmes de Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) onde o corante se difundiu através da espessura da amostra por uma das faces, pois apenas uma face do filme de PET foi impregnada. A difusão do corante no filme dependerá dos parâmetros de preparo como veremos na discussão. A expressão para a curva teórica é então utilizada para ajustar os dados da curva experimental, desta maneira é possível se obter parâmetros das camadas da amostra, como a difusividade térmica e o coeficiente de absorção óptica e também medir a profundidade de penetração do corante.

Considerando um modelo unidimensional^[10] de uma célula fotoacústica, onde a geometria deste sistema está descrita na figura 3.1.

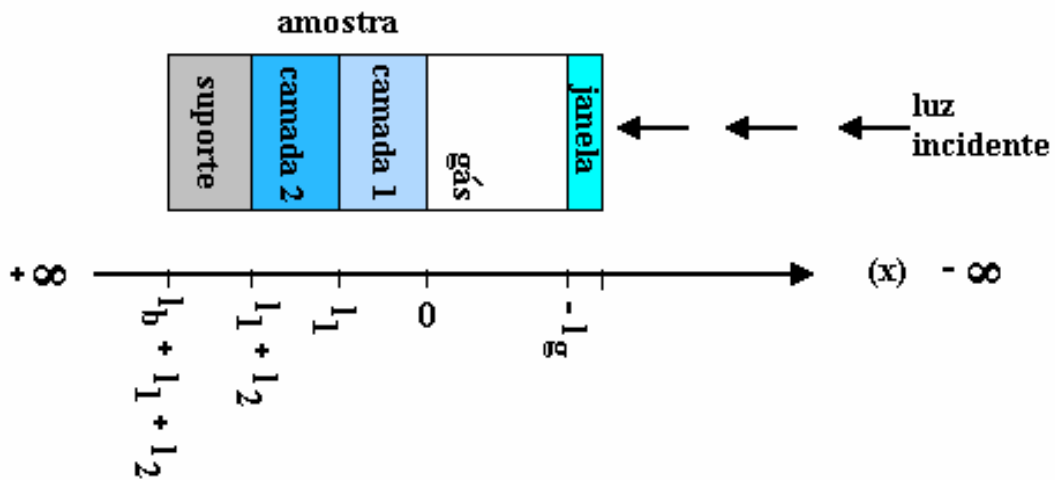


Figura 3.1 - Geometria da célula fotoacústica para amostra de duas camadas

A luz que incide na amostra é considerada como uma onda plana modulada com frequência ω de intensidade:

$$I_0(t) = \frac{I_0}{2}(1 + e^{i\omega t})$$

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

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

$$I(x,t) = I_0(t)e^{-\beta x} \quad (x \geq 0) \quad (3.1)$$

então:

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

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

A tabela 2.1 mostra os parâmetros utilizados neste modelo.

No modelo RG considera-se que toda luz absorvida é convertida em calor. Assim, a densidade de calor produzida em qualquer ponto x da amostra por unidade de tempo é dada por:

$$s(x,t) = -\frac{dI(x,t)}{dx} = \frac{I_0}{2} \beta(1 + e^{i\omega t})e^{-\beta x} \quad (3.2)$$

A expressão para a temperatura na interface amostra-gás, decorre da aplicação da equação de difusão térmica no meio analisado.

A equação de difusão térmica para o caso unidimensional é dada por:

$$\frac{\partial^2 T_m(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_m} \frac{\partial T_m(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0$$

onde: $f(x,t) = \frac{s(x,t)}{k_j}$

$m = g$ (gás), b (suporte), 1 (camada 1 da amostra), 2 (camada 2 da amostra).

Para o nosso caso onde a amostra é impregnada em uma das faces obtém-se:

$$\frac{\partial^2 T_1(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1(x,t)}{\partial t} + \frac{\beta_1}{2k_1} I_0 \eta_1 e^{-\beta_1 x_1} (1 + e^{i\omega t}) = 0 \quad (3.3)$$

$$0 \leq x \leq l_1$$

$$\frac{\partial^2 T_2(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2(x,t)}{\partial t} + \frac{\beta_2}{2k_2} I_0 \eta_2 e^{-\beta_2 x_2} (1 + e^{i\omega t}) e^{-\beta_1 l_1} = 0 \quad (3.4)$$

$$l_1 \leq x \leq l_1 + l_2$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (3.5)$$

$$-l_g \leq x \leq 0$$

$$\frac{\partial^2 T_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (3.6)$$

$$l_1 + l_2 \leq x \leq l_1 + l_2 + l_b$$

sendo: $\alpha = k/\rho c$

T é a temperatura

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

Nas equações (3.5) e (3.6) 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.

As equações (3.7) a (3.10) são apresentadas como solução para as equações de difusão:

$$T_1(x,t) = \{Ae^{\sigma_1 x} + Be^{-\sigma_1 x} - Ce^{-\beta_1 x}\} e^{j\omega t} \quad (\text{camada 1}) \quad (3.7)$$

$$T_2(x,t) = \{De^{\sigma_2(x-l_1)} + Ee^{-\sigma_2(x-l_1)} - Fe^{-\beta_2(x-l_1)}\} e^{j\omega t} \quad (\text{camada 2}) \quad (3.8)$$

$$T_g(x,t) = \theta e^{\sigma_g x} e^{j\omega t} \quad (\text{gás}) \quad (3.9)$$

$$T_b(x,t) = Ge^{-\sigma_b(x-l_s)} e^{j\omega t} \quad (\text{suporte}) \quad (3.10)$$

onde:
$$\sigma_m^2 = \frac{j\omega}{\alpha_m}$$

Substituindo (3.7) em (3.3):

$$C = \frac{\beta_1}{2k_1(\beta_1^2 - \sigma_1^2)} I_0 \eta_1 \quad (3.11)$$

Substituindo (3.8) em (3.4):

$$F = e^{-\beta_2 l_1} \frac{\beta_2}{2k_2(\beta_2^2 - \sigma_2^2)} I_0 \eta_2 \quad (3.12)$$

e as variáveis complexas A, B, D, E, G e θ serão especificadas pelas condições de contorno apropriadas:

Continuidade da temperatura: supõe-se não haver perda de calor numa interface, despreza-se a resistência térmica de contato entre as superfícies.

$$T_m(x, t) = T_n(x, t) \quad (3.13-a)$$

Continuidade do fluxo: garante a continuidade do fluxo de calor entre os dois meios, m e n .

$$k_m \frac{d}{dx} T_m(x, t) = k_n \frac{d}{dx} T_n(x, t) \quad (3.13-b)$$

onde m e n são meios adjacentes.

Aplicando as condições de contorno determina-se os coeficientes A, B, D, E, G e θ , obtendo-se 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 a temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$).

$$\theta = A + B - C$$

Substituindo θ em (3.9), temos:

$$T(0) = \frac{C\chi_1 + F\chi_2}{\chi_3} \quad (3.14)$$

Sendo:

$$\begin{aligned} \chi_1 = & [-2(r-s)(s+b)(s+b)e^{l_1(\sigma_1-\beta_1)+2\sigma_2 l_2} - (r-1)(s-1)(s-b)e^{2\sigma_1 l_1} \\ & - (1+r)(s-1)(s+b)e^{2\sigma_2 l_2} + (r-1)(s+1)(s+b)e^{2\sigma_1 l_1+2\sigma_2 l_2} + (1+r)(s+1)(s-b) \\ & - 2(r+s)(s-b)e^{l_1(\sigma_1-\beta_1)}] \end{aligned}$$

$$\chi_2 = [-2(2s(r_2 - b)e^{l_2(\sigma_2 - \beta_2) + l_1\sigma_1} + (s - r_2)(s + b)e^{2\sigma_2 l_2 + \sigma_1 l_1} - (r_2 + s)(s - b)e^{\sigma_1 l_1}]$$

$$\chi_3 = [(g + 1)(s - 1)(b - s)e^{2\sigma_1 l_1} - (g - 1)(s - 1)(b + s)e^{2\sigma_2 l_2} - (g - 1)(s + 1)(b - s) + (g + 1)(s + 1)(b + s)e^{-2\sigma_1 l_1 + 2\sigma_2 l_2}]$$

e os parâmetros que relacionam as interfaces são definidos por:

$$b = \frac{k_b \sqrt{\alpha_1}}{k_1 \sqrt{\alpha_b}}, \quad g = \frac{k_g \sqrt{\alpha_1}}{k_1 \sqrt{\alpha_g}}, \quad s = \frac{k_2 \sqrt{\alpha_1}}{k_1 \sqrt{\alpha_2}}, \quad r = \frac{\beta_1}{\sigma_1}, \quad r_2 = \frac{k_2 \beta_2}{k_1 \sigma_1}$$

A equação (3.15) para o caso de duas camadas volta a ser a expressão convencional de Rosencwaig –Gersho quando se faz a espessura de uma das camadas ser igual a zero, ou ainda quando as duas camadas são iguais.

O sinal PA depende da temperatura na interface amostra gás e é proporcional a parte real dessa variação de temperatura:

$$S_f \sim \sqrt{T(0) T^*(0)} \quad (3.15)$$

As figuras 3.2 a 3.5 mostram alguns gráficos simulados com a equação (3.15) onde foram utilizados diferentes materiais com propriedades térmicas bem distintas e conhecidas, estes sistemas de duas camadas foram utilizados apenas para estudar o comportamento da curva sem se preocupar, por exemplo, com a utilidade do sistema formado.

As propriedades térmicas das amostras utilizadas na simulação estão descritas na tabela 3.1. Para a simulação foi considerado que a primeira camada tinha espessura de 130 μ m e a segunda camada de 70 μ m, o suporte (célula) é de alumínio e o gás em contato com a amostra o ar.

Tabela 3.1 - Propriedades térmicas dos materiais. ^{a)} Extraído da referência [11], ^{b)} Extraído da referência [12].

| material | Condutividade térmica (cal/cm s °C) | Difusividade térmica (cm²/s) | Coefficiente Absorção Óptica (400-800nm) (cm⁻¹) |
|-----------------|--|--|---|
| Alumínio | 0,48 ^{a)} | 0,982 ^{a)} | -10 ³ |
| Ar | 0,000057 ^{a)} | 0,19 ^{a)} | ~1 |
| Borracha | 0,00037 ^{a)} | 0,00094 ^{a)} | ~10 ² |
| Diamante | 5,49 ^{b)} | 12,91 ^{b)} | ~10 ⁻¹ |
| Ferro | 0,19 ^{a)} | 0,228 | ~10 ³ |
| Madeira | 0,000406 ^{b)} | 0,0013 ^{b)} | ~10 ² |
| Poli Etileno | 0,0005 ^{a)} | 0,00099 ^{a)} | ~10 |
| Vidro | 0,00334 ^{b)} | 0,0087 ^{b)} | ~10 |

O que foi observado primeiramente é que algumas curvas apresentavam uma frequência de mínimo, e isto acontece quando o sistema analisado é composto por uma camada opticamente transparente e outra opaca, sendo que a luz incide na face transparente, como é o caso das curvas (b),(c),(f) e (g), fig. 3.2. Em baixa frequência toda amostra contribuem para o sinal PA mas quando a frequência aumenta apenas camadas mais superiores contribuem para o sinal passando assim pela interface, onde se observa um valor mínimo para o sinal PA, até restar apenas a contribuição da camada superior (primeira camada). Pode ser observado nas curvas (a) a (d) e (e) a (h), que em alta frequência todas tem a mesma dependência quando a primeira camada é do mesmo material. No entanto ainda para o caso transparente/opaco se a segunda camada tiver alta condutividade e difusividade térmica ela parece continuar a contribuir para o sinal ainda na interface não aparecendo o mínimo bem acentuado como nas curvas (a), (d), (e) e (h), fig. 3.2. Também para o caso transparente/opaco com condutividade e difusividade térmica alta para a primeira camada, a contribuição térmica para o sinal parece ser maior que a contribuição óptica não aparecendo o mínimo, fig. 3.2 (i), (j), (k) e (l).

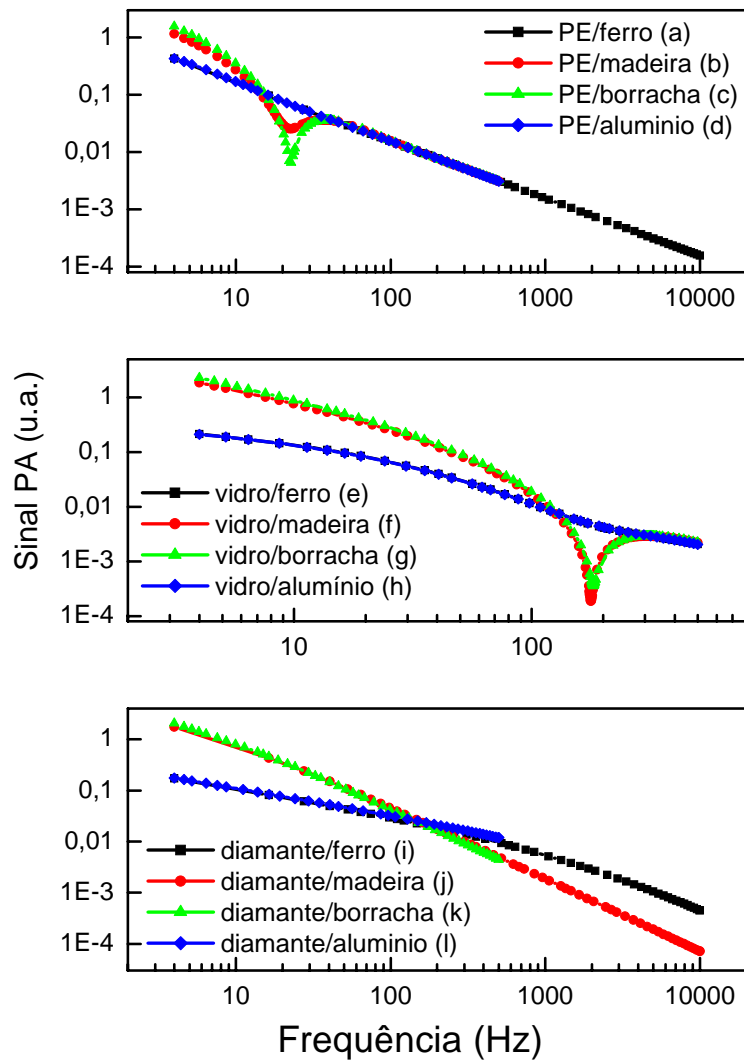


Figura 3.2 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas (transparente/opaca)

Para os casos de amostra opaca/transparente, fig. 3.3 e opaca/opaca 3.4 o que pode se observar é que o sinal é praticamente da primeira camada, pois a radiação é quase toda atenuada nesta camada, geralmente não tendo contribuição da segunda camada e, portanto não evidenciando o mínimo no sinal PA na interface.

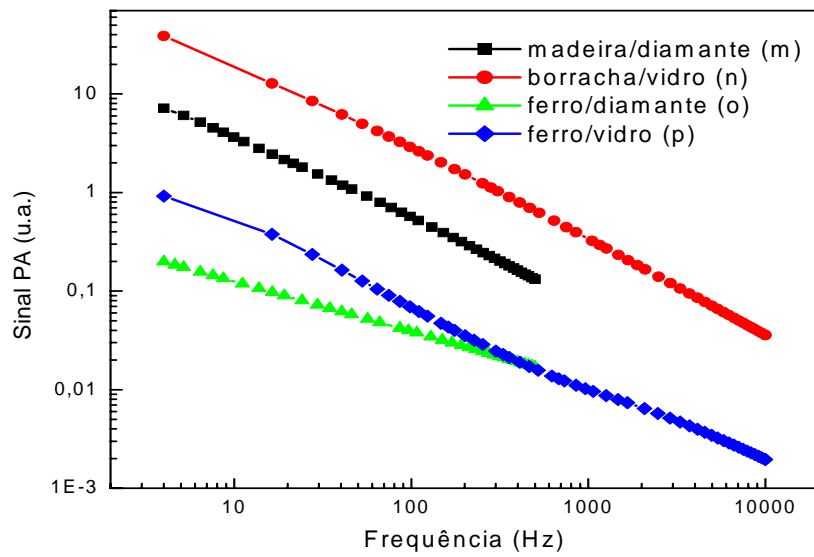


Figura 3.3 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas (opaca/transparente)

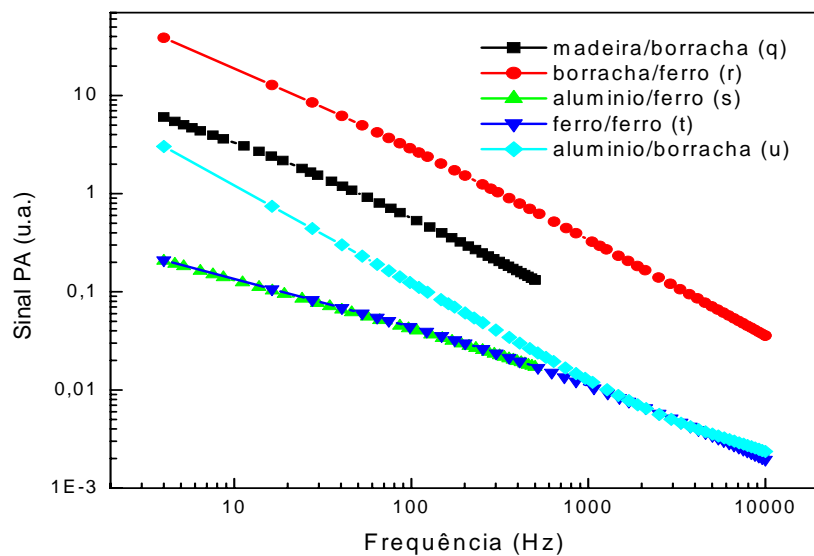


Figura 3.4 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas (opaca/opaca)

No caso da amostra opticamente transparente/transparente, fig. 3.5 também não há mínimo e uma considerável mudança na inclinação acontece quando a condutividade e a difusividade térmica das camadas diferem bastante, como é o caso da curva (v) da fig. 3.5,

onde o sinal em baixa frequência tem a contribuição dos dois materiais, no entanto para frequências mais altas só a primeira camada, com α e k bem menores que os da segunda camada geram sinal.

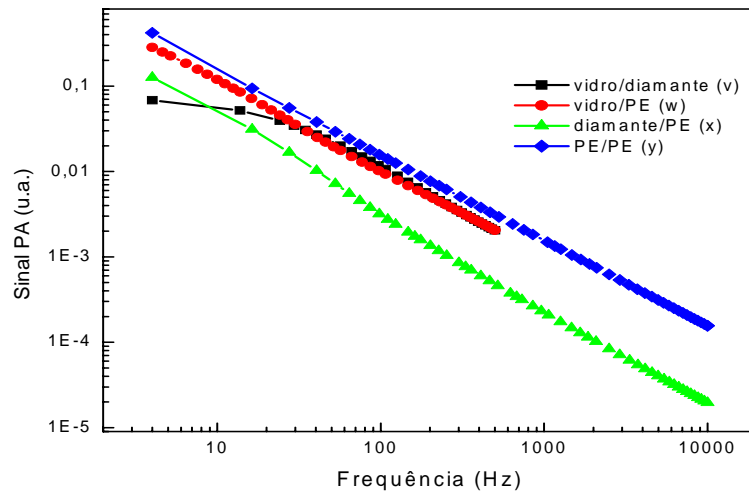


Figura 3.5 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas (transparente/transparente)

Uma ultima observação é que para uma simulação onde as duas camadas são do mesmo material, ou seja, na prática a amostra tem uma única camada, são obtidas as curvas (t), fig. 3.4 e (y) fig. 3.5 onde o sinal cai com a frequência segundo o modelo de RG.

As amostras utilizadas neste estudo foram filmes de PET impregnados numa face onde foi considerado para o modelo cada camada como sendo um filme, logo, dois filmes acoplados sem interface física. Nesta condição o modelo pode desprezar a resistência de contato, comumente encontrada em sistemas de duas ou mais camadas. A primeira camada em que a luz incide, é transparente, e a segunda camada é opaca. Para estudar então um sistema mais parecido com o dos filmes impregnados será novamente utilizada a equação (3.15) para simular um conjunto de curvas teóricas onde a espessura total da amostra se manteve fixa ($200\mu\text{m}$) e variou-se a espessura da camada impregnada. Para esta simulação foram tomados valores da literatura^[11] para $\alpha_b=0,98\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_g=0,19\text{cm}^2/\text{s}$, $k_b=0,48\text{cal}/\text{cms}^0\text{C}$ e $k_g=0,000057\text{cal}/\text{cms}^0\text{C}$, e também valores anteriormente medidos de $k_1=0,000526\text{cal}/\text{cms}^0\text{C}$ e $k_2=0,000718\text{cal}/\text{cms}^0\text{C}$ ^[13,14]

Como se pode observar pela figura 3.6 as curvas apresentam um mínimo em torno de uma determinada frequência, que vamos chamar de frequência característica de mínimo no sinal (f_s), essa frequência muda conforme a variação da camada impregnada e indica que a contribuição do sinal fotoacústico passa de um meio (camada impregnada) para outro meio (camada não impregnada) com parâmetros ópticos e térmicos diferentes. Pela equação (2.12) nota-se que com o aumento da frequência obtém-se o sinal de camadas cada vez mais superficiais da amostra, como a luz incide no filme pela face não impregnada pode-se dizer que quanto maior a camada impregnada, maior será f_s isto porque o filme estará impregnado até mais próximo a superfície da face não impregnada. Portanto a figura 3.6 mostra que f_s é maior para amostras com camadas impregnadas mais espessas como se pode observar nas curvas (25%), (50%) e (75%) da fig. 3.6.

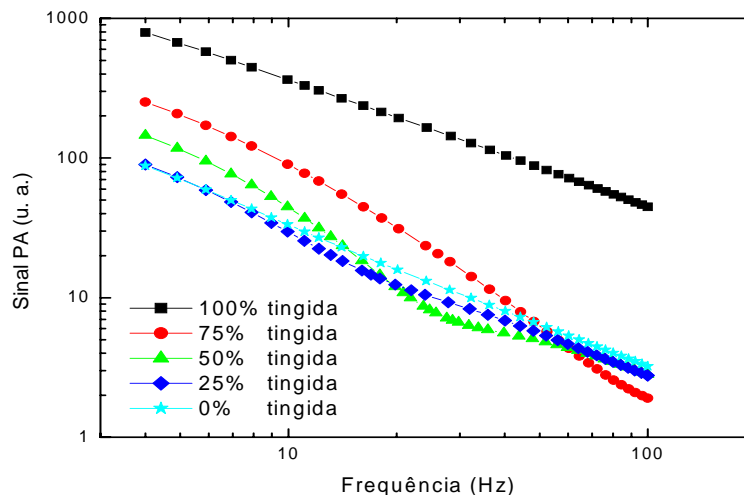


Figura 3.6 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas. Diferentes espessuras. Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$.

Em baixa frequência (em torno de 4Hz para este tipo de material), onde o sinal tem contribuição do calor gerado em toda amostra, sua intensidade é maior e cai com o aumento desta frequência. Como cada amostra tem porcentagens diferentes de corante a intensidade do sinal é maior para amostras mais impregnadas. Ao passar pela região da interface (camada impregnada - camada não impregnada) observa-se a frequência característica de mínimo no

sinal (f_s) e na região de alta frequência (> 50 Hz) o sinal é proveniente da camada mais superficial. Como a curva (100%) é de uma amostra totalmente impregnada, não é observada f_s . A curva (0%) referente a uma amostra não impregnada também não apresenta f_s , pois toda amostra se comporta como o filme base.

A figura 3.7 mostra a curva teórica simulada para diferentes valores de β , onde se observa que em baixa frequência a contribuição de β_2 é muito importante na amplitude do sinal, se β_2 aumenta o sinal também aumenta como se nota comparando as curvas (a) com (b), ou (c) com (d), observa-se também que na região do mínimo o aumento de β_2 define melhor f_s . Em alta frequência notamos que o sinal para as curvas (a) e (b) ou (c) e (d) são iguais, isto acontece porque as duas curvas tem o mesmo valor de β_1 e em alta frequência só a camada 1, mais superficial, contribui para o sinal fotoacústico.

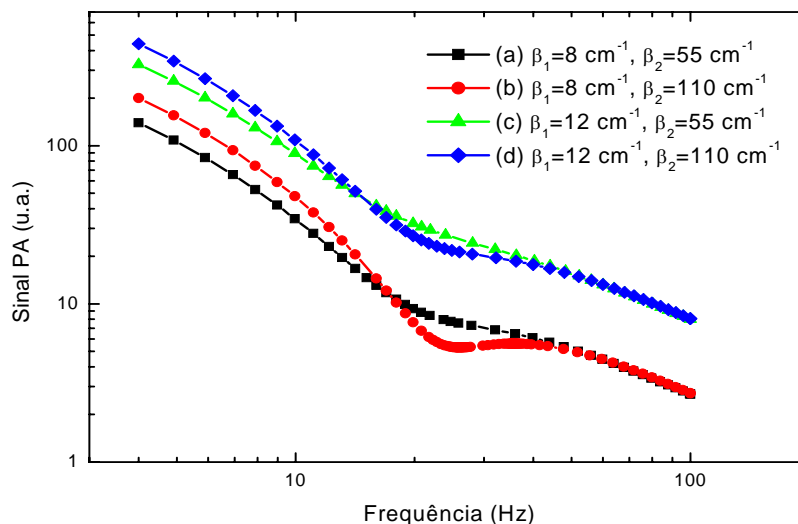


Figura 3.7 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas. Diferentes β_1 e β_2 . Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $l_1=0,013\text{cm}$, $l_2=0,007\text{cm}$.

Foram simuladas curvas teóricas para alguns valores de α , e pode ser visto pela fig. 3.8 que a variação de α desloca f_s . Se α_1 aumenta, f_s também aumenta, como pode ser observado pelas curvas (e) e (g) ou ainda pelas curvas (f) e (h). O mesmo acontece para α_2 , como pode ser comparado pelas curvas (e) e (f) ou (g) e (h).

Desta forma concluí-se que qualquer propriedade óptica ou térmica que varia no sistema modifica a curva do sinal PA.

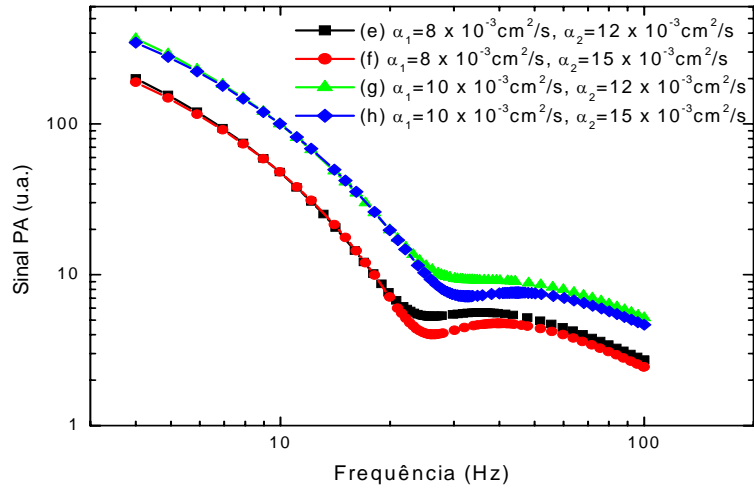


Figura 3.8 - Simulação do sinal PA utilizando a eq. (3.15) para amostra com duas camadas. Diferentes α_1 e α_2 . Simulada com os parâmetros: $\beta_1=9 \text{ cm}^{-1}$, $\beta_2=280 \text{ cm}^{-1}$, $l_1=0.013 \text{ cm}$, $l_2=0.007 \text{ cm}$.

3.2) Fase do sinal PA para amostras de duas camadas

O sinal fotoacústico \tilde{S}_f é tomado como sendo a componente não temporal da variação de pressão, contendo uma intensidade \tilde{S}_f e uma fase ϕ_F podendo ser representado como um vetor no plano complexo (fig.2.2).

Na secção 3.1 foi apresentada a teoria que expressa a equação para a temperatura na interface amostra-gás, eq. (3.14). Para encontrar a fase vamos determinar o ângulo ϕ do fasor.

$$\phi = \arctan \left[\frac{\text{Im}[T(0)]}{\text{Re}[T(0)]} \right] \quad (3.16)$$

Em que $T(0)$ é a expressão fornecida por (3.14).

Foi utilizada a equação (3.16) para a fase do sinal PA encontrada a partir do modelo teórico e então foram simuladas algumas curvas para a fase em função da frequência de modulação, para sistemas de duas camadas como foi feito para o caso do sinal PA, figuras 3.9 a 3.12. As propriedades térmicas das amostras utilizadas nas simulações estão descritas na tabela 3.1.

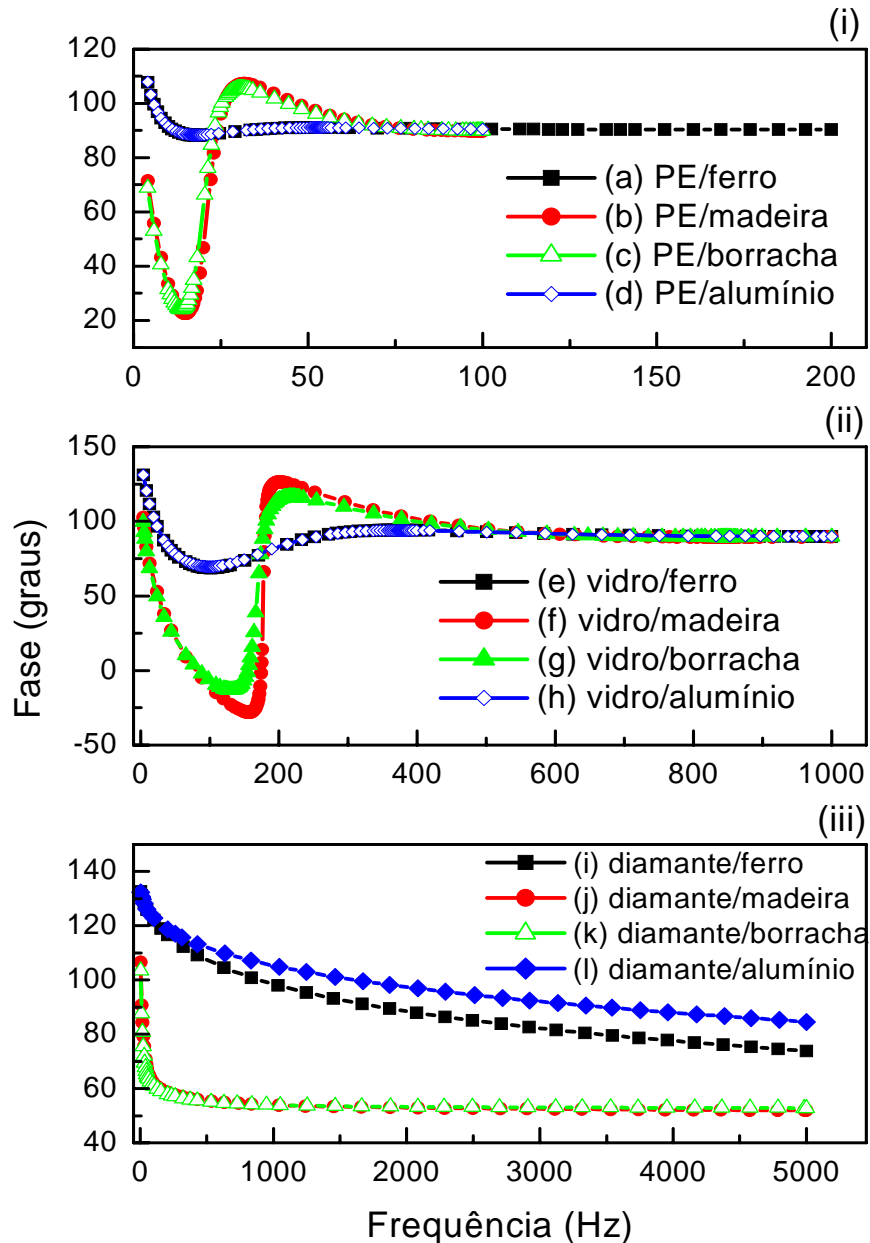


Figura 3.9 - Simulação da fase do sinal PA. Eq. (3.16) para amostra com duas camadas (transparente/opaca).

A figura 3.9 mostra curvas das fases que foram simuladas para filmes de duas camadas, onde a primeira camada era opticamente transparente e a segunda camada opaca. Para este caso observa-se na figura 3.9 (i) e 3.9 (ii) que a fase diminui com a frequência de modulação, atinge um valor mínimo (f_F), frequência de mínimo na fase, e volta a subir até permanecer praticamente constante em altas frequências. A fase depende do sinal e este por sua vez depende de propriedades ópticas e térmicas da amostra. O comportamento na curva em 3.9 (i) e (ii) indica a não homogeneidade no filme, ou seja a amostra é composta por duas camadas diferentes e quando a contribuição térmica para o sinal (e fase) passa de uma camada para outra a dependência da curva muda. As curvas em 3.9 (iii) não apresentam o mínimo bem pronunciado na fase, mesmo a primeira camada sendo transparente e a segunda opaca, isto porque a contribuição térmica da primeira camada (alta difusividade e condutividade térmica) é muito grande, e praticamente elimina a contribuição da segunda camada (opaca).

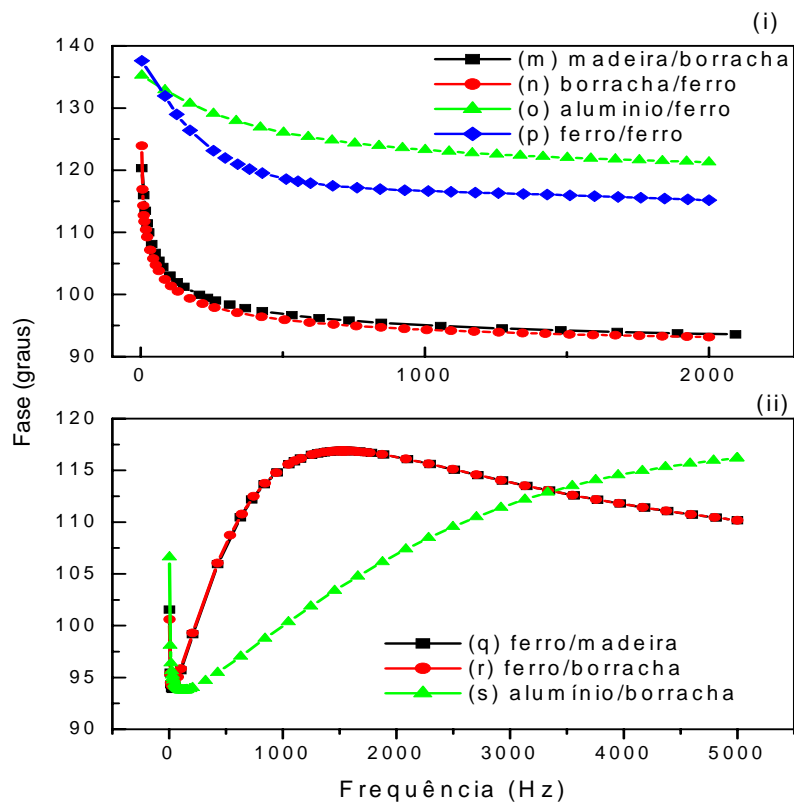


Figura 3.10 - Simulação da fase do sinal PA. Eq. (3.16) para amostra com duas camadas (opaca/opaca).

A simulação para amostras de camadas opticamente opacas pode ser analisada pela figura 3.10 (i). A fase neste caso depende exclusivamente das propriedades ópticas da primeira camada, pois a onda térmica é praticamente atenuada nesta camada. No entanto se a primeira camada tiver condutividade e difusividade térmica bem maiores que a segunda camada, fig. 3.10 (ii), a fase cai bruscamente em baixa frequência e aumenta até a frequência onde a primeira camada se torna termicamente grossa, voltando a cair novamente com o aumento da frequência de modulação.

Para amostra homogênea (com uma única camada) a fase do sinal PA decresce com a frequência de modulação da luz segundo o modelo de RG, que é o caso da curva (p), fig. 3.10 (i), onde a simulação é para uma amostra onde as duas camadas são do mesmo material.

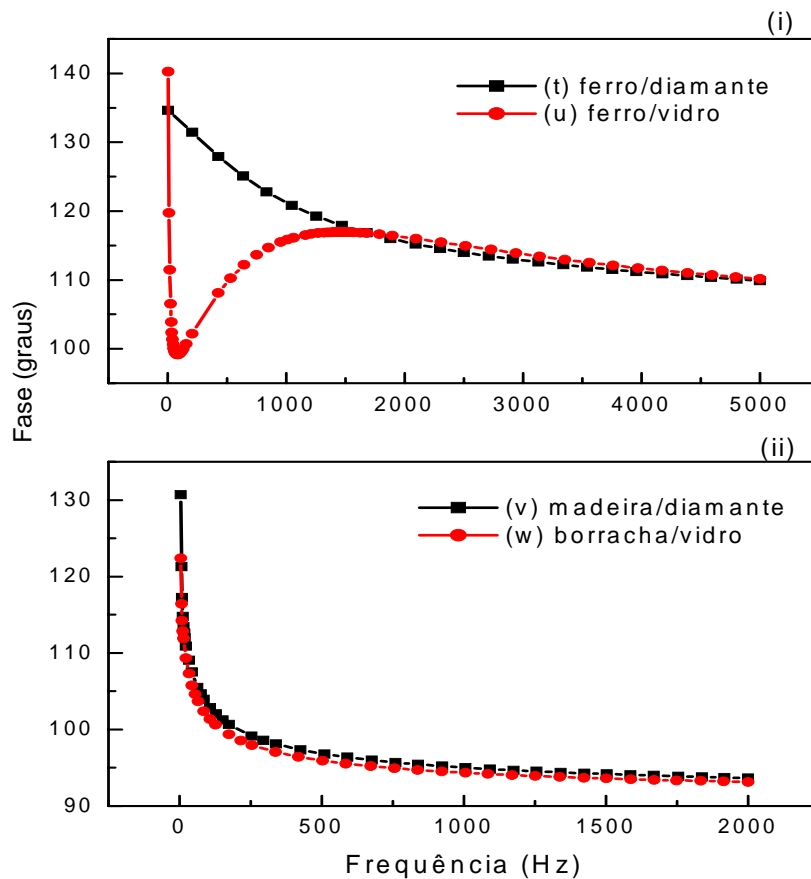


Figura 3.11- Simulação da fase do sinal PA. Eq. (3.16) para amostra com duas camadas (opaca/transparente).

A figura 3.11 é para amostra onde a primeira camada é opticamente opaca e a segunda camada transparente. A fase cai com a frequência de modulação sem apresentar o mínimo devido a interface, uma vez que a primeira camada é opaca curvas (t), (v) e (w). No entanto se α e k da primeira camada for muito maior que α e k da segunda camada, novamente se observa a fase caindo bruscamente em baixa frequência e aumentando até uma frequência f_c onde a amostra passa a ser termicamente grossa.

As curvas da figura 3.12 para um filme de camadas transparente/transparente também apresentam este mínimo na fase, isto deve acontecer devido a contribuições do suporte uma vez que ambas camadas são transparente, na curva (x) a contribuição térmica da segunda camada é muito maior do que a contribuição do suporte e como as camadas são opticamente transparente não aparece o mínimo.

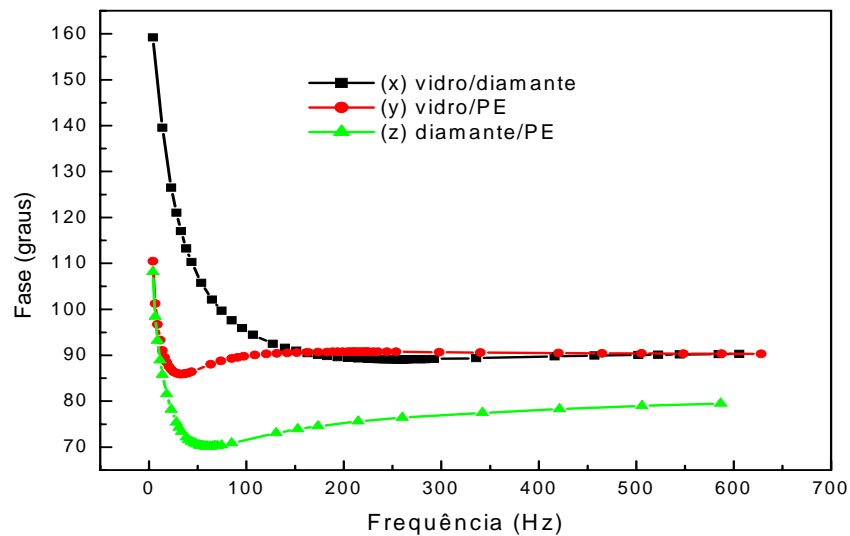


Figura 3.12 - Simulação da fase do sinal PA. Eq. (3.16) para amostra com duas camadas (transparente/transparente).

A equação (3.16) será utilizada para simular curvas da fase num sistema PET + PET impregnado. Para esta simulação foram tomados os mesmos valores para simulação do sinal, $\alpha_b=0,98\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_g=0,19\text{cm}^2/\text{s}$, $k_b=0,48\text{cal}/\text{cms}^0\text{C}$, $k_g=0,000057\text{cal}/\text{cms}^0\text{C}$, $k_1=0,000526\text{cal}/\text{cms}^0\text{C}$ e $k_2=0,000718\text{cal}/\text{cms}^0\text{C}$ [11,14]

Considerando inicialmente que uma das camadas não existe, ou seja, o filme possui apenas uma única camada, a simulação que mostra a dependência da fase ϕ com a frequência para esta condição, pode ser vista na figura 3.13. A figura apresenta a dependência típica da fase pela frequência de uma amostra homogênea (de uma camada), onde a fase cai com o aumento da frequência de modulação.

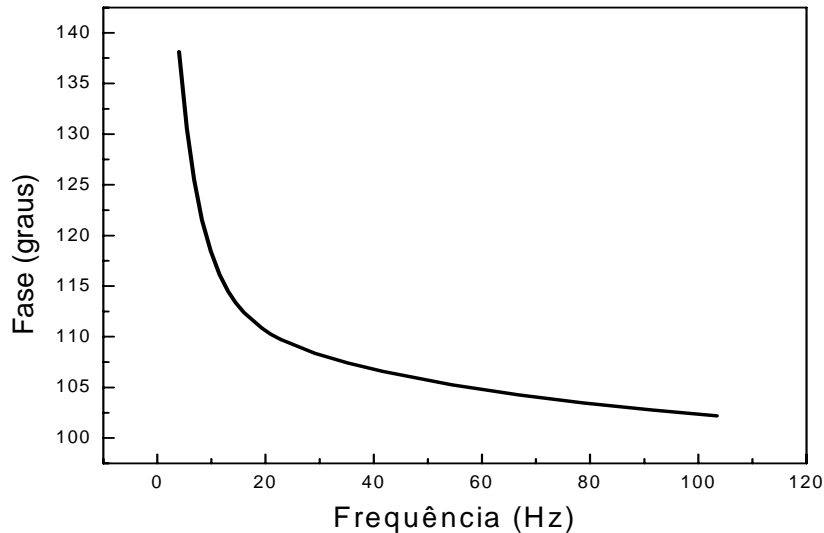


Figura 3.13 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0$, $\beta_1=300\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=0$, $k_1=0.0005\text{cal}/\text{cms}^0\text{C}$, $k_2=0$, $l_1=0.01\text{cm}$, $l_2=0$.

Utilizando a eq. (3.16) para simular $\phi \times f$ para uma amostra de duas diferentes camadas obtém-se uma curva parecida com a que está sendo mostrada na figura 3.14. A figura mostra a dependência da fase com a frequência para uma amostra de duas camadas, em que a primeira camada (camada superior: onde a luz incide) é transparente, e a segunda camada (camada inferior) foi impregnada.

Observa-se que para uma amostra de duas camadas a fase decresce até uma determinada frequência (frequência para um mínimo na fase f_F) e depois aumenta até um valor máximo antes de cair novamente.

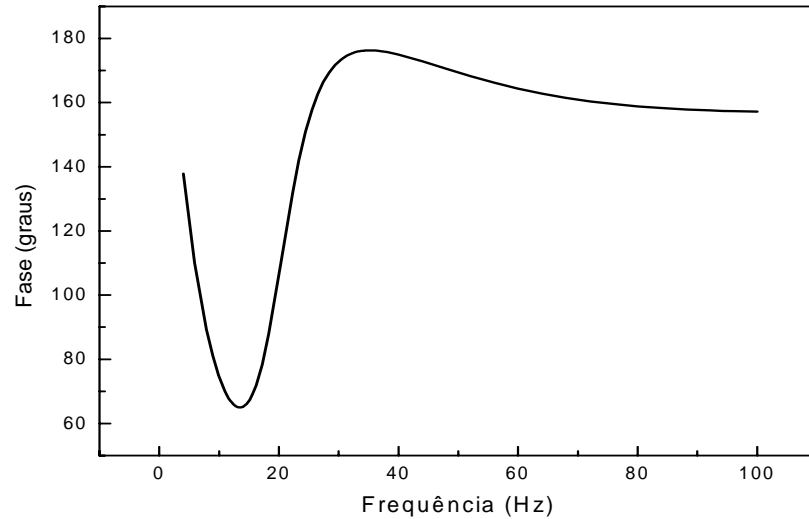


Figura 3.14 – Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$, $l_1=0.013\text{cm}$, $l_2=0.007\text{cm}$.

O valor de f_F e os valores de $\phi_{\text{máximo}}$ e $\phi_{\text{mínimo}}$ variam de acordo com parâmetros ópticos e térmicos da amostra. Utilizando a eq. (3.16), é possível analisar o comportamento de algumas destas variáveis, por exemplo, se fixarmos as demais variáveis e considerarmos diferentes valores de α_1 , como na figura 3.15:

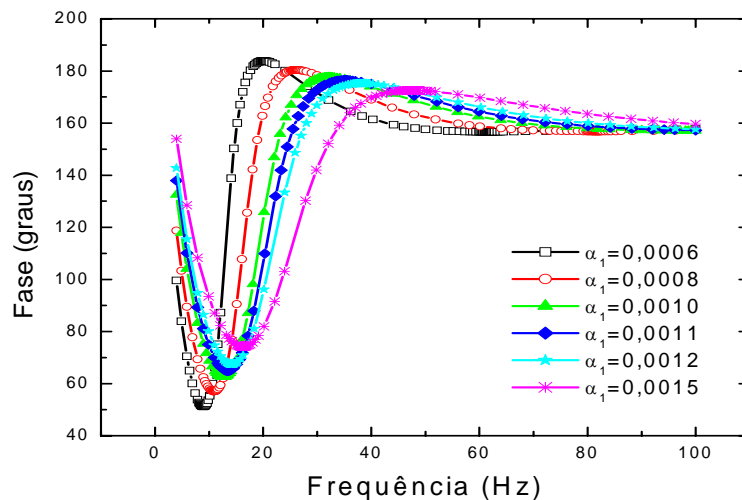


Figura 3.15 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$, $l_1=0.013\text{cm}$, $l_2=0.007\text{cm}$.

Aumentando o valor de α_1 o mínimo na fase f_F se desloca para valores maiores de f , indicando que quanto maior a difusividade térmica na camada, mais rápido o calor se propaga nesta camada antecipando a contribuição da camada inferior.

Na figura 3.16 a eq. (3.16) foi utilizada para observar o comportamento da fase variando o valor de α_2 .

Observar-se que o mínimo da fase f_F se desloca para frequências maiores e $\Delta\phi$ torna-se maior com o aumento de α_2 . Isto evidencia que, se a difusividade térmica é grande na camada 2 e se esse aumento na difusividade térmica é devido aa impregnação, então a segunda camada estará mais impregnada quanto maior for α_2 .

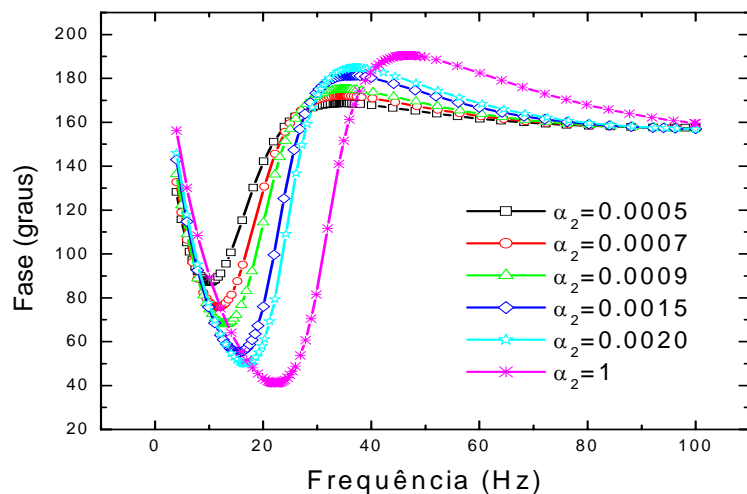


Figura 3.16 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1 = 0.0011 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\beta_1 = 9 \text{ cm}^{-1}$, $\beta_2 = 280 \text{ cm}^{-1}$, $l_1 = 0.013 \text{ cm}$, $l_2 = 0.007 \text{ cm}$.

Variando também os valores de β_1 na eq. (3.16) simulamos as curvas para a fase na figura 3.17:

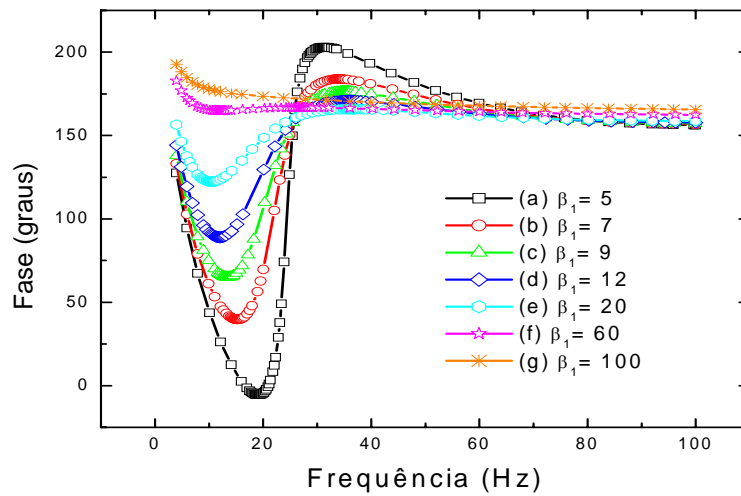


Figura 3.17 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1 = 0.0011 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2 = 0.001 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\beta_2 = 280 \text{ cm}^{-1}$, $l_1 = 0.013 \text{ cm}$, $l_2 = 0.007 \text{ cm}$.

Observa-se que $\Delta\phi$ diminui conforme β_1 aumenta, se β_1 for grande a ponto da primeira camada (superior) ser opaca, verifica-se apenas a contribuição da primeira camada como nas curvas (f) e (g) da fig. 3.17. Quanto menor o valor de β_1 , mais transparente é a primeira camada, logo, a diferença entre a primeira e a segunda camada é mais pronunciada (curva a).

Na figura 3.18 foram simuladas curvas da fase para alguns valores de β_2 :

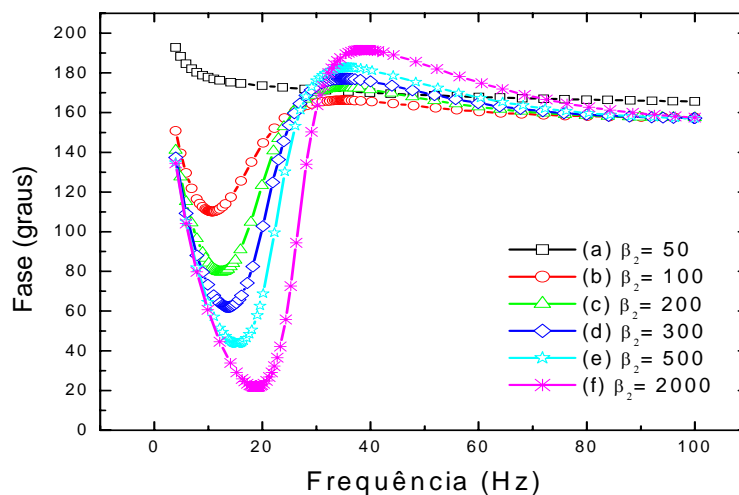


Figura 3.18 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1 = 0.0011 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2 = 0.001 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\beta_1 = 9 \text{ cm}^{-1}$, $l_1 = 0.013 \text{ cm}$, $l_2 = 0.007 \text{ cm}$

Nota-se que $\Delta\phi$ aumenta quando β_2 aumenta, sugerindo que quanto maior β_2 (mais opaca ou mais escura a amostra) mais pronunciada a diferença entre as duas camadas (curva (f)).

A figura 3.19 traz curvas da fase com diferentes valores das espessuras das camadas. Fica claro pela figura 3.19 que quanto maior l_2 (mais espessa a camada impregnada) o mínimo na fase se desloca para maiores valores de frequência.

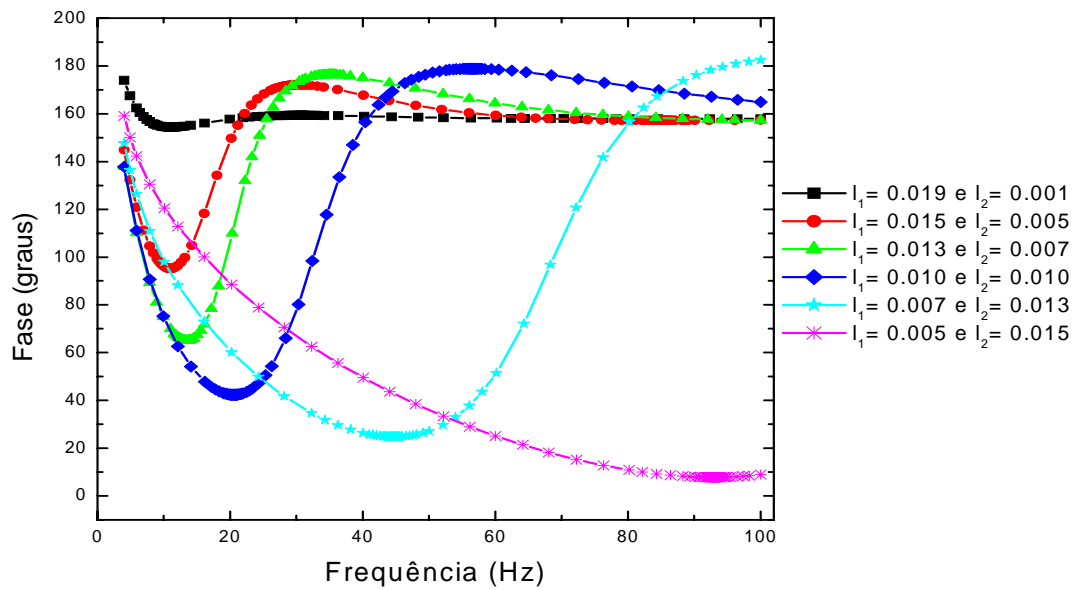


Figura 3.19 - Simulada com os parâmetros: $\alpha_1=0.0011\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_2=0.001\text{cm}^2/\text{s}$, $\beta_1=9\text{cm}^{-1}$, $\beta_2=280\text{cm}^{-1}$.

A equação (3.16) descreve as curvas da fase do sinal PA de acordo com as características ópticas e térmicas da amostra, e serve ainda para ajustar curvas experimentais e desta forma extrair valores de parâmetros físicos do material. Os ajustes feitos para as curvas da fase dos filmes de PET serão apresentados e discutidos no capítulo 6.

Referências

- [1] P Helander, I Ludstrom, D McQueen, “*Photoacoustic study of layered samples*”; J. Appl. Phys, 52(3), 1146-1151 (1981).
- [2] M Morita, “*Theory and experiments on the photoacoustic effect in double-layer solids*”; Japanese Journal of Applied Physics, 20(5), 835-842 (1981).
- [3] T Tominaga, K Ito, “*Theory of photoacoustic measurements of the thermal diffusivity of two-layer samples*”; Japanese Journal of Applied Physics, 27(12), 2392-2397 (1988).
- [4] A M Mansanares, A C Bento, H Vargas, N F Leite, L C M Miranda, “*Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer system*”; Physical Review B, 42(7), 4477-4486 (1990).
- [5] G Amato, G Benedetto, L Boarino, M Maringelli, R Spagnolo, “*Influence of substrate in photothermal measurements of thin film absorption*”; Applied Physics A, 52, 280-284 (1991).
- [6] C Kopp, R Niessner, “*Photoacoustic depth profiling of layered samples*”; Analyst, 123, 547-550 (1998).
- [7] M Malinsk, J Zakrzewski, “*Multilayer models in the piezo-PAS analysis of All-BVI compounds*”; Review of Scientific Instruments; 74 (1): 598-600 (2003).
- [8] JJ-Alvarado-gil, O Zelaya-angel, F Sánchez-Sinencio, H Vargas, M J L Lucio, “*Photoacoustic thermal characterization of a semiconductor (CdTe)-glass two-layer system*”; Vacuum, 46(8-10), 883-886 (1995).
- [9] A Rosencwaig, A Gersho, “*Theory of the photoacoustic effect with solids*”; Journal of Applied Physics, 47 (1), 64-69 (1976).
- [10] L Olenka, A N Medina, M L Baesso, A C Bento, “*Monitoring the depth penetration of dyes in poly (ethylene terephthalate) films using a two-layer based photoacoustic model*”; Brazilian Journal of Physics, 32(2B), 516-522 (2002).
- [11] A Rosencwaig, “*Photoacoustic e photoacoustic spectroscopy*”; John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [12] D P Almond, P M Patel, “*Photothermal science and techniques*”, Chapman & Hall, London, 1996.

- [13] L Olenka, É N da Silva, W L F dos Santos, A F Rubira, E C Muniz , A N Medina, L P Cardoso, M L Baesso, L C M Miranda, A C Bento; “*Crystallinity changes evidence in modified and dyed poly (ethylene terephthalate) films monitored by photothermal method*”; *Annalytical Sciences*, 17, 387-389 (2001).
- [14] L Olenka, E N da Silva, W L F Santos, E C Muniz, A F Rubira, L P Cardoso, A N Medina, L C Miranda, M L Baesso, A C Bento, “*Evaluation of the thermophysical proerties of modified and dyed poly (ethylene terephthalate) films*”; *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, 2248 (2001).

Capítulo 4

Materiais Poliméricos e Considerações Gerais Sobre a Impregnação

4.1) Polímeros

Denominam-se polímeros as moléculas alta massa molar formadas por unidades moleculares, denominadas monômeros, que se repetem. A reação pela qual os monômeros se unem para formar o polímero recebe o nome de polimerização.

Os polímeros^[1] possuem propriedades físicas e químicas muito distintas das que têm os corpos formados por moléculas simples. Assim, por exemplo, são muito resistentes à ruptura e ao desgaste, muito elásticos e resistentes à ação dos agentes atmosféricos. Estas propriedades, juntamente com a sua fácil obtenção a baixas temperaturas, têm possibilitado a sua fabricação em grande escala. Os polímeros de estrutura unidimensional têm elevadas massas molares e, geralmente, são rígidos à temperatura ambiente, embora se tornem moles e flexíveis ao elevar a temperatura, são também chamados de plásticos. Os polímeros de estrutura tridimensional formam moléculas rígidas de massas molares não muito altos que produzem substâncias duras, denominadas resinas.

Os polímeros podem dividir-se em dois grupos: polímeros de condensação, formados por eliminação de pequenas moléculas como a água, e polímeros de adição, formados por sucessivas adições de unidades moleculares que se encontram repetidas. Entre os polímeros de condensação destacam-se as poliamidas, como o *nylon*.

Os poliésteres são obtidos pela reação de um diácido ou um diéster com um diol, ou também mediante reações de transesterificação. Na fabricação desta classe de polímeros empregam-se frequentemente o ácido tereftálico e os seus ésteres, que se fazem reagir com etilenoglicol eliminando-se um álcool de baixo peso molecular. O polímero obtido utiliza-se como fio na indústria têxtil como Dacron ou Terylene.

4.1.1) O Poli(Tereftalato de Etileno)

O PET é uma resina de última geração, com características que diferenciam dos outros plásticos, apresenta leveza, transparência, brilho, resistência, facilidade de moldagem, etc. É utilizado em: embalagens rígidas, embalagens flexíveis, folhas de transparência, sacaria industrial, filme contrátil, laminação, tampas, utilidades domésticas, frascos de produtos de limpeza, mantas de impermeabilização e fibras têxteis. A inércia química é uma das principais características deste material. Isto o torna adequado para a embalagem de alimentos corrosivos como refrigerante, que é ácido e está sob pressão.

O Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) é um polímero obtido de uma reação química de policondensação produzido pela reação do dimetil tereftalato com o etileno glicol e sua estrutura química é mostrada na figura 4.1.

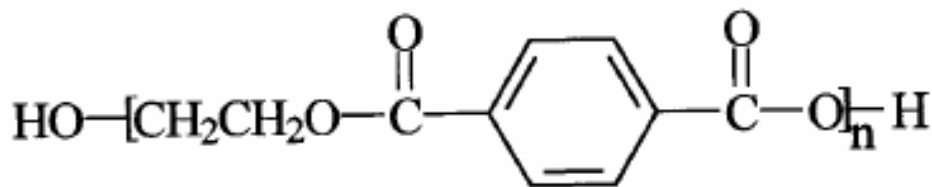


Figura 4.1 - Estrutura química do Poli(Tereftalato de Etileno)-PET.

4.1.2) A fibra de poliéster

Os poliésteres insaturados são ésteres complexos formados pela reação de um diálcool (glicol) e um anidrido ou ácido (diácido) com liberação de uma molécula de água. Em virtude de a reação ocorrer nas duas extremidades da cadeia, é possível ter moléculas muito compridas e obter-se uma multiplicidade de grupos éster.

O poliéster insaturado é produzido quando qualquer dos reagentes contém insaturações. A denominação insaturado é proveniente da presença de duplas ligações presentes na sua cadeia molecular. A insaturação do poliéster é fornecida, geralmente, pelo ácido ou anidrido maleico, assim como pelo seu isômero, ácido fumárico.

Os poliésteres insaturados podem ser formados em duas etapas, condensação do ácido e do álcool, para formar uma resina solúvel, e depois, adição de um agente de interligação, para formar uma resina termoestável que são os filmes de poliéster (Mylar® e Terphane®) ou fibras têxteis (Dacron®). As fibras de PET são as mais comercializadas dentre as fibras sintéticas existentes no mercado, no entanto é necessário que sejam impregnadas para que melhorem seu aspecto visual.

O PET possui, dentre as fibras sintéticas, uma das estruturas mais compactas e cristalinas^[2] e absorve apenas 0,4% de água^[3] e não intumescce na mesma. Essa falta de interação com a água requer, na impregnação, o uso de sistemas de alta temperatura/alta pressão e compostos chamados “carriers”, que são absorvidos rapidamente e aceleram a velocidade de impregnação^[4-8]. O uso de agentes dispersantes na impregnação é comum, uma vez que os corantes utilizados possuem baixa solubilidade em água (5 - 30 mg/l). Tais métodos convencionais de impregnação a úmido ocasionam problemas ambientais devido ao inevitável uso de um excesso de água, bem como a descarga de vários aditivos químicos^[9]. A impregnação utilizando CO₂ supercrítico^[10] surge como uma técnica promissora oferecendo uma alternativa para a impregnação do PET, com inúmeras vantagens do ponto de vista ambiental como será discutido mais adiante.

4.2) A importância das cores

Durante os primeiros anos do desenvolvimento dos corantes sintéticos, os químicos ficaram intrigados pelas relações existentes entre os espectros de absorção e a estrutura molecular das substâncias químicas, mas antes de 1930 o progresso nos estudos foi severamente impedido pela falta de uma teoria para o processo de absorção de luz. Hoje, graças ao advento da teoria quântica, tratamentos matemáticos com os mais variados níveis de sofisticação estão disponíveis para a predição do espectro de absorção. Igualmente importantes são os tratamentos qualitativos da absorção de luz, estimados pela teoria da ligação de valência e pelas teorias de orbital molecular, que podem ser utilizadas para prever qualitativamente os efeitos que as mudanças estruturais podem causar no espectro de absorção de uma molécula.

Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer, como dispersão, absorção, fluorescência/fosforescência e reação fotoquímica. Em geral, quando se utiliza radiação na faixa do uv-visível (180-850nm) mede-se a absorção da radiação pelas moléculas dos compostos químicos. Os espectros de uv-visível geralmente apresentam bandas de absorção largas que fornecem informações qualitativas para identificação e caracterização de compostos, trata-se de uma técnica extremamente útil no estudo de substâncias que promovem cor.

Para comparação da cor observada com o espectro obtido, utiliza-se a correlação entre a cor absorvida. A cor observada é a complementar da absorvida, conforme tabela abaixo:

Tabela 4.1 - Absorbâncias e cores complementares.

| Intervalo de Comprimento de Onda (nm) | Cor Absorvida | Cor Complementar (ou observada) |
|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------|
| 650 - 780 | Vermelho | Azul esverdeado |
| 595 - 650 | Laranja | Verde azulado |
| 560 - 595 | Amarelo-verde | Roxo |
| 500 - 560 | Verde | Roxo-vermelho |
| 490 - 500 | Verde azulado | Vermelho |
| 480 - 490 | Azul esverdeado | Laranja |
| 435 - 480 | Azul | Amarelo |
| 380 - 435 | Violeta | Amarelo-verde |

O espectro eletrônico tem a propriedade de revelar a energia exata necessária para promover um elétron do HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) para o LUMO (orbital molecular não ocupado de menor energia) de uma molécula. Enquanto este elétron está no LUMO diz-se que o composto está excitado, enquanto que quando este elétron retorna para o seu estado fundamental libera exatamente a mesma energia que foi absorvida. Esta energia, quando na região visível do espectro eletromagnético, fornece a cor.

Algumas substâncias absorvem energia em faixas mais baixas de comprimentos de onda, de 200 a 400nm (ultravioleta), mas outras absorvem em comprimentos de ondas mais altos, de 400 a 800nm (visível). Os corantes são substâncias que absorvem energia de comprimentos de onda na faixa do visível. As transições que ocorrem na região do visível são de mais baixa energia que aquelas que ocorrem na região do ultravioleta. Assim, substâncias que possuem um grande número de conjugações e que permitem a deslocalização de elétrons por toda sua estrutura, em geral, possuem cor.

As transições na faixa do visível são de menor energia porque o HOMO e o LUMO estão mais próximos um do outro. São justamente as conjugações que provocam esta diminuição na distância entre o HOMO e o LUMO, pois a deslocalização e carga diminui a energia do sistema. Portanto, apesar da absorção da radiação uv-visível resultar em uma transição eletrônica, a absorção de comprimentos de onda característicos por uma molécula é determinada por seus grupos funcionais - doadores ou retiradores de elétrons - e da capacidade de deslocalização de carga.

4.3) Considerações sobre a impregnação

Corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam de alguma maneira a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Idealmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem. Também deve apresentar fixação uniforme em todo o substrato.

A exploração da cor nunca esteve tão evidente como nos dias de hoje, e muitas indústrias são agora direta ou indiretamente dependentes da disponibilidade de corantes artificiais. Do ponto de vista comercial, considerável interesse vem sendo demonstrado na avaliação das relações entre cor e estrutura molecular. Este interesse tem sido acentuado por áreas em expansão onde as cores e os corantes agora adentram, e as relações cor-estrutura são valiosas mesmo para cientistas trabalhando em áreas aparentemente não relacionadas.

No início do século XIX, corantes eram quase sempre isolados de fontes naturais, principalmente de origem animal ou vegetal. Naturalmente, as propriedades de muitas destas substâncias estavam longe do ideal e este fato, juntamente com a indisponibilidade comercial

das fontes de suprimento, encorajaram a busca por corantes sintéticos com propriedades superiores.

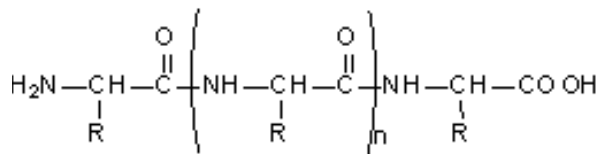
Descobertas viáveis surgiram rapidamente, e os corantes naturais foram quase que completamente trocados pelos sintéticos no início do século XX. Hoje, virtualmente todos os corantes e pigmentos comerciais disponíveis são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos inorgânicos importantes. Todos os anos centenas de novos compostos coloridos são descritos na literatura, para uma multiplicidade de aplicações.

Os corantes dividem-se nas seguintes categorias principais, de acordo com os processos de impregnação aplicados: corantes vat, corantes diretos, corantes dispersos, corantes azo, corantes trifenilmetilênicos e ftalocianinas.

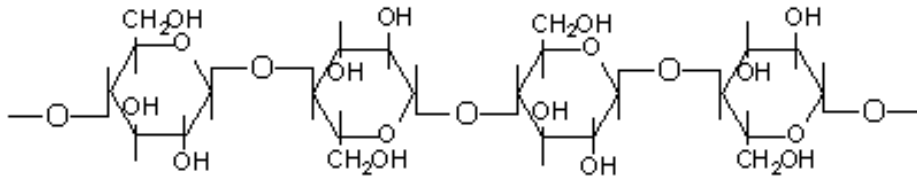
Os corantes dispersos são aplicados na forma de dispersões aquosas ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras. Estas fibras não possuem grupos ácidos ou básicos para fixar corantes diretos. Os corantes dispersos apresentam limitações importantes, freqüentemente não apresentam resistência à lavagem, tendem a sublimar e estão sujeitos a desaparecer com NO₂ ou ozônio atmosférico, uma condição conhecida como *branqueamento gasoso*.

A forma como um corante se liga a um tecido é um assunto extremamente complexo, uma vez que nem todos os corantes e nem todas as fibras são equivalentes. Um corante bom para lã e seda pode não impregnar o algodão, por exemplo. Para entender os mecanismos pelos quais um corante se fixa às fibras, deve-se possuir um bom conhecimento das estruturas tanto do corante quanto da fibra. Os principais tipos de fibras são ilustrados na figura 4.2.

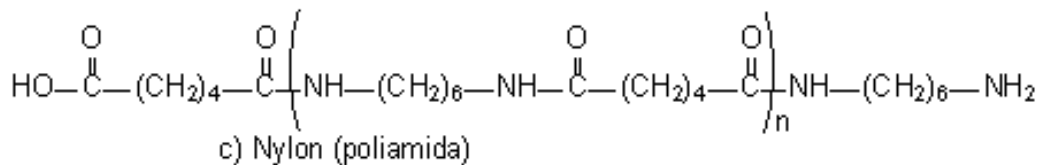
As duas fibras naturais, lã e seda, são muito semelhantes em suas estruturas. Ambos são constituídos por polipeptídios, isto é, polímeros feitos de unidades de aminoácidos. Estas estruturas possuem um grupo ácido (o ácido carboxílico) e um básico (a amina), e tendem a ligar-se bem com a maioria dos corantes, apesar de exceções ocorrerem, principalmente por efeitos geométricos. Dacron (poliéster), Orlon (acrílico) e algodão (celulose) não contêm muitos grupos aniônicos ou catiônicos em suas estruturas e não são facilmente corados por substâncias ácidas ou básicas.



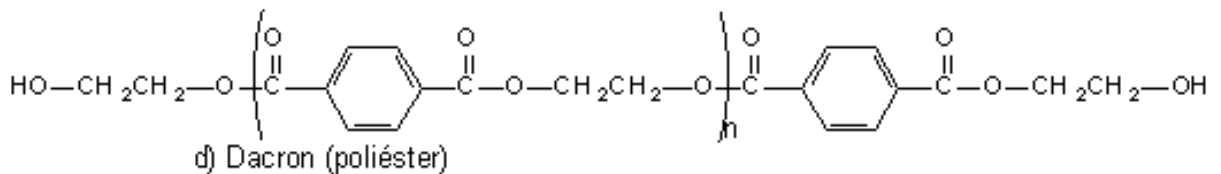
a) lã, seda (polipeptídeo)



b) algodão (celulose)



c) Nylon (poliamida)



d) Dacron (poliéster)

Figura 4.2 - Estruturas de fibras de tecido. Algodão, lã e seda são tecidos naturais, enquanto que o nylon e o poliéster são sintéticos.

Um dos corantes utilizados para impregnar o PET, neste trabalho foi o CI disperse Blue 79 (Dy Star), que possui a seguinte estrutura:

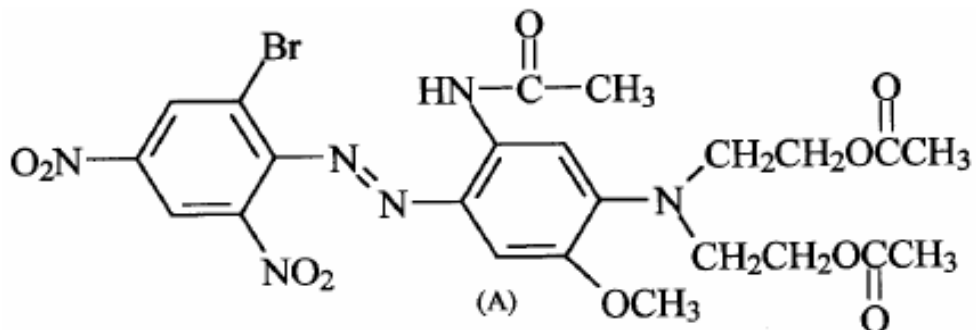


Figura 4.3 -Estrutura química do corante: CI Disperse Blue 79 (Samaron HGS – Dy Star®).

Outro corante utilizado para a impregnação das amostras estudadas neste trabalho foi o CI Disperse Red 60, cuja estrutura tem a seguinte forma:

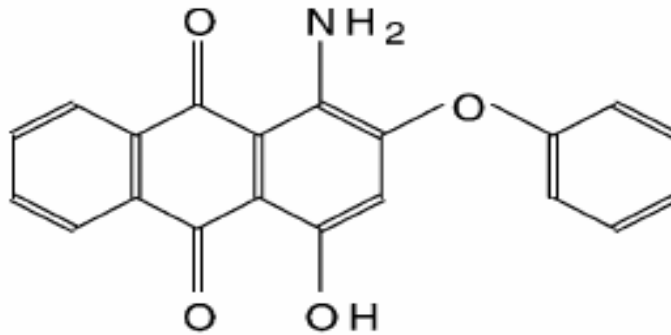


Figura 4.4 - Estrutura química do corante: CI Disperse Red 60 (Vermelho Dianix E-FB).

O uso de agentes de intumescimento que funcionam como veículos para o corante tem sido pensado para melhorar a absorção dos corantes pela fibra^[8] O intumescimento da fibra pode ser provocado por produtos como a N,N-dimetilacrilamida, que tem a seguinte estrutura química:

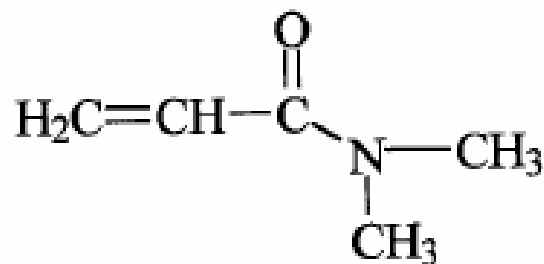


Figura 4.5 - Estrutura química do modificador: N,N-dimetilacrilamida

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

4.4) Impregnação supercrítico

Fluidos supercríticos são fluidos sob temperatura e pressão acima de seus valores críticos. Os fluidos supercríticos possuem densidades semelhantes às dos líquidos e compressibilidades próximas as dos gases. Devido a estas propriedades os fluidos supercríticos têm sido utilizados na impregnação de materiais têxteis com corantes.

De Giorgi et al^[11] estudaram fibras de poliéster impregnadas em fluido supercritico, os resultados foram comparados com a impregnação convencional (na água) e mostraram que os corantes dispersos geralmente apresentam melhor diluição no fluido supercritico. Um outro fator muito considerado hoje em dia é a poluição ambiental, por isso pesquisadores e fabricantes se esforçam para encontrar meios eficazes de impregnação que não poluam o meio ambiente^[9]. A impregnação de alguns polímeros em CO₂ no estado supercrítico surge como sendo uma técnica promissora na área de impregnação de polímeros. A impregnação convencional de fibras sintéticas descarrega muita água contaminada por vários tipos de agentes dispersantes, enquanto que no processo supercrítico a impregnação é feita no vapor de CO₂ sob pressão, não havendo contato do filme com água, e ainda se pode reciclar o corante que sobra na impregnação.

W. L. F. Santos et al^[12] utilizaram a impregnação supercrítico em fibras de PET modificadas com N,N-dimetilacrilamida e mostraram que o pré tratamento auxilia na incorporação do corante pelo filme, cerca de 3,8 vezes mais corante incorporado. André Lachaine^[13] usou a fotoacústica para medir difusividade térmica do filme de poliéster usando dois diferentes materiais como suporte (“backing”). A. Safa Ozcan^[14] mediu a solubilidade de oito corantes dispersos em dióxido de carbono, adequado para impregnação em meio SC, entre eles estão o DB79 e o DR60. Min-Woo Park^[15] et al, estudaram a distribuição do corante DR60 na impregnação SC com dióxido de carbono e observaram que a solubilidade do corante na fibra de PET aumenta mais lentamente com a pressão do que a solubilidade do corante no dióxido de carbono, esta tendência é atenuada com o aumento da temperatura. S. Sicardi^[16] apresenta um trabalho comparando a difusão de um corante no filme de PET na impregnação SC e na impregnação convencional (na água), onde ele observa o ganho na difusão do corante quando se utiliza o sistema SC e o resultado pode ser otimizado utilizando um modificador, como o etanol neste caso.

4.5) Procedimento para impregnação das amostras

As amostras utilizadas são provenientes de um filme comercial de PET de 100 μ m de espessura onde pedaços deste filme foram cortados, tratados e impregnados para estudos específicos neste trabalho.

O procedimento para o tratamento e a impregnação pelo processo convencional dos filmes e fibras foi executado pelo grupo de materiais poliméricos e compósitos (GMPC) do Departamento de Química da UEM. A impregnação em CO₂ supercrítico foi realizado no laboratório de processo de separação e termodinâmica do departamento de Engenharia Química da UEM.

4.5.1) Impregnação pelo processo convencional

Inicialmente foi montado um Planejamento Fatorial (PF), que será descrito no próximo capítulo, para identificar as variáveis que seriam analisadas no processo de preparo, como tempo e temperatura de tratamento e de impregnação, o que resultou em uma quantidade de amostras dependente do número de variáveis.

Antes de serem impregnados os filmes de PET foram imersos no solvente modificador N,N-dimetilacrilamida, sob agitação, com controle de temperatura e tempo de exposição desses filmes na solução, de acordo com o que foi previsto no PF.

Após lavados e secos os filmes foram imersos em uma dispersão a 2% de corante, em relação à massa da amostra e uma relação de banho de 1g de amostra para 150 ml de banho, também a diferentes tempos de exposição e a diferentes temperaturas, como especificado no PF.

4.5.2) Impregnação em dióxido de carbono Supercrítico (CO₂ SC)

Para a impregnação SC também foi montado um planejamento fatorial, onde surgiu uma nova variável (pressão) no processo de preparo a ser analisada.

As amostras de filmes e fibras de PET foram imersas numa solução do solvente modificador (N,N-dimetilacrilamida) sob agitação, com controle de tempo e temperatura de acordo com o PF montado para esta impregnação. Após ser retirado todo o excesso de solvente modificador das amostras, estas foram colocadas numa cela de impregnação em meio de CO₂ SC, como esquematizado na figura 4.6. A quantidade do corante-disperso utilizado foi de 2% da massa da amostra.

O CO₂ proveniente do tanque de estocagem (A) é comprimido no compressor de pistão (B) até atingir a pressão desejada. O gás passa por uma válvula solenóide (C), passa por uma válvula de sentido único (D), passa por um distribuidor de fluxo (E) e chega a câmara infusora (F). O distribuidor de fluxo e a câmara infusora estão imersos em um banho termostatizado (G) mantido em temperatura controlada. Dois conjuntos de termopares, um no banho e outro na câmara infusora, são acoplados a dispositivos de controle de temperatura, garantindo a temperatura desejada no interior da câmara infusora. Na saída temos uma válvula redutora de pressão (H). Um manômetro (I) mede a pressão na linha antes da válvula de sentido único. A amostra e o corante são colocados dentro da câmara infusora em suportes individuais, com o banho na temperatura desejada e a válvula de saída fechada. Com o compressor já regulado, as válvulas de entrada são acionadas, e após atingir a pressão e a temperatura desejada, o tempo é cronometrado. Após a operação, a válvula de saída é aberta e o CO₂ é liberado para a atmosfera isento de corante. Os resíduos de corante são encontrados na forma de pó dentro dos suportes do corante e da amostra.

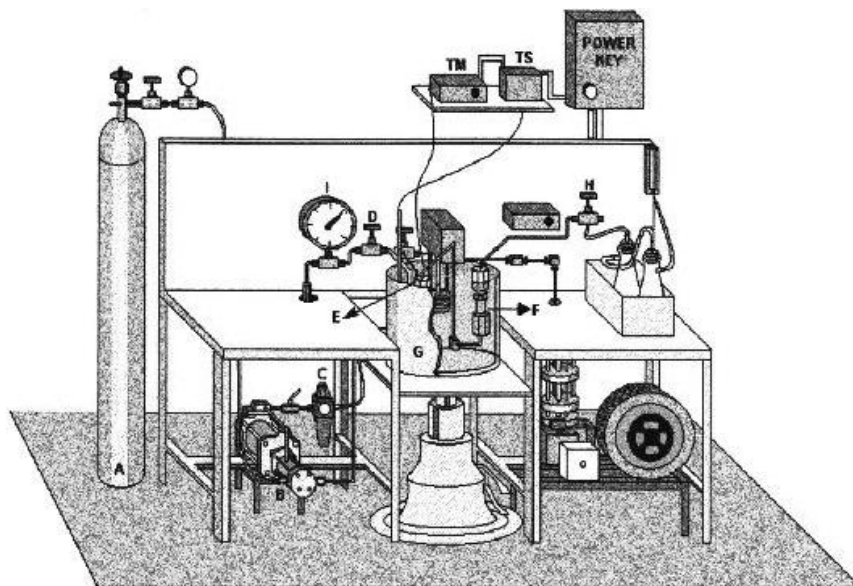


Figura 4.6 - Aparelho experimental para impregnação SC. Figura extraída da referência [12].

Referências

- [1] H F Mark, N G Gaylord, N M Bilakes, (executive editor consultant); Encyclopedia of polymer science and technology, vol.11, Interscience Publishers, 1969.
- [2] M M Shashin, “*Structure-property relationships in polyester fiber in fabric substrate*”; J. Appl. Polym. Sci., 59, 1683-1698 (1996).
- [3] R M Stinson, S K Obendorf, “*Simultaneous diffusion of a disperse dye and solvent in PET film analyzed by Rutherford backscattering spectrometry*”; J. Appl. Polym. Sci., 62, 2121-2134 (1996).
- [4] H L Needles, C Walker, Q Xie, “*Disperse dyes as structure probes for a modified polyester film*”; Polymer, 31, 336-338 (1990).
- [5] F J C Fité, “*Dyeing poliéster at low temperatures: kinetics of dyeing with disperse dyes*”; Textile Research Journal, 65(6), 362-368 (1995).
- [6] A Bendak, S Ei-Marsafi, “*Penetration behaviour of disperse dyes into modified polyester fibres*”; Annali di Chimica, 82, 603-613 (1992).
- [7] A N Saligram, S R Shukla, M Mathur, “*Dyeing of polyester fibres using ultrasound*”; J. Soc. Dyers Colour 109, 263-266 (1993).
- [8] W L F Santos, M F Porto, E C Muniz, L Olenka, M L Baesso, A C Bento, A F Rubira, “*Poly (Ethylene Terephthalate) films modified with N, N-Dimethylacrylamide: incorporation of disperse dye*”; Journal of Applied Polymer Science, 77, 269-282, (2000).
- [9] G A Montero, C B Smith, W A Hendrix, D L Butcher, “*Supercritical fluid technology in textil processing: an overview*”; Ind . Eng. Chem. Res., (39), 4806-4812 (2000).
- [10] S Sicardi, L Manna, M Banchero, “*Comparison of dye diffusion in poly (Ethylene Terephthalate) films in the presence of a supercritical or aqueous solvent*”; Ind . Eng. Chem. Res., 39, 4707-4713 (2000).
- [11] M R De Giorgi, E Cadoni, D Maricca, A Piras, “*Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂*”; Dyes and Pigments, 45, 75-79 (2000).
- [12] W L F Santos, M F Porto, E C Muniz, N P Povh, A F Rubira, “*Incorporation of disperse dye in N,N-dimethylacrylamide modified Poly (Ethylene Terephthalate) fibers with supercritical CO₂*”; Journal of Supercritical Fluids, 19, 177-185 (2001).

- [13] A Lachaine, P Poulet, "*Photoacoustic Measurement of Thermal Properties of a Thin Polyester Film*"; Appl Phys, 45, 953-954 (1984).
- [14] A S Ozcan, A A Clifford, K D Bartle, D M Lewis, "*Solubility of Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*"; J. Chem Eng., 42(3), 590-592 (1997).
- [15] M W Park, H K Bae, "*Dye Distribution in Supercritical Dyeing With Carbon Dioxide*"; Journal of Supercritical Fluids, 22, 65-73 (2002).

Capítulo 5

Planejamento Fatorial, Preparação das Amostras e Montagem Experimental

5.1) Planejamento fatorial

Otimização corresponde a tornar algo "tão perfeito, efetivo ou funcional quanto possível". Desta forma, podemos definir otimização como sendo um processo baseado em instruções que permitam obter o melhor resultado de uma dada situação. Cientificamente estas instruções são freqüentemente expressas através de métodos matemáticos que procuram maximizar ou minimizar alguma propriedade específica do sistema em estudo. É na escolha desta propriedade a ser otimizada e das condições de controle que se encontra grande parte das discussões sobre qual a melhor indicação para um desempenho ideal do sistema. Em diversas circunstâncias, esta propriedade a ser otimizada é denominada de *função objetivo* ou *resposta*.

O planejamento fatorial (PF)^[1] tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

Os métodos de otimização^[2] surgiram em função da necessidade de aprimorarmos o desempenho dos mais diversos sistemas que ocorrem no cotidiano. Kim I. S. e colaboradores^[3] utilizaram o PF como guia para otimização de parâmetros que influenciam o processo de soldagem para melhorar a qualidade das juntas de solda. Warren G. P.^[4] estudou um método para a redução de Arsênio no solo através da combinação de óxidos de ferro em diferentes concentrações seguindo um PF, este método foi testado no crescimento de alface em estufa controlando as concentrações no solo. Bonnefoy e colaboradores^[5] fizeram uso do PF para investigar os efeitos de um programa de exercícios físicos progressivos combinado

com um programa nutricional testado em idosos. Edwin V. C. Galdámez^[6] apresenta os resultados da aplicação do PF para melhorar a qualidade de produtos plásticos produzidos através do processo de moldagem por injeção.

Ao se realizar um experimento, procura-se resolver algum problema prático que tenha algum tipo de interesse, e uma forma eficaz de determinar qual a melhor condição de preparar o experimento é utilizar técnicas estatísticas apropriadas na análise dos dados experimentais. Quando o experimento é planejado corretamente as informações podem ser extraídas com mais facilidade a partir dos resultados obtidos.

Os conceitos das técnicas de planejamento e análise de experimentos são utilizados pelas empresas que buscam melhorar a qualidade dos produtos ou processos de forma contínua e estão efetivamente comprometidas em assegurar a satisfação do cliente. As técnicas são aplicadas nos processos de fabricação ou na fase de desenvolvimento dos produtos, com o objetivo de poder determinar e analisar, através de testes, as mudanças que ocorrem nas respostas de um sistema, quando mudanças são produzidas nas variáveis do processo. A obtenção de dados confiáveis requer a execução de um procedimento experimental bem definido, cujos detalhes são determinados segundo a finalidade do experimento. Um dos problemas mais comuns num experimento é a determinação da influência de cada variável sobre a outra.

A primeira coisa a fazer, no planejamento de um experimento é determinar quais são os **fatores** (variáveis) e as **respostas** de interesse para o sistema que se deseja estudar. Os fatores são controlados pelo experimentador e tanto podem ser qualitativos como quantitativos. Dependendo do problema, pode haver mais de uma resposta de interesse, eventualmente a resposta também pode ser qualitativa. Em seguida, é preciso definir claramente que objetivo se pretende alcançar com os experimentos, por que isso determinará que tipo de planejamento experimental deve ser utilizado. O planejamento dos experimentos, isto é a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, dependerá do objetivo particular que se queira atingir.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isto implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento fatorial de x níveis irá requerer a realização de x^k ensaios diferentes.

Para executar um planejamento fatorial é necessário especificar os níveis em que cada fator será estudado, os experimentos requerem todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. O produto da quantidade de níveis de cada fator é o número mínimo de experimentos para que se tenha um planejamento fatorial completo.

Na análise dos resultados dos experimentos, busca-se identificar o efeito produzido na resposta quando da variação dos níveis dos fatores de controle do experimento. Os efeitos são classificados como principal, que representa a variação média da resposta resultante da mudança de nível de um fator, mantendo-se os outros fatores fixos, ou de interação, quando a variação da resposta é decorrente da mudança combinada dos níveis de dois fatores.

5.1.1) O Modelo Estatístico

O modelo estatístico^[7] serve de base para análise dos dados do planejamento. Nele a resposta observada é considerada uma variável aleatória que se distribui em torno de uma certa média populacional, com uma certa variância populacional, e um erro aleatório com que as observações flutuam em torno da média.

Quando é feita a duplicata do ensaio, pode-se imaginar esse par de valores como uma amostra da população de todas as possíveis respostas na combinação dos níveis. A média populacional nessa combinação de níveis é um certo valor que não se conhece com exatidão, mas para o qual as duas observações fornecem uma estimativa. A variância com que os valores se distribuem em torno da média também é desconhecida, mas pode ser estimada fazendo-se ensaios repetidos.

A estimativa para o modelo de quatro variáveis é escrita como:

$$\begin{aligned}
 Y(x_1, x_2, x_3, x_4) = & b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \\
 & b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + \\
 & b_{124}x_1x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

Onde b_0 representa o valor populacional da média global das respostas, b_1 , b_2 , b_3 e b_4 representam os valores populacionais dos efeitos principais, e os demais representam valores populacionais dos efeitos de interações.

A equação (5.1) também pode ser escrita como um produto escalar

$$Y = X^T b \quad (5.2)$$

Onde X é a matriz completa (figura 5.1).

5.1.2) Cálculo dos Efeitos

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, como neste caso, é dito que essas variáveis interagem, e é possível calcular o valor do efeito de interação entre elas.

Neste trabalho foram analisados vários planejamentos com diferentes variáveis, cada uma das variáveis de preparo apresenta determinada influência na resposta do planejamento. Para estudar a absorção de corante pelo filme (ou fibra) a resposta utilizada no cálculo do PF foi a intensidade do sinal PA no pico máximo de absorção, e para o estudo da cristalinidade do filme a resposta para o PF foi a difusividade térmica de cada filme.

Para calcular o efeito^[7] das variáveis nas respostas vamos escrever a matriz planejamento, fig. 5.1. Cada coluna representa uma variável (fator) e as linhas da matriz os níveis, onde os sinais algébricos (+ e -) identificam o nível de cada variável como superior (+) e inferior (-). A essa matriz acrescentamos uma primeira coluna de sinais positivos, para o cálculo da média, e na seqüência as colunas que representam os fatores principais (A, B, C e D) e finalmente as colunas de interação entre os fatores (AB, AC, ..., ABCD). Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, é dito que estas variáveis interagem, e é possível calcular o efeito de interação entre elas onde as colunas para os efeitos de interações são obtidas multiplicando as colunas dos efeitos principais duas a duas, depois três a três, e por último faz-se o produto das quatro colunas.

| <i>média</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>AB</i> | <i>AC</i> | <i>AD</i> | <i>BC</i> | <i>BD</i> | <i>CD</i> | <i>ABC</i> | <i>ABD</i> | <i>ACD</i> | <i>BCD</i> | <i>ABCD</i> |
|--------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| + | - | - | - | - | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | + |
| + | + | - | - | - | - | - | - | + | + | + | + | + | + | - | - |
| + | - | + | - | - | - | + | + | - | - | + | + | + | - | + | - |
| + | + | + | - | - | + | - | - | - | - | + | - | - | + | + | + |
| + | - | - | + | - | + | - | + | - | + | - | + | - | + | + | - |
| + | + | - | + | - | - | + | - | - | + | - | - | + | - | + | + |
| + | - | + | + | - | - | - | + | + | - | - | - | + | + | - | + |
| + | + | + | + | - | + | + | - | + | - | - | + | - | - | - | - |
| + | - | - | - | + | + | + | - | + | - | - | - | + | + | + | - |
| + | + | - | - | + | - | - | + | + | - | - | + | - | - | + | + |
| + | - | + | - | + | - | + | - | - | + | - | + | - | + | - | + |
| + | + | + | - | + | + | - | + | - | + | - | - | + | - | - | - |
| + | - | - | + | + | + | - | - | - | - | + | + | + | - | - | + |
| + | + | - | + | + | - | + | + | - | - | + | - | - | + | - | - |
| + | - | + | + | + | - | - | - | + | + | + | - | - | - | + | - |
| + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |

Figura 5.1 - Matriz Planejamento contendo os efeitos de interação.

O algoritmo para o cálculo dos efeitos consiste em escolher a coluna da variável, encontrar sua transposta, aplicar (multiplicar) seus sinais ao vetor das respostas correspondentes, fazer a soma algébrica e dividir o resultado por x^{k-1} (= 8 para este fatorial) onde x é o número de níveis e k é o número de variáveis. A primeira coluna, que só contém sinais positivos, é usada para calcular a média de todos os ensaios e para esta coluna o divisor é x^k (=16 neste caso).

$$\begin{bmatrix} \textit{matriz} \\ \textit{planejamento} \end{bmatrix}^T \cdot \begin{bmatrix} \textit{matriz} \\ \textit{das} \\ \textit{respostas} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \textit{matriz} \\ \textit{dos} \\ \textit{efeitos} \end{bmatrix}$$

Figura 5.2 - Montagem das matrizes para os cálculos dos efeitos

A partir do valor encontrado para o efeito de cada variável pode-se determinar quais as variáveis têm maior contribuição para o sinal fotoacústico.

5.1.3) Estimativa do erro experimental

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre estes se encontra a necessidade de realizar repetições de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas, devendo representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos, é importante que todos os ensaios e replicatas previstos no desenvolvimento do fatorial sejam realizados de forma aleatória, este cuidado visa evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento.

Para que se possa estimar o erro experimental é necessário que os ensaios sejam realizados em duplicata (pelo menos), a partir daí é possível avaliar a significância estatística dos efeitos. A partir das repetições realizadas numa dada combinação de níveis se pode obter uma estimativa do erro experimental nessa combinação.

Para experimentos realizados em duplicata, a estimativa combinada da variância de uma observação individual é dada por:

$$V(y) = s^2 = \sum_i d_i^2 / 2N \quad (5.3)$$

Onde N é o número de ensaios, d_i é a diferença entre as duas observações correspondentes ao i-ésimo ensaio. O erro padrão de um efeito é a raiz quadrada da variância.

5.1.4) Planejamento Fatorial Fracionado

No método do planejamento fatorial, o número de experimentos pode ser muito elevado, mesmo tratando-se de fatorial de dois níveis, pois isto depende do número de variáveis que são avaliadas. Entretanto, de maneira geral, as interações de ordem alta (terceira, quarta ou superiores) são pequenas e pode ser confundida com o desvio padrão dos efeitos. Desta forma, é possível executar um planejamento fatorial parcial sem que seja necessário a determinação de todos os parâmetros de interação. Neste caso pode-se diminuir o número de experimentos e ainda determinar os efeitos mais importantes (principais e de interações de segunda ordem). Este tipo de planejamento fatorial é chamado de Planejamento Fatorial Fracionado^[7] (PFF).

Para construir um PFF é necessário inicialmente saber quantas variáveis se deseja estudar. Considerando que a quantidade de variáveis que serão analisadas seja cinco, então o número de ensaios num planejamento fatorial completo de dois níveis seria de $2^5 = 32$ ensaios, mas se o experimentador optar (por economia de tempo, material ou outro motivo) por fazer apenas oito ensaios, poderá então montar um planejamento fracionado 2^{5-2} que corresponde a um PF completo 2^3 , para as variáveis A, B e C, para a variável D Serão atribuídos os sinais correspondentes ao produto das colunas A, B e C e o fator E corresponde ao produto das colunas A e B.

A montagem deste fatorial 2^{5-2} esta exemplificada na figura 5.3:

| ensaios | Variáveis | | | | |
|---------|-----------|---|---|-----------|---------|
| | A | B | C | D=(A.B.C) | E=(A.B) |
| 1 | - | - | - | - | + |
| 2 | + | - | - | + | - |
| 3 | - | + | - | + | - |
| 4 | + | + | - | - | + |
| 5 | - | - | + | + | + |
| 6 | + | - | + | - | - |
| 7 | - | + | + | - | - |
| 8 | + | + | + | + | + |

Figura 5.3 - Construção do planejamento fatorial fracionado 2^{5-2} .

Este tipo de planejamento, embora evidentemente mais econômico, produz contrastes que misturam efeitos principais com interações de dois fatores, o que pode dificultar a análise dos resultados. No entanto, é bem possível que alguns destes contrastes apresentem valores pequenos o suficiente para permitir descartar as variáveis correspondentes. Num caso desfavorável o experimentador pode ser obrigado a fazer os ensaios que faltam para obter uma fração de maior resolução ou ainda para completar o fatorial.

Os efeitos e desvio padrão, neste tipo de fatorial, são calculados da mesma forma que são calculados no planejamento fatorial completo. A vantagem que o planejamento fatorial fracionado apresenta sobre o planejamento fatorial completo é de permitir avaliar os efeitos principais e de interações de segunda ordem com um número menor de experimentos. Por outro lado, a desvantagem evidente é que para avaliar os efeitos de interação de ordem superior é necessário completar o fatorial com experimentos adicionais.

5.2) Preparo das amostras para as medidas com a técnica da espectroscopia fotoacústica

5.2.1) Processo convencional

Foram preparadas oito amostras de filmes de PET, seguindo um planejamento fatorial (PF) completo 2^3 , pelo processo descrito na secção 4.5.1, onde as amostras foram impregnadas com o corante azul DB 79. Este PF está descrito na tabela 5.1.

Também pelo processo de impregnação convencional da secção 4.5.1 foram preparadas outras oito amostras de filmes de PET, seguindo um PF fracionário 2^{5-2} , onde as amostras foram impregnadas com o corante vermelho DR 60. Este PF fracionário está descrito na tabela 5.2.

Tabela 5.1 - Planejamento fatorial 2^3 para amostras impregnadas com o corante azul no processo convencional.

| amostra | Temperatura tratamento ($^{\circ}\text{C}$) | Tempo impregnação (min) | Temperatura impregnação ($^{\circ}\text{C}$) |
|---------|--|----------------------------|---|
| 1 | 60 | 30 | 60 |
| 2 | 85 | 30 | 60 |
| 3 | 60 | 360 | 60 |
| 4 | 85 | 360 | 60 |
| 5 | 60 | 30 | 85 |
| 6 | 85 | 30 | 85 |
| 7 | 60 | 360 | 85 |
| 8 | 85 | 360 | 85 |

Tabela 5.2 - Planejamento fatorial 2^{5-2} para amostras impregnadas com o corante vermelho no processo convencional.

| amostra | Tempo tratamento (min) | Temperatura tratamento ($^{\circ}\text{C}$) | Tempo impregnação (min) | Temperatura impregnação ($^{\circ}\text{C}$) | Concentração corante (%) |
|---------|------------------------------|---|-------------------------------|--|--------------------------------|
| 1 | 15 | 60 | 30 | 60 | 5 |
| 2 | 120 | 60 | 30 | 85 | 2 |
| 3 | 15 | 85 | 30 | 85 | 2 |
| 4 | 120 | 85 | 30 | 60 | 5 |
| 5 | 15 | 60 | 360 | 85 | 5 |
| 6 | 120 | 60 | 360 | 60 | 2 |
| 7 | 15 | 85 | 360 | 60 | 2 |
| 8 | 120 | 85 | 360 | 85 | 5 |

Estes dois conjuntos de oito amostras cada (um azul e outro vermelho) serão analisados com a técnica da Espectroscopia Fotoacústica (PAS) no próximo capítulo.

5.2.2) Processo supercrítico

Pelo processo descrito na secção 4.5.2 foram preparadas dezesseis amostras de filmes de PET impregnados com o corante azul de Samaron DB79 utilizando um PF completo 2^4 descrito na tabela 5.3.

Também utilizando o tingimento em CO_2 SC foi preparado um outro PF completo 2^4 conforme a tabela 5.3, onde as amostras de filme de PET foram impregnadas com o corante vermelho DR 60.

E ainda foram impregnadas em CO_2 SC com o corante azul DB 79, fibras de PET também seguindo o PF completo 2^4 descrito na tabela 5.3. Totalizando portanto, três conjuntos de dezesseis amostras cada, preparadas na impregnação SC. Essas amostras serão analisadas com a PAS no próximo capítulo.

Tabela 5.3 - Planejamento fatorial 2^4 para amostras na impregnação supercrítico.

| Amostra | Tempo impregnação (min) | Pressão (Kgf/cm ²) | Temperatura impregnação (°C) | Tratamento |
|---------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------|
| 1 | 30 | 140 | 50 | Não |
| 2 | 180 | 140 | 50 | Não |
| 3 | 30 | 250 | 50 | Não |
| 4 | 180 | 250 | 50 | Não |
| 5 | 30 | 140 | 65 | Não |
| 6 | 180 | 140 | 65 | Não |
| 7 | 30 | 250 | 65 | Não |
| 8 | 180 | 250 | 65 | Não |
| 9 | 30 | 140 | 50 | Sim |
| 10 | 180 | 140 | 50 | Sim |
| 11 | 30 | 250 | 50 | Sim |
| 12 | 180 | 250 | 50 | Sim |
| 13 | 30 | 140 | 65 | Sim |
| 14 | 180 | 140 | 65 | Sim |
| 15 | 30 | 250 | 65 | Sim |
| 16 | 180 | 250 | 65 | Sim |

5.3) Preparo das amostras para as medidas do perfil de profundidade

5.3.1) Processo convencional

Foram impregnados filmes de PET em apenas uma das faces com o corante azul DB 79, conforme o processo descrito em 4.5.1, onde: sete amostras, com o procedimento de preparo descrito na tabela 5.4, foram tratadas nas duas faces por 15 min a 85⁰C (e impregnadas em apenas uma face), outras sete amostras foram tratadas em apenas uma face (na face impregnada) também por 15 min a 85⁰C, com o mesmo procedimento da tabela 5.4. E por fim foram preparadas mais sete amostras que foram impregnadas (em uma face) sem receber o tratamento, também sob o procedimento descrito na tabela 5.4. Resultando assim em três conjuntos de sete amostras cada, onde estes filmes serão utilizados para estudar a profundidade de penetração do corante.

Tabela 5.4 - Preparo das amostras impregnadas em apenas uma face no tingimento convencional

| Amostra | Tempo de impregnação (min) |
|---------|-------------------------------|
| 1 | 5 |
| 2 | 10 |
| 3 | 20 |
| 4 | 30 |
| 5 | 60 |
| 6 | 120 |
| 7 | 180 |

5.3.2) Processo supercrítico

Seguindo o processo de impregnação em CO₂ SC descrito em 4.5.2, foram preparadas oito amostras de filmes de PET tratados a 85⁰C por 15 minutos com N,N-dimetilacrilamida e impregnadas com corante azul DB79 a 2% (em apenas uma face) segundo as variáveis de preparo da tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Preparo das amostras impregnadas em apenas uma face na impregnação SC.

| Amostra | Temperatura impregnação (°C) | Tempo impregnação (min) | Pressão (Kgf/cm ²) |
|---------|------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 1 | 65 | 5 | 140 |
| 2 | 65 | 15 | 140 |
| 3 | 65 | 30 | 140 |
| 4 | 65 | 60 | 140 |
| 5 | 65 | 120 | 140 |
| 6 | 65 | 180 | 140 |
| 7 | 65 | 15 | 250 |
| 8 | 65 | 120 | 250 |

Foram também preparadas outras oito amostras de filmes de PET (impregnadas em uma das faces) em CO₂ SC, tratadas a 85⁰C por 15 minutos com N,N-dimetilacrilamida e impregnadas com o corante vermelho DR 60 a 2%, conforme a tabela 5.5. Originando mais dois conjuntos de amostras que serão utilizados na análise de profundidade de penetração do corante no volume do filme.

5.4) Preparo das amostras para as medidas da difusividade térmica

As amostras utilizadas para as medidas da difusividade térmica são filmes de PET preparados a partir de um PF 2⁴, impregnados com o corante azul em CO₂ SC, como descritos na secção 4.5.2 e tabela 5.3.

5.5) Montagem experimental

5.5.1) Montagem Experimental para Espectroscopia Fotoacústica

Para as medidas espectroscópicas feitas durante este trabalho foi utilizada a montagem experimental da figura 5.4.

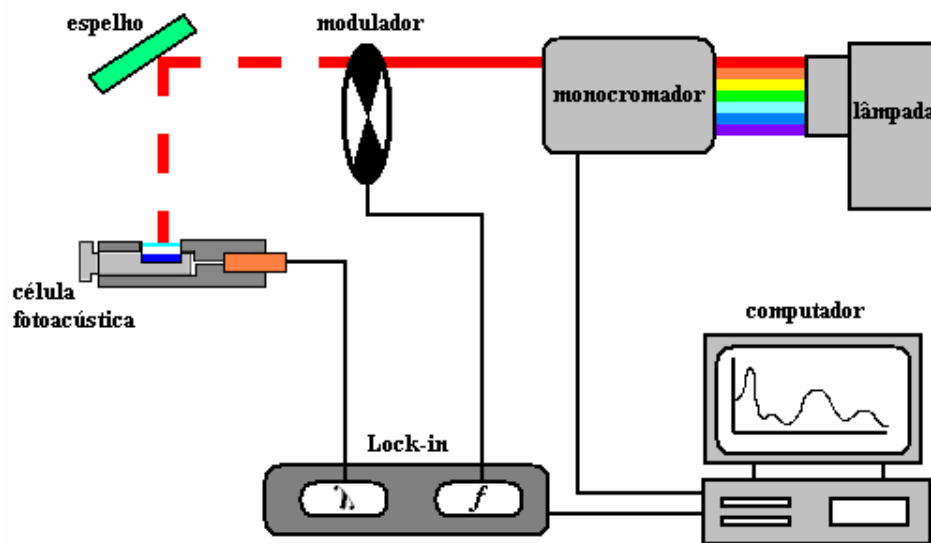


Figura 5.4 - Montagem para medidas dos espectros de absorção.

A fonte de radiação é uma lâmpada de 1000 Watts de arco Xenônio da Oriel Corporation modelo 68820. A luz passa por monocromador modelo 77250 da Oriel Instruments, 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 monocromática chega então ao 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 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 são usados 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 está 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 da lâmpada Xe, utilizado para a normalização, está apresentada na figura 5.5, onde a amostra é um carvão puro especial.

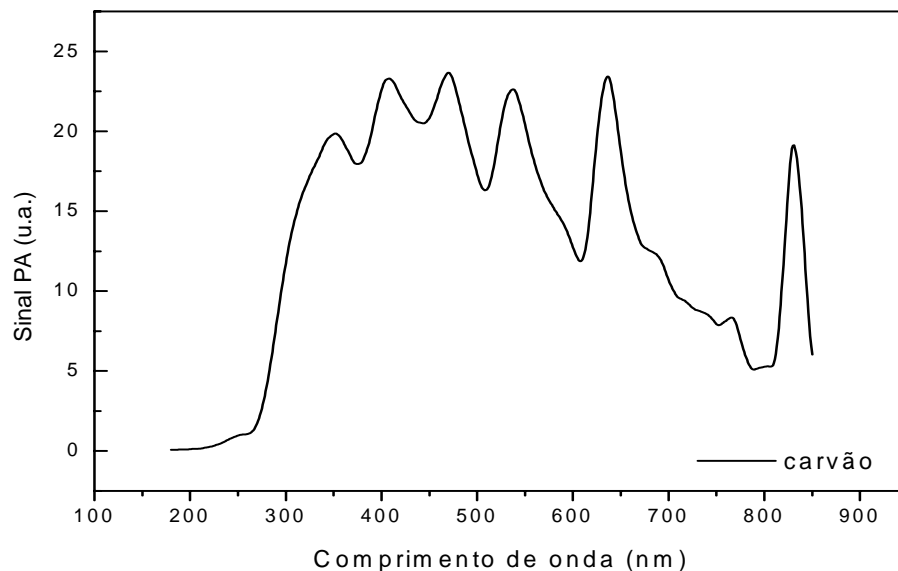


Figura 5.5 – Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio. 800W, 80Hz, fenda 3mm.

As amostras foram cortadas no formato adequado e colocadas na célula fotoacústica, foi tomado o cuidado de que a radiação incidisse somente na amostra, sem iluminar o alumínio da célula (suporte).

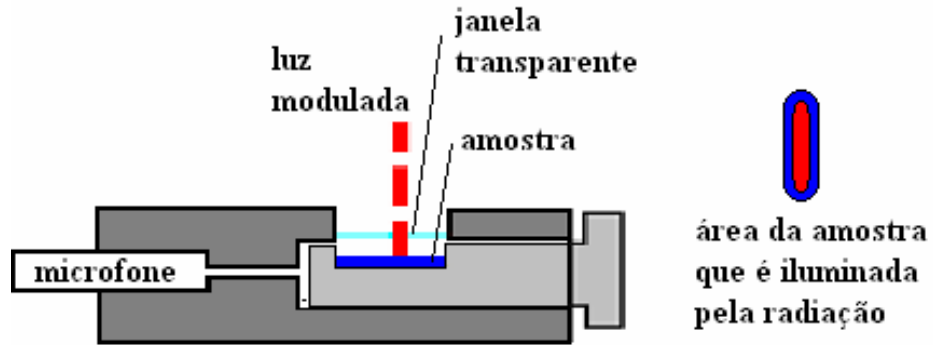


Figura 5.6 - Célula Fotoacústica

5.5.2) Montagem experimental para análise do perfil de profundidade

A montagem para a varredura de frequência está esquematizada na figura 5.7:

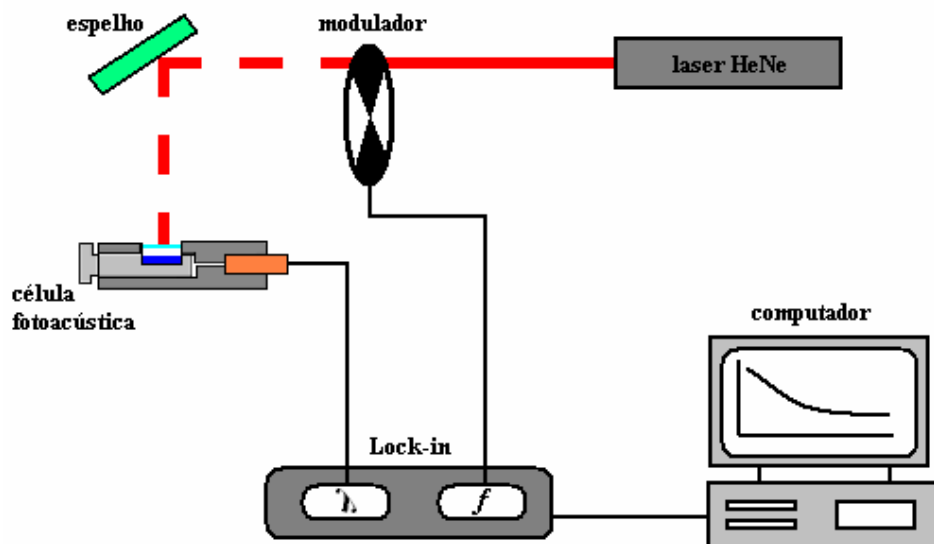


Figura 5.7 - Montagem para as medidas do perfil de profundidade.

Depois de realizadas medidas com a PAS observou-se que em torno de 630 nm a amostra tem grande absorção. Como seria utilizada uma radiação de comprimento de onda fixo, para iluminar a amostra durante a varredura de frequência, foi escolhido o laser de HeNe (que emite radiação num comprimento de onda de 632nm). Poderia ter sido utilizada a lâmpada num comprimento de onda fixo, no entanto o laser oferece maior potência, logo, maior ganho no sinal PA.

Utilizou-se um laser de HeNe de 20mW de potência da Uniphase, modelo 1135P para aquisições com filmes impregnados com o corante azul, e foi usado um laser de HeCd Omnichrome modelo 100 mW para aquisições com os filmes impregnados com o corante vermelho, a radiação proveniente do laser foi 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 “Lock in”.

É feita uma varredura de frequência e os dados são armazenados 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 em que se foi trabalhado.

As amostras foram cortadas como o esquema da fig. 5.6 e colocadas na célula convencional. As amostras foram dispostas na célula com a parte impregnada para baixo, e foi feita uma varredura de frequência e os dados armazenados por um PC para posterior análise.

5.5.3) Montagem experimental para medidas da difusividade térmica

Técnica dos dois feixes (T2F)

A montagem para as medidas da difusividade térmica, está esquematizada na figura 5.8. No método T2F a difusividade térmica é medida com a incidência de luz pela frente e depois a amostra é iluminada pela parte de trás (virando a célula fotoacústica para se obter o sinal traseiro)

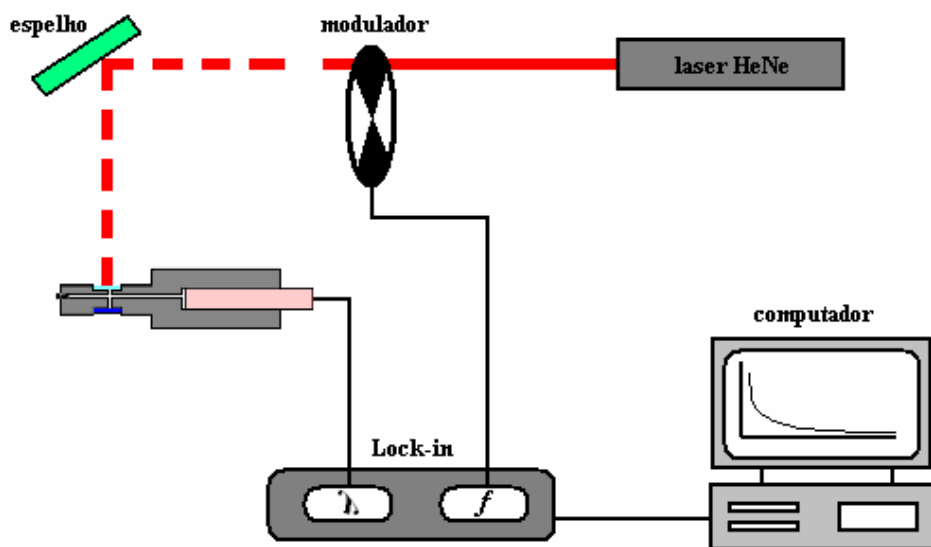


Figura 5.8 - Montagem para as medidas da difusividade térmica. Vista da incidência frontal de luz.

Foi utilizado um laser de HeNe de 20mW de potência da Uniphase, modelo 1135P. É necessário utilizar uma fonte de luz que forneça potência para que o sinal PA seja suficientemente forte. 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 sobre a célula para T2F, assim, a própria amostra fecha a célula. O sinal do microfone modelo Sennheiser KE4-211-2 é então analisado pelo amplificador sintonizado “Lock in” modelo 5110 da EG & G

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

As amostras foram cortadas em forma de discos com um diâmetro de 10mm e 100 μ m de espessura. Foi colado em cada lado da 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; óleo mineral Nujol. (Veja fig. 5.9). Finalmente a amostra foi fixada na célula para dois feixes (fig. 5.10) com graxa de silicone para alto vácuo.

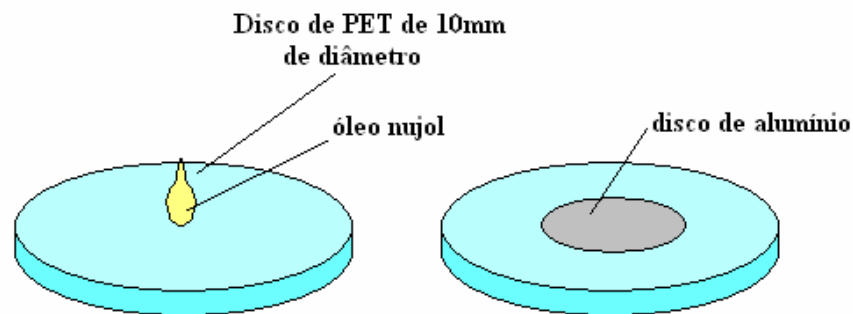


Figura 5.9 - Preparo do filme de PET para as medidas de difusividade térmica.

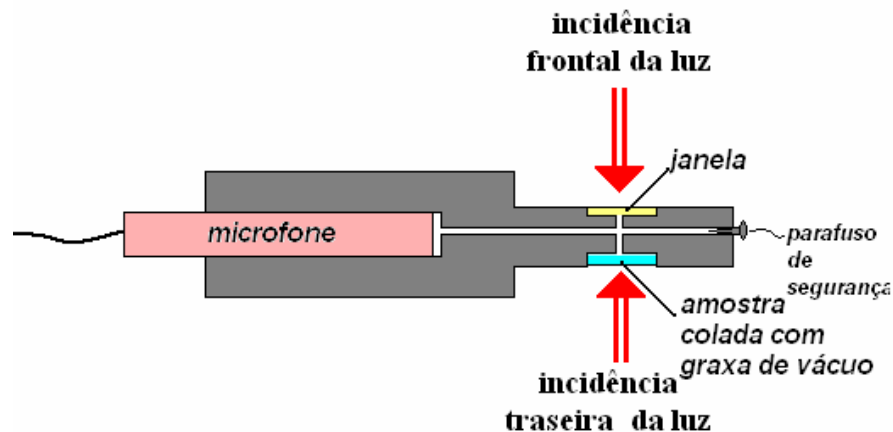


Figura 5.10 - Disposição da amostra na célula fotoacústica para T2F

Dependência do sinal traseiro

Para encontrar a difusividade térmica através da dependência do Sinal Traseiro foi usada a mesma montagem da T2F no entanto utiliza-se para análise apenas a dependência com a frequência do sinal PA obtido na configuração de iluminação traseira.

Referências

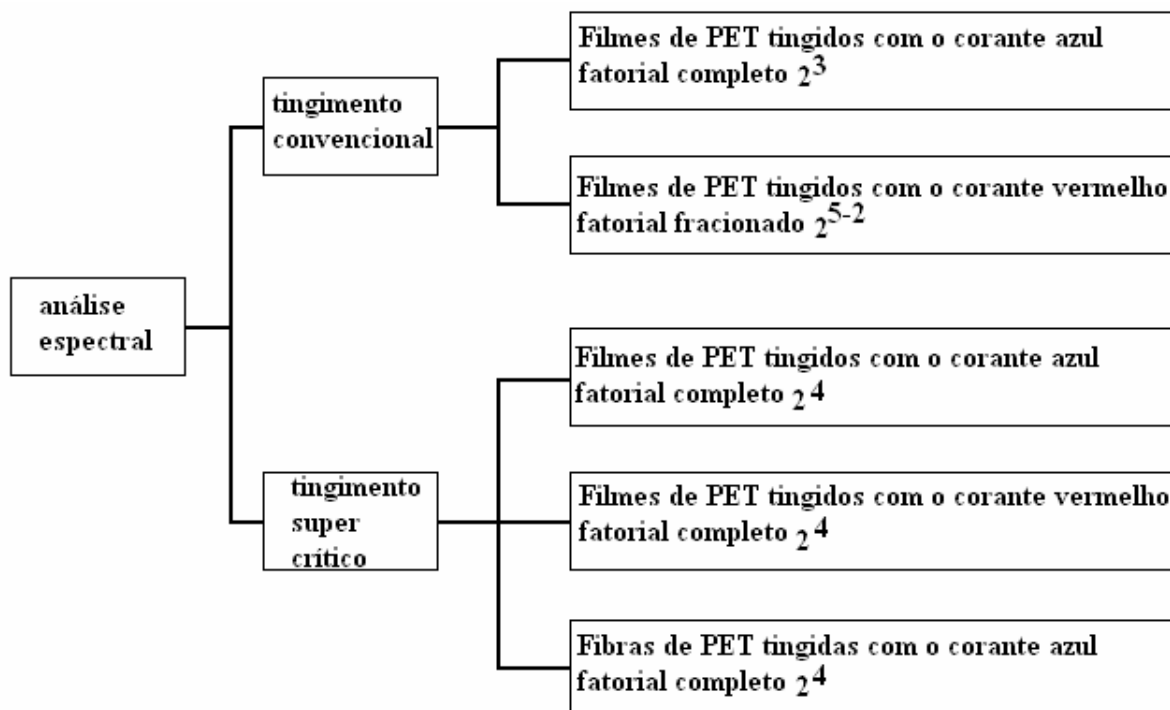
- [1] D C Montgomery, “*Design and analysis of experiments – 5TH ed.*”, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [2] D C Douglas, *Design and Analysis of Experiments*, 5th ed., Wiley, New York, 2001.
- [3] I S Kim, K J Son, Y S Yang, P K D V Yaragada, “*Sensitivity analysis for process parameters in GMA welding processes using a factorial design method*”; International Journal of Machine Tools & Manufacture, 43, 763–769(2003).
- [4] G P Warren, B J Alloway, “*Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil*”; Journal of environmental Quality, 32(3):767-772 (2003).
- [5] M Bonnefoy, C Cornu, S Normand, F Boutitie, F Bugnard, A Rahmani, J R Lacour, M Laville, “*The effects of exercise and protein-energy supplements on body composition and muscle function in frail elderly individuals: a long term controlled randomized study*”; British Journal of Nutrition, 89(5): 731-738 (2003).
- [6] E V C Galdámez, L C R Carpinetti, “*Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de fabricação de produtos plásticos*”; anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica- COBEM. Uberlândia MG, 26-30 (2001).
- [7] B Barros Neto; “*Planejamento e Otimização de Experimentos*”, Campinas SP, Editora da UNICAMP, 1995. (Série Manuais).

Capítulo 6

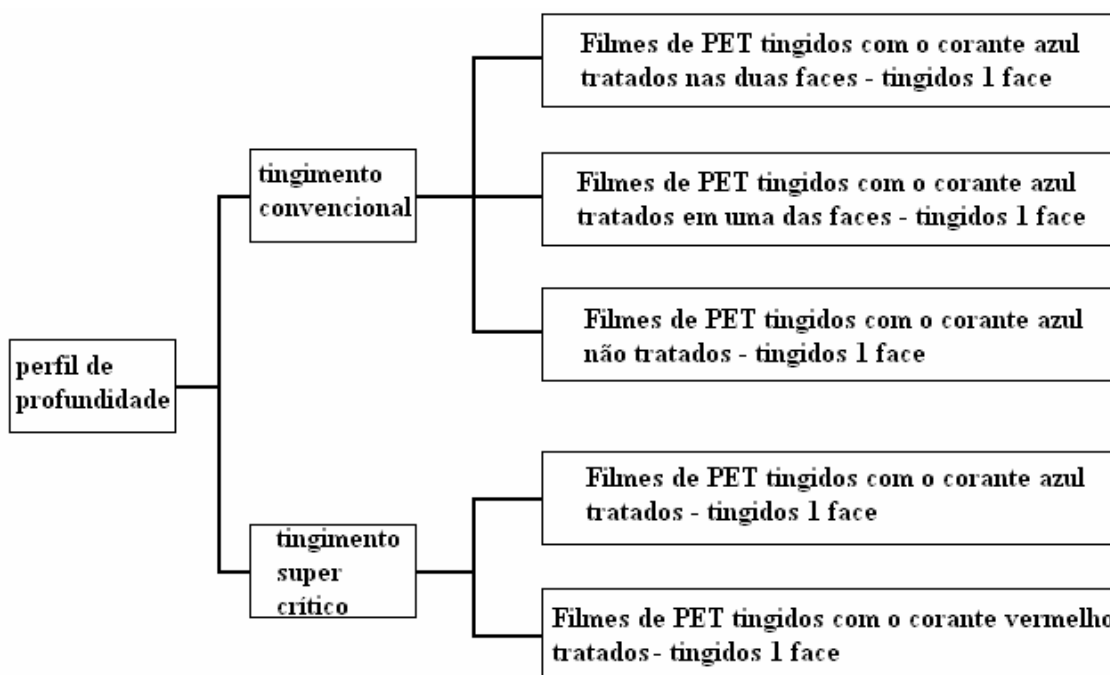
Resultados e discussão

6.1) Espectroscopia fotoacústica

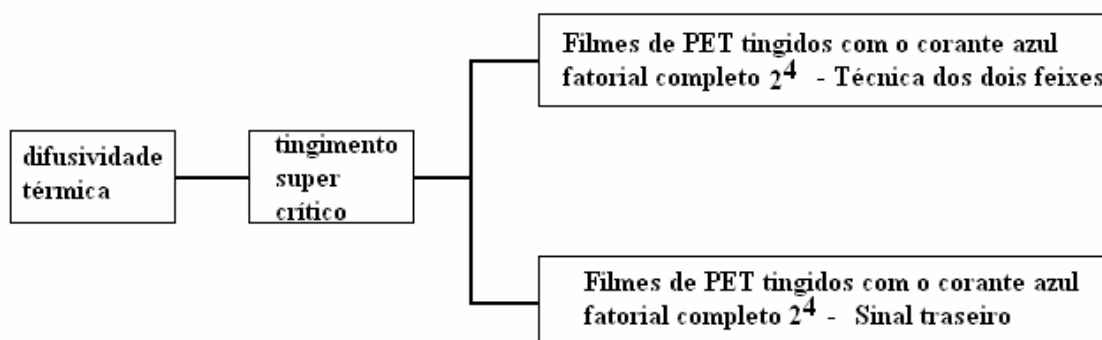
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante este trabalho, o fluxograma abaixo tem o objetivo de proporcionar ao leitor a seqüência de como os resultados serão apresentados, além de informar a técnica utilizada para as medidas, o tipo de impregnação em que a amostra foi submetida, e ainda o fatorial e corante utilizado no preparo.



Fluxograma 1: Análise por Espectroscopia Fotoacústica.



Fluxograma 2: Análise por Varredura de Frequência com Feixe Monocromático.



Fluxograma 3: Análise pelo Método da Diferença de Fase dos Dois Feixes e pela Célula Aberta.

6.1.2) Processo convencional

Filme azul

Os espectros de absorção PA obtido para as oito amostras preparadas nas condições descritas na tabela 5.1 estão sendo mostrados na figura 6.1.

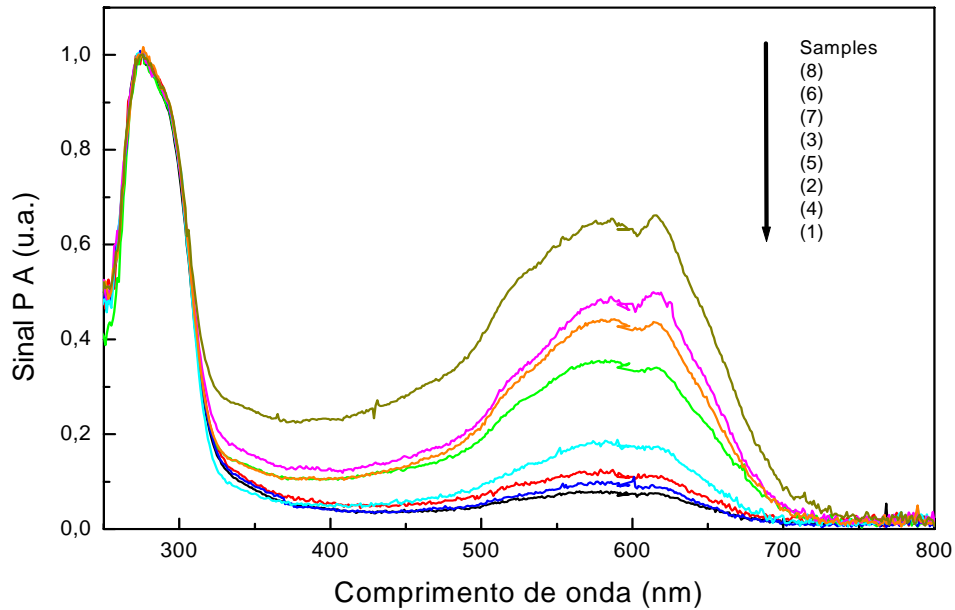


Figura 6.1 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados com corante Azul (DB79) pelo processo convencional.

Pela figura 6.1 podemos observar que a absorção do corante depende fortemente das variáveis de preparo no qual cada amostra é submetida. Para melhor entendermos esse efeito vamos analisar o PF para estas amostras através do cálculo dos efeitos de cada variável, isto é necessário para evidenciar a influência de cada uma delas com mais clareza.^[1]

A figura 6.2 mostra a matriz PF utilizada para calcular os efeitos das variáveis onde o sinal (-) foi atribuído para nível inferior da variável e o sinal (+) para o nível superior da variável. Os valores para cada nível estão descritos na tabela 6.1.

$$\begin{bmatrix}
 \textit{m\u00e9dia} & A & B & C & AB & AC & BC & ABC \\
 + & - & - & - & + & + & + & - \\
 + & + & - & - & - & - & + & + \\
 + & - & + & - & - & + & - & + \\
 + & + & + & - & + & - & - & - \\
 + & - & - & + & + & - & - & + \\
 + & + & - & + & - & + & - & - \\
 + & - & + & + & - & - & + & - \\
 + & + & + & + & + & + & + & +
 \end{bmatrix}^T \times \begin{bmatrix} \textit{resposta} \\ 0,0750 \\ 0,1096 \\ 0,3384 \\ 0,0879 \\ 0,1705 \\ 0,4970 \\ 0,4359 \\ 0,6613 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \textit{efeitos} \\ 0,2970 \\ 0,0840 \\ 0,1679 \\ 0,2885 \\ 0,0966 \\ 0,1920 \\ 0,0470 \\ 0,0460 \end{bmatrix}$$

Figura 6.2 - Matriz PF 2³ e matriz resposta para o c\u00e1lculo dos efeitos.

Tabela 6.1 - Valores dos n\u00edveis de cada vari\u00e1vel.

| Vari\u00e1veis de preparo | N\u00edveis | |
|---|-------------|-----|
| | (-) | (+) |
| A – temperatura de tratamento (°C) | 60 | 85 |
| B – tempo de impregna\u00e7\u00e3o (min.) | 30 | 360 |
| C – temperatura de impregna\u00e7\u00e3o (°C) | 60 | 85 |

A resposta utilizada para calcular o efeito foi o valor do sinal PA no pico m\u00e1ximo de absor\u00e7\u00e3o, que para o filme azul foi em torno de 600 nm.

A tabela 6.2 traz o valor do efeito principal de cada vari\u00e1vel que ser\u00e1 utilizado para an\u00e1lise da impregna\u00e7\u00e3o:

Tabela 6.2 - Efeitos principais das variáveis para o filme azul na impregnação convencional.

| variável | efeito |
|-------------------------------------|---------------|
| Média | 0,2970 |
| A – temperatura de tratamento (°C) | 0,0840 |
| B – tempo de impregnação (min.) | 0,1679 |
| C – temperatura de impregnação (°C) | 0,2885 |

Analisando os efeitos encontrados pode-se observar que a variável de maior efeito é a variável (C) temperatura de impregnação, indicando que as amostras impregnadas no nível (+) dessa variável apresentam maior absorção de corante.

Quanto a variável (B), tempo de impregnação, observa-se que a mesma possui grande influência na impregnação e quando utilizada no nível (+) há uma otimização na absorção.

A variável (A) temperatura de tratamento, apesar de menor efeito que as demais, ainda apresenta importante influência na absorção, e o nível (+) se mostrou mais adequado ao preparo da amostra.

Logo, o preparo da amostra 8 com os níveis (+) em todas as variáveis proporciona um filme com maior absorção do corante^[2]. No entanto analisando o espectro de absorção da amostra 6 (que foi impregnada por 30 minutos) fig. 6.1, nota-se que o tempo de 30 minutos se mostrou suficiente para uma boa absorção do corante no filme quando se compara esta amostra com as demais.

O ideal seria analisar tempos intermediários entre esses dois níveis utilizados (30 minutos e 6 horas). No entanto, é possível observar que em torno de 30 minutos já se obtém bons resultados na impregnação, pois aumentando esse tempo em onze vezes (6 horas) o ganho na absorção é de apenas 25%.

Filme vermelho

O espectro de absorção para os filmes de PET (tabela 5.2) tratados e impregnados com o corante vermelho são mostrados na figura 6.3. Pelo espectro de absorção observa-se que as amostras: 7, 5, 3 e 8 absorveram mais corante do que as amostras 9, 2, 4 e 6. Analisando as variáveis de preparo para elas, deduz-se que a condição de preparo para amostra 8 pode ser descartada, pois esta amostra foi preparada nas condições maximizadas para tratamento e impregnação e sua absorção foi a menor deste conjunto.^[3]

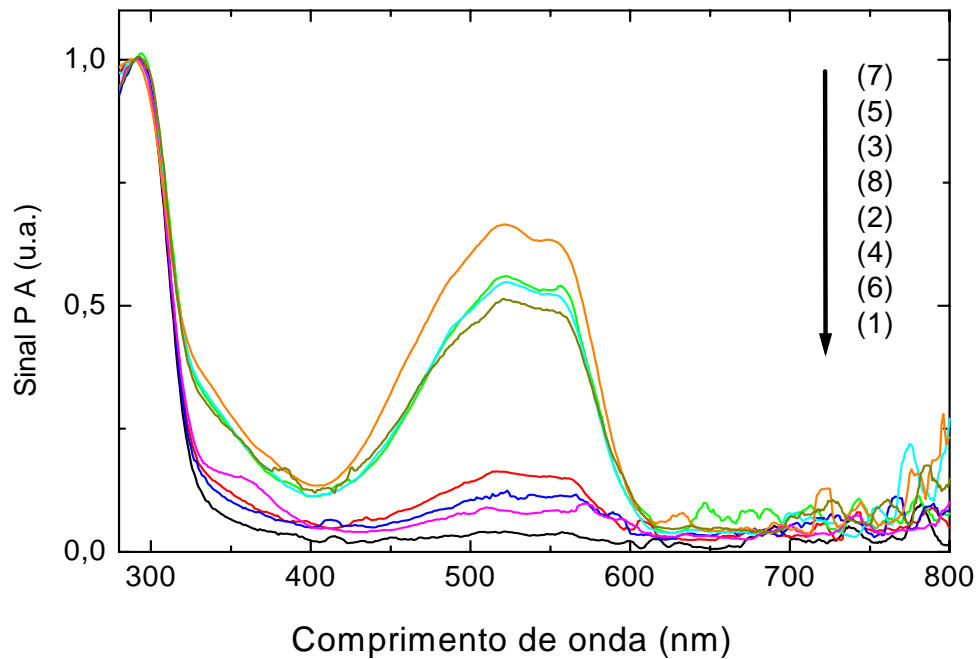


Figura 6.3 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados com corante vermelho (DR60) pelo processo convencional.

A amostra 7 é a que absorveu mais corante, no entanto, a intensidade do sinal PA para absorção em 520nm mostra um ganho de apenas 18% em relação a intensidade do sinal PA para amostra 3. Nota-se que o tempo de impregnação de 6 horas para amostra 7 não deve ter interesse comercialmente. Para amostra 5, com concentração de corante em 5% de massa, há um ganho na intensidade do sinal PA em torno de 9% em relação a amostra 3, a qual é impregnada a 2% de massa de corante. Esse ganho de 9% na absorção é pequeno visto que está sendo utilizado mais que o dobro de corante na impregnação.

Quando a amostra 3 é comparada com as demais, verifica-se que as condições de preparo para esta amostra são as mais apropriadas, uma vez que a mesma foi impregnada com menor quantidade de corante (2%) e por um tempo bem menor (30 minutos).

Como os filmes foram preparados utilizando um fatorial 2^{5-2} , não temos condições de analisar todas as variáveis. Uma próxima etapa seria fixar estas variáveis que foram encontradas (porcentagem de corante e tempo de impregnação) e variar as demais utilizando um PF completo 2^3 . Desta maneira seria possível obter o efeito isolado destas variáveis e então definir para este corante quais variáveis e níveis se mostram mais adequadas.

No entanto é possível uma primeira análise através do fatorial fracionado. Montando a matriz para o planejamento seguindo o exemplo da figura 5.3 e efetuando os cálculos para o fatorial, encontram-se os efeitos mostrados na tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Efeitos principais das variáveis para os filmes vermelhos (tingimento convencional).

| Variável | Efeito |
|--------------------------------|---------------|
| Média | 1,379 |
| A – tempo de tratamento | -1,011 |
| B – temperatura de tratamento | 0,945 |
| C – tempo de impregnação | 0,955 |
| D – temperatura de impregnação | 0,899 |
| E – concentração de corante | -0,200 |

Pelo cálculo dos efeitos através do PFF é possível observar que o fator (A), tempo de tratamento é muito importante para a absorção de corante no filme, no entanto, para aumentar a absorção, é indicado utilizar a variável em nível inferior (-), ou seja, 15 minutos.

A variável (B), temperatura de tratamento, também tem grande contribuição na impregnação e em nível (+) auxilia no aumento da absorção.

O fator (E), concentração de corante, mostra que a quantidade de 2%, nível (-) desta variável, já é suficiente para impregnar o filme.

O fator (C), tempo de impregnação, e (D), temperatura de impregnação também indicam o nível (+) como o mais adequado. No entanto é possível combinar estas variáveis de modo que se obtenha uma boa impregnação (boa absorção) utilizando, por exemplo, a variável (D) em nível (-), como é o caso da amostra 3.

Para estudar as variáveis de impregnação, seria interessante montar um novo PF 2^3 fixando então os fatores A, B e E, nos respectivos níveis otimizados.

6.1.3) Processo SC

A técnica fotoacústica foi utilizada aqui para analisar filmes e fibras impregnadas em CO_2 SC, o sinal PA foi utilizado como resposta nos cálculos do planejamento fatorial. O sinal fotoacústico foi monitorado usando a intensidade no pico máximo de absorção do corante, em 600 nm, para amostras impregnadas com o corante azul (filmes e fibras) e 520 nm para filmes impregnados com o corante vermelho.

Para encontrar qual a forma de preparo que oferece maior absorção de corante pelo filme (ou pela fibra) serão analisados os espectros de cada um e calculado o efeito de cada variável de preparo. Para encontrar o valor máximo do sinal na banda de absorção é feita a deconvolução gaussiana para cada curva experimental. Para os filmes azuis o espectro é composto de cinco gaussianas, uma para cada pico de absorção, fig. 6.4(a). A partir do ajuste feito é subtraída a gaussiana referente ao pico da base (que está centrada em 300 nm) e obtém-se a curva que representa apenas os picos de absorção do corante. É feito isto para todas as curvas, e então é utilizado como resposta os valores da intensidade do sinal fotoacústico no pico de máxima absorção. O mesmo é feito para os filmes vermelhos que foram ajustados com quatro picos, fig. 6.4(b), e para as fibras que foram ajustadas com 6 picos, fig. 6.4(c).

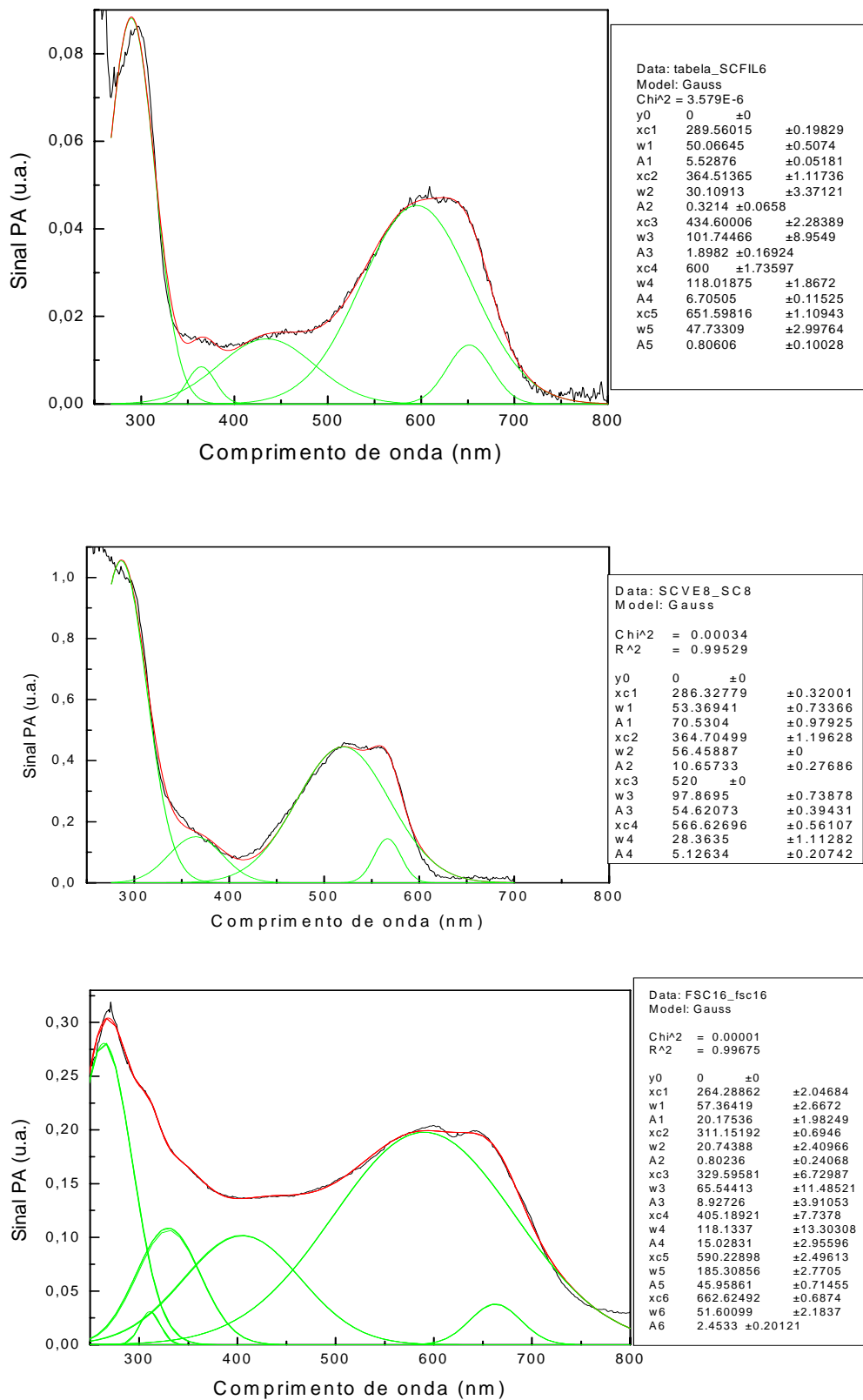


Figura 6.4 - Picos de absorção definidos através da deconvolução gaussiana.

No espectro de absorção dos filmes de PET impregnados com o corante Azul nota-se a combinação de alguns picos, fig. 6.4(a), o pico em torno de 300 nm, é devido ao PET base, portanto não será utilizado na análise da absorção do corante. O pico em torno de 600 nm, fig. 6.4(a) e fig. 6.4(c), é próprio do corante azul e a absorção neste comprimento de onda será monitorada para se obter a melhor condição de preparo desses filmes e fibras.

Na fig. 6.4(b) está o espectro de absorção de um filme de PET impregnado com o corante vermelho, este corante tem maior absorção em torno de 520 nm, portanto este pico será monitorado para determinar as variáveis que otimizam a impregnação com este corante.

Filme azul

A figura 6.5 mostra o espectro de absorção dos filmes de PET, preparados conforme a tabela 5.3, impregnados com o corante azul em CO₂ SC.

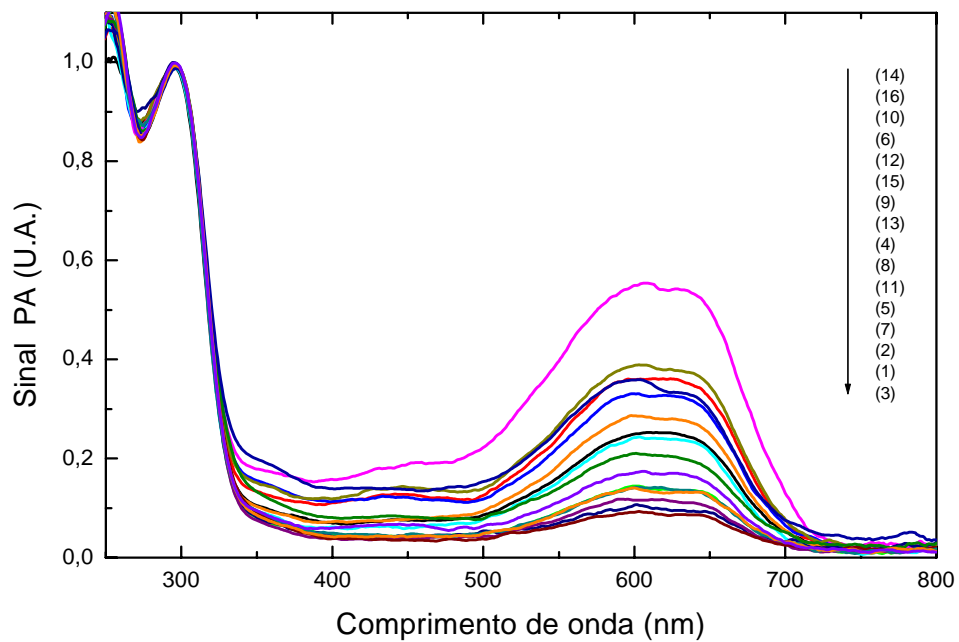


Figura 6.5 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados em CO₂ SC com corante azul (DB79).

Foi extraído de cada curva da fig. 6.5 o valor do sinal no pico de absorção máxima do corante, e com estes valores foi então montada a figura 6.6. Através da figura 6.6 pode se analisada a influência das variáveis conforme o valor do sinal no pico máximo de absorção.^[4]

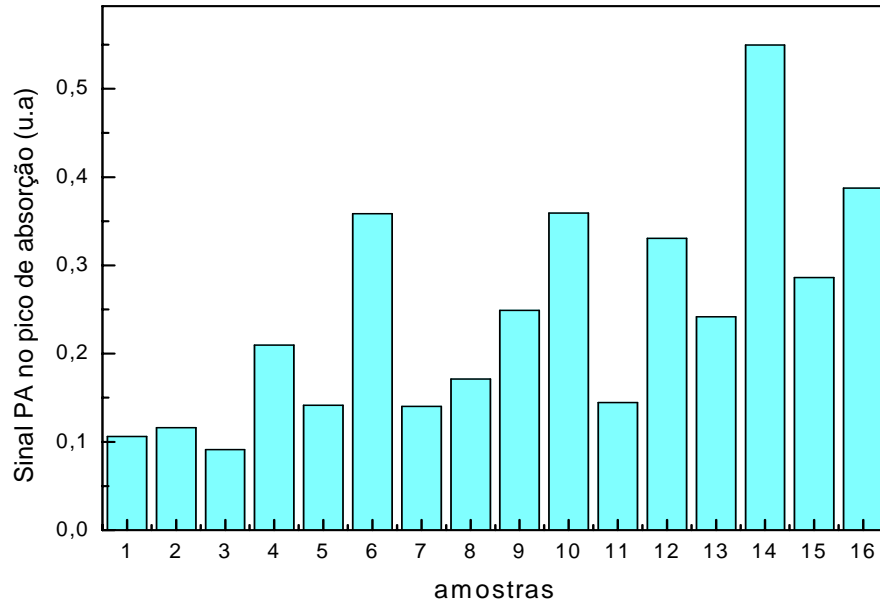


Figura 6.6 - Intensidade do sinal PA no pico Máximo de absorção (600 nm) dos filmes azuis impregnados em SC.

As amostras de 1 a 8 que não foram tratadas, quando cada uma delas é comparada com a respectiva amostra da seqüência 9 a 16 que foi tratada, como, por exemplo, amostras 1 e 9 que tiveram o mesmo preparo diferenciando apenas que a amostra 9 foi tratada, observa-se um aumento na absorção de corante pelo filme tratado. Comparando as demais amostras: 2 com 10, 3 com 11, 4 com 12, 5 com 13, 6 com 14, 7 com 15 e 8 com 16, pode-se notar o mesmo efeito de aumento da absorção para a amostra tratada.

Analisando amostras preparadas diferenciando apenas o fator tempo entre elas verifica-se pela figura 6.6 que o fator tempo de impregnação também apresenta grande influencia na absorção, comparando 1 com 2, 3 com 4, 5 com 6, 7 com 8, 9 com 10, 11 com 12, 13 com 14 e 15 com 16 observa-se que as amostras que foram impregnadas no nível

superior de tempo (180 minutos) tiveram maior absorção de corante do que as amostras impregnadas em nível inferior de tempo (30 minutos).

Quanto ao fator temperatura de impregnação nota-se que aumentando a temperatura a absorção também aumenta, quando se compara as amostras 1 e 5, observa-se que a amostra 5, impregnada a temperatura mais alta (65°C) absorveu mais corante, para as amostras 2 e 6 acontece o mesmo efeito quanto à temperatura, e também para 3 e 7, 10 e 14, 11 e 15, 12 e 16.

O efeito do fator pressão é inverso, o nível inferior (140 Kgf/cm^2) é o mais adequado para a impregnação, como é observado para as amostras 1 e 3, onde a absorção é maior para amostra impregnada em nível inferior desta variável, o mesmo acontece para 5 e 7, 6 e 8, 9 e 11, 10 e 12, 14 e 16.

Os efeitos da variável de tratamento e de tempo têm maior influência na absorção do corante pelo filme, pois toda amostra preparada no nível superior (+) de uma destas variáveis, quando comparada com outra preparada em nível inferior (-) da mesma variável apresentou maior absorção. Já o efeito observado para variável temperatura, não vale para as amostras 4 e 8, 9 e 13. Assim como o efeito observado para a variável pressão não vale para as amostras 2 e 4, 13 e 15, indicando que as outras variáveis de preparo tiveram maior efeito sob a absorção.

Com isso é possível concluir que a melhor condição de preparo seria da amostra 14 que foi tratada com N,N dimetilacrilamida, impregnada por 3 horas a 65°C numa pressão de 140 Kgf/cm^2 .

A Figura 6.6 mostra a intensidade do sinal PA no pico máximo de absorção, para cada filme, e proporciona uma boa noção qualitativa sobre a influência das variáveis de preparo na impregnação, no entanto o planejamento fatorial é uma ferramenta matemática mais precisa na determinação quantitativa dos efeitos das variáveis.

A fig. 6.5 mostra picos com diferente intensidade de absorção, através do cálculo dos efeitos, utilizando estas diferenças nas intensidades, é possível analisar as variáveis de preparo e a influência de cada uma delas na impregnação. Através da tabela 5.3, de preparo das amostras e da intensidade máxima em cada pico, foi montada a matriz PF 2^4 e então calculados os efeitos das variáveis, fig. 6.7.

$$\begin{bmatrix}
 \text{média} & A & B & C & D & AB & AC & AD & BC & BD & CD & ABC & ABD & ACD & BCD & ABCD \\
 + & - & - & - & - & + & + & + & + & + & + & - & - & - & - & + \\
 + & + & - & - & - & - & - & - & + & + & + & + & + & + & - & - \\
 + & - & + & - & - & - & + & + & - & - & + & + & + & - & + & - \\
 + & + & + & - & - & + & - & - & - & - & + & - & - & + & + & + \\
 + & - & - & + & - & + & - & + & - & + & - & + & - & + & + & - \\
 + & + & - & + & - & - & + & - & - & + & - & - & + & - & + & + \\
 + & - & + & + & - & - & - & + & + & - & - & - & + & + & - & + \\
 + & + & + & + & - & + & + & - & + & - & - & + & - & - & - & - \\
 + & - & - & - & + & + & + & - & + & - & - & - & + & + & + & - \\
 + & + & - & - & + & - & - & + & + & - & - & + & - & - & + & + \\
 + & - & + & - & + & - & + & - & - & + & - & + & - & + & - & + \\
 + & + & + & - & + & + & - & + & - & + & - & - & + & - & - & - \\
 + & - & - & + & + & + & - & - & - & - & + & + & + & - & - & + \\
 + & + & - & + & + & - & + & + & - & - & + & - & - & + & - & - \\
 + & - & + & + & + & - & - & - & + & + & + & - & - & - & + & - \\
 + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & +
 \end{bmatrix}^T \times \begin{bmatrix} \text{resposta} \\ 0,1060 \\ 0,1159 \\ 0,0911 \\ 0,2099 \\ 0,1417 \\ 0,3586 \\ 0,1402 \\ 0,1712 \\ 0,2491 \\ 0,3591 \\ 0,1445 \\ 0,3305 \\ 0,2418 \\ 0,5498 \\ 0,2862 \\ 0,3875 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{efeito} \\ 0,2427 \\ 0,1352 \\ -0,0451 \\ 0,0839 \\ 0,1517 \\ -0,0260 \\ 0,0291 \\ 0,0411 \\ -0,0316 \\ -0,0177 \\ 0,0117 \\ -0,0722 \\ -0,0067 \\ -0,0007 \\ 0,0354 \\ 0,0015 \end{bmatrix}$$

Figura 6.7 – Matriz PF 2^4 e matriz resposta para o cálculo dos efeitos.

A tabela 6.4 mostra o valor de cada variável em cada nível (+ e -):

Tabela 6.4 - Valores dos níveis de cada variável

| Variáveis de preparo | Níveis | |
|-------------------------------------|-----------|-----------|
| | (-) | (+) |
| A – tempo de impregnação (min.) | 30 | 180 |
| B – pressão (Kgf/cm ²) | 140 | 250 |
| C – temperatura de impregnação (°C) | 50 | 65 |
| D - tratamento | sem DMAcr | com DMAcr |

A figura 6.7 traz o cálculo dos efeitos. Os efeitos das principais variáveis são mostrados na tabela 6.5. Os efeitos de interação também podem ser obtidos do cálculo mostrado na fig. 6.7, no entanto como o fatorial tem muitos termos de interação, neste trabalho será explorado apenas o efeito das variáveis principais.

Tabela 6.5 - Efeitos principais das variáveis para os filmes azuis (tingimento SC).

| Variável | Efeito |
|--------------------------------|---------|
| Média | 0,2427 |
| A – tempo de impregnação | 0,1352 |
| B – pressão | -0,0451 |
| C – temperatura de impregnação | 0,0839 |
| D - tratamento | 0,1517 |

Para os filmes azuis, a variável de tratamento (D) é a que apresenta o maior efeito na absorção seguida pela variável tempo de impregnação (A), e temperatura de impregnação (C), a variável pressão (B) mostra um pequeno efeito sob a impregnação, o sinal (-) indica que em nível superior tem efeito contrário na absorção, portanto esta variável deve ser usada em nível inferior, ou seja sob pressão de 140Kgf/cm². Portanto, o preparo da amostra 14 é novamente sugerido como o indicado para obter maior absorção de corante no filme.

Filme vermelho

A figura 6.8 mostra os picos de absorção de filmes de PET, preparados nas condições da tabela 5.3 e impregnados com o corante vermelho em CO₂ supercrítico.

A partir dos valores do sinal no pico de absorção máxima do corante foi montada a figura 6.9 para os filmes vermelhos, a partir da figura é possível ter uma boa noção da influência das variáveis no preparo dos filmes^[4].

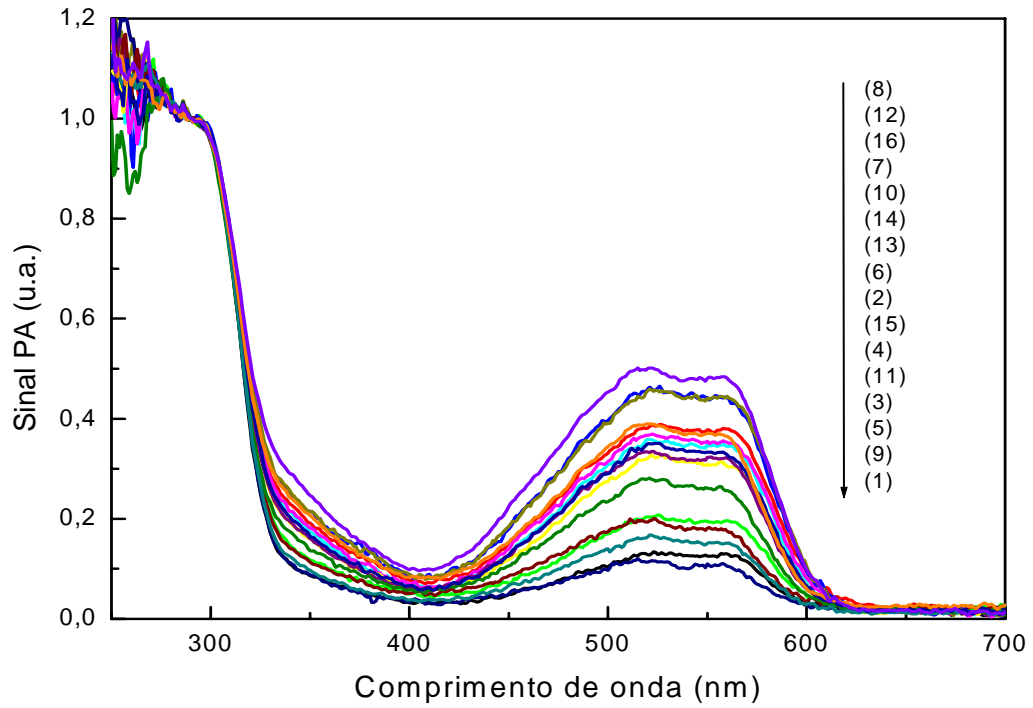


Figura 6.8 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados em CO_2 SC com corante vermelho (DR60).

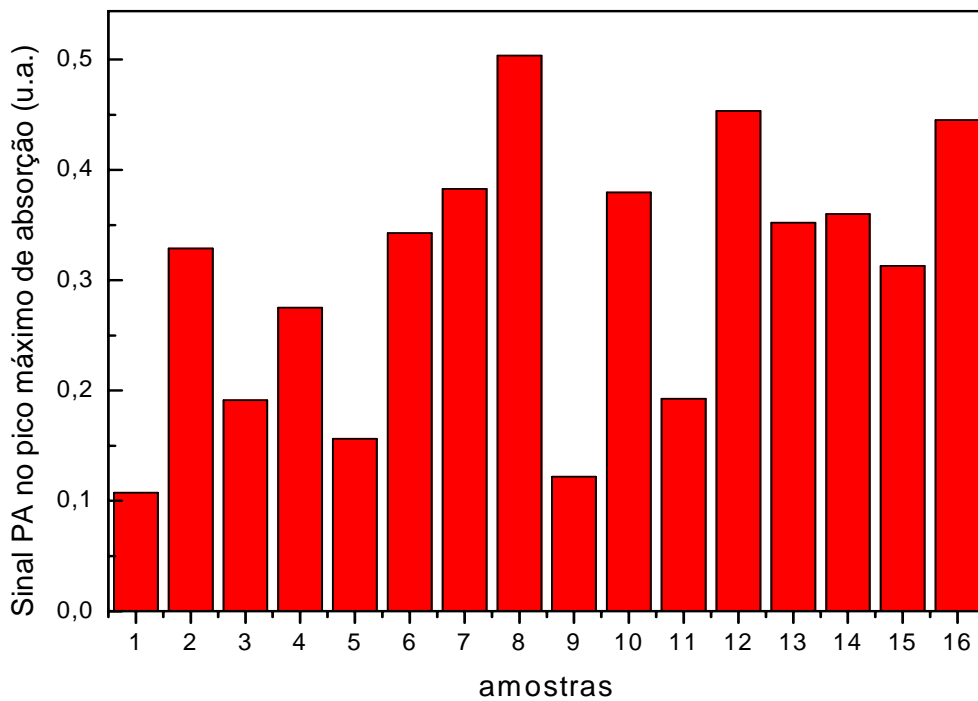


Figura 6.9 - Intensidade do sinal PA no pico Máximo de absorção (520 nm) dos filmes vermelhos impregnados no SC.

O fator tempo (A) apresenta grande efeito sob a absorção, se comparadas as amostras como foi feito para o filme azul observa-se que com as demais variáveis fixas e analisando apenas o fator tempo de impregnação, todas as amostras impregnadas no nível (+) desta variável tiveram maior absorção do que outra amostra nas mesmas condições impregnada no nível (-) desta variável (amostras 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8, 9 e 10, 11 e 12, 13 e 14, 15 e 16).

O fator temperatura (C) também é bastante importante, principalmente para aumentar a absorção das amostras não tratadas, como pode ser observado na figura 6.9 onde o conjunto formado pelas amostras 5,6,7 e 8, impregnadas em nível superior de temperatura (65°C), tiveram maior absorção de corante do que as respectivas amostras 1, 2, 3 e 4, impregnadas em nível menor de temperatura (50°C).

Para os filmes impregnados com o corante vermelho o fator pressão (B) quando utilizado em nível superior se mostrou mais adequado. Quando os filmes foram impregnados no nível (+) desta variável, a maioria obteve maior absorção do que o respectivo filme impregnado em nível (-) desta variável, como se pode comparar entre os filmes 1 e 3, 5 e 7, 6 e 8, 9 e 11, 10 e 12 e ainda 14 e 16.

Para estes filmes o fator (D), tratamento, parece indicar um aumento na absorção quando utilizado em nível (+), é o que se observa comparando 1 e 9, 2 e 10, 3 e 11, 4 e 12, 5 e 13, 6 e 14. No entanto quando se compara 7 e 15 e também 8 e 16, este aumento não se verifica, indicando portanto que as demais variáveis provavelmente têm maior influência na absorção. Por isso se faz necessário a utilização de um modelo estatístico, de maior precisão quantitativa, como o cálculo dos efeitos pelo PF.

Para análise do PF para estes filmes também foi montada a matriz PF e calculado os efeitos das variáveis, como mostra a figura 6.10.

$$\begin{bmatrix}
 \text{média} & A & B & C & D & AB & AC & AD & BC & BD & CD & ABC & ABD & ACD & BCD & ABCD \\
 + & - & - & - & - & + & + & + & + & + & + & - & - & - & - & + \\
 + & + & - & - & - & - & - & - & + & + & + & + & + & + & - & - \\
 + & - & + & - & - & - & + & + & - & - & + & + & + & - & + & - \\
 + & + & + & - & - & + & - & - & - & - & + & - & - & + & + & + \\
 + & - & - & + & - & + & - & + & - & + & - & + & - & + & + & - \\
 + & + & - & + & - & - & + & - & - & + & - & - & + & - & + & + \\
 + & - & + & + & - & - & - & + & + & - & - & - & + & + & - & + \\
 + & + & + & + & - & + & + & - & + & - & - & + & - & - & - & - \\
 + & - & - & - & + & + & + & - & + & - & - & - & + & + & + & - \\
 + & + & - & - & + & - & - & + & + & - & - & + & - & - & + & + \\
 + & - & + & - & + & - & + & - & - & + & - & + & - & + & - & + \\
 + & + & + & - & + & + & - & + & - & + & - & - & + & - & - & - \\
 + & - & - & + & + & + & - & - & - & - & + & + & + & - & - & + \\
 + & + & - & + & + & - & + & + & - & - & + & - & - & + & - & - \\
 + & - & + & + & + & - & - & - & + & + & + & - & - & - & + & - \\
 + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & + & +
 \end{bmatrix}^T \times \begin{bmatrix} \text{resposta} \\ 0,1072 \\ 0,3289 \\ 0,1912 \\ 0,2750 \\ 0,1563 \\ 0,3426 \\ 0,3828 \\ 0,5037 \\ 0,1218 \\ 0,3795 \\ 0,1924 \\ 0,4534 \\ 0,3520 \\ 0,3600 \\ 0,3131 \\ 0,4452 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{efeito} \\ 0,3066 \\ 0,1589 \\ 0,0761 \\ 0,1008 \\ 0,0412 \\ -0,0095 \\ -0,0471 \\ 0,0058 \\ 0,0324 \\ -0,0284 \\ -0,0200 \\ 0,0242 \\ 0,0413 \\ -0,0475 \\ -0,0570 \\ 0,0060 \end{bmatrix}$$

Figura 6.10 - Matriz PF 2⁴ e matriz resposta para o cálculo dos efeitos.

A tabela 6.4 traz o valor de cada nível de todas as variáveis de preparo. Os efeitos principais de preparo para o filme impregnado com o corante vermelho no SC estão descritos na tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Efeitos principais das variáveis para os filmes vermelhos (tingimento SC).

| Variável | Efeito |
|--------------------------------|--------|
| Média | 0,3066 |
| A – tempo de impregnação | 0,1589 |
| B – pressão | 0,0761 |
| C – temperatura de impregnação | 0,1008 |
| D - tratamento | 0,0412 |

Pela tabela 6.6 é possível analisar a influência de cada variável no aumento da absorção. O fator (A), tempo de impregnação, é o que apresenta maior efeito sobre a absorção, isto explica o fato observado de que todas as amostras impregnadas em nível (+) desta variável absorvem mais corante do que outra em nível (-) desta mesma variável. O fator (C), temperatura, também tem expressiva contribuição na absorção, onde praticamente todas as amostras impregnadas em nível (+) absorveram mais corantes. O fator (B), pressão, tem menor influência na absorção, no entanto em nível superior contribui para aumentá-la. Enquanto que o fator (D), tratamento tem pequena influência na absorção e apesar do fatorial indicar o nível (+) como mais adequado, se for levado em conta a interação entre as variáveis pode-se perceber que para tempos longos e temperaturas altas este fator praticamente não apresenta influências, como é o caso da amostra 8, que obteve maior absorção de corante preparada em nível (-) da variável (D), sugerindo este preparo como o mais adequado.

Fibra azul

A maior parte das amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas em forma de filmes, isto porque o filme de PET é bem mais prático para controlar a espessura, e a quantidade de material que está se colocando na célula fotoacústica quando se realizam as medidas. No entanto, o maior interesse neste trabalho é encontrar os melhores parâmetros no preparo de PET na forma de fibra sintética para ser utilizada na indústria têxtil.^[4]

Os espectros de absorção das fibras de PET, preparadas seguindo o PF mostrado na tabela 5.3, são apresentados na figura 6.11:

A figura 6.12 mostra a intensidade do sinal PA no pico máximo de absorção para cada uma das fibras: Através da fig. 6.12 é possível perceber que o efeito da variável (D) tratamento tem notável influência na absorção do corante pela fibra, uma vez que as intensidades dos picos de absorção das amostras 9 a 16 são visivelmente mais intensas quando comparados com a respectiva amostra do conjunto de 1 a 8, que não foram tratadas, ou seja, comparando 1 com 9, 2 com 10, 3 com 11, 4 com 12, 5 com 13, 6 com 14, 7 com 15 e 8 com 16.

A variável (A) tempo, também é importante, quando utilizada em nível superior (180 minutos) apresenta maior ganho na absorção, é o que se conclui comparando 1 com 2, 3 com 4, 5 com 6, 7 com 8, 9 com 10, 11 com 12, 13 com 14 e 15 com 16.

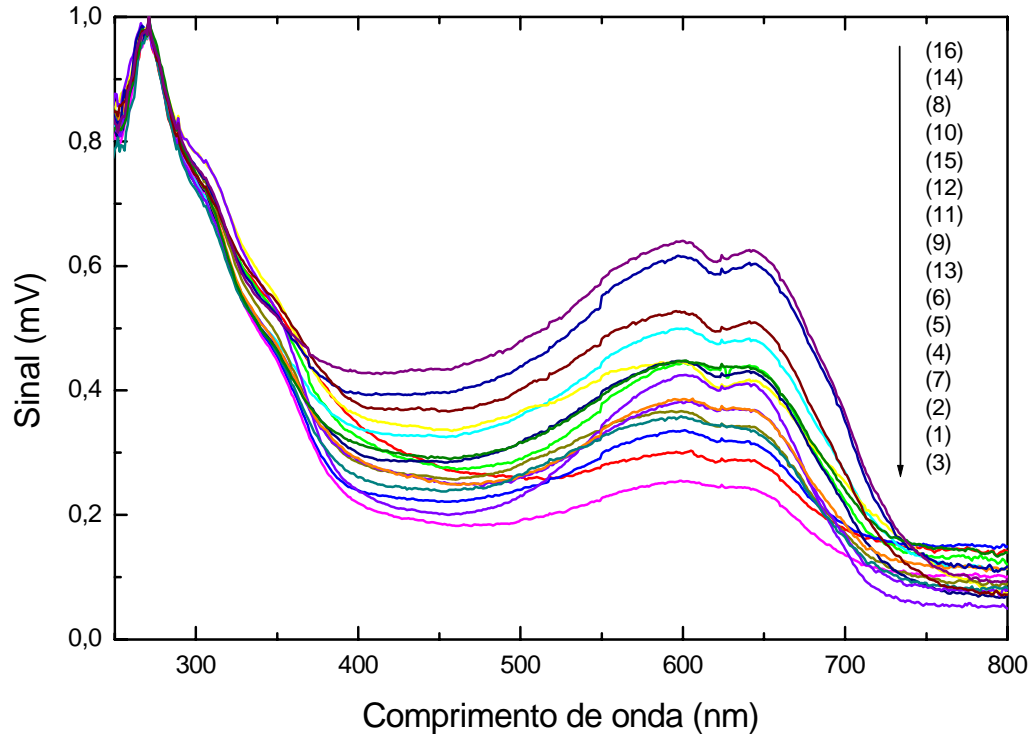


Figura 6.11 - Espectro de absorção das fibras de PET impregnadas em CO_2 SC com corante azul (DB79).

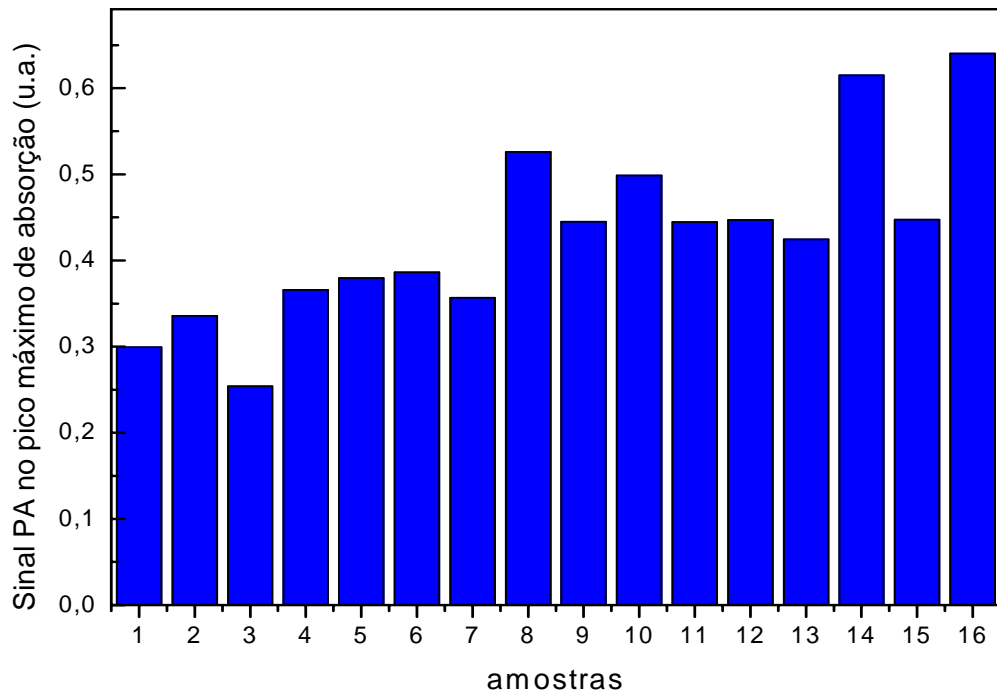


Figura 6.12 - Intensidade do sinal PA no pico máximo de absorção (600 nm) das fibras azuis impregnadas no SC.

Analisando o efeito da variável (C), temperatura, comparando as amostras 1 com 5, 2 com 6, 3 com 7, 4 com 8, 10 com 14 e 12 com 16, observa-se que a absorção aumenta para os filmes que foram impregnados em nível superior desta variável.

A variável (B) pressão apresenta um aumento na absorção quando utilizado no nível (+) para as amostras 4, 8, 15 e 16 quando comparadas com as respectivas 2, 6, 13 e 14. Mas, apresenta ainda, um aumento na absorção quando utilizada em nível (-), como se pode observar comparando 1 e 3, 5 e 7, 9 e 11 e ainda 10 e 12. Logo, para esta variável, é difícil apenas pela intensidade de absorção na figura 6.12 definir qual o melhor nível para ser utilizada, fazendo-se necessário o uso do PF.

A matriz para o cálculo dos efeitos está representada na figura 6.13:

| média | A | B | C | D | AB | AC | AD | BC | BD | CD | ABC | ABD | ACD | BCD | ABCD | resposta | efeito |
|-------|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|------|----------|---------|
| + | - | - | - | - | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - | + | 0,2991 | 0,4291 |
| + | + | - | - | - | - | - | - | + | + | + | + | + | + | - | - | 0,3356 | 0,0955 |
| + | - | + | - | - | - | + | + | - | - | + | + | + | - | + | - | 0,2538 | 0,0123 |
| + | + | + | - | - | + | - | - | - | - | + | - | - | + | + | + | 0,3659 | 0,0857 |
| + | - | - | + | - | + | - | + | - | + | - | + | - | + | + | - | 0,3795 | 0,1324 |
| + | + | - | + | - | - | + | - | - | + | - | - | + | - | + | + | 0,3863 | 0,0237 |
| + | - | + | + | - | - | - | + | + | - | - | - | + | + | - | + | 0,3568 | 0,0444 |
| + | + | + | + | - | + | + | - | + | - | - | + | - | - | - | - | 0,5259 | 0,0144 |
| + | - | - | - | + | + | + | - | + | - | - | - | + | + | + | - | 0,4449 | 0,0290 |
| + | + | - | - | + | - | - | + | + | - | - | + | - | - | + | + | 0,4986 | -0,0132 |
| + | - | + | - | + | - | + | - | - | + | - | + | - | + | - | + | 0,4447 | -0,0128 |
| + | + | + | - | + | + | - | + | - | + | - | - | + | - | - | - | 0,4471 | 0,0176 |
| + | - | - | + | + | + | - | - | - | - | + | + | + | - | - | + | 0,4244 | -0,0358 |
| + | + | - | + | + | - | + | + | - | - | + | - | - | + | - | - | 0,6149 | 0,0375 |
| + | - | + | + | + | - | - | - | + | + | + | - | - | - | + | - | 0,4473 | -0,0040 |
| + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | 0,6404 | -0,0041 |

Figura 6.13 – Matriz PF 2⁴ ematriz resposta para o cálculo dos efeitos.

Do cálculo em 6.13 é possível encontrar o efeito das variáveis. A tabela 6.7 mostra o efeito das variáveis principais.

Tabela 6.7 - Efeitos principais das variáveis para as fibras azuis (tingimento SC).

| Variável | Efeito |
|--------------------------------|---------------|
| Média | 0,4291 |
| A – tempo de impregnação | 0,0955 |
| B – pressão | 0,0123 |
| C – temperatura de impregnação | 0,0857 |
| D - tratamento | 0,1324 |

É possível observar pelo cálculo do PF que a variável tratamento tem grande influência na absorção, isto explica porque todas as amostras preparadas no nível (+) apresentam maior absorção do que a respectiva amostra preparada em nível (-) desta variável.

Para a variável tempo, também todas as fibras preparadas em nível (+) da variável apresentaram maior absorção. Para a variável temperatura, apenas as fibras 9 e 13 não apresentaram maior absorção para o nível superior de temperatura, indicando uma menor influência desta variável quando comparada com as anteriores, como indica a tabela 6.7.

A variável pressão tem efeito muito pequeno na absorção, isto explica porque pela fig. 6.12 ficou difícil fazer uma estimativa. No entanto, analisando o cálculo de PF pode ser concluído que o nível (+) aumenta (ainda que pouco) a absorção de corante, indicando, portanto, a fibra 16 como a mais impregnada, entretanto o preparo da fibra 14 preparada em nível (-) desta variável também apresenta grande absorção podendo ser indicado como preparo mais adequado para fibra impregnadas em SC.

Santos et al^[5] utilizou as fibras de PET preparadas nas condições do fatorial apresentado na tabela 5.1 e analisou como resposta à razão entre a massa de corante absorvido pela fibra e a massa da fibra e encontrou que para as amostras não tratadas a variável temperatura tem maior efeito na absorção seguida pelas variáveis pressão e tempo de impregnação. Para as amostras tratadas a variável tempo de impregnação mostrou maior efeito na absorção seguida pelas variáveis pressão e temperatura, o autor observou também que as amostras tratadas incorporam 3,8 vezes mais corante do que as não tratadas.

Separando as fibras em dois conjuntos, oito amostras tratadas e oito não tratadas e utilizando o cálculo dos efeitos tendo como resposta o sinal fotoacústico, é encontrada para as amostras não tratadas a mesma variável temperatura como a mais influente na absorção, seguida respectivamente pelas variáveis tempo de impregnação e pressão. Para as amostras tratadas a variável tempo de impregnação tem maior influência e em menor escala as variáveis temperatura e em nível inferior a pressão. As amostras tratadas tiveram um ganho na absorção de 26,5% em relação as que não passaram pelo tratamento.

Para comparar a eficiência da impregnação em CO_2 SC com o banho convencional foi feito sob mesma condição o espectro de absorção de filmes de PET impregnados pelos dois processos para amostras preparadas com os mesmos tempos e temperaturas tanto de tratamento quanto de impregnação. A figura 6.14 mostra três curvas para filmes de PET impregnados com o corante Samaron, onde podemos observar que os filmes impregnados em CO_2 SC tiveram maior absorção de corante do que o filme impregnado no banho convencional. Portanto, podemos evidenciar além das vantagens ambientais já citadas, uma maior incorporação de corante para amostras impregnadas em CO_2 SC quando comparadas ao banho convencional.

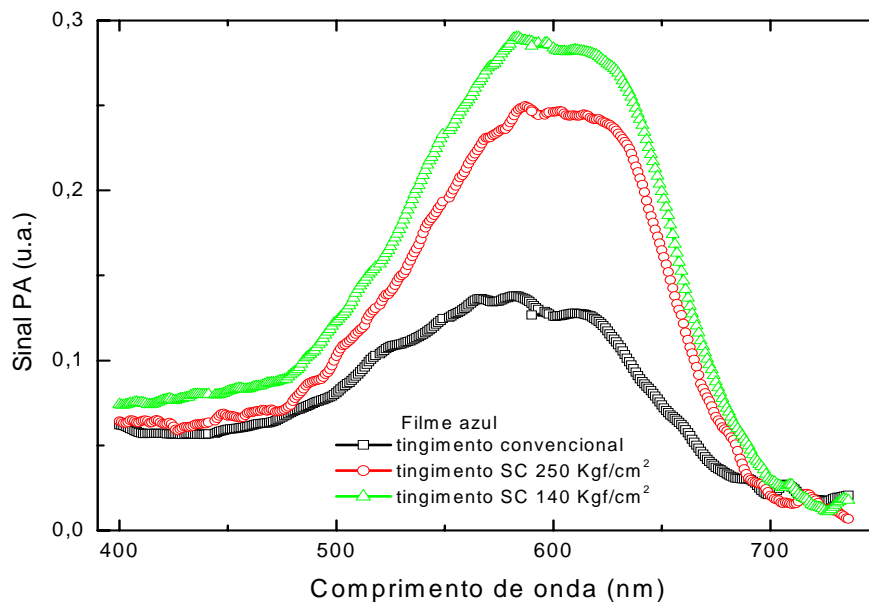


Figura 6.14 - Espectro de absorção de filmes tratados (15 min., 90°C) e impregnados (30 min., 65°C) com corante azul.

Nos filmes é possível controlar o volume e a quantidade de massa que se coloca na célula PA, uma vez o filme tem uma espessura homogênea, na fibra é mais difícil controlar estas variáveis. No entanto, filme e fibra apresentam bandas em torno de 600 nm, fig. 6.15, que são atribuídas ao corante.

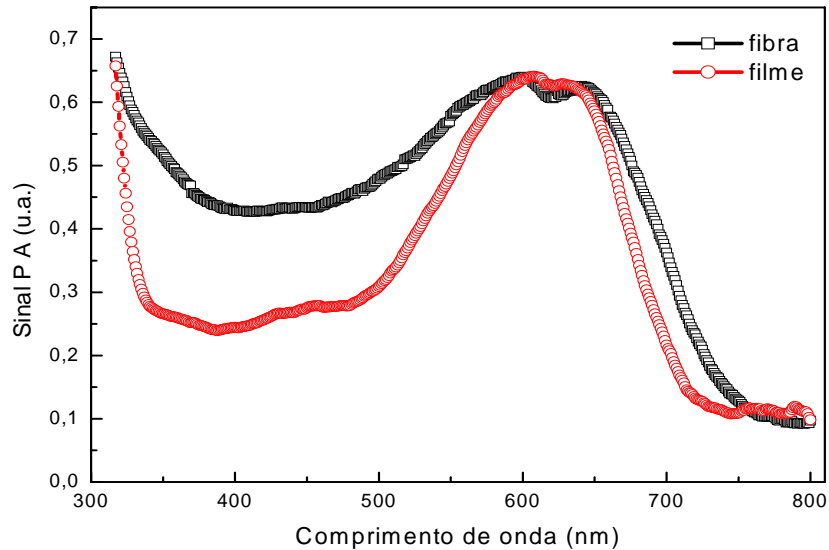


Figura 6.15 - Espectro de absorção de filme e fibra tratados e impregnados nas mesmas condições.

Como foi utilizada a banda do corante para estudar a absorção, foi possível no próprio filme determinar as variáveis de preparo que produziram um filme (ou fibra) mais impregnado.

6.2) Perfil de profundidade

6.2.1) Modelo teórico para amostra de duas camadas

Sinal Fotoacústico

A figura 6.16 mostra a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz para alguns filmes de PET impregnados no banho convencional com o

corante azul. Foi utilizado o laser de HeNe que emite em 632 nm, bem próximo da banda de absorção do corante. Esse conjunto de curvas experimentais mostra que f_s (frequência para um mínimo no sinal) é maior quando a espessura impregnada da amostra aumenta, uma vez que estamos considerando as amostras que ficaram mais tempo na impregnação tenham uma camada impregnada mais espessa. Isto está de acordo com as curvas teóricas que observamos na figura 3.6 onde f_s aumenta para amostras mais impregnadas.^[6]

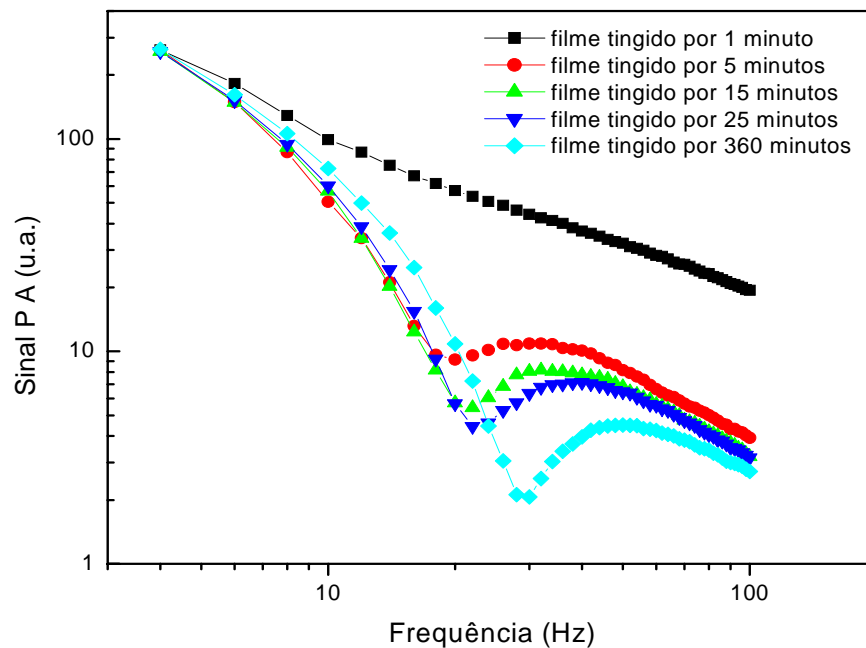


Figura 6.16 - Filmes tratados por 15 minutos a 85°C e impregnados em uma face a 85°C .

No filme impregnado por 1 minuto f_s não está bem definida, isto porque o tempo de 1 minuto não é suficiente para impregnar a amostra em quantidades detectáveis pela varredura. Nas demais amostras o mínimo vai ficando cada vez mais acentuado indicando um aumento em β_2 , como esperado, já que a amostra ficou mais tempo na impregnação e, portanto mais impregnada.

A figura 6.17 mostra ajustes de dados experimentais para as amostras impregnada por 5, 15, 25, e 360 minutos, pela curva da equação teórica (3.15) apresentada no modelo.

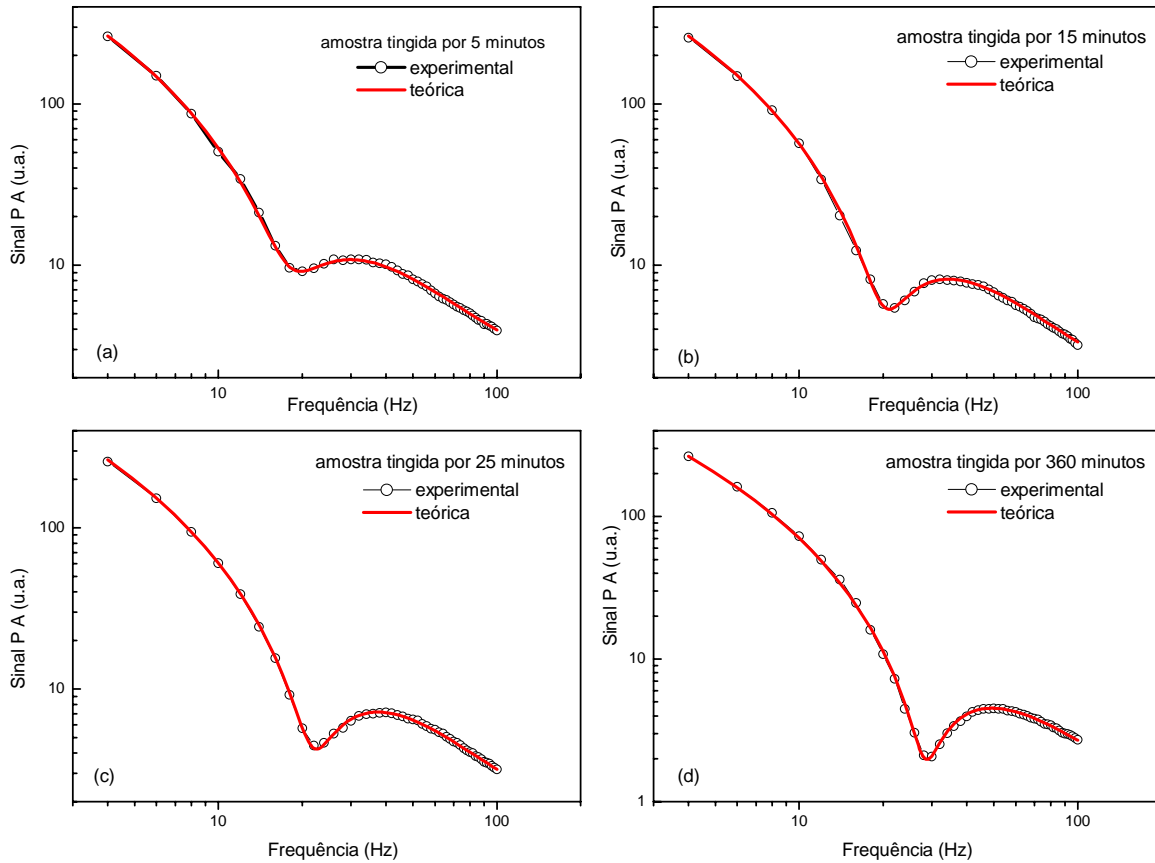


Figura 6.17 - Ajuste das curvas experimentais do sinal PA com a equação (3.15), tratadas por 15 minutos a 85°C e impregnadas a 85°C .

Os parâmetros da curva teórica foram escolhidos de modo a apresentar o melhor ajuste da curva experimental e o valor encontrado para a difusividade térmica referente a camada não impregnada (PET base), concorda com valores encontrados na literatura para este tipo de material [2], [3], [4]. Para a face impregnada a difusividade aumenta um pouco dependendo da concentração de corante e do tempo de impregnação [5]. O coeficiente de absorção óptica ajustado para a camada não impregnada (transparente) não varia muito entre as amostras e para a camada impregnada esse valor variou com o tempo de impregnação conforme podemos observar pela tabela 6.8 que mostra os dados dos ajustes de cada curva.

Tabela 6.8 -Valores ajustados na curva teórica eq. (3.15).

| Tempo de impregnação da amostra | curva | $\alpha_1 \times 10^{-3}$ cm ² /s ±0.05 | $\alpha_2 \times 10^{-3}$ cm ² /s ±0.07 | β_1 cm ⁻¹ ±0.8 | β_2 cm ⁻¹ ±20 | l_1 cm ±0.001 | l_2 cm ±0.001 |
|---------------------------------------|-------|--|--|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 min. | a | 0,90 | 1,30 | 8,2 | 180 | 0,013 | 0,007 |
| 15 min. | b | 0,95 | 1,30 | 8,4 | 290 | 0,013 | 0,007 |
| 25 min. | c | 0,99 | 1,40 | 9,0 | 395 | 0,013 | 0,007 |
| 360 min. | d | 1,00 | 1,40 | 9,1 | 450 | 0,012 | 0,008 |

Fase do sinal fotoacústico

A figura 6.18 mostra a dependência da fase do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz para as amostras da figura 6.16. Esse conjunto de curvas experimentais mostra que f_F (frequência de mínimo na fase) aumenta para amostras que ficaram mais tempo no banho de impregnação, se considerarmos que as amostras que ficaram mais tempo na impregnação tenham uma camada impregnada mais espessa, a figura está de acordo com as curvas teóricas que observamos na figura 3.19 onde f_F aumenta para amostras mais impregnadas.

No filme impregnado por 1 minuto f_F não está bem definida pela mesma razão discutida para a varredura do sinal. Nas demais amostras o mínimo vai ficando cada vez mais acentuado indicando um aumento em β_2 , como esperado de acordo com a fig. 3.18, já que a amostra ficou mais tempo na impregnação e portanto mais impregnada.

A figura 6.19 mostra ajuste de dados de curvas experimentais, de amostras tratadas e impregnada numa face. O ajuste foi feito utilizando a eq. (3.16) apresentada no modelo. Os valores para as variáveis que melhor ajustaram a curva estão na tabela 6.9.

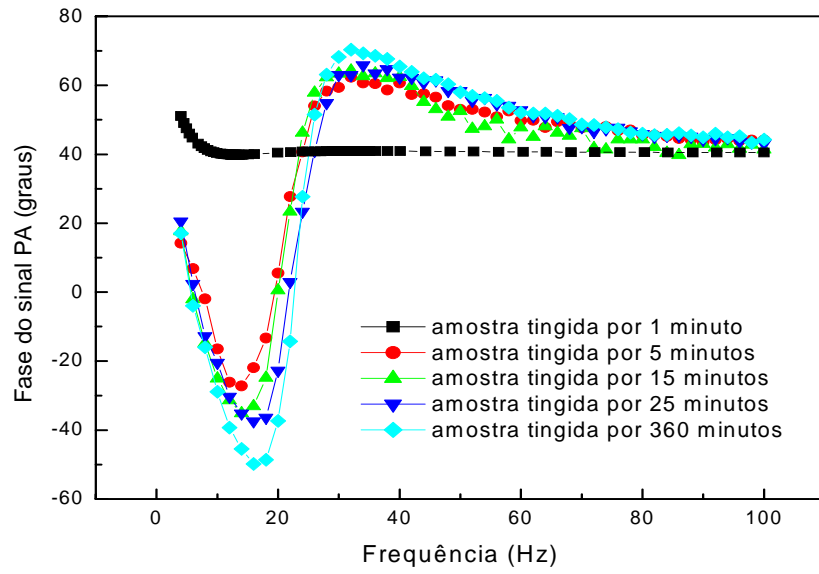


Figura 6.18 - Filmes tratados por 15 minutos a 85^oC e impregnados em uma face a 85^oC.

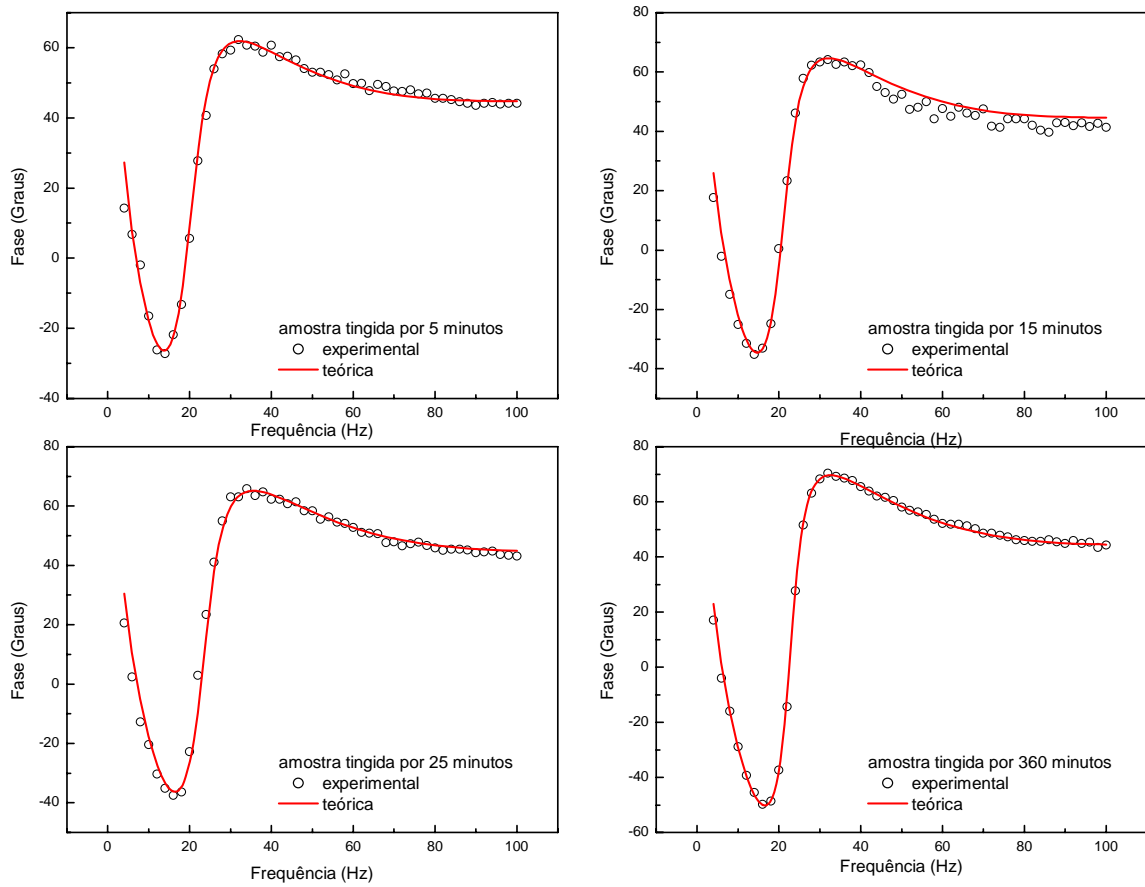


Figura 6.19 - Ajuste das curvas experimentais da fase do sinal PA com a eq. (3.16).

Tabela 6.9 - Valores ajustados na curva teórica eq. (3.16).

| Tempo de impregnação da amostra | curva | $\alpha_1 \times 10^{-3}$ | $\alpha_2 \times 10^{-3}$ | β_1 | β_2 | l_1 | l_2 |
|---------------------------------------|-------|---------------------------|---------------------------|------------------|------------------|-------------|-------------|
| | | cm ² /s | cm ² /s | cm ⁻¹ | cm ⁻¹ | cm | cm |
| | | ± 0.05 | ± 0.06 | ± 0.8 | ± 20 | ± 0.001 | ± 0.001 |
| 5 min. | a | 1,00 | 1,30 | 8,0 | 200 | 0,013 | 0,007 |
| 15 min. | b | 1,00 | 1,30 | 8,5 | 280 | 0,013 | 0,007 |
| 25 min. | c | 1,10 | 1,40 | 9,1 | 350 | 0,013 | 0,007 |
| 360 min. | d | 1,10 | 1,40 | 9,1 | 500 | 0,013 | 0,007 |

Os valores encontrados para os parâmetros (α_1 , α_2 , β_1 , β_2 , l_1 , l_2) no ajuste da fase estão bem próximos estão de acordo com valores encontrados no ajuste do sinal. Estes valores concordam com valores encontrados na literatura para este tipo de material [6], [7]. Isto garante uma boa aproximação do modelo.

6.2.2) Processo convencional

Para estudar o perfil de profundidade na incorporação de corante pela amostra, foram preparados 21 filmes de PET de 100 μ m, todos impregnados em apenas uma face sendo estas amostras divididas em três conjuntos de sete amostras impregnadas nos tempos de 5, 10, 20, 30, 60, 120 e 180 minutos, como descritas na tabela 5.4. No primeiro conjunto as amostras foram tratadas nas duas faces antes da impregnação, o segundo conjunto é para amostras tratadas em apenas uma das faces e o terceiro conjunto foi para amostras não tratadas, apenas impregnadas.

Foi feito então uma varredura de frequência nestas amostras. Primeiramente o filme foi colocado na célula fotoacústica com o lado impregnado para cima e o que se observou pela

fig. 6.20 é que o sinal PA diminui com o aumento da frequência de modulação da luz, no entanto como a face impregnada está sendo iluminada, para todas as frequências há contribuição do corante no sinal.

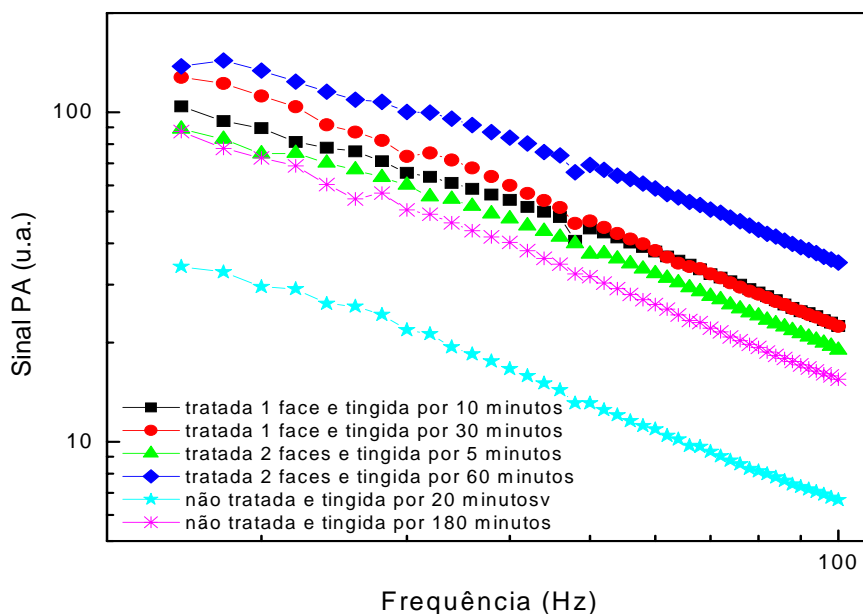


Figura 6.20 - Dependência do sinal PA com a frequência de modulação.

Quando o filme é colocado na célula com a face impregnada para baixo, isto é a luz incide pela face não impregnada, se observa pelas figuras 6.21, 6.22 e 6.23 que o sinal decresce com uma certa dependência até uma frequência característica para o mínimo do sinal (f_s) e depois o sinal aumenta ligeiramente e volta a decrescer com outra dependência em relação à frequência de modulação.

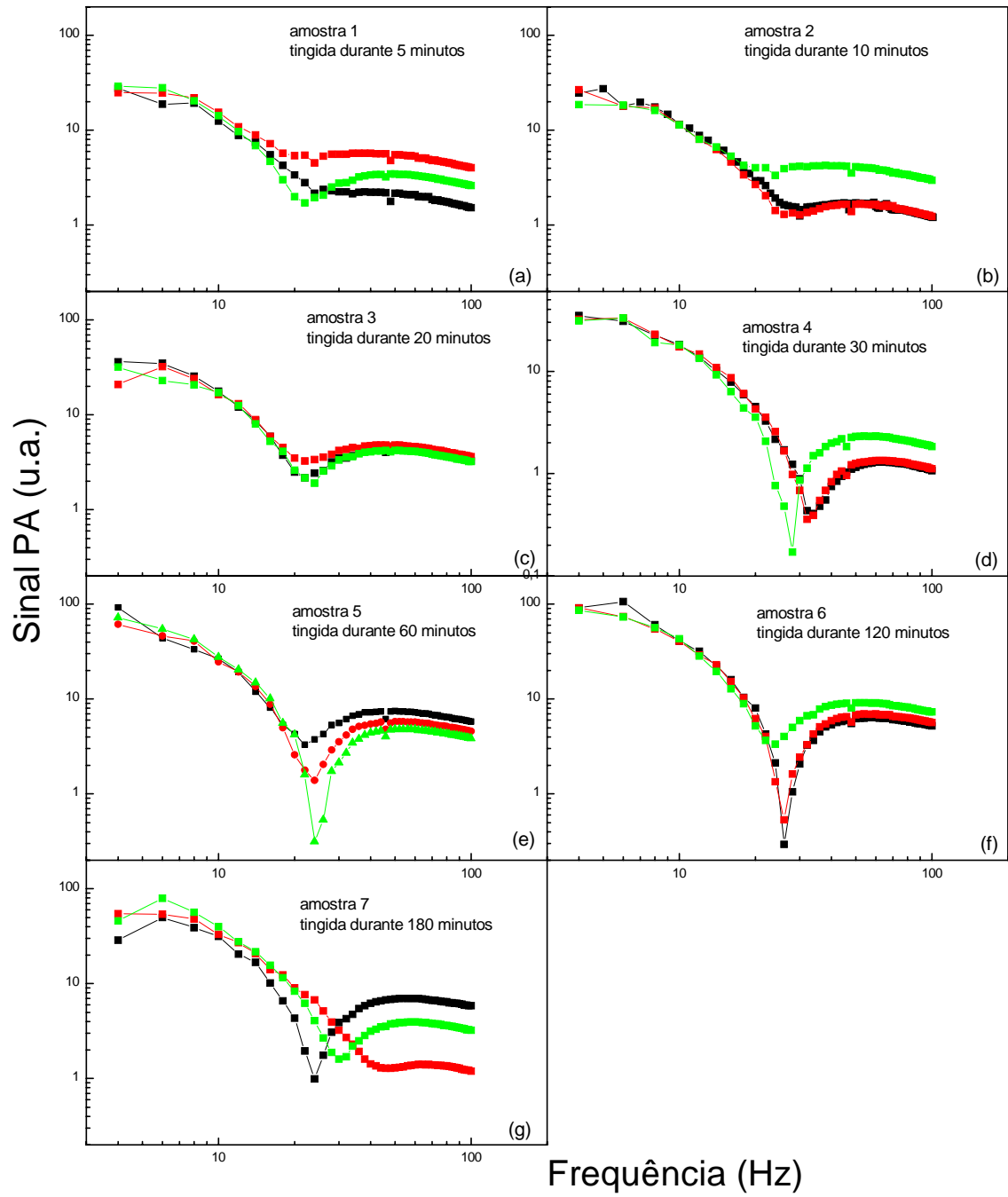


Figura 6.21- Filmes de PET não tratados e impregnados em uma face.

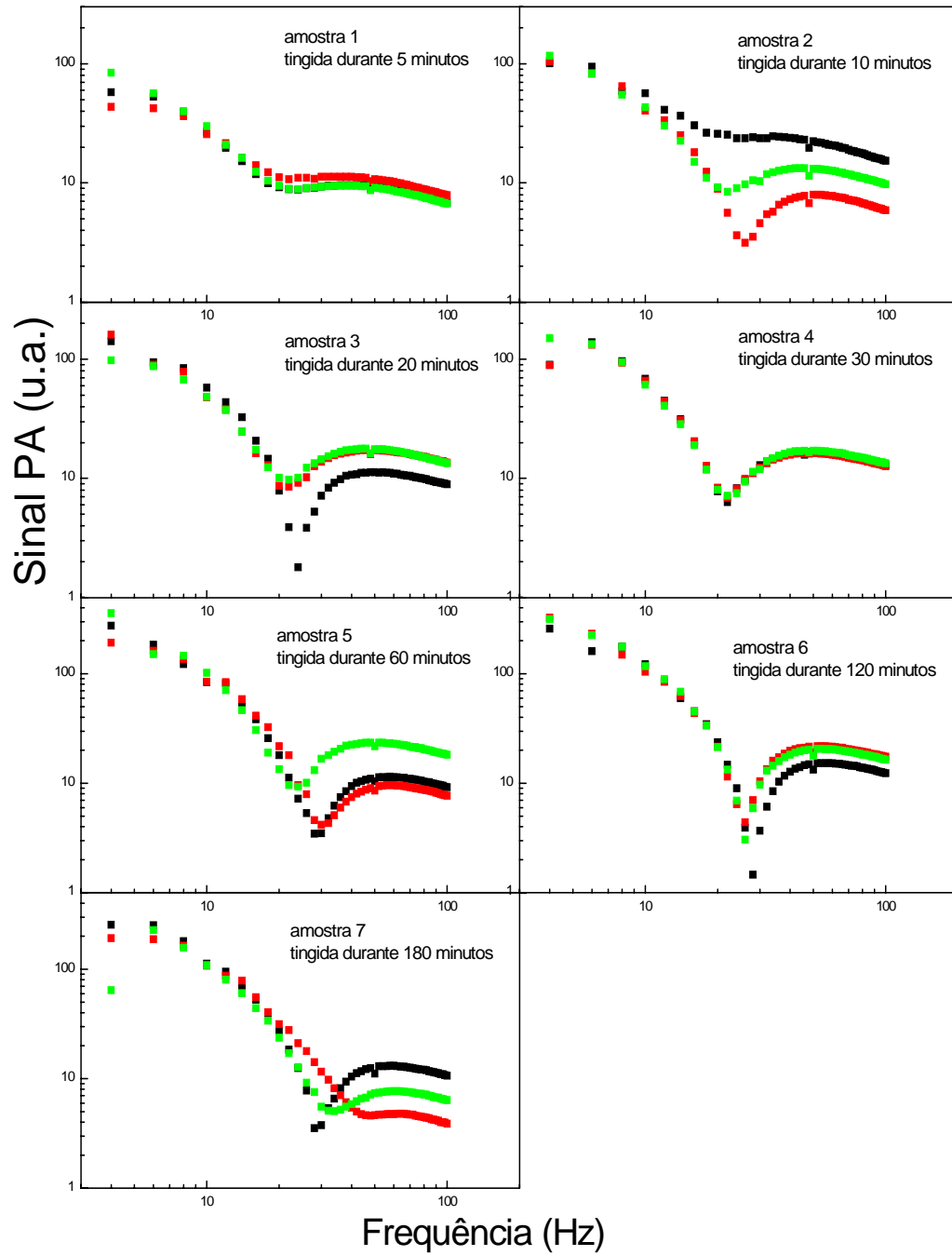


Figura 6.22 - Filmes de PET tratados e impregnados em uma face.

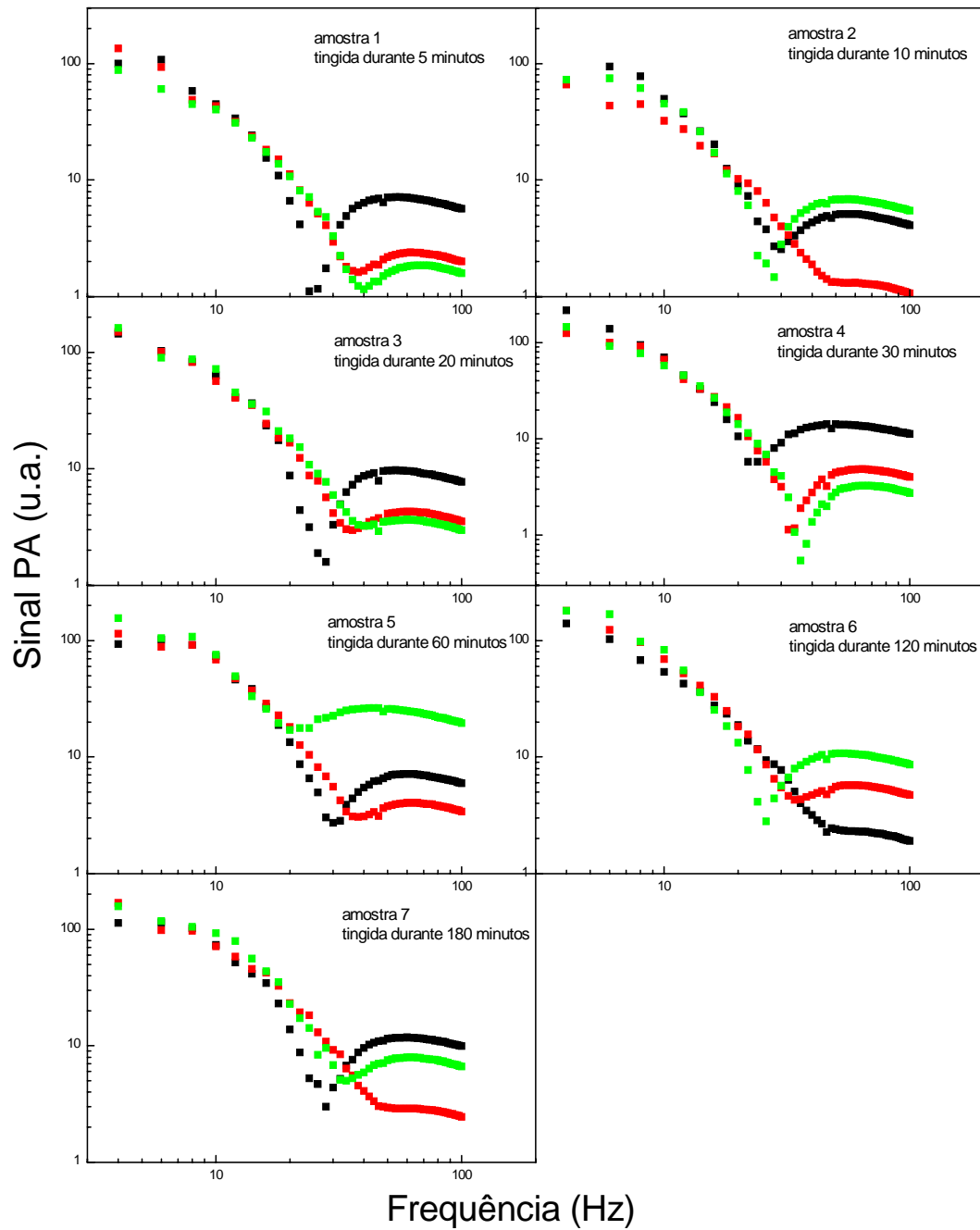


Figura 6.23 - Filmes de PET tratados em duas faces e impregnados em uma face.

Como a variação (aumento) da frequência de modulação indica que o sinal PA está sendo gerado em camadas cada vez mais superficiais, pode se deduzir que o sinal passa de um meio com determinadas propriedades ópticas e térmicas (camada impregnada) para outro meio com propriedades ópticas e térmicas diferentes (camada sem corante).

As figuras 6.21, 6.22, e 6.23 mostram sete gráficos cada uma, cada gráfico corresponde a varreduras de frequência numa mesma amostra em três posições diferentes. Observa-se, por exemplo, pela figura 6.21 (e), que numa mesma amostra a penetração do corante não é homogênea, ou seja, ele não penetra igualmente por toda extensão da amostra, portanto pode-se notar f_s diferentes num mesmo filme. Uma outra observação é que existe uma tendência a saturação do sinal, ou seja, o sinal fica praticamente constante para frequências maiores que 60 Hz. Como é conhecida a difusividade do PET tratado e do PET não tratado, pode ser usada a equação que relaciona a espessura impregnada com a frequência de modulação da luz:

$$l = L - \mu_s \quad \text{onde} \quad \mu_s = (\alpha/\pi f)^{1/2}$$

Sendo que L é a espessura total da amostra, l é a espessura impregnada, μ_s é a espessura da amostra onde está sendo gerado o sinal PA e α é a difusividade térmica do material, para os filmes tratados utilizou-se $0,00130 \text{ cm}^2/\text{s}$ e para os filmes não tratados $0,00102 \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[8]. Se $f=f_s$ calcula-se a espessura que foi impregnada pelo corante.

Fazendo o gráfico da espessura impregnada (calculada) versus tempo de impregnação, obtém-se a fig. 6.24, em que é possível notar que as amostras tiveram uma camada em torno de $60 \mu\text{m}$ impregnada. O aumento no tempo de impregnação parece não influenciar muito na profundidade até onde o corante atinge o filme, tanto para as amostras impregnadas em menos tempo (10 e 20 min) quanto para as amostras impregnadas por tempos longos (120 e 180 min), a espessura impregnada não varia muito.

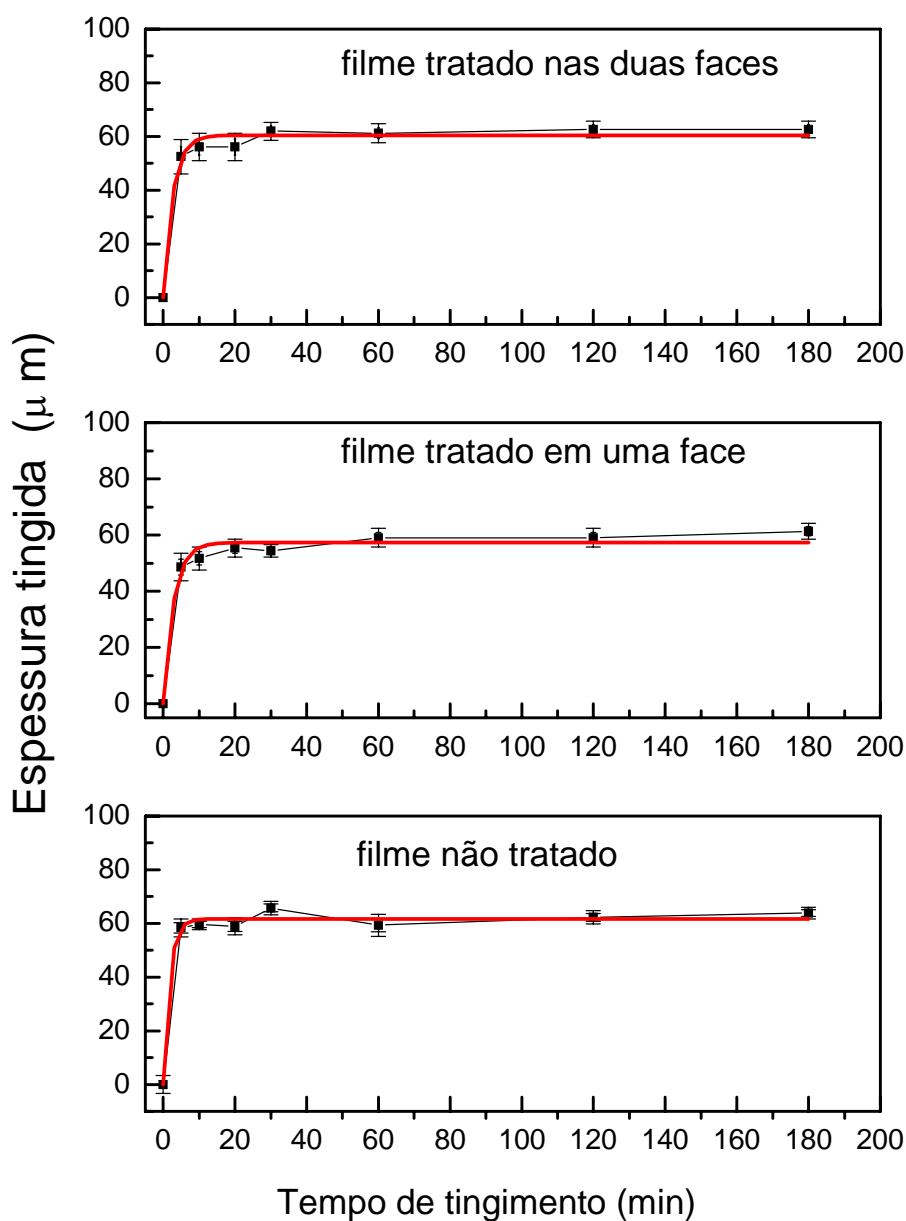


Figura 6.24 - Espessura impregnada dos filmes impregnados em uma face.

A figura 6.25 apresenta as curvas da intensidade do sinal PA no pico de absorção, em função do tempo de impregnação para os 3 conjuntos de amostras (os filmes foram iluminados na face impregnada). Verifica-se que para as amostras não tratadas o sinal é bem menos intenso, mostrando que a quantidade de corante no volume da camada impregnada é menor do que para os filmes tratados.

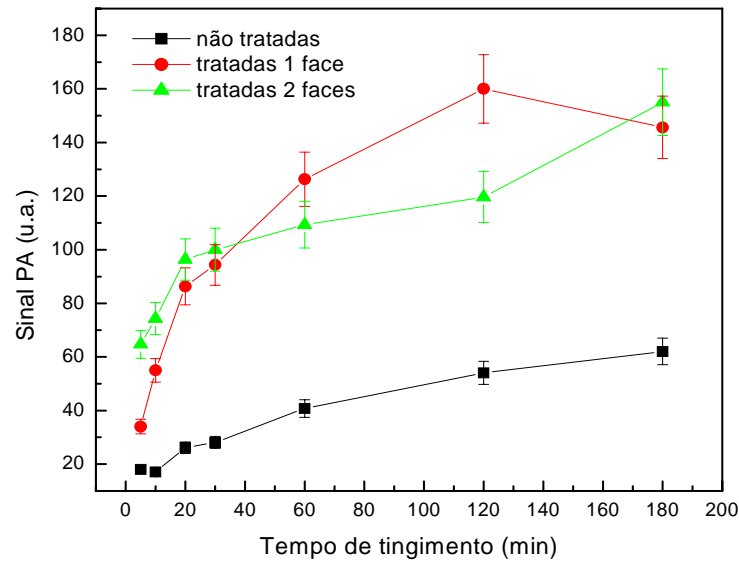


Figura 6.25 - Sinal máximo no pico de absorção de cada amostra.

Apesar de a espessura impregnada ser da mesma ordem das amostras tratadas, o sinal para as não tratadas é menor, isto permite deduzir que o corante conseguiu penetrar cerca de $60\mu\text{m}$ no PET, mas não conseguiu uma maior saturação de corante no volume impregnado. Enquanto que nos filmes tratados, mesmo tendo a mesma espessura de impregnação que os filmes não tratados, essas amostras incorporaram uma quantidade bem maior de corante no volume da camada impregnada. Logo, como o sinal PA depende diretamente da quantidade de absorvedor na amostra, é possível concluir que a amostra tratada tem maior densidade de corante na camada impregnada. Por outro lado, o tratamento parece favorecer a impregnação mais superficialmente e até um certo limite de profundidade, que parece estar dentro de $60\mu\text{m}$. Esta evidência é verificada tanto para as amostras tratadas quanto as não tratadas que tiveram praticamente a mesma espessura impregnada.

6.2.3) Processo SC

As figuras 6.26 e 6.27 mostram a dependência do sinal PA pela frequência de modulação da luz que incide na amostra, para filmes preparados nas condições da tabela 5.5,

para os filmes impregnados com o corante azul, fig. 6.26, e para filmes impregnados com o corante vermelho, fig. 6.27. Pode-se observar que o sinal decresce com o aumento da frequência, no entanto há um mínimo mais pronunciado em uma determinada frequência f_S , este mínimo indica que o sinal PA que estava sendo gerado em uma camada da amostra passa a ser gerado em outra camada com diferentes propriedades da primeira.

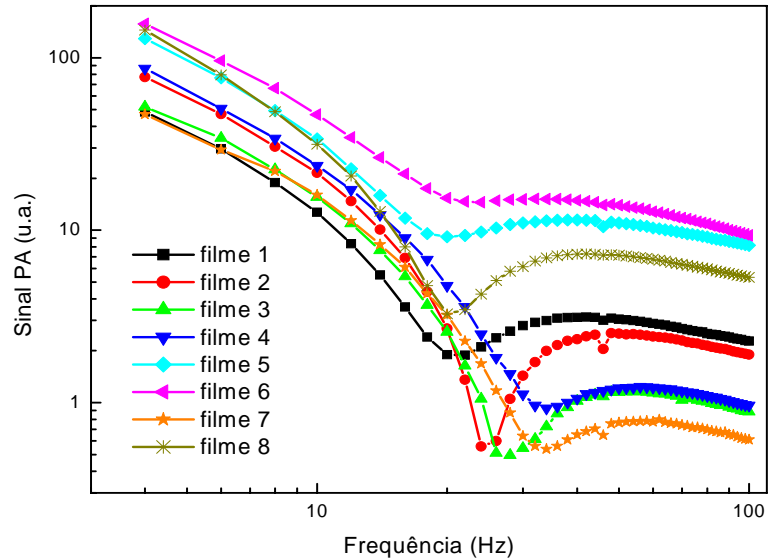


Figura 6.26 - Dependência com a frequência de modulação para o filme azul impregnado em uma face na impregnação SC.

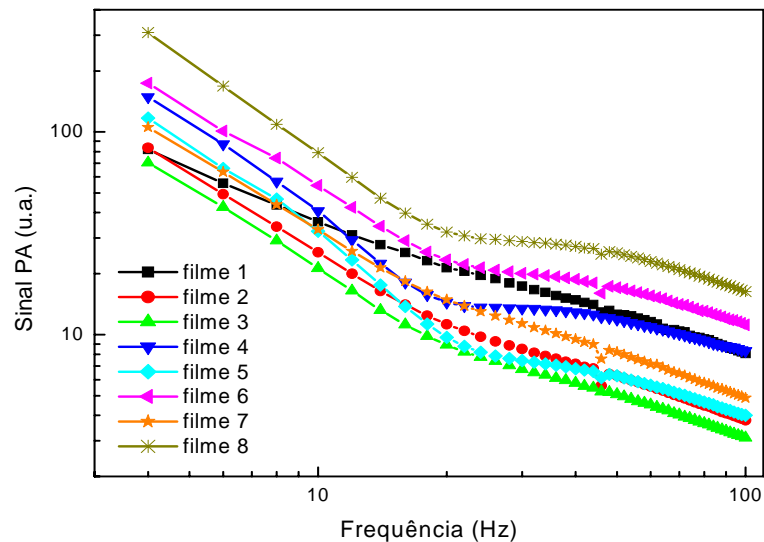


Figura 6.27 - Dependência com a frequência de modulação para o filme vermelho impregnado em uma face na impregnação SC.

Os corantes utilizados neste trabalho têm diferentes solubilidades no CO_2 como mostra A. S. Ozcan^[9], para o DR60 (Dianix) a solubilidade é maior no CO_2 do que o DB79 (Samaron). Essa diferença na solubilidade possivelmente poderá explicar as diferenças por exemplo nas curvas de dependência de frequência (fig. 6.26 e 6.27) onde o corante Dianix que é mais solúvel no CO_2 apresenta uma curva com larga região de mínimo indicando que a penetração do corante vai diminuindo suavemente conforme penetra na amostra. Para o corante Samaron se observa uma frequência característica mais pronunciada, indicando que o sinal passa da camada impregnada para a não impregnada sem passar por uma interface onde a impregnação diminui gradativamente até chegar na face não impregnada. Isto indica possivelmente que devido a maior afinidade do DB79 com o PET ele penetra no material saturando até onde o modificador conseguiu atingir com o pré-tratamento.

Com o valor de f_s e da difusividade térmica do material é possível calcular a espessura da amostra que foi impregnada usando a expressão (2.12). Nas figuras 6.28 e 6.29 é mostrada a espessura impregnada pelo corante com relação ao tempo que a amostra foi impregnada, considerando um valor de $1,3 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ para a difusividade térmica^[10].

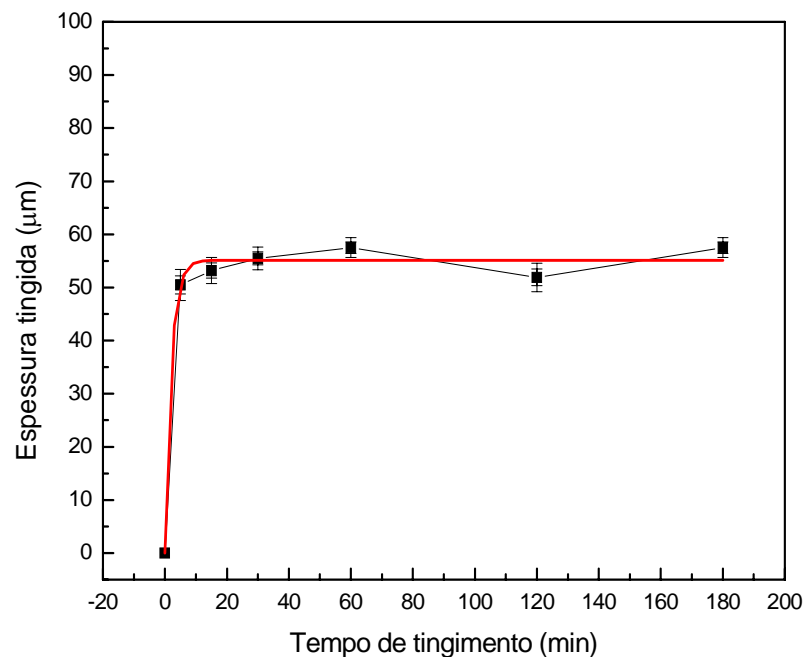


Figura 6.28 - Espessura impregnada dos filmes azuis impregnados em uma face.

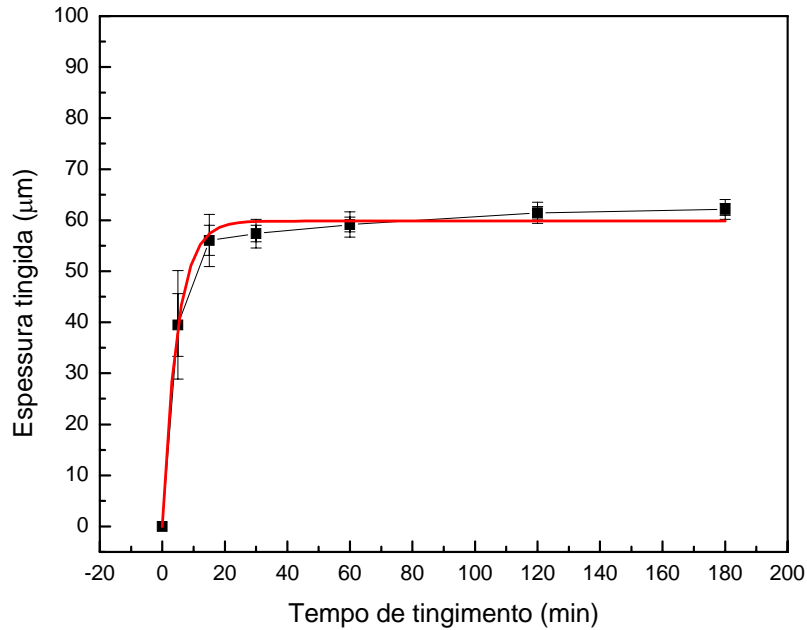


Figura 6.29 - Espessura impregnada dos filmes vermelhos impregnados em uma face.

Os filmes impregnados no CO_2 SC também apresentam uma saturação na espessura impregnada próximo de $60\mu\text{m}$, mostrando que mesmo para este tipo de impregnação não há maiores ganhos na profundidade de penetração, mesmo o filme absorvendo mais corante do que pelo processo convencional como foi visto na fig. 6.14 o corante não consegue atingir uma maior profundidade, apenas vai aumentando sua concentração no volume impregnado.

6.3) Difusividade térmica

6.3.1) Técnica dos dois feixes (T2F)

Para as amostras, descrita na tabela 5.3 impregnadas em CO_2 SC, fez-se uma varredura de frequência para o sinal (e fase) com iluminação traseira e dianteira. A figura 6.30 mostra a dependência da fase com a frequência de modulação para uma destas amostras.

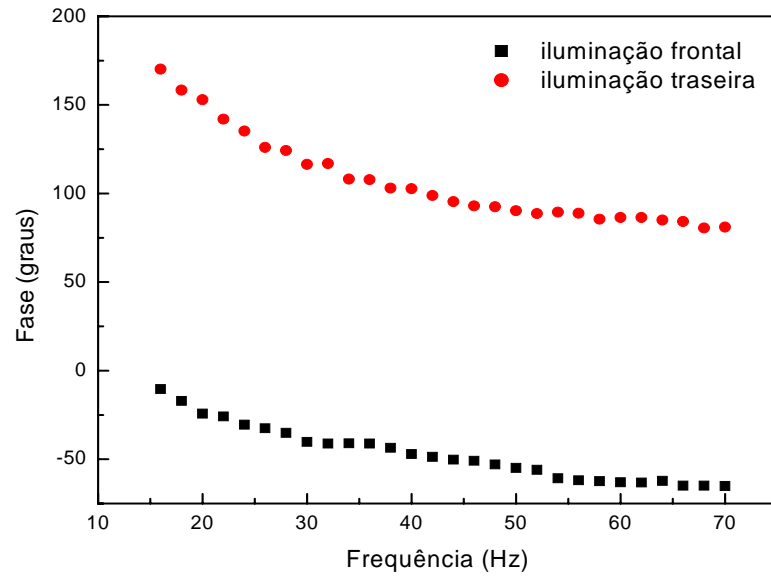


Figura 6.30 - Fase do sinal para amostra iluminada nas diferentes faces.

Utilizando um valor da diferença de fase $\Delta\phi$ (diferença entre as fases dos sinais dianteiro e traseiro) Fig. 6.31, para uma determinada frequência e substituindo esses valores na eq. (2.22) encontra-se o valor de $z = la_s$, e então conhecendo a espessura da amostra (l_s), determina-se a_s e a partir daí substitui-se esse valor na eq. (2.23) e obtém-se o valor da difusividade térmica.

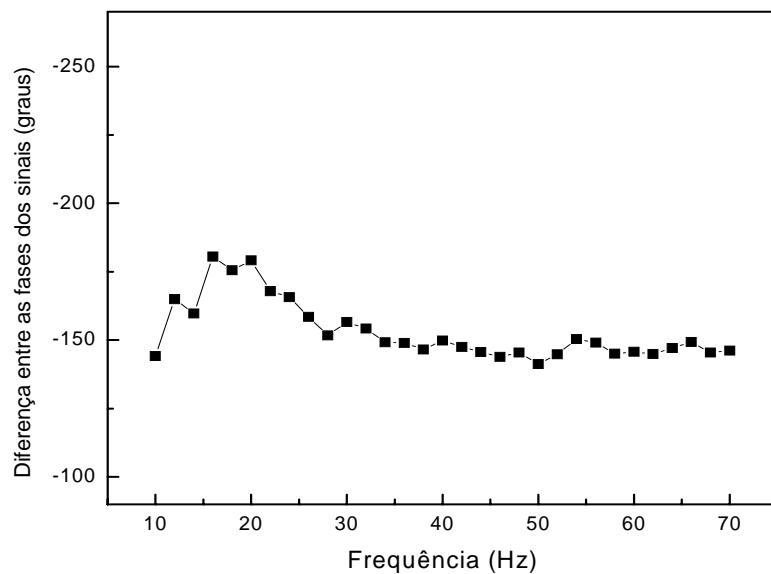


Figura 6.31 - Diferença entre as fase dos sinais dianteiro e traseiro

Na tabela 6.10 são mostrados os valores médios dos resultados experimentais da difusividade térmica medidos pelo método dos dois feixes.

Tabela 6.10 - Valores das difusividades térmicas dos filmes de PET impregnados com corante azul na impregnação SC.

| Amostra | Difusividade Térmica $\times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ |
|---------|---|
| 1 | $1,63 \pm 0,14$ |
| 2 | $1,74 \pm 0,12$ |
| 3 | $1,46 \pm 0,14$ |
| 4 | $1,73 \pm 0,15$ |
| 5 | $1,61 \pm 0,17$ |
| 6 | $1,80 \pm 0,18$ |
| 7 | $1,53 \pm 0,21$ |
| 8 | $1,46 \pm 0,11$ |
| 9 | $1,71 \pm 0,09$ |
| 10 | $1,40 \pm 0,16$ |
| 11 | $1,51 \pm 0,09$ |
| 12 | $1,77 \pm 0,09$ |
| 13 | $1,47 \pm 0,11$ |
| 14 | $1,56 \pm 0,09$ |
| 15 | $1,59 \pm 0,10$ |
| 16 | $1,78 \pm 0,14$ |

Pelos valores da tabela 6.10 é possível observar que o valor da difusividade térmica para estes filmes é maior do que para o PET base, e depende dos parâmetros de preparo do filme^[7], e também se pode notar que a difusividade térmica dos filmes impregnados em CO₂ SC aumenta em relação a difusividade térmica do filme base.^[8]

Aplicando o PF para estas 16 amostras e utilizando como resposta a difusividade térmica, foram encontrados os seguintes valores para as variáveis:

Tabela 6.11 - Efeitos principais das variáveis para os filmes azuis (tingimento SC).

| Variável | Efeito |
|--------------------------------|---------------|
| Média | 1,609 |
| A – tempo de impregnação | 0,091 |
| B – pressão | -0,011 |
| C – temperatura de impregnação | -0,018 |
| D - tratamento | -0,021 |

Segundo o método do PF, os efeitos obtidos para as variáveis A, B, C e D são bem pequenos dificultando a determinação das contribuições destas variáveis no processo de impregnação, no entanto estes efeitos, ainda que pequenos, serão utilizados para definir as variáveis mais apropriadas no preparo.

Com base nestes efeitos é possível observar que a variável de maior contribuição para o aumento da difusividade térmica no filme é o tempo de impregnação, aumentando o tempo, aumenta a absorção e também a difusividade térmica. Este efeito está associado tanto à incorporação do corante quanto aos efeitos do CO₂ SC que tende a induzir um aumento do grau de cristalinidade. No entanto, seria necessário encontrar um tempo adequado para ter uma boa impregnação do filme (ou fibra) sem enrijecê-lo demais para que não prejudique a qualidade final do tecido.

As variáveis de preparo devem ser combinadas de maneira que se obtenha o maior índice de absorção pelo filme (ou fibra), mas que não o torne muito cristalino.

A variável tratamento tem grande influência na absorção, no entanto, para aumentar a difusividade deveria ser utilizada em nível inferior. Logo o preparo em nível (+) desta variável contribui para aumentar a absorção de corante sem aumentar a difusividade térmica.

A variável temperatura deveria ser utilizada em nível inferior para aumentar a difusividade térmica, no entanto como o interesse no preparo é na verdade o contrário, utilizando esta variável em nível (+) a difusividade tende a diminuir^[11] (pois em temperaturas altas a amostra tende a ficar menos cristalina), com isto, a absorção que aumenta com o aumento da temperatura será otimizada no processo.

A variável pressão não apresenta grande influência na difusividade térmica, assim como para absorção. Portanto poderia ser utilizada em nível inferior para melhorar, ainda que pouco, a absorção sem comprometer substancialmente a cristalinidade do filme.

Fixando as variáveis temperatura e tratamento em nível superior (+), e pressão em nível inferior (-), o preparo das amostras 13 e 14 seriam os mais indicados. O que se pode perceber pela fig. 6.6 é que o ganho na absorção para amostra 14 preparada em nível (+) de tempo é bem maior comparado ao aumento da difusividade entre as duas amostras. Novamente, o preparo do filme 14 com o corante azul indica ser o mais apropriado.

Mesmo entendendo que a análise acima descrita não é muito suportada pelos parâmetros do modelo fatorial, pois os efeitos ficaram muito abaixo da média, pode-se concluir que o efeito muito baixo para as variáveis envolvidas na difusividade térmica faz com que este parâmetro não seja significativamente importante na análise. Ele não foi capaz de oferecer os efeitos conclusivos para se estabelecer as melhores variáveis do processo de impregnação. Mesmo em outras tentativas, usando um processo estatístico de dois espaços amostrais, combinando variáveis duas a duas, não foi possível demonstrar que havia diferenças significativas entre eles. O teste ANOVA mostrou que as variáveis da impregnação não são separáveis estatisticamente (para $p < 0.05$) pelo parâmetro difusividade térmica. Só podemos concluir que a difusividade térmica média ficou em $\alpha_{\text{médio}} \approx (1,61 \pm 0,13) 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

6.3.2) Sinal traseiro

As medidas de difusividade térmica, usando a célula aberta, foram feitas com o microfone Sennheiser cuja resposta em frequência não é linear até 20 Hz. Deste modo, precisamos encontrar a resposta do microfone pela dependência de frequência para normalizar o sinal PA medido com ele. Observando que esta normalização não foi feita nas medidas com a técnica T2F porque a função resposta do microfone é cancelada na diferença entre as fases do sinal.

Para obter a função resposta do microfone foi feita uma varredura de frequência de 4 a 100 Hz, utilizando um laser de HeNe de 20mW, que foi focalizado sobre uma lâmina de alumínio de 60 μ m, como esta mostrando a figura 6.32.

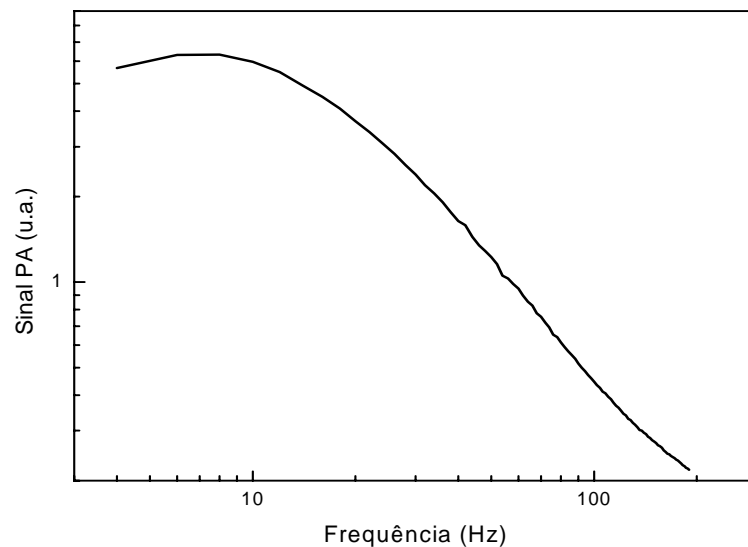


Figura 6.32 - Dependência em frequência do microfone Sennheiser KE4-211-2.

A difusividade térmica do alumínio é de 0.92 cm²/s e com essa espessura, ele deve permanecer termicamente fino até perto de 80KHz, e de acordo com a teoria, para uma amostra termicamente fina a amplitude do sinal PA decresce com $f^{-3/2}$ quando aumenta a frequência de modulação.

Então a resposta χ é obtida dividindo a curva experimental pela curva gerada com a função teórica (de dependência $f^{-1.5}$). Figura 6.33.

$$\chi = \frac{S_{aluminio}}{S_{teórico}}$$

A função χ é praticamente constante para frequências superiores a 70 KHz, o que mostra que o sistema não é mais influenciado pela resposta do microfone em relação a frequência de modulação da luz. Esta função será utilizada para corrigir as curvas experimentais da amostra na região onde a resposta do microfone não é constante com a frequência.

Foram utilizadas as varreduras de frequência de 4 a 100Hz para o sinal PA na configuração de iluminação traseira. A fig. 6.34 mostra uma curva típica para este tipo de medida.

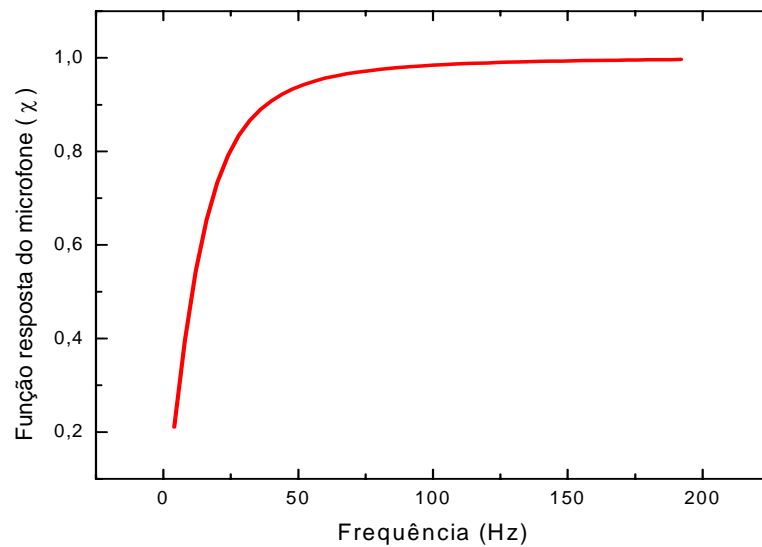


Figura 6.33 - Dependência da função resposta normalizada χ com a frequência.

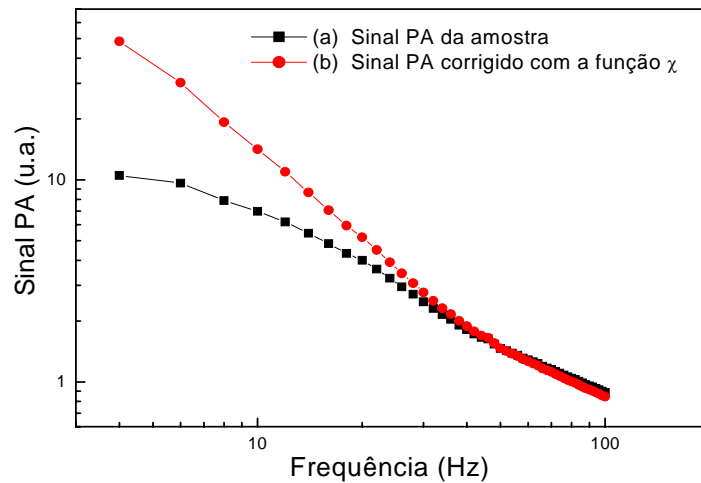


Figura 6.34 - Dependência com a frequência do filme de PET (a) curva não corrigida, (b) curva corrigida.

Sendo que a curva (b) foi corrigida com a função χ , ou seja, os valores da curva (a) foram divididos pela curva χ .

Da eq. 2.27 temos que $S = \frac{C}{f} e^{-b\sqrt{f}}$, aplicando \ln nesta equação encontramos:

$\ln(S.f) = C - b\sqrt{f}$, ou seja, se for feito o gráfico de $\ln(s.f)$ versus \sqrt{f} , fig. 6.35 é possível encontrar o valor do coeficiente angular que é o termo b da equação, e como

$b = \sqrt{\frac{\pi d^2}{\alpha_s}}$ conhecendo a espessura (l_s) da amostra é possível determinar α_s que é a

difusividade térmica da amostra.

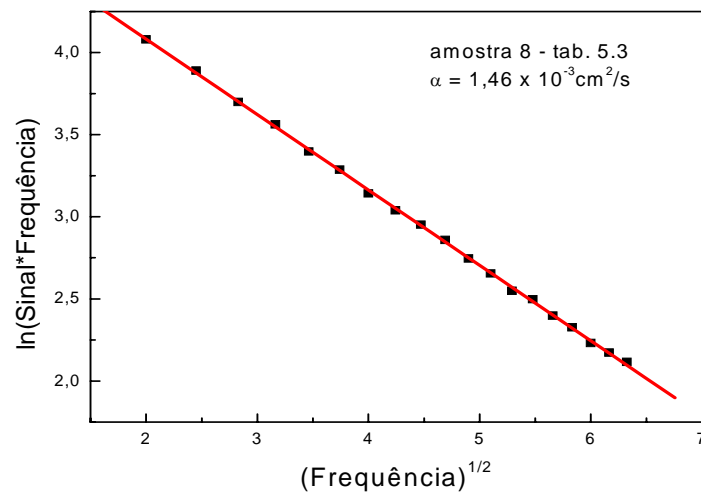


Figura 6.35 - Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz da frequência de modulação.

A Fig. 6.35 mostra o \log_n do sinal fotoacústico vezes a frequência em função da raiz quadrada da frequência de modulação para a amostra 8 da tabela 5.3. Este tipo de comportamento foi o mesmo para as outras amostras^[9]. Os valores encontrados para a difusividade térmica, utilizando a dependência do sinal traseiro, concordam com os valores encontrados na tabela 6.10, pois estão dentro da faixa de dispersão observada nesta tabela.

Referências

- [1] W L F Santos, M F Porto, E C Muniz, L Olenka, M L Baesso, A C Bento, A F Rubira, “*Poly (Ethylene Terephthalate) films modified with N, N-Dimethylacrylamide: incorporation of disperse dye*”; Journal of Applied Polymer Science, 77, 269-282 (2000).
- [2] A C Bento, D T Dias, L Olenka, A N Medina, M L Baesso, “*On the application of the photoacoustic methods for determination of thermo optical properties of polymers*”, Brazilian Journal of Physics, 32 (2B), 483-494 (2002).
- [3] L Olenka, E N da Silva, W L F dos Santos, A F Rubira, E C Muniz, A N Medina, M L Baesso, A C Bento, “*Photoacoustic spectroscopy for monitoring the dyeing process of poly(ethylene terephthalate)*”; Analyst, 127, 310-314 (2002).
- [4] L Olenka, E S Nogueira, AN Medina, M L Baesso, A C. Bento, E C Muniz, A F Rubira, “*Photoacoustic study of PET films and fibers dyed in supercritical CO₂ reactor*”; Review of scientific instruments, 74(1), 328-330 (2003).
- [5] W L F Santos, M F Porto, E C Muniz, N P Povh, A F Rubira, “*Incorporation of disperse dye in N,N-dimethylacrylamide modified Poly (Ethylene Terephthalate) fibers with supercritical CO₂*”; Journal of Supercritical Fluids, 19, 177-185 (2001).
- [6] L Olenka, A N Medina, M L Baesso, A C Bento, “*Monitoring the depth penetration of dyes in poly (ethylene terephthalate) films using a two-layer based photoacoustic model*”; Brazilian Journal of Physics, 32(2B), 516-522 (2002).
- [7] L Olenka, É N da Silva, W L F dos Santos, A F Rubira, E C Muniz , A N Medina, L P Cardoso, M L Baesso, L C M Miranda, A C Bento; “*Crystallinity changes evidence in modified and dyed poly (ethylene terephthalate) films monitored by photothermal method*”; Analytical Sciences, 17, 387-389 (2001).
- [8] S G Kazarian, N H Brantley, C A Eckert, “*Applications of vibrational spectroscopy to characterize poly(ethylene terephthalate) processed with supercritical CO₂*”; Vibrational Spectroscopy, 19, 277-283 (1999).
- [9] L Olenka, E N da Silva, W L F Santos, E C Muniz, A F Rubira, L P Cardoso, A N Medina, L C Miranda, M L Baesso, A C Bento, “*Evaluation of the thermophysical properties of modified and dyed poly (ethylene terephthalate) films*”; Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 2248-2254 (2001).

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

7.1) Conclusões e Perspectivas

A técnica fotoacústica se mostrou apta a estudar amostras de filmes e fibras de PET impregnados no processo convencional e também no vapor de CO₂ supercrítico. O que pode ser concluído, para amostras impregnadas no processo convencional é que quando são tratadas e impregnadas em temperaturas mais elevadas e são impregnadas por mais tempo absorvem melhor o corante, no entanto foi então verificada uma maior influência da temperatura de impregnação, para os filmes impregnados com o corante DB 79, em relação as demais variáveis. Numa primeira análise, se o fator custo da energia gasta no processo fosse observado, poderia ser sugerido que é mais adequado o preparo para a amostra 6, onde a amostra foi tratada em temperatura mais alta (85⁰C), por 15 min, depois impregnada por 30 min, a 85⁰C, apresentando considerável ganho no processo. Os parâmetros utilizados no processo modificam-se um pouco quando se utiliza outro tipo de corante e também quando se utiliza outro processo de impregnação, pois enquanto para as amostras de filmes impregnados com o corante Azul o mais indicado é a impregnação utilizando o vapor de CO₂ supercrítico em nível inferior, isto porque a afinidade do corante Azul é maior com o PET do que com o CO₂, enquanto o corante Vermelho tem mais afinidade com o CO₂, esta afinidade em diluir-se em CO₂ supercrítico auxilia na impregnação do filme, praticamente dispensando o pré-tratamento. Na fibra e no filme impregnados com o corante Azul, as variáveis de tratamento e de tempo são as de maior efeito. Na fibra a pressão apresenta pequena influência na absorção, mas auxilia melhor quando utilizada em nível superior. Utilizando o planejamento fatorial é possível estudar a influência de vários fatores que influenciam o processo de preparação

simultaneamente e obter com precisão valores quantitativos dos efeitos de cada variável na otimização do processo.

Baseados no modelo RG foi possível desenvolver um modelo teórico para o estudo de polímeros impregnados (sistema de duas camadas). Utilizando a expressão para o sinal e fase foi possível ajustar os dados experimentais do sinal e também da fase do sinal em função da frequência de modulação e ajustar parâmetros ópticos e térmicos, como difusividade térmica (α) e coeficiente de absorção óptica (β). Os parâmetros ópticos e térmicos encontrados no ajuste das curvas experimentais estão de acordo com valores encontrados na literatura para este tipo de material.

A análise do perfil de profundidade para as amostras impregnadas numa face permite calcular a espessura da camada que foi impregnada, e mostra que a impregnação não é homogênea em toda extensão da amostra. O aumento no tempo de impregnação para estas amostras parece contribuir apenas para o aumento de concentração de corante na camada impregnada, no entanto não aumenta a profundidade de penetração do corante, isto vale para os dois processos de impregnação; convencional e super crítico.

Utilizando a técnica da diferença de fase dos sinais dianteiro e traseiro foi possível medir a difusividade térmica dos filmes de PET impregnados no vapor de CO₂ SC. Entretanto, a difusividade sendo utilizada como resposta no método do planejamento fatorial, não foi capaz de estabelecer as melhores variáveis do processo de impregnação. Mesmo usando outro método estatístico como o teste ANOVA não foi possível demonstrar que havia diferenças significativas entre eles. Só podemos concluir que a difusividade térmica média ficou em $\alpha_{\text{médio}} \approx (1,61 \pm 0,13) 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Como perspectivas de continuidade deste trabalho podemos deixar o estudo da influência do processo de impregnação na estrutura do PET impregnado. Através de análise de raios-x pode-se identificar melhor os efeitos da interface entre as camadas de PET com e sem o corante. Também é possível investigar o perfil de penetração através de medidas da difusividade efetiva do sistema, como aquele de duas camadas, usando o método fotoacústico. Além disso, propriedades não investigadas aqui como a condutividade elétrica e alterações em processos de fluorescência ou luminescência que podem ser produzidos pelos orbitais moleculares excitados do corante, seriam valorosas no estudo da interação entre o PET e corante.

Apêndice A

Artigos

Artigos completos publicados em periódicos

OLENKA, L., NOGUEIRA, E. S., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F., MEDINA, A. N., BAESSO, M. L., BENTO, A. C.; Photoacoustic study of PET films and fibers dyed in supercritical CO₂ reactor. *Review of Scientific Instruments*, 74(1), 328-330 (2003).

OLENKA, L., MEDINA, A. N., BAESSO, M. L., BENTO, A. C., RUBIRA, A. F.; Monitoring the depth penetration of dyes in Poly (ethylene terephthalate) films using a two layer based photoacoustic model. *Brazilian Journal of Physics. Brasil*, v.32, n.2B, p.516 – 522 (2002).

BENTO, A. C., DIAS, D. T., OLENKA, L., MEDINA, A. N., BAESSO, M. L.; On the application of the photoacoustic methods for the determination of thermo-optical properties of polymers . *Brazilian Journal of Physics. Brasil* , v.32, n.2B, p.483-494 (2002).

OLENKA, L., DA SILVA, E. N., SANTOS, W. L. F., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C., MEDINA, A. N., BAESSO, M. L., BENTO, A. C.; Photoacoustic Spectroscopy for monitoring the dyeing process of Poly (ethylene terephthalate)-PET. *Analyst. Inglaterra*, v.127, n.2, p.310 – 314 (2002).

OLENKA, L., DA SILVA, E. N., SANTOS, W. L. F., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F., CARDOSO, L. P., MEDINA, A. N., MIRANDA, L. C. M., BAESSO, M. L., BENTO, A. C.; Evaluation of the thermophysical properties of modified and dyed poly(ethylene terephthalate) films. *Journal of Physics - D (Applied Physics). Inglaterra*, v.34, n.15, p.2248 – 2254 (2001).

OLENKA, L., DA SILVA, E. N., SANTOS, W. L. F., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C., MEDINA, A. N., CARDOSO, L. P., BAESSO, M. L., MIRANDA, L. C. M., BENTO, A.C.; Crystallinity changes evidence in modified and dyed Poly(ethylene terephthalate) films monitored by photothermal method. *Analytical Sciences. Japão*, v.17, n.si, p.s387 - s389 (2001).

SANTOS, W. L. F., PORTO, M. F., MUNIZ, E. C., OLENKA, L., BAESSO, M. L., BENTO, A. C., RUBIRA, A. F.; Poly(ethylene terephthalate) Films Modified with N,N-Dimethylacrylamide: Incorporation of Disperse Dye. *Journal of Applied Polymer Science. Estados Unidos*, v.77, n.2, p.269 – 282 (2000).