

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudos Espectroscópicos e Caracterização Térmica
de Materiais por Técnicas Fototérmicas

André Oliveira Guimarães

Orientador: Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva

UNICAMP

IFGW - GFRM

Campinas, São Paulo

Julho/2004

Mais importante que mostrar qualquer caminho é deixar que se escolha um próprio, fazer de valores os mais preciosos conselhos e não medir esforços para que o percurso seja concluído. Dedico este trabalho ao meu pai, por mostrar através de atitudes que a construção de um carácter é mais valiosa que a formação intelectual, à minha mãe, pela confiança sempre depositada, pela força quando cansaço, pelo colo quando fraqueza, e à minha irmã Renata, pelos carinhosos incentivos e uma amizade que transcende qualquer vínculo natural.

Agradecimentos

À minha querida Nádia por acompanhar de forma integral todo esse trabalho, pelo companheirismo único, por compartilhar euforias e frustrações com uma serenidade invejável e um carinho muito especial.

Ao Prof. Edson pela amizade e orientação, em seu mais amplo significado, ao Prof. Antônio pela boa vontade de sempre e pela ajuda constante, à Dinah pelo carinho, pelo incentivo, pela música. A essas pessoas que fazem do trabalho um prazer, cativam sempre o bem estar e a cordialidade, e fazem do grupo de pesquisa uma verdadeira família.

Ao Marson de Aquino, mestre na arte LabView, por abrir mão de uma Semana Santa em prol de um mestrando em apuros.

Ao Wendel pelo curso ultra intensivo de L^AT_EX e pela total disponibilidade, nos mais esdrúxulos horários.

Aos colegas do grupo pela sadia convivência, pelo aprendizado diário e pelos ociosos horários de café.

Ao amigo Gustavo pela eterna ajuda computacional e pela presença em bons e maus momentos.

Aos parentes do Quitó pelas criativas e inéditas piadinhas a respeito da masculinidade campineira e pela cumplicidade na embromação internética.

Ao Adolfo de todos os sambas.

Ao Prof. Sanclayton, com uma praticidade inigualável e a disposição de sempre em compartilhar conhecimentos.

À Isabel Delgadillo-Holtfort pela troca de experiências em suas alegres visitas ao Brasil.

Ao Prof. Mauro Monteiro, pelas engenhosas soluções para problemas de cantina e pela ajuda na confecção de umas peças meio enjoadas.

Ao Prof. Marco Aurélio de Paoli e à Ana Cláudia R. N. Barboza, do Instituto de Química da Unicamp, pela cooperação no estudo dos polímeros. Ao Augusto Morita, pela imensa boa vontade em ajudar na preparação das amostras.

À CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo	1
Abstract	2
1 Apresentação	3
2 Introdução	5
3 Espectroscopia Fotoacústica	10
3.1 Introdução	10
3.2 Efeito Fotoacústico	11
3.3 Modelo RG para a Geração do Sinal Fotoacústico	13
3.3.1 Pistão acústico	14
3.3.2 Solução da equação de difusão	17
3.3.3 Casos especiais	19

4	Detecção Fotopiroelétrica	22
4.1	Materiais Ferroelétricos	23
4.1.1	Piroeletricidade	25
4.2	Sensor Piroelétrico	26
4.2.1	Geração do sinal	27
4.2.2	Detecção do sinal	29
4.3	Configurações PPE	30
4.3.1	Modelo SPPE	32
4.3.2	Modelo IPPE	36
4.3.3	Modelo DSPPE	37
5	Espectrômetro Fototérmico	40
5.1	Elementos da Montagem	41
5.2	Detecção Fotoacústica	42
5.2.1	Célula Fotoacústica	42
5.3	Detecção Fotopiroelétrica	46
5.3.1	Configuração SPPE	46
5.3.2	Configuração de transmissão	48
5.3.3	Caracterização	49
5.3.4	Óleo de Buriti	50

5.4	Conclusões	53
6	Quebra da Emulsão em Margarinas	55
6.1	Técnicas, Configurações e Tipos de Estudo	57
6.1.1	Técnica Fotopiroelétrica	57
6.1.2	Radiometria Fototérmica Infra-Vermelha	57
6.2	Aspectos experimentais	60
6.2.1	Técnica Fotopiroelétrica	61
6.2.2	Radiometria Fototérmica Infra-Vermelha	62
6.3	Resultados e Discussões	64
6.4	Conclusões	71
7	Polipropileno com Esferas de Vidro	72
7.1	Material de Estudo	73
7.1.1	Polipropileno	73
7.1.2	Microesferas ocas de vidro	73
7.1.3	Funcionalização do polipropileno	74
7.2	Amostras	76
7.2.1	Redução nas espessuras	77
7.3	Aspectos Experimentais	78

<i>SUMÁRIO</i>	ix
7.3.1 Montagem	79
7.3.2 Metodologia	81
7.4 Resultados e Discussões	84
7.5 Conclusões	89
8 Conclusões	91
Referências Bibliográficas	93

Lista de Figuras

3.1	Esquema da câmara fotoacústica	12
3.2	Mecanismos de geração do sinal fotoacústico	13
3.3	Transformações na camada fronteira	15
4.1	Esquema da curva de histerese para ferroelétricos	23
4.2	Variação do coeficiente piroelétrico com a temperatura para o $PbTiO_3$	26
4.3	Esquema do sensor piroelétrico com superfícies metalizadas	27
4.4	Circuito equivalente para o transdutor piroelétrico e a eletrônica de detecção	29
4.5	Esquema das configurações PPE	31
4.6	Esquema do modelo SPPE	32
4.7	Esquema do modelo DSPPE	37
5.1	Esquema da montagem para espectroscopia	41
5.2	Célula fotoacústica	42

5.3	Caracterização da montagem fotoacústica.	44
5.4	Espectro de absorção de uma amostra de cromossilicato zeolítico	46
5.5	Espectro de absorção de uma amostra de cromossilicato zeolítico após o processo de calcinação	47
5.6	Esquema da célula fotopiroelétrica SPPE para espectroscopia	48
5.7	Esquema da célula fotopiroelétrica para espectroscopia de transmissão	49
5.8	Caracterização da montagem fotopiroelétrica	50
5.9	Espectro normalizado de transmissão do óleo de Buriti obtido pela técnica PPE, na configuração de transmissão	51
5.10	Espectro normalizado do óleo de Buriti na configuração SPPE	52
6.1	Estrutura de uma emulsão	56
6.2	Montagem experimental da configuração SPPE	61
6.3	Esquema da célula SPPE	62
6.4	Montagem experimental para detecção IV de ondas térmicas	63
6.5	Dependência do sinal PPE e da difusividade térmica com a temperatura para margarina com 80% de gorduras.	65
6.6	Dependência do sinal PPE com o tempo para margarina com 80% de gorduras, para temperatura fixa de 35 graus. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente por (a) 20 minutos e (b) 24 horas.	66

6.7	Medidas obtidas para margarinas com 60%(triângulos) e 80%(círculos) de gordura, à temperatura ambiente(azul) e à 43 ⁰ C(vermelho) na configuração de célula fechada	69
6.8	Medidas obtidas para margarinas com 60%(triângulos) e 80%(círculos) de gordura, à temperatura ambiente na configuração de célula aberta . .	70
7.1	Esquema de polimerização do polipropileno	73
7.2	<i>Microesferas Ocas de Vidro ScotchliteTM</i> , fabricadas por 3M Company	74
7.3	Esquema da interação entre grupos polares introduzidos no PP e o vidro	75
7.4	Distribuição dos diâmetros médios das microesferas	77
7.5	Micrografia eletrônica de varredura do PP com microesferas (a) sem e (b) com anidrido	78
7.6	Montagem experimental da configuração DSPPE	80
7.7	Célula DSPPE	80
7.8	Medida de efusividade térmica para o polipropileno	85
7.9	Medida de difusividade térmica para o polipropileno	86
7.10	Valores de a) efusividade, b) difusividade e c) condutividade térmica para o polipropileno, com e sem anidrido em função da porcentagem de esferas	88

Lista de Tabelas

3.1	Comprimento de difusão térmica no ar	14
7.1	Relação das amostras estudadas	78
7.2	Difusividade Térmica ($.10^{-4}cm^2/s$)	87
7.3	Efusividade Térmica ($.10^2 \frac{W\sqrt{s}}{m^2K}$)	87
7.4	Condutividade Térmica ($\frac{mW}{cm K}$)	87

Resumo

O estudo de propriedades térmicas e espectroscópicas de materiais tem despertado o interesse não só no meio acadêmico, mas também entre diversos setores industriais. Muitas são as técnicas que possibilitam este tipo de pesquisa, porém as técnicas fototérmicas têm demonstrado extrema eficiência para uma diversidade enorme de estudos e materiais. O foco do trabalho é justamente apresentar potencialidades de algumas destas técnicas. Foi feita a descrição e caracterização de um aparato experimental que possibilita estudos de espectroscopia a partir de duas formas de detecção. Espectros de transmissão e absorção foram obtidos a partir da detecção fotopiroelétrica e fotoacústica, respectivamente, evidenciando a sensibilidade deste espectrômetro fototérmico. Um estudo sobre margarinas mostrou a sensibilidade da técnica fotopiroelétrica ao investigar o processo da quebra de emulsão para experimentos com variação de temperatura. A técnica de Radiometria Infravermelho indicou que a margarina apresenta uma estrutura de camadas, tanto para a temperatura ambiente quanto para uma temperatura acima da transição de fase, e que neste caso, a concentração de gorduras é relevante. Através da configuração fotopiroelétrica de duplo sensor foi possível caracterizar termicamente um conjunto de amostras de polipropileno, carregadas com diferentes porcentagens de microesferas ocas de vidro. Obteve-se a esperada redução na condutividade do material, em função da inserção destas esferas, o que não foi possível por nenhuma outra técnica.

Abstract

The study of thermal and spectroscopic properties of several sorts of materials has been increasing in interest both in the academy and in the industrial sector. There are several techniques able to develop these studies. In this thesis photothermal techniques were applied and its potentiality demonstrated. Among the photothermal techniques the photoacoustic and the photopyroelectric configurations were used as main techniques for spectroscopic purposes, allowing the obtainment of the optical spectra, from absorption and from transmission as well. The description and the characterization of a suitable apparatus for this purpose were presented. Margarine was studied showing the ability of the photopyroelectric methodology in the measurement of the thermal properties (diffusivity and effusivity) and in the detection of temperature dependent structural modifications, as melting and emulsion break as well. From frequency dependent photothermal infrared radiometry data it was possible to show that margarine presents a layered structure both for room temperature and above the transition point. Furthermore it was observed different effects for different fat content samples. Finally, we have applied for the first time the DSPPE configuration in the simultaneous determination of the thermal properties of a solid sample. Specifically, samples of a polymer composite based in the polypropylene material with hollow glass microspheres, for different proportions of microspheres were studied. It was possible to obtain the thermal conductivity of the samples from simultaneous measurement of the thermal diffusivity and effusivity. We have found a diminution in the conductivity of the samples increasing the hollow glass microspheres content, showing an increase of the thermal insulating properties of polypropylene, as expected by the composite producers.

Capítulo 1

Apresentação

Desde meados da década de 70, com o primeiro modelo para o fenômeno fotoacústico em sólidos[1], vem crescendo o interesse em um conjunto de técnicas experimentais que tratam processos térmicos a partir de excitação óptica. As diversas formas de detecção de ondas de calor[2], geradas pela absorção de radiação eletromagnética, conferem a esse grupo uma enorme versatilidade em termos de metodologias e materiais de estudo. O objetivo central deste trabalho é explorar potencialidades de algumas técnicas fototérmicas aplicadas ao estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais.

O capítulo 1 expõe os principais aspectos relacionados ao efeito fototérmico, fenômeno no qual se baseiam todos os experimentos aqui tratados. É descrito então o modelo que representa a natureza das ondas térmicas de interesse, relacionando parâmetros ópticos e térmicos do meio em que ela se propaga.

Os dois capítulos seguintes tratam de técnicas de detecção de tais ondas, a fotopiroelétrica e a fotoacústica, respectivamente. Os conceitos básicos são tratados, e

apresentam-se então modelos que permitirão os estudos de interesse.

O capítulo 4 diz respeito a uma montagem recém construída no GFRM, que permite a realização de estudos espectroscópicos de materiais, a partir das detecções fotoacústica e fotopiroelétrica. O objetivo aqui foi caracterizar este espectrômetro fototérmico, obtendo espectros de emissão da lâmpada para as diferentes células utilizadas. Em seguida, obtiveram-se espectros de materiais conhecidos, no intuito de avaliar a sensibilidade e confiabilidade da nova montagem.

O capítulo 5 explora duas diferentes técnicas na investigação do processo de quebra da emulsão em margarinas. A fotopiroelétrica é utilizada para acompanhar o referido processo em experimentos com variação de temperatura, enquanto a radiometria fototérmica infravermelha analisa o perfil de profundidade das amostras, utilizando um modelo de camadas para descrever a estrutura do material em temperaturas acima e abaixo da quebra da emulsão.

O capítulo 6 trata de um estudo de caracterização térmica de amostras de polipropileno, utilizando a configuração fotopiroelétrica de duplo sensor. O objetivo é observar uma redução na condutividade térmica de polímeros que foram carregados com microesferas ocas de vidro.

Capítulo 2

Introdução

Efeitos fototérmicos são gerados pela deposição de calor em um meio a partir da absorção de um feixe de luz, seguida de algum processo não radiativo de desexcitação. Este processo pode ser térmico, produzindo calor diretamente no material, ou resultar em um aquecimento indireto, a partir de efeitos como o fotoelétrico, fotoquímico, entre outros. Naturalmente, o comportamento desta fonte de calor, e a forma com que este se propaga dependem de características ópticas e térmicas do material em questão. Percebe-se então que a detecção de tais oscilações de temperatura pode fornecer informações a respeito de propriedades destes materiais. Diversas são as formas de se fazer este tipo de detecção.

O objetivo deste trabalho é apresentar possibilidades de estudos espectroscópicos e de caracterização térmica para certos tipos de materiais, utilizando técnicas fototérmicas. A fotoacústica consiste basicamente na geração de uma onda de pressão em uma câmara acústica, em função do aquecimento intermitente na superfície de uma amostra. Esta os-

cilação pode então ser detectada por um microfone. Uma outra forma de medir variações de temperatura em uma superfície é a chamada Radiometria Fototérmica Infravermelha. Um feixe modulado atinge uma amostra, e a radiação infravermelha irradiada por este material pode ser detectada, na mesma frequência da excitação. Diferentemente destas duas, a técnica fotopiroelétrica mede diretamente as oscilações de temperatura em um meio com o qual faz contato. Um material piroelétrico apresenta variações na magnitude da polarização, em função de oscilações de temperatura. Sensores piroelétricos são materiais desta natureza, em forma de filmes ou lâminas, que por terem suas superfícies metalizadas, podem atuar como geradores de corrente. Antes porém de tratar das formas de detecção, é preciso conhecer os parâmetros que regem o comportamento destas ondas térmicas e saber em que consistem os estudos aos quais o título do trabalho se refere.

Caracterização térmica e espectroscópica

A caracterização térmica pode ser tão vasta quanto se queira. De forma bem geral, pode-se dizer que este tipo de estudo visa conhecer parâmetros térmicos que regem fluxos de calor e oscilações de temperatura em materiais, assim como o comportamento destes em diversas situações, como por exemplo em transições de fase.

O calor específico (c) determina a variação de temperatura devida a uma troca de calor entre meios.

A condutividade térmica (k) é o parâmetro relevante no transporte de calor por

condução, descrito pela Lei de Fourier:

$$\vec{\Phi} = -k\vec{\nabla}T \quad (2.1)$$

onde $\vec{\Phi}$ é o fluxo de calor por unidade de área e $\vec{\nabla}T$ é o gradiente de temperatura.

A difusividade térmica (α) é por definição $\alpha = \frac{k}{\rho c}$, sendo ρ a densidade. Esta grandeza mede a rapidez com que o calor se distribui no meio, uma vez que a quantidade ρc considera a razão na qual a energia pode ser armazenada.

A efusividade térmica (e) determina o comportamento de fluxos de calor nas interfaces entre diferentes meios [2] e por definição:

$$e = \sqrt{\rho c k} \quad (2.2)$$

Uma relação importante entre algumas destas grandezas é a seguinte:

$$k = e\sqrt{\alpha} \quad (2.3)$$

A caracterização espectroscópica tratada neste trabalho consiste basicamente em conhecer como um determinado material absorve ou transmite radiação eletromagnética para diferentes comprimentos de onda. Uma forma de se descrever o fenômeno de absorção de radiação é a chamada Absorção de Beer: Um feixe de luz com intensidade I_0 , ao penetrar em um material, é atenuado por uma fração $e^{-\beta x}$, sendo x a distância

percorrida e β o coeficiente de absorção óptica.

$$I(x) = I_0 e^{-\beta x} \quad (2.4)$$

Outra grandeza relevante é o comprimento de absorção óptica $l_\beta = \beta^{-1}$. Para $x = l_\beta$, a intensidade incidente é atenuada em 63%. Este parâmetro é em geral usado para identificar condições ópticas de um material. Se a sua espessura l_s é muito maior que l_β , o material é considerado opaco, caso contrário, transparente. A caracterização em questão consiste em conhecer o comportamento de β em função de λ .

Ondas Térmicas

Para um regime estacionário de temperatura ($T(\vec{r}, t) = T(\vec{r})$), o fluxo de calor é descrito pela Lei de Fourier (Equação 2.1). Porém se o campo de temperatura variar com o tempo, é preciso considerar a conservação local de energia:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = - \oint_s \vec{\Phi}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} + \int_v S(\vec{r}, t) dv \quad (2.5)$$

O termo do lado esquerdo da equação diz respeito à variação da quantidade de calor em um volume unitário. O primeiro membro do lado direito representa o calor que entra ou sai deste volume, e a integral de volume soma contribuições de fontes ou sumidouros de calor. Como o volume é unitário, pode-se tomar a forma diferencial desta expressão, que dá origem à equação de difusão de calor:

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}(\vec{r}, t) + \frac{S(\vec{r}, t)}{k} = 0 \quad (2.6)$$

Se a radiação for modulada em intensidade com uma frequência angular ω , pode-se considerar uma dependência harmônica para o termo de fonte e então supor uma solução com mesma dependência temporal: $(T(\vec{r}, t) = T(\vec{r})e^{i\omega t})$. Desta forma, a equação 2.6 fica

$$\nabla^2 T(\vec{r}) - \sigma^2 T(\vec{r}) + \frac{S(\vec{r})}{k} = 0 \quad (2.7)$$

sendo $\sigma = \frac{(1+i)}{\mu}$, e $\mu = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$ é o comprimento de difusão térmica. Este comprimento está relacionado à penetração da onda térmica. Quando a largura do feixe que produz a onda térmica é muito maior que este comprimento, considera-se que a propagação do calor se dá em uma dimensão. Desta forma a equação de difusão, com a dependência harmônica, fica

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \sigma^2 T(x) + \frac{S(x)}{k} = 0 \quad (2.8)$$

A solução da equação homogênea é uma combinação de exponenciais $e^{\pm\sigma x}$, e assim como o l_β no caso óptico, a relação entre o comprimento μ e a espessura de uma amostra determina a "transparência" do material, em relação à onda térmica.

Todas as abordagens deste trabalho consideram o modelo unidimensional para a difusão do calor. Sendo assim, a expressão 2.8 servirá de base para toda a metodologia.

Capítulo 3

Espectroscopia Fotoacústica

3.1 Introdução

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica que permite conhecer como se dá a absorção de radiação eletromagnética por um material, em função do comprimento de onda, através de um fenômeno conhecido como efeito fotoacústico. Tem sido amplamente utilizada em aplicações não só no campo da Física, mas também da Química, Biologia, Medicina e Engenharia. Isto porque a técnica apresenta algumas vantagens diante da espectroscopia óptica convencional. A principal delas é que o sinal fotoacústico é produzido a partir de uma medida direta do calor absorvido pelo material, e pode se fazer com que a luz transmitida, refletida ou espalhada não interfira na medida. Assim, a técnica fotoacústica aplica-se ao estudo de materiais opacos, pouco absorvedores, géis, na forma de pó ou amorfos, materiais aos quais a espectroscopia convencional não é adequada.

3.2 Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico consiste na geração de uma onda de pressão num gás a partir da absorção de um feixe modulado de luz. Este fenômeno permite o estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais sólidos que estão em contato com um gás em uma câmara fechada (Figura 3.1). A radiação absorvida pelo material produz calor direta ou indiretamente na amostra. Sendo a radiação modulada em intensidade, a energia absorvida periodicamente pela amostra transforma-se, total ou parcialmente, em oscilações de temperatura que são transmitidas ao gás dando origem a ondas de pressão. Desta forma, a análise das oscilações de temperatura na superfície da amostra, via captação de ondas de pressão por um microfone, revela informações a respeito de propriedades ópticas e térmicas do material. Neste trabalho deseja-se mostrar como é possível conhecer o comportamento do coeficiente de absorção óptica de certo material como função do comprimento de onda da radiação incidente para o espectro visível.

Os diferentes mecanismos através dos quais o calor produzido na amostra gera ondas acústicas no gás são basicamente três:

- A expansão térmica (Figura 3.2b) se dá quando a temperatura média do material oscila, de forma que as expansões e contrações do mesmo fazem de sua superfície uma espécie de pistão vibratório que gera ondas de pressão.
- A flexão termoelástica (3.2c) surge graças à diferença na quantidade de calor produzido à medida que a luz penetra na amostra. Desta forma, surge um gradiente de temperatura ao longo da espessura da amostra que faz com que a expansão térmica seja diferente para diferentes planos da amostra, gerando uma flexão na direção do gradiente

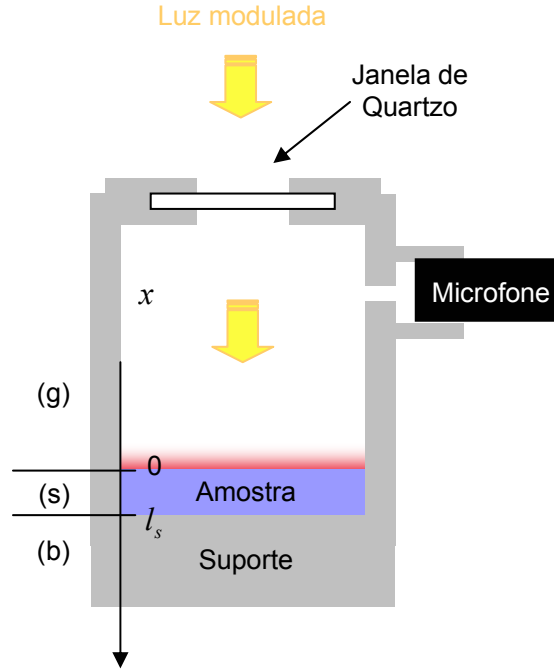


Figura 3.1: Esquema da câmara fotoacústica

se suas bordas estiverem presas. Este processo é periódico, semelhante à vibração da membrana de um tambor, gerando ondas de pressão no gás.

- Na difusão térmica (3.2a) o aquecimento periódico local produzido na amostra pela incidência da radiação modulada se difunde através do material em forma de onda térmica, fazendo oscilar a temperatura da interface amostra-gás. Tais oscilações são transmitidas então à fina camada de gás em contato com a amostra, que por sua vez se expande e se contrai periodicamente dando origem a uma onda acústica.

A ocorrência de cada mecanismo e a predominância de um sobre outro depende das condições experimentais assim como do tipo de material estudado. A contribuição

dos mecanismos de expansão térmica e flexão termoelástica para a geração do sinal fotoacústico é, em geral, desprezível em relação à contribuição da difusão térmica.

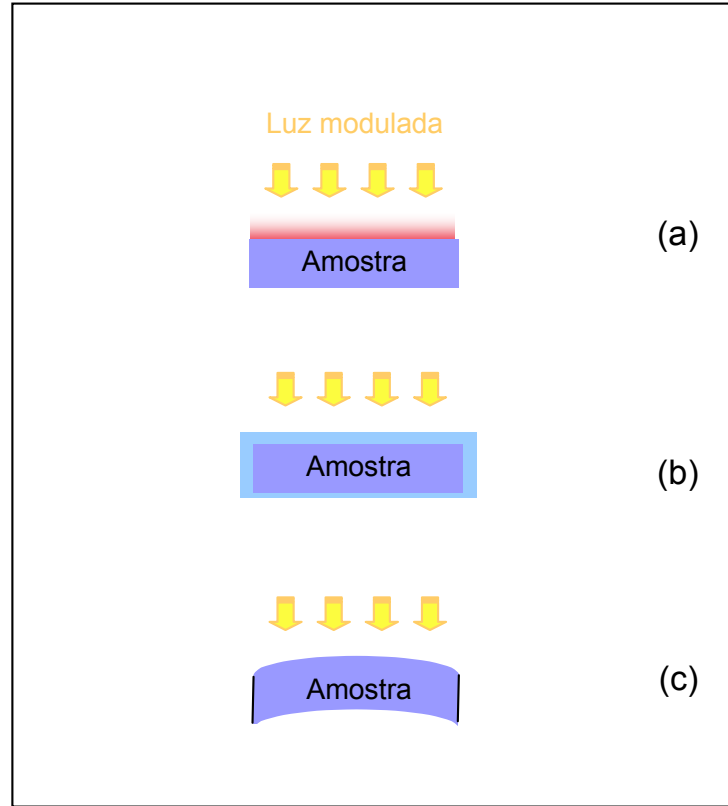


Figura 3.2: Mecanismos de geração do sinal fotoacústico

3.3 Modelo RG para a Geração do Sinal Fotoacústico

O modelo de Rosencwaig e Gersho [1] para a geração de onda acústica via absorção de um feixe de luz modulado, leva em conta a relação entre a dimensão da câmara de gás e a camada fronteira de espessura igual ao comprimento de difusão térmica no gás (μ_g).

Tabela 3.1: Comprimento de difusão térmica no ar

Frequência (Hz)	μ_g (μm)
10	780
100	250
1000	78
10000	25

Se o comprimento l_g da câmara é maior que o comprimento de difusão térmica, pode-se considerar que a camada fronteira funciona como um pistão acústico. A tabela 3.1[2] nos permite determinar o intervalo de frequência de modulação utilizado de acordo com o comprimento μ_g . Para que $l_g > \mu_g$, o comprimento da câmara deve ser da ordem de milímetros.

3.3.1 Pistão acústico

Deseja-se entender agora como a variação de temperatura em cada ponto ao longo deste comprimento μ_g contribui para a geração da onda acústica. Considera-se que a variação média da temperatura $\langle T \rangle$ na camada fronteira é responsável por uma expansão isobárica (Figura 3.3a) da mesma, que resulta numa compressão adiabática de sua vizinhança (Figura 3.3b), e é preciso então determinar a variação de pressão δP do restante do gás.

A temperatura no gás é dada por[1]:

$$T_g(x) = T(0)e^{-\sigma_g x} = T(0)e^{-\frac{(1+i)x}{\mu_g}} \quad (3.1)$$

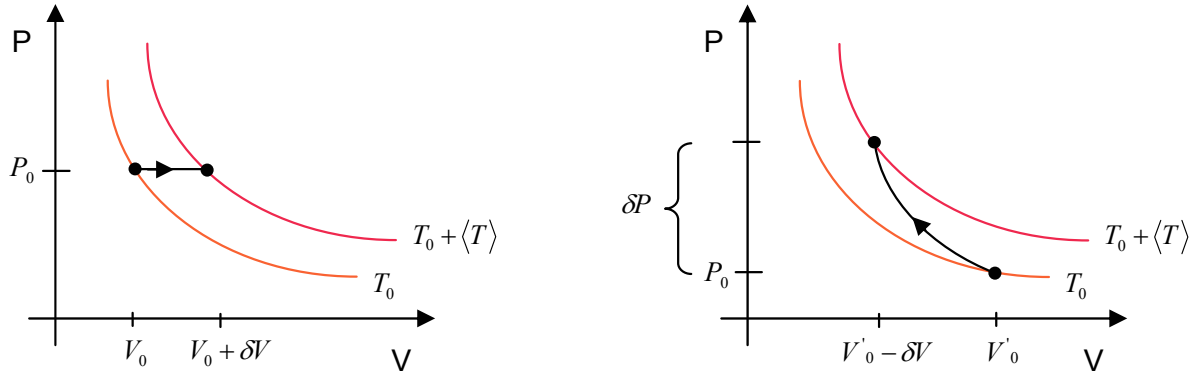


Figura 3.3: Transformações na camada fronteira

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} T_g(x) dx = \frac{T(0)}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} e^{-\sigma_g x} dx = \quad (3.2)$$

$$= \frac{T(0)}{2\pi\mu_g} \frac{e^{-2\pi(1+i)} - 1}{-\sigma_g} = \frac{T(0)}{2\pi(1+i)} \quad (3.3)$$

$$\langle T \rangle = \frac{T(0)}{2\pi\sqrt{2}} e^{-i\frac{\pi}{4}} \quad (3.4)$$

Expansão da camada fronteira

O modelo RG considera a expansão isobárica de um gás ideal (Figura 3.3a):

$$\frac{P}{nR} = \frac{T}{V} = cte \quad (3.5a)$$

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{\delta T}{T} \quad (3.5b)$$

$$\delta x = 2\pi\mu_g \frac{\langle T \rangle}{T_0} \quad (3.5c)$$

sendo T_0 a temperatura DC da célula e δx um deslocamento infinitesimal ao longo do eixo x .

Compressão do restante da coluna de gás

A compressão tratada no modelo não envolve perda de calor do gás para as vizinhanças durante o processo. Sendo então a compressão adiabática:

$$PV^\gamma = cte, \text{ onde } \gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (3.6a)$$

$$\frac{\delta P}{P} = -\gamma \frac{\delta V}{V}, \text{ mas } -\frac{\delta V}{V} = \frac{\delta x}{l_g} \quad (3.6b)$$

$$\delta P = \frac{\gamma P_o \delta x}{l_g} \quad (3.6c)$$

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{T_0} \frac{T(0)\mu_g}{l_g \sqrt{2}} e^{-i\frac{\pi}{4}} \quad (3.7)$$

Fica então explícita a dependência do sinal fotoacústico com as propriedades do gás. As propriedades ópticas e térmicas da amostra aparecem ao se determinar $T(0)$, a partir da solução das equações de difusão para os meios envolvidos. Dependendo da relação entre a espessura da amostra, o comprimento de absorção óptica e o comprimento de difusão térmica, a expressão para $T(0)$ passa por simplificações, e é preciso determinar que tipo de relação deve existir entre estas grandezas para se fazer o estudo desejado, no caso, espectroscopia óptica.

3.3.2 Solução da equação de difusão

A propagação do calor para o sistema representado pela figura (3.1) é determinada a partir da solução das equações de difusão envolvendo os três meios. Considerando uma dependência temporal da forma $e^{i\omega t}$, no caso unidimensional:

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \sigma_i^2 T(x, t) + \frac{S(x)}{k_i} = 0, \text{ com } i = g, s, b \quad (3.8)$$

Considerando que só existam fontes de calor na amostra, o sistema a ser resolvido contém duas equações homogêneas, para os meios g e b , e uma equação com o termo de fonte $S(x)$ para o meio s . Sendo assim, deseja-se primeiramente determinar como se dá a distribuição das fontes de calor na amostra. Considerando-se a absorção de Beer, determina-se, a partir da intensidade luminosa (2.4), a quantidade de calor depositada

por unidade de volume, por unidade de tempo em x :

$$s(x) = \eta \left[\frac{I(x) - I(x + dx)}{dx} \right] = -\eta \frac{dI(x)}{dx} \quad (3.9a)$$

$$s(x) = \eta \beta I_0 e^{-\beta x} \quad (3.9b)$$

sendo η o rendimento quântico térmico, a fração da energia absorvida que vira calor.

Considerando então o termo de fonte (Equação 3.9b) apenas na amostra, e que a temperatura se anula para $x \rightarrow \pm\infty$, as soluções das equações de difusão (3.8) são as seguintes:

$$T(x) = Ae^{-\sigma_g x}, \quad x < 0 \quad (3.10a)$$

$$T(x) = Be^{\sigma_s x} + Ce^{-\sigma_s x} + De^{-\beta x}, \quad 0 \leq x \leq l_s \quad (3.10b)$$

$$T(x) = Ee^{-\sigma_b(x-l_s)}, \quad x > l_s \quad (3.10c)$$

onde A, B, C, D e E são constantes a determinar.

Levando então a equação 3.10b em 3.8, determina-se a constante D (3.12c). Aplicando-se as condições de continuidade de temperatura e de fluxo de calor nas interfaces, utilizando as definições (3.11), encontram-se os valores de B (3.12a) e C (3.12b).

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s}, \quad b_{mn} = \frac{k_m \sigma_m}{k_n \sigma_n} = \frac{e_m}{e_n} \quad (3.11)$$

$$B = \left[\frac{(r - b_{bs})(b_{gs} + 1)e^{-\beta l_s} - (r + b_{gs})(1 - b_{bs})e^{-\sigma_s l_s}}{(b_{gs} + 1)(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s l_s} - (b_{gs} - 1)(b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] D \quad (3.12a)$$

$$C = \left[\frac{(r - b_{bs})(1 - b_{gs})e^{-\beta l_s} - (r + b_{gs})(1 + b_{bs})e^{-\sigma_s l_s}}{(b_{gs} + 1)(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s l_s} - (b_{gs} - 1)(b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] D \quad (3.12b)$$

$$D = \frac{\eta \beta I_o}{k(\sigma^2 - \beta^2)} \quad (3.12c)$$

Desta forma, é possível conhecer a temperatura na interface amostra-gás, dada por

$$T(0) = B + C + D \quad (3.13a)$$

$$T(0) = \left(\frac{I_0 \beta \eta}{2k_s} \right) \frac{1}{(\beta^2 - \sigma^2)} \left(\frac{(r - 1)(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s l_s} - (r + 1)(b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b_{bs} - r)e^{-\beta l_s}}{(b_{gs} + 1)(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s l_s} - (b_{gs} - 1)(b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) \quad (3.13b)$$

3.3.3 Casos especiais

A presença de termos acoplados (b_{mn}) e diferentes exponenciais complexas na equação (3.13b) torna difícil a extração de qualquer tipo de informação. Porém, a referida expressão pode ser simplificada, ao se fazer restrições quanto ao comportamento térmico e óptico dos meios envolvidos. Em nosso caso, o porta amostras disponível é feito de Alumínio, que possui uma alta condutividade térmica, e o gás presente na câmara fotoacústica é o ar, que possui uma baixa condutividade térmica. Desta forma, uma aproximação razoável a se fazer é $b_{bs} \gg 1$ e $b_{gs} \approx 0$.

Caso 1

Para o caso de uma amostra opticamente opaca ($\mu_\beta < l_s$) e termicamente grossa, sendo que a onda térmica penetra muito mais que luz ($|r| \gg 1$), fazem-se as seguintes aproximações:

$$e^{-\beta l_s} \approx 0$$

$$e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$$

$$r + 1 \approx r$$

e assim a expressão para $T(0)$ se reduz a

$$T(0) = \left(\frac{\eta I_0}{2k_s \sigma_s} \right) \quad (3.14)$$

Neste caso o espectro é dito saturado, pois a temperatura na interface amostra-gás independe do coeficiente de absorção óptica β .

Caso 2

Para o caso de uma amostra opticamente opaca e termicamente grossa, porém com a onda térmica sendo muito mais atenuada que a luz ao penetrar no material ($|r| \ll 1$), faz-se $r + 1 \approx 1$ e então a temperatura na superfície da amostra fica

$$T(0) = \left(\frac{\eta I_0}{2k_s \sigma_s} \right) \left(\frac{\beta}{\sigma_s} \right) \quad (3.15)$$

Neste caso o espectro é dito resolvido. O sinal fotoacústico depende explicitamente do coeficiente de absorção óptica, e então é possível fazer estudos espectroscópicos do material, bastando analisar seu comportamento em função do comprimento de onda da radiação incidente.

Caso 3

Para o caso de uma amostra opticamente transparente ($l_\beta > l_s$) e termicamente grossa, sendo $|r| < 1$, fazem-se as seguintes aproximações

$$e^{-\beta l_s} \approx 1 - \beta l_s$$

$$e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$$

$$r + 1 \approx 1$$

e a temperatura na interface fica

$$T(0) = \left(\frac{\eta I_0}{2k_s \sigma_s} \right) \left(\frac{\beta}{\sigma_s} \right) \quad (3.16)$$

Fica claro então que, tanto para uma amostra opaca quanto para uma transparente, pode-se determinar seu espectro de absorção a partir do sinal fotoacústico numa varredura de comprimento de onda.

Capítulo 4

Detecção Fotopiroelétrica

De maneira mais geral possível, pode-se definir a piroeletricidade como a propriedade apresentada por algumas classes cristalográficas de se alterar uma já existente polarização elétrica em virtude de uma variação de temperatura. As primeiras evidências do efeito piroelétrico se deram pouco antes da Primeira Guerra Mundial, e o empenho em estudar esse tipo de material aumentou, visando a construção de detectores de radiação infravermelha. No princípio da década de 80, Coufal[3] usou filmes finos de Poli(difluoreto de vinilideno) ($PVDF$ ou PVF_2) para obter espectros de vários filmes sólidos e amostras em contato com o transdutor piroelétrico. Nesta mesma época, crescia o interesse em estudar um conjunto de processos térmicos opticamente excitados, conhecidos como efeitos fototérmicos. Em função da extrema sensibilidade de sensores piroelétricos, podia-se medir a oscilação de temperatura de uma amostra devida à absorção de radiação eletromagnética através do contato térmico de um transdutor piroelétrico com tal amostra, e assim obter informações sobre suas propriedades térmicas[5]. O presente capítulo visa

estabelecer um modelo que permite a detecção de ondas térmicas em materiais geradas pela absorção de um feixe de luz modulado, que revela propriedades ópticas e térmicas dos mesmos, dependendo da montagem experimental e do tipo de estudo em questão. Antes porém de tratar o efeito da piroeletricidade, considera-se necessário conhecer algumas características gerais do grupo de materiais nos quais ele se manifesta.

4.1 Materiais Ferroelétricos

Ferroelétricos são materiais dielétricos que, na presença de um campo elétrico externo, não apresentam uma relação linear entre a polarização e esse campo. Ao invés disto, a relação entre essas grandezas exhibe um efeito de histerese (Figura 4.1).

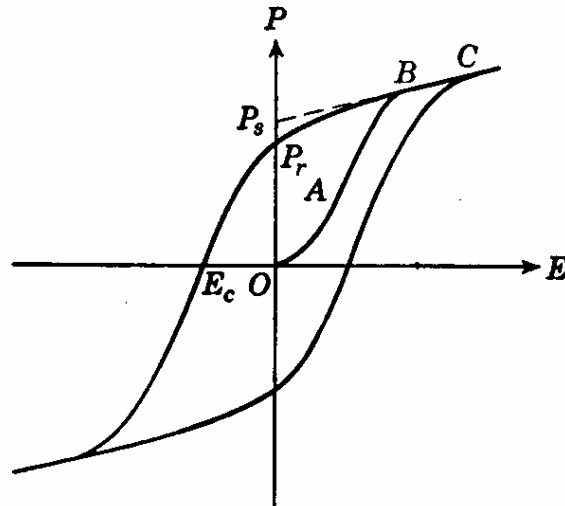


Figura 4.1: Esquema da curva de histerese para ferroelétricos

Os ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea abaixo de certa tempe-

ratura, ou seja, existe uma polarização mesmo na ausência de campo externo. Em geral, a direção da polarização não é a mesma ao longo de todo o material, sendo ele então composto por domínios, que possuem direções específicas de polarização, sendo que as direções variam de um domínio para outro. Desta forma, torna-se entendível a relação de histerese apresentada entre a polarização e o campo elétrico externo. Com referência à figura 4.1, considera-se um ferroelétrico que inicialmente possui uma polarização resultante nula, ou seja, a soma dos vetores que representam os momentos de dipolo individuais de cada domínio é zero. Quando um campo elétrico é aplicado, os domínios tendem a se alinhar ao longo da direção desse campo, aumentando assim a polarização resultante. Quando todos os domínios estão alinhados na direção do campo, a polarização satura e o material apresenta um único domínio. Neste ponto, a polarização continua crescendo em virtude do aumento do campo externo, porém isso acontece de forma linear. A extrapolação da parte linear (BC) da curva da figura 4.1 para campo externo nulo fornece a polarização espontânea P_s . O valor de P_s é evidentemente o mesmo que a polarização já existente distribuída nos diferentes domínios. Assim, quando se fala em polarização espontânea, deve-se ter em mente a soma dos momentos de dipolo nos diferentes domínios, e não a polarização resultante no cristal. Quando o campo aplicado no cristal correspondente ao ponto B (Figura 4.1) é reduzido, a polarização do cristal tem sua magnitude diminuída, mas para o campo externo nulo, permanece ainda uma polarização P_r dita polarização remanente. Para que se remova tal polarização, é necessário que haja um campo aplicado no sentido contrário. O campo necessário para deixar nula a polarização novamente é chamado campo coercivo E_c . As propriedades ferroelétricas dos materiais desaparecem acima de uma determinada temperatura crítica

T_c . Essa temperatura é conhecida como *Temperatura de Curie Ferroelétrica*. Acima da transição o cristal se apresenta em um estado dito paraelétrico. O termo paraelétrico sugere uma analogia com o paramagnetismo. Todas as características apresentadas pelos ferroelétricos, mencionadas anteriormente, estão de alguma forma relacionadas à estrutura cristalina desses materiais, assim como ao grupo de simetria a que pertencem. Sendo assim, uma condição necessária, mas não suficiente, para um sólido ser ferroelétrico é a não existência de um centro de simetria. Existem, no total, 21 classes de cristais que não possuem centro de simetria [6]. As classes são baseadas em simetrias rotacionais dos cristais. Dessas 21 classes, 20 são piezoelétricos. Esses cristais apresentam uma polarização sob influência de pressões externas. A piezoeletricidade pode ser determinada simplesmente pelas propriedades de simetria do cristal.

4.1.1 Piroeletricidade

Dez das 20 classes de piezoelétricos exibem o efeito piroelétrico. Os cristais piroelétricos são espontaneamente polarizados, e quando a sua temperatura é alterada, pode-se observar uma mudança na polarização. Assim como no caso da piezoeletricidade, as propriedades piroelétricas podem ser determinadas, uma vez que se conheça a estrutura do sólido em questão. O efeito de piroeletricidade pode ser então descrito da seguinte maneira

$$dP_i = p_i dT \quad (4.1)$$

onde p_i é o coeficiente piroelétrico, que é característico para cada material. A mudança na polarização devida a uma variação de temperatura, porém, não depende apenas da

magnitude deste intervalo, mas também das temperaturas envolvidas. A figura (4.2) mostra o comportamento do coeficiente p com a temperatura para o $PbTiO_3$, que é um material piroelétrico com temperatura de Curie próxima de $500^{\circ}C$ [7].

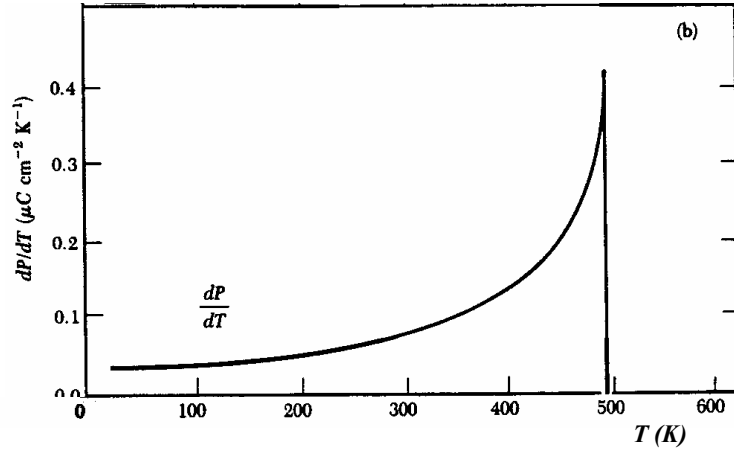


Figura 4.2: Variação do coeficiente piroelétrico com a temperatura para o $PbTiO_3$

4.2 Sensor Piroelétrico

A estreita dependência da polarização dos piroelétricos com a temperatura, sugere então a utilização deste tipo de material para a detecção de ondas térmicas. Este tipo de detector tem sido usado em diversas aplicações, para uma larga faixa de temperatura $(10 - 400)K$, em meios gasosos e líquidos, em função do bom contato térmico, e também para sólidos, utilizando-se algum fluido de acoplamento[8]. O sensor utilizado é feito do material polimérico Poli(difluoreto de vinilideno), que tem uma temperatura crítica (T_c) em torno de $130^{\circ}C$. Este polímero piroelétrico tem despertado bastante interesse,

tanto em meios acadêmicos quanto em indústrias de detectores, por ser um material flexível e de baixo custo[4]. Chamamos então de PVDF, um sensor feito a partir de uma folha deste material, tendo ambas as superfícies metalizadas com uma liga de NiCu (Figura 4.3).

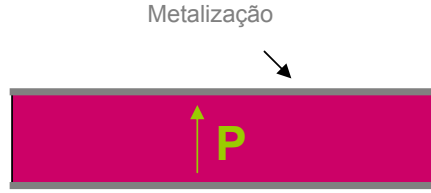


Figura 4.3: Esquema do sensor piroelétrico com superfícies metalizadas

4.2.1 Geração do sinal

Para se usar efetivamente um material piroelétrico como um sensor para ondas térmicas, é necessário medir a variação na polarização do material devida à variação na temperatura em seu interior. Como o sensor é formado de uma lâmina de material piroelétrico com as superfícies metalizadas, ele funciona como um capacitor plano. Um piroelétrico pode ser caracterizado por seu coeficiente piroelétrico $p(\vec{r}, t)$, onde $\vec{r}$ e t descrevem a dependência espacial e temporal, respectivamente. Uma variação na distribuição de temperatura $T(\vec{r}, t)$ no piroelétrico, relativa a uma distribuição de referência $T_0(\vec{r}, t)$,

$$\Theta(\vec{r}, t) = T(\vec{r}, t) - T_0(\vec{r}, t) \quad (4.2)$$

causa uma mudança na polarização. Num filme piroelétrico de espessura l_p , metali-

zando nas superfícies, a alteração na componente da polarização perpendicular ao plano do sensor, devida à mudança de temperatura, induz nesta superfície uma variação na quantidade de carga

$$q(t) = \frac{1}{l_p} \int_V p(\vec{r}, t) \Theta(\vec{r}, t) d^3\vec{r} \quad (4.3)$$

Se o coeficiente é o mesmo em todo o material e independente do tempo, se a temperatura é a mesma para uma dada profundidade do sensor, usa-se a aproximação unidimensional com dependência temporal harmônica e a integral 4.3 torna-se

$$q(t) = A_p \theta_p e^{i\omega t} \quad (4.4a)$$

$$\theta_p = \frac{1}{l_p} \int_0^{l_p} T_p(x) dx \quad (4.4b)$$

sendo A_p a área do sensor. Na equação (4.4b), θ_p é dito Campo de Temperatura, que é a média da temperatura ao longo da espessura do sensor. Considera-se então o sensor como uma fonte de corrente[5] e assim, a partir da derivada temporal da carga,

$$I(t) = i\omega p A_p \theta_p e^{i\omega t} \quad (4.5)$$

Neste ponto fica mais clara a idéia de se conhecer propriedades térmicas de um material a partir da detecção piroelétrica. A corrente gerada pelo sensor depende diretamente do campo de temperatura em seu interior, e em função de condições de continuidade de temperatura e fluxo de calor nas interfaces envolvidas, a expressão para o campo θ_p revela informações a respeito de um material que esteja em contato com ele.

4.2.2 Detecção do sinal

A necessidade de tornar mensurável a corrente gerada pelo piroelétrico faz com que o sinal medido também dependa das características da eletrônica de detecção envolvida. A figura 4.4 mostra um circuito equivalente onde o elemento piroelétrico é considerado uma fonte de corrente ideal associada em paralelo a uma resistência R_p e uma capacitância C_p , enquanto a eletrônica de detecção é representada por uma capacitância C_e associada em paralelo a uma resistência R_e . A impedância deste circuito é dada pela expressão 4.6.

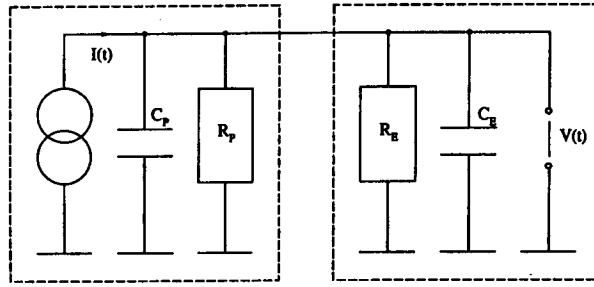


Figura 4.4: Circuito equivalente para o transdutor piroelétrico e a eletrônica de detecção

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + i\frac{\omega}{\omega_0}} \quad (4.6)$$

sendo $\omega_0 = \frac{1}{RC}$, $R = \frac{R_p R_e}{R_p + R_e}$ e $C = C_p + C_e$. Desta forma, a tensão piroelétrica assume a seguinte forma:

$$V(\omega, t) = \frac{i\omega\tau_p l_p}{K_p(1 + i\omega\tau_p)} \theta_p(\omega) e^{i\omega t} \quad (4.7)$$

sendo K_p a constante dielétrica do sensor e $\tau_p = \omega_0^{-1}$ a constante de tempo do circuito equivalente. Escrevendo então o campo de temperatura complexo como $\theta_p(\omega) =$

$|\theta_p|e^{i\varphi_p(\omega)}$, a amplitude e fase do sinal piroelétrico são dados, respectivamente, por:

$$|V(\omega)| = \frac{\omega\tau_p l_p p}{K_p \sqrt{1 + (\omega\tau_p)^2}} |\theta_p(\omega)| \quad (4.8a)$$

$$\Phi(\omega) = \varphi_p(\omega) - \tan^{-1}(\omega\tau_p) + \frac{\pi}{2} \quad (4.8b)$$

4.3 Configurações PPE

Discutiu-se até aqui como é possível medir variações de temperatura em um material, estimuladas pela absorção de um feixe modulado de luz, com um sensor piroelétrico. É preciso agora entender como as propriedades ópticas e térmicas destes materiais podem ser conhecidas a partir de tal detecção. Diversas são configurações para este tipo de estudo. A disposição e as condições ópticas e térmicas dos elementos envolvidos definem quais as grandezas podem ser exploradas em cada tipo de experimento. Serão analisadas então três diferentes configurações.

O primeiro modelo para este tipo de estudo foi desenvolvido na década de 80 por Mandelis e Zver[9] e trata de uma configuração conhecida como "standard", ou SPPE (Standard Photopyroelectric). Nesta configuração (Figura 4.5 a), o feixe de luz incide na amostra que se encontra sobre um sensor piroelétrico. Este tipo de montagem permite, em geral, a determinação da difusividade térmica e a realização de estudos espectroscópicos de materiais.

Um outro modelo, proposto por Dardalat, Chirtoc et al[10] em 1990, considera a luz incidindo diretamente no sensor piroelétrico (Figura 4.5 b), de forma que o calor ali gerado se difunde pela amostra e é possível então determinar sua efusividade térmica,

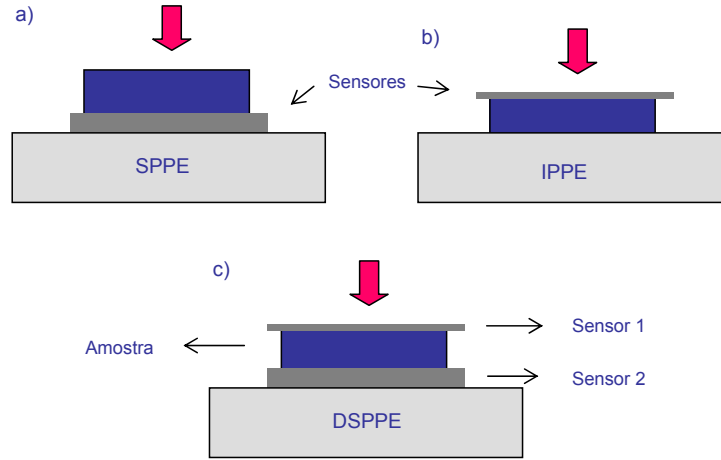


Figura 4.5: Esquema das configurações PPE

para um determinado regime de operação. A configuração é conhecida por IPPE (Inverse Photopyroelectric).

Em 1999, Pereira, da Silva et al[11] propuseram um modelo que integra os métodos SPPE e IPPE em uma configuração única (Figura 4.5 c). Na DSPPE (Dual Sensor Photopyroelectric), a detecção simultânea dos sinais dos sensores permite a determinação tanto da difusividade quanto da efusividade e, conseqüentemente, é possível obter a condutividade térmica em uma única medida.

O fenômeno envolvido nas três configurações é basicamente o mesmo: Um feixe de luz modulado é absorvido à medida que atravessa um conjunto composto por suporte, amostra e pelo menos um sensor. A geração de calor faz variar a temperatura ao longo do sensor e um sinal elétrico é então medido (Equação 4.7). Para se determinar o campo $\theta_p(\omega)$ é preciso determinar o sistema de equações de difusão que descreve o fenômeno, e a partir de condições de contorno estabelecer a distribuição de temperatura ao longo

do sensor. Os sinais naturalmente dependem de propriedades dos meios envolvidos, e para cada configuração são feitas aproximações, que correspondem a regimes ópticos e térmicos impostos a sensores e amostras.

4.3.1 Modelo SPPE

O desenvolvimento matemático completo do modelo SPPE está descrito na referência [9]. Serão indicados aqui os principais pontos deste modelo, e como os demais seguem o mesmo raciocínio serão apresentados mais diretamente.

Na configuração SPPE, os meios envolvidos estão esquematicamente representados pela figura 4.6. Considerando a absorção de Beer, e que não existem fontes de calor no

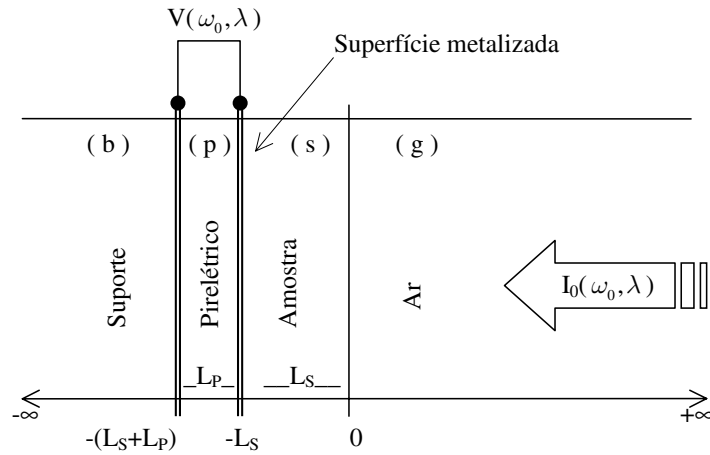


Figura 4.6: Esquema do modelo SPPE

gás e nem no suporte, as equações de difusão para estes quatro meios são:

$$\frac{d^2 T_g(\omega, x)}{dx^2} - \frac{(i\omega)}{\alpha_g} T_g(\omega, x) = 0 \quad (4.9a)$$

$$\frac{d^2 T_s(\omega, x)}{dx^2} - \frac{(i\omega)}{\alpha_s} T_s(\omega, x) = -\frac{1}{2k_s} I_0 \beta_s \eta_s e^{\beta_s x} \quad (4.9b)$$

$$\frac{d^2 T_p(\omega, x)}{dx^2} - \frac{(i\omega)}{\alpha_p} T_p(\omega, x) = -\frac{1}{2k_p} (I_0 \beta_s \eta_s e^{-\beta_s l_s}) e^{\beta_p(x+l_s)} \quad (4.9c)$$

$$\frac{d^2 T_b(\omega, x)}{dx^2} - \frac{(i\omega)}{\alpha_b} T_b(\omega, x) = 0 \quad (4.9d)$$

A solução para este conjunto de equações determina a temperatura para os quatro meios envolvidos:

$$T_g(\omega, x) = C_1 e^{-\sigma_g x} \quad (4.10a)$$

$$T_s(\omega, x) = -\frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} e^{\beta_s x} + C_2 e^{\sigma_s x} + C_3 e^{-\sigma_s x} \quad (4.10b)$$

$$T_p(\omega, x) = -\frac{I_0 \beta_p \eta_p}{2k_p(\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{-\beta_s l_s} e^{\beta_p(x+l_s)} + C_4 e^{\sigma_p x} + C_5 e^{-\sigma_p x} \quad (4.10c)$$

$$T_b(\omega, x) = C_6 e^{\sigma_b x} \quad (4.10d)$$

As equações (4.10a - 4.10d) são relacionadas a partir de condições de contorno. Determinam-se então as constantes C_i impondo condições de continuidade de temperatura e fluxo de calor nas interfaces envolvidas:

$$T_i(\omega, interface) = T_j(\omega, interface) \quad (4.11a)$$

$$k_i \frac{\partial}{\partial x} T_i(\omega, interface) = k_j \frac{\partial}{\partial x} T_j(\omega, interface) \quad (4.11b)$$

As constantes C_4 e C_5 determinam $T_p(\omega, x)$, e a partir de sua média ao longo do sensor (Equação 4.4b) obtêm-se amplitude e fase do sinal piroelétrico (Equações 4.8a e 4.8b). Antes porém de fazer as simplificações desejadas, é prudente fazer algumas observações a respeito dos termos envolvidos:

- As exponenciais $e^{\pm\sigma_i l_i}$ e $e^{\beta_i l_i}$ tratam da atenuação sofrida pelas ondas térmica e eletromagnética, respectivamente, ao atravessarem o meio com espessura l_i .
- Ao se aplicarem as condições de contorno, surgem termos do tipo $b_{mn} = k_m \mu_n / k_n \mu_m$. Estes termos são conhecidos por parâmetros de acoplamento térmico e também podem ser escritos como $b_{mn} = e_m / e_n$, que é a razão entre as efusividades dos meios m e n .
- O parâmetro de acoplamento óptico-térmico $r_i = \beta_i / \sigma_i$ indica a relação entre o comprimento de difusão térmica e o comprimento de absorção óptica, uma vez que $\sigma_i \propto \mu_i^{-1}$ e $\beta_i = l_{\beta_i}^{-1}$.

Casos Especiais

Para todas as situações a seguir considera-se o sensor opticamente opaco e trabalhando no regime termicamente grosso. Neste limite, $\mu_p < l_p$ e $l_{\beta_p} < l_p$ e as seguintes aproximações são feitas: $e^{-\beta_p l_p} \simeq 0$ e $e^{-\sigma_p l_p} \simeq 0$.

1. Para a amostra termicamente grossa e opticamente transparente, com $\mu_s < l_s$ e $l_{\beta_s} > l_s$, fazem-se as aproximações $e^{-\beta_s l_s} \simeq 1 - \beta_s l_s$, $e^{-\sigma_s l_s} \simeq 0$ e $|r_s| \ll 1$. A

amplitude do sinal piroelétrico então fica

$$|V(f, \beta_s)| = \frac{A(1 - \beta_s l_s) \tau_p l_p p}{K_p \sqrt{1 + (2\pi f \tau_p)^2}} \left(\frac{\eta_p}{k_p(1 + b_{sp})} \right) \quad (4.12)$$

Sendo $A = pI_0/2k_p\epsilon_0$. Neste limite a amplitude do sinal piroelétrico é proporcional a $(1 - \beta_s l_s)$, possibilitando o estudo espectroscópico de transmissão em uma varredura de comprimentos de onda.

2. Para a amostra termicamente grossa e opticamente opaca, com $\mu_s \ll l_s$ e $l_{\beta_s} < l_s$, fazem-se as aproximações $e^{-\beta_s l_s} \simeq 0$, $e^{-\sigma_s l_s} \simeq 0$ e $|r_s| < 1$. Neste caso a amplitude do sinal é dada por

$$|V(f, \beta_s)| = \beta_s \frac{A \eta_s b_{sg} \alpha_s \sqrt{\alpha_p}}{k_p(1 + b_{sp}(2\pi f)^{1/2})} \frac{\tau_p l_p p e^{\left(\frac{\pi f l_s^2}{\alpha_s}\right)^{1/2}}}{K_p \sqrt{1 + (2\pi f \tau_p)^2}} \quad (4.13)$$

A amplitude do sinal é diretamente proporcional a β_s (espectro saturado) e pode então ser utilizado em uma varredura de comprimento de onda, para a obtenção de um espectro de absorção.

3. Para uma amostra termicamente grossa e opticamente opaca, com $\mu_s < l_s$ e $l_{\beta_s} < l_s$, mas com $\mu_s > l_{\beta_s}$, fazem-se as aproximações $e^{-\beta_s l_s} \simeq 0$, $e^{-\sigma_s l_s} \simeq 0$ e $|r_s| > 1$. Amplitude e fase do sinal são da seguinte forma:

$$|V(f)| = A \frac{\eta_s \alpha_p}{k_p(1 + b_{sp})} \frac{\tau_p l_p p}{K_p \sqrt{1 + (2\pi f \tau_p)^2}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} l_s^2} \quad (4.14a)$$

$$\Phi(f) = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} l_s^2 - \tan^{-1}(2\pi f \tau_p) \quad (4.14b)$$

Este regime de operação permite a determinação da difusividade térmica de um material em uma varredura de frequência, uma vez conhecida a espessura (l_s) da amostra.

4.3.2 Modelo IPPE

Os meios envolvidos na configuração inversa estão representados na figura 4.5 b. Neste modelo, considera-se que a luz absorvida no sensor gera uma onda térmica que é completamente atenuada na amostra, ou seja, a amostra deve ser termicamente grossa.

O procedimento realizado aqui é análogo ao da configuração SPPE. Descreve-se o conjunto de equações diferenciais que representa o fenômeno, encontram-se as soluções para os meios envolvidos, e a partir de condições de contorno determina-se o campo térmico θ_p . A imposição de regimes de operação permite simplificações na expressão do sinal. Para o sensor termicamente fino e opticamente opaco, a amplitude do sinal pirolétrico é dada por

$$|V(f)| = V_0 \frac{\sqrt{f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_p)^2}} \frac{1}{e_s} \quad (4.15a)$$

$$V_0 = \frac{I_0 \tau_p p e_p l_p}{\epsilon_0 \sqrt{2\alpha_p}}$$

Percebe-se a dependência do sinal com a efusividade térmica da amostra, porém não é possível dissociar este parâmetro do fator V_0 . É preciso então fazer uma medida de calibração, utilizando uma amostra conhecida, em geral água. Conhecendo então a efusividade da água determina-se o valor de V_0 . Mantendo as mesmas condições experimentais, obtém-se o valor da efusividade para um material desconhecido.

4.3.3 Modelo DSPPE

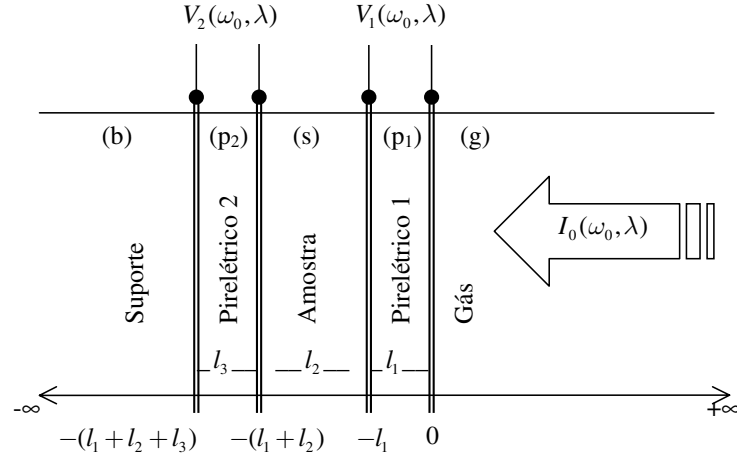


Figura 4.7: Esquema do modelo DSPPE

O modelo DSPPE trata do arranjo de planos esquematizados na figura 4.7. As equações de difusão apresentam a mesma forma daquelas analisadas na configuração SPPE. A diferença é que neste caso, é preciso conhecer a distribuição de temperatura em dois meios, no sensor 1 e sensor 2. As condições de contorno porém são do mesmo tipo e, após determinar as constantes, é possível obter os sinais dos sensores a partir das equações dos campos térmicos θ_{p1} e θ_{p2} . Os regimes de operação impostos são:

Sensor 1 opticamente opaco e termicamente fino, com $|r_1| \gg 1$

Amostra opticamente opaca e termicamente grossa, com $|r_2| > 1$

Sensor 2 opticamente opaco e termicamente grosso, com $|r_3| > 1$

Definindo os parâmetros $\xi = e_1 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1}} l_1$ e $\eta = \frac{e_g + e_s}{\xi}$ pode-se escrever as expressões para os sinais piroelétricos da seguinte forma:

- Sensor 1

$$|V_{p1}| = \frac{A}{\xi} \frac{\sqrt{2\pi f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{p1})^2}} \frac{1}{\sqrt{(\eta + \sqrt{f})^2 + f}} \quad (4.16)$$

$$\Phi_{p1} = -\tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{f}}{\eta + \sqrt{f}} \right) - \tan^{-1}(2\pi f \tau_{p1}) + \frac{\pi}{4} \quad (4.17)$$

$$A = I_0 R_1 A_1 p_1$$

onde I_0 é a intensidade de luz, R_1 é a resistência equivalente do circuito e A_1 a área iluminada.

- Sensor 2

$$|V_{p2}| = \frac{B}{\xi} \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{p2})^2}} \frac{1}{\sqrt{(\eta + \sqrt{f})^2 + f}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} l_s} \quad (4.18)$$

$$\Phi_{p2} = -\tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{f}}{\eta + \sqrt{f}} \right) - \tan^{-1}(2\pi f \tau_{p2}) - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} l_s \quad (4.19)$$

$$B = I_0 R_3 A_3 p_3 \left(\frac{e_s}{e_1 + e_s} \right) \sqrt{\alpha_1}$$

onde I_0 é a intensidade de luz, R_1 é a resistência equivalente do circuito e A_1 a área iluminada.

É possível, então em uma varredura de frequência, obter os parâmetros térmicos de um

material. A efusividade térmica pode ser determinada pela equação da amplitude (4.16) ou da fase (4.17) do sensor 1, a partir do parâmetro η . Utilizando este valor pode-se determinar a difusividade térmica pela amplitude (4.18) ou pela fase (4.19) do sensor 2, conhecendo a espessura da amostra. Percebe-se então como é possível caracterizar termicamente um material em uma única medida, utilizando a configuração DSPPE. Uma vez conhecidos os parâmetros acima referidos, é possível determinar a condutividade térmica, a partir de $k = e\sqrt{\alpha}$.

Intervalo de frequências aplicáveis

A imposição dos regimes térmicos dos sensores faz com que o intervalo de frequências aplicáveis seja restrito. O intervalo de frequência para a varredura deve ser tal que o sensor 1 seja termicamente fino e o sensor 2 termicamente grosso. A frequência de corte para um sensor de espessura l_p e difusividade α_p é $f_c = \alpha_p / \pi l_p^2$. Dado então o tipo de sensor utilizado, o intervalo de frequências fica determinado pelas espessuras dos sensores.

No GFRM podem-se encontrar sensores de PVDF ($\alpha = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) com espessuras de $110 \text{ }\mu\text{m}$ e $28 \text{ }\mu\text{m}$. As frequências de corte são, respectivamente, $1,4 \text{ Hz}$ e $21,9 \text{ Hz}$. Para o PVDF, $e_p = 560 \text{ (W}\sqrt{\text{s}}/\text{m}^2\text{K)}$, e assim o parâmetro fica $\xi_{PVDF} = 120 \text{ (Ws/m}^2\text{K)}$. Este valor é usado na expressão para η , a partir da qual se determina a efusividade térmica da amostra (Equações 4.16 e 4.17).

Capítulo 5

Espectrômetro Fototérmico

O presente capítulo trata de uma montagem recém construída no GFRM que possibilita o estudo espectroscópico de materiais a partir de fenômenos fototérmicos. Este espectrômetro lança mão de duas diferentes formas de detecção, sendo que a escolha por uma ou outra é determinada pelo tipo de material estudado; sua estrutura e suas propriedades térmicas e ópticas. A detecção fotopiroelétrica é adequada para tratar de materiais líquidos e pastosos, exige um aparato experimental relativamente simples e permite o estudo espectroscópico com controle de temperatura. A detecção fotoacústica é bastante eficiente para o estudo de sólidos, principalmente na forma de pó. Por medir diretamente o calor gerado na amostra, devido à absorção do feixe de luz, a fotoacústica tem uma boa sensibilidade e permite o estudo de materiais pouco absorvedores. O objetivo então é descrever a montagem com seus principais elementos, apontar particularidades dos tipos de detecção envolvidos no aparato, apresentar medidas de caracterização das respectivas configurações e, por fim, mostrar espectros já conhecidos de dois tipos

de material, com os objetivos de calibração e de compatibilidade do novo espectrômetro.

5.1 Elementos da Montagem

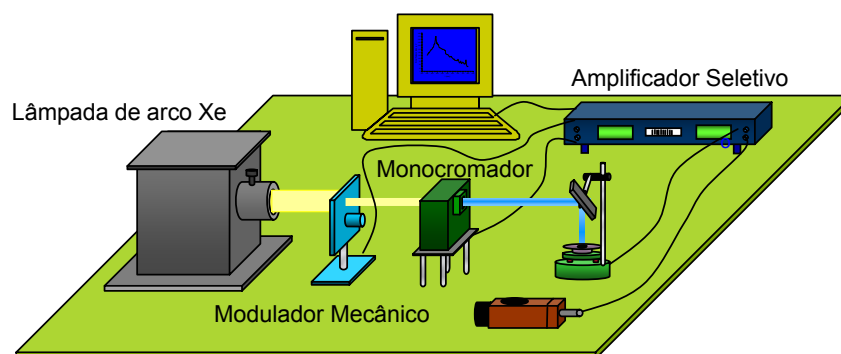


Figura 5.1: Esquema da montagem para espectroscopia

O esquema do aparato para espectroscopia está ilustrado na figura 5.1. Na montagem, a fonte luminosa é uma lâmpada de arco de xenônio (Oriel Corporation) de 1000 W. A luz é então modulada por um modulador mecânico (chopper) da Princeton Appl. Res., que opera no intervalo (10-1000)Hz. O feixe modulado passa então por um monocromador (Jarrell Ash, modelo MonoSpec50) com comprimento focal de 500 mm. As fendas de entrada e saída do feixe têm largura de 4 mm. A grade de difração, para o espectro visível, contém 1180 ranhuras por milímetro. Ao atravessar este conjunto, a radiação sai pelo monocromador com uma distribuição de comprimentos de onda centrada em um valor, com uma resolução (largura de banda) de 7,2 nm. Com o auxílio

de um conjunto de espelhos côncavos e uma lente biconvexa (quarzo) este feixe modulado e monocromático incide então em uma célula (fotopiroelétrica ou fotoacústica) que gera um sinal elétrico, que por sua vez é detectado por um amplificador seletivo (EG&G, modelo 7220). O sistema é automatizado¹ e todo o experimento é controlado por um programa desenvolvido em Labview. A varredura em comprimentos de onda tem um passo de 1nm e uma pausa em 550nm, para inserção de um filtro óptico (Oriel 51292) na saída do monocromador. A interface com o monocromador foi feita através de um conversor analógico-digital e de uma porta paralela do PC. A comunicação com o amplificador para a aquisição de dados é feita por uma porta serial RS232.

5.2 Detecção Fotoacústica

5.2.1 Célula Fotoacústica

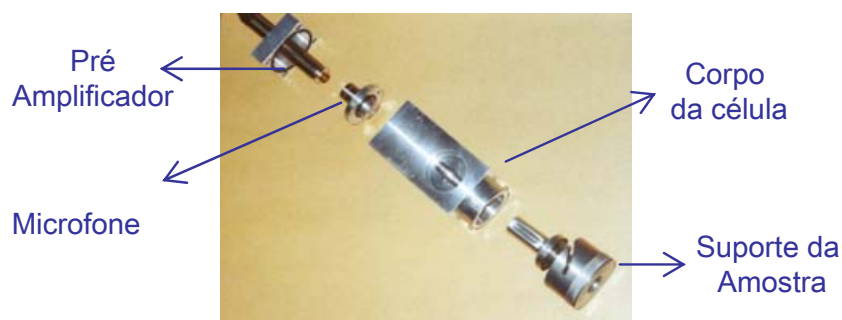


Figura 5.2: Célula fotoacústica

¹Automatização realizada por Marson Quintino e Maurício Arruda.

A célula fotoacústica utilizada na montagem foi confeccionada em alumínio, a partir de um modelo de célula comercial. A foto da figura 5.2 mostra as partes que constituem a célula. O suporte da amostra é formado basicamente por um tarugo no qual é feito um recorte retangular (3 x 15 mm) com profundidade de 1 mm. Este cilindro recortado é fixo a uma tampa com um sistema de vedação (o-ring) e ao se encaixar no corpo da célula, que possui uma janela circular de quartzo, forma uma câmara acústica. Desta forma, um feixe de luz modulado ao atravessar a janela atinge a amostra. As ondas de pressão geradas então nesta célula são captadas por um microfone (Brüel & Kjaer). O sinal é pré-amplificado e depois segue para o amplificador seletivo.

Caracterização

O sinal elétrico gerado pelo microfone depende da quantidade de calor gerado na amostra, e esta por sua vez depende da intensidade de luz incidente e de quanto desta radiação o material absorve. Acontece que a intensidade luminosa que chega à amostra não é a mesma para todos os comprimentos de onda. A lâmpada tem um espectro de emissão característico do xenônio, com picos bem conhecidos, porém a relação entre as intensidades nestes comprimentos de onda é uma característica específica de cada lâmpada. Além disso, não se sabe quanto da radiação é perdida ao passar pelo sistema óptico (monocromador, filtro, espelhos) e se esta quantidade é a mesma para todo comprimento de onda. Uma maneira de se conhecer a distribuição de intensidade luminosa disponível na célula é fazer uma medida utilizando como amostra um material conhecido como "negro de fumo" (carbon black), que é fortemente absorvedor na região do espectro visível. A figura 5.3 mostra uma medida feita para o "negro de fumo" para

uma frequência de 13 Hz, no espectro visível. A localização dos picos destacados está em concordância com medidas feitas com uma outra montagem, que também utiliza uma lâmpada de arco de xenônio como fonte. O filtro inserido em 550 nm tem a função de eliminar contribuições de segundo harmônicos a partir de 600 nm.

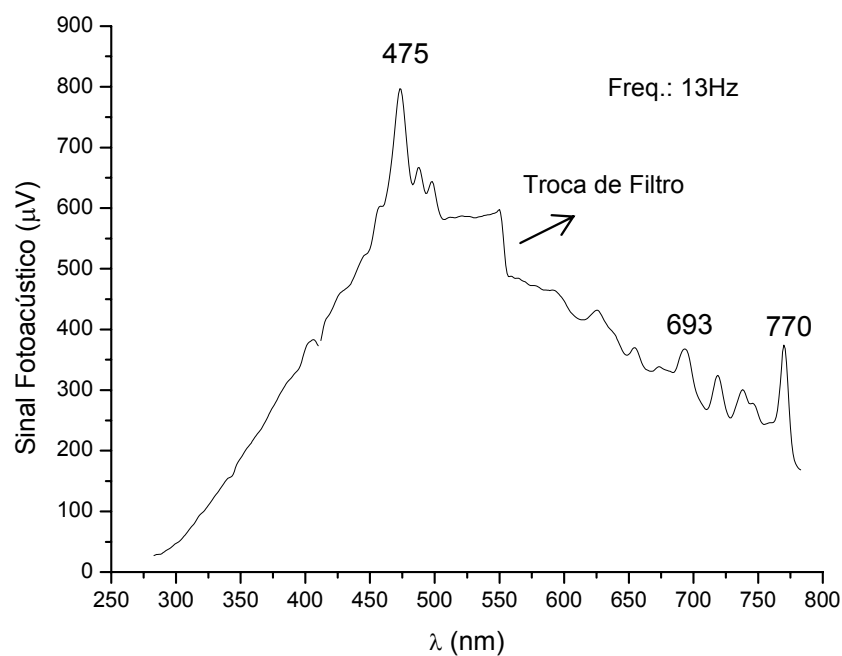


Figura 5.3: Caracterização da montagem fotoacústica.

Cromossilicato zeolítico

Quando um material se encontra na forma zeolítica sua estrutura possui espaços intracristalinos formados por canais e cavidades de dimensões moleculares. Esta microporosidade permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio

externo. As zeólitas podem então selecionar moléculas de acordo com suas dimensões, e por isso são utilizadas em diversas aplicações. O cromossilicato é formado quando ocorre a substituição de alguns átomos de silício por íons de cromo trivalente (Cr^{3+}) em um silicato. Nesta substituição surge uma valência livre nos sítios ocupados pelo cromo, pois o silício é tetravalente, favorecendo então o posicionamento de outros íons em sítios do íon de Cr. Sendo assim, o cromossilicato na forma zeolítica possui alta seletividade e por isso é de grande interesse para aplicações industriais (catálise) e acadêmicas[12]. Foram feitas medidas do espectro de absorção de amostras de cromossilicato em pó por detecção fotoacústica, com o intuito de determinar bandas de absorção associadas a transições eletrônicas nos íons de cromo e assim verificar a sensibilidade da montagem. Os espectros medidos foram normalizados a partir daquele obtido para o "negro de fumo".

A figura 5.4 mostra o espectro normalizado de absorção para uma amostra de cromossilicato. O ajuste (curva vermelha), feito a partir da convolução de três curvas gaussianas, apresenta uma boa concordância com os pontos experimentais, que são pouco ruidosos. Os comprimentos de onda centrais das gaussianas, destacados no gráfico, correspondem a transições eletrônicas do íon Cr^{3+} . A figura 5.5 mostra o espectro de uma amostra que passou por um processo de calcinação. Neste processo, o material é mantido a $430^{\circ}C$ por 15h, e uma das conseqüências é a presença do íon Cr^{6+} que surge da oxidação do Cr^{3+} e faz aparecer uma nova banda, em 363 nm. Esta banda é conhecida como banda de transferência de carga e está associada a transferência de elétrons do íon para matriz, ou vice-versa[12].

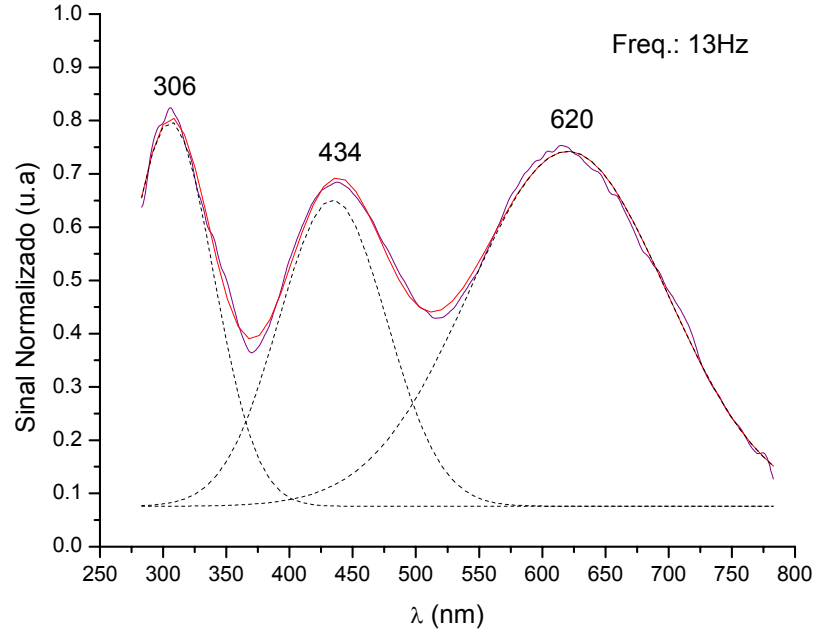


Figura 5.4: Espectro de absorção de uma amostra de cromossilicato zeolítico

5.3 Detecção Fotopiroelétrica

5.3.1 Configuração SPPE

Uma configuração fotopiroelétrica que permite estudos espectroscópicos é a SPPE, como no esquema da figura 5.6

O sensor utilizado para a detecção é um PVDF de $110\ \mu\text{m}$ de espessura e aproximadamente $4\ \text{cm}^2$ de área. Sua superfície inferior é apoiada, com um bom contato elétrico, em uma plataforma circular de alumínio, com 6 cm de diâmetro, aterrada através do amplificador. O sinal então é medido através de uma máscara de aço apoiada na superfície

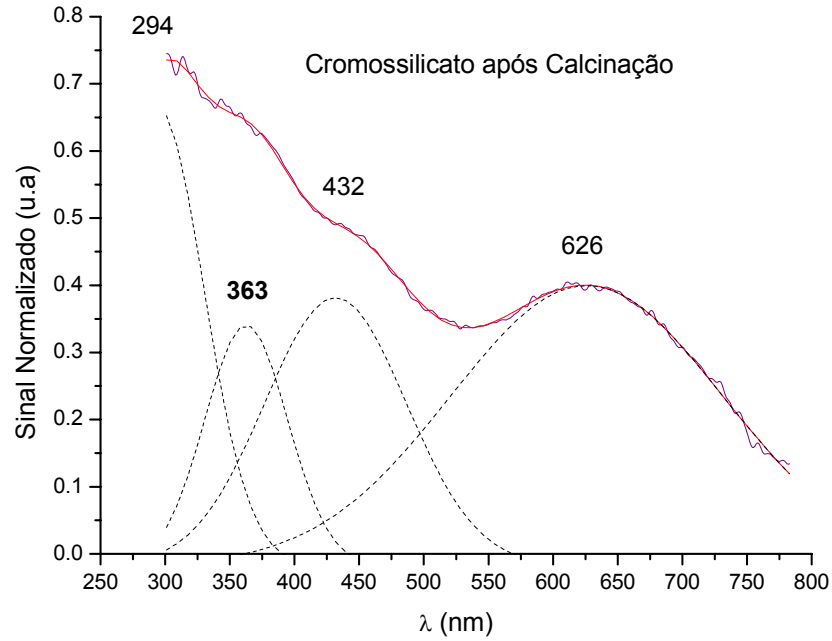


Figura 5.5: Espectro de absorção de uma amostra de cromossilicato zeolítico após o processo de calcinação

superior do sensor. Além desta função a máscara é que define a espessura da amostra, neste caso, $470 \mu m$. A amostra fica então em cima do sensor, favorecendo assim o contato térmico. Uma janela de vidro de 1 mm, é colocada em cima da amostra, para deixar plana sua superfície. A frequência de corte do sensor em questão é 1,4 Hz. Conhecendo-se então a ordem de grandeza da difusividade térmica do material é possível, controlando a frequência, garantir que amostra e sensor sejam termicamente grossos. Dependendo então da relação entre o comprimento de difusão térmica e o de absorção óptica da amostra obtêm-se espectros de absorção (Equação 4.13) ou transmissão (Equação 4.12).

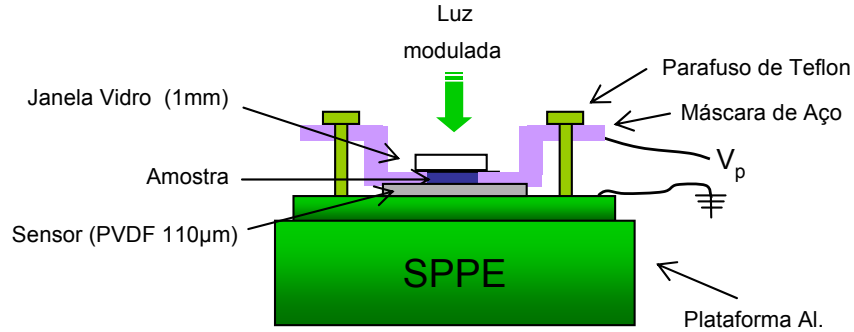


Figura 5.6: Esquema da célula fotopiroelétrica SPPE para espectroscopia

Surge uma dificuldade em se trabalhar com a montagem acima descrita quando um material apresenta diferentes comportamentos de opacidade para diferentes regiões do espectro. O sinal medido então representa um espectro misto, com contribuições ópticas, quando a luz que atravessa a amostra é absorvida no sensor, e térmicas, quando a luz é absorvida pela amostra. Com o intuito de separar estas duas contribuições, desenvolveu-se uma montagem que mede exclusivamente a transmissão da amostra.

5.3.2 Configuração de transmissão

A célula construída para medida de transmissão está esquematicamente representada na figura 5.7.

Esta configuração é bastante parecida com a descrita anteriormente, porém aqui, a amostra não fica em contato com o sensor. Uma máscara circular de alumínio, vazada no centro por uma abertura, também circular ($\Phi = 7\text{ mm}$), serve de recipiente para a amostra, que se apóia em uma lâmina de vidro presa à máscara. A luz modulada atinge

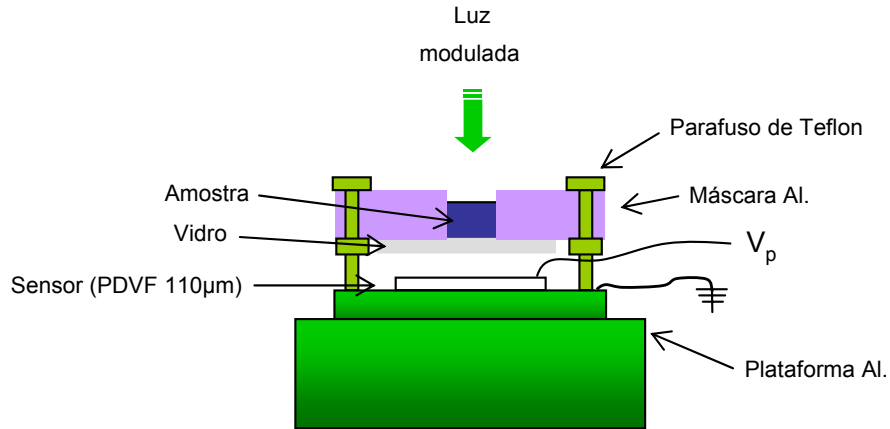


Figura 5.7: Esquema da célula fotopiroelétrica para espectroscopia de transmissão

o sensor após atravessar a amostra e o vidro, e desta forma o sinal depende de quanto a amostra transmite. A influência da lâmina de vidro é eliminada por uma medida de normalização. O aspecto principal desta montagem é que a máscara de alumínio é mantida a 3 mm do sensor, e a camada de ar impede que haja contribuições térmicas, advindas da amostra, para o sinal piroelétrico (Para frequências acima de 10 Hz, o comprimento de difusão térmica no ar é inferior a um milímetro).

5.3.3 Caracterização

Assim como na detecção fotoacústica, é preciso caracterizar a montagem fotopiroelétrica. Porém aqui, a amostra utilizada é a própria metalização do sensor. A figura 5.8 mostra uma medida feita para uma frequência de 13 Hz, com a luz incidindo diretamente no sensor, após passar pela janela de vidro. A localização dos picos está coerente com a medida de fotoacústica.

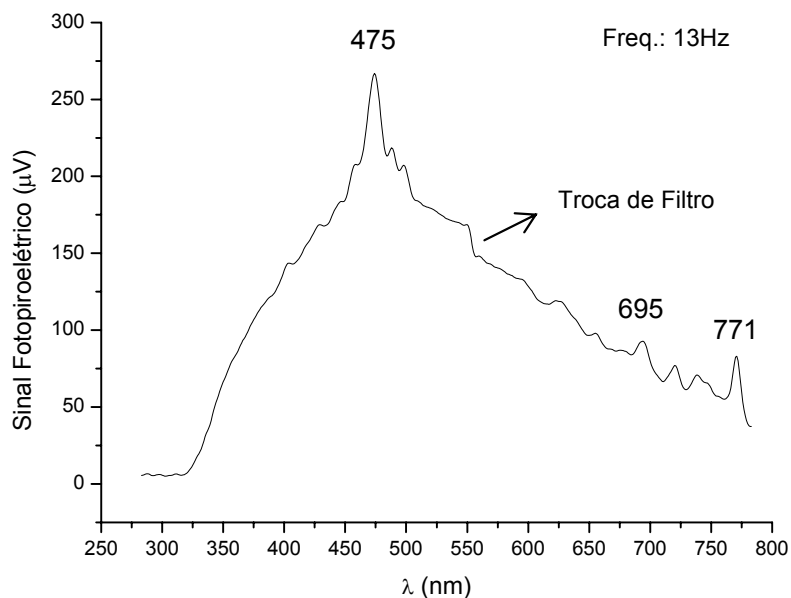


Figura 5.8: Caracterização da montagem fotopiroelétrica

5.3.4 Óleo de Buriti

A região amazônica é famosa por sua enorme biodiversidade. Em meio a essa riqueza natural, plantas e frutas estão se tornando valiosos objetos de pesquisa para os mais diversos setores da indústria. O Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) é uma fruta que vem despertando um grande interesse na indústria de alimentos e principalmente na de cosméticos. O óleo extraído do Buriti possui um enorme valor nutritivo, é rico em carotenóides, principalmente o β -caroteno, precursor da vitamina A. Apresenta também uma grande concentração de α -tocoferol, um anti-oxidante natural que compõe a vitamina E[13]. Para a indústria de cosméticos, além de conter altas concentrações de vitaminas, o óleo

de buriti se faz interessante em virtude de suas propriedades ópticas, na produção de filtros a base de produtos naturais. O objetivo aqui foi então observar como se dá a absorção deste óleo para o espectro visível de radiação, explorando as potencialidades das configurações fotopiroelétricas acima descritas. A figura 5.9 mostra uma medida feita utilizando-se a configuração de transmissão, a 13 Hz, na qual sinal piroelétrico foi normalizado pela medida de caracterização da célula (figura 5.8). A espessura da amostra utilizada foi de 4 mm.

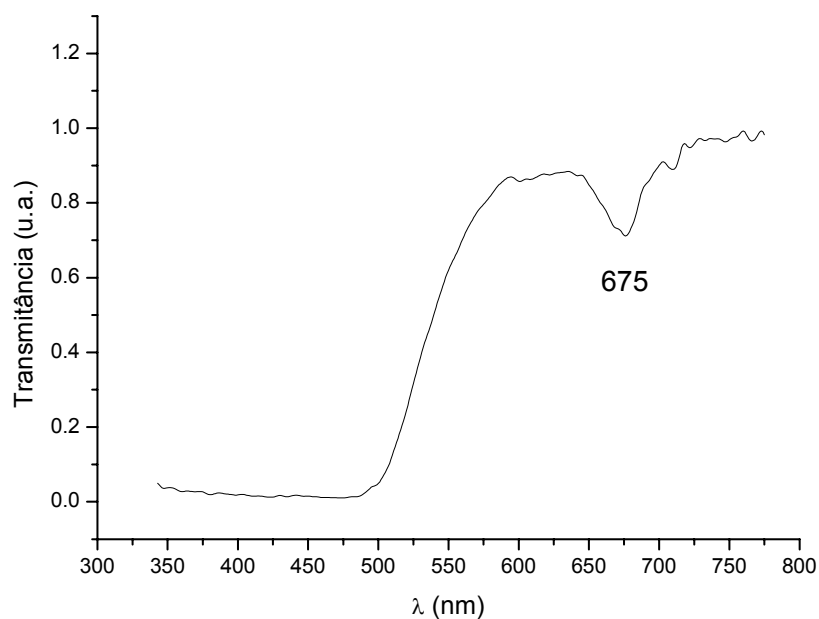


Figura 5.9: Espectro normalizado de transmissão do óleo de Buriti obtido pela técnica PPE, na configuração de transmissão

Percebe-se que o óleo é fortemente absorvedor na região que vai até 500 nm. A partir de então a quantidade de luz transmitida aumenta, e acima de 600nm o material é

bastante transparente. Esta queda brusca na absorção ocorre em função do α -Tocoferol, substância geralmente abundante neste óleo. O pico de absorção em torno de 675 nm se dá principalmente pela presença de clorofila A, que apresenta um pico bastante intenso nesta região[13] . Esta condição dúbia, de opacidade e transparência, do óleo de buriti faz dele um excelente objeto para ilustrar os cuidados necessários nas medidas utilizando a configuração SPPE. A figura 5.10 mostra a curva obtida para o óleo de buriti a partir desta configuração. A espessura da amostra foi de $470\ \mu m$ e a medida foi feita a 13 Hz.

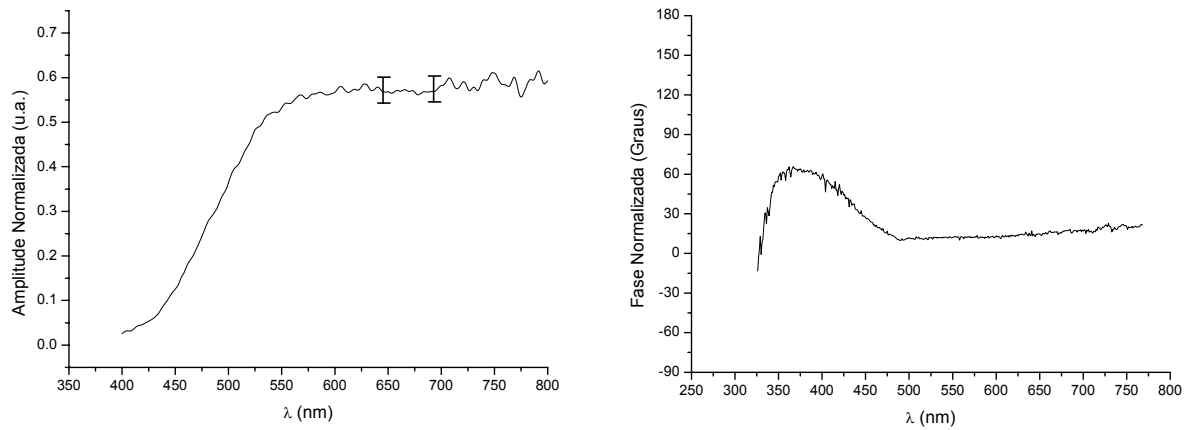


Figura 5.10: Espectro normalizado do óleo de Buriti na configuração SPPE

É possível perceber, através da amplitude do sinal, a transparência apresentada pelo óleo a partir de 600 nm. Entretanto, neste caso não foi possível observar o pico existente em torno de 675 nm. Como a amostra é bem mais fina que a amostra utilizada na transmissão, a quantidade efetivamente absorvida de luz é menor, comprometendo então a sensibilidade da medida. Além disso, o sinal da medida do óleo tem um valor

próximo ao sinal da medida de caracterização (luz incidindo no sensor), o que gera um maior ruído na curva normalizada. Apesar de não aparecer o pico esperado, a respectiva região (650-700 nm) apresenta menos ruído que suas vizinhanças, o que de certa forma indica uma diminuição da transmissão. O aspecto mais interessante a se destacar, porém, diz respeito à mistura de contribuições para o sinal. Observa-se que a subida da curva de transmissão na figura 5.9 começa em torno de 500 nm enquanto na figura 5.10, a subida é um pouco mais suave e já começa antes de 450 nm. Isto indica que o sinal produzido até 500 nm se deve à absorção de luz que vira calor atingindo o sensor em forma de onda térmica e sendo assim, a curva representa um espectro misto e não se pode separar as diferentes contribuições. Este fato é também apontado pelo comportamento da fase do sinal. Quando se trata da transmissão, o sinal é gerado pela absorção de luz no sensor, e como a frequência de modulação é fixa, a distribuição de fontes de calor permanece inalterada e a fase praticamente constante. À medida que as contribuições se misturam o comportamento da fase se altera, pois surgem novas fontes de calor.

5.4 Conclusões

A partir dos tópicos abordados ao longo do capítulo, pode-se concluir, de forma bem geral, que a montagem fototérmica em questão encontra-se devidamente automatizada e permite o estudo espectroscópico de diversos tipos de materiais. As medidas de caracterização garantem o bom funcionamento do experimento. A detecção fotoacústica se mostra adequada para a obtenção de espectros de absorção de materiais sólidos. As

medidas para amostras de cromossilicato mostram a boa sensibilidade que este tipo de detecção apresenta ao se tratar amostras em pó, que em geral não se adequam a técnicas convencionais. A detecção fotopiroelétrica, com a configuração de transmissão, mostrou-se bastante eficiente na determinação do espectro do óleo de Buriti, apresentando uma sensibilidade maior que a de um espectro obtido por uma técnica convencional [13]. A configuração SPPE possibilita a obtenção de espectros de transmissão e/ou absorção e exige, portanto, um cuidado especial na análise dos resultados. O óleo de Buriti, com comportamentos ópticos bastante distintos em regiões do espectro visível, apresentou um espectro misto e foi visto que, é possível através da fase do sinal identificar as diferentes contribuições.

Capítulo 6

Quebra da Emulsão em Margarinas

Cada vez mais o estudo de propriedades térmicas de óleos e gorduras vem despertando interesse na indústria de alimentos, de cosméticos e também em instituições acadêmicas. O acompanhamento de transições de fase é de essencial importância na fabricação, armazenamento e conservação de produtos feitos a partir deste tipo de materiais. Particularmente, para produtos alimentícios, o entendimento dos mecanismos que governam indesejáveis transições de fase que ocorrem após o processo de fabricação é crucial para sua comercialização. Apresenta-se aqui um estudo que trata o processo de quebra de emulsão do tipo água em óleo, através do monitoramento de propriedades térmicas. A emulsão considerada foi a margarina, um composto comestível constituído essencialmente de gordura vegetal e água. Em função do seu processo de fabricação, com a adição de emulsificantes, a parte de água desta mistura fica envolvida por gorduras parcialmente cristalizadas, em forma de pequenos glóbulos de água (Figura 6.1). A emulsão resultante consiste então em um material pastoso, estável para temperaturas abaixo de

35°C . A quebra da emulsão se dá quando o filme emulsificante se desfaz, favorecendo assim o processo de coalescência dos glóbulos de água e a partir daí a total separação de água e gorduras. Este estudo[14] é resultado de uma cooperação com a Universidade

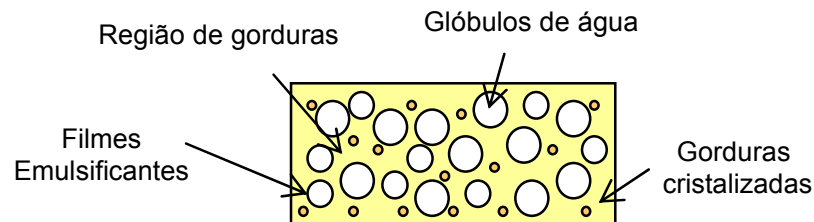


Figura 6.1: Estrutura de uma emulsão

de Bochum/Alemanha e é composto por dois diferentes tipos de investigação, ambos baseados em técnicas fototérmicas. A parte desenvolvida pelo Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética (GFRM/Unicamp) diz respeito ao monitoramento, via detecção piroelétrica, de propriedades térmicas de amostras de margarina em experimentos com variação de temperatura. Na outra parte, fizeram-se investigações do perfil de profundidade das amostras, para temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição de fase (quebra da emulsão), utilizando Radiometria Fototérmica Infra-Vermelho.

6.1 Técnicas, Configurações e Tipos de Estudo

6.1.1 Técnica Fotopiroelétrica

Um sensor piroelétrico é usado para medir oscilações de temperatura em um material devidas à absorção de um feixe de luz modulado. A detecção fotopiroelétrica de ondas térmicas apresenta uma série de configurações, que permitem os mais variados tipos de estudo, como discutido no capítulo 3. Em particular, com a configuração SPPE, pode-se obter valores de difusividade térmica (Equação 4.14a) a partir de varreduras em frequência de modulação, considerando amostra e sensor termicamente grossos e opticamente opacos. Dois tipos de estudo foram então realizados utilizando esta configuração: O primeiro trata o comportamento de propriedades térmicas do material com a temperatura, o outro visa acompanhar a evolução temporal do sistema para uma temperatura fixa, próxima à temperatura de quebra da emulsão.

6.1.2 Radiometria Fototérmica Infra-Vermelha

Neste tipo de técnica a onda térmica induzida no material é detectada a partir da emissão modulada de radiação infra-vermelho, pela amostra, devida a oscilações de temperatura. Este fenômeno é descrito pela Lei de Stefan-Boltzman, onde a potência irradiada por unidade de área é dada por:

$$P = \epsilon\sigma(T^4 - T_0^4) \quad (6.1)$$

sendo ϵ a emissividade do material e σ a constante de Stefan-Boltzman. Em nosso caso T_0 é a temperatura ambiente e ΔT é a variação de temperatura induzida no material, de forma que na equação 6.1, $T = T_0 + \Delta T$ e pode-se então escrever

$$P = 4T_0^3\epsilon\sigma \left(\Delta T + \frac{3\Delta T^2}{2T_0} + \frac{\Delta T^3}{T_0^2} + \frac{\Delta T^4}{4T_0^3} \right) \quad (6.2)$$

Considerando pequena a variação de temperatura na equação 6.2 ($\Delta T \ll T_0$), escreve-se

$$P = 4T_0^3\epsilon\sigma\Delta T \quad (6.3)$$

O aquecimento induzido no material é causado pela absorção de um feixe modulado de luz com frequência angular ω , de modo que

$$\Delta T = \Delta T_0 + \Delta T_1 \sin(\omega t + \phi) \quad (6.4)$$

sendo ΔT_0 o acréscimo na temperatura (DC) do material e ΔT_1 a amplitude da parte oscilante. Desta forma, de acordo com a expressão 6.3, a potência por unidade de área oscilante irradiada na frequência angular ω é dada por

$$P(\omega) = 4T_0^3\epsilon\sigma\Delta T_1 \sin(\omega t + \phi) \quad (6.5)$$

que é diretamente proporcional à amplitude de temperatura ΔT_1 . Este método é adequado para investigar amostras que apresentam estrutura de camadas, em particular quando utilizado na configuração de reflexão, na qual o detector capta diretamente a

radiação vinda da superfície aquecida da amostra. Sendo $\omega = 2\pi f$ na expressão 6.5, o sinal $\delta T(f)$ medido depende tanto de parâmetros do sistema de detecção como das propriedades físicas da amostra. Se a influência da detecção puder ser eliminada, informações do material podem então ser obtidas. Esta eliminação é feita a partir de um procedimento de normalização, que consiste em dividir o sinal $\delta T_s(f)$ da amostra pelo sinal $\delta T_r(f)$ de uma amostra de referência, com propriedades bem conhecidas. Sendo assim, o inverso do sinal de normalização $S_n^{-1}(f) = \delta T_r(f)/\delta T_s(f)$, para uma amostra de duas camadas pode ser simplificado e adotar a seguinte forma:

$$S_n^{-1}(f) = \frac{\eta_r e_s [1 - R_{sb} \exp(-2\sigma_s d_s)]}{\eta_s e_r [1 + R_{sb} \exp(-2\sigma_s d_s)]} \quad (6.6)$$

assumindo que possíveis diferenças de temperatura (DC) nas superfícies da amostra e do material de referência possam ser desprezadas. Na equação 6.6, a letra r refere-se ao material de referência, enquanto as letras s e b correspondem à superfície e ao interior (bulk) da amostra, respectivamente. O parâmetro $R_{sb} = [(e_s/e_b) - 1]/[(e_s/e_b) + 1]$ pode ser considerado como coeficiente de reflexão térmica[15] na interface entre as duas camadas da amostra. O rendimento térmico η determina a fração da radiação incidente transformada em calor no material. Analisando os limites assintóticos para altas e baixas frequências de modulação do feixe incidente pode-se notar a possibilidade de estudos com perfil de profundidade. No limite de altas frequências de modulação, $f \rightarrow \infty$, que corresponde à pequena penetração da onda térmica, obtém-se, da equação :

$$S_n^{-1}(f)_{f \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{\eta_r e_s [1 - R_{sb} \cdot 0]}{\eta_s e_r [1 + R_{sb} \cdot 0]} \propto e_s \quad (6.7)$$

Neste caso pode-se obter informação da efusividade e_s da primeira camada da amostra. No limite de baixas frequências de modulação, e_b , que corresponde à grande penetração da onda, o inverso do sinal de normalização assume a seguinte forma:

$$S_n^{-1}(f)_{f \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{\eta_r e_s}{\eta_s e_r} \frac{[1 - R_{sb}]}{[1 + R_{sb}]} \propto e_b \quad (6.8)$$

Neste outro obtém-se informação sobre a efusividade e_b do interior da amostra (segunda camada). Desta forma, é possível conhecer a distribuição de profundidade da efusividade térmica do material observando o comportamento do sinal inverso de normalização como função do inverso da raiz da frequência, uma vez que o comprimento de difusão térmica é dado por $\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$

Seguindo então estes princípios, observou-se o comportamento do inverso do sinal normalizado em varreduras de frequência para amostras de margarina com diferentes concentrações de gordura, em temperaturas acima e abaixo da temperatura de quebra da emulsão.

6.2 Aspectos experimentais

As amostras estudadas foram margarinas comuns, encontradas em supermercados em embalagens plásticas, conteúdo 60% ou 80% (massa/massa) de gorduras, e portanto designadas como M60 e M80, respectivamente. Após a compra do produto e durante os experimentos, exceto quando explicitamente indicado, as margarinas foram mantidas sob condições de refrigeração ($5^{\circ}C$).

6.2.1 Técnica Fotopiroelétrica

Para os experimentos de detecção fotopiroelétrica, a montagem experimental utilizada está esquematicamente ilustrada na figura 6.2 .

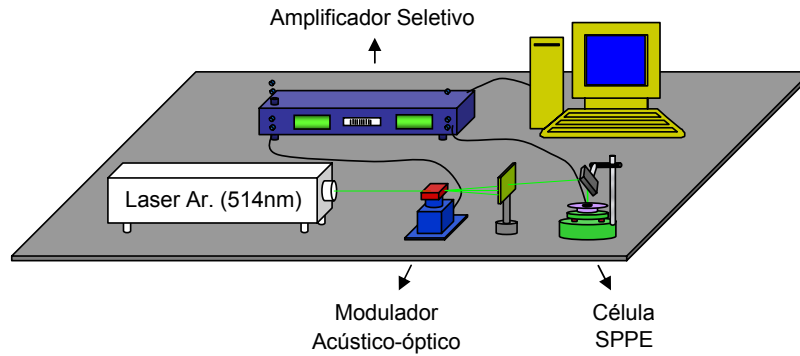


Figura 6.2: Montagem experimental da configuração SPPE

A fonte de luz utilizada foi um LASER de argônio (Spectra Physics, modelo 2017), trabalhando na linha de 514 nm , com uma potência nominal de 100 mW . A modulação, em amplitude, do feixe é feita por um modulador acústico-óptico (Automates et Automatisives, modelo AA.MP-15). O sinal piroelétrico gerado na célula foi coletado por um amplificador seletivo (Princeton Applied Research EGG, modelo 5210). O controle do experimento e a aquisição dos dados foram feitos via GPIB, por um programa desenvolvido em Delphi. A célula piroelétrica é mais bem detalhada no esquema da figura 6.3.

O sensor utilizado para a detecção foi um PVDF de 110 μm de espessura e aproximadamente 4 cm^2 de área. Sua superfície inferior é apoiada, com um bom contato elétrico,

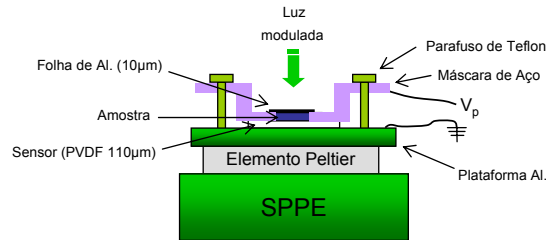


Figura 6.3: Esquema da célula SPPE

em uma plataforma circular de alumínio, com 6 *cm* de diâmetro, aterrada através do amplificador. O sinal então é medido através de uma máscara de aço apoiada na superfície superior do sensor. Além desta função, a máscara é que define a espessura da amostra, neste caso, 450 μm . A amostra fica então em cima do sensor, favorecendo assim o contato térmico. Uma folha de alumínio de 10 μm , com a superfície superior pintada de preto, é colocada em cima da amostra, para deixar plana sua superfície, e principalmente para garantir a sua condição de opacidade. O sistema de temperatura foi montado usando-se um aparelho da Wavelength (modelo MTC-4050) que funciona controlando a temperatura através de um elemento Peltier da mesma marca (modelo TPE 2CP-040-065-31-17TT), que permite um controle com precisão de 0,01°C. A leitura da temperatura é feita por um termistor introduzido na plataforma de alumínio.

6.2.2 Radiometria Fototérmica Infra-Vermelha

O esquema básico que descreve o aparato experimental para as medidas de Radiometria IR está representado na figura 6.4. A amostra é opticamente excitada por um LASER de argônio cuja luz monocromática de 514 nm é modulada por um modu-

lador acústico-óptico (Laser Components LM080). Um espelho IV, com inclinação de 45 graus, acima da amostra é usado para redirecionar a emissão infra-vermelho do material para um detector infra-vermelho de HgCdTe (Judson-Infrared J15D12-M204-S02M-60). Antes porém de atingir o detector, a radiação é focalizada por um arranjo de lentes de BaF_2 e passa por um filtro que elimina possíveis contribuições de luz visível espalhada. Mais detalhes sobre este tipo de sistema podem ser encontrados em [16].

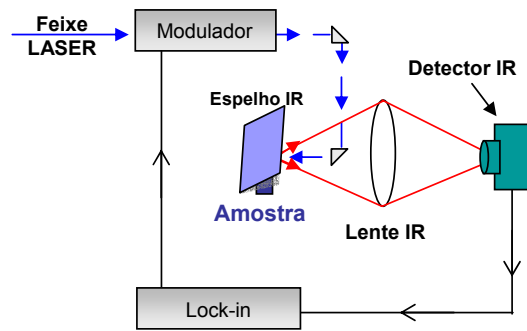


Figura 6.4: Montagem experimental para detecção IV de ondas térmicas

Para as medidas de calibração foi utilizada uma amostra de cristal de carbono, com propriedades ópticas e térmicas bem conhecidas. Estas medidas foram realizadas sob as mesmas condições das medidas das margarinas. A célula utilizada para as medidas de margarina é formada por duas peças. Uma placa de PVC com 5,5 mm de espessura, vazada por uma furação circular ($\Phi = 7\text{ mm}$), se apóia sobre uma placa de alumínio ($2,5 \times 2,5\text{ cm}^2$) com 8 mm de espessura, formando um recipiente cilíndrico. Em baixo da placa de alumínio se encontra um elemento Peltier, responsável pelo controle de temperatura. Ela possui ainda um orifício ($\Phi = 1\text{ mm}$) em uma de suas arestas, onde se

insere um termopar que mede a temperatura do conjunto. Duas configurações da célula foram exploradas. Na configuração de célula fechada, o recipiente é completamente preenchido pela amostra e sua superfície é então coberta por uma folha de alumínio com $50\ \mu\text{m}$ de espessura. O contato entre estes dois meios é feito cuidadosamente para evitar bolhas de ar na interface e para que a superfície iluminada fique a mais plana possível. A potência nominal de operação do LASER para esta configuração foi de 600 mW. Foi necessária uma potência relativamente alta para compensar as perdas devidas a reflexão no alumínio. Medidas com esta configuração foram feitas à temperatura ambiente e também para temperaturas acima da transição. Na configuração de célula aberta, o feixe de luz incide diretamente na superfície da amostra, que preenche totalmente o recipiente. Para garantir que a superfície ficasse bem plana, primeiramente se faziam experimentos com a célula fechada e depois a folha de alumínio era retirada. Como a amostra apresentava uma quase completa transparência após a transição de fase, apenas medidas à temperatura ambiente foram realizadas nesta configuração. As potências nominais de operação do LASER foram de 200 e 400 mW. Embora o sinal medido tenha sido relativamente pequeno, optou-se por não usar maiores potências para evitar a indução de transição de fase e de perda de água por evaporação.

6.3 Resultados e Discussões

A figura 6.5 mostra amplitude e fase do sinal fotopiroelétrico (triângulos) medidos a uma frequência fixa de $5\ \text{Hz}$, com a configuração SPPE, para a amostra M80 em uma varredura de temperatura.

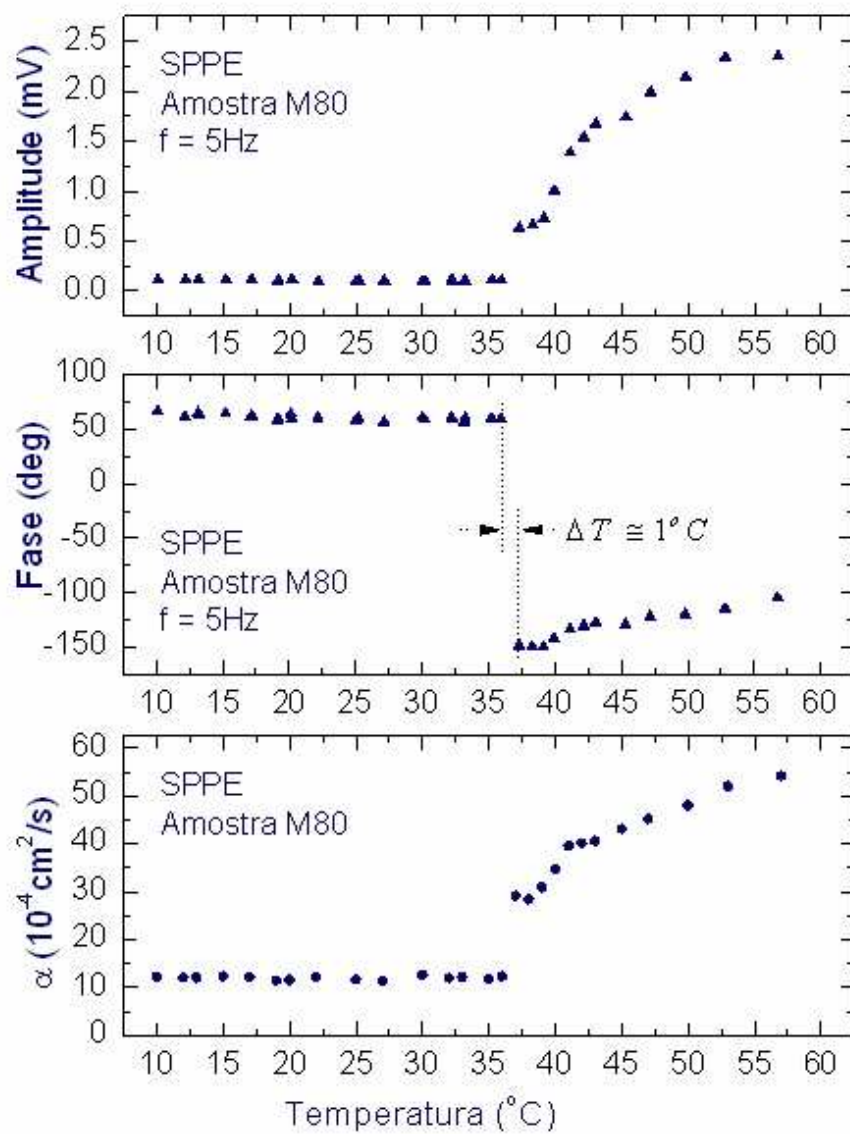


Figura 6.5: Dependência do sinal PPE e da difusividade térmica com a temperatura para margarina com 80% de gorduras.

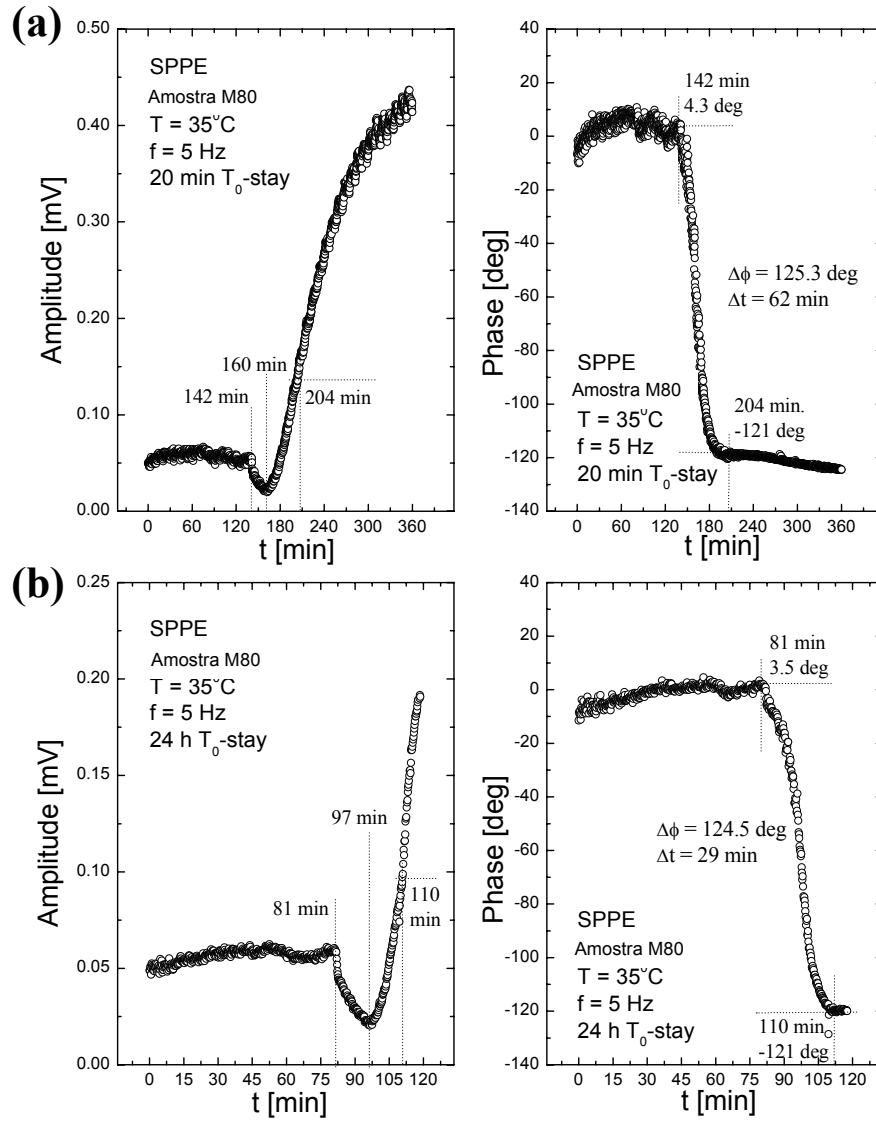


Figura 6.6: Dependência do sinal PPE com o tempo para margarina com 80% de gorduras, para temperatura fixa de 35 graus. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente por (a) 20 minutos e (b) 24 horas.

Tanto a amplitude como a fase permanecem praticamente constantes com o aumento da temperatura, até $37^{\circ}C$, quando ocorre uma mudança brusca no comportamento de ambas. Isto indica que o processo de quebra da emulsão pode ser observado pela detecção fotopiroelétrica. A fase apresenta uma descontinuidade de 210 graus em um intervalo de temperatura de $1^{\circ}C$, e segue aumentando suavemente para o restante do intervalo de medida. Nesta parte a amplitude apresenta um crescimento não linear. Observou-se também o comportamento da difusividade térmica do material para o mesmo intervalo de temperatura (Figura 6.5). Para cada temperatura foi feita uma varredura de frequência ($2 - 12 \text{ Hz}$) e através do ajuste dos dados (Equação 4.14a) determinou-se a difusividade. Observa-se que a difusividade térmica praticamente se mantém inalterada, com um valor em torno de $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/s$, quando abruptamente seu valor aumenta para $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/s$ ao atingir $37^{\circ}C$. A partir de então seu valor continua aumentando. O estudo realizado para a evolução temporal mostra que mudanças estruturais podem ocorrer na emulsão para grandes intervalos de tempo, quando a temperatura é mantida próxima à temperatura de transição ($35^{\circ}C$). Para este tipo de varredura, as amostras foram retiradas do refrigerador, mantidas à temperatura ambiente e as medidas foram realizadas após um tempo T_0 . A figura 6.5 mostra o comportamento de amplitude e fase do sinal piroelétrico com o tempo, para uma amostra M80, com a frequência de modulação fixa em 5 Hz. Pode-se perceber que tanto para $T_0 = 20 \text{ min}$ (Figura 6.6.a) como para $T_0 = 24 \text{ h}$ (Figura 6.6.b) amplitude e fase sofrem mudanças a partir de um determinado instante. Para os dois casos observa-se o mesmo comportamento, porém em escalas de tempo diferentes. A fase sofre uma redução de aproximadamente 125 graus após 142 minutos, para o caso (a), e após 81 minutos para o caso (b).

A partir destes mesmos instantes, as amplitudes, com valores praticamente constantes, apresentam uma queda e depois seguem aumentando. Esta queda se dá porque parte do calor é absorvida no processo de transição de fase. A partir de então, as fases aquosas e gordurosas começam a se separar tornando o meio cada vez mais organizado, oferecendo menor resistência térmica e gerando conseqüentemente o aumento do sinal piroelétrico.

A figura 6.7 trás resultados obtidos por Radiometria Infra-Vermelho com a célula fechada à temperatura ambiente (símbolos azuis) e à $43^{\circ}C$ (símbolos vermelhos), para amostras contendo 60% (triângulos) e 80% (círculos) de gorduras. O primeiro gráfico mostra o comportamento do inverso do sinal normalizado em função do inverso da raiz da frequência, que é diretamente proporcional à profundidade de penetração da onda térmica. O segundo gráfico indica o comportamento da fase em função da raiz da frequência. A normalização entre o cristal de carbono à temperatura ambiente e à $43^{\circ}C$ é também mostrada nesta figura (cruzes) com o intuito de verificar a influência do aquecimento nas medidas. Como pode-se observar, a elevação de temperatura simplesmente age como um fator multiplicativo na amplitude do sinal e não apresenta qualquer dependência com a frequência.

A partir destas medidas pode-se perceber que nenhuma das amostras apresentaram características esperadas para uma amostra homogênea coberta por uma fina folha de alumínio. Não se observou um comportamento constante de uma amostra opaca homogênea - como é de se esperar se a camada de alumínio é tão termicamente fina a ponto de ser desprezada - nem o comportamento esperado para um sistema de duas camadas. Para ilustrar esta observação, encontram-se na figura 6.7 as curvas teóricas (pontilhadas)

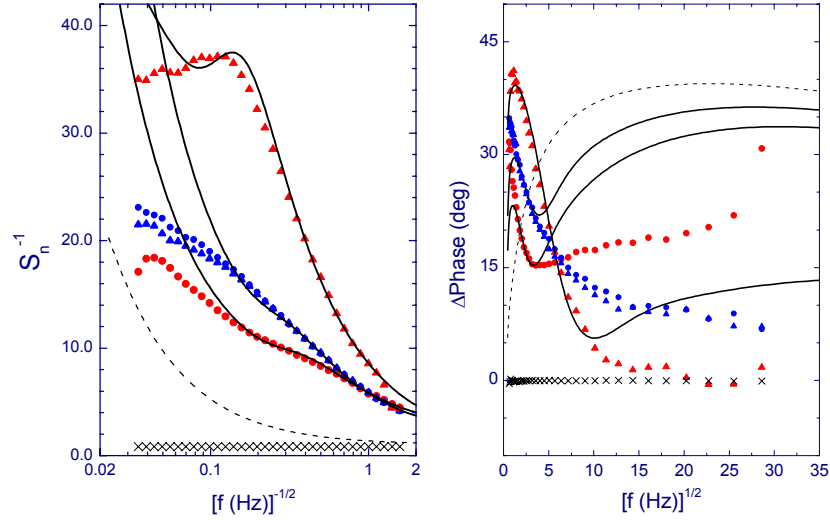


Figura 6.7: Medidas obtidas para margarinas com 60%(triângulos) e 80%(círculos) de gordura, à temperatura ambiente(azul) e à $43^{\circ}C$ (vermelho) na configuração de célula fechada

de amplitude e fase do sinal para um sistema de duas camadas. Uma camada tem espessura de $50 \mu m$ e os parâmetros térmicos ($\alpha = 98.10^{-6} m^2/s$, $e = 24000 W.s^{1/2}/m^2K$) da literatura[17] para o alumínio, a outra é formada por um meio semi-infinito homogêneo com parâmetros térmicos ($\alpha = 0,114.10^{-6} m^2/s$, $e = 680 W.s^{1/2}/m^2K$) típicos de uma margarina com 60% de gorduras [18]. Uma melhor abordagem para estes resultados se fez considerando um modelo de multi-camadas. Como mostrado na figura 6.7, as curvas teóricas (linhas sólidas) que levam em consideração um meio adicional entre a folha de alumínio e a margarina se ajustam melhor, particularmente em baixas frequências, mesmo para as medidas à temperatura ambiente. Os ajustes feitos considerando um terceiro meio mostram que surpreendentemente as amostras medidas à temperatura ambiente também apresentam uma estrutura de camadas. Com o intuito de averiguar

se este comportamento se deu por algum efeito de contato entre a margarina e a folha de alumínio, foram feitas medidas utilizando a célula aberta. A figura 6.8 mostra os resultados obtidos com a célula fechada à temperatura ambiente para amostras contendo 60% (triângulos) e 80% (círculos) de gorduras. As curvas teóricas também são mostradas. A curva mais fina é calculada para uma amostra homogênea, enquanto a outra considera uma camada adicional. Percebe-se então a partir do comportamento dos pontos experimentais, que mesmo para medidas com a célula aberta, a amostra apresenta uma estrutura de camadas. Isto possivelmente está relacionado à perda de água na superfície da amostra e à oxidação de carotenóides da margarina.

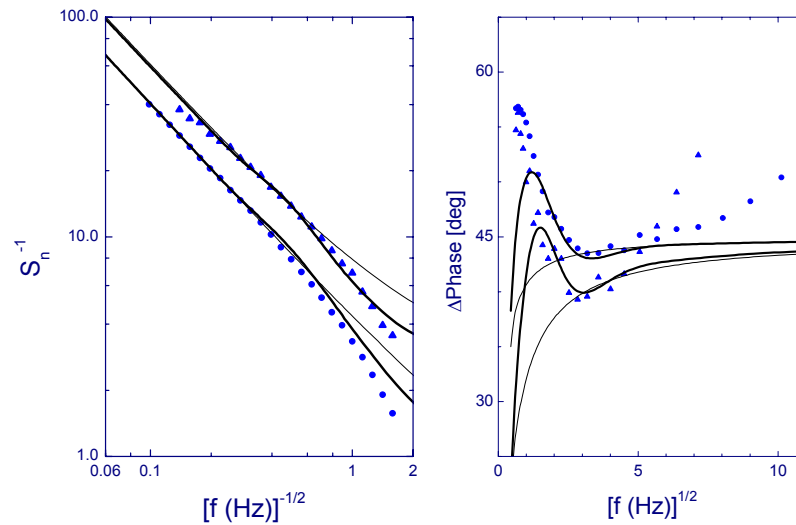


Figura 6.8: Medidas obtidas para margarinas com 60%(triângulos) e 80%(círculos) de gordura, à temperatura ambiente na configuração de célula aberta

6.4 Conclusões

Este estudo permitiu visualizar processos pelos quais passa a margarina, a partir da resposta térmica deste sistema, em forma de emulsão, em virtude da absorção de radiação modulada. A partir de experimentos de detecção fotopiroelétrica, na configuração SPPE, foi possível acompanhar a quebra da emulsão, tanto para o aumento de temperatura, passando pela temperatura de transição, quanto para medidas feitas com o tempo, para temperatura fixa. A técnica de radiometria infra-vermelho permitiu uma investigação sobre o perfil de profundidade do material, em temperaturas abaixo e acima da transição, para amostras de margarina com diferentes concentrações de gorduras. Foi possível perceber uma estrutura de camadas, mesmo para medidas à temperatura ambiente, tanto na configuração de célula fechada como aberta. Além disso, as medidas para temperatura acima da transição apresentam comportamentos bastante sensíveis à porcentagem de gorduras nas amostras.

Capítulo 7

Polipropileno com Esferas de Vidro

O polipropileno é um dos polímeros cuja utilização e conseqüentemente a produção mais crescem atualmente. Sua produção anual mundial é superior a $10^9 t$, com uma taxa de crescimento maior que a da maioria dos plásticos. Além de apresentar um baixo custo, o polipropileno é um material leve, flexível, com grande resistência química e alta temperatura de fusão. Tais propriedades sugerem sua utilização para uma vasta gama de aplicações[19].

O presente capítulo visa o estudo de propriedades térmicas de amostras produzidas no Instituto de Química/Unicamp, em um trabalho[20] que teve como meta a obtenção e caracterização de compósitos¹ de polipropileno carregados com microesferas ocas de vidro. A interação entre a matriz polimérica e a superfície da carga pôde ser aumentada através de um processamento reativo nas cadeias de PP. A inserção de tais cargas tem como objetivo a produção de materiais com menor densidade e maior isolamento térmico.

¹Compósito: Material heterogêneo formado por pelo menos uma fase contínua (matriz polimérica) e outra descontínua (componentes estruturais)[21]

A caracterização térmica se deu então a partir da detecção fotopiroelétrica, utilizando a configuração de dois sensores (DSPPE). Determinaram-se os parâmetros de efusividade e difusividade térmica para amostras com diferentes quantidades de microesferas, no intuito de avaliar a influência da inserção da carga na condutividade térmica dos polímeros.

7.1 Material de Estudo

7.1.1 Polipropileno

A formação de um polímero isotático se dá a partir de moléculas que podem ser descritas por apenas uma espécie de unidade configuracional repetitiva, seguindo sempre uma mesma orientação [21]. A reação de polimerização do propileno é esquematicamente descrita como na figura 7.1.

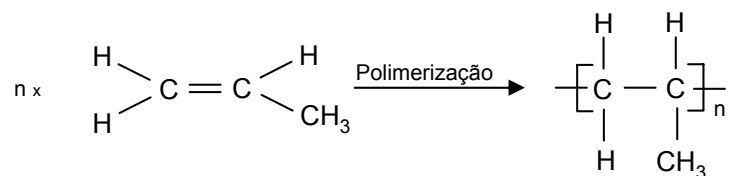


Figura 7.1: Esquema de polimerização do polipropileno

7.1.2 Microesferas ocas de vidro

Microesferas são partículas esféricas que podem ser utilizadas, entre outras aplicações, como carga para polímeros, conferindo características específicas aos materiais a que

são adicionadas. Microesferas podem ser de vidro, cerâmica, carbono, resina fenólica ou poliestireno [22]. As microesferas ocas mais comuns e com maior número de aplicações são as microesferas de vidro (hollow glass microspheres, HGM) (Figura 7.2)². Elas se apresentam sob a forma de pó branco de fluidez semelhante à de um líquido.

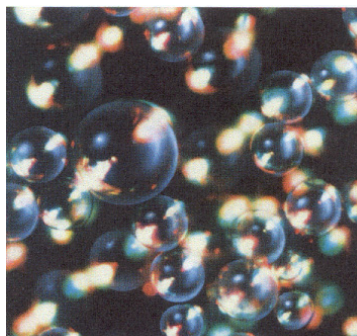


Figura 7.2: *Microesferas Ocas de Vidro Scotchlite™*, fabricadas por 3M Company

Em função de sua baixa densidade, a adição de microesferas ocas de vidro a formulações de polímeros termoplásticos traz benefícios relacionados à diminuição do peso de peças, obtidas por diferentes tipos de processamento, e confere aos materiais uma baixa constante dielétrica e propriedades de isolamento térmico [23].

7.1.3 Funcionalização do polipropileno

Pode-se esperar nenhuma ou pouca interação entre a matriz polimérica e a superfície da carga em questão em função das diferenças de caráter químico dos dois materiais. O polipropileno é altamente apolar com suas cadeias olefínicas³ e o vidro fortemente polar,

²Figura obtida em <http://www.3m.com/microspheres>

³Olefina: Hidrocarboneto que contém uma dupla ligação carbono-carbono

com terminações hidroxílicas (-OH) em sua superfície. Esta baixa adesão tem efeitos sobre as propriedades mecânicas do compósito.

Existem diversas possibilidades de modificações químicas dos materiais que visam aumentar as interações interfaciais entre polímeros e cargas. Estas modificações podem se dar tanto na superfície da carga como no material polimérico. Por motivos de aplicabilidade tecnológica, optou-se pela modificação química do polipropileno. O sistema mais comum de funcionalização da matriz polimérica é a inserção de anidrido maléico (MA) nas cadeias de PP iniciada por peróxido[20], que pode ser feita no estado sólido, fundido ou em solução. De maneira simplificada, as interações podem ser representadas quimicamente como na figura 7.3⁴.

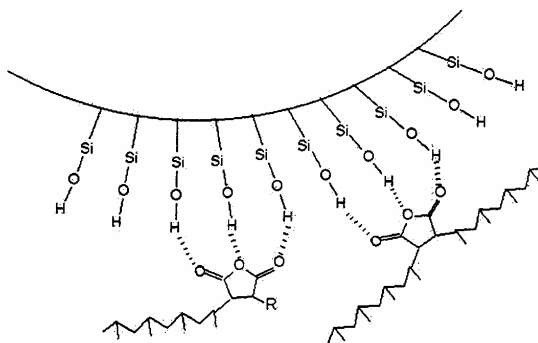


Figura 7.3: Esquema da interação entre grupos polares introduzidos no PP e o vidro

⁴Figura retirada de [20]

7.2 Amostras

Foram estudadas amostras preparadas no Instituto de Química/Unicamp. Estas amostras foram obtidas por extrusão, que é um processo contínuo de transformação de termoplásticos, no qual o material polimérico é fundido por ação de calor e pressão e, conduzido por meio de um parafuso sem fim, passa por uma matriz que determina sua forma. A matriz da máquina utilizada possui perfil retangular, e assim os materiais foram obtidos na forma de fitas de aproximadamente 10 *mm* de largura e 1 *mm* de espessura. Na configuração fotopiroelétrica utilizada neste estudo, é preciso que o calor absorvido na superfície de um sensor atravesse a amostra até atingir um segundo sensor, e assim o sinal elétrico medido por este pode ser comprometido dependendo da espessura da amostra. Neste caso, foi preciso reduzir a espessura das amostras. Este procedimento será discutido mais adiante.

O polipropileno isotático envolvido no processo foi cedido pela OPP Petroquímica na forma de "pelets", e foi utilizado como fornecido.

As cargas utilizadas foram microesferas ocas de vidro borossilicato (tipo K-37) fabricadas por 3M Company e foram adicionadas no funil de alimentação da extrusora, em funcionamento, ao mesmo tempo em que os "pelets". A figura 7.4 apresenta o histograma da distribuição de diâmetros das microesferas obtidos a partir de microscopia óptica [20].

Nos processamentos na extrusora com agentes de funcionalização do PP, foram utilizados anidrido maléico e peróxido de dicumila nas respectivas proporções de 0,5 e 0,3% sobre a massa total de polipropileno. As imagens da figura 7.5, obtidas por Micrografia

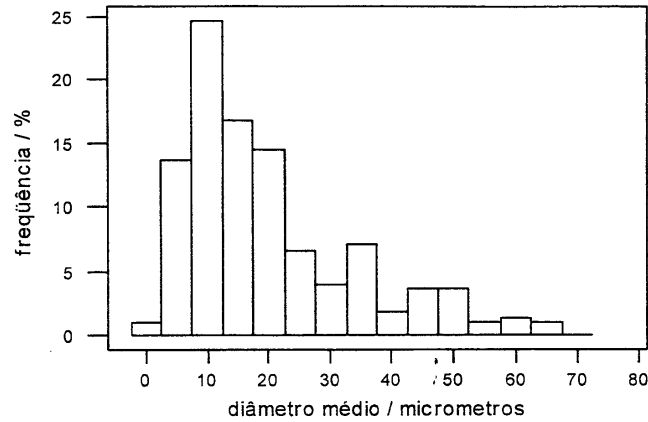


Figura 7.4: Distribuição dos diâmetros médios das microesferas

Eletrônica de Varredura[20], indicam o aumento de interação entre a matriz polimérica e as cargas, através da formação de ligações de hidrogênio (figura 7.3) entre os átomos de oxigênio da molécula de anidrido e os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila da superfície do vidro.

7.2.1 Redução nas espessuras

As espessuras das amostras foram reduzidas utilizando-se uma máquina universal de ensaios de tração (EMIC DL20000). As amostras foram aquecidas em um forno, à 150°C , por aproximadamente 2 minutos, e tiveram então suas extremidades presas pelas garras da máquina. As fitas foram então esticadas a uma velocidade constante (1 mm/s). Após o esfriamento do material, foram cortados discos de aproximadamente 5 mm de diâmetro. As amostras tiveram suas espessuras entre 340 e $470\text{ }\mu\text{m}$.

Com o intuito de analisar a alteração na condutividade térmica dos polímeros cau-

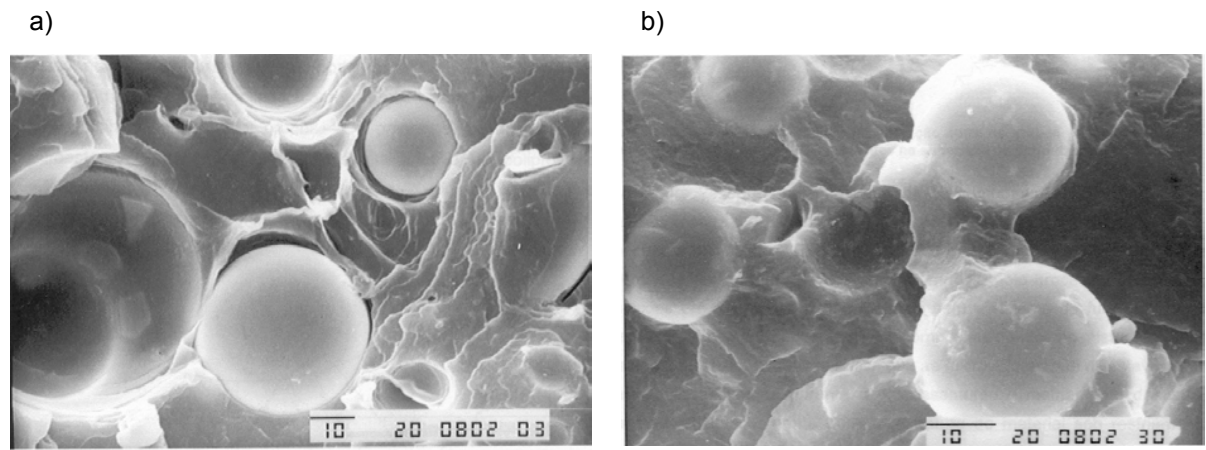


Figura 7.5: Micrografia eletrônica de varredura do PP com microesferas (a) sem e (b) com anidrido

Tabela 7.1: Relação das amostras estudadas

	Sem Anidrido			Com Anidrido		
$\%HGM$	0	10	20	0	10	20
$L_s(\mu m)$	365	445	460	470	410	345

sada pela inserção das microesferas de vidro e pelo tratamento com o anidrido, estudaram-se amostras com três diferentes quantidades de microesferas, tratadas ou não com anidrido. A tabela 7.1 lista as 6 amostras de materiais poliméricos disponíveis.

7.3 Aspectos Experimentais

A configuração fotopiroelétrica de duplo sensor (DSPPE) foi desenvolvida pelo GFRM [11] e realizaram-se estudos bem sucedidos de propriedades térmicas de amostras líquidas

e pastosas[18]. Neste caso, o aparato experimental que envolveu os sensores e a amostra foi construído de acordo com as particularidades das amostras em questão.

No presente trabalho, utilizou-se pela primeira vez a configuração DSPPE para medida de propriedades térmicas de amostras no estado sólido. Sendo assim, foi preciso adaptar o aparato experimental ao tipo de material estudado. Uma dificuldade que surge no estudo de materiais sólidos com sensores PVDF é a de se conseguir um bom contato térmico entre estes e a amostra. Fez-se então necessária a utilização de um fluido de acoplamento nas interfaces em questão. As considerações feitas, as precauções e a avaliação do efeito de tal fluido nas medidas serão discutidas posteriormente.

7.3.1 Montagem

A figura 7.6 ilustra os principais elementos envolvidos na montagem experimental utilizada para caracterização térmica com a configuração fotopiroelétrica de dois sensores.

A fonte luminosa utilizada nesse sistema foi um LASER de argônio (Spectra Physics, modelo 2017), trabalhando na linha de 514 nm , com uma potência de saída em torno de 400 mW . A modulação, em amplitude, do feixe é feita por um modulador acústico-óptico (Automates et Automatisives, modelo AA.MP-15), que apresenta uma excelente estabilidade em baixas frequências. Os sinais piroelétricos gerados na célula são coletados por amplificadores seletivos (Princeton Applied Research EGG, modelo 7220). Um desses amplificadores tem também a função de controlar o modulador através de um oscilador externo. O controle do experimento e a aquisição dos dados são feitos por um programa desenvolvido em Labview. A interface é feita através de uma porta serial

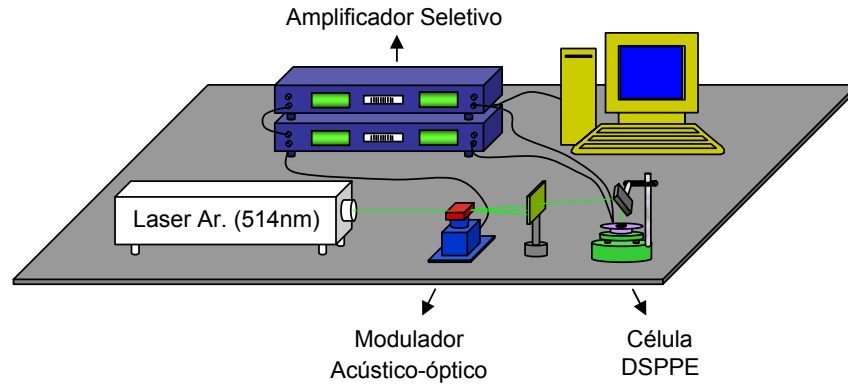


Figura 7.6: Montagem experimental da configuração DSPPE

RS232. A célula piroelétrica é mais bem detalhada no esquema da figura 7.7.

O corpo da célula é composto por uma plataforma circular ($\Phi = 6cm$) de alumínio com 5 mm de espessura que se apoia sobre uma base circular, também de alumínio. Nesta plataforma se apoia um sensor de PVDF com 110 μm de espessura e aproximadamente 4 cm^2 de área (Sensor 2). O sinal gerado por esse sensor é medido via plataforma.

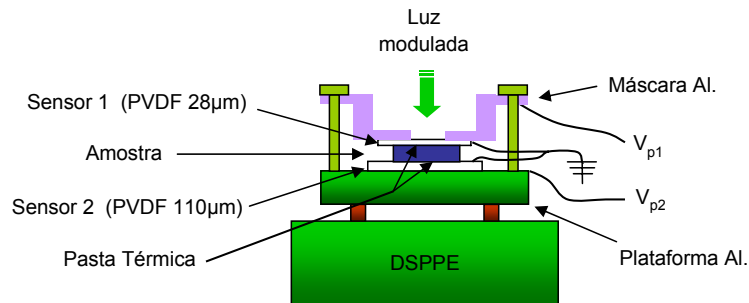


Figura 7.7: Célula DSPPE

Utiliza-se tinta de prata para um melhor contato elétrico entre a metalização da parte inferior do sensor e a plataforma. A metalização da superfície superior do sensor 2 tem um bom contato elétrico com um fio de ouro através de tinta prata. Este fio de ouro e um fio vindo da plataforma são então soldados em um conector BNC, de forma que a parte superior do sensor fique aterrada. O sinal gerado no piroelétrico é então medido pelo amplificador seletivo por meio de um cabo coaxial. O sinal do sensor 1 (PVDF) é medido da mesma maneira, sendo a parte inferior do sensor aterrada. A superfície superior do sensor é fixada com tinta de prata em uma máscara de alumínio, que por sua vez é presa à plataforma por parafusos de teflon. Os parafusos são apertados até que se otimize o contato da amostra com os dois sensores, por intermédio de pasta térmica (fuido acoplador), mas com a cautela de não gerar tensões mecânicas nos sensores. A área iluminada do sensor 1 leva uma fina ($< 5 \mu m$) camada de tinta preta para garantir a absorção superficial e consequentemente não gerar fontes de calor na amostra.

7.3.2 Metodologia

A montagem experimental a que se refere o tópico anterior pretende atender ao modelo descrito na secção 3.3.3. A determinação da efusividade e da difusividade térmica se deram a partir do comportamento das amplitudes dos sinais dos sensores 1 e 2, respectivamente, em uma varredura de frequência. Os pares de dados $|V_p|$ vs f coletados foram utilizados em uma regressão segundo as equações 4.16 e 4.18 de onde são extraídos os valores dos parâmetros térmicos mencionados. Sendo assim, é preciso garantir que as condições ópticas e térmicas da amostra e dos sensores levadas em consideração no modelo tenham sido obedecidas. A opacidade do sensor 1 é garantida pela tinta preta

em sua superfície superior. A condição térmica de cada componente depende da relação entre a sua espessura e o comprimento de difusão térmica, este por sua vez depende da difusividade do material e da frequência de modulação. É necessário então determinar uma região de frequência para a varredura que satisfaça simultaneamente as condições impostas.

Região de frequência

Para os sensores de PVDF ($\alpha = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) utilizados, com espessuras de 110 e 28 μm , as frequências de corte são, respectivamente, 1,4 e 21,9 Hz . As medidas devem então ser feitas neste intervalo de frequências, de modo que o sensor 2 seja termicamente grosso e o sensor 1 termicamente fino.

Não se pode, antes do experimento, determinar com exatidão o comportamento térmico da amostra, uma vez que o comprimento de difusão depende da difusividade térmica do material, que é um dos parâmetros que se deseja medir. Fez-se porém uma estimativa, utilizando um valor de difusividade encontrado na literatura[24] para o polipropileno puro ($\alpha = 15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$). A frequência de corte para uma amostra com 400 μm de espessura é 0,3 Hz . Desta forma, para que a amostra seja termicamente grossa, basta que a condição imposta ao sensor 2 seja obedecida ($f > 1,4 \text{ Hz}$).

O modelo utilizado trata de amostras homogêneas, ou seja, os parâmetros térmicos são os mesmos em todo o material. Isto não ocorre para as amostras com microesferas. Neste caso, se a onda térmica for atenuada rapidamente ao penetrar no material, seu comportamento é determinado por características das camadas superficiais. Caso contrário, a onda térmica passa por algumas esferas à medida que é atenuada, e então

sua detecção revela informações de parâmetros térmicos da amostra como um todo. É preciso então determinar para quais frequências de modulação esta consideração pode ser feita. Pode-se dizer que o diâmetro médio das microesferas está em torno de $15\ \mu m$ (Figura 7.4) e que 95% delas têm diâmetro menor que $50\ \mu m$. Considera-se então razoável pensar que o comprimento de difusão térmica maior ou igual a $100\ \mu m$ é suficiente para se obter informações das amostras em questão. Desta forma, para o polipropileno puro, a frequência de modulação deve ser menor que $5\ Hz$. As medidas foram então realizadas em varreduras de frequência no intervalo $(1,4 - 5)\ Hz$.

Influência do Fluido de Acoplamento

O fluido de acoplamento é responsável pelo bom contato térmico entre a amostra e os dois sensores. É prudente então discorrer sobre o efeito deste meio adicional na determinação dos parâmetros obtidos a partir de tais sensores.

O sensor 2 mede a atenuação da onda térmica ao atravessar a amostra, permitindo assim a determinação de sua difusividade térmica. O comportamento de tal sensor se assemelha ao do sensor utilizado na configuração SPPE. Desta forma, é preciso assegurar que a camada de pasta seja bastante fina, para que a atenuação adicional da onda em virtude deste meio possa ser desprezada.

O sensor 1 é termicamente fino, assim a onda térmica é pouco atenuada ao atravessá-lo, de forma que a distribuição espacial de temperatura seja praticamente a mesma ao longo de sua espessura. Isto faz com que o sinal piroelétrico seja extremamente sensível a oscilações de temperatura na interface sensor1/amostra, e isso é o que permite, através dele, medir a difusividade de um material, tendo em vista que esta grandeza determina o

comportamento de fluxos de calor em interfaces de diferentes meios. Percebeu-se então que um excesso de pasta entre o sensor e a amostra pode fazer com que o valor de efusividade medido se aproxime do valor de efusividade da pasta. Foram feitos experimentos utilizando-se a configuração IPPE, que também considera o sensor termicamente fino, a partir dos quais foi possível determinar uma quantidade de pasta que não comprometia o valor de efusividade medido e nem o contato térmico entre os materiais.

Em função então desta sensibilidade, para as medidas realizadas com a configuração DSPPE, foi preciso verificar a reprodutibilidade do sistema, ou seja, saber como o parâmetro de efusividade obtido do ajuste variava quando se desmontava e montava novamente a célula. Realizaram-se então diversas medidas para o polipropileno puro, no intuito de verificar a dispersão destes valores.

7.4 Resultados e Discussões

As figuras 7.8 e 7.9 se referem a uma medida feita para a amostra de polipropileno puro. A determinação da efusividade e da difusividade térmica se deram, respectivamente, a partir dos ajustes (Software Microcal Origin) das amplitudes dos sensores 1 e 2.

O ajuste feito para determinação da efusividade térmica apresenta um coeficiente de correlação bastante próximo da unidade, o que indica uma boa concordância dos pontos experimentais com a equação de regressão. O parâmetro η foi obtido diretamente do ajuste da curva, e a partir dele pôde-se encontrar um valor de $(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^2 \frac{W\sqrt{s}}{m^2K}$ para a efusividade. Este valor foi então levado à equação da amplitude do sensor 2, e a partir do

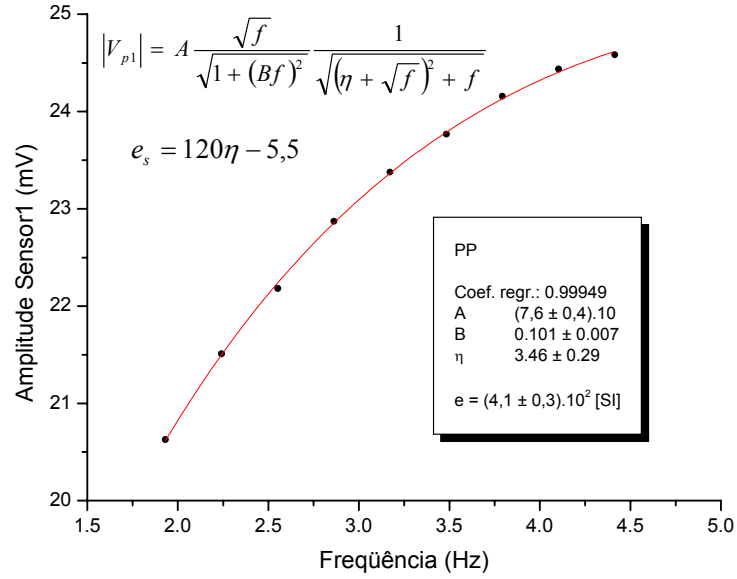


Figura 7.8: Medida de efusividade térmica para o polipropileno

parâmetro D , obtido pelo ajuste, encontrou-se para a difusividade $(11 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. E assim, considerando a relação entre estas duas grandezas ($k = e\sqrt{\alpha}$), obteve-se para a condutividade $(1,4 \pm 0,1) \frac{\text{mW}}{\text{cmK}}$.

O valor encontrado na literatura para a condutividade é de $1,7 \frac{\text{mW}}{\text{cmK}}$ [25], e para a difusividade $15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [24]. É difícil estabelecer valores definitivos para esses parâmetros, pois a estrutura e a composição dos polímeros podem variar dependendo do tipo de polimerização envolvida e das condições em que o processo se deu [20]. Deve-se lembrar também que todas as amostras foram esticadas, e este processo pode introduzir alguma alteração nos materiais.

O mesmo procedimento foi realizado para as demais amostras. Os valores de efusividade, difusividade e condutividade se encontram respectivamente nas tabelas 7.3, 7.2 e

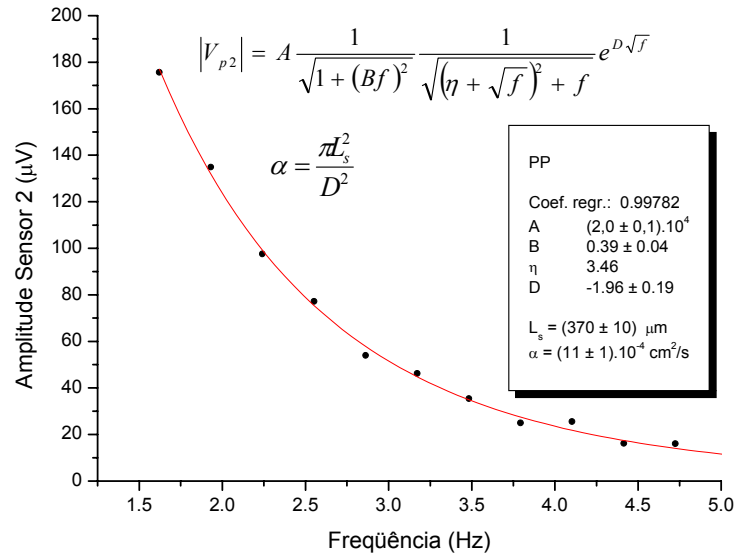


Figura 7.9: Medida de difusividade térmica para o polipropileno

7.4 e nos gráficos 7.10. Para o polipropileno puro, considerando 9 diferentes varreduras, obteve-se uma dispersão de 4% nos valores de efusividade. Porém as dispersões dos pontos ao longo das curvas (Sinal *vs* freqüência) resultaram em desvios maiores que 4% para todas as amostras, e foram estes então levados em conta na tabela 7.3. As incertezas nas medidas de difusividade levaram em conta os desvios provenientes dos ajustes (parâmetro D) e a imprecisão nas espessuras das amostras ($10 \mu\text{m}$).

Tabela 7.2: Difusividade Térmica ($\cdot 10^{-4} cm^2/s$)

Polipropileno	Puro	c/ Anidrido
0% <i>HGM</i>	11±1	11,3±0,9
10% <i>HGM</i>	9,2±0,9	5,0±0,5
20% <i>HGM</i>	8,0±0,8	3,5±0,4

Tabela 7.3: Efusividade Térmica ($\cdot 10^2 \frac{W\sqrt{s}}{m^2K}$)

Polipropileno	Puro	c/ Anidrido
0% <i>HGM</i>	4,1±0,3	5,5±0,3
10% <i>HGM</i>	3,7±0,2	3,5±0,2
20% <i>HGM</i>	2,9±0,1	2,7±0,2

Tabela 7.4: Condutividade Térmica ($\frac{mW}{cm K}$)

Polipropileno	Puro	c/ Anidrido
0% <i>HGM</i>	1,4±0,1	1,8±0,1
10% <i>HGM</i>	1,1±0,1	0,78±0,06
20% <i>HGM</i>	0,83±0,05	0,51±0,05

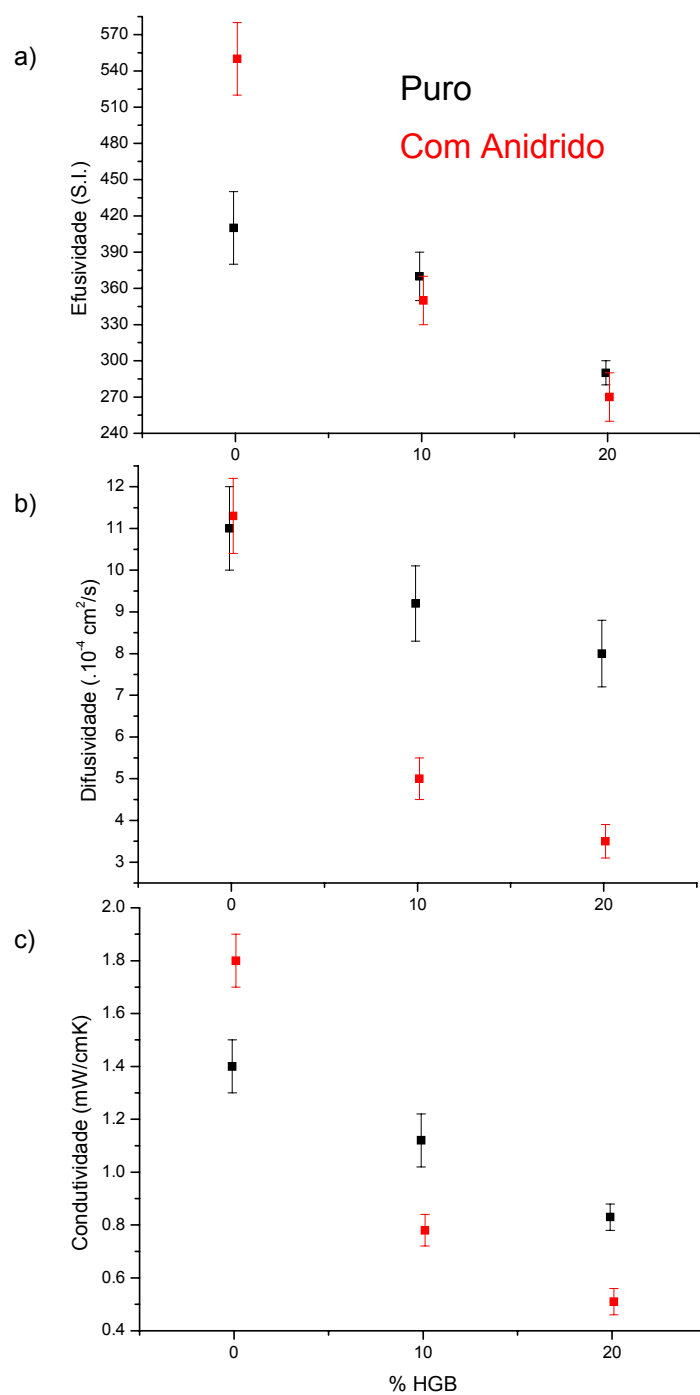


Figura 7.10: Valores de a) efusividade, b) difusividade e c) condutividade térmica para o polipropileno, com e sem anidrido em função da porcentagem de esferas

Para as amostras sem esferas, os valores de difusividade não apresentam variação significativa, e a efusividade do material com anidrido sobe 30% em relação ao polipropileno puro. A condutividade sobe 30% para a amostra com anidrido, o que sugere uma possível compensação entre a variação deste parâmetro e a de densidade e/ou calor específico. A inserção de 10% de esferas causa uma diminuição na efusividade, para a amostra pura e para a tratada com anidrido, sendo maior a variação para esta última. Esta queda era esperada, em vista da introdução de uma quantidade significativa de ar, que apresenta um valor muito baixo para o referido parâmetro. A condutividade e a difusividade seguem o mesmo comportamento. Colocando-se 20% de esferas, o que se observa (Gráficos *grafsPP*) é ainda a tendência de diminuição dos parâmetros térmicos, porém com diferentes taxas, indicando a possibilidade de saturação do processo. É possível perceber que, a diminuição de cada parâmetro, de 10 para 20% de esferas, é praticamente a mesma para a amostra com e sem anidrido.

7.5 Conclusões

Pode-se dizer, após a exposição do assunto, que os resultados obtidos a partir da configuração fotopiroelétrica de duplo sensor, indicam um processo possível de obtenção de propriedades térmicas de materiais poliméricos. Em geral, este tipo de estudo não é facilmente realizado por técnicas convencionais. Para o polipropileno, foram obtidos valores de parâmetros compatíveis com a literatura. Obtiveram-se valores de efusividade e difusividade térmica para as diferentes amostras, e os resultados indicaram que o processo de preparação desses compósitos atingiu o objetivo de produzir materiais com

maior isolamento térmico. Este estudo despertou interesse em todas as partes envolvidas, e naturalmente, sua continuidade é vista como perspectivas. A construção de um modelo que considere a estrutura heterogênea dos polímeros carregados pode esclarecer o comportamento dos parâmetros térmicos envolvidos, e ajudar a entender a influência não só das microesferas, mas também do processo de funcionalização do polipropileno.

Capítulo 8

Conclusões

- Atendendo aos objetivos almejados, o trabalho explora diferentes configurações fototérmicas, que possibilitam os mais diversos estudos.
- O espectrômetro fototérmico permitiu a obtenção de espectros de absorção e transmissão de diferentes tipos de materiais. As configurações fotoacústica e fotopiroelétrica mostraram boa sensibilidade em medidas de cromossilicato e óleo de Buriti, respectivamente. Pôde-se ainda discutir a questão do espectro misto, presente na configuração SPPE.
- A técnica fotopiroelétrica na configuração SPPE se mostrou eficiente no estudo da quebra em emulsões de margarina com a temperatura. A radiometria infravermelho permitiu a investigação do perfil de profundidade destas amostras, e pode-se concluir que a estrutura de camadas se dá mesmo à temperatura ambiente.
- Medidas da condutividade térmica de polímeros carregados com microesferas ocas

de vidro, foram satisfatoriamente obtidas, possibilitando o acompanhamento desta grandeza com diferentes porcentagem de esferas.

Perspectivas

- Uma nova proposta surgiu a partir dos estudos feitos com margarinas. Como foram observadas mudanças na estrutura das margarinas em função da exposição ao ar, talvez este processo tenha início ainda dentro da embalagem, se esta não for devidamente lacrada. A idéia então é fazer estudos da margarina sem que se abra a embalagem, utilizando a configuração IPPE. O plástico da embalagem é um meio adicional, e não desejado, porém, conhecendo os valores de seus parâmetros térmicos, talvez se possa investigar a margarina. Medidas de efusividade e difusividade da embalagem foram feitas, respectivamente, com as configurações IPPE e SPPE.
- O desenvolvimento de um modelo que considere a não homogeneidade dos polímeros é um dos primeiros passos daqui em diante. Apesar de se tratar de amostras sólidas, a técnica mostrou boa qualidade nas medidas, e este é um objeto de estudo bastante interessante.
- Para um futuro próximo, deseja-se obter uma montagem automatizada da configuração DSPPE, que possibilite experimentos com variação de temperatura.

Referências Bibliográficas

- [1] Rosencwaig, A; Gersho, A. Theory of the photoacoustics effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47(1): 64-69, jan 1976
- [2] Almond, D. P. and Patel, P.M. *Photothermal Science and Thecniques*, Champmam Hall, 1996
- [3] Coufal, H. Photothermal spectroscopy using a pyroelectric thin-film detector. *Appl. Phys. Lett.*, 44(1): 59-61, 1984.
- [4] Coufal, H. J.; Grygier, R. K.; Horne, D. E. e Fromm, J. E. Pyroelectric calorimeter for photothermal studies of thin films and adsorbates. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(5): 2875-2889, 1987.
- [5] Chirtoc, M. e Mihăilescu, G. Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties. *Physical Review B*, 40(14): 9606-9617, 1989.
- [6] Nye, J. F. *Propriets physiquee des cristaux*. Dunod, Paris, 1961.
- [7] Kittel, C. *Introdution to solid state physics*, 6ed. 1978

- [8] Marinelli, M.; Mercuri, F.; Zammit, U. e Pizzoferrato, R. The influence of the coupling fluids and of the pyroelectric transducer on low-temperature photopyroelectric studies. *Appl. Phys. A*, 52: 115-118, 1991.
- [9] Mandelis, A. e Zver, M. M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. *J. Appl. Phys.*, 57(9): 4421-4430, 1985.
- [10] Dardalat, D.; Chirtoc, M.; Nematu, C.; Cândea, R. M. e Bicanic, D. Inverse photopyroelectric detection method. *Phys. Stat. Sol. A*, K121: 231-234, 1990.
- [11] Pereira, J. R.; Silva, E. C. da; Mansanares, A. M. e Miranda, C. M. Simultaneous determination of the thermal properties for liquid and pasty materials from photopyroelectric measurements. *Anal. Sci.*, 17: 172-174, 2001.
- [12] Santo, L. L. E. *Monitoramento da preparação e caracterização de silicatos zeolíticos por ressonância magnética e espectroscopia fotoacústica*. Tese de mestrado, IFGW/Unicamp, 1995, 77p.
- [13] Albuquerque, L. Tese de mestrado
- [14] Delgardillo-Holtfort, I.; Pereira, J. R.; Guimarães, A. O. e Silva, E. C da. Photothermal investigations of de-emulsification of fat/water-based pasty materials: margarine *International Journal of Thermophysics*, 25(2): 587-602, 2004.
- [15] Hess, P. e Pelzl, J. eds. Photoacoustic and photothermal phenomena, Springer Series IN: *Optical Sciences*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988.
- [16] Bolte, J.; Gu, J. H. e Bein, B. K. *High Temp.High Press*, 29: 567, 1997.

- [17] Bein, B. K. e Pelzl, J. Analysis of surfaces exposed to plasmas by nondestructive photoacoustic and photothermal techniques, IN: *Plasma Diagnostics - Surfaces Analysis and Interactions*, v. 2, Academic Press, Nova York, 1988, p. 211-326.
- [18] Pereira, J. R. *Detecção fotopirelétrica em materiais líquidos e pastosos*. Tese de Doutorado, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 1999, 153p.
- [19] Ko, T. M. e Ning, P. Peroxide-catalyzed swell grafting of maleic anhydride onto polypropylene. *Polym. Eng. Sci.*, 40: 1589, 2000.
- [20] Barboza, A. C. R. N. *Polipropileno carregado com microesferas ocas de vidro*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002, 85p.
- [21] Andrade, C. T.; Coutinho, F. M. B; Dias, M. L.; Lucas, E. F.; Oliveira, C. M. F; Tabak, D. *Dicionário de polímeros*, ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- [22] Lee, S. M. Embedding IN: *Encyclopedia of polymer science and engineering*, v. 5, 2ª edição, John Wiley and Sons, Nova York, 1986, p. 792-828.
- [23] Krouse, J. K. Lighter, cheaper compounds with Glass Bubbles in plastics. *Machine Design*, 7: 90, 1978.
- [24] Touloukian, Y. S.; Powell, R. W.; Nicolaou, M. C. *Thermophysical properties of matter*, Vol. 10.

- [25] *Concise encyclopedia of polymer science and engineering*, John Wiley and Sons, Nova York, 1990.
- [26] Lieberman, R. B. e Barbe, P. C. Propylene polymers IN: *Concise encyclopedia of polymer science and engineering*, John Wiley and Sons, Nova York, 1990, p. 914.