



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto Politécnico


Talita Zanon Guzzo

**Aplicação da espectroscopia fotoacústica na determinação da
temperatura de transição vítrea de polímeros**

Nova Friburgo
2010

Talita Zanon Guzzo

**Aplicação da espectroscopia fotoacústica na determinação da
temperatura de transição vítrea de polímeros**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Norberto Cella.

**Nova Friburgo
2010**

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

G993

Guzzo, Talita Zanon.

Aplicação da espectroscopia fotoacústica na
determinação da temperatura de transição vítrea de
polímeros / Talita Zanon Guzzo. – 2010.

86 f.: il.

Orientador: Norberto Cella.

Dissertação (Mestrado) Universidade do Estado do Rio
de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Espectroscopia acústica - Ótica – Teses.
2. Polímeros - Transformações de fase (Física Estatística) -
Teses. 3. Vidro – Transformações de fase (Física
Estatística) – Teses. 4. Materiais – Propriedades térmicas -
Teses. 5. Materiais – Propriedades óticas – Teses. I.
Cella, Norberto. II. Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 543.429.9

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação.

Assinatura

Data

Talita Zanon Guzzo

**Aplicação da espectroscopia fotoacústica na determinação da
temperatura de transição vítrea de polímeros**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 23 de Fevereiro de 2010

Banca examinadora:

Prof. Norberto Cella, D.Sc (Orientador).
Instituto Politécnico/Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Antônio Carlos Bento, D.Sc.
Departamento de Física/Universidade Estadual de Maringá

Prof^a. Marisa Cristina Guimarães Rocha, D.Sc.
Instituto Politécnico/Universidade do Estado do Rio de Janeiro

**Nova Friburgo
2010**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Edson e Maria Goretti, ao meu irmão Patrick, ao meu noivo Fabio Lengruber, e ao Professor Norberto Cella.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida. Por me conceder a oportunidade de observar a natureza através da ciência. E por estar sempre ao meu lado, ajudando-me a vencer as dificuldades.

Ao Professor Norberto Cella, por toda atenção, orientação e formação pessoal em todos os momentos deste curso e no desenvolvimento deste trabalho. Por sua dedicação como docente, sendo um exemplo para nós alunos/professores.

Ao amigo Mário Anselmo, pela colaboração diária na realização dos experimentos.

Ao técnico de eletrônica, Aluísio Schuab, pela ajuda na montagem experimental, ao técnico de mecânica, Umberto Franco, pela fabricação da célula fotoacústica utilizada e ao técnico de química, Jorge Futigami, pela pulverização e peneiração das amostras de polímeros.

Aos meus pais, Edson e Maria Goretti, pelo exemplo de vida, por todo amor, e incentivo ao estudo.

Ao meu irmão Patrick, por todo apoio e colaboração com seus recursos tecnológicos.

Ao meu noivo Fabio Lengruber, pela profunda amizade, carinho e amor nos momentos que mais precisei.

A todos meus familiares, em especial a minha tia Rogéria Guzzo, pelas caronas Cantagalo-Friburgo e estímulo a vida acadêmica, e a minha tia Adriana Zanon, pela amizade e apoio ao exercício da docência.

Aos amigos que fiz no IPRJ, por todo companheirismo: Ney Robson, Marcelo Pojucan, Alex Calcagno, Suely Meireles, Viviani Fernandes, Mário Anselmo, Newton Alves e Gustavo Burlein. Aos funcionários da secretaria da unidade do IPRJ, pela solicitude nos serviços prestados e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

A Faperj pelo apoio financeiro, através da bolsa de estudos.

“Jamais considere seus estudos como uma mera obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.

(Albert Einstein)

RESUMO

GUZZO, Talita Zanon. Aplicação da espectroscopia fotoacústica na determinação da temperatura de transição vítrea de polímeros. 2010. Dissertação (Mestrado Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2010.

A espectroscopia fotoacústica (PAS) é uma técnica não destrutiva e muito utilizada na caracterização óptica e térmica de materiais. Ela é baseada no efeito fotoacústico que consiste, basicamente, na absorção de onda eletromagnética modulada e na geração de calor no interior do material em estudo (amostra), via processo de desexcitação não-radiativa. Dentre as muitas aplicações relacionadas à caracterização de materiais, recentemente, a técnica PAS vem sendo desenvolvida para estudos de transição de fase de segunda ordem. Entretanto, poucos trabalhos são encontrados na literatura com relação à aplicação da técnica PAS ao estudo da transição vítrea. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é o de aplicar a técnica PAS na determinação da temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos, de uma maneira inovadora com relação à célula fotoacústica e ao sistema de aquecimento. Para isso foi projetada e construída uma célula fotoacústica que possibilita a variação de temperatura da amostra, sem afetar a curva de resposta do microfone. Foi desenvolvido um sistema de aquecimento baseado no efeito Peltier, possibilitando fazer rampas de subida de temperatura, com várias velocidades, da temperatura ambiente até 130 °C, de forma linear. Todo o aparato experimental foi testado e aplicado em várias amostras poliméricas: poliamida 6.0 (Nylon); poliestireno (PS-n1921 e PS-n2380); e poli(tereftalato de etileno) (PET). Os resultados obtidos foram: para o Nylon, $T_g = (45 \pm 5)^\circ\text{C}$; para o PS-n1921, $T_g = (90 \pm 5)^\circ\text{C}$; para o PS-n2380, $T_g = (105 \pm 5)^\circ\text{C}$; e para o PET, $T_g = (71 \pm 6)^\circ\text{C}$. Estes resultados estão de acordo com os respectivos valores da temperatura de transição vítrea encontrados na literatura e mostram a potencialidade da técnica PAS ao estudo da transição vítrea de materiais poliméricos.

Palavras – chave: Caracterização de Materiais; Espectroscopia Fotoacústica; Transição de Fase Vítrea; Propriedades Térmicas; Polímeros.

ABSTRACT

Photoacoustic spectroscopy (PAS) is a non-destructive technique and it has been largely applied to the thermal and optical characterization of materials. PAS technique is based on the photoacoustic effect which consist, basically, absorption of a modulated electromagnetic radiation and generation of heat inside of the material studied (sample), by a nonradiative deexcitation processes. Nowadays, among many PAS applications, effort are carried out to apply PAS technique for second-order phase transitions. However, only a few works can be found in the literature about glass transition studies with PAS technique. In this context, the main goal of this work is to apply PAS technique to determine glass transition temperature of the polymeric materials, based on the new photoacoustic cell configuration and on the new heating system. In this way, a photoacoustic cell was built up for monitoring temperature variation of the sample, where the performance of the microphone was not affected. A heating system was developed based on the Peltier effect, in such way that it is possible to scan the temperature from the environment one up to 130 C, linearly at several speeds. The experimental apparatus was tested and applied to some polymeric materials: polyamide 6.0 (Nylon); polystyrene (PS-n1921 e PS-n2380); and poli(terefalato de etileno) (PET). The results obtained were: Nylon, $T_g = (45 \pm 5)^\circ\text{C}$; PS-n1921, $T_g = (90 \pm 5)^\circ\text{C}$; PS-n2380, $T_g = (105 \pm 5)^\circ\text{C}$; and PET, $T_g = (71 \pm 6)^\circ\text{C}$. These results are in a good agreement with the respective values of glass transition temperature found in the literature and show the PAS technique potentiality for glass transition studies in polymeric materials.

KEYWORDS: Materials Characterization; Photoacoustic Spectroscopy; Glass Transitions Temperature; Thermal Properties; Polymer.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curvas típicas de dependência da condutividade térmica, k , do calor específico à pressão constante, c_p , e da densidade, ρ , com a temperatura. É destacada a região de temperatura de transição vítrea.....	23
Figura 2.2 - Representação esquemática do forno e do compartimento de amostras de um DTA. A fonte térmica é única. O cadinho com a amostra é indicado pela letra A. O cadinho com a referência é indicado pela letra R.....	24
Figura 2.3 - Curva DSC de uma amostra de PET, com rampa de aquecimento a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$..	25
Figura 3.1 - Desenho esquemático de uma célula fotoacústica fechada convencional.....	26
Figura 3.2 - Representação esquemática da difusão do calor gerado devido à absorção da radiação modulada pela amostra.....	27
Figura 3.3 - Representação da dilatação e contração da amostra devido à absorção da radiação modulada.....	27
Figura 3.4 - Representação esquemática da flexão da amostra devido à absorção da radiação modulada ser maior na superfície do que na base da amostra, ou seja, sempre que exista um gradiente de temperatura da superfície para a base da amostra....	28
Figura 4.1 - Arranjo experimental fotoacústico utilizado nos experimentos com varredura em temperatura e frequência. Para fins ilustrativos, foi colocado o suporte dos filtros banda passante a 90° da posição real de bancada.....	33
Figura 4.2 - Bancada experimental fotoacústica.....	34
Figura 4.3 - Montagem experimental fotoacústica com incidência de luz branca.....	35
Figura 4.4 - Montagem experimental fotoacústica com incidência de luz branca sendo barrado, via cuba de água, a região do infravermelho, IR, e parte do ultravioleta, UV.....	35
Figura 4.5 - Figura do controlador de temperatura utilizado.....	35
Figura 4.6 - Pastilha Peltier utilizada.....	36
Figura 4.7 - Termopar utilizado.....	36
Figura 4.8 - Programa utilizado para aquisição de dados.....	37
Figura 4.9 - Primeira célula fotoacústica construída.....	38
Figura 4.10 - Segunda célula fotoacústica construída sendo utilizada em um dos experimentos.....	39
Figura 4.11 - Fórmula estrutural do Poli (tereftalato de etileno) – PET.....	39
Figura 4.12 - Fórmula estrutural do Poliestireno – PS.....	40

Figura 4.13 - Fórmula estrutural da Poliamida 6.0.....	41
Figura 4.14 - Micronizador utilizado.....	41
Figura 4.15 - Sistema de peneiração utilizado.....	42
Figura 5.1 - Monitoramento de temperatura em cinco pontos no corpo da célula fotoacústica.....	43
Figura 5.2 - Sinal fotoacústico obtido do copinho de aço inox vazio, utilizado como recipiente das amostras. Este resultado foi obtido com uma frequência de modulação de 18 Hz, uma velocidade de aquecimento de 5°C/min e com o uso de um filtro monocromático de 660 nm.....	45
Figura 5.3 - Espectro de emissão da lâmpada obtido pelo experimento fotoacústico.....	45
Figura 5.4 - A curva tracejada representa o espectro de emissão da lâmpada utilizada, fornecido pelo fabricante (Newport/Oriel).....	46
Figura 5.5 - Curvas de varredura em frequência para três diferentes temperaturas para amostras de carvão vegetal na forma de pó.....	47
Figura 5.6 - Sinal fotoacústico obtido do copinho de aço inox vazio, utilizado como recipiente das amostras. Este resultado foi obtido com uma frequência de modulação de 8 Hz, uma velocidade de aquecimento de 5°C/min e com incidência de luz branca.....	48
Figura 5.7 - Sinal fotoacústico obtido da amostra de PET S80 (amostra pó C). Este resultado foi obtido com uma frequência de modulação de 8 Hz, com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min e com incidência de luz branca.....	49
Figura 5.8 - Espectro de absorção da amostra de PET S80 na região visível do espectro eletromagnético.....	50
Figura 5.9 - Gráfico do sinal fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó A), aquecida com uma velocidade de aquecimento de 1°C/min, sob incidência de radiação com comprimento de onda de 660 nm.....	51
Figura 5.10 - Gráfico do Sinal Fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó A) em seu primeiro aquecimento, aquecida com uma velocidade de 2°C/min, sob incidência de radiação com comprimento de onda de 660 nm.....	52
Figura 5.11 - Gráfico do Sinal Fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó A), em seu segundo aquecimento, aquecida com uma velocidade de 2°C/min, sob incidência de radiação com comprimento de onda de 660 nm.....	52

Figura 5.12 - Sinais Fotoacústicos gerados de uma amostra de PET (amostra pó C), em um ciclo de três aquecimentos, aquecida com uma velocidade de 1°C/min, sob incidência de radiação com comprimento de onda de 660 nm.....	53
Figura 5.13 - Espectro de transmissão do filtro Newport/Oriel 57401 (retirado do catálogo do fabricante).....	54
Figura 5.14 - Sinal Fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó C), aquecida com uma velocidade de 5°C/min, sob incidência de radiação branca utilizando um filtro eu corta uma faixa próxima de 760 a 1490 nm.....	54
Figura 5.15 - Sinal fotoacústico obtido do copo de aço inox vazio, utilizado como recipiente das amostras. Este resultado foi obtido com uma frequência de modulação de 8 Hz, uma velocidade de aquecimento de 5°C/min e com incidência de luz branca barrada por uma cuba de água.....	55
Figura 5.16 - Sinal Fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó C), aquecida com uma velocidade de 5°C/min, sob incidência de luz branca barrada com uma cuba de água.....	55
Figura 5.17 - Espectro de absorção da amostra de PS-n2380, na região visível (400 a 700 nm) do espectro eletromagnético.....	57
Figura 5.18 - Curvas geradas de amostra de PS n2380, sob incidência de luz branca, e diferentes velocidades de aquecimento, 1°C/min, 2°C/min e 5°C/min.....	58
Figura 5.19 - Curvas geradas de amostra de PS n1921, sob incidência de luz branca, e diferentes velocidades de aquecimento, 2°C/min e 5°C/min.....	58
Figura 5.20 - Sinal fotoacústico gerado de uma amostra de Nylon 6.0, de 5 mm de espessura, com uma frequência de modulação de 18 Hz, com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min. e mediante o uso de filtro monocromático de 660nm.....	60

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	14
1.1 – Objetivos	17
2 - A TRANSIÇÃO VÍTRIA	19
2.1 - Fatores que influenciam o valor da temperatura de transição vítrea	20
2.2 - Classificação termodinâmica da transição vítrea	21
2.3 - Técnica utilizadas para a determinação da temperatura de transição vítrea	23
3 - ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA - PAS	26
3.1 - O modelo RG	28
3.1.1 - <u>Formulação matemática do modelo RG</u>	29
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 - O arranjo experimental fotoacústico	33
4.2 - Fonte e sistema de controle de temperatura	35
4.3 - Sistema de aquisição de dados	36
4.4 - Projeto e construção das células fotoacústicas	37
4.5 - Preparação das amostras	39
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 - Teste da instrumentação desenvolvida	43
5.2 - Determinação da temperatura de transição vítrea dos polímeros	48
5.2.1 - <u>Resultados dos experimentos com o Poli(tereftalato de etileno) - PET</u>	48
5.2.2 - <u>Resultados dos experimentos com os Poliestirenos - PS-n1921 e PS-n2380</u>	57
5.2.3 - <u>Resultados dos experimentos com a Poliamida 6.0 - Nylon</u>	60
6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
6.1 - Conclusões	61

6.2 - Sugestões para trabalhos futuros	62
REFERÊNCIAS	63
APÊNDICE 1: DESENHOS TÉCNICOS DAS CÉLULAS FOTOACÚSTICAS CONSTRUÍDAS	68
APÊNDICE 2: CÁLCULO DA FREQUÊNCIA DE HELMHOLTZ PARA A SEGUNDA CÉLULA FOTOACÚSTICA CONSTRUÍDA.....	77
APÊNDICE 3 CÁLCULO DO COMPRIMENTO DE DIFUSÃO TÉRMICA PARA O LATÃO E PARA O AÇO INOXIDÁVEL.....	79
APÊNDICE 4 MÉTODO PROPOSTO PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA EM CURVAS OBTIDAS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA..	81
ANEXO A: FICHAS TÉCNICAS DAS AMOSTRAS UTILIZADAS.....	82

1- INTRODUÇÃO

O estudo sobre as propriedades físicas dos materiais despertou interesse no Homem desde muito cedo (HUMMEL, 2004). Atualmente, as propriedades dos materiais podem ser divididas em seis grandes grupos: mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas, magnéticas e deteriorativas (CALLISTER JR, 2007). Para a investigação das propriedades de cada um desses grupos, são desenvolvidas técnicas experimentais específicas, a partir das quais se obtém informações que possibilitam uma melhor seleção dos materiais a serem empregados nas diferentes demandas de mercado para uma grande quantidade de produtos.

O desenvolvimento das técnicas experimentais para a caracterização de materiais tem crescido acentuadamente com o avanço da ciência (CANEVAROLO JR, 2004). De forma geral, as técnicas de caracterização de materiais são baseadas nas diversas reações (ou respostas) observadas nos materiais, quando a eles são aplicadas diferentes ações (ou estímulos). Essas reações são dependentes das propriedades dos materiais (CALLISTER JR, 2007). Na maioria das vezes, as técnicas de caracterização podem trazer informações somente sobre uma dada propriedade do material, sendo poucas as técnicas que oferecem a capacidade de investigar mais de uma propriedade de forma simultânea.

Dentre as inúmeras técnicas de caracterização de materiais, neste trabalho é utilizada a técnica de espectroscopia fotoacústica (PAS). Diferentemente da maioria das técnicas de caracterização de materiais, esta possui uma peculiaridade, que consiste na sua capacidade de relacionar duas propriedades, óptica e térmica, num mesmo experimento (ROSENCWAIG, 1980).

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica não destrutiva, baseada no efeito fotoacústico, que foi descoberto em 1880, por Alexandre Graham Bell. Contudo, a sistematização de uma teoria que descrevesse o efeito fotoacústico em amostras sólidas foi relatada somente em 1973, por Rosencwaig, e alguns anos mais tarde um modelo foi proposto, conhecido por modelo RG (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976).

De acordo com o modelo RG, o efeito fotoacústico ocorre quando uma amostra é colocada no interior de uma câmara fechada, com ar, e iluminada com radiação eletromagnética modulada. A radiação absorvida pela amostra é convertida em calor através de um processo de desexcitação não radiativa. Devido à modulação da radiação eletromagnética incidente, haverá um fluxo periódico de calor da amostra para o ar em contato com ela. Assim, uma camada fronteira, na interface amostra-ar, se expandirá e se

contrairá na mesma frequência da modulação da radiação incidente. Este pistão térmico produzirá perturbações de pressão no interior da célula que podem ser detectadas por um microfone acoplado na parede da célula.

A partir da formulação da teoria proposta pelo modelo RG, a técnica de espectroscopia fotoacústica foi desenvolvida muito rapidamente, permitindo a caracterização térmica e óptica de materiais e tornando-se uma ferramenta experimental de considerável interesse para diversas áreas do conhecimento.

Através da espectroscopia fotoacústica, propriedades ópticas podem ser estimadas, pois o calor gerado depende da absorção da radiação incidente e do processo de desexcitação não radiativa. Por outro lado, propriedades térmicas podem ser estimadas uma vez que o sinal fotoacústico depende da difusão deste calor gerado para a interface amostra-gás no interior da câmara (célula) fotoacústica.

A técnica PAS é, atualmente, referida como espectroscopia fototérmica uma vez que a geração do calor ocorre antes do surgimento de efeitos sonoros. Este calor gerado, ou seja, o efeito fototérmico, pode ser detectado por sensores piroelétricos, piezelétricos e efeito miragem. Muitas técnicas fototérmicas utilizando esses sensores estão descritas em livros e artigos de revisão na literatura (ROSENCWAIG, 1980, VARGAS e MIRANDA, 1988 e 2003, MANDELIS e HESS, 1996, TALAAT 2008).

Muitos trabalhos na área de caracterização têm sido desenvolvidos nos mais diversos materiais, utilizando a espectroscopia fotoacústica. Malkin e Cahen (1979) estudaram aplicações em processos fotoquímicos e fotobiológicos. Marquezini et al. (1991), Pereira et al. (1992), da Silva et al. (1995), Korpiun e Büchner (2005) e Mesquita et al. (2006) realizaram estudos da fotossíntese em folhas vegetais. Leite et al. (1987), Cella et al. (1989), Bento et al. (2002) e Dias et al. (2005) determinaram a difusividade térmica de polímeros, e d'Almeida et al. (1998) obtiveram a difusividade térmica de sistemas epóxi. Astrath et al. (2006) estudaram propriedades ópticas de filmes finos, e Büchner et al. (1998) e de Lima et al. (2007) estudaram propriedades ópticas e térmicas de semicondutores. Azez K.A. (2006) determinou a difusividade térmica em ligas metálicas e George S.D. (2008) fez a caracterização térmica de nanocompósitos cerâmicos.

Além da aplicação da técnica PAS nestas diversas áreas, apresentadas acima, Florian et al. (1978) mostraram ser possível monitorar o processo de fusão do elemento Gálio, através da técnica de espectroscopia fotoacústica. Desde então, a técnica PAS tem sido utilizada no

estudo de transições de fases de materiais (PICHON et al.1979, KORPIUN et al.,1980, KORPIUN e TILGNER, 1980, KORPIUN, TILGNER e SCHMIDT, 1983, BECHTHOD et al.,1980, COURNOYER et al.1994).

O bom desempenho da técnica PAS no estudo de transições de fases de primeira ordem foi rapidamente alcançado. Entretanto, a aplicação da técnica PAS no estudo de transições de fase de segunda ordem, ainda se encontra em desenvolvimento. Isto pode ser verificado em vários trabalhos encontrados na literatura nos últimos anos (VASSILEV, 1999, ROHLING et al., 2001, ZURAWSKA et al., 2006, SZPAK, 2009).

Por outro lado, existem muitas outras técnicas que possibilitam o estudo de transições de fase de primeira e de segunda ordem em materiais. Exemplo disto, são as técnicas de análise térmica e calorimetria. Estas técnicas são bem estabelecidas, como pode ser verificado nos trabalhos de revisão encontrados na literatura (CHENG, 2002, BROWN e GALLAGHER, 2003).

Uma das transições de fase de segunda ordem de grande importância para a área de Ciência e Tecnologia de Materiais é a transição vítrea. Entretanto, este tipo de transição ainda se encontra em estudo do ponto de vista de seu entendimento físico (CHENG, 2002). Tradicionalmente, a determinação da temperatura de transição vítrea é feita por técnicas como: a Análise Térmica Diferencial (DTA); a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); a Análise Termo Mecânica (TMA); e a Análise Termodinâmico Mecânica (DMTA). Vale ressaltar que a nomenclatura destas técnicas é baseada na literatura, Ionashiro e Giolito (1980).

O conhecimento da temperatura de transição vítrea em materiais poliméricos tem alto interesse científico e tecnológico (STRONG, 2006). Por outro lado, materiais poliméricos têm um papel muito importante na atualidade. Seu emprego se dá nos mais diversos setores da economia como: automobilístico; aeronáutico; naval; construção civil; medicina; agricultura; eletroeletrônicos; dentre outros (BORSCHIVER, S., ALMEIDA L. F. M. e ROITMAN, T., 2008). Em cada um destes setores existem demandas por certas características próprias dos polímeros empregados.

O aprimoramento das técnicas já existentes e a busca por novas técnicas de caracterização, que tragam informações sobre a temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos são exemplos de demanda para a comunidade científica que atua nesta área do conhecimento. Através da técnica PAS há a possibilidade de se fazer não somente uma

análise térmica, mas, simultaneamente, um estudo espectroscópico do material investigado, o que oferece uma grande vantagem em relação às técnicas tradicionais de análise térmica.

Portanto, dentro deste contexto, neste trabalho procura-se empregar a espectroscopia fotoacústica como uma técnica de análise térmica, na determinação de temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos.

1.1 Objetivos

Como afirmado anteriormente, a técnica PAS está em desenvolvimento em relação à sua aplicação ao estudo de transições de fase de segunda ordem. O objetivo deste trabalho é de investigar as possíveis modificações na amplitude e na fase do sinal fotoacústico durante a transição vítrea em amostras poliméricas e, com isso, determinar a temperatura de transição vítrea desta amostras.

Para que isto seja possível, é preciso que um aparato experimental seja desenvolvido afim de que se possa variar a temperatura sem afetar o sistema tradicional de detecção fotoacústica. Convencionalmente, a detecção é feita por um microfone acoplado muito próximo à câmara fotoacústica e os experimentos são realizados em temperatura ambiente. Portanto, neste trabalho, é apresentada a construção uma célula fotoacústica com uma geometria tal que o microfone não sofra grandes variações de temperatura durante os experimentos. Também, é apresentado o desenvolvimento de um sistema de aquecimento, que torna possível variar a temperatura da amostra de forma linear no tempo e com a aplicação de várias velocidades de aquecimento em um intervalo de temperatura que vai da temperatura ambiente até 130 °C.

Finalmente, o desempenho do aparato experimental é testado na determinação da temperatura de transição vítrea de amostras poliméricas como: a Poliamida 6.0 (Nylon); o Poliestireno (PS); e o Poli(tereftalato de etileno) (PET).

A dissertação é apresentada como especificado a seguir.

No capítulo 2, é apresentada uma abordagem sobre a transição de fase vítrea, sobre os fatores que influenciam na temperatura de transição vítrea, T_g , e a classificação da transição vítrea do ponto de vista termodinâmico. Também, neste capítulo, serão comentadas algumas técnicas que possibilitam a determinação da T_g .

No capítulo 3 é feita uma breve revisão sobre a técnica de espectroscopia fotoacústica e de alguns modelos estabelecidos pela literatura para geração do sinal fotoacústico. É abordado de forma mais detalhada o modelo RG.

No capítulo 4 é apresentada a montagem experimental, assim como as amostras utilizadas neste trabalho. A montagem experimental abrange: o arranjo experimental fotoacústico; o sistema de variação, controle e detecção da temperatura; a construção da célula fotoacústica; o sistema de aquisição de dados; e a preparação das amostras.

No capítulo 5, são apresentados os resultados da determinação da temperatura de transição vítrea para os materiais: Nylon; PS; e PET.

Finalmente, são expostas no capítulo 6 as conclusões e as perspectivas futuras para continuidade deste trabalho.

2 - A TRANSIÇÃO VÍTREA

Uma das transições de fases, de segunda ordem, de grande interesse para a Ciência e Tecnologia dos materiais, é a transição vítrea. A partir do seu conhecimento, podem-se determinar as temperaturas de uso e processamento de muitos materiais, em especial, os poliméricos (CHENG, 2002).

A transição vítrea é uma transição de fase caracterizada por permitir uma maior mobilidade das cadeias moleculares da fase amorfa de um material quando este é submetido ao aquecimento, fazendo com que haja a transição de um estado vítreo, para um estado elastomérico (MANO E MENDES, 1999). A temperatura em que ocorre essa transição é conhecida como temperatura de transição vítrea ou, simplesmente, T_g .

O estado vítreo de um material é definido por ser um estado desordenado rígido (SOUZA *et al.*, 2004). Em geral, os sólidos poliméricos amorfos e semi-cristalinos (WAN *et al.*, 2001) e os vidros (ALVES *et al.*, 2001) são estruturalmente desordenados.

Em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, a mobilidade das cadeias moleculares é mínima, e o material torna-se rígido (MANO, 2000). À medida que se eleva a temperatura, ultrapassando a temperatura de transição vítrea, as moléculas começam a experimentar movimentos de rotação e translação (CALLISTER JR, 2007). Com isso, serão as características moleculares, capazes de influenciar na rigidez das cadeias moleculares, que determinarão a temperatura de transição vítrea do material.

De forma geral, nos materiais poliméricos amorfos, a movimentação das cadeias moleculares, se dá em quatro diferentes categorias.(ROSEN, 1993):

- a) Movimento de translação de toda molécula que possibilita um fluxo;
- b) Movimentação conjunta e saltos envolvendo de 40 a 50 átomos de carbono em comprimento na cadeia, permitindo que ocorra flexão e desembaraçamento das cadeias poliméricas, provocando um aumento na elasticidade;
- c) Movimento de poucos átomos ao longo da cadeia principal (5 ou 6) ou de grupos laterais da cadeia principal;
- d) Vibrações de átomos em torno da posição de equilíbrio como ocorrem em uma rede cristalina, exceto que o centro dos átomos não se encontram em um arranjo regular em um polímero amorfo.

Os movimentos de a – d estão dispostos em ordem decrescente de energia de ativação. A temperatura de transição vítrea é tida como a temperatura na qual os movimentos a) e b) estejam congelados e há somente energia suficiente para os movimentos c) e d).

2.1 Fatores que influenciam o valor da temperatura de transição vítrea.

Existem muitos fatores que podem influenciar o valor da temperatura de transição vítrea. São explorados a seguir, alguns desses fatores (CANEVAROLO JR, 2006).

- Presença de ligações duplas e grupos aromáticos na cadeia molecular.

As ligações duplas e os grupos aromáticos colaboram para o enrijecimento da cadeia principal dificultando a movimentação da mesma. Com isso, a mobilidade da cadeia será atingida a partir do ganho de uma quantidade considerável de energia, isto reflete, em um aumento da temperatura de transição vítrea.

- Presença de grupos laterais volumosos

A presença e o maior tamanho de grupos laterais volumosos aumentam o valor da temperatura de transição vítrea, uma vez que estes tendem a ancorar a cadeia polimérica, dificultando a sua mobilidade. Um exemplo disto pode ser observado no Poliestireno (PS), onde o grupo lateral fenil exerce essa influência.

- Simetria

De forma geral, a presença de grupos laterais tendem a aumentar a temperatura de transição vítrea. Porém, se os grupos laterais se encontrarem simetricamente distribuídos na cadeia principal, o efeito deste fator pode ser atenuado, pois uma quantidade menor de energia é envolvida para se atingir o estado de mobilidade quando a molécula realiza movimentos de forma equilibrada. Então, a temperatura de transição vítrea não se eleva de forma considerável quando os grupos laterais estão simetricamente distribuídos na cadeia molecular principal.

- Polaridade

A presença de grupos polares nas cadeias moleculares tende a aumentar o valor da T_g . Quanto maior for a polaridade dos grupos, mais acentuado será esse aumento. Isto porque as ligações secundárias, conhecidas como ligações de Van Der Waals, surgem de dipolos atômicos ou moleculares (CALLISTER JR, 2007). Numa cadeia de moléculas altamente polares a intensidade dessas forças de ligação serão maiores,

tornando assim as cadeias moleculares mais unidas. Isto implicará numa maior quantidade de energia para se estabelecer o estado de mobilidade.

- Massa molecular

O aumento da massa molecular produz um aumento na temperatura de transição vítrea, pois este fator é relacionado ao comprimento da cadeia a ser movimentada. Quanto maior a massa molecular, menos volume livre haverá para a mobilidade da cadeia.

- Ramificações

A presença de ramificações confere um aumento de pontas de cadeia, isto gera um aumento no volume livre, facilitando assim a movimentação da cadeia, e conseqüentemente exigindo um nível menor de energia.

2.2 Classificação termodinâmica da transição vítrea

De acordo com Ehrenfest (1933) e a partir de conceitos da ciência termodinâmica, as transições de fases podem ser classificadas quanto as suas ordens.

Considerando um sistema em que as fases, vítrea e líquida, estejam em equilíbrio termodinâmico (MACEDO, 1981) em uma temperatura constante, assume-se que a função de estado energia livre de Gibbs, G , de ambas as fases, serão iguais. Contudo, se a derivada primeira da energia livre de Gibbs, em relação à temperatura, T , ou a pressão, P , forem funções descontínuas na temperatura de transição de fase, esta é classificada como uma transição de fase de primeira ordem. As derivadas primeiras das funções energia livre de Gibbs determinam as funções de estado entalpia, H , entropia, S , e volume, V , dadas, respectivamente, por (YAMAKI, PEDROSO, e ATVARIS, 2002).

$$\left[\partial \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P = H \quad (2.1)$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S \quad (2.2)$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V \quad (2.3)$$

A vaporização e fusão são exemplos de transições de fase de primeira ordem.

Caso um sistema apresente continuidade nas funções energia livre, na temperatura de transição de fase de primeira ordem, dada pelas Eqs. (2.1), (2.2) e (2.3), e descontinuidade nas funções derivadas segundas da energia livre de Gibbs, dadas pelas equações descritas a seguir, na temperatura de transição de fase, esta será classificada como uma transição de fase de segunda ordem.

$$-\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right]_P = \left[\frac{\partial S}{\partial T}\right]_P = \frac{C_p}{T} \quad (2.4)$$

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right]_T = \left[\frac{\partial V}{\partial P}\right]_T = -\kappa V \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \right]_P = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_p \quad (2.6)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T \right]_P = \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \alpha V \quad (2.7)$$

em que C_p é a capacidade calorífica à pressão constante, k é o coeficiente de compressibilidade e α coeficiente de expansão térmica.

A transição vítrea é uma transição de fase de segunda ordem. Algumas propriedades como a capacidade calorífica, a condutividade térmica e a densidade de polímeros amorfos, sofrem variações quando se atinge a temperatura de transição de fase vítrea. Variações típicas podem ser visualizadas na Fig 2.1.

Sendo o volume específico dado pela razão entre o volume e a massa, ou seja, o inverso da densidade, a partir da terceira curva da Fig.2.1 concluí-se que o volume específico aumenta durante a temperatura de transição vítrea.(ROSEN, 1993).

A transição de fase vítrea vem sendo estudada com diferentes abordagens desde aproximadamente 1930 (YAMAKI, PEDROSO e ATVARIS, 2002). Até os dias atuais ainda não se obteve uma compreensão exata sobre a física envolvida no estado vítreo (CHENG, 2002).

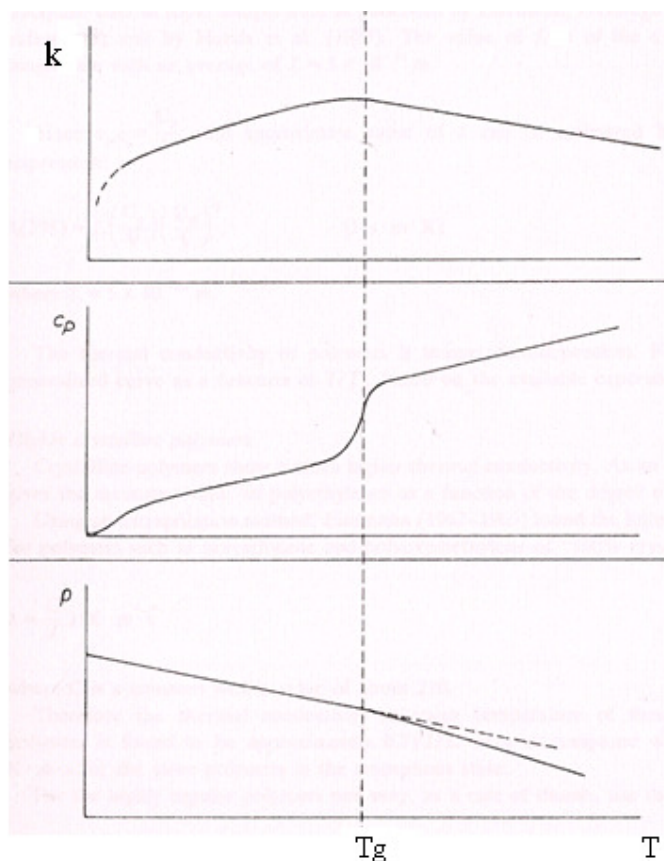


Figura 2.1 – Curvas típicas de dependência da condutividade térmica, k , do calor específico à pressão constante, c_p , e da densidade, ρ , com a temperatura. É destacada a região de temperatura de transição vítrea (Retirado de KREVELEN, 2009).

2.3 Técnicas utilizadas para a determinação da temperatura de transição vítrea

Em geral, as técnicas empregadas para determinação da temperatura de transição vítrea se baseiam nas mudanças ocorridas em alguma propriedade dos materiais durante a transição de fase. O exemplo disto são as técnicas convencionais de análise térmica, como DTA e DSC. A seguir são abordados os princípios de funcionamento das técnicas DTA e DSC.

A técnica de análise térmica diferencial, DTA, baseia-se na diferença da temperatura, $\Delta T = T_A - T_R$, monitorada entre a diferença de temperatura de uma amostra, T_A , e a temperatura de uma amostra inerte (referência), T_R , ambas colocadas em compartimentos, e aquecidas sob as mesmas condições. A Fig. 2.2 mostra um diagrama esquemático de um aparato experimental utilizado na técnica DTA.

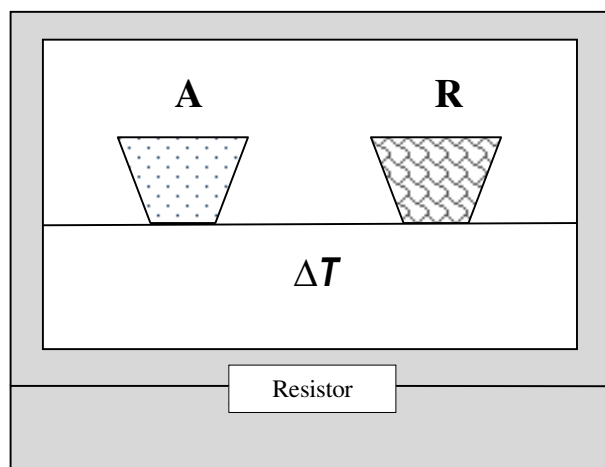


Figura 2.2 - Representação esquemática do forno e do compartimento de amostras de um DTA. A fonte térmica é única. O cadinho com a amostra é indicado pela letra A. O cadinho com a referência é indicado pela letra R.

Se devido ao aquecimento ocorrer alguma transição de fase na amostra analisada, a temperatura desta se diferenciará da temperatura adquirida pela amostra inerte. Caso o processo envolvido seja endotérmico, a temperatura da amostra analisada por um instante será menor que a temperatura observada pela amostra inerte. Se o processo envolvido for exotérmico, a temperatura da amostra da analisada atingirá uma temperatura mais alta que a da amostra inerte por um determinado tempo.

As transições de fases, em geral transições de fase de primeira ordem, são identificadas através de picos. Além disto, como as capacidades caloríficas da amostra inerte e da amostra analisada geralmente são diferentes, a diferença de temperatura entre elas nunca será nula, e quando a amostra analisada atingir a temperatura de transição vítrea, a sua capacidade calorífica sempre sofrerá alterações. Este comportamento possibilita a identificação da temperatura de transição vítrea, através de um rebaixamento na linha de base, como mostrado no gráfico da Fig.2.3. (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

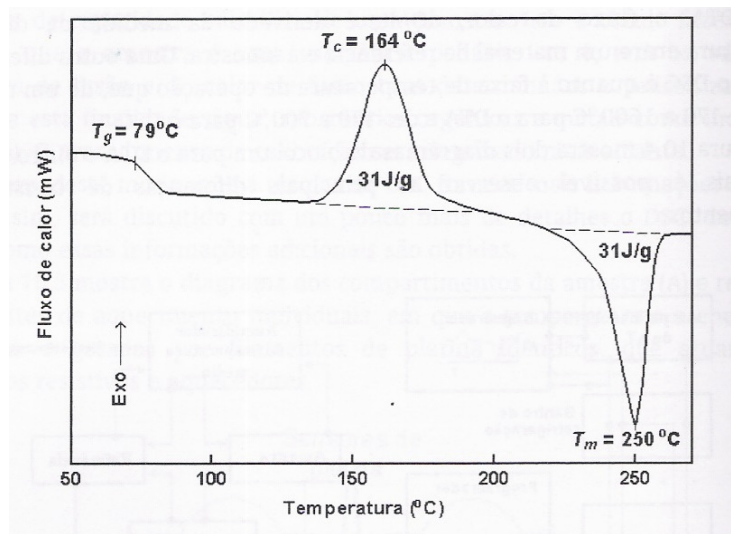


Figura 2.3 – Curva DSC de uma amostra de PET, com rampa de aquecimento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (Retirado de LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

A técnica DSC é muito parecida com a DTA. Enquanto a técnica DTA é qualitativa a técnica DSC é quantitativa, pois a técnica DSC relaciona a área sob e sobre os picos, nas transições de fase, com a quantidade de energia absorvida (processos endotérmicos) ou liberada (processos exotérmicos), pela amostra em estudo. Para isso, o arranjo experimental é modificado incluindo micro sistemas de aquecimento em cada um dos cadinhos para aquecimento local e individualizado (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

3 - ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA – PAS

A Espectroscopia Fotoacústica (em geral conhecida pela sigla PAS: Photoacoustic Spectroscopy) é uma técnica fundamentada no efeito fotoacústico, descoberto por Alexander Graham Bell em 1880 (ROSENCWAIG, 1980).

Este efeito foi considerado apenas como uma curiosidade durante quase um século, tendo apenas uma limitada utilização na década de 30 na detecção de poluentes em gases.

Porém, a partir do início da década de 1970, esta técnica ganhou um grande impulso devido a formulação de três modelos matemáticos (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976, MACDONALD e WETSEL, 1978, ROUSSET, LEPOUTRE, e BERTRAND, 1983) que possibilitaram a descrição da geração do sinal fotoacústico em amostras sólidas. Com isto, a PAS é hoje classificada entre as principais técnicas de análise e caracterização térmica e óptica de materiais.

Um desenho esquemático de uma célula fotoacústica convencional é apresentado na Fig 3.1.

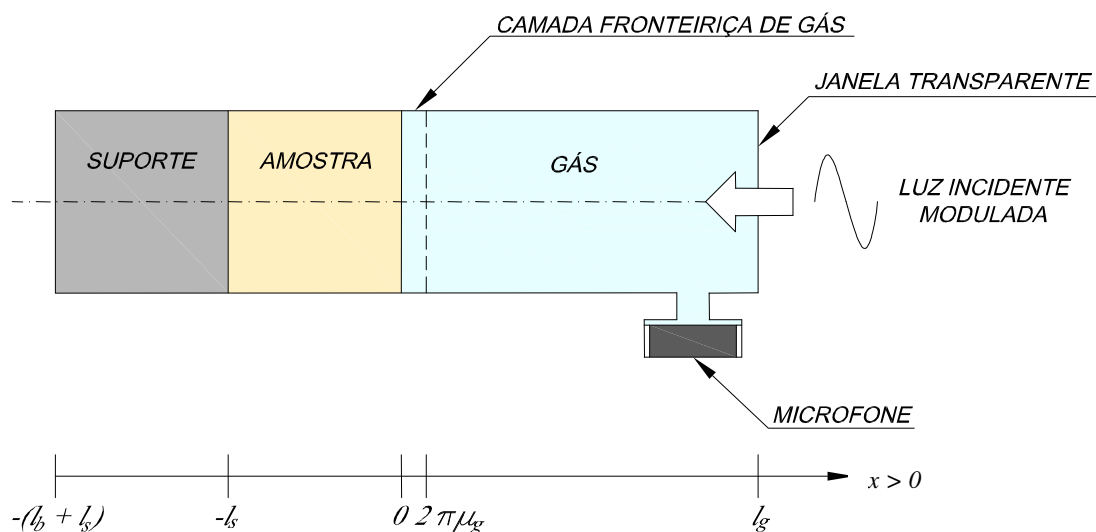


Figura 3.1 - Desenho esquemático de uma célula fotoacústica fechada convencional.

A amostra sob análise é colocada sobre um material de apoio ou suporte, e em contato com uma câmara de gás aprisionada por uma janela, estando exposta à incidência de um feixe de radiação eletromagnética modulado.

Segundo o modelo RG (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976), a absorção periódica de luz pela amostra e a sua posterior dexcitação não-radiativa, gera calor no local da absorção e

este se difunde por toda amostra. Parte deste calor gerado atinge a interface amostra-gás ($x=0$, na Fig. 3.1). Há um fluxo periódico de calor desta interface para a camada fronteira à amostra. Conseqüentemente, haverá expansão e contração periódicas desta camada devido às oscilações da temperatura, fazendo com que ela funcione como uma espécie de pistão térmico, gerando ondas de pressão que podem ser detectadas pelo microfone instalado na parede da célula. A Fig. 3.2 representa a difusão do calor gerado pela absorção da radiação pela amostra.

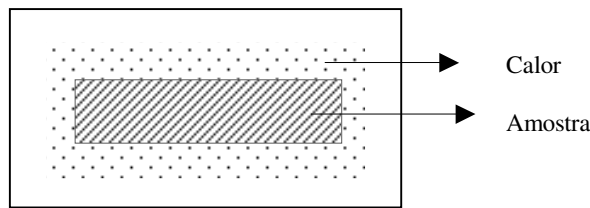


Figura 3.2 – Representação esquemática da difusão do calor gerado devido à absorção da radiação modulada pela amostra.

No modelo sugerido por McDonald e Wetsel (1978), a absorção da radiação modulada pela amostra, gera, periodicamente, a dilatação e contração da amostra, pois nos locais de absorção há expansão térmica do material. Isto funciona como um pistão mecânico, gerando perturbações na camada fronteira amostra-gás que se propaga por toda coluna de gás da célula fotoacústica, sendo captada pelo microfone instalado na parede da célula. A Fig. 3.3 trás a representação da contração e dilatação da amostra devido a absorção da radiação modulada.

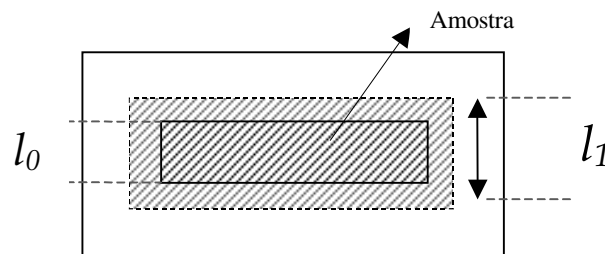


Figura 3.3 – Representação da dilatação e contração da amostra devido a absorção da radiação modulada.

O modelo de flexão termoelástica, proposto por Rousset, Lepoutre, e Bertrand (1983), possui certa similaridade com o modelo de expansão térmica. Entretanto, neste caso, ocorre quando na amostra é gerado um gradiente de temperatura. Isto faz com que a amostra se dilate anisotropicamente e quando as bordas da amostras encontram-se presas, isto fará com que a

amostra se flexione, como mostrado na Fig.3.4. Essa flexão periódica da amostra, ou dilatação anisotrópica faz com que haja expansão e contração da camada de ar, gerando uma variação de pressão dentro da célula fotoacústica, que é captada pelo microfone.

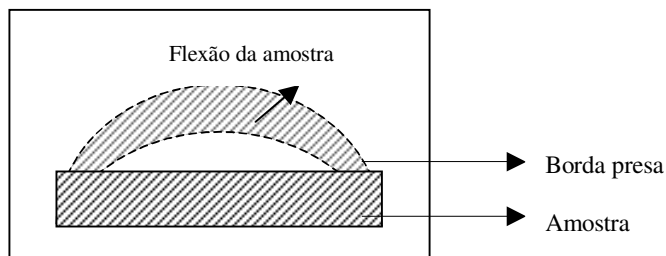


Figura 3.4 – Representação esquemática da Flexão da amostra devido à absorção da radiação modulada ser maior na superfície do que na base da amostra, ou seja, sempre que exista um gradiente de temperatura da superfície para a base da amostra.

3.1 O modelo RG.

O modelo RG, proposto por Rosenzweig e Gersho (1976), é o modelo matemático que mais tem explicado os resultados experimentais obtidos em experimentos fotoacústicos para amostras sólidas.

A absorção da radiação incidente pela amostra é determinada pela propriedade óptica denominada coeficiente de absorção óptica, β . O comprimento de absorção óptica, l_β , é definido como sendo a distância percorrida pela radiação dentro da amostra até que a sua intensidade atinja $\frac{1}{e}$ da intensidade da radiação incidente. Comparando a espessura l da amostra com l_β , a amostra pode ser classificada opticamente nos seguintes casos (CELLA, 1990):

$$l_\beta \gg l \quad \text{amostra opticamente transparente}$$

$$l_\beta \approx l \quad \text{amostra opticamente absorvedora}$$

$$l_\beta < l \quad \text{amostra opticamente opaca}$$

Como mencionado acima, a absorção periódica de luz pela amostra e a sua posterior desexcitação não-radiativa, gera calor no local da absorção e este se difunde por toda amostra. Parte deste calor gerado atinge a interface amostra-gás ($x=0$, na Fig. 3.1). Há um fluxo

periódico de calor desta interface para a camada fronteira à amostra. Entretanto, somente até uma distância de $2\pi\mu_g$ da camada de gás há oscilação da temperatura no interior da célula, onde μ_g é o comprimento de difusão térmica do gás. O comprimento de difusão térmica, μ_s , é definido como a distância percorrida pelo fluxo de calor no material tal que a oscilação de temperatura decaia de um fator $\frac{1}{e}$ da oscilação inicial e é dado por:

$$\mu_s = \left(\frac{2\alpha_s}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

onde α é a difusividade térmica da amostra, dada em cm^2/s , e $\omega = 2\pi f$, é a frequência angular e f é a frequência de modulação, dada em Hz. A partir destas considerações, a amostra pode ser classificada termicamente como:

$$\begin{aligned} \mu_s > l & \quad \text{amostra termicamente fina} \\ \mu_s < l & \quad \text{amostra termicamente grossa} \end{aligned}$$

Como existe uma dependência de μ_s com a frequência de modulação, uma amostra pode passar de termicamente grossa para termicamente fina, e vice-versa, apenas variando-se a frequência de modulação. A frequência em que ocorre a passagem de um regime térmico ao outro é denominada frequência de corte, dada por:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l^2} \quad (3.2)$$

esta passagem ocorre quando $\mu_s = l$.

Os sub índices das grandezas definidas acima serão utilizados de acordo com a formulação do Modelo RG (“g” - gás, “s”-amostra, “b”- suporte).

3.1.1 Formulação matemática do modelo RG

A obtenção do modelo RG consiste, basicamente, na resolução da equação da difusão de calor para as diferentes regiões da célula fotoacústica. De forma geral, para o caso unidimensional, esta equação é dada por:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0 \quad (3.3)$$

onde α_i a terceira parcela da Eq. (3.3), que representa o termo fonte, é dada por:

$$f(x,t) = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial x} I(x,t), \quad (3.4)$$

onde k é a condutividade térmica da amostra e I a intensidade da radiação incidente na amostra.

Levando em consideração as particularidades de cada uma das partes da célula, para a célula fechada convencional (incidência dianteira), mostrada na Fig. 3.1, são feitas algumas hipóteses sobre a forma como se dá a transferência de calor no sistema em questão:

- I. As propriedades físicas da amostra permanecem constantes com a variação de temperatura devido a absorção da radiação incidente, dado que esta variação de temperatura é muito pequena, da ordem de 10^{-4} a 10^{-6} °C;
- II. A difusão do calor é unidimensional, na direção de incidência da luz;
- III. A transferência de calor por convecção da amostra para o gás é desprezível;
- IV. O contato térmico é perfeito entre as interfaces suporte-amostra e amostra-gás;
- V. A intensidade da luz é considerada uniforme em toda a superfície da amostra;
- VI. A luz é absorvida somente pela amostra, sendo a janela e a coluna de gás da célula consideradas transparentes na faixa espectral da radiação utilizada;
- VII. A luz absorvida é completamente convertida em calor (desexcitação não-radiativa).

Considerando que a intensidade da radiação modulada incidente, é dada por:

$$I(t) = \frac{1}{2} I_0 [1 + \cos(\omega t)] \quad (3.5)$$

Sendo I_0 o fluxo de luz incidente, dada em W/m^2 , e ω a frequência angular do modulador eletromecânico (*chopper*), dada em rad/s , a Equação da Difusão de Calor para as diferentes regiões da célula (gás, amostra e suporte) são dadas, respectivamente, por:

$$\frac{\partial^2 \theta_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \theta_g}{\partial t} = 0 \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta_s}{\partial t} = -\frac{1}{2k} \beta I_0 e^{\beta x} [1 + e^{j\omega t}] \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \theta_b}{\partial t} = 0 \quad -(l_b + l_s) \leq x \leq -l_s \quad (3.8)$$

Resolvendo as Eqs.(3.6), (3.7) e (3.8) e aplicando as condições de contorno, de acordo com o modelo RG, baseadas na continuidade de temperatura e do fluxo de calor nas interfaces, ou seja,

(3.9)

$$T_i = T_j$$

$$k_i \frac{dT_i}{dx} = k_j \frac{dT_j}{dx} \quad (3.10)$$

onde i e j são as interfaces de cada meio.

Aplicando as condições de contorno, a solução na forma completa para a temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$, na Fig. 3.1) é dada pela solução:

$$\theta_0 = \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] E \quad (3.11)$$

$$\text{onde } E = \frac{\beta I_0}{2k_s (\beta^2 - \sigma_s^2)}$$

sendo definidos os parâmetros por:

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad r = \frac{(1-j)\beta}{2a_s} \quad (3.12 \text{ a-c})$$

onde k_i é a condutividade térmica do material i e a_i é o coeficiente de difusão térmica do material i .

Devido ao fluxo periódico de calor, pode-se estimar o deslocamento da camada fronteira de gás, dentro da espessura de $2\pi\mu_g$, que responde termicamente a este estímulo. Assumindo que a coluna de gás na câmara responde às ações do pistão de forma adiabática, a pressão exercida pela onda acústica dentro da célula, devido ao movimento periódico do pistão, pode ser calculada a partir da lei do gás adiabático. O resultado é dado por (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976):

$$\delta P(t) = Q e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (3.13)$$

onde,

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} \quad (3.14)$$

sendo,

$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ é a razão entre os calores específicos

T_0 é a temperatura média na superfície

P_0 é a pressão ambiente

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os aspectos experimentais envolvidos neste trabalho. Os aspectos experimentais referem-se aos arranjos experimentais fotoacústico, à fonte e ao sistema de controle de temperatura, ao sistema de aquisição de dados, ao projeto e construção das células fotoacústica e a preparação das amostras.

4.1 O arranjo experimental fotoacústico

A montagem da bancada, mostrada esquematicamente na Fig. 4.1, para análise de transição de fase vítrea, via espectroscopia fotoacústica, possibilita a variação de temperatura e a varredura em frequência, sob incidência de luz.

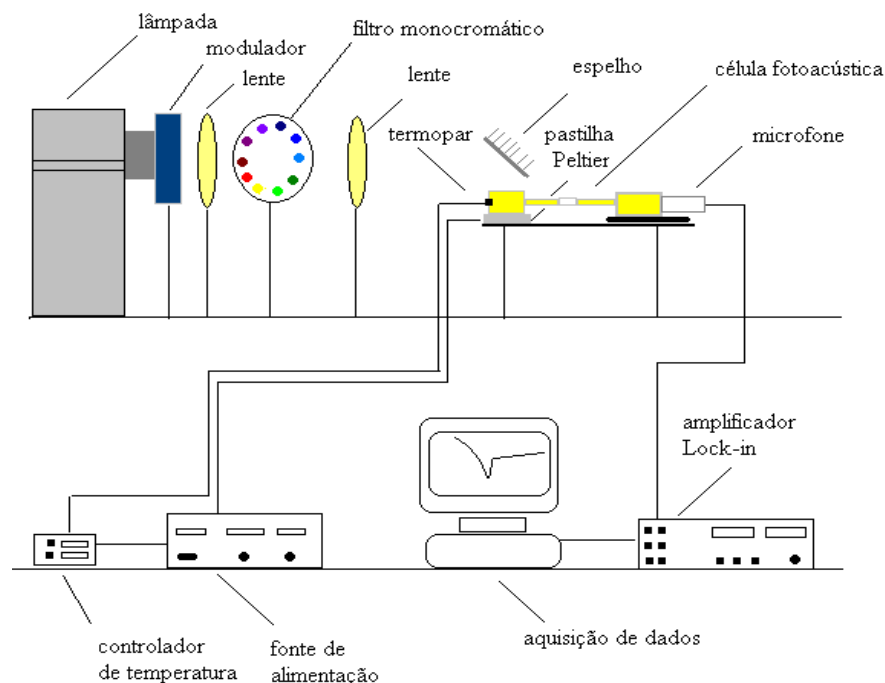


Figura 4.1 - Arranjo experimental fotoacústico utilizado nos experimentos com varredura em temperatura e frequência. Para fins ilustrativos, foi colocado o suporte dos filtros banda passante a 90° da posição real de bancada.

Como pode ser visto, a banda é selecionada por meio de um filtro monocromático (Oriol modelo: 53700, para a região do visível, de 400 a 700 nm, com passos de 20 nm; Oriol modelo: 53730, para a região do infravermelho próximo, de 750 a 1200 nm, com passos de 50 nm). Como fonte de radiação eletromagnética, foi utilizada uma lâmpada halogênio tungstênio (Osram- 24 V e 250 W). Para modulação da radiação foi usado um modulador

mecânico, Oriel modelo 60020. É usado um conjunto de lentes convergentes para focalizar e um espelho para direcionar o feixe de luz até a amostra. Para a detecção do sinal fotoacústico foi utilizado um amplificador Lock-in EG&G PAR modelo 5210, e um microfone B&K tipo 4943 (Diffuse-field ½ - inch microfone, 220V, 50mV/Pa), antigo tipo 4166.

Para algumas medidas experimentais foram realizadas modificações na bancada mostrada na Fig. 4.1. Estas modificações se referem ao tipo de radiação incidente na amostra e a maneira de como se seleciona suas bandas.

Na Fig. 4.2 são mostrados o monocromador (Oriel modelo 77200) e uma fibra óptica (Oriel) utilizados nesta nova configuração.

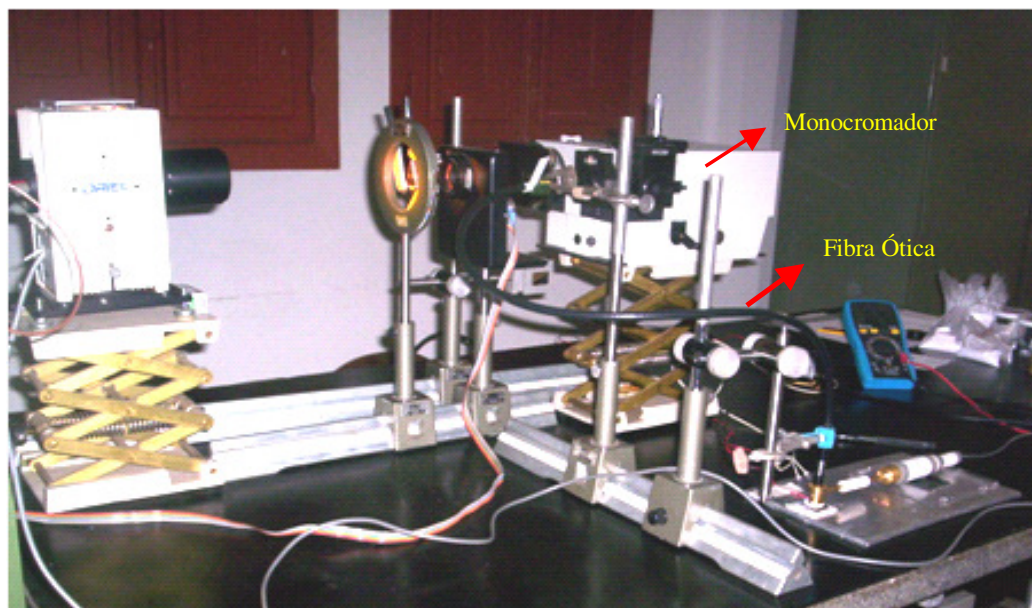


Figura 4.2 – Bancada experimental fotoacústica.

Na montagem experimental para se ter uma iluminação direta com a luz branca ou a para se ter uma iluminação filtrada por uma coluna de água, barrando parte da região do infravermelho e parte do ultravioleta. Foram retirados os aparatos ópticos para seleção de comprimento de onda (filtro monocromático ou monocromador). As Figs. 4.3 e 4.4, apresentam, esquematicamente, essas modificações, ficando o restante da bancada como o apresentado na Fig. 4.1.

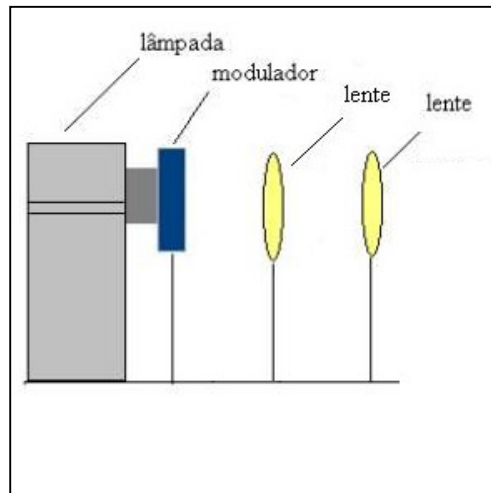


Figura 4.3- Montagem experimental fotoacústica com incidência de luz branca

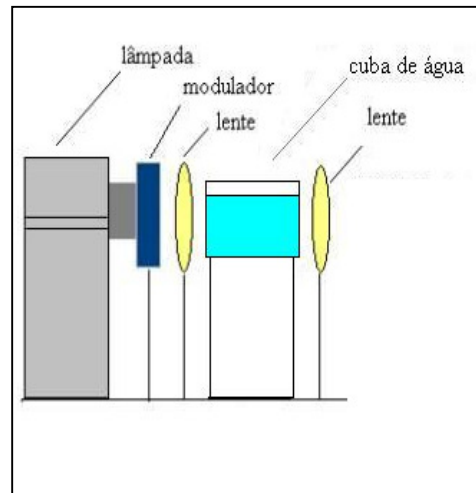


Figura 4.4 - Montagem experimental fotoacústica com incidência de luz branca sendo barrado, via cuba de água, a região do infravermelho, IR, e parte do ultravioleta, UV.

4.2 Fonte e sistema de controle de temperatura

A Fig. 4.5 mostra o controlador de temperatura utilizado. Este é um controlador eletrônico digital microprocessado Coel modelo HW 4900.



Figura 4.5- Figura do controlador de temperatura utilizado.

O controlador utilizado possui um sistema de execução no modo de controle PID (Proporcional Integral Derivativo). As velocidades das rampas de aquecimento são programadas pelo usuário, tendo uma precisão de $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Neste trabalho, optou-se por utilizar um sistema de variação de temperatura externo à célula fotoacústica, dado por módulos termoeletrônicos baseados no efeito Peltier (ASHCROFT e MERMIN, 1976), por isso conhecidos como “pastilhas Peltier”. As pastilhas utilizadas são do tipo Melcor modelo HT8-12-40 (temperatura máxima de operação 200 °C). A Fig. 4.6 mostra a pastilha utilizada.



Figura 4.6 - Pastilha Peltier utilizada.

Para a detecção da temperatura foi utilizado um termopar tipo K (cromel-alumel), confeccionado no Laboratório de Caracterização Óptica (LCOT), do Instituto Politécnico (IPRJ), da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), mostrado na Fig 4.7.

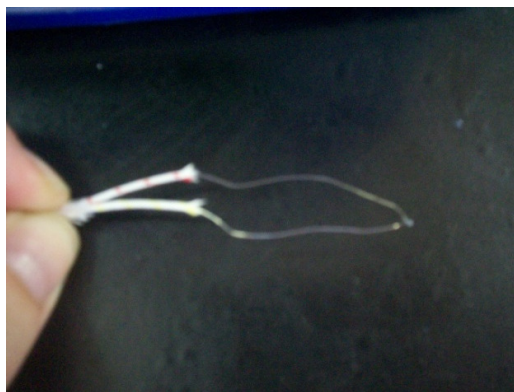


Figura 4.7 - Termopar utilizado.

4.3 - Sistema de aquisição de dados

A aquisição de dados foi realizada através de um programa de computador, desenvolvido no ambiente de programação LabVIEW (Nogueira et al., 2004, e Salgado et al. 2005), que permite o controle do experimento. Este controle consiste na escolha da frequência de modulação do chopper, do tempo de aquisição dos dados e da leitura dos dados de

temperatura adquiridos pelo amplificador Lock-in. Na Fig. 4.8 é mostrada a tela do computador com o programa usado para as medidas.

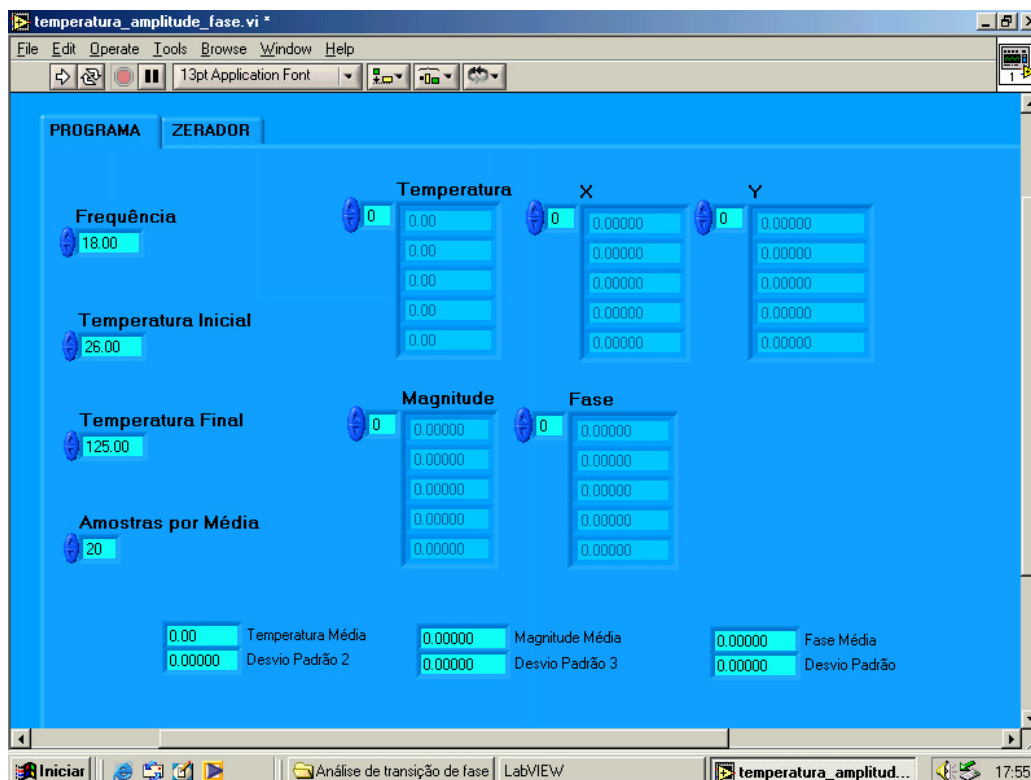


Figura 4.8 – Programa utilizado para aquisição de dados.

Como dados de saída deste programa, tem-se um arquivo com todos os pontos obtidos chamado de dados.txt. Estes pontos, ou seja, a temperatura, a frequência, a amplitude e a fase do sinal fotoacústico, são adquiridos a cada 2 segundos. Para fins de apresentação gráfica foi utilizado um programa desenvolvido na plataforma MatLab, em que outro arquivo de saída é gerado, com a média destes pontos e suas respectivas barras de erros, chamado media.txt. Esta média é feita sobre um número de pontos (do arquivo dados.txt) que propicie a apresentação de pelo menos 30 pontos nos gráficos da variação do sinal fotoacústico com a temperatura.

4.4 Projeto e construção das células fotoacústicas

O primeiro modelo de célula fotoacústica, projetado e construído para este trabalho, consistiu basicamente em uma célula feita de latão, que, diferentemente das células fotoacústicas convencionais, possui um duto de 5 cm (mostrado na Fig. 4.9) que faz a conexão entre a parte da célula em que a amostra é colocada, e a parte onde o microfone é conectado. O fundo desta célula é vazado. O recipiente contendo a amostra é colocado sobre a

pastilha Peltier e a célula encerra o recipiente com a amostra e, ao mesmo tempo, fecha a câmara fotoacústica ao fazer o contato com a pastilha Peltier. Este contato é intermediado por uma graxa de silicone. A Fig. 4.9 mostra esta célula fotoacústica.

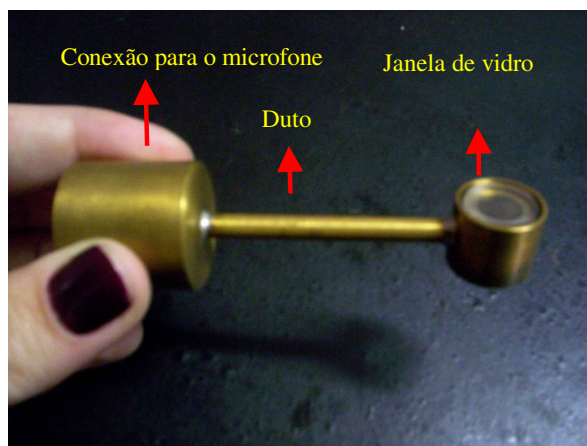


Figura 4.9 – Primeira célula fotoacústica construída.

Esta configuração foi utilizada nos primeiros experimentos. Porém, houve a rápida necessidade de se implementar o projeto de uma nova célula. Esta necessidade foi devida, principalmente, a dois fatores: a dificuldade de vedação do fundo da célula com a pastilha ou com o bloco de metal (utilizado para diminuir o ruído do sinal fotoacústico) provocando vazamento de ar nesta superfície de contato. Também, pela elevada temperatura na parte da célula referente à conexão para o microfone (por exemplo, quando a temperatura da pastilha estava a 100 °C, a temperatura próxima ao microfone atingia 65°C), expondo o microfone a possíveis danos.

Com isto, o segundo projeto de construção de uma célula fotoacústica foi realizado com as seguintes modificações: um duto de 12,62 cm, com uma ligação externa de Teflon; sistema de rosca na parte superior do compartimento da amostra, o que facilitou a sua inserção no interior da célula e uma camada mais espessa no fundo da célula referente ao compartimento da amostra para evitar o uso do bloco de metal, devido às perturbações de flutuações térmicas oriundas da forma em que a rampa de temperatura é processada. O cálculo para determinação desta espessura é mostrado no capítulo 5. A Fig.4.10 mostra a segunda célula fotoacústica em operação na bancada fotoacústica.

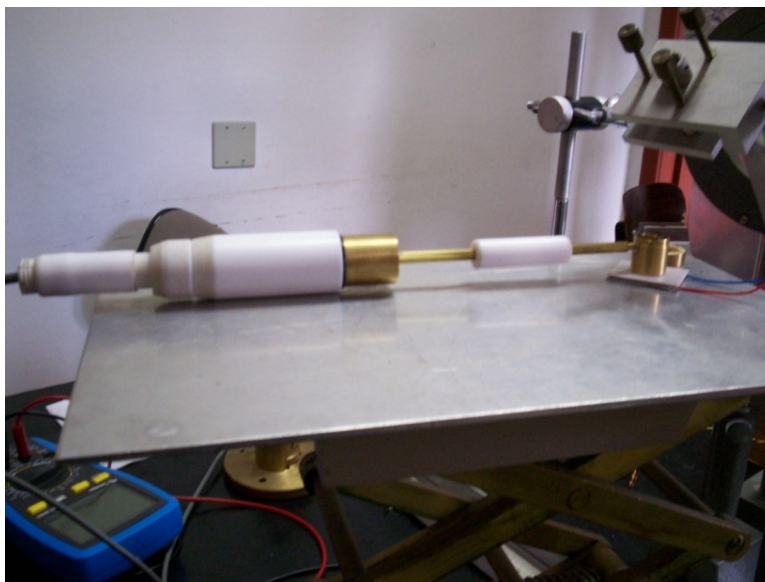


Figura 4.10 – Segunda célula fotoacústica construída sendo utilizada em um dos experimentos.

No Apêndice 1 estão apresentados os desenhos técnicos das duas células fotoacústicas construídas para este trabalho.

4.5 Preparação das amostras

Amostras de Poli(tereftalato de etileno) – PET

O Poli(tereftalato de etileno) ou PET foi desenvolvido no ano de 1946 (ROMÃO, M., SPINACÉ, M. A. S e DE PAOLI, A, 2009), sendo formado por meio da reação química entre o ácido tereftálico e o etileno glicol. A Fig. 4.11 apresenta a fórmula estrutural do PET.

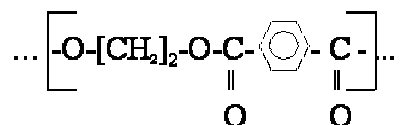


Figura 4.11 – Fórmula estrutural do Poli (tereftalato de etileno) – PET.

Geralmente, este material possui propriedades termoplásticas, ou seja, podem ser diversas vezes processados pelo mesmo ou por outros processos de transformação. Por apresentar boa relação entre suas propriedades mecânicas, térmicas e o seu custo de produção este material possui grande aceitação no mercado. Esses fatores nos motivaram a utilizar amostras de PET, como as principais amostras, neste trabalho.

As amostras de PET utilizadas foram produzidas pela antiga empresa Rhodia Ster e cedidas pelo Laboratório de Tecnologia de Polímeros, TecPol, IPRJ/UERJ. Comercialmente, este material era conhecido como PET S80. As amostras foram cedidas na forma de pellets (na forma cilíndrica com diâmetro 2 mm e altura 3 mm). A ficha técnica do material não foi fornecida, uma vez que a empresa Rhodia Ster não atua no mercado há cerca de 10 anos.

Amostras de Poliestireno - PS

O Poliestireno é um homopolímero resultante do processo de polimerização do monômero de estireno. Sua fórmula química pode ser observada na Fig. 4.12. Este material pertence ao grupo de materiais termoplásticos. Uma das características principais do poliestireno é sua moldabilidade sob ação do calor, logo, com um processo de resfriamento após moldagem, este se solidifica, dando forma a peças como copos descartáveis, peças de uso doméstico e outras. Por ser um polímero de grande utilidade no mundo prático, este foi também escolhido como amostra neste trabalho.

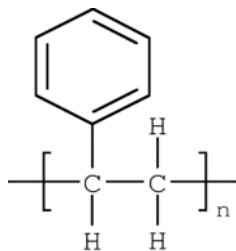


Figura 4.12 - Fórmula estrutural do Poliestireno – PS

As amostras de Poliestireno utilizadas nas medidas foram desenvolvidas e cedidas pela empresa INNOVA. Dois tipos de amostras foram doadas, PS-n2380 e PS-n1921, diferenciadas por suas massas molares. As fichas técnicas dos dois materiais são apresentadas no Anexo A.

Amostras de Poliamida 6.0 - NYLON

As poliamidas ou nylons pertencem a um grupo de polímeros de grande interesse para aplicações em engenharia devido à combinação de algumas de suas propriedades, como: boa resistência ao impacto sem entalhe e excelente resistência química (BASSANI, PESSAN e HAGE JR, 2002). Esses fatores, associados à facilidade de compra deste material, uma vez

que este é encontrado em lojas de materiais na forma de tarugos, levaram a escolhê-lo como amostra neste trabalho. A Fig. 4.13 apresenta fórmula estrutural do Nylon 6.0.

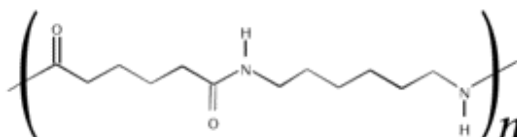


Figura 4.13 - Fórmula estrutural da Poliamida 6.0.

Vale ressaltar que um fator bastante importante para escolha destas amostras (além das razões apresentadas acima) foi o fato de que estas apresentam temperatura de transição vítrea dentro da faixa de temperatura de trabalho do sistema de aquecimento desenvolvido nesta dissertação (ou seja, entre a temperatura ambiente e 130 °C).

As amostras de PET e PS, inicialmente na forma de pellets, passaram por um processo de pulverização, onde foram transformadas na forma de pó. O Micronizador (Moinho de Facas tipo Croton) utilizado é da marca Marconi, modelo MA580. A Fig. 4.14 mostra a foto deste equipamento. O processo de pulverização de cada amostra durou cerca de 15 minutos, com uma frequência de 8 Hz.



Figura 4.14 - Micronizador utilizado.

Depois de pulverizadas, as amostras se encontravam com uma granulometria de até 600 μm . Para o processo de peneiração, foram usadas duas peneiras da marca A Bronzinox. A

primeira peneira com abertura de 355 μm , malha 45 e caixilho de inox 5''x 2'' e a segunda peneira com abertura de 180 μm , malha 80 e caixilho de inox 5''x 2''. O material que sobrou sobre a primeira peneira ficou com uma granulometria entre 355 e 600 μm , que será chamado de pó A. O material que passou através da primeira peneira tem granulometria entre 355 e 180 μm , que será chamado de pó B. O material que passou através da segunda peneira tem granulometria menor ou igual a 180 μm , que será chamado de pó C. O sistema de peneiração é mostrado na Fig. 4.15.



Figura 4.15 – Sistema de peneiração utilizado.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais referentes à determinação da temperatura de transição de fase vítrea de amostras poliméricas, obtidos a partir de experimentos fotoacústicos.

5.1 Teste da instrumentação desenvolvida

Teste do perfil de temperatura da célula fotoacústica.

A realização de testes é necessária em qualquer sistema físico que seja desenvolvido. No caso da construção de uma célula fotoacústica submetida a um processo de aquecimento, a monitoração da temperatura em cada parte da célula se faz imprescindível. A Fig. 5.1 apresenta os cinco pontos da segunda célula desenvolvida em que foram colocados termopares, com intuito de fazer o monitoramento da variação da temperatura.

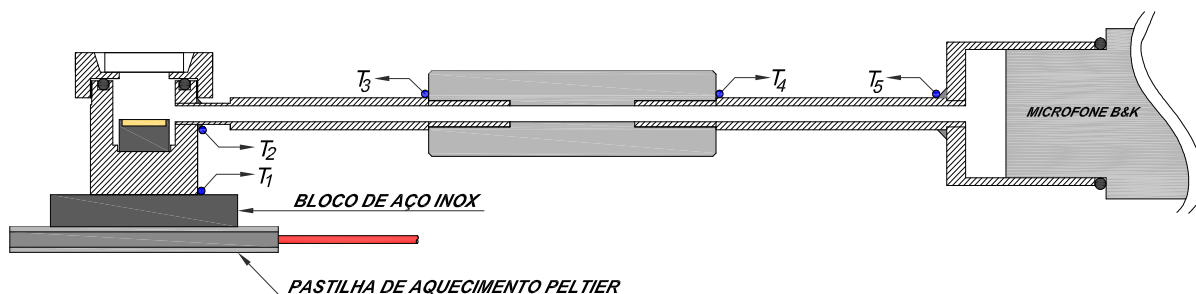


Fig. 5.1 – Monitoramento de temperatura em cinco pontos no corpo da célula fotoacústica.

Os resultados deste teste são mostrados na tabela 5.1

Tabela 1 - Valores de temperatura obtidos no corpo da célula fotoacústica.

T ₁	122°C
T ₂	115°C
T ₃	86°C
T ₄	29°C
T ₅	29°C

A partir dos valores obtidos, pode-se concluir, dos termopares 1 e 2, que devido a alta capacidade térmica apresentada pelo latão (material que a célula é feita), e a pouca quantidade de amostra utilizada nas medidas, o calor difundiu-se de forma homogênea nesta parte da célula que envolve o compartimento da amostra. Pode-se observar, da medida adquirida pelo termopar 2, que não houve uma variação significativa de temperatura entre a base e o topo desta região da célula. Uma vez que a temperatura no ponto 2, é 7 °C menor que a temperatura na base (ponto 1), no interior da câmara fotoacústica essa variação será menor, pois não há convecção como do lado externo da câmara. Pela experiência durante as medidas, estima-se que a variação de temperatura no compartimento de amostras é de no máximo 3 °C.

O projeto de implementar a célula fotoacústica com um duto mais extenso e introduzir um conector feito de um material isolante térmico, no caso o Teflon, teve o objetivo de evitar uma intensa condução de calor até o microfone. Através das temperaturas monitoradas pelos termopares 3 e 4, é verificado que este objetivo foi alcançado, estando a temperatura no termopar 4, 29°C, próxima a temperatura ambiente que se encontrava a 26°C.

Finalmente, com a temperatura medida no termopar 5, pôde-se observar que o microfone manteve-se isolado do calor gerado pelo sistema de aquecimento. Isto possibilitou o uso desta célula sem preocupações com bom desempenho do microfone e sem riscos de danos para o mesmo.

Testes da célula fotoacústica sem amostra

Para verificar a existência de uma possível contribuição na geração do sinal fotoacústico oriunda do recipiente (copinho de aço inox) utilizado para colocar as amostras, nos experimentos feitos com variação de temperatura, foi realizado um experimento teste com o recipiente vazio e aquecimento na faixa de temperatura utilizada nas medidas. A Fig. 5.2 apresenta o resultado adquirido desta medida, sob incidência de luz com um filtro monocromático de banda centrada em 660 nm.

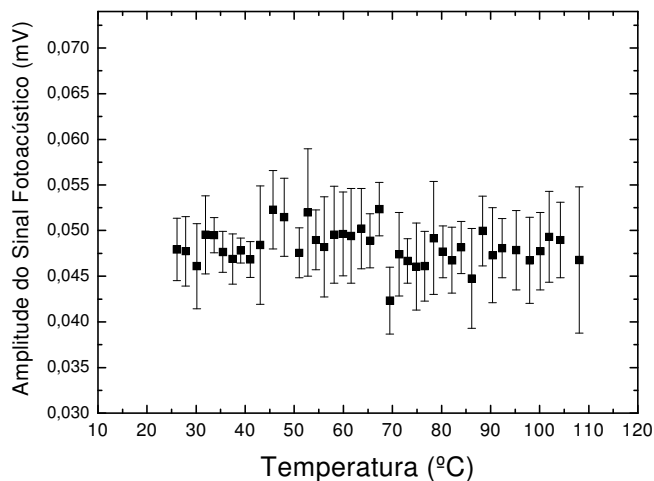


Figura 5.2- Sinal fotoacústico obtido do copinho de aço inox vazio, utilizado como recipiente das amostras. Este resultado foi obtido com uma frequência de modulação de 18 Hz, uma velocidade de aquecimento de 5°C/min e com o uso de um filtro monocromático de 660 nm.

Verifica-se que apesar de ruidoso, o sinal fotoacústico se mantém constante, sem nenhuma tendência, ou assinatura. Isto implica em considerar o recipiente utilizado como inerte neste processo de aquecimento, sob incidência desta radiação. Este resultado já era esperado, uma vez que o material do recipiente é um aço inoxidável, pois este material é inerte nesta faixa de temperatura. Pode-se verificar também que não existiram efeitos de aumento da pressão devido à variação da temperatura no interior da célula. A possível compensação entre essas duas propriedades, pressão e temperatura, pode ser compreendida através da Eq. 3.14.

Teste da célula fotoacústica com carvão vegetal em pó.

Na Fig. 5.3 é apresentado o resultado do experimento fotoacústico com uma amostra de carvão vegetal na forma de pó, com varredura de comprimento de onda de 400 a 700 nm, utilizando o monocromador (Oriel), frequência de modulação de 8 Hz. Uma vez que o carvão é opticamente absorvedor em toda a região varrida, o sinal fotoacústico diretamente proporcional a intensidade da radiação emitida pela fonte (lâmpada Oriel 6334 250 W QTH). Com isso, a curva apresentada na Fig. 5.3 corresponde ao espectro de emissão da fonte. Pode ser visto na Fig. 5.4 o espectro de emissão da lâmpada fornecido pelo fabricante. A discrepância entre as duas curvas das Figs. 5.3 e 5.4, a partir de 650 nm, é devido a uma

possível absorção da radiação pelo carvão nesta região. Entretanto, isto não acarreta qualquer problema, pois esta contribuição estará presente nas amostras também. Os espectros obtidos das amostras serão normalizados (divisão dos pontos experimentais do espectro da amostra pelos respectivos pontos do espectro do carvão) pela curva do carvão da Fig 5.3 e, portanto, esta contribuição no sinal fotoacústico desaparecerá.

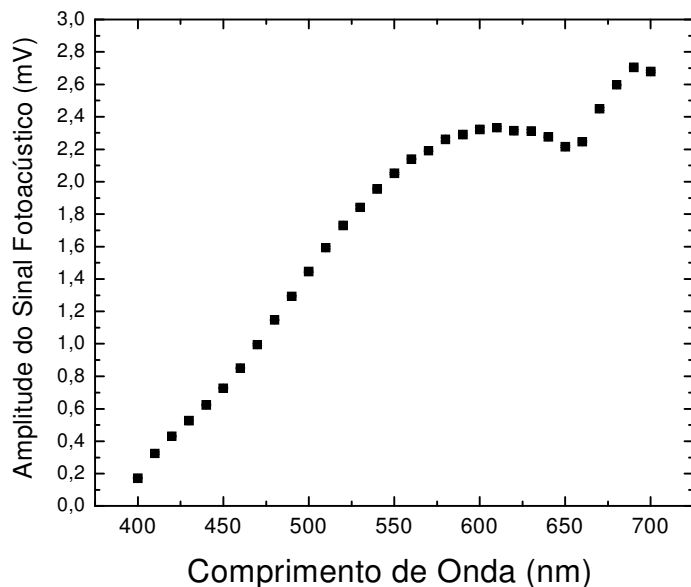


Figura 5.3 – Espectro de emissão da lâmpada obtido pelo experimento fotoacústico.

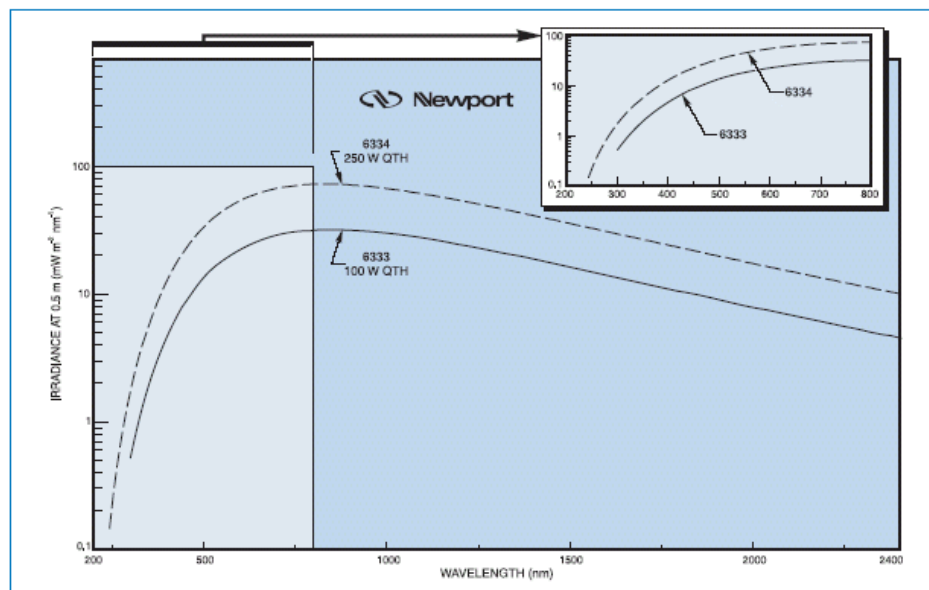


Fig. 14 Spectral irradiance of various Quartz Tungsten Halogen Lamps.

Figura 5.4 – A curva tracejada representa o espectro de emissão da lâmpada utilizada, fornecido pelo fabricante (Newport/Oriel).

Teste com varredura em frequência de modulação.

O estudo sobre qual frequência de modulação da radiação deve se utilizar, para se obter um melhor nível de sinal-ruído, foi feito através da varredura de 5 a 250 Hz, em três diferentes temperaturas: ambiente, 65°C e 110°C. Os resultados estão apresentados na Fig. 5.5.

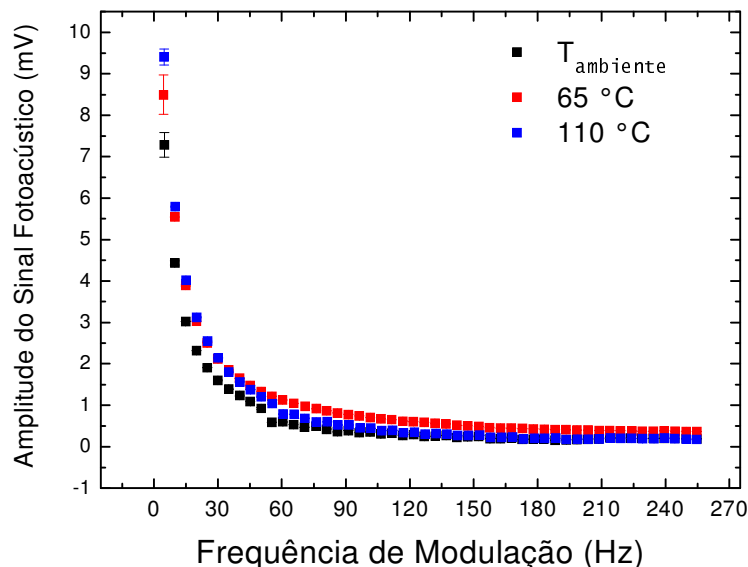


Figura 5.5 – Curvas de varredura em frequência para três diferentes temperaturas para amostras de carvão vegetal na forma de pó.

Pode ser observado na Fig. 5.5 que, quanto menor a frequência de modulação maior é o sinal fotoacústico. Entretanto, mesmo com uma boa vedação da câmara fotoacústica, para frequências de 5 a 30 Hz (onde se tem maior sinal) as interferências externas de ruídos como: pessoas andando; tráfego de carros; batidas de portas e janelas; entre outros, diminuem a razão sinal/ruído. Foram escolhidas as frequências de 8 Hz e 18 Hz, para a maioria dos experimentos, e procurou-se fazer os experimentos em dias e horários tais que os referidos ruídos não fossem tão grandes.

Quando se tem uma célula fotoacústica do tipo da que foi construída neste trabalho, em que existe uma câmara para alocação da amostra, uma câmara para instalação do microfone e um duto interligando estas duas câmaras, há a possibilidade de se trabalhar com uma frequência de ressonância chamada frequência de ressonância de Helmholtz (ROSENCWAIG, 1980). Esta frequência foi calculada para segunda célula construída e os cálculos envolvidos estão apresentados no Apêndice 2.

A frequência de ressonância calculada para a célula construída é da ordem de 500 Hz. Entretanto, não se consegue trabalhar com esta frequência com o atual sistema de modulação mecânica da bancada óptica do LCOT, pois o feixe de radiação incidente possui um diâmetro que impossibilita se aumentar o número de pás do modulador. Portanto, como dito acima, foram utilizadas frequências de 8 Hz e 18 Hz.

5.2 Determinação da temperatura de transição vítrea dos polímeros

5.2.1 Resultados dos experimentos com o Poli(tereftalato de etileno) - PET

Com intuito de facilitar a realização dos experimentos e buscar resultados utilizando o menor número de aparatos experimentais, as primeiras medidas foram realizadas com incidência de luz branca, ou seja, sem o uso de filtros ou outros aparatos ópticos para a seleção de uma faixa específica do espectro eletromagnético. A Fig. 5.6 mostra o resultado obtido do recipiente vazio utilizado para colocar as amostras, ou seja, essa medida foi realizada para verificar estabilidade do sistema sob incidência de luz branca.

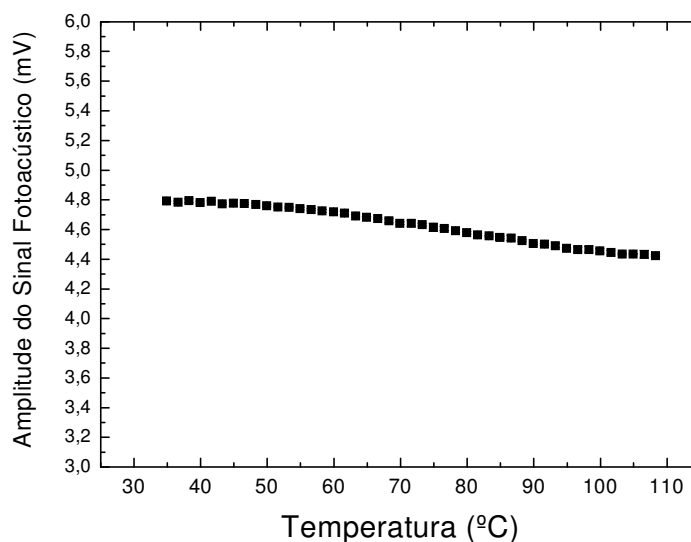


Figura 5.6 - Sinal fotoacústico obtido do copinho de aço inox vazio, utilizado como recipiente das amostras. Este resultado foi obtido com uma frequência de modulação de 8 Hz, uma velocidade de aquecimento de 5°C/min e com incidência de luz branca.

Pode ser observado da Fig. 5.6 que o recipiente vazio também se mostrou praticamente inerte à variação de temperatura, assim como não houve contribuição das propriedades, pressão e temperatura, do sistema. Do início ao final da varredura em temperatura, o sinal fotoacústico variou menos de 8%. As barras de erro dos dados

experimentais praticamente não podem ser vistas, pois estão do tamanho dos símbolos utilizados para representar os dados experimentais.

Na Fig. 5.7 é mostrado o primeiro resultado do sinal fotoacústico em uma amostra de PET.

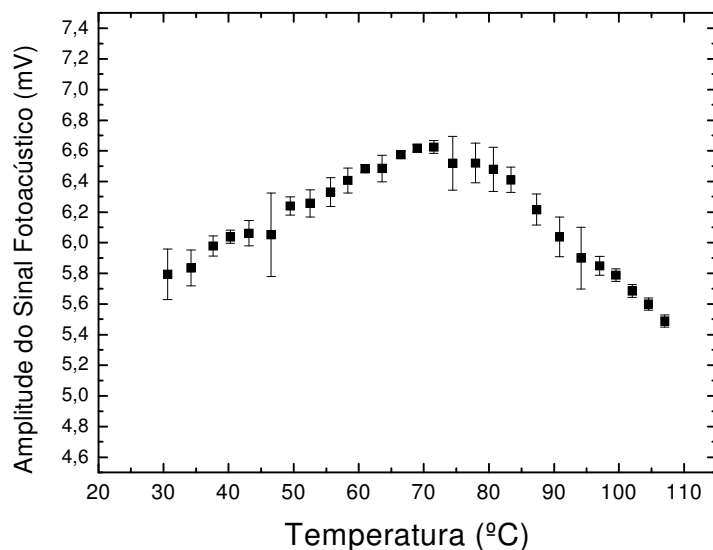


Figura 5.7- Sinal fotoacústico obtido da amostra de PET S80 (amostra pó C). Este resultado foi obtido com uma frequência de modulação de 8 Hz, com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min e com incidência de luz branca.

De acordo com a literatura (STRONG, 2006), a faixa de transição de fase vítrea do material PET, se encontra entre 66 a 80°C. A Fig. 5.7 mostra a ocorrência de uma drástica mudança no Sinal Fotoacústico quando se atinge a temperatura de início desta transição de fase. Não foi possível analisar quantitativamente as informações atribuídas ao Sinal Fotoacústico nas medidas realizadas neste trabalho devido as complexidades matemáticas envolvidas nos três modelos de geração do Sinal. Porém, uma análise qualitativa deste sinal, remete ao comportamento da condutividade térmica apresentada por polímeros amorfos mediante a um processo aquecimento, como é mostrado na Fig. 2.1.

Desta forma, há a suspeita de que a condutividade térmica, k , embutida nas equações que descrevem a geração do sinal fotoacústico, esteja contribuindo para este tipo de comportamento, de forma predominante. Mesmo não entendendo a natureza das mudanças no sinal fotoacústico, pode-se obter a temperatura de transição vítrea. Um método para obter a T_g a partir dos dados de amplitude do sinal fotoacústico é apresentado no Apêndice 4. Por

motivo de clareza, na apresentação dos dados, não se explicita este método na curva da Fig. 5.7 e nem nas próximas figuras. Para o caso da Fig. 5.7 a T_g encontrada foi de 73 °C.

Uma vez realizados os experimentos com incidência de luz branca, buscou-se investigar quais os comprimentos de onda a amostra de PET absorve com maior intensidade, para, a partir desses comprimentos de ondas, realizar as medidas com variação de temperatura.

Para isso, foi realizado um experimento para a obtenção do espectro de absorção da amostra de PET. A Fig.5.8 apresenta a amplitude do sinal fotoacústico do PET normalizada com a amplitude do sinal fotoacústico do carvão (Fig. 5.3).

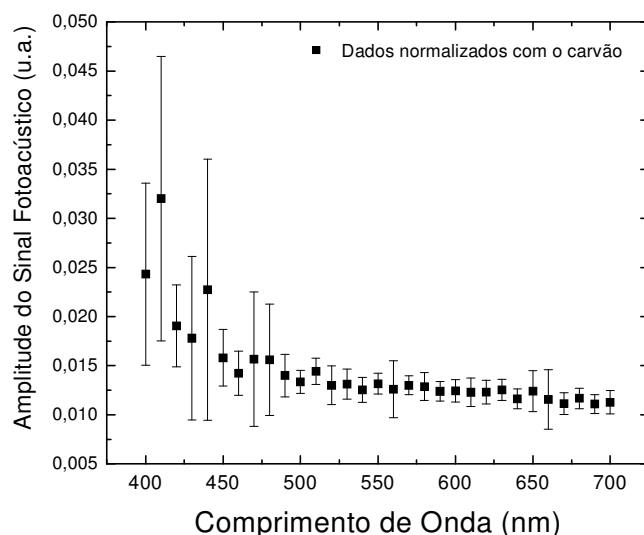


Figura 5.8 – Espectro de absorção da amostra de PET S80 na região visível do espectro eletromagnético.

De acordo com a Fig. 5.8, pode-se observar, que não existe um pico de absorção característico para esta amostra estudada, e sim uma aparente banda de absorção que provavelmente se inicia na região do UV e termina por volta de 470 nm.

Como pode ser visto na Fig. 5.7, apesar do sinal fotoacústico ser maior na região abaixo de 500 nm, optou-se para trabalhar com um comprimento de onda de 660 nm, pois o ruído naquela região é muito grande (devido a baixa emissão da lâmpada nessa região). Entretanto, substituiu-se o monocromador por um filtro de interferência. Com o monocromador a maior abertura para a saída da radiação se dá com uma resolução de 10 nm. Já com o filtro de interferência, se tem uma banda passante de largura de 20 nm. Desta forma, a intensidade da radiação é maior com o filtro de interferência.

Adiante, são apresentados os resultados de aquecimento das amostras de PET, com radiação incidente utilizando o filtro de interferência de 660 nm.

A Fig. 5.9 mostra o gráfico obtido com uma frequência de modulação de 8 Hz e uma rampa de aquecimento de 1°C/min.

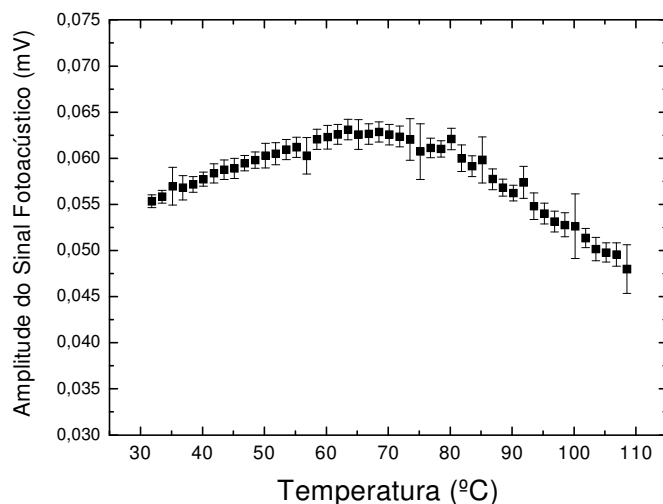


Figura 5.9 - Gráfico do sinal fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó A), aquecida com uma velocidade de aquecimento de 1°C/min, sob incidência de radiação com comprimento de onda de 660 nm.

É percebido que o sinal fotoacústico apresenta o mesmo comportamento que o observado na Fig. 5.6. De onde se pode constatar que tanto a incidência de luz branca, como a incidência de um único comprimento de onda, com considerável absorção pela amostra, apresentam resultados reprodutíveis. No caso da Fig 5.9 o resultado encontrado foi de $T_g=70$ °C.

A seguir, as Figs. 5.10 e 5.11 apresentam os resultados de 2 ciclos de aquecimento de uma mesma porção de amostra de PET (amostra pó A), com velocidade de 2°C/min.

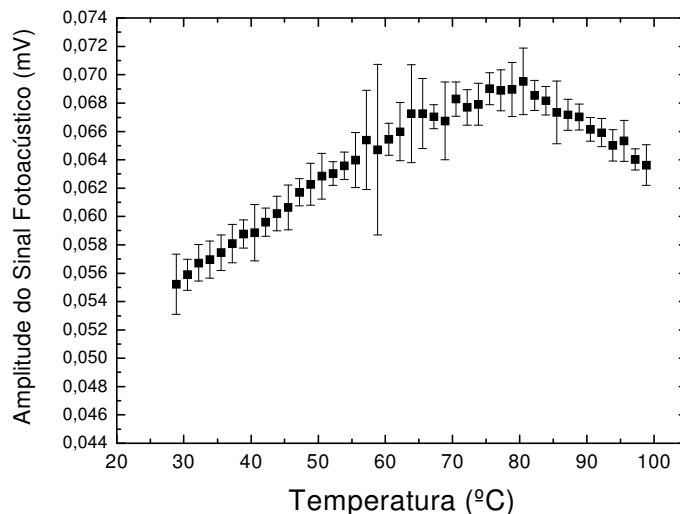


Figura 5.10 - Gráfico do Sinal Fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó A) em seu primeiro aquecimento, aquecida com uma velocidade de 2°C/min, sob incidência de radiação com comprimento de onda de 660 nm.

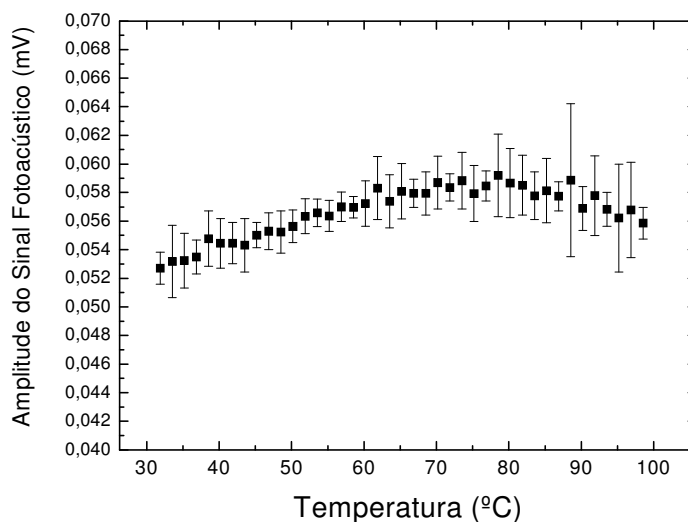


Figura 5.11 - Gráfico do Sinal Fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó A), em seu segundo aquecimento, aquecida com uma velocidade de 2°C/min, sob incidência de radiação com comprimento de onda de 660 nm.

Dentro desta mesma análise, ou seja, do parâmetro reversibilidade dos resultados sob os ciclos de aquecimento, é apresentada também a Fig. 5.12. Neste ciclo a velocidade foi programada para 1°C/min. Para melhor visualização das curvas geradas, omitiram-se as barras de erro dos resultados apresentados na Fig.5.12 para melhor visualização dos pontos médios. Entretanto, as barras de erros não diferem das já apresentadas nas Fig.5.10 e 5.11 . As curvas

apresentadas foram obtidas com as mesmas condições experimentais, exceto a rampa de subida de temperatura que passou de 2 °C/min. para 1 °C/min. Foi colocada uma outra porção de amostra para cada rampa, mas os ciclos foram realizados na mesma porção de amostra.

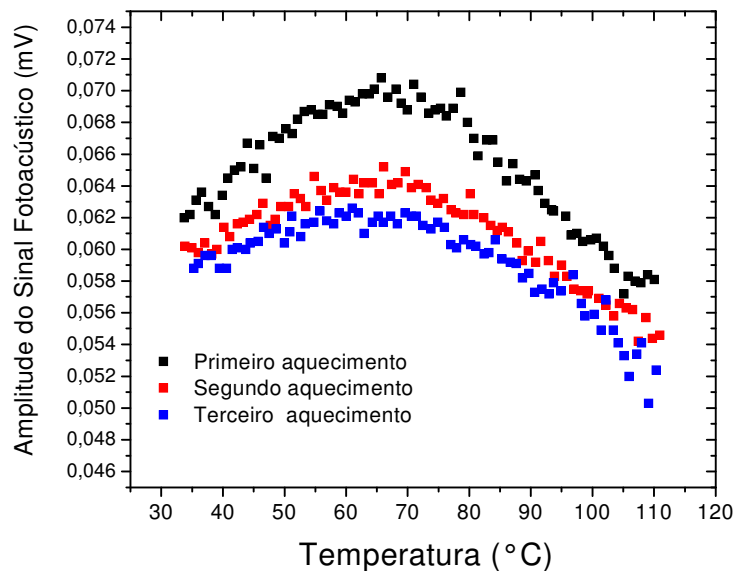


Figura 5.12 – Sinais Fotoacústicos gerados de uma amostra de PET (amostra pó C), em um ciclo de três aquecimentos, aquecida com uma velocidade de 1°C/min, sob incidência de radiação com comprimento de onda de 660 nm.

É visto através do gráfico da Figs. 5.10, 5.11 e 5.12, que submeter uma mesma amostra a um segundo processo de aquecimento, interfere um pouco na intensidade do sinal fotoacústico (diminuindo-o) e no intervalo de sua variação (diminuindo-a) na faixa de temperatura varrida, o que pode dificultar um pouco a determinação da temperatura em que ocorre a transição vítrea. Entretanto, mesmo submetendo a amostra a um terceiro ciclo de aquecimento (caso da Fig. 5.12), esta dificuldade não é aumentada.

Foi utilizado um filtro que corta parte da radiação infravermelha, o espectro deste filtro é mostrado na Fig. 5.13. Este espectro foi dado pelo fabricante.

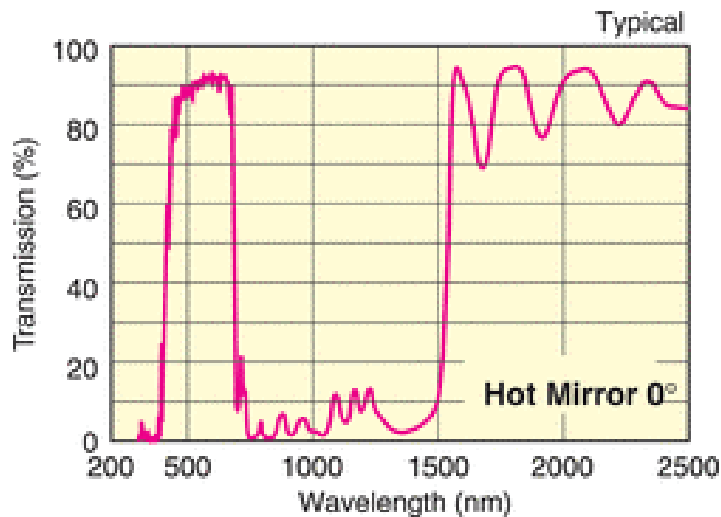


Figura 5.13 – Espectro de transmissão do filtro Newport/Oriel 57401 (retirado do catálogo do fabricante).

Com a utilização do filtro Newport/Oriel 57401 obteve-se um resultado satisfatório, como apresentado na Fig. 5.14.

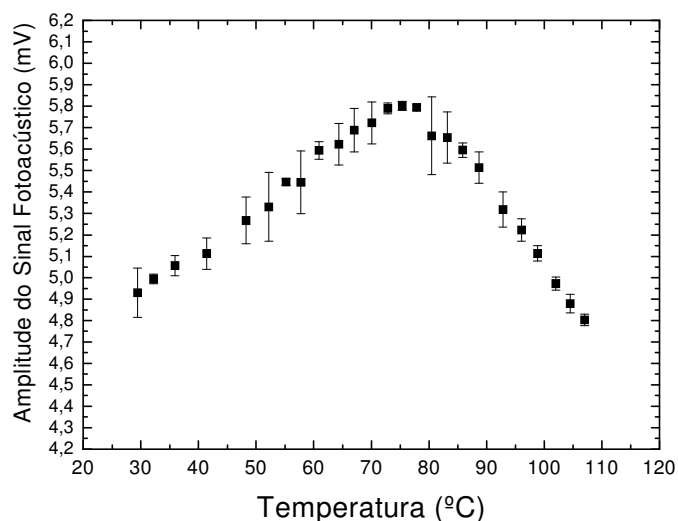


Figura 5.14 - Sinal Fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó C), aquecida com uma velocidade de 5°C/min, sob incidência de radiação branca utilizando um filtro e corta uma faixa próxima de 760 a 1490 nm.

Foi utilizada uma cuba de água como filtro de luz branca. A Fig. 5.15 apresenta o resultado obtido de um aquecimento com o recipiente de amostras vazio, sob incidência de luz branca sendo barrada pela cuba de água.

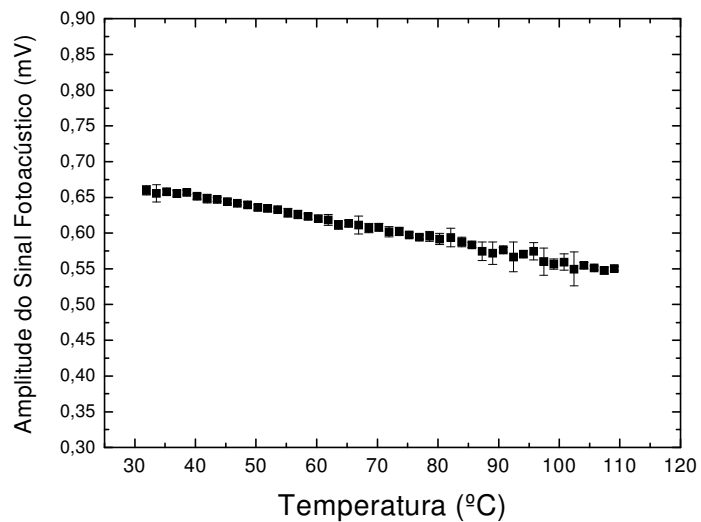


Figura 5.15- Sinal fotoacústico obtido do copo de aço inox vazio, utilizado como recipiente das amostras. Este resultado foi obtido com uma frequência de modulação de 8 Hz, uma velocidade de aquecimento de 5°C/min e com incidência de luz branca barrada por uma cuba de água.

A Fig. 5.16 apresenta o resultado obtido de uma amostra de PET, sob incidência de luz branca barrada por uma cuba de água.

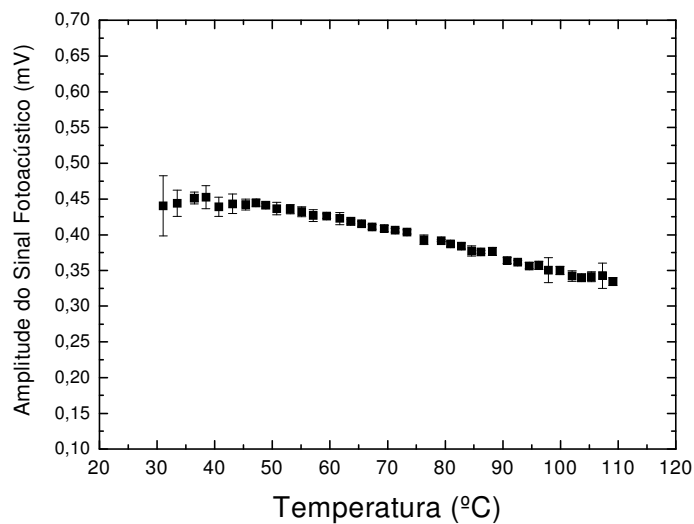


Figura 5.16 - Sinal Fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó C), aquecida com uma velocidade de 5°C/min, sob incidência de luz branca barrada com uma cuba de água.

Pode-se verificar que a inserção da cuba de água na montagem experimental impossibilitou a detecção da transição vítrea na amostra de PET (amostra pó C). O sinal fotoacústico se manteve praticamente com o mesmo comportamento do sinal que o experimento com o recipiente sem amostra. Não se conseguiu achar até o momento uma explicação para isso.

5.2.2 Resultados dos experimentos com o Poliestireno – PS

As amostras de Poliestireno utilizadas (PS n2680 e PS n1930), possuem, de acordo com as informações dadas pelo fabricante, uma faixa de transição vítrea de 90 a 110 °C. O experimento inicial realizado com a amostra de PS-n2380, se atribui ao espectro de absorção da mesma, na região da radiação visível, mostradas na Figs. 5.17.

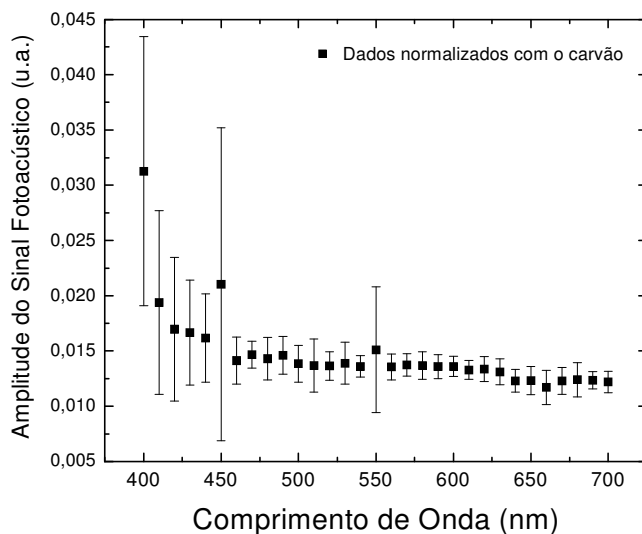


Figura 5.17 – Espectro de absorção da amostra de PS-n2380, na região visível (400 a 700 nm) do espectro eletromagnético.

Pode se observar que o espectro de absorção do poliestireno (PS-n2380), é muito parecido com o espectro de absorção do PET (apresentado na Fig. 5.8). Portanto, não existindo um pico característico, foi utilizada a luz branca para as medidas experimentais apresentadas a seguir.

A Fig. 5.18 apresenta três curvas de aquecimento referente às amostras de PS-n2380 na forma de pó com granulometria média da ordem de 450 μm . Essas curvas foram obtidas sob diferentes velocidades de aquecimento, 1°C/min, 2°C/min e 5°C/min., e frequência de 8 Hz.

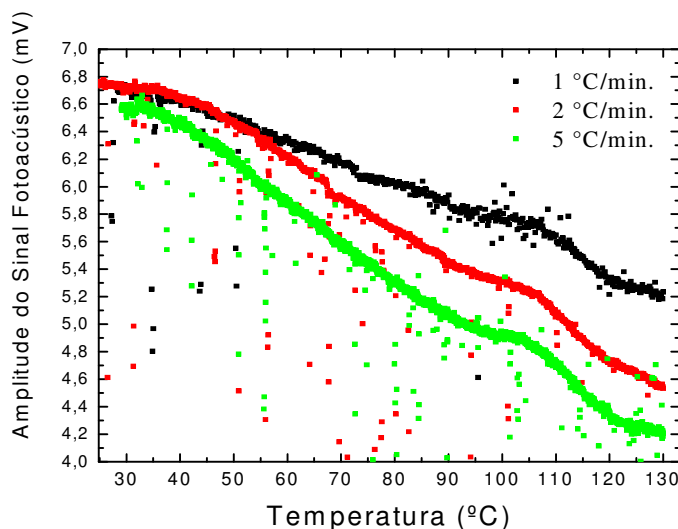


Figura 5.18 – Curvas geradas de amostra de PS n2380, sob incidência de luz branca, e diferentes velocidades de aquecimento, 1°C/min, 2°C/min e 5°C/min.

Observa-se com este resultado, que as velocidades das rampas de aquecimento em que as medidas foram submetidas, não influenciaram na determinação e reprodutibilidade referentes a faixa de temperatura de transição vítrea. Verifica-se que a temperatura dos picos destas medidas, encontram-se em torno de 105 °C.

A Fig. 5.19 apresenta as curvas geradas da mesma análise feita acima, ou seja, a influência da velocidade da rampa temperatura nas medidas, porém, agora, com as amostra de PS n1921. Verifica-se que a temperatura dos dois picos destas curvas encontra-se em torno de 95 °C.

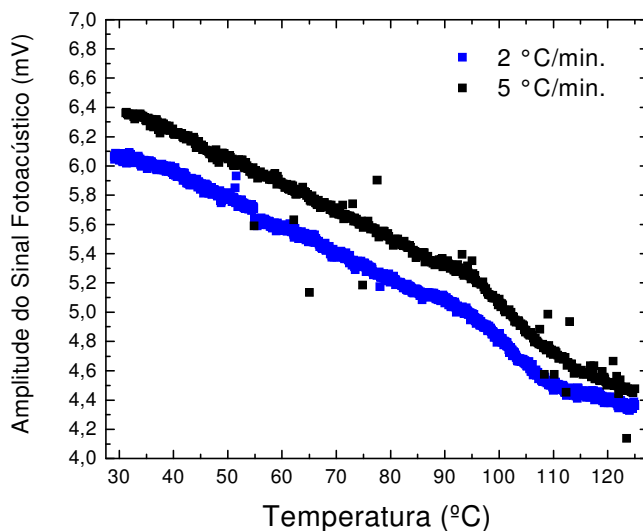


Figura 5.19 – Curvas geradas de amostra de PS n1921, sob incidência de luz branca, e diferentes velocidades de aquecimento, 2°C/min e 5°C/min.

Contudo, pode-se analisar que houve uma variação da temperatura referente ao pico da temperatura de transição vítrea entre as medidas apresentadas nas Figs 5.18 e 5.19, sendo a $T_g=105\text{ }^\circ\text{C}$ para o PS-n2380 e $T_g=90\text{ }^\circ\text{C}$ para o PS-n1921. Este resultado pode ser compreendido, de acordo com a literatura (CANEVAROLO, 2007), pela diferença da massa molecular apresentada por estas amostras. O PS-n2380 por possuir uma maior massa molecular, tem uma T_g mais elevada, comparada com a do PS-n1930, que possui uma massa molecular menor. Por comunicação verbal do engenheiro responsável pela doação das amostras da empresa INNOVA, foi relatado que a amostra PS-n2380 deveria possuir uma temperatura de transição vítrea maior do que a T_g do PS-n1921. Também foi relatado que esta diferença foi obtida em aparelho DSC e que era da ordem de $10\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.3 Resultados dos experimentos com a Poliamida 6.0 – Nylon

A Fig.5.20 apresenta o resultado obtido com uma amostra de Nylon, 60.0, na forma de disco com 5 mm de espessura, com uma frequência de modulação de 18 Hz, com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min. e mediante o uso de filtro monocromático de 660nm.

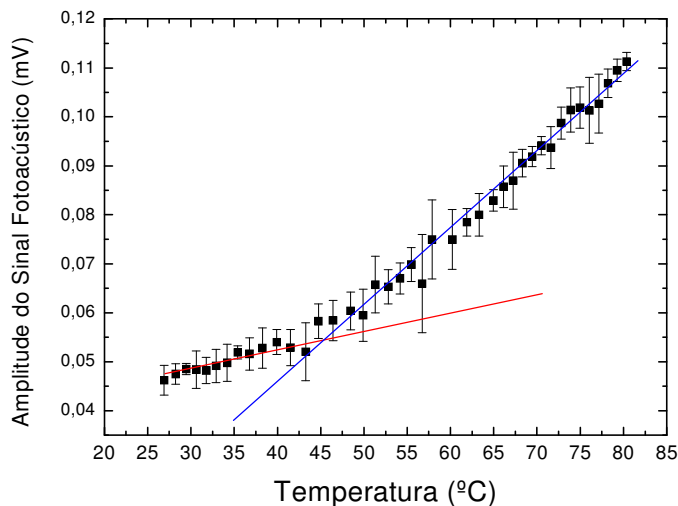


Figura 5.20 – Sinal fotoacústico gerado de uma amostra de Nylon 6.0, de 5 mm de espessura, com uma frequência de modulação de 18 Hz, com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min. e mediante o uso de filtro monocromático de 660nm.

Pode-se observar a partir deste resultado, uma variação no comportamento do sinal fotoacústico em torno da temperatura de 45 °C. De acordo com a literatura (CALLISTER, 2007), a T_g deste material encontra-se dentro da faixa de temperatura verificada.

Por não se ter o Nylon na forma de pó, o sinal fotoacústico da amostra usando o filtro de interferência de 660 nm, na forma de disco, é muito pequeno. Também quando foi tentado fazer a medida com a luz branca para aumentar a razão sinal/ruído não foi verificada a transição, ou seja, o sinal teve uma única inclinação durante o aquecimento (resultado não apresentado). Para este comportamento ainda não se tem uma explicação.

Finalizando este capítulo, podem-se resumir os resultados obtidos como: para o Nylon, $T_g = (45 \pm 5)^\circ\text{C}$; para o PS-n1921, $T_g = (90 \pm 5)^\circ\text{C}$; para o PS-n2380, $T_g = (105 \pm 5)^\circ\text{C}$; e para o PET, $T_g = (71 \pm 6)^\circ\text{C}$. Os desvios nas medidas da T_g foram calculados fazendo-se uma média dos resultados de várias amostras. Estes resultados estão de acordo com os respectivos valores da temperatura de transição vítrea encontrados na literatura e mostram a potencialidade da técnica PAS ao estudo da transição vítrea de materiais poliméricos.

6 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

6.1 – Conclusões

- A célula fotoacústica construída, referente ao segundo projeto, apresentou bom desempenho durante a realização das medidas. A escolha do latão como material para sua construção possibilitou, devido a alta capacidade térmica do latão, a homogeneidade da temperatura, da região onde o calor era gerado (através da pastilha Peltier em contato com o fundo da célula), até a amostra. Foi bom, também, o isolamento térmico do microfone, pela implementação de um duto mais extensões modificado com Teflon.
- O recipiente utilizado para amostras, inserido no interior da célula fotoacústica, manteve-se inerte ao processo de aquecimento, não influenciando nos resultados obtidos.
- A incidência de luz branca nos experimentos com amostras de PET possibilitou a determinação da temperatura de transição vítrea neste material, assim como a incidência de luz filtrada com o filtro monocromático de 660 nm e com o filtro 57410 (filtro este que barra a região compreendida entre 760 a 1490 nm).
- A incidência de luz branca barrada com uma cuba de água impossibilitou a detecção da temperatura de transição vítrea nas amostras de PET. Fato ainda a ser explicado.
- Em geral, o comportamento do sinal fotoacústico observado nos resultados obtidos nas amostras de PET, remetem ao comportamento da condutividade térmica, na região de transição vítrea, para polímeros amorfos. Este pode ser um primeiro passo para uma explicação teórica da geração do sinal fotoacústico
- Quando uma mesma amostra de PET é submetida a mais de um ciclo de aquecimento, uma pequena variação no sinal é percebida, dificultando apenas um pouco a detecção da temperatura de transição vítrea.
- As faixas de temperatura de transição vítrea obtidas com as amostras de PS-n2380 e PS-n1930, apresentaram diferenças devido ao fato dessas amostras não terem as mesmas massas moleculares. O que mostra que a técnica PAS tem resolução para detectar estas mudanças no material.

- A determinação da temperatura de transição vítrea na amostra de Nylon pode também ser analisada via técnica fotoacústica, estando o resultado obtido, assim como das amostras de PET e PS, de acordo com a literatura.

6.2 – Sugestões para trabalhos futuros

- Sugere-se um novo projeto de célula, com dimensões que possibilitem a verificação da frequência de ressonância de Helmholtz. Para que assim possa se realizar experimentos em outra faixa de frequência de modulação, e quem sabe com nível menor de ruídos.
- Há a necessidade de uma implementação do sistema de aquecimento, que permita atingir temperaturas mais elevadas e que seja capaz, também, de fazer uma rampa de resfriamento controlado. Com isso, talvez seja possível a verificação de outras transições de fases, tanto de primeira ordem quanto de segunda ordem.
- Sugere-se a realização de experimentos com outros tipos de amostras poliméricas.
- Sugere-se, trabalhar um pouco mais no método proposto para determinação da temperatura de transição vítrea, como mostrado no Apêndice 4, para incluir uma barra de erro nos valores determinados para a T_g . Também, procurar uma outra maneira de encontrar a T_g , ou seja, interpolar os pontos da curva (amplitude do sinal fotoacústico em função da temperatura), para depois fazer a derivada desta curva de interpolação e, no valor zero da derivada, encontrar o valor da temperatura de transição vítrea.

REFERÊNCIA

- ALVES, O. L., GIMENEZ, L.F., MAZALI, I.O. Vidros. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n.2, p. 13-24, 2001.
- ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Orlando, Saunders College Publishing, 1976.
- ASTRATH, N. G. C. et al. Photoacoustic spectroscopy to determine the optical properties of thin film 4H-SiC, *Thin Sol. Film.*, v. 515, p. 2821-2823, 2006.
- AZEZ, K.A. Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of Fe-Co-Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v.424, p.4-6, 2006.
- BASSANI, ADRIANE, PESSAN, LUIZ A., HAGE JÚNIOR, ELIAS. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). *Polímeros*, v.12, n.2, 2002.
- BECHTHOLD, P.S.,CAMPAGNA,M., SCHOBER, T. Phase transitions in metal-hydrogen interstitial alloys by temperature dependent photoacoustic measurements. *Solid State Communications*. v.36, p.225-231, 1980.
- BENTO, A. C. et al. On the application of the photoacoustic methods for the determination of thermo-optical properties of polymers, *Braz. J. Phys.*, v. 32, p. 483-493, 2002.
- BORSCHIVER, S., ALMEIDA L. F. M. e ROITMAN, T. Monitoramento tecnológico e mercadológico de biopolímeros, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 3, p. 256-261, 2008.
- BROWN, MICHAEL e GALLAGHER, PATRICK K. *Handbook of thermal analysis and calorimetry,: Applications to inorganic and miscellaneous materials*. v. 2, 2003.
- BÜCHNER, B., CELLA, N. E CAHEN, D. Lateral thermal diffusion effects on photothermal signals from photovoltaic cells, *Israel J. Chem.*, v. 38, p. 223-229, 1998.
- CALLISTER JR, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2007.
- CANEVAROLO JR, Sebastião Vicente. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo, Artliber Editora, 2004.
- CANEVAROLO JR, Sebastião Vicente. *Ciência dos Polímeros*. 2ed. São Paulo, Artliber Editora, 2007.

CELLA, N. et al. Photoacoustic monitoring of crosslinking reactions in low-density polyethylene, *J. Polym Sci. Lett.*, v. 27, p. 313-320, 1989.

CELLA, Norberto. *Contribuição por espectroscopia fototérmica ao estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos*. 1990. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.

CHENG, STEPHEN Z. D. Handbook of thermal analysis and calorimetry: Applications to polymers and plastics, Amsterdam, vol. 3, 2002.

COURNOYER, A et al., Application of photothermal methods to the measurements of glass transitions and viscoelasticity of polymers. *J. de Phys IV*. Paris, v.4, p.C7-241-C7244, jul. 1994.

D'ALMEIDA, J.R.M. et al., Thermal diffusivity of an epoxy system as a function of the hardener content, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 69, p.1335-1341, 1998.

DA SILVA, W.J., et al. Photosynthetic O₂ evolution in maize inbreds and their hybrids can be differentiated by open photoacoustic cell technique, *Plant Sci.*, v. 104, p. 177-181, 1995.

DE LIMA, J.C. et al. Structural and thermal study of nanostructured GaSb alloy prepared by mechanical alloying, *J. Alloys Comp.*, v. 436, p. 13-18, 2007.

DIAS, D.T. et al. Statistical design of experiments: study of cross-linking process through the phase-resolved photoacoustic method as a multivariable response”, *Appl. Spectr.*, v. 59, p. 173-180, 2005.

EHRENFEST, P. Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, 36 (1933) 153.

FLORIAN, R. et al. Photoacoustic detection of phase transitions. *Phys. Stat. Sol.*, v.48, p.K35-K38, 1978.

GEORGE, S. D. et al. Photoacoustic thermal characterization of Al₂O₃- Ag ceramic nanocomposites. *Materials Chemistry Physics*, v.111, p.38-41, 2008.

HUMMEL, R. E. *Understanding Materials Science: history, properties, applications*, 2.ed. Florida: Springer/USA, 2004.

IONASHIRO, M. e GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*. v.26, p.1724, 1980.

KORPIUN, P. E BÜCHNER, B. Modeling photoacoustic pulse measurements of oxygen evolution and carbon dioxide uptake in leaves during photosynthesis, *J. de Phys. IV*, v. 125, p. 701-703, 2005.

KORPIUN, P., TILGNER, R. The Photoacoustic effect at first-order phase transition. *J.Appl.Phys.* München, v.51, n.12, p.6115-6119, 1980.

KORPIUN, P., BAUMAN N. J., LÜSCHER, E., PAPAMOKOS, E. e TILGNER, R. Photoacoustic effect at first order phase transitions at increasing and decreasing temperature. *Phys. Stat. Sol.*, v.58, p.K13-K16, 1980.

KORPIUN, P., TILGNER, R., SCHMIDT, D. Model of oscillating interface at first order phase transition and at glass transition – nonvanishing amplitude approximation. *Journal de Physique*, v.6, n.10, p C6-43-C6-5, oct.1983.

KREVELLEN, D. W. VAN. *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4ed. Elsevier, 2009.

LEITE, N.F. et al. Photoacoustic Measurement of Thermal Diffusivity of Polymer Foils, *J. Appl. Phys.*, v. 61, p. 3025-3027, 1987.

LUCAS, Elizabete F., SOARES, Bluma G., MONTEIRO, Elisabeth. *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro, e-papers, 2001.

MACEDO, H. *Físico-Química I*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981.

MALKIN, S. E CAHEN, D. Photoacoustic spectroscopy and radiant energy – conversion – theory of the effect with special emphasis on photosynthesis, *Photochem. Photobiol.*, v. 29, p. 803-813. 1979.

MANDELIS, A. E HESS, P. *Life and earth sciences*. Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology, vol. 3, SPIE Optical Engineering Press, 1996.

MANO, Eloísa Biasotto e MENDES, Luís Cláudio. *Introdução a polímeros*. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

MANO, Eloísa Biasotto. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.

MARQUEZINI, M.V. et al. Open photoacoustic cell spectroscopy. *Meas. Sci. Techn.*, v. 2, p. 396-401, 1991.

MCDONALD, F.A. e WETSEL JR. G.C. Generalized theory of the photoacoustic effect. *J. Appl. Phy.*, v. 49, p 2313-2322. 1978

MESQUITA, R.C., et al. Open photoacoustic cell: Applications in plant photosynthesis studies, *Instrum. Sci. Techn.*, v. 34, p. 33-58, 2006.

NOGUEIRA, D. G. DE SÁ, SALGADO, F. R., EBOLI, R. K., CELLA, N., e PEREIRA, F. R., Automatização de Experimento Fototérmico para Caracterização Óptica e Térmica de Materiais: Parte I, 13^a. *Semana de Iniciação Científica da UERJ*, Rio de Janeiro, Livro de Resumos, Vol. 1, p. 136-136, 2004.

PEREIRA A.C., et al. OPC technique for in vivo studies in plant photosynthesis research, *Meas. Sci. Tech.*, v. 3, p. 931-934, 1992.

PICHON, C, et al. Variable-temperature photoacoustic effect: Application to phase transition. *Appl. Phys. Lett*, v.35, n.6, p.432-437, set.1979.

ROHLING, J. H et al. Thermal lens versus DSC measurements for glass transition analysis of polymer, *Analytical Sciences*, v.17, p.S103-S105, abr. 2001.

ROSEN, STEPHEN L, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2.ed, 1993

ROSENCWAIG, Allan, GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids, *J. Appl. Phys*, v 47, p.64-69, 1976.

ROSENCWAIG, Allan. *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*, New York, Wiley, 1980.

ROUSSET, G., LEPOUTRE, F. e BERTRAND, L. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. *J. Appl Phys.*, v. 54, p 2383-2391. 1983

SALGADO, F. R., EBOLI, R. K., CELLA, N., PEREIRA, F. R., Automatização de experimento fototérmico para caracterização óptica e térmica de materiais: parte II, 14^a *Semana de Iniciação Científica da UERJ*, Rio de Janeiro, Brasil, Livro de Resumos, vol.1, p. 135-136, 2005.

SOUZA, P. P, SILVA, G. G, AMARAL, L. O. F. O cotidiano é um meio amorfo: Transição vítrea – uma abordagem para o ensino médio. *Química nova na escola*, v.27,.n.20, p.21-25, nov.2004.

STTRONG, A. Brent. *Plastics: Materials and Processing*, 3ed,Pearson Prentice Hall, 2006.

SZPAK, Wesley. *Desenvolvimento de um sistema magnetoacústico para o estudo de transição de fase em materiais magnetocalóricos*. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

TALAAT, H. *Photoacoustic and photothermal phenomena*. The European Physical Journal - Special Topics, Springer Berlin, Heidelberg, 2008.

VARGAS H. e MIRANDA L.C.M. Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary). *Rev. Sci. Instrum.*, v. 74, p. 794-799, 2003.

VARGAS, H. e MIRANDA, L.C.M. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Phys. Rep.*, v. 161, p. 43-101, 1988.

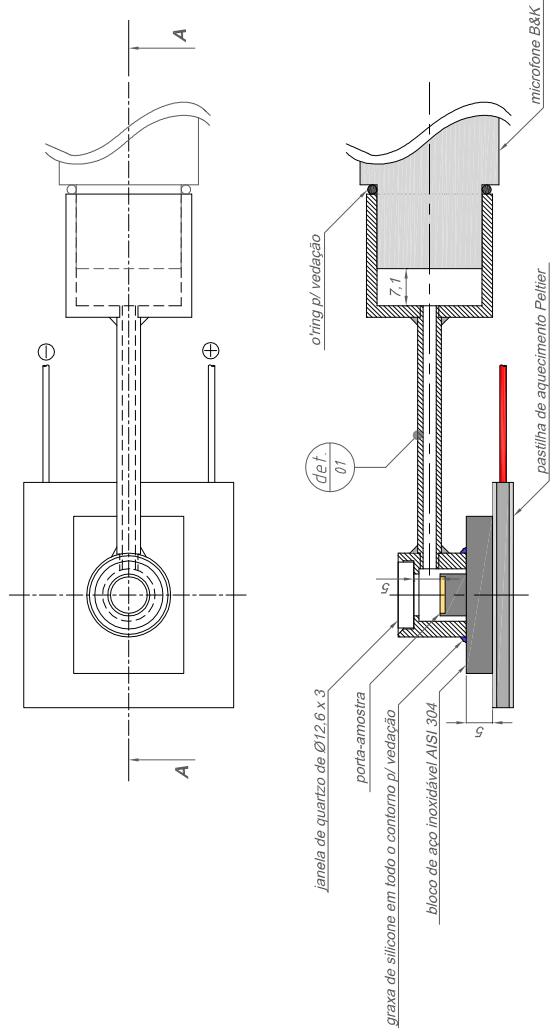
VASSILEV, T G. A combined photoacoustic DSC for simultaneous temperature modulated measurements: does it really work? *Thermochim. Acta*, v. 330, p. 145-154, 1999.

YAMAKI, S. B. PEDROSO, A.G e ATVARIS, T.D.Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). *Química Nova*, v.25, n.2, p. 330-334, 2002.

WAN, E., GALEMBECK, E. e GALEMBECK. F. Polímeros sintéticos. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Novos Materiais)*, n. 2, p. 5-8, 2001.

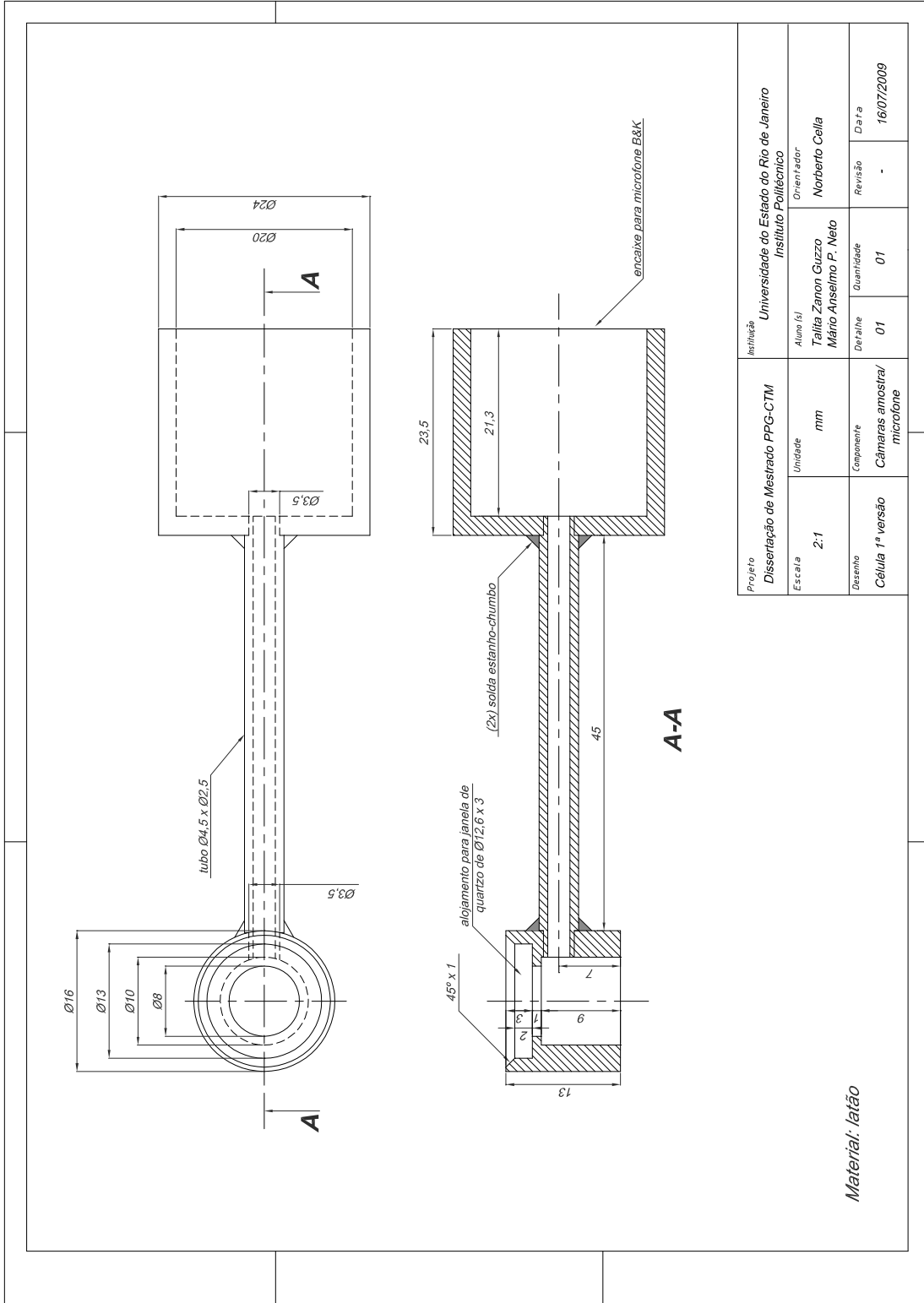
ZURAWSKA, Aleksandra. Photoacoustic detection of phase transitions. *Phys. Chem. Sol. Stat*, v. 7, n. 1, p.21-24, 2006.

**APÊNDICE 1 DESENHOS TÉCNICOS DAS CÉLULAS FOTOACÚSTICAS
CONSTRUÍDAS**



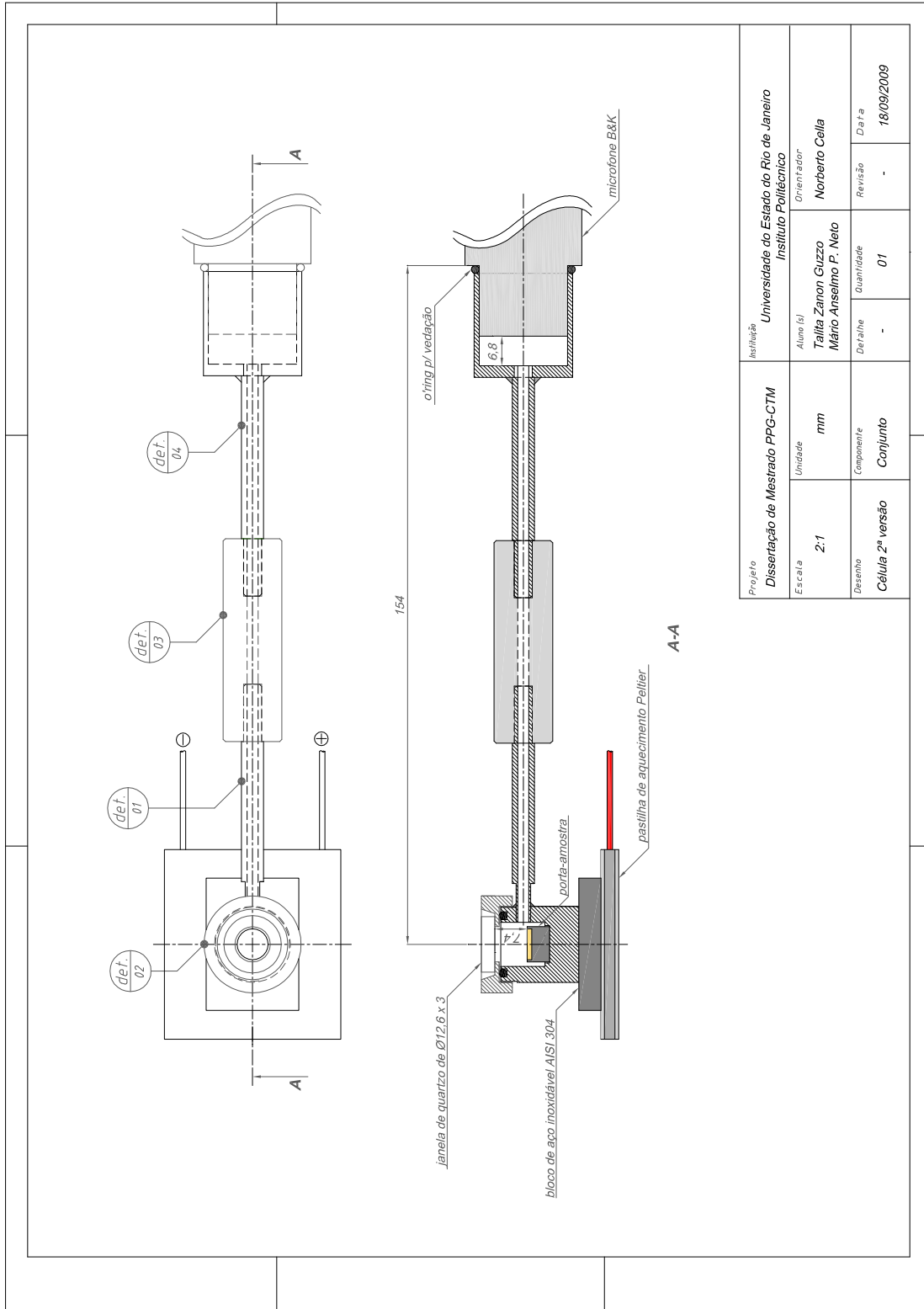
A-A

Projeto	Universidade do Estado do Rio de Janeiro		Instituto Politécnico	
Dissertação de Mestrado PPG-CTM	Aluno (s)		Orientador	
Escala	1:1	Tatiana Zanon Guzzo		Norberto Cella
Unidade	mm	Mário Anselmo F. Neto		
Componente	Conjunto	Quantidade	01	Revisão
Desenho	Célula 1ª versão			Data
				16/07/2009

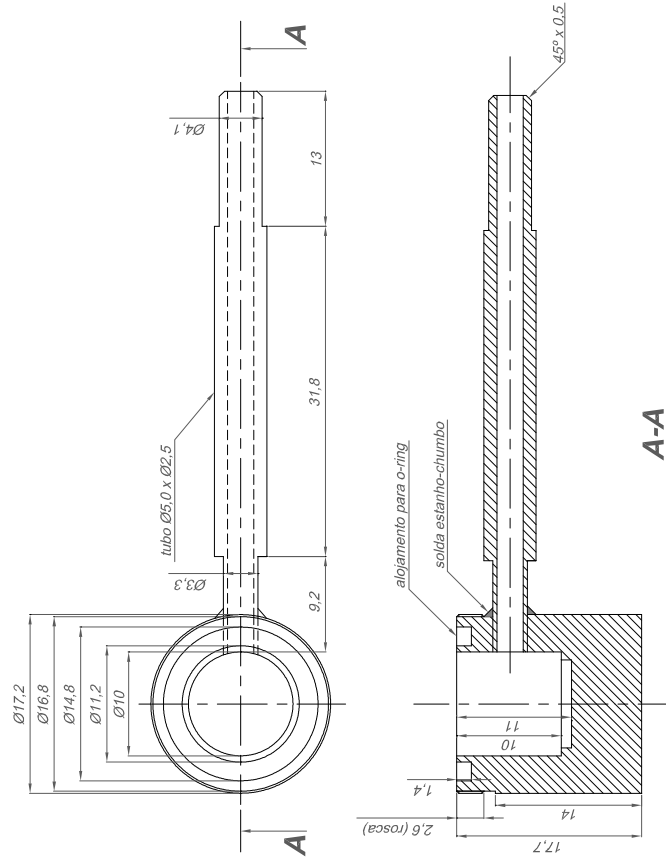


Material: latão

Projeto	Universidade do Estado do Rio de Janeiro		
	Instituto Politécnico		
Escala	Unidade	Detalhe	Quantidade
2:1	mm	01	01
Desenho	Componente	Revisão	Data
Célula 1ª versão	Câmaras amostra/ microfone	-	16/07/2009
	Aluno (s)	Orientador	
	Tallia Zanon Guizzo Mário Anselmo P. Nelo	Norberto Cella	



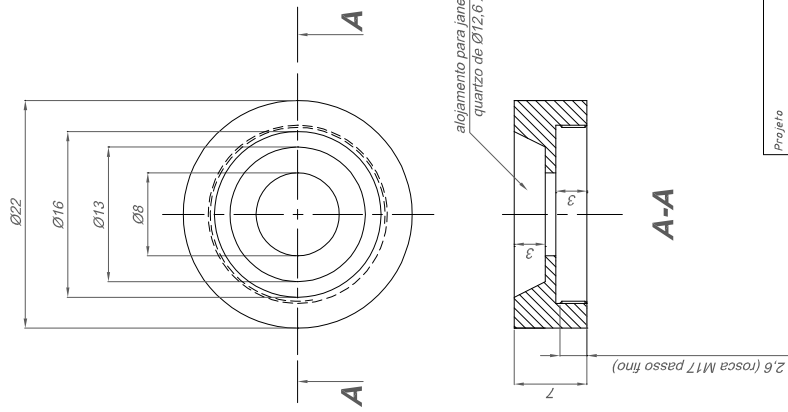
Projeto	Universidade do Estado do Rio de Janeiro		Instituição	Instituto Politécnico	
Dissertação de Mestrado PPG-CTM	Orientador		Aluno (s)	Norberto Cella	
Escala	2:1	mm	Desenho	Mario Anselmo P. Neto	
Unidade	Componente		Quantidade	01	
Desenho	Conjunto		Revisão	-	
Célula 2ª versão			Data	18/09/2009	



A-A

Material: latão

Projeto		Universidade do Estado do Rio de Janeiro		Instituto Politécnico	
Dissertação de Mestrado PPG-CTM		Aluno (s)		Orientador	
Escala		Tátila Zanon Guzzo		Norberto Cella	
2:1		Mário Arselino P. Nelo			
Desenho		Detalhe		Quantidade	
Célula 2ª versão		01		01	
		Revisão		Data	
		-		18/09/2009	

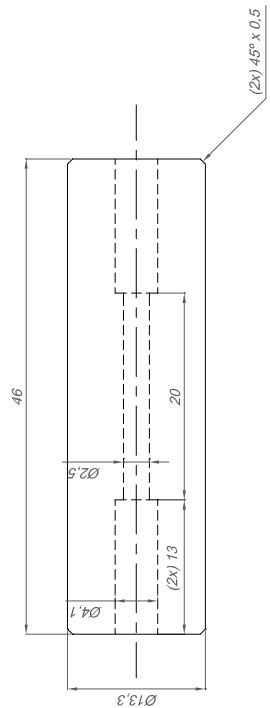


Material: latão

Projeto	Dissertação de Mestrado PPG-CTM		Instituição		Universidade do Estado do Rio de Janeiro Instituto Politécnico	
Escola	2:1	Unidade	mm	Aluno(s)	Tailla Zanon Guzzo Mário Anselmo P. Neto	
Desenho	Célula 2ª versão	Componente	Tampa	Detalhe	Quantidade	Revisão
				02	01	-
						Data
						18/09/2009

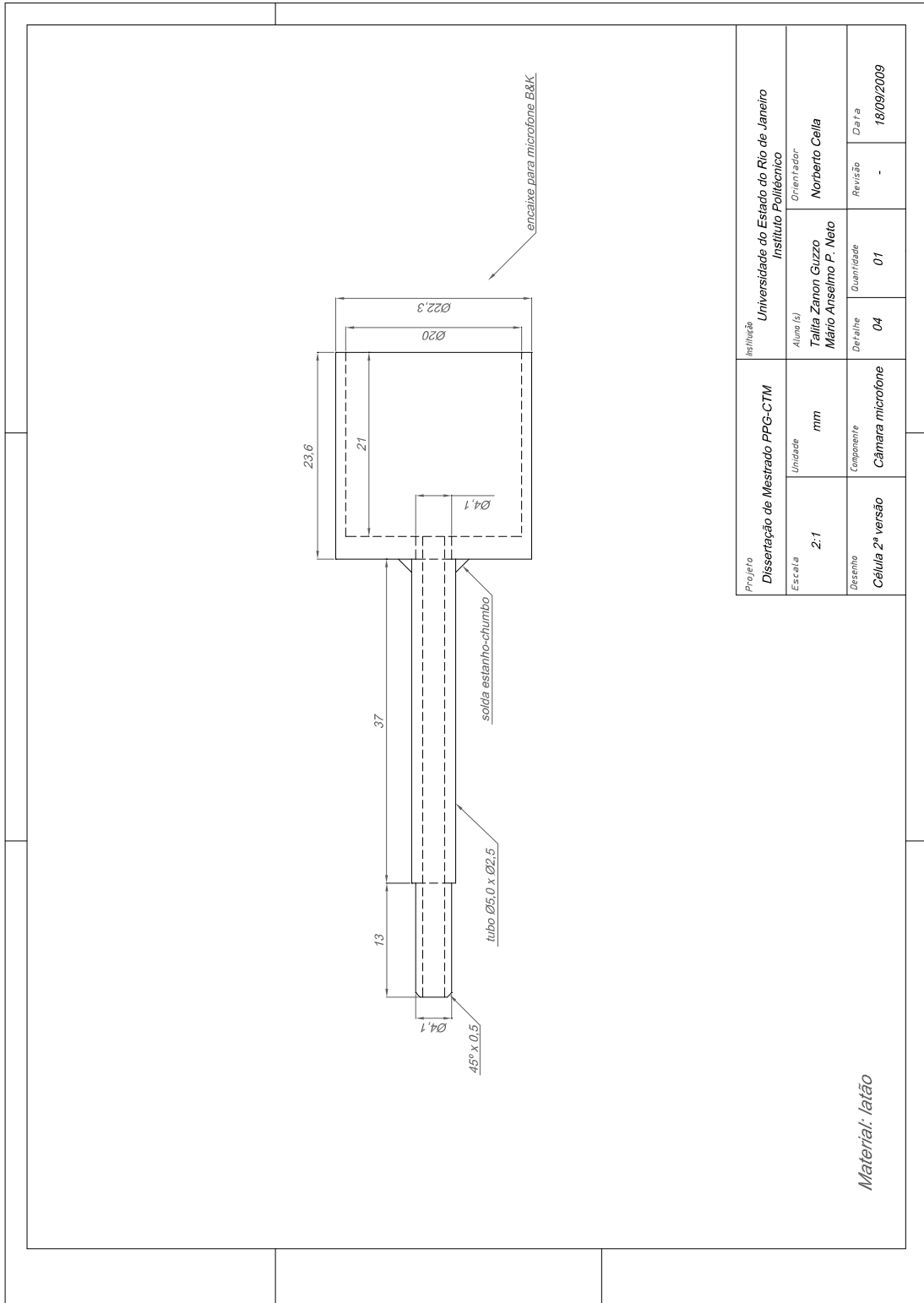
Orientador

Norberto Cella

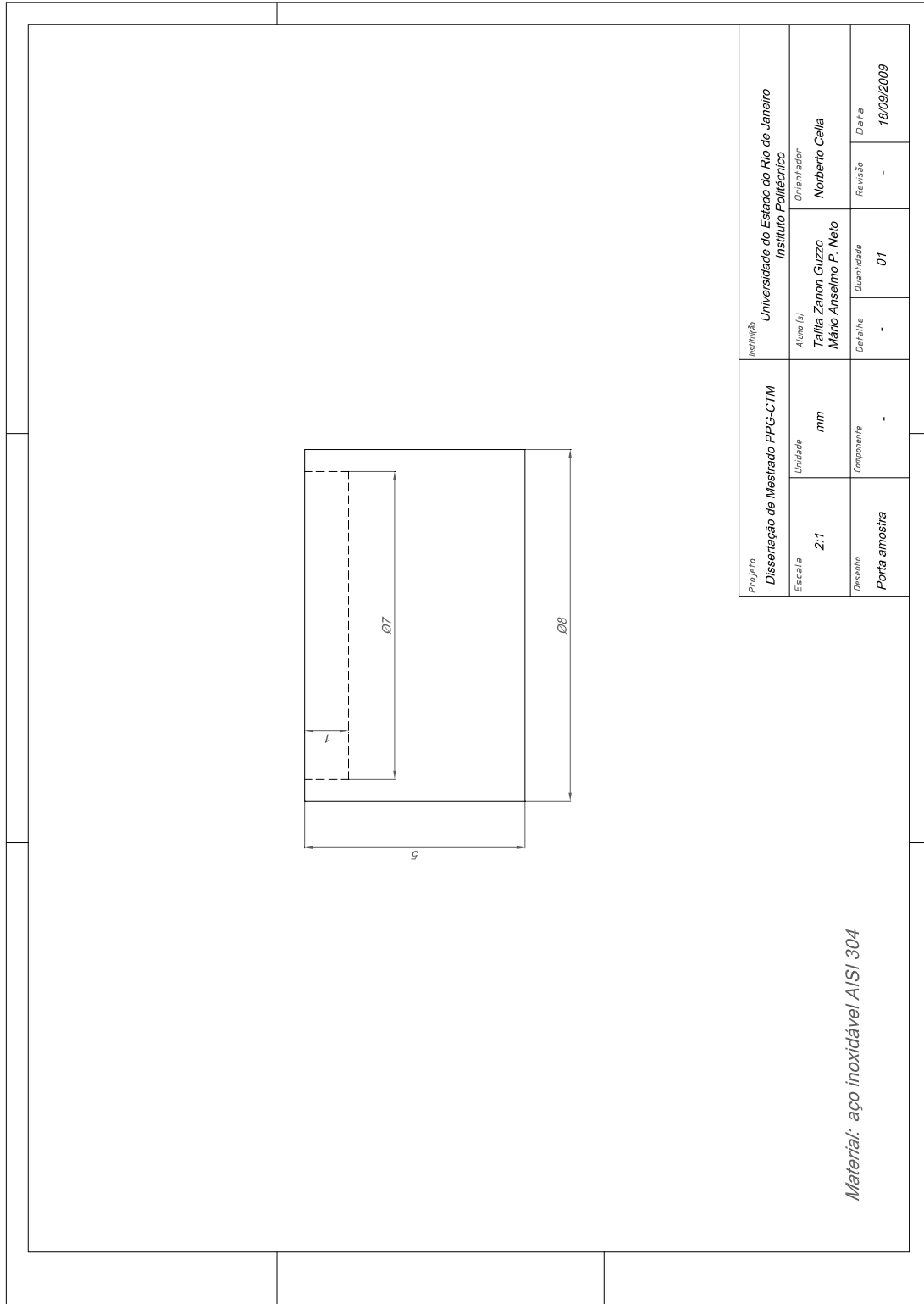


Material: poliamida 6.0

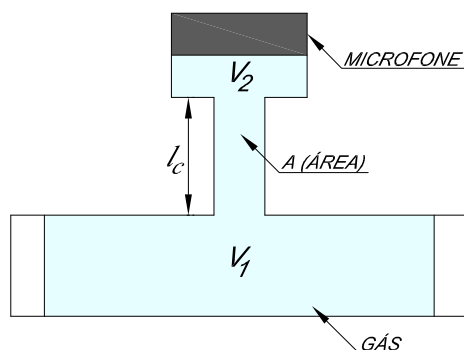
Projeto Dissertação de Mestrado PPG-CTM		Instituição Universidade do Estado do Rio de Janeiro Instituto Politécnico	
Escala 2:1	Unidade mm	Aluno(s) Tailla Zanon Guzzo Mário Anselmo P. Neto	Orientador Norberto Cella
Desenho Célula 2ª versão	Componente Isolante térmico	Desabre 03	Quantidade 01
		Revisão -	Data 18/09/2009



Projeto	Universidade do Estado do Rio de Janeiro		
Dissertação de Mestrado PPG-CTM	Instituto Politécnico		
Escola	Aluno (s)	Orientador	
2.1	Tailia Zanon Guzzo	Norberto Cella	
	Mario Arselino P. Neto		
Desenho	Detalhe	Quantidade	Data
Célula 2ª versão	04	01	18/09/2009
		Revisão	
		-	



APÊNDICE 2 CÁLCULO DA FREQUÊNCIA DE HELMHOLTZ PARA A SEGUNDA CÉLULA FOTOACÚSTICA CONSTRUÍDA.



A frequência de ressonância de Helmholtz é dada por:

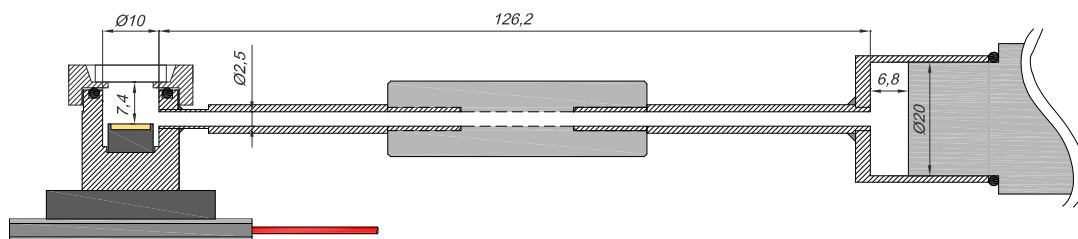
$$\omega_H = c_0 \left(\frac{A}{l_c V_r} \right)^{1/2},$$

onde c_0 é a velocidade do som no gás, A e l_c são, respectivamente, a área da seção transversal e o comprimento do tubo que liga as câmaras 1 e 2, e V_r o volume relativo das duas câmaras, dado pela equação X.

$$V_r = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2},$$

Nesta equação, V_1 e V_2 representam os volumes das câmaras 1 e 2, respectivamente.

A seguir é apresentado um desenho da célula fotoacústica utilizada, estando destacadas as dimensões de interesse (em milímetros) para o cálculo da frequência de Helmholtz teórica.



Para este caso específico:

$$c_0 = 3,3 \cdot 10^4 \text{ cm/s (ar)}$$

$$A = \frac{\pi \cdot (\text{diâmetro})^2}{4} = \frac{\pi \cdot (2,5 \text{ mm})^2}{4} = 4,908 \text{ mm}^2 = 0,04908 \text{ cm}^2$$

$$l_c = 126,2 \text{ mm} = 12,62 \text{ cm}$$

$$V_1 = \frac{\pi \cdot (\text{diâmetro})^2}{4} \cdot \text{altura} = \frac{\pi \cdot (10 \text{ mm})^2}{4} \cdot 7,4 \text{ mm} = 581,19 \text{ mm}^3 = 0,58119 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = \frac{\pi \cdot (\text{diâmetro})^2}{4} \cdot \text{altura} = \frac{\pi \cdot (20 \text{ mm})^2}{4} \cdot 6,8 \text{ mm} = 2136,28 \text{ mm}^3 = 2,13628 \text{ cm}^3$$

$$V_r = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{(0,58119 \text{ cm}^3)(2,13628 \text{ cm}^3)}{0,58119 \text{ cm}^3 + 2,13628 \text{ cm}^3} = 0,4568 \text{ cm}^3$$

Como pode ser visto, o volume V_1 foi aproximado pelo cilindro de diâmetro 10 mm e altura 7,4 mm, entre a superfície superior da amostra e a superfície inferior da janela de quartzo.

Com base nestes dados, já é possível estimar o valor da frequência de Helmholtz para a segunda versão da célula fotoacústica utilizada neste trabalho:

$$\omega_H = c_0 \left(\frac{A}{l_c V_r} \right)^{1/2} = 3,3 \cdot 10^4 \text{ cm/s} \cdot \left(\frac{0,04908 \text{ cm}^2}{(12,62 \text{ cm})(0,4568 \text{ cm}^3)} \right)^{1/2} \cong 3040 \text{ rad/s}$$

$$f_H = \frac{\omega_H}{2\pi} = \frac{3040 \text{ rad/s}}{2\pi} \cong 484,1 \text{ Hz}$$

APÊNDICE 3 CÁLCULO DO COMPRIMENTO DE DIFUSÃO TÉRMICA PARA O LATÃO E PARA O AÇO INOXIDÁVEL.

Para verificar a influência das oscilações térmicas provocadas pelo sistema de aquecimento da pastilha Peltier sobre a medição dos sinais fotoacústicos, calculou-se a partir da Eq. 3.1, o comprimento de difusão térmica μ do latão para a mínima frequência f_{CT} de funcionamento do controlador de temperatura, a qual é de aproximadamente 2 Hz.

$$\mu_{\text{latão}, 2\text{Hz}} = \left(\frac{\alpha_{\text{latão}}}{\pi f_{CT}} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,35 \text{ cm}^2/\text{s}}{\pi \cdot 2 \text{ Hz}} \right)^{1/2} = 0,2360 \text{ cm}$$

Sabendo-se que a uma distância de $2\pi\mu$ a partir da fonte de oscilação térmica, sua amplitude é reduzida em 99,8%, supõe-se que uma espessura de material igual a este valor é suficiente para amortecer de forma eficaz as ondas de temperatura na superfície da amostra devidas à modulação do sistema de aquecimento. Inicialmente, esta espessura é calculada considerando o uso apenas de latão:

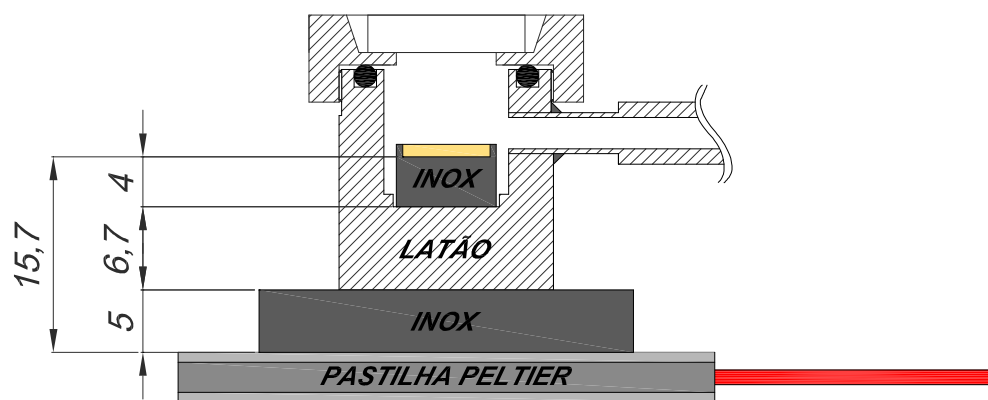
$$\text{espessura de latão} = 2\pi\mu_{\text{latão}, 2\text{Hz}} = 2\pi \cdot 0,2360 \text{ cm} \cong 1,48 \text{ cm}$$

Repetindo-se os dois cálculos anteriores para o aço inoxidável AISI 304, vê-se que a espessura deste material necessária para se alcançar o mesmo efeito seria reduzida, devido à sua menor difusividade térmica:

$$\mu_{\text{inox}, 2\text{Hz}} = \left(\frac{\alpha_{\text{inox}}}{\pi f_{CT}} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,037 \text{ cm}^2/\text{s}}{\pi \cdot 2 \text{ Hz}} \right)^{1/2} = 0,076 \text{ cm}$$

$$\text{espessura de inox} = 2\pi\mu_{\text{inox}, 2\text{Hz}} = 2\pi \cdot 0,076 \text{ cm} \cong 0,48 \text{ cm}$$

A superfície da pastilha Peltier ficou afastada da amostra por uma espessura de 1,57 cm (como mostrado na figura abaixo). Como esta espessura era composta por regiões de latão e aço inoxidável, comparando-a com os resultados dos cálculos acima, conclui-se que a montagem era eficiente para amortecer as oscilações térmicas provenientes do sistema de aquecimento. Isto foi de fato observado na prática, já que não era possível perceber diferenças significativas entre os níveis de ruído com o controlador de temperatura ligado ou desligado.



APÊNDICE 4 MÉTODO PROPOSTO PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA EM CURVAS OBTIDAS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

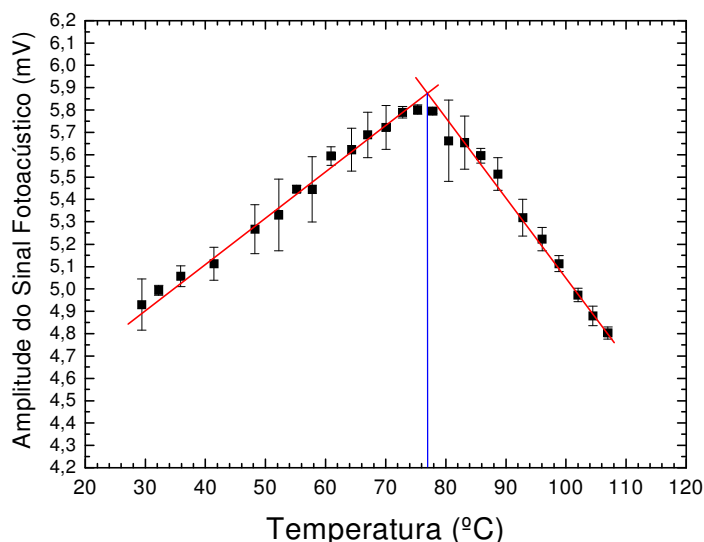


Figura A4a – Sinal Fotoacústico gerado de uma amostra de PET (amostra pó C), aquecida com uma velocidade de 5°C/min, sob incidência de radiação branca utilizando um filtro eu corta uma faixa próxima de 760 a 1490 nm. O resultado obtido foi $T_g=77$ °C.

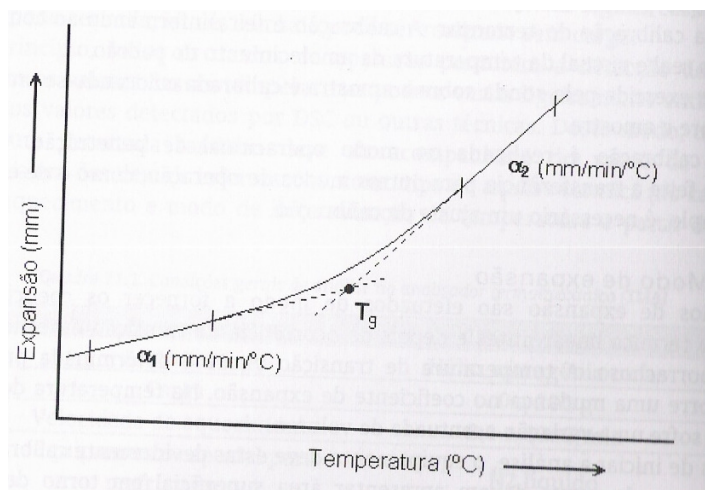


Figura A4b – Curva de análise TMA, em um polímero no modo expansão (retirado de LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

O método proposto para a determinação da temperatura de transição vítrea com a técnica PAS (Fig. 4a) é similar ao já utilizado em outras técnicas tradicionais como a TMA (Fig. 4b). Faz-se um ajuste linear dos pontos antes da região da transição e um segundo ajuste com os pontos após a região de transição. A temperatura do encontro destas retas será atribuída como o valor da temperatura de transição vítrea (como mostrado na Fig 4a).

ANEXO A: FICHAS TÉCNICAS DAS AMOSTRAS UTILIZADAS



N2380 - Injeção/Extrusão Poliestireno Cristal

Características
Alto peso molecular
Alta resistência térmica e
mecânica

Processos
Extrusão de chapas

Aplicações
Bandejas descartáveis
Filmes biorientados (BOPS)
Mistura em massa com PSAI
Box para banheiro

Propriedades	ISO			ASTM		
	Norma	Unidades	Valores	Norma	Unidades	Valores
Reológica						
Índice de fluidez (200°C, 5kg)	1133	g/10 min	2	D-1238	g/10 min	2
Mecânicas						
Resistência à tração na ruptura	527	MPa	54	D-638	MPa	57
Elongação na ruptura	527	%	2,5	D-638	%	2,5
Módulo elástico por tração	527	MPa	3350	D-638	MPa	3300
Dureza Rockwell (escala L/M)	2039/2	-	M80	D-785	-	M80
Resistência à flexão	178	MPa	90	D-790	MPa	95
Resistência ao impacto IZOD - espessura 4 mm	180/1A	kJ/m ²	2,2	-	-	-
Resistência ao impacto IZOD - espessura 3,2 mm	-	-	-	D-256	J/m	23
Térmicas						
Temperatura de deflexão sob carga (1,8 MPa, 120°C/h)	75	°C	95	D-648	°C	95
Ponto Vicat (1Kg, 50°C/h)	306	°C	106	D-1525	°C	106
Ponto Vicat (5Kg, 50°C/h)	306	°C	101	D-1525	°C	101
Físicas						
Densidade	1183	g/cm ³	1,05	D-792	g/cm ³	1,05
Absorção de umidade	62	%	<0,1	D-570	%	<0,1
Contração no molde	interno	%	0,3-0,6	-	-	-
Resistência à chama - espessura 1,6 mm	UL-94	classe	HB	-	-	-

Todos os ensaios mecânicos foram realizados a 23°C.
Os valores típicos oferecem uma orientação ao usuário e não devem ser considerados como limites de especificação de material.

Poliestireno Cristal - N2380

Processamento	Extrusão: Injeção:	temperatura de massa 210-240°C temperatura de massa 220-270°C temperatura de molde 50-75°C
Legislação	Se utilizado sob a forma natural e nas condições de processamento recomendadas, o produto cumpre com as exigências da norma 21 CFR 177.1640 da FDA, para uso em contato com alimentos. O produto N2380 atende os requisitos da norma UL 94, sob o File Number E220962.	
Segurança	Durante o processamento do N2380, nas condições recomendadas, quantidades de vapor de estireno muito reduzidas podem ser liberadas. Em local com adequada ventilação e renovação de ar, a concentração de estireno permanecerá em um nível muito inferior ao limite de exposição apontado pela ACGIH, não representando riscos conhecidos à saúde. Recomenda-se ler a ficha de segurança do produto (FISPQ) antes de seu uso.	
Nota	As informações aqui contidas estão de acordo com nosso melhor conhecimento, indicando valores típicos obtidos para as resinas da INNOVA S.A. Estes dados visam permitir a seleção e a utilização adequadas dos produtos. No entanto, estes valores não devem ser considerados como garantia de desempenho.	

PARA INFORMAÇÕES ADICIONAIS,
CONTATAR NOSSA ÁREA DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO.



Planta industrial:
Rod. Tabai Canoas BR 386/Km 419
Pólo Petroquímico
95853-000 | Triunfo (RS)
Fone: (51) 3457-5800
Fax: (51) 3457-5829

Escritório Porto Alegre:
Av. Nilo Peçanha, 2825 - 17º and
Chácara das Pedras
91330-001 | Porto Alegre (RS)
Fone: (51) 3378-2300
Fax: (51) 3378-2323

Escritório São Paulo:
Rua Luigi Galvani, 70 - 5º and
Brooklin Novo
04575-020 | São Paulo (SP)
Fone: (11) 3957-1000
Fax: (11) 3957-1038



ROHS
Compliant

www.innova.ind.br

Rev.04/Dezembro/2008



N1921 - Injeção Poliestireno Cristal

Características
Alta fluidez
Excelente processabilidade

Processos
Injeção ciclo rápido
Co-extrusão (capa de brilho)

Aplicações
Descartáveis
Embalagens
Utilidades domésticas
Artigos escolares

Propriedades	ISO			ASTM		
	Norma	Unidades	Valores	Norma	Unidades	Valores
Reológica						
Índice de fluidez (200°C, 5kg)	1133	g/10 min	20	D-1238	g/10 min	20
Mecânicas						
Resistência à tração na ruptura	527	MPa	40	D-638	MPa	44
Elongação na ruptura	527	%	1,7	D-638	%	1,7
Módulo elástico por tração	527	MPa	3300	D-638	MPa	3200
Dureza Rockwell (escala L/M)	2039/2	-	M80	D-785	-	M80
Resistência à flexão	178	MPa	75	D-790	MPa	75
Resistência ao impacto IZOD - espessura 4 mm	180/1A	kJ/m ²	1,8	-	-	-
Resistência ao impacto IZOD - espessura 3,2 mm	-	-	-	D-256	J/m	23
Térmicas						
Temperatura de deflexão sob carga (1,8 MPa, 120°C/h)	75	°C	81	D-648	°C	81
Ponto Vicat (1Kg, 50°C/h)	306	°C	92	D-1525	°C	92
Ponto Vicat (5Kg, 50°C/h)	306	°C	88	D-1525	°C	88
Físicas						
Densidade	1183	g/cm ³	1,05	D-792	g/cm ³	1,05
Absorção de umidade	62	%	<0,1	D-570	%	<0,1
Contração no molde	interno	%	0,3-0,6	-	-	-
Resistência à chama - espessura 1,6 mm	UL-94	classe	HB	-	-	-

Todos os ensaios mecânicos foram realizados a 23°C.
Os valores típicos oferecem uma orientação ao usuário e não devem ser considerados como limites de especificação de material.

Poliestireno Cristal - N1921

Processamento	Extrusão: Injeção:	temperatura de massa 210-240°C temperatura de massa 210-260°C temperatura de molde 50-75°C
Legislação	Se utilizado sob a forma natural e nas condições de processamento recomendadas, o produto cumpre com as exigências da portaria 105/99 da ANVISA e com as resoluções do GMC-Mercosul para uso em embalagens para contato com alimentos. O produto N1921 atende os requisitos da norma UL 94, sob o File Number E220962.	
Segurança	Durante o processamento do N1921, nas condições recomendadas, quantidades de vapor de estireno muito reduzidas podem ser liberadas. Em local com adequada ventilação e renovação de ar, a concentração de estireno permanecerá em um nível muito inferior ao limite de exposição apontado pela ACGIH, não representando riscos conhecidos à saúde. Recomenda-se ler a ficha de segurança do produto (FISPQ) antes de seu uso.	
Nota	As informações aqui contidas estão de acordo com nosso melhor conhecimento, indicando valores típicos obtidos para as resinas da INNOVA S.A. Estes dados visam permitir a seleção e a utilização adequadas dos produtos. No entanto, estes valores não devem ser considerados como garantia de desempenho.	

PARA INFORMAÇÕES ADICIONAIS,
CONTATAR NOSSA ÁREA DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO.



Planta industrial:
Rod. Tabaf Canoas BR 386/Km 419
Pólo Petroquímico
95853-000 | Triunfo (RS)
Fone: (51) 3457-5800
Fax: (51) 3457-5829

Escritório Porto Alegre:
Av. Nilo Peçanha, 2825 - 17º and
Chácara das Pedras
91330-001 | Porto Alegre (RS)
Fone: (51) 3378-2300
Fax: (51) 3378-2323

Escritório São Paulo:
Rua Luigi Galvani, 70- 5º and
Brooklin Novo
04575-020 | São Paulo (SP)
Fone: (11) 3957-1000
Fax: (11) 3957-1038



RoHS
Compliant

www.innova.ind.br

Rev.04/Dezembro/2008