

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E TÉRMICA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS VIA MÉTODOS FOTOTÉRMICOS

Daniele Toniolo Dias F. Rosa

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de doutor em Física.

Maringá, março de 2005.

Índice

Índice1
Índice de Tabelas4
Índice de Imagens5
Apresentação9
<u>Capítulo I11</u>
Introdução e Considerações do Efeito Fotoacústico11
I.1 – Generalidades sobre Polímeros11
I.1.1 – Evolução dos Materiais Poliméricos11
I.1.2 – Tipos de Polímeros
I.1.3 – As múltiplas aplicações dos polímeros14
I.2 – Objetivos da Tese
I.3 – Princípios da Ciência Fototérmica e Espectroscopia
I.3.1 – Efeito Fototérmico e Fotoacústico
I.3.2 – Absorção da Radiação Luminosa
I.3.3 – Banda "overtone"20
I.3.4 – Análise via PAS da região UV-visível e infravermelho
I.3.5 – A Célula e os Mecanismos de Geração Fotoacústica
I.4 – Modelo Teórico para a Difusão Térmica
141 Propriedadas Ópticas o Térmicas
<u>1.4.1 – Flophedades Opticas e Termicas</u> Poferôncios
Kererencias
Capítulo II
Métodos de Análise
<u>II.1 – Célula Fotoacústica Aberta33</u>
II.1.1 – Voltagem induzida
II.1.2 – Técnica de dependência do sinal traseiro
II.2 – Método de Separação de Espectros na Fase
Referências40
Capítulo III 41
Aspectos Experimentais 41
III.1 – Espectrômetro Fotoacústico
III.2 – Difusividade Térmica em Fotoacústica44
III.3 – Características Gerais com Respeito às Amostras46
Capítulo IV
Análise de Defeitos Residuais em Papel Comercial49
IV.1 – Introdução
IV.2 – Análise espectroscópica
IV.3 – Varredura de Freqüência

Referências	58
Capítulo V	59
Aplicação de Métodos Estatísticos em Reticulação usando Resposta Fotoacúst	<u>ica59</u>
V.I – Introdução	
V.2 – Reações de condensação dos polímeros reticulados	<u>60</u>
<u>V.3 – Planejamento Fatorial</u>	62
V.3.1 – Preparação dos polímeros reticulados	63
V.4 – Análise Espectroscópica e Separação de Espectros na Fase	<u>66</u>
<u>V.5 – Análise Estatística</u>	<u>75</u>
V.6 – Metodologia de Superfície de Resposta	<u>79</u>
Referências	
Capítulo VI	90
Caracterização de Blendas PC/PMMA Dopadas com Acetilacetonato de Eu3+.	90
$\frac{\sqrt{1.1} - \text{Introdução}}{\sqrt{1.1} - \frac{1}{10000000000000000000000000000000000$	<u>90</u>
<u>VI.2 – Considerações Gerais do Ion Terra Rara Európio (III)</u>	<u>93</u>
VI.3 – Luminescência e Eficiência Quântica	<u>95</u>
VI.4 – Preparação das Blendas PC/PMMA Dopadas com Eu3+	<u>99</u>
VI.5 – Interação do [Eu(acac)3] com as blendas PC/PMMA	100
VI.6 – Espectroscopia de Emissão de Luminescência	104
<u>VI.7 – Propriedades Térmicas das Blendas Dopadas</u>	111
VI.8 – Análise Química	116
Referências	
	123
Propriedades Térmicas da Unha Humana em Função da Idade	123
<u>VII.1 – Introdução</u>	123
<u>VII.2 – Estrutura da Unha</u>	125
VII.3 – Preparação das amostras	127
VII.4 – Propriedades Térmicas da Unha Humana	128
VII.5 – Análise Espectroscópica de Agentes Antifungos para Unha	133
Referências	
Capítulo VIII	139
Difusividade Térmica em Membranas Nafion® após Hidratação/Desidratação.	139
VIII.1 Introdução	139
VIII.2 – Preparação das Amostras	142
VIII.3 – Difusividade Térmica do Nafion®	143
Referências	147
Capítulo IX	149

Conclusão Geral e Perspectivas de Estudo	.149
Apêndice A	.152
Otimização de Variáveis	.152
A.1 – Quando e como utilizar um Método de Otimização	152
A.2–Como Construir Modelos Empíricos	153
A.2.1 – Um Estudo Experimental Envolvendo Dois Fatores e Três Níveis	154
A.2.2 – Análise da Variância.	158
A.2.3 – Intervalos de Confiança	160
A.2.4 - Um Novo Modelo	161
Referências	.162
A.3 – Artigos Completos Publicados em Periódicos	163

Índice de Tabelas

Tabela I.1 – Principais polímeros e suas aplicações	15
Tabela II.1 – Difusividade térmica de alguns materiais	37
Tabela V.1 – Planejamento fatorial 32	65
Tabela V.2 – Bases e suas respectivas espessuras	65
Tabela V.3 - Bandas de absorção do espectro Infravermelho	67
Tabela V.4 – Respostas para investigar o efeito da concentração	(C) e da
temperatura (T) do sinal PA das amostras PEg e Cop	69
Tabela V.5 - Fase e defasagem dos grupos absorvedores para os ensaios de	e amostras
	75
Tabela V.6 – Análise da variância para as Eqs. V.3 - 10	77
Tabela V.7 – ANOVA para as Eqs. V.11-14	78
Tabela V.8 – Resumo de ponto ótimo para resposta razão PA	83
Tabela V.9 – Resumo de ponto ótimo para resposta diferença de fase PA	86
Tabela VI.1 – Limiar de percolação das blendas	
Tabela VI.2 - Dados fotoluminescentes das blendas dopadas com [Eu(acad	2)3]110
Tabela VII.1 – Propriedades térmicas de unhas humanas com $\rho \sim (1.27\pm0.02)$	01) g/cm3.
-	
Tabela VIII.1 – Resumo dos resultados para a difusividade térmica	144
-	

Índice de Imagens

Figura I.1: Cadeia linear e tridimensional13
Figura I.2: Geometria unidimensional do modelo RG. Posição do suporte e da
coluna de gás22
Figura I.3: Difusão térmica. Possível mecanismo de geração fotoacústica, também
denominado pistão térmico24
Figura I.4: Vibração simples na superfície. Possível mecanismo PA, conhecido
como pistão vibratório24
Figura I.5: Flexão termoelástica. Possível mecanismo de geração fotoacústica
similar ao efeito produzido no tambor quando uma batida no centro provoca
vibrações no plano25
Figura I.6: Efeito Fotobárico. Possível mecanismo de geração PA onde ocorre
liberação de bolhas25
Figura I.7: Variação do comprimento de difusão térmico com a freqüência29
Figura II.1:Célula Fotoacústica Aberta: (a) Seção reta esquemática, a câmara frontal
do microfone de eletreto é usada como câmara fotoacústica. (b) Seção reta
ampliada, as dimensões horizontais são muito maiores do que as verticais33
Figura II.2: (a) Vetor do sinal fotoacústico (b) Composição do espectro em várias
fases
Figura III.1: Espectrômetro fotoacústico41
Figura:III.2 Espectros de emissão da lâmpada de Xenônio. 1000 Watts, 20 Hz, fenda
3 mm
Figura III.3: Montagem para as medidas da difusividade térmica: (a) Método de
célula Fotoacústica aberta (b) Técnica do sinal traseiro44
Figura III.4: Célula Fotoacústica para incidência traseira e dianteira
Figura III.5: Célula Fotoacústica
Figura III.6: Detalhes da celulas fotoacústicas: (a) Celula Fotoacústica Aberta (b)
Celula Fotoacustica para dois ieixes
Figura IV.1: Embalagens feitas com o papel cartao produzido pela ind. Klabin de
$\mathbf{F}_{i} = \mathbf{W} \mathbf{V} \mathbf{V} \mathbf{A} \mathbf{x}^{(1)} = \mathbf{A} \mathbf{x}^{(1)} \mathbf{x}$
Figura IV.2: Analise espectroscopica das colas apos cura em ar, como fornecidas (a)
Visivel (b) Infravermeino Proximo (c) Infravermeino Medio
Figura IV.5: Ajuste Gaussiano (a) Cola Importada (b) Cola Nacional
Figura IV.4: Analise espectroscopica do residuo apos diluição em sinca branca (a)
Visivel (b) initavermeino Proximo (b) initavermeino Medio
Figura IV.5: Espectro Fotoacustico Visivel para (a) manchas em papel cartão e (b)
Figure IV 6: Donal industrial am 2 compades
Figura IV.0. Papel lidustrial elli 5 caliadas
rigura 1V.7. Log-Log do Sinai lotoacustico x nequencia de modulação para (a)
Figure V 1: Isolomonto do policiilono reticulado
Figura V.1. Isolamento de ponemeno lenculado
envertado (b) conolímero EVS
Digrama V 1. Resumo de preparo das amostras conolímero EVS e polietileno
envertado com VTS 64
Figura V.3: Esquema de reticulação das amostras
- martin vier

Figura V.4 – Espectro fotoacústico Infravermelho 800 W, 20 Hz, fenda 3 mm,de
1050-2600 nm ou 9524-3846 cm-1. Amostra Copolimero EVS 5% 80oC66
Figura V.5: Espectro Fotoacústico e ajuste Gaussiano das amostras preparadas com
planejamento 0+ ensaio 6 da Tabela V.1, 800W, 20 Hz, fenda 3mm (a) de
1050-1600 nm das amostras PEBD enxertado com VTS (b) de 1600-2600 nm
das amostras PEBD enxertado com VTS (c) de 1050-1600 nm das amostras
Copolímero EVS e (d) de 1600-2600 nm das amostras Copolímero EVS68
Figura V.6: Espectro Fotoacústico Infravermelho Próximo para as amostra
preparadas com planejamento 00 Cada curva representa a projeção total do
espectro para o ângulo de fase indicado. Zerando o pico de absorção referente a
OU: (a) Amostra DEg (b) Amostra Con Zarando o pico de absorção referente a
-OII. (a) Alliosita FEg (b) Alliosita Cop. Zerando o pico de absolção feferente
a vCH+ –CH2- e CH3: (c) Amostra PEg, (d) Amostra Cop/1
Figura V.7: Diferença de fase da amostra copolímero EVS planejamento 00 para os
picos 2,3 (~190), 4,5 (~210) e 7,8 (~00)72
Figura V.8: Espectro Fotoacústico Infravermelho Médio para as amostra preparadas
com planejamento 00. Cada curva representa a projeção total do espectro para o
ângulo de fase indicado. Zerando o pico de absorção referente a-CH2-: (a)
Amostra PEg (b) Amostra Cop. Zerando o pico de absorção referente a –OH (c)
Amostra PEg. (d) Amostra Con. Absorção máxima referente a –CH2 e –OH:
(e) PFg (f) Con 73
Diagrama V 2: Diagrama fasorial para as amostras (a) PEg e (b) Con planeiamento
00
Figure V.Q. Créfico Normal dos resíduos para as amostras: (a) Copolímero EVS
razão p_2/p_2 (b) Deliotilono Envortado com VTS razão p_1/p_2 70
Eigune V 10. Superfície de respecte pare e policitiene erverte de com VTS: (a)
Figura v.10. Superficie de resposta para o ponetiteno enxertado com v.15. (a)
pico1/pico2 (b) pico2/pico3 (c) pico4/pico5 (d) pico5/pico8 e para o
copolimero EVS: (e) pico $1/pico2$ (f) pico $2/pico3$ (g) pico $4/pico5$ e (h)
p1co5/p1co8
Figura V.11: Curvas de nível da superfície quadrática para o polietileno enxertado
com VTS:(a) pico1/pico2 (b) pico2/pico3 (c) pico4/pico5 (d) pico5/pico8 e para
o copolímero EVS: (e) pico1/pico2 (f) pico2/pico3 (g) pico4/pico5 e (h)
pico5/pico8
Figura V.12: Superfície de resposta e curvas de nível para o Polietileno enxertado
com VTS: (a) e (f) $ \phi 2-\phi 3 $, (b) e (g) $ \phi 4-\phi 5 $ e para o Copolímero EVS: (c) e
(h) $ \phi 2-\phi 3 $. (d) e (i) $ \phi 4-\phi 5 $
Figura VI 1: Diagrama de níveis de energia (a) Reproduzido de Iones [24]
mostrando a origem da luminescência do íon Fu3+ através da excitação indireta
(b) Decemento redigtivo do nível 5D0, para os níveis 7E4 a 0
Eigure VL2: Unidede repetitive de: (a) DC (b) DMMA
Figura VI.2. Unidade repetitiva do. (a) PC (b) PMMA
Figura VI.3:Estrutura química do acetilacetonato de europio (III)
Foto VI.1: Fotografias da Blenda 40/60 pura e dopada com 1 e 16 % (m/m)
Eu(acac)3
Figura VI.4: Espectro Fotoacústico UV-VIS para as blendas dopadas: (a) 60/40 (b)
40/60 e (c) 20/80101
Figura VI.5: Espectro PA normalizado e reduzido do espectro da base para as
blendas PC/PMMA dopada com 4% de [Eu (acac)3]. Inserida: Intensidade do
sinal PA máximo como função da dopagem Eu102
Figura VI.6: Espectro Fotoacústico UV-VIS para as amostras: (a) puras e dopadas
de PC e PMMA (b) óxido de Eu (III) e o complexo [Eu (acac)3]103

Figura VI.7: Espectro de excitação dos sistemas dopados medido a temperatura
ambiente (λem=615 nm)105
Figura VI.8: Espectro de emissão medidos a temperatura ambiente e $\lambda ex=394$ nm
para: (a) blenda 20/80 (b) blendas20/80 e 60/40 dopadas com 1%106
Figura VI.9: Medida de tempo de vida para a blenda 60/40 dopada com 0.5 % [Eu
(acac)3]107
Figura VI.10: Espectro de emissão (λ ex=394 nm) com a área, comprimento de onda
e baricentro de cada banda para a blenda 60/40 dopada108
Figura VI.11: Espectro de emissão (λ ex=394 nm) com a área, comprimento de onda
e baricentro de cada banda para a blenda 20/80 dopada109
Figura VI.12: Resposta em freqüência para o microfone celular112
Figura VI.13: ln (amplitude do sinal fotoacústico normalizado) em função da raiz da
freqüência de modulação112
Figura VI.14: Difusividade térmica normalizada para as blendas PC/PMMA como
função do dopante complexo Eu113
Figura VI.15: Calor específico para as blendas PC/PMMA como função do dopante
complexo Eu114
Figura VI.16: Termográfico DSC da blenda PC/PMMA116
Figura VI.17: Micrografias Eletrônicas de Varredura mostrando a microestrutura da
blenda PC/PMMA 50/50. Prensada a 150 0C por 30 min (A-transparente): (a)
não tratada e (b) extraída com ácido fórmico. Prensada a 1650C por 4 h (B-
opaca), (c) não tratada e (d) tratada com ácido fórmico117
Figura VI.18: Curvas de perda de massa (TG) para o PC puro e dopado 4 %, PMMA
puro e dopado 4 %, blenda PC/PMMA (50/50) não dopada e dopada. Fluxo de
N2 de 20 ml/min e taxa de aquecimento de 100C/min118
Figura VI.19: Micrografia Eletrônica de Varredura da superfície fraturada para
blenda 60/40 dopada com 16 % [Eu(acac)3]: (a) inserido espectro EDS, (b) Eu
Lα1 micrografia EDS119
Figura VII.1: Exemplos de onicomicose com diferentes manifestações clínicas. Da
esquerda para a direita: espessamento (unha de gavião); leuconíquia; destruição
e deformidade; paroníquia (unheiro)125
Figura VII.2: Descrição da unha humana: (a) Ponta do dedo (b) Seção longitudinal.
Figura VII.3: Composição química de uma proteína comum: a queratina126
Figura VII.4: Superfícies da unha denominadas experimentalmente; Região testada,
onde o produto foi aplicado; Externa e interna, regiões da luz incidente na
amostra
Figura VII.5: Função resposta para o microfone Sennheiser
Figura VII.6: Gráfico linear típico do sinal PA x f1/2129
Figura VII.7: Difusividade térmica x Idade
Figura VII.8: Calor específicos para unha humana
Figura VII.9: Propriedades térmicas da unha humana: (a) efusividade e (b)
$\mathbf{\Sigma} = \mathbf{\Sigma} = $
Figura VII.10: Evolução das bandas de absorção a 310 nm para G0291L em
diferentes espessura da unha
Figura vII.11: Kesultados medios para as velocidades de penetração do G0291L e
GU291C, nivel p<0.05 um do outro em termos de propagação
rigura viii.1: visia da separação das micro fases Polar/Não Polar em um ionomero
Figure VIII 2: Modele Vegeer de 2 faces parts a selevere de refier @
rigura viii.2. Nioueio reager de 5 lases para o agiomerado nation®

Figura VIII.3: Ionômero Perfluorinado nafion®	142
Figura VIII.4: ln(sinal PA) x para o nafion® in natura	143
Figura VIII.5: Experimento de saturação para membrana nafion®	145
Figura VIII.6: Difusividade térmica x conteúdo de água: (a) tempo imerso	em água e
(b) tempo fora da água	146
Figura A.1 – Decomposição do desvio em relação à média global, (yi-), na	soma das
parcelas (yi-) e (-)	159

Apresentação

No presente trabalho nove capítulos estão organizados da seguinte forma:

Os mecanismos de geração do sinal fotoacústico, bem como o modelo teórico para a difusão térmica são discutidos no Capítulo I.

No Capítulo II são apresentados os métodos de análise, como "Célula Fotoacústica Aberta" e o Método de Separação Espectral na Fase.

As diferentes configurações fotoacústicas experimentais são descritas no Capítulo III.

Através da aplicação da Espectroscopia Fotoacústica (PAS), no Capítulo IV, são comparadas duas qualidades de cola nacional e importada utilizadas em indústria de papel (ind. Klabin). A composição de resíduos do processo de calandragem em fabricação de papel, bem como microscopia de varredura através do perfil de profundidade em camadas são analisadas.

O Capítulo V demonstra a importância de respostas fotoacústicas como parâmetro de monitoramento de reações químicas no processo de reticulação de polímeros utilizados em revestimentos de cabos elétricos. A existência de multivariáveis dificulta a localização do ponto ótimo e a solução é proporcionada por planejamentos fatoriais e posterior análise de superfície de resposta.

Amostras de polímeros luminescentes com aplicações em dispositivos tecnológicos são estudadas no Capítulo VI. As propriedades térmicas e a interação entre o complexo [Eu(acac)₃] em blendas de poli(carbonato)/poli(metacrilato de metila) (PC/PMMA) são encontradas pela aplicação de Técnicas Fotoacústicas. A eficiência quântica e o tempo de vida do estado excitado são obtidos através de Espectroscopia de Emissão de Luminescência. E ainda, são apresentadas as análises químicas referentes as blendas luminescentes.

A aplicação da Técnica Fotoacústica para obtenção das propriedades térmicas de materiais poliméricos constitui o Capítulo VII e VIII. No primeiro é estudada a unha humana, como polímero natural, "in vitro" no processo de envelhecimento. No segundo é analisada a difusividade térmica (α) como função do conteúdo de água de um novo material polimérico derivado do Teflon, denominado Nafion[®].

As conclusões finais e perspectivas de estudos compõem o Capítulo IX.

O envolvimento de muitas variáveis no preparo das amostras reticuladas fez surgir a necessidade de se aplicar métodos estatísticos em propriedades de interesse. O Método de Otimização de Superfície de Resposta é especificado no Apêndice A, assim como os trabalhos gerados com a presente tese.

Capítulo I

Introdução e Considerações do Efeito Fotoacústico

I.1 – Generalidades sobre Polímeros

I.1.1 – Evolução dos Materiais Poliméricos

Os materiais poliméricos não são novos – eles têm sido usados desde a antiguidade. A primeira utilização pelo homem de um material polimérico data de 1000 a.C. época em que, na China, foi descoberto o verniz. Contudo, na antiguidade, somente eram usados materiais poliméricos naturais como o verniz (extraído de uma árvore a "Rhus vernicflua"), o âmbar (resina termoplástica proveniente de árvores fossilizadas), o chifre, a casca de tartaruga, a "gutta-percha" (resina presente em casca de árvore da Malaia), borracha natural, goma laca (Índia),...

A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Nessa época começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais; cloreto de vinila (monômero do policloreto de vinila ou PVC), nitrato de celulose, celulóide, "rayon", celofane e viscose, "galatita" (leite batido e coalhado curado por imersão em formaldeído)...

Somente no início do século XX os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Alguns dos polímeros descobertos nesta época destacam-se; baquelite (resina termofixa), isopreno (borracha sintética), PVC (polimerização do cloreto de vinila), poli(metacrilato de

metila) (PMMA), polietileno (PE), polipropileno, poliestireno, neoprene, nylon, pliuretanos, teflon (PTFE-politetrafluoretileno), poli(tetraftalato de etileno) (PET), isopor (espuma de poliestireno), policarbonato (PC)...

Os processos de polimerização estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticadas e baratas, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa. A ênfase atual está na formulação de polímeros já existentes de forma a se obter materiais com propriedades otimizadas. A preocupação com a reciclagem dos polímeros torna-se de máxima importância, uma vez que seu desenvolvimento e uso serão inviáveis caso esse problema não seja adequadamente resolvido.

I.1.2 – Tipos de Polímeros

A palavra polímero refere-se a uma substância que possui moléculas de grandes dimensões, resultado da união de uma série de pequenas unidades básicas (monômeros). Um polímero pode ser orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, de alto peso molecular cuja composição é baseada em um conjunto de cadeias poliméricas; cada cadeia é uma macromolécula constituída por união de moléculas simples ligadas por covalência. Devido ao seu tamanho avantajado, a molécula de um polímero é chamada macromolécula. A reação que produz o polímero é denominada reação de polimerização. A molécula inicial (monômero) vai, sucessivamente se unindo a outra, formando o dímero, trímero, tetrâmero até chegar ao polímero.

A maioria dos materiais poliméricos apresenta estrutura não cristalina, no entanto alguns são constituídos por misturas de regiões cristalinas e não cristalinas. O grau de cristalinidade de um polímero é reflexo da maior ou menor homogeneidade da distribuição espacial das suas macromoléculas, podendo ser importante na determinação de suas propriedades e comportamento [1]. Quanto mais homogênea for a distribuição geométrica dos radicais méricos no espaço, maior será a tendência do polímero apresentar um maior grau de cristalinidade.

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

Os monômeros podem ligar-se entre si formando uma cadeia unidimensional, ou seja, uma cadeia linear (lineares) ou então podem estar ligados entre eles (ligações cruzadas) constituindo uma cadeia tridimensional (reticulados) [1] Figura I.1.





cadeia linear polimentilênica

polímeros tridimensionais

Figura I.1: Cadeia linear e tridimensional.

Os materiais poliméricos podem ser divididos em dois grandes grupos que são os plásticos e os elastômeros ou borrachas. Os plásticos, dependendo do modo como estão ligados, química e estruturalmente, dividem-se em duas classes que são os termoplásticos e os termoendurecidos.

Os termoplásticos são materiais que necessitam de calor para serem moldados e após o arrefecimento adquirem a forma inicial. Este material tem a capacidade de ser várias vezes remoldados sem que as suas características sejam significativamente alteradas. Estes materiais são bons isolantes elétricos por terem uma enorme resistência dielétrica que pode variar entre 15 a 70 kV/mm. Infelizmente uma das restrições ao uso deste material é a máxima temperatura admissível de utilização que varia entre 55°C a 150°C. Alguns materiais termoplásticos importantes são; polietileno (PE) de baixa densidade (PEBD) e de alta densidade (PEAD), PVC, polipropileno, poliestireno, PTFE, policlorotrifluoroetileno (PCTFE), poliamidas, poliftalamida (PPA), PC, resinas a base de óxido de fenileno, poliésteres termoplásticos (PET, politereftalato de butileno-PBT), polissulfonas e polieterimida.

Os plásticos termoendurecíveis apresentam como sua principal característica serem formados por uma estrutura molecular reticulada de ligações primárias covalentes. Sua desvantagem é não poderem ser reaquecidos e refundidos, pois as ligações cruzadas covalentes impedem que se restaure o estado fluido que existia antes da resina ter sido curada. As vantagens são: estabilidade térmica, rigidez e estabilidade dimensional elevadas; boa resistência a fluência e a deformação sob carga; baixo peso e boas propriedades de isolamento térmico e elétrico. Materiais plásticos com elevada importância são: fenólicos, resinas epoxidicas, resinas tipo amina e poliésteres insaturados.

A quantidade de polímeros naturais como: a borracha; os polissacarídeos, como a celulose, amido e glicogênio; e as proteínas, excedem de longe, os milhões de toneladas de polímeros sintéticos que o homem tem produzido na indústria moderna. A borracha natural é um polímero de adição, ou seja, é a soma de moléculas pequenas (monômero), todas iguais entre si. Os polissacarídeos e as proteínas são polímeros de condensação, obtidos, respectivamente, a partir de monossacarídeos e aminoácidos.

I.1.3 – As múltiplas aplicações dos polímeros

O vestuário é feito de tecidos e estes de fibras muito diversas. Todas elas são polímeros, assim como os plásticos com as mais diversas aplicações. Há polímeros formados a partir de um só monômero, como o PE, o nylon, a celulose, etc. Outros polímeros são formados a partir de dois ou mais monômeros diferentes, como o poliéster, a proteína da seda, etc.

Na Tabela I.1 encontra-se os principais polímeros e suas diversas aplicações. Os materiais poliméricos podem sofrer reações químicas durante a fabricação e a aplicação final. Estas reações podem ser importantes na utilidade do material como também ser indesejáveis e a sua prevenção torna-se crucial. Entretanto, mais do que nas reações químicas pelas quais as cadeias dos polímeros e os retículos são construídos, o principal interesse está nas propriedades físicas e na sua dependência em relação à estrutura molecular.

Polímero	Monômero	Aplicação		
Polímeros de adição				
Polietileno	Polietileno etileno Baldes, sacos de lixo, isolamento elétrico			
Polipropileno propileno		Cadeiras, poltronas, pára-choques, embalagens		
PVC	Cloreto de vinila	Tubos para encanamentos hidráulicos		
Isopor	estireno	Isolante térmico		
Orlon	acrilnitrilo	Lã sintética, agasalhos, cobertores, tapetes		
Plexiglas	Metilacrilato de	Plástico transparente muito resistente usado em		
acrílicos	metila	portas, janelas e lentes de óculos.		
Teflon	tetrafluoretileno	Revestimento interno de panelas		
Borracha fria	Isobuteno			
Borracha natural	isopreno	Pneus, câmaras de ar, objetos de borracha		
Neopreno	cloropreno	Mangueiras, luvas, roupa de mergulho		
Buna	1,3-butadieno			
Buna-N ou	1,3-butadieno	Pneus, câmaras de ar e objetos de horracha em		
perbuna	acrilnitrilo	r neus, camaras de ar e objetos de borracha em		
Bung S	1,3-butadieno	geral		
Dulla-5	estireno			
	Polímero	os de condensação		
Amido	a glicose	Alimentos, fabricação de etanol		
Celulose	b glicose	Papel, algodão, explosivo		
	Copolíme	ros de condensação		
Náilon	1,6-diaminoexano	Rodas dentadas de engrenagens, peças de		
INATION	ácido adípico	maquinaria, tecidos, cordas, escovas		
Terilene ou	Etilenoglicol	Tacidos em garal (targal)		
dracon	ácido treftálico	recidos em gerar (tergar)		
Baquelite	Aldeído fórmico	Revestimento de móveis (fórmica), material		
(fórmica)	fenol comum	elétrico (tomadas e interruptores)		
		Colchões e travesseiros (pol. esponjoso),		
Poliuretano	Poliéster	isolante térmico e acústico, pol. rígido das		
		rodas dos carrinhos de supermercados		

T 1 1 T 1	D · · ·	1/		1. ~
Tabela I I -	- Principals	polimeros e	e shas a	plicacoes
1 40014 1.1	1 morpuis	pomieros c	buub u	pheugoes

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

I.2 – Objetivos da Tese

O objetivo principal deste trabalho foi aplicar os Métodos Fotoacústicos numa variedade de situações experimentais e em diferentes materiais poliméricos para o estudo de propriedades ópticas, térmicas, luminescentes e espectroscópicas.

Especificamente os objetivos foram:

- Analisar defeitos residuais na fabricação de papel.
- Utilizar planejamentos fatoriais e posterior análise de superfície de resposta em respostas fotoacústicas a fim de localizar ponto ótimo no processo de reticulação de polietileno enxertado e copolímero.
- Avaliar a interação de complexo precursor de európio com blendas de poli(carbonato)/poli(metacrilato de metila) e relacionar com suas propriedades luminescentes.
- ✓ Determinar o valor de eficiência quântica e as propriedades térmicas das blendas.
- Aplicar a Célula Fotoacústica Aberta com o intuito de determinar a difusividade térmica de materiais poliméricos como a unha (polímero natural) e o nafion (derivado do teflon).
- Estudar os efeitos da absorção de água por membranas de nafion usadas em células combustíveis.

I.3 – Princípios da Ciência Fototérmica e Espectroscopia

I.3.1 – Efeito Fototérmico e Fotoacústico

O princípio físico básico do efeito fototérmico é que o estado térmico de uma amostra pode ser mudado através de luz incidente sobre a mesma. De acordo com os parâmetros térmicos da amostra, o aquecimento provocado pela parcela de energia absorvida induz mudança de temperatura no material. A mudança de temperatura, resultante do efeito fototérmico, pode ser detectada usando uma variedade de métodos [2,3] divididos em três grupos principais:

Parâmetro termodinâmico temperatura:

Calorimetria - detecta a variação de temperatura na amostra.

Emissão Infravermelha e Radiometria Fototérmica – medem a emissão no comprimento de onda do infravermelho.

Parâmetro termodinâmico pressão:

Espectroscopia Fotoacústica – detecta as ondas acústicas.

Parâmetro termodinâmico variação da densidade:

Lente Térmica, Interferometria Fototérmica, Deflecção Fototérmica, Refração Fototérmica e Difração Fototérmica – medem a variação do índice de refração. Deflecção Superficial – detecta a deformação superficial.

A Espectroscopia Fotoacústica (PAS) é uma aplicação do efeito fotoacústico que foi evidenciado através de um dispositivo de comunicação, o fotofone, inventado por Bell (1880) [4,5]. Algum tempo depois Viengerov (1938) [6] usou o efeito fotoacústico para estudar absorção de luz em gases e obteve estimativas quantitativas da concentração de misturas gasosas, baseado em magnitude de sinal. Após a Segunda Guerra Mundial o "fotofone" foi usado para a espectroscopia no infravermelho, e para estudos de processos de desexcitação e transferência de energia. Seu uso em espectroscopia perdeu interesse ante ao surgimento de técnicas mais precisas na década de 50, mas foi reavivado com o surgimento de fontes laser e dos microfones sensíveis [7-9].

Em 1973 Parker [10] notou que a vibração mecânica da amostra é em geral pequena face ao efeito térmico, que causa um sinal fotoacústico significante. Este efeito foi explorado por Rosencwaig [11,12] e é usado para obter espectros de sólidos e líquidos fortemente absorvedores.

Desde as primeiras medidas químicas feitas por Viengerov [6] até hoje, teoria e prática têm se desenvolvido em alto grau. O grande número de trabalhos nas diferentes áreas de aplicações pode ser visto nos livros publicados [12] e nos trabalhos de revisão [2]. Limites de detecção de absorção (coeficiente de absorção óptico β) são quase 10^{-10} cm⁻¹ para gases [13] e 10⁻⁶ cm⁻¹ para líquidos [14]. Estes resultados são muito próximos ao limite de detecção teórico [15]. Alguns dos trabalhos de revisão de aplicações gerais são: Tam [16,17] e Hutchins and Tam [18]. Patel and Tam [19] revisaram aplicações do efeito fotoacústico para matéria condensada. Betteridge and Meylor [20] revisaram as aplicações de Espectroscopia Fotoacústica em análises química. Zharov [21] revisou PAS para cromatografia. Meyer and Sigrist [22] revisaram aplicações para análise de gases. Livros gerais em Espectroscopia Fotoacústica incluem Rosencwaig [12], Zharov and Letokhov [15], Zharov [21] e Pao [23]. Mandelis [24] e Hess [25,26] editaram alguns livros em aplicação de Métodos de Espectroscopia Fotoacústica e Fototérmica, para análise de semicondutores, gases e filmes finos respectivamente. Nyquist e colaboradores [27] e Putzig e colaboradores [28] revisaram aplicações em Espectroscopia Fotoacústica e Fototérmica na área de química analítica.

Assim, podemos afirmar que a ciência fototérmica é relativamente jovem, atuante e principalmente multidisciplinar o que confere a ela uma versatilidade no estudo de propriedades ópticas, térmicas e espectroscópicas de materiais em geral, aliados ao fato de que sua aplicação é de caráter não destrutivo.

I.3.2 – Absorção da Radiação Luminosa

Quando a radiação interage com a matéria, moléculas vibram ou modificam seu estado de vibração, comportando-se como um oscilador harmônico simples. Geralmente, a energia potencial total de uma molécula é dada como uma soma das energias; eletrônica, vibracional e rotacional:

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

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

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

Em algumas moléculas e átomos, fótons de UV e luz visível têm energia suficiente para causar transições entre os diferentes níveis de energia eletrônica, promovendo um elétron de um nível de baixa energia para um de energia alta. Estas transições resultam em bandas de absorção centradas em comprimentos de onda característicos. As bandas de absorção podem ser alargadas devido ao fato que várias transições com diferentes energias podem ocorrer, ou seja, os níveis de energia vibracional e rotacional são superpostos nos níveis de energia eletrônica.

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

Portanto, moléculas não são osciladores harmônicos ideais. Para estados vibracionais altos, o comportamento harmônico ocorre, mas no caso extremo, quando a molécula contém alto nível de energia potencial há a tendência de dissociação, não retornando à posição de equilíbrio. A equação da energia potencial para o oscilador harmônico ideal, que descreve uma parábola, torna-se anarmônica. Para uma melhor aproximação deste comportamento, termos cúbicos e quadráticos são adicionados a equação da energia [29 e 30].

A energia para o oscilador anarmônico é fornecida pela seguinte modificação da equação para a energia quantizada:

$$E = hv_{osc}(v+1/2) - hv_{osc}x_e(v+1/2)^2 + hv_{osc}y_e(v+1/2)^3 + \dots$$

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

 $v_{osc} = \frac{c}{\lambda}$ é a freqüência de vibração do oscilador e x_e e y_e são constantes anarmônicas.

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

A separação entre os níveis de energia é pequena para cada nível sucessivo. Usando somente os primeiros dois termos da equação acima, pode-se derivar uma fórmula geral de separação entre os níveis de energia $v \in v-1$:

$$E_{v} - E_{v-1} = h v_{osc} (1 - 2v x_{e})$$

I.3.3 – Banda "overtone"

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

Como as transições com energia mais alta são improváveis, o pico do primeiro overtone, segundo overtone e assim por diante, deve ser mais fraco (respectivamente) que o pico dos modos fundamentais [30].

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

O efeito fotoacústico pode ser explorado para o estudo dessas absorções, através da análise dos espectros de absorção óptica obtidos com a Espectroscopia Fotoacústica (PAS).

I.3.4 – Análise via PAS da região UV-visível e infravermelho.

O espectro UV-visível via PAS, geralmente mostra algumas bandas de absorção largas e fornece uma limitada quantidade de informações qualitativas, comparando com a espectroscopia infravermelha (Transformada de Fourier, por exemplo) que produzem várias bandas estreitas. A espectroscopia UV-visível não possibilita a absoluta identificação de um material desconhecido, sendo freqüentemente usada para confirmar a identidade de uma substância através da comparação do espectro medido com um de referência. Quando esses espectros são altamente similares, o espectro derivado pode ser usado em análises qualitativas, caracterizando ou identificando materiais.

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

I.3.5 – A Célula e os Mecanismos de Geração Fotoacústica

O modelo padrão de célula Fotoacústica, proposto por Rosencwaig e Gersho [31] (modelo RG), consiste de uma pequena célula cheia de gás, com uma amostra sólida colocada dentro dela, a uma distancia l_g de uma janela de vedação transparente. Na Figura I.2 é visualizada a configuração unidimensional padrão de célula fotoacústica. Através da janela incide-se um feixe de luz modulada. Nas paredes laterais da célula é inserido um microfone capacitivo que capta as conseqüentes flutuações de pressão no gás, provocada pela transferência de calor oriundo do aquecimento periódico do sólido.



Figura I.2: Geometria unidimensional do modelo RG. Posição do suporte e da coluna de gás.

A principal base de geração do sinal fotoacústico será a expansão e contração da estreita camada de gás adjacente à superfície aquecida da amostra. Esta expansão e contração provocam ondas de pressão (ondas acústicas) que se propagam pelo gás, atingindo o microfone e sendo convertidas em sinal fotoacústico.

As grandezas consideradas no efeito fotoacústico podem ser enquadradas como geométricas, ópticas e térmicas e constituem a base completa da teoria envolvida nesse fenômeno. No modelo padrão [31] para uma célula cilíndrica, essas grandezas são definidas de acordo com a Figura I.2 e estão listadas na Tabela I.2.

Grandezas	Unidade (CGS)			
Geométricas				
l	cm			
l_b	<i>l_b</i> Espessura do suporte			
l_g	Espessura do gás	cm		
Físicas				
k_i	Condutividade térmica	cal / s.cm°C		
ρ_i	ρ_i Densidade de massa			
C_i	<i>c_i</i> Calor específico			
$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$	Difusividade térmica	cm ² / s		
Parâmetros				
$a = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$	Coeficiente de difusão térmica	cm ⁻¹		
$\mu_i = 1/a_i$ Comprimento de difusão térmica		cm		
$\sigma_i = (1+j)a_i$ Coeficiente complexo de difusão térmica		cm ⁻¹		
β Coeficiente de absorção óptica		cm^{-1}		
η	η Eficiência da conversão luz-calor			
r	<i>r</i> Coeficiente de reflexão da luz incidente na superfície			
$l_{\beta} = 1/\beta$	cm			

Tabela I.2 – Grandezas consideradas no modelo RG, em que o índice i define os meios s=amostra, g=gás e b=suporte.

Existem basicamente quatro mecanismos pelos quais os pulsos de calor geram ondas acústicas no gás da câmara fotoacústica. São eles: difusão térmica, expansão térmica e flexão termoelástica.

i) Mecanismo de Difusão Térmica

Na difusão térmica a luz modulada produz calor na amostra, e este se propaga através da condução. Esta transmissão de energia térmica gera ondas térmicas que se propagam até a camada de gás. A fina camada de gás se aquece e passa a expandir e contrair, gerando a onda de pressão que será detectada pelo microfone acoplado ao sistema. Essa situação é denominada "pistão térmico" devido ao seu caráter modulado e pode ser visto na Figura I.3.



difusão térmica

Figura I.3: Difusão térmica. Possível mecanismo de geração fotoacústica, também denominado pistão térmico.

ii) Mecanismo de Expansão Térmica

Como proposto, por McDonald e Wetsel [32], na expansão térmica a própria amostra inicia um processo de contração e expansão que origina as ondas acústicas no gás. A superfície da amostra funciona como um pistão vibratório conforme Figura I.4. O deslocamento mecânico é proporcional à temperatura média na amostra.



Figura I.4: Vibração simples na superfície. Possível mecanismo PA, conhecido como pistão vibratório.

iii) Mecanismo de Flexão Termoelástica

No mecanismo de flexão termoelástica [33], como as bordas da amostra estão fixas ela flexiona periodicamente, gerando uma onda de pressão e conseqüentemente o

sinal fotoacústico (ver Figura I.5). Esse efeito de "curvatura termoelástica" é, essencialmente, devido à existência de um gradiente de temperatura normal ao plano da amostra, provocado pelo aquecimento não – homogêneo e localizado (radiação laser focalizada).



Figura I.5: Flexão termoelástica. Possível mecanismo de geração fotoacústica similar ao efeito produzido no tambor quando uma batida no centro provoca vibrações no plano.

iv) Contribuição Fotobárica

A contribuição Fotobárica [34-36] consiste na liberação de gás ou bolhas da amostra como, por exemplo, em folhas de plantas que liberam oxigênio quando realizam fotossíntese, ou em amostras porosas contendo vapores ou líquidos em seu interior, que dissolvem quando aquecida (conforme Figura I.6).



Figura I.6: Efeito Fotobárico. Possível mecanismo de geração PA onde ocorre liberação de bolhas.

I.4 – Modelo Teórico para a Difusão Térmica

A flutuação de temperatura na interface amostra – gás é obtida resolvendo-se as equações de difusão térmica, unidimensionais, na amostra, no gás e no suporte.

As equações de difusão são dadas por:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0 \qquad -l \le x \le 0 \qquad (\text{amostra}) \qquad (I.1)$$

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \qquad 0 \le x \le l_g \qquad (gás) \qquad (I.2)$$

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \qquad -(l_b + l) \le x \le l \qquad (\text{suporte}) \qquad (I.3)$$

Os termos T(x,t) é a temperatura e f(x,t) representa as fontes de calor geradas na amostra, devido à absorção de radiação incidente. Neste modelo considera-se que o gás e o suporte não absorvem a energia que emerge da janela. É assumido que o calor é gerado por uma fonte de luz monocromática com comprimento de onda λ , que incide no sólido com intensidade dada por:

$$I(t) = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos\omega t)$$
(I.4)

em que I_0 é o fluxo de luz monocromática incidente (W/cm²).

Devido à luz absorvida num dado ponto x da amostra, a densidade de calor produzida será:

$$f(x,t) = \frac{\beta(\lambda)I_0 \eta e^{-\beta(\lambda)x}}{2k_s} [1 + e^{j\omega t}]$$
(I.5)

em que η é a eficiência na qual a luz absorvida no comprimento de onda λ , é convertida em calor por processo de decaimento não radioativo (no modelo RG assume-se η =1).

Resolvendo-se as Eqs. I.1, I.2 e I.3 e aplicando as condições de contorno de Rosencwaig e Gersho para os meios adjacentes i e j:

$$T_i = T_j$$
 (igualdade de temperatura nas interfaces) (I.6)

$$k_i \frac{d}{dx}T_i = k_j \frac{d}{dx}T_j$$
 (continuidade do fluxo de calor nas interfaces)

pode-se obter a equação geral da temperatura na interface amostra-gás (x=0).

$$\theta_{s}(0) = \frac{\beta(\lambda)I_{0}}{2k_{s}[\beta^{2}(\lambda) - \sigma_{s}^{2}]} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_{s}l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_{s}l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_{s}l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_{s}l}} \right) (I.7)$$

em que: $b = \frac{k_{b}a_{b}}{k_{s}a_{s}}$ $g = \frac{k_{g}a_{g}}{k_{s}a_{s}}$ $r = (1-j)\frac{\beta}{2a_{s}}$

A principal fonte de sinal acústico é a flutuação térmica periódica do gás que circunda a amostra, e é dada por:

$$T_{g}(x,t) = \Theta_{s}(0)e^{-a_{g}|x|}e^{j\omega t}$$

Considera-se que somente oscilações dentro da espessura $2\pi\mu_g$ do gás, contribuam para o sinal, assim, o gás sofre uma variação de pressão:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \Theta_s(0)}{\sqrt{2l_g a_g T_0}} \cdot e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}$$
(I.8)

em que $\gamma = c_p/c_v$ razão entre os calores específico, T_0 é a temperatura média na superfície da amostra e P_0 é a pressão ambiente.

Quando o mecanismo de difusão térmica é predominante na geração do sinal fotoacústico a Eq. (I.8) fornece a expressão geral para a variação de pressão dentro da câmara fotoacústica.

O sinal fotoacústico é a parte não temporal da variação de pressão e possui amplitude e fase.

A intensidade do sinal depende linearmente da potência luminosa, relacionandose com o inverso da temperatura ambiente na câmara, com o inverso do comprimento da coluna de gás, e é proporcional ao perfil de temperatura na interface amostra-gás. O sinal depende do comprimento de onda λ utilizado e da freqüência de modulação com que esta radiação chega até o material a ser estudado. O caráter modulado da radiação influencia diretamente a intensidade do sinal, via comprimento de difusão térmico μ .

A fase do sinal fotoacústico independe da potência de iluminação, podendo ser explorado com vantagens sobre a medida da intensidade. Possíveis variações da potência modificam enormemente a intensidade, enquanto não influenciam a magnitude da fase. A fase do sinal fotoacústico é diferente para cada comprimento de difusão térmica μ , variando com a profundidade da amostra, onde há geração de calor. Essas dependências estão implícitas nas Eqs. (I.7) e (I.8), por exemplo, através de σ =(1+j)a_i.

Uma técnica muito utilizada desenvolvida por Vargas e Miranda [37] que explora o perfil de profundidade é o Método de Separação de Espectro na Fase (PRPA) e será discutido no capítulo II seção II.2.

I.4.1 – Propriedades Ópticas e Térmicas

Foi apresentado o modelo teórico para a geração de sinal fotoacústico através do mecanismo de difusão térmica, onde a expressão geral para a variação de pressão é de difícil interpretação. Entretanto a partir das propriedades ópticas e térmicas da amostra pode-se estudá-la classificando-a nos casos especiais, tornando a expressão geral relativamente mais simples.

O parâmetro óptico (de absorção) é o comprimento de absorção óptico l_{β} que é à distância percorrida pela radiação na amostra até atingir 1/e da intensidade incidente. Segundo este parâmetro a amostra é caracterizada em termos de três casos:

✓	se	l_{β} << espessura da amostra	\Rightarrow	amostra opticamente opaca
✓	se	$l_\beta \approx espessura \; da \; amostra$	\Rightarrow	amostra absorvedora e
✓	se	l_{β} >> espessura da amostra	\Rightarrow	amostra opticamente transparente.

O parâmetro térmico é o comprimento de difusão térmica μ_s que é à distância na qual uma amplitude de oscilação térmica, transmitida de uma fonte de calor, se atenua ao valor de 1/e na amplitude da fonte. Com isso,

 $\checkmark se \qquad \mu_s << espessura da amostra \implies amostra termicamente grossa \\ \checkmark se \qquad \mu_s >> espessura da amostra \implies amostra termicamente fina.$

Definimos $\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha_i}{\omega}}$ com $\omega = 2\pi f$ em que f é a freqüência de modulação da

radiação incidente. O parâmetro α_i é uma constante de difusão denominada difusividade térmica do material i.

A dependência de μ_s com f também possibilita a variação de μ_s e, portanto uma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa aumentando-se a freqüência de modulação f. Denomina-se freqüência de corte f_c [33], a freqüência na qual ocorre essa transição, e é dada por:

$$\mu_s = l \Longrightarrow f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l^2} \tag{I.33}$$

Com o aumento da freqüência é selecionado o sinal de camadas cada vez mais superficiais e devido à dependência do comprimento de difusão com a freqüência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade no material, permitindo também uma análise detalhada de uma amostra com duas camadas e espectros distintos [38,39] como representado na Figura I.7.



Figura I.7: Variação do comprimento de difusão térmico com a freqüência.

Referências

- [1] Afrey T e Gurnee E F "Polímeros orgânicos" Edgard-Blücher, São Paulo (1971).
- [2] Vargas H and Miranda L C M "Photoacoustic and Related Photothermal Techniques" *Phys. Rept.* 161 43 (1988).
- [3] Bialkowski S E ed. "Photothermal Spectroscopy Metods for Chemical Analysis" Wiley-Interscience, USA (1996).
- [4] Bell A G "On the Production and Reproduction of Sound by Ligh" Am. J. Sci. 20 305 (1880).
- [5] Bell A G Philos. Mag. 11 510 (1881).
- [6] Viengerov M L Dokl. Akad. Nauk SSSR 19 687 (1938).
- [7] Kerr E L and Atwood J G Appl. Opt. 7 915 (1968).
- [8] Kreuzer L B, Keneyon N D and Patel C K N "An Pollution: Sensitive of ten Polluant Gases by Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Lasers" *Science* 177 347 (1972).
- [9] Kreuzer L B "Laser Optoacoustic Spectroscopy for GC Detection" Anal. Chem. 50 A597& (1978).
- [10]Parker J G "Optical Absorption in Glass: Investigation using an Acoustic Technique" Appl. Opt. 12 2974 (1973).
- [11]Rosencwaig A. In "Opto acoustic Spectroscopy and Detection", Pao, Y-H, ed., Academic Press, New York (1977).
- [12]Rosencwaig A "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy" Wiley, New York (1980).
- [13]Patel C K N, Kerl R J and Burkhardt E G "Excited-State Spectroscopy of Molecules using Opto-Acoustic Detection" *Phys. Rev. Lett.* **38** 1204 (1977).
- [14]Beitz J V, Doxtader M M, Maroni V A, Okajima S and Reed D T "High-Sensitivity Photoacoustic Spectrometer for Variable Temperature Solution Studies" *Rev. Sci. Instrum.* **61** 1395 (1990).
- [15]Zharov V P and Letokhov V S (Laser Optoacoustic Spectroscopy) Springer Verlag, New York (1986).
- [16]Tam A C In "Ultrasensitive Laser Spectroscopy" Kliger D S, ed., Academic Press, New York (1983).

- [17]Tam A C "Applications of Photoacoustic Sensing Techniques" *Rev. Moderm Phys.* 58 381 (1986).
- [18]Hutchins D A and Tam A C "Frequency Control" IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr UFFC-33 429 (1986).
- [19]Patel C K N and Tam A C Pulsed Optoacoustic Spectroscopy of Condensed Matter" *Rev. Moderm Phys.* 53 517 (1981).
- [20]Betteridge C M and Meylor P J "Analytical Aspects of Photoacoustic-Spectroscopy" CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 14 267 (1984).
- [21]Zharov V P In "Laser Analytical Spectrochemistry", Letokhov V S, ed., Adam Hilger, Boston (1986).
- [22]Meyer P L and Sigrist M W "Atmospheric-Pollution Monitoring using CO₂-Laser Photoacoustic-Spectroscopy and other Techniques" *Rev. Sci. Instrum.* 61 1779 (1990).
- [23]Pao V "Opto- acoustic Spectroscopy and Detection" Academic Press, New York (1977).
- [24]Mandelis A "Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors" North – Holland, New York (1987).
- [25]Hess P "Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases" Springer – Verlag, New York (1989).
- [26]Hess P "Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes at Surfaces and Thin Films" Springer – Verlag, New York (1989).
- [27]Nyquist R A, Leugers M A, McKelvy M L, Papenfuss R R, Putzig C L and Yurga L "Infrared Spectrometry" *Anal. Chem.* **62** R223 (1990).
- [28]Putzig C L, Leugers M A, McKelvy M L, Mitchell G E, Nyquist R A, Papenfuss R R and Yurga L "Infrared Spectrometry" Anal. Chem. 64 R270 (1992).
- [29]Whetsel K B "Near-Infrared Spectrophotometry", Appl. Spectrosc. Rev. 2 (1968).
- [30]Weyer L G "Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances", *Appl. Spectrosc. Rev.* 21 (1985). (Ref. interna Glasstone S 1944 Theoretical Chemistry. "An Introduction to Quantum Mechanics, Statistical Mechanics, and Molecular Spectra for Chemists", Van Nostrand, New York, (180). Cowe I A "Near Infrared Analysis –Today or Tomorrow?" *Anal. Proc.* (London) 20 (1983).
- [31]Rosencwaig A, Gersho A "Theory of the Photoacoustic Effect with Solids" J. Appl. Phys. 47 64 (1976).

- [32]McDonald F A, Wetsel G C Jr "Generalized Theory of the Photocacoustic Effect" J. Appl. Phys. 49 2313 (1978).
- [33]Rousset G, Lepoutre F, Bertrand L "Influence of Thermoelastic Bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals" J. Appl. Phys. 54 2393 (1983).
- [34]Poulet P, Cahen D, Malkin S "Photo-Acoustic Detection of Photosynthetic Oxygen Evolution from Leaves-Quantitative-Analysis by Phase and Amplitude Measurementes" *Biochem. Biophys. Acta* 724 433 (1983).
- [35]Cella N "Contribuição por Espectroscopia Fototérmica ao Estudo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais Orgânicos e Inorgânicos" – tese de Doutorado apresentada na Universidade Estadual de Campinas (1990).
- [36]Bults G, Horwitz B A, Malkin S, Cahen D "Photo-Acoustic Measurements of Photosynthetic Activities in Whole Leaves-Photochemistry and Gas-Exchange" *Biochem. Biophys. Acta* 679 452 (1982).
- [37]César C L, Vargas H., Pelzl J e Miranda L C M "Phase Resolved Photoacoustic Microscopy: Application to Ferromagnetic Resonancy" J. Appl. Phys. 55 3460 (1984).
- [38]Helander P, Ludstrom I, McQueen D "Photoacoustic study of layered samples" J. Appl. Phys, 52 1146 (1981).
- [39]Mansanares A M, Bento A C, Vargas H, Leite N F, Miranda L C M "Photoacoustic Measurements of the Thermal Properties of Two-Layer System" *Phys. Rev.* B 42 4477 (1990).

Capítulo II

Métodos de Análise

II.1 – Célula Fotoacústica Aberta

Uma nova maneira de detecção do sinal fotoacústico foi introduzida por Silva et al [1] e Perondi e Miranda [2]. Trata-se de uma célula fotoacústica denominada "célula aberta", onde se utiliza a câmara frontal de um microfone de eletreto comercial como câmara fotoacústica convencional. A célula aberta é mostrada em corte na Figura II.1. O material absorvedor de radiação é montado diretamente sobre um microfone comercial de eletreto, de modo que a própria amostra fecha a câmara do microfone (Figura II.1 (a)).



Figura II.1:Célula Fotoacústica Aberta: (a) Seção reta esquemática, a câmara frontal do microfone de eletreto é usada como câmara fotoacústica. (b) Seção reta ampliada, as dimensões horizontais são muito maiores do que as verticais.

O arranjo usa a câmara de ar frontal interna do microfone, adjacente ao diafragma metalizado, como uma célula fotoacústica convencional. Quando a luz modulada incide sobre a amostra, a flutuação periódica da temperatura faz variar a pressão na câmara de ar e esta variação de pressão é detectada pelo microfone. Sua vantagem sobre a célula fotoacústica convencional é seu baixo custo, robustez, simplicidade de mecanismos, além de uma câmara de ar mínima para transmitir o sinal fotoacústico. Como desvantagem, pode-se citar a dificuldade de realizar estudos espectroscópicos em materiais semitransparentes e também a sua resposta em baixa freqüência, que nem sempre é linear.

II.1.1 – Voltagem induzida

A célula aberta é composta basicamente de um microfone de eletreto como mostrado na Figura II.1 (a). A membrana de eletreto possui uma densidade de carga σ_0 por cm², constante dielétrica ε espessura l_m, e está separada da placa de metal por uma camada de ar de espessura s₁, conforme mostrado na Figura II.1 (b). Quando uma onda sonora encontra a membrana de eletreto, esta vibrará e conseqüentemente a espessura s₁ mudará, provocando mudança nos campos elétricos, induzindo cargas elétricas nas placas do capacitor e gerando uma voltagem V sobre o resistor R.

O deslocamento do diafragma devido à onda sonora pode ser representado em s₁ como:

$$s_1 = l_b + \eta e^{j\omega t} \tag{II.1}$$

em que $\eta e^{j\omega t}$ é o deslocamento provocado pela variação de pressão $\delta P e^{j\omega t}$ e l_b é a espessura da camada de ar adjacente ao bloco metálico. Aplicando o teorema de Gauss nas interfaces ar-eletreto e ar-placa metálica, obtém-se:

$$\varepsilon E - \varepsilon_0 E_0 = \sigma_0 \tag{II.2}$$

$$\varepsilon_0 E_0 = \sigma_i \tag{II.3}$$

em que ε , ε_0 são constantes dielétricas do eletreto e do ar respectivamente e $\sigma_i \sigma_0$ são as densidades de carga induzida e do eletreto, sendo que a induzida está relacionada com V por:

$$V = RA\frac{d\sigma_i}{dt} = RA\varepsilon_0 \frac{dE_0}{dt}$$
(II.4)

em que A é a área da placa de metal.

Aplicando a lei de Ohm ao circuito

$$E_0 = \frac{-\varepsilon V + l_m \sigma_0}{l_m + s_1 \varepsilon} \tag{II.5}$$

Diferenciando a Eq. (II.5) com relação ao tempo, e usando a Eq. (II.4) para eliminar dE_0/dt , se obtém:

$$RC\frac{dV}{dt} + \left[1 - \frac{RC\varepsilon}{l_m\varepsilon_0 + s_1\varepsilon}\frac{ds_1}{dt}\right]V = RC\frac{l_m\sigma_0}{l_m\varepsilon_0 + s_1\varepsilon}\frac{ds_1}{dt}$$
(II.6)

em que $C = \frac{A\varepsilon\varepsilon_0}{l_m\varepsilon_0 + s_1\varepsilon}$ é a capacitância do microfone. Resolvendo a Eq. (II.6) com s₁

dado por II.1 tem-se para $\eta \ll l_b$:

$$V = \frac{l_m \sigma_0}{l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0} \frac{j \omega RC}{1 + j \omega RC} \eta e^{j \omega t}$$
(II.7)

Resolvendo a equação de movimento para uma membrana circular [3] obtém-se o deslocamento do diafragma. Se a velocidade das ondas na membrana é considerada menor que a velocidade do som no ar, então a compressão e expansão da camada de ar são aproximadamente a mesma em toda a extensão da membrana e dependerá do deslocamento médio desta, que é dado por:

$$\overline{\eta} = \frac{l_b}{\gamma P_0} \delta P \tag{II.8}$$

em que P_0 é a pressão ambiente e γ é a razão dos calores específicos c_p/c_v do ar. Com isso, a voltagem de saída do microfone [Eq. (II.7)] fica:

$$V = \frac{l_b l_m \sigma_0}{l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0} \frac{j \omega RC}{1 + j \omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{j \omega t}$$
(II.9)

em que $\omega = 2\pi f$ é a freqüência angular da modulação. Simplificando

$$V = V_0 \chi \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{j\omega t}$$

em que $V_0 = \frac{l_b l_m \sigma_0}{l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0}$ é a voltagem dependente dos constituintes do microfone e

 $\chi = \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC}$, sendo que seu complexo conjugado
$$\widetilde{\boldsymbol{\chi}} = \left| \boldsymbol{\chi}^* \boldsymbol{\chi} \right|^{1/2} = \frac{\boldsymbol{\omega} \boldsymbol{\tau}_E}{\left[1 + \left(\boldsymbol{\omega} \boldsymbol{\tau}_E \right)^2 \right]^{1/2}}$$

(II.10)

é a função resposta do microfone, com τ_E =RC.

II.1.2 – Técnica de dependência do sinal traseiro

O mesmo modelo teórico descrito por Rosencwaig-Gersho [4] é usado para esta célula, onde as flutuações periódicas de pressão na câmara de gás são determinadas resolvendo as equações de difusão térmica acopladas.

Na configuração traseira incide-se luz na amostra, portanto o sistema de detecção encontra-se posterior ao material, conforme geometria da Figura I.6. Quando a absorção ocorre na superfície da amostra, assumindo que o material seja opaco à radiação incidente e que não haja fluxo de calor para o ambiente, a Eq. (I.8) (difusão térmica), se transforma em

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \pi/2)}}{\sinh(\sigma_s l)}$$
(II.11)

onde a simbologia é a mesma do Capítulo I.

Para a amostra termicamente fina, $\sigma_s <<1$, a Eq. (II.11) se reduz a

$$\delta P \approx \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} l_g l T_0 k_s} \frac{e^{j(\omega t - 3\pi/4)}}{f^{3/2}}$$
(II.12)

ou seja, a amplitude do sinal fotoacústico decresce com f^{-1.5} quando se aumenta a freqüência de modulação. Por outro lado, se a amostra é termicamente grossa, $\sigma_s l >> 1$, temos:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s} \frac{exp \left| -l \left(\frac{\pi f}{\alpha_s} \right)^{1/2} \right| e^{j(\omega t - \pi/2 - la_s)}}{f}$$
(II.13)

A Eq. (II.13) mostra que, para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do

sinal fotoacústico decresce exponencialmente com
$$\sqrt{f}$$
 como $\left[\frac{exp(-b\sqrt{f})}{f}\right]$ em que:

$$b = \sqrt{\frac{\pi l^2}{\alpha_s}}$$
(II.14)

Neste caso, a difusividade térmica α_s , pode ser obtida do ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente "b", na expressão:

$$S = \frac{A}{f} exp(-b\sqrt{f})$$
(II.15)

A difusividade térmica mede essencialmente o tempo de termalização dentro da amostra. Na Tabela II.1 encontra-se a difusividade térmica de alguns materiais.

Material	Referência	α (cm^2/s)
Teflon PTFE	[5]	0,00082
Polipropileno PP	[6]	0,0008
Polietileno baixa densidade PEBD	[6]	0,0016
Polietileno alta densidade PEAD	[6]	0,0022
Politereftalato de etileno PET	[6]	0,0009
n-hexano	[7]	0,0732
Policloreto de vinila PVC	[6]	0,0008
Acetato de celulose	[6]	0,0009
Prolipropeleno PP	[6]	0,0008
Polimetilmetacrilato PMMA	[8]	0,0006
Polivinil ácool PVA	[9]	0,00083

Tabela II.1 – Difusividade térmica de alguns materiais.

II.2 – Método de Separação de Espectros na Fase

Em amostras compostas por camadas com absorções distintas ou constituídas de materiais com propriedades ópticas diferentes há um intervalo de tempo entre os dois sinais de cada contribuição devido a diferença nos correspondentes tempos de difusão térmica, produzindo uma diferença de fase $\Delta \phi$ entre os mesmos. Portanto, se houver centros absorvedores diferentes ou duas camadas superpostas, existe uma fase θ_B na

qual o sinal da camada inferior é detectado, e que corresponde à média ponderada das fases de todos os pontos da camada inferior que contribuem para o sinal fotoacústico.

O Método Fotoacústico de Separação de Espectros na Fase (PRPA) analisa o perfil de profundidade de amostras (seção I.4.1) com dois centros absorvedores ou com duas camadas, ou seja, separa os espectros de absorção de diferentes camadas, através da análise de qual é a fase dos sinais S_A e S_B de cada camada (centros ou camadas A e B, por exemplo) [10,11].

A intensidade (S_f) e a fase (ϕ) fotoacústicas são medidas através de dois sinais em quadratura S_0 e S_{90} , que por convenção estão nas fases 0^0 e 90^0 . É conveniente representar o sinal fotoacústico por meio de um fasor, conforme Figura II.2 (a):

$$\widetilde{S} = S_f e^{i\phi_f} \tag{II.16}$$

e podemos escrever:

$$S_{f}^{2} = S_{0}^{2} + S_{90}^{2}$$
(II.17)

$$\phi = tg^{-1} \frac{S_{90}}{S_0} \tag{II.18}$$

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

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

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

$$S_{\theta} = S_0 \cos \theta + S_{90} \sin \theta \tag{II.19}$$



Figura II.2: (a) Vetor do sinal fotoacústico (b) Composição do espectro em várias fases.

Quando a camada A é minimizada no ângulo ϕ' , ou seja, maximizada em $\theta_A = \phi' \pm 90^\circ$, o espectro da camada B é isolado a ϕ' . Naturalmente outras camadas, B, por exemplo, serão encontradas em $\theta_B = \phi'' \pm 90^\circ$ e o espectro da camada A será isolado em ϕ'' [Figura II.2 (b)].

A determinação de θ_A e θ_B , para picos de absorção A e B localizados em comprimentos de onda distintos, pode ser feita isolando-se o espectro, através da projeção em um diagrama fasorial. Para o caso em que os picos de absorção são superpostos, torna-se necessária uma correlação entre o espectro projetado e um espectro obtido com o centro ou camada isolado [12].

O método de separação de espectros na fase permite encontrar as fases dos sinais de cada contribuição e, portanto a diferença de fase Ψ entre os dois sinais. Determina qual é o aspecto dos espectros de duas camadas superpostas e em qual fase relativa seus sinais se encontram, sem variar a freqüência de modulação. Para que este método possa ser aplicado é necessário que a fase do sinal de cada contribuição não varie significativamente, com o comprimento de onda da luz incidente.

A precisão instrumental para a medida experimental da fase de um componente espectral é menor até que 1[°]. Por outro lado é usualmente assumido que para o espectro fotoacústico gerado por duas camadas adjacentes ou dois centros absorvedores com centros de picos muito próximos, o atraso da fase medida deve ser maior que da instrumentação. Portanto o limite aqui assumido para a diferença de fase será de $\Delta \phi > 5^{°}$.

Referências

- da Silva M D, Bandeira I N, Miranda L C M "Open-Cell Photoacoustic Radiation Detector" J. Phys. E: Sci. Instrum. 20 1476 (1987).
- [2] Perondi L F, Miranda L C M "Minimal-Volume Photoacoustic Cell Measurement of Thermal Difusivity: Effect of the Thermoelastic Sample Bending" J. Appl. Phys. 62 2955 (1987).
- [3] Morse P M "Vibrations and Sound" McGraw-Hill, New York (1948).
- [4] Rosencwaig A and Gersho A "Theory of the Photoacoustic Effect with Solids" J. Appl. Phys. 47 64 (1976).
- [5] Rosencwaig A "Photoacoustic and Photoacoustics Spectroscopy" Wiley, New York (1980).
- [6] Grzegorczyk D, Feineman G "Handbook of Plastics in Electronics" Reston Publ., Reston, V A (1974).
- [7] Yaues C L "Handbook of Transport Properties Data: Viscosity, Thermal Conductivity and Diffusion Coefficients" Gulf Publishing, Houston (1995).
- [8] Kobayashi H, Yoshida K, Kubo M, Tsukada T, Hazawa M, Sato M "Measurement of Thermal Diffusivity of Nonlinear Optical Polymer Thin Films using Photoacoustic Method" *Journal of Chemical Engineering of Japan* 33 918 (2000).
- [9] Yunus W M M, Sheng C K, Yunus W M Z W "Study on Photobleaching of Methylene blue doped in PMMA, PVA and Gelatin using Photoacoustic Technique" *Journal of Non Linear Optical Physics & Materials* 12 91 (2003).
- [10]César C L, Vargas H., Pelzl J e Miranda L C M "Phase Resolved Photoacoustic Microscopy: Application to Ferromagnetic Resonancy" J. Appl. Phys. 55 3460 (1984).
- [11]Pessoa Jr O "Aplicações de medidas de fase do efeito fotoacústico" dissertação de Mestrado apresentada no IFGW-UNICAMP (1985).
- [12]Lima G A R, Baesso M L, Arguello Z, Silva E C, Vargas H e Miranda L C M "Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy Application to Metallic-Ion-Doped-Glasses" *Phys. Rev. B* 36 9812 (1987).

Capítulo III

Aspectos Experimentais

III.1 – Espectrômetro Fotoacústico

A Figura III.1 mostra o diagrama da montagem experimental utilizada para a realização das medidas dos espectros de absorção óptica.



Figura III.1: Espectrômetro fotoacústico.

Uma lâmpada de 1000 Watts de arco de alta pressão Xenônio da Oriel Corporation modelo 68820 foi utilizada como fonte de radiação. A luz emitida passa por um modulador "chopper" modelo SR 540 da Stanford Research Systems, que por sua vez gera o sinal de referência da freqüência de modulação. Esta freqüência de modulação é de 4 Hz a 3,7 kHz dependendo da pá giratória estável utilizada. Este sinal é fornecido ao canal de referência do pré-amplificador. A luz modulada é então difratada, em um comprimento de onda selecionado por um monocromador de varredura modelo 77250 da Oriel Instruments que possui uma grade modelo Oriel 77296 para o visível, 77299 para o infravermelho próximo (NIR) e 77300 para o infravermelho médio (MIR), permitindo varrer uma região de 180 a 800 nm (55555-12500 cm⁻¹), de 800 a 1600 nm (12500-6250 cm⁻¹) e de 1600 a 3200 nm (6250-3125 cm⁻¹) respectivamente. A luz passa, então, por uma fenda de 3 mm de espessura chegando até a amostra, dentro da câmara fotoacústica. Com essa fenda a resolução da banda passante do monocromador foi de 40 nm para a grade 77299 e de 80 nm para a grade 77300.

O aparecimento das ordens superiores de difração é eliminado usando filtros de banda que cortam os picos de segunda ordem. O feixe de luz é colimado por meio de duas lentes de quartzo f₁=100 mm e f₂=150 mm, sendo direcionado a passar por uma janela de quartzo, presente na célula fotoacústica, atingindo a amostra na câmara. Acoplado a célula fotoacústica há um microfone da Brüel e Kjaer (BK), modelo BK 4166 que é capaz de gerar 50 mV/Pa e tem polarização de 200 V através de préamplificador modelo 5935 e ganho de 0 a 50 dB também da Brüel e Kjaer. Sua alta sensibilidade permite uma detecção confiável desde 3 Hz até 2 kHz. O microfone está conectado ao pré-amplificador Lock in modelo 5110 da EG & G Instruments que é utilizado para detecção da intensidade e fase do sinal fotoacústico. Sua sensibilidade varia de 100 nV a 1 V para um intervalo de freqüência de 0,5 Hz a 105 kHz e de tempo de 1 ms a 300 s. A fase do sinal fotoacústico se refere à diferença de fase entre o sinal proveniente do microfone e o sinal de referência, proveniente do modulador. Se tudo ocorresse instantaneamente (excitação, desexcitação, detecção e a propagação das respectivas ondas nos respectivos meios) a fase do sinal fotoacústico seria zero, mas como isto não é real, sempre há algum atraso na fase do sinal fotoacústico durante tal processo. A fase do sinal fotoacústico nunca é a mesma, mas a diferença de fase depende estritamente de propriedades ópticas e térmicas da amostra, de modo que o resultado da medida é reprodutivo.

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



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

Através de um microcomputador, que controla toda instrumentação, os espectros de interesse, como os da Figura III.2, são obtidos automaticamente.

III.2 – Difusividade Térmica em Fotoacústica

O arranjo experimental torna-se mais simples quando não se está interessado na dependência do sinal fotoacústico com o comprimento de onda. A Figura III.3 mostra o esquema para a montagem das medidas de difusividade térmica usando o método de célula fotoacústica aberta (OPC) Figura III.3(a) ou a técnica do sinal traseiro Figura III.3(b).



Figura III.3: Montagem para as medidas da difusividade térmica: (a) Método de célula Fotoacústica aberta (b) Técnica do sinal traseiro.

Para o experimento de OPC, foi utilizado um laser de HeCd (442 nm) de 60 mW de potência da Omnichrome, modelo 4074 - S - B03. A amostra é colocada diretamente sobre a câmara de ar frontal de um microfone celular de eletreto (da Motorola polarizado em 6 V), fechando ela própria esta câmara. O aparato amostra e microfone são posicionados em frente à radiação, iluminando a amostra.

Na técnica da dependência do sinal traseiro a fonte de luz foi específica para cada amostra. Consistiu ou de um laser de HeCd descrito acima ou de uma lâmpada de filamento de tungstênio, colocada em uma caixa metálica que possui um orifício para a saída do feixe luminoso e uma ventoinha para refrigeração. A lâmpada é alimentada por uma fonte de tensão estabilizada (Hewlett Packard modelo 6653A 0-35 V/0-15 A) e a radiação é focalizada na amostra através de duas lentes de quartzo de foco de 420 e de 50 mm.

A célula fotoacústica usada nessa técnica é mostrada na Figura III.4. A coluna de gás é bem estreita e tem a forma cilíndrica. Esta coluna de gás é fechada de um lado por uma janela de quartzo, e do outro lado pela própria amostra. Desta câmara fechada saem dois dutos; um que liga esta à câmara do microfone, e outro que liga a um parafuso removível, a fim de evitar uma sobre pressão no condensador do microfone, quando se coloca a amostra na célula. O microfone usado nesta técnica é um Sennheiser polarizado com 9 V. Com esta célula fotoacústica pode-se fazer incidência traseira (iluminando a amostra, portanto o sistema de detecção encontra-se posterior a amostra) e dianteira (iluminando a amostra através da janela de vedação, portanto o sistema de detecção encontra-se anterior a amostra).



Figura III.4: Célula Fotoacústica para incidência traseira e dianteira.

Em ambos os arranjos a radiação gerada pela fonte de luz passa por um modulador (chopper) modelo SR540 da Stanford Research Systems que possui uma pá giratória estável. Este possui uma célula fotoelétrica que fornece ao amplificador o sinal de referência da modulação. O sinal do microfone é então analisado pelo amplificador "Lock in", modelo SR830 DSP da Stanford Research Systems, com sensibilidade de 2 nV a 1 V para um intervalo de freqüência de 1 mHz a 102 kHz e de tempo de 10 µs a 30 ks. Após uma varredura de freqüência, os dados são analisados no computador.

III.3 – Características Gerais com Respeito às Amostras

Devido ao fato da técnica fotoacústica ser não destrutiva a caracterização total da amostra depende apenas das técnicas disponíveis. Pequenos discos da ordem de milímetros são suficientes para as medidas. No caso de amostra em pó usa-se também uma pequena quantidade.

Para as medidas de espectroscopia fotoacústica as amostras foram cortadas na forma de discos com diâmetro de 5 mm, adequado para a célula fotoacústica, sendo a espessura variante para cada amostra. Todo o cuidado foi tomado para que a radiação não incidisse no alumínio da célula, como mostra a Figura III.5.



Figura III.5: Célula Fotoacústica.

Para a realização das medidas de difusividade térmica em fotoacústica as amostras foram cortadas em forma de discos com diâmetro de 8,6 mm com exceção da unha humana que será discutida no Capítulo VII.

Foi visto na seção I.4.1 que podemos passar de um regime termicamente fino para grosso aumentando a freqüência e vice versa. O limite dessa versatilidade é dado pelos limites do modulador, microfone e "lock-in". No caso da opacidade da amostra, a dependência do coeficiente de absorção, β , com o comprimento de onda, λ , pode fazer com que uma amostra seja opticamente transparente numa região de λ e opaca em outra. Entretanto, como é usada luz basicamente no visível as amostras ficam fixas quanto a esta dependência. Uma outra forma de mudar a condição de opacidade seria variando a espessura, o que não é muito versátil, já que há limitação da espessura da amostra para as medidas de incidência traseira e célula aberta.

Para garantir a opacidade de amostras transparentes e sua absorção superficial é colado em cada amostra um disco de alumínio com 5 mm de diâmetro e 12 μ m de espessura, para garantir a absorção superficial. Para aderir o alumínio na amostra e garantir o bom contato térmico foi usado uma fina camada de óleo especial para microscópio (Figura III.6). Alumínio e óleo não interferem no sinal fotoacústico, pois ambos são termicamente finos até algum kHz de freqüência de modulação, fazendo com que o calor seja instantaneamente transmitido para a superfície da amostra.



Figura III.6: Detalhes da células fotoacústicas: (a) Célula Fotoacústica Aberta (b) Célula Fotoacústica para dois feixes.

Capítulo IV

Análise de Defeitos Residuais em Papel Comercial

IV.1 – Introdução

Uma aplicação simples da Espectroscopia Fotoacústica é a confirmação da identidade de uma substância através da comparação do espectro medido com um espectro de referência.

Através da PAS podem-se resolver questões como as que a indústria Klabin [1] de papel vinha enfrentando em 2003. A ind. Klabin é a maior produtora brasileira de kraftliner e papel cartão, contando hoje com cinco fábricas. Para atingir o atual nível de excelência, alia equipamentos de ponta às matérias-primas de qualidade, o que confere aos seus produtos padrão internacional. Uma das suas fábricas é localizada no Paraná e atualmente têm capacidade de produção de mais de 610 mil/tonelada/ano de papel, 100 % destinado ao mercado de embalagens. Com 35% de sua produção voltada para o mercado externo a ind. Klabin é a maior exportadora de papéis de embalagens do País [1]. O seu papel cartão é destinado à fabricação de embalagens de líquidos como os da Figura IV.1 utilizados em uma extensa gama de produtos, entre os quais se destacam leites b e c "longa vida", cremes de leite, iogurtes, leites modificados, maioneses, extratos e polpas de tomate, sucos de frutas e vinhos. Outro tipo de aplicação é embalagem semi-rígida, onde é exigida boa qualidade de impressão, aliada à segurança e resistência. Há também produção de sacos e envelopes e produtos descartáveis como papel higiênico (Neve, Camélia e Nice); papel toalha (Chiffon e Goumert); lenços de papel (Klin e Kleenex); guardanapos.



Figura IV.1: Embalagens feitas com o papel cartão produzido pela ind. Klabin de papel.

Devido as suas aplicações o papel cartão deve ser produzido sem deformações e com boas qualidades superficiais. Portanto os materiais de partida devem ser altamente confiáveis e não conter impurezas.

A ind. Klabin utiliza cola para a fabricação de papel a fim de conferir ao mesmo, resistência à penetração de ácido láctico e peróxido. Anteriormente a cola era importada, que será denominada Cola 2 - Importada, passando a ser usada uma cola nacional denominada Cola 1-Nacional. Com a troca da cola os papéis cartão eram produzidos com manchas (preta, amarelada) e começaram a surgirem resíduos escuros oriundos da calandragem do papel. A base provável deste resíduo desconhecido pode ser papel, breu e polímero.

A composição provável da cola é breu que são ácidos resínicos, amido para dar estabilidade, água, dímero de aquil-ceteno (AKD) e um polímero (promoter) desconhecido por ser segredo da indústria da cola. Algumas colas utilizam polímero acetato de vinila (PVA) em sua formulação, um monômero de acetato de vinila (MVA) derivado de eteno. Por sua vez, o PVA pode ser transformado em cloro acetato de vinila polímero. Esta rota é a origem de fibras têxteis, adesivos, vernizes, tratamento de papel, etc. No entanto não é necessário o completo conhecimento da composição da cola para estabelecer uma comparação entre as duas colas e analisar a origem dos resíduos via PAS.

IV.2 – Análise espectroscópica

Foi utilizada a Espectroscopia Fotoacústica em três regiões espectrais: no Visível (200-800 nm), no Infravermelho Próximo (800-1600 nm) e Médio (1600-2600 nm). A análise foi feita de acordo com a descrição experimental da seção III.1 (Figura III.1) com 20 Hz de freqüência de modulação e a 900 W de potência.

Os principais resultados desta análise encontram-se na Figura IV.2. Na faixa do Visível, curvas inferiores [Figura IV.2 (a)], podem se observar uma tênue diferença entre as duas colas. Na faixa espectral 1600-2600 nm, curvas superiores [Figura IV.2 (c)] as duas colas não mostraram qualquer diferença significativa, pois as bandas de absorção perto de 1950 nm (água livre) e em 2300 nm (água estrutural) [2,3] são peculiares da presença intrínseca das amostras de cola, pois a cura foi feita em 24 horas e sob exposição ao ar. No entanto, quando é observada a região de 800-1600 nm, curva do meio [Figura IV.2 (b)], aparentemente existe uma diferença entre as duas qualidades de colas. Pode-se ver pela evolução do espectro que a partir de 900 nm, a curva da Cola 1-Nacional está mais elevada do que a Cola 2-Importada. A duas evoluem separadas até se sobreporem perto de 1400 nm. Nesta região, entre 1400 a 1600 nm, é comum a presença de alguns overtone da água [2,3], o que é compatível com a característica da base das duas colas.



Figura IV.2: Análise espectroscópica das colas após cura em ar, como fornecidas (a) Visível (b) Infravermelho Próximo (c) Infravermelho Médio.

Para diferenciar as bandas de absorção na faixa do visível, foi feito ajuste gaussiano conforme a Figura IV.3. Nestas curvas, uma banda de absorção é vista para a Cola 2 (Importada) em torno de 320 nm, conforme Figura IV.3 (a) e outra em torno de 360 nm para a Cola 1 (Nacional), Figura IV.3 (b).



Figura IV.3: Ajuste Gaussiano (a) Cola Importada (b) Cola Nacional.

O resíduo desconhecido foi macerado e analisado pelo mesmo procedimento da seção III.1. Como a característica escura do resíduo não permitia uma análise "in natura", o mesmo foi diluído em sílica branca que não apresenta absorção óptica na faixa espectral utilizada. Os resultados são apresentados na Figura IV.4. A curva inferior [Figura IV.4 (a)], faixa Visível, mostra essencialmente uma banda larga entre 300 nm e 500 nm, o que comparativamente à Figura IV.3 (b) pode ser atribuída à banda de 360 nm da Cola 1-Nacional. Na curva superior [Figura IV.4 (c)] região 1600-2600 nm, há novamente uma característica de água estrutural (umidade), como observado nas duas colas. Na região de 800-1600 nm [Figura IV.4 (b)], a principal característica deste resíduo pode ser notada, que é a forte semelhança com a Cola 1-Nacional [ver curva central da Figura IV.2 (b)]. Com isso, pode-se concluir que o resíduo, pelo menos em parte, é oriundo da cola utilizada ou a contém.



Figura IV.4: Analise espectroscópica do resíduo após diluição em sílica branca (a) Visível (b) Infravermelho Próximo (b) Infravermelho Médio.

As manchas presentes no papel cartão também foram analisadas no visível (200-800 nm) e estão apresentadas na Figura IV.5.



Figura IV.5: Espectro Fotoacústico Visível para (a) manchas em papel cartão e (b) papel puro.(c) esquema para manchas presentes no papel cartão.

O papel cartão branco apresentava manchas que estão esquematizadas na Figura IV.5 (c). A iluminação da amostra foi feita somente na parte manchada do papel conforme ilustrado na Figura IV.5 (c). Através de comparação das curvas referentes ao papel manchado Figura IV.5 (a) com a curva para o papel puro (branco – s/ mancha) Figura IV.5 (b) percebe-se que o papel manchado apresenta banda de absorção mais larga em 360 nm característico do resíduo e da Cola 1-Nacional.

Finalmente, como conseqüência deste estudo, a indústria Klabin de Papel retomou a importação da cola que não deixa resíduo, ou seja, a Cola Importada.

IV.3 – Varredura de Freqüência

Papel industrial composto por três camadas, utilizados na fabricação de embalagens, foi analisado detalhadamente através de varredura de freqüência. O papel em camadas é composto por uma camada marrom de aproximadamente 189 μ m de espessura, outra marrom clara de 174 μ m e outra branca com 120 μ m, como apresentado na Figura IV.6.



Figura IV.6: Papel industrial em 3 camadas.

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

Foi feita uma varredura de freqüência, de 6-300 Hz utilizando como fonte de luz um laser de HeNe, iluminando a parte branca do papel em camadas e o mesmo procedimento experimental da seção III.2 [Figura III.3 (a)] com a célula fotoacústica fechada.

A Figura IV.7 mostra o gráfico do sinal fotoacústico em função da freqüência de modulação. Já foi discutido na seção I.4.1 que com o aumento da freqüência é selecionado o sinal de camadas mais superficiais. Portanto é possível observar a "passagem" de uma camada a outra da amostra através das alterações das dependências do sinal PA com a freqüência de modulação.



Figura IV.7: Log-Log do Sinal fotoacústico x freqüência de modulação para (a) papel branco sem camada (b) papel em 3 camadas e (c) papel em 2 camadas.

Para a amostra em três camadas Figura IV.7 (b) é observado três inclinações diferentes. Até 11 Hz a amplitude do sinal S_f ficou proporcional a $\omega^{-0.93}$, entre 11 e 42 Hz S_f~ $\omega^{-0.69}$ e a partir de 42 Hz S_f~ $\omega^{-1.05}$. A amostra em duas camadas (camada marrom escura retirada) mostrou conforme a Figura IV.7 (c) uma quebra em 14 Hz e consequentemente duas dependências do sinal PA S_f~ $\omega^{-1.40}$ (até 14 Hz) e S_f~ $\omega^{-1.06}$. A curva da Figura IV.7 (a) mostra o resultado para o papel branco (1 camada). Para comprovação dos resultados observados foram repetidas as medidas e também foi medido carvão nas mesmas condições para determinar o comportamento do microfone em baixas freqüências. Nestes resultados a amplitude do sinal ficou proporcional a $\omega^{-1.40}$ (até 11 Hz), $\omega^{-0.78}$ (entre 11 e 42 Hz) e $\omega^{-1.02}$ (a partir de 42 Hz) para a amostra em três camadas, $\omega^{-1.51}$ (até 14 Hz) e $\omega^{-1.02}$ para duas camadas e ainda $\omega^{-0.21}$ e $\omega^{-1.03}$ para o papel em branco. A tendência da curva para o carvão mostrou-se semelhante a da amostra com uma camada com uma inclinação leve até 10 Hz (S_f~ $\omega^{-0.5}$) e a partir de 10 Hz S_f~ $\omega^{-1.2}$.

Uma das finalidades desta última seção era a obtenção da espessura das diversas camadas do papel, ela deixa a perspectiva de uma dissertação, em que a difusividade térmica possa ser medida. Embora estas tentativas tenham sido feitas, os métodos já estabelecidos não permitiram sucesso devido às características de porosidade inerente do papel.

Referências

- [1] <u>http://www.klabin.com.br</u>
- [2] Ganzarolli M O, Pessoa O Jr, Vargas H e Galembeck F "Low-Density Polyethylene Depht Profile Analysis by Photoacoustic Spectroscopy" J. Appl. Polym. Sci. 35 1791 (1988).
- [3] Dias D T, Medina A N, Baesso M L, Bento A C, Porto M F, Rubira A F 2002 J. Phys. D:Appl. Phys. 35 3240.

Capítulo V

Aplicação de Métodos Estatísticos em Reticulação usando Resposta Fotoacústica

V.1 – Introdução

Os materiais poliméricos são largamente usados em inúmeras aplicações industriais. Polietileno (PE) tem boa consistência sem ser duro e é muito usado como isolante elétrico (Figura V.1), por juntar boas qualidades mecânicas e uma baixa perda dielétrica, mesmo para freqüências elevadas e uma grande rigidez dielétrica.



Figura V.1: Isolamento de polietileno reticulado.

O polietileno é resultado da polimerização de um composto orgânico, o etileno (C_2H_4) [1], e sua superfície é rica em grupos – CH_3 e = CH_2 , ou seja , rica em cadeias altamente ramificadas. Existem dois grupos principais de plásticos à base de PE, os de baixa densidade (PEBD) e os de alta densidade (PEAD). O PEBD tem uma estrutura ramificada, enquanto que o PEAD tem essencialmente uma estrutura em cadeia linear. A estrutura ramificada faz baixar a resistência mecânica do polietileno de baixa densidade porque reduz as forças de ligação inter-moleculares. No PEAD as cadeias podem empilhar-se de maneira mais compacta, o que aumenta a cristalinidade e a resistência mecânica.

A partir do PEBD é possível obter o polietileno reticulado [2] de forma que as moléculas ordenadas linearmente se reorganizem de forma tridimensional melhorando as características do material, tais como força de impacto, desempenho térmico e resistência a tensões de ruptura, mantendo a flexibilidade [3].

V.2 – Reações de condensação dos polímeros reticulados

O polietileno reticulado, obtido pela tecnologia Sioplas [4], é muito utilizado no revestimento de fios e cabos de baixa tensão (BT), que requer uma boa condução de calor, evitando o excessivo acúmulo de temperatura que pode danificar o sistema ao qual ele protege e uma baixa condutividade elétrica, prevenindo o fluxo de corrente elétrica entre condutores carregados com cargas opostas, exceto aquele especificado para satisfazer a operação do sistema ou equipamento em questão. Porém o uso do PE-Sioplas e do copolímero de polietileno e viniltrimetoxisilano (EVS), como isolamento de cabos de média tensão (MT), torna-se um grande desafio, devido à redução da rigidez dielétrica dos cabos MT, ocasionada por separações de fases cristalinas durante o seu processo de fabricação e/ou condições de uso.

O copolímero EVS (código Cop) e o polietileno enxertado (código PE_g) são materiais reticuláveis por via úmida, e os dois processos (copolimerização e enxertia) fornecem polímeros com algumas diferenças estruturais. O processo via peróxido, polietileno enxertado, requer controle rígido de temperatura e é uma operação que tem um investimento alto. Por outro lado, o sistema de reticulação com o copolímero tem um baixo custo e processamento praticamente sem restrição.

Os processos via copolímero e polímero enxertado (via peróxido) produzem materiais diferentes, onde o segundo apresenta um CH_2 a mais na ramificação [5,6]. No sistema de enxerto via peróxido, o mesmo passa por uma dissociação térmica para formar radicais livres que, como conseqüência, remove átomos de hidrogênio, deixando pontos ativos na cadeia polimérica. Pontos ativos em cadeias adjacentes se combinam para formar as reticulações. No caso da reticulação com silanos, um dos grupos silanoxi do viniltrimetoxisilano é o primeiro hidrolisado na presença de água e

subseqüentemente na presença do catalisador, passa por um processo de condensação com o radical hidroxil em uma cadeia lateral, o que resulta em uma ramificação mais "longa" e por isso, mais móvel, envolvendo as reações [7] apresentadas na Figura V.2(a).

(a) PE enxertado(b) copolímero EVS $(CH_2)_n CH(CH_2)_2 Si(OCH_3)_3 + 3H_2 O$ $(CH_2)_n CHSi(OCH_3)_3 + 3H_2 O$ $(CH_2)_n CH(CH_2)_2 Si(OH)_3 + 3CH_3 OH$ $(CH_2)_n CHSi(OH)_3 + 3CH_3 OH$ $(CH_2)_n CH(CH_2)_2 Si(OH)_3 + 3CH_3 OH$ $(CH_2)_n CHSi(OH)_3 + 3CH_3 OH$ $(CH_2)_n CHSi(OH)_3 + 3CH_3 OH$ $(CH_2)_n CHSi(OH)_3 + 3CH_3 OH$

(CH₂)_nCHSi(OH)₂-O-Si(OH)₂CH(CH₂)_n

 $(CH_2)_nCH(CH_2)_2Si(OH)_2-O-Si(OH)_2(CH_2)_2CH(CH_2)_n$

Figura V.2: Mecanismo de reação de condensação de grupos silanos: (a) polietileno enxertado (b) copolímero EVS.

No sistema via copolímero, tem-se o vinil silano ligado à cadeia polimérica através do mecanismo de abstração de um hidrogênio, ficando um átomo de C da cadeia principal ligado ao átomo de silício, acarretando uma reticulação menos móvel, que envolve as reações [8] da Figura V.2 (b).

As propriedades do polietileno modificado por enxertia com organosilanos têm sido muito estudadas nos últimos anos. Os estudos desses pesquisadores auxiliam na identificação dos fatores importantes para cinética de reticulação [9-11] e das mudanças morfológicas [3,12,13] desses materiais, ajudando na compreensão do seu comportamento físico e químico.

De acordo com Palmlöf e colaboradores [9] vários fatores podem ser considerados importantes tais como a quantidade de água, temperatura, e concentração de catalisador para a cinética de reticulação. Por outro lado, Sen e colaboradores [10] verificaram que a reticulação do PE reduz sua temperatura de fusão, seu calor de fusão, sua cristalinidade, a espessura dos cristais e pode provocar a separação das fases cristalinas das frações gel e sol, dependendo das condições de cristalização. Muller e colaboradores [11] propuseram uma técnica denominada "*Sucessive self-nucleation/annealing*" (*SSA*) para o fracionamento de polímeros. Este método foi usado para monitorar qualitativamente a distribuição de comonômeros em copolímeros de PE,

sendo postulado o potencial da técnica na caracterização de sistemas homogêneos capazes de sofrerem cristalização.

Wong e colaboradores [3] ao estudarem as reações de enxertia e reticulação em polietileno (PEAD e PEBD) modificados com organosilanos observaram a ocorrência de uma melhor distribuição de lamelas para o PEBD relativamente ao PEAD. Ainda, segundo estes autores a difusão de umidade e a distribuição das moléculas de silano dependem da microestrutura e morfologia do polietileno.

A drástica influência do número, tamanho e tipo de esferulito do polietileno na resistência a ruptura elétrica foi discutido por Hosier e colaboradores [12]. A rigidez dielétrica aumenta se o PE é cristalizado em condições que favoreçam o aumento do tamanho e o número de esferulito. Segundo Grzybowski e colaboradores [13], sobrecargas térmicas em cabos de isolamento de polietileno, durante sobrecargas elétricas, podem causar mudanças na estrutura morfológica do polímero. Como conseqüência há um decréscimo na rigidez dielétrica devida à variação no fator de perda dielétrica.

A PAS pode ser usada para melhor entender como as propriedades de absorção óptica podem ser afetadas pelo processo de reticulação [2]. A nossa intenção é aplicar o Método de Separação Espectral na Fase para separar contribuições de grupos –OH, -CH₂-, -CH₃ e "overtone" Si-OH que estão presentes na reticulação de ambos os polímeros na região de 700 a 2600 nm. Em seguida utilizar a Metodologia de Superfície de Resposta (Apêndice A) para avaliar o ponto ótimo na preparação das amostras para uma maior velocidade de reticulação

V.3 – Planejamento Fatorial

Um dos problemas mais comuns, para quem faz experimentos, é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. Um método de otimização classificado como simultâneo e onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo é o planejamento fatorial.

Sendo muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas [14], o planejamento fatorial é realizado escolhendo-se as variáveis a serem estudadas (fatores) e efetuandose experimentos em diferentes valores (níveis) destes fatores. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados [15,16].

De um modo geral, o planejamento fatorial [17] pode ser representado por \mathbf{b}^{k} , em que "k" é o número de fatores "b" é o número de níveis escolhidos.

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

Esta codificação de variáveis, embora pareça desnecessária, é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo.

V.3.1 – Preparação dos polímeros reticulados

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

Copolímero comercial em "pellet" (200 g) foi extrudado com três diferentes concentrações de catalisador como auxiliar de reticulação e moído em moinho de facas. Em seguida foram prensados na forma de filmes (85-595 µm de espessura) e acondicionados em recipientes adequados e mantidos em freezer (Diagrama V.1).

O PEBD em "pellet" (600 g) foi mantido a 80°C por 12 h, em estufa. Em seguida foi enxertado com 40 ml de viniltrimetoxisilano (VTS) via reação com 2,5 g de peróxido de bensoíla, sob agitação mecânica por 1 h, sendo então extrudado com as mesmas quantidades de catalisador e condições de velocidade, torque e temperatura utilizadas para o copolímero. O material também foi moído e prensado na forma de filmes (90-385 μ m) e acondicionados em freezer (Diagrama V.1).



Digrama V.1: Resumo de preparo das amostras copolímero EVS e polietileno enxertado com VTS.

Os filmes foram então reticulados em reator de vidro, por 8 horas, a diferentes temperaturas, controladas por meio de banho termostatizado, conforme a Figura V.3. Durante o processo, uma mistura de ar e vapor d'água é injetada a vazão constante, para o interior do reator, de modo a manter o meio saturado de umidade.



Figura V.3: Esquema de reticulação das amostras

Na preparação dos filmes foi aplicado um planejamento fatorial, 3², ou seja, duas variáveis: temperatura e concentração de catalisador em três níveis 70, 80 e 90°C para temperatura e 3, 5 e 7% (em massa) para a concentração de catalisador. Resultando em um total de 9 ensaios. Para um melhor entendimento, na Tabela V.1 está demonstrado esse planejamento com as respectivas espessuras para as amostras.

Níve	21	-	0	+
1:Concentração de catalisador (%)		3	5	7
2:Temperatura (⁰ C)		70	80	90
Ensaio	1	2	Espessura PE _g	Espessura Cop
			(µm)	(µm)
1	-	-	125	105
2	-	0	160	85
3	-	+	190	225
4	0	-	165	174
5	0	0	92	190
6	0	+	385	285
7	+	-	195	195
8	+	0	112	190
9	+	+	165	290

Tabela V.1 – Planejamento fatorial 3²

Na Tabela V.2 encontram-se as bases, ou seja, amostras que passaram pelo Diagrama V.1, mas não foram reticuladas.

Tabela V.2 – Bases e suas respectivas espessuras

Nível	-	0	+
1:Concentração de catalisador (%)	3	5	7
Ensaio	1	Espessura PE _g	Espessura Cop
	_	(µm)	(µm)
Base 1	-	205	595
Base 2	0	185	500
Base 3	+	90	190

V.4 – Análise Espectroscópica e Separação de Espectros na Fase

As análises de Espectroscopia Fotoacústica (PAS) foram realizadas usando o procedimento descrito no Capítulo III.1.

Através do método espectroscópico PAS, na região de 1050-2600 nm foi atribuída às bandas de absorção designadas para o polietileno. O espectro fotoacústico total para uma das amostras de PEBD enxertado com VTS, pode ser observado na Figura V.4, onde no eixo horizontal inferior encontra-se em nm e o superior em cm⁻¹. Este foi o espectro típico observado, porém, não foi possível visualizar qualquer pico que pudesse ser diretamente atribuído ao grupo silanol, que é o indicador da reticulação final do polietileno enxertado e do copolímero EVS. A ligação Si-O-Si apresenta pico de absorção em 1300, 1090, 1030 e 800 cm⁻¹. No entanto estas bandas de absorção mostram-se superpostas ou sutilmente diferenciadas.



Figura V.4 – Espectro fotoacústico Infravermelho 800 W, 20 Hz, fenda 3 mm,de 1050-2600 nm ou 9524-3846 cm⁻¹. Amostra Copolímero EVS 5% 80°C.

A caracterização dos oito picos de absorção atribuídos está demonstrada na Tabela V.3, os quais foram identificados previamente [7,8,18]. Em nossa análise, catalogamos os picos mais acentuados [19], conforme mostrado na Figura V.4. Esses picos foram observados em todas as amostras do planejamento utilizado, com algumas diferenças nas intensidades, que variaram de pico a pico e de amostra para amostra. Algumas das bandas de "overtone", mostraram-se mal resolvidas ou sobrepostas, mesmo adotando uma fenda menor que 3 mm, para definir os picos superpostos, não foi possível resolver alguns dos picos de absorção designados para o polietileno, como o caso da banda em 2240 nm característica de grupos -CH₃.

Comprimento de onda		D'	Ligação e	
Unidade (nm)	Unidade (cm ⁻¹)	Picos	[Observação]	
1250	8000	1	2º overtone [característico de grupos –CH ₂ - e CH ₃ -]	
1400	7142	2	OH livre, 1° overtone	
1420	7042	3	Combinação v _{CH} [*] +[grupos –CH ₂ - e CH ₃ -]	
1760	5681	4	1º overtone, [característico de grupos–CH ₂ -]	
1800-1920	5555-5208	5	Combinação, OH livre	
2020	4950	6	Provavelmente uma combinação de [grupos metileno]	
2080-2140	4807-4672	6	Combinação v _{CH} +[grupos metileno terminal O-CH=CH ₂ . Estruturas inorgânicas região v _{CH} combinação banda de álcoois]	
2190-2200	4651-4545	6	Combinação v _{CH} + [característico de (cis) insaturação interna]	
2240	4464	7	Combinação v _{CH} + [característico de grupos –CH ₃]	
2300-2480	4347-4032	7 e 8	Combinação v _{CH} + [característico de grupos–CH ₂ -]	

Tabela V.3 – Bandas de absorção do espectro Infravermelho.

^{*}*Em que:* v_{CH} são as várias combinações possíveis, modos de vibração e rotação.

Os "overtone" superpostos das combinações de grupos -OH, $-CH_2$ - e $-CH_3$, foram localizados e estudados por meio de intensidade [19, 20] e fases [21, 22].

Em todas as amostras do planejamento da Tabela V.1 e as bases (Tabela V.2) foi observada a mesma estrutura de absorção na região do Infravermelho próximo e médio. Para uma análise nas mesmas condições, o sinal fotoacústico foi normalizado com a espessura da amostra l_s. Como os espectros fotoacústicos das amostras não

apresentaram muita diferença no centro das bandas atribuídas ou o surgimento de bandas novas, melhor definidas, foi feita uma análise detalhada da variação dos picos de absorção através de análise gaussiana dos espectros, usando "Fit Multi-peaks Gaussian". Esta análise está exemplificada na Figura V.5, e através dela obtemos os valores de centro, largura, área e altura de cada banda de absorção. Esses valores foram utilizados em nossa estratégia de diferenciação entre cada amostra, pois o objetivo com a aplicação da PAS era identificar o agrupamento que indicasse o efeito de reticulação. Usando essa estratégia pudemos visualizar melhor alguns detalhes, os quais serão descritos nos próximos tópicos dessa tese.



Figura V.5: Espectro Fotoacústico e ajuste Gaussiano das amostras preparadas com planejamento 0+ ensaio 6 da Tabela V.1, 800W, 20 Hz, fenda 3mm (a) de 1050-1600 nm das amostras PEBD enxertado com VTS (b) de 1600-2600 nm das amostras PEBD enxertado com VTS (c) de 1050-1600 nm das amostras Copolímero EVS e (d) de 1600-2600 nm das amostras Copolímero EVS

Como não foi possível observar diretamente a banda de absorção que indica a reticulação do material, foi feita então uma análise das razões de intensidade de cada ligação. Essa razão foi escolhida como sendo, a razão entre a altura de dois picos distintos para uma dada amostra, sendo esta posteriormente normalizada com a razão da altura dos mesmos picos observados na base correspondente. Assim, as respostas registradas para as razões do sinal fotoacústico (p_i/p_i) são dadas da seguinte forma:

$$raz\tilde{a}o(i,j) = \frac{(picoi / picoj)_{amostra\%}}{(picoi / picoj)_{base\%}}$$
(V.1)

Na Tabela V.4 encontram-se as respostas (para os 9 ensaios da Tabela V.1) para a razão do sinal PA do planejamento 3².

Tabela V.4 – Respostas para investigar o efeito da concentração (C) e da temperatura (T) do sinal PA das amostras PE_g e Cop.

Ensaio	Razão (p_1/p_2)	Razão (p_2/p_3)	Razão (p ₄ /p ₅)	Razão (p ₅ /p ₈)
PEBD enxertado com VTS				
1	1,13	1,47	0,50	1,40
2	1,06	2,75	0,66	1,34
3	0,91	4,68	0,55	1,47
4	0,74	1,07	1,02	1,17
5	3,76	0,30	1,49	0,87
6	0,74	1,00	0,99	1,12
7	0,94	1,91	0,82	1,18
8	1,65	1,11	0,90	0,97
9	0,80	1,98	0,90	1,22
Copolímero EVS				
1	0,24	3,73	1,09	1,03
2	0,71	0,84	1,43	0,72
3	0,54	1,00	1,29	1,07
4	2,23	0,52	0,97	0,85
5	2,77	0,17	1,23	0,64
6	1,26	0,71	1,02	0,77
7	0,45	1,69	1,30	0,76
8	0,52	1,62	0,78	1,07
9	0,53	1,14	1,11	0,96

Esses dados são apresentados sem barras de erros porque o valor da altura, no ajuste gaussiano, que gera as razões entre os picos fornece um erro muito pequeno.

Para compreender qual ligação terá importância fundamental no processo de reticulação é necessário que se conheça o mecanismo da reação de condensação envolvida no processo de reticulação.

Visto a reação de condensação da Figura V.2 (a) para o PE_g e da Figura V.2 (b) para o Copolímero EVS, pode-se concluir que uma amostra com diminuição de banda de absorção de grupos –OH, teria uma melhor reticulação. Já que o grupo silano é reticulado com o radical hidroxil.

Percebendo-se então a dificuldade de se entender as interações entre as variáveis de forma simplificada, houve a necessidade do uso de modelagem estatística, através da Metodologia de Superfície de Resposta [17]. Os cálculos dos parâmetros para o modelo empírico deste planejamento 3² encontram-se no Apêndice A. E esta modelagem será realizada juntamente com o estudo da diferença de fase entre os sinais das bandas de absorção.

Usando PRPA, foi possível separar as bandas superpostas Si-OH overtone a 1400 nm (pico2) e combinação de $-CH_{2}$ - e $-CH_{3}$ a 1450 nm (pico3). Na Figura V.6 (tipicamente para o planejamento 00 e ensaio 5 da Tabela V.1) é observado que a banda de absorção referente ao pico 3, diminui até desaparecer por completo em torno de um ângulo de fase de 35° , como pode ser visto na Figura V.6 (c), para PE_g e V.5 (d) para Copolímero EVS, que representa a separação em fase da banda de absorção em 1450 nm. Isto significa que o pico máximo de absorção destas bandas ocorre para um ângulo de fase de 125° , conforme a expressão $\theta = \phi \pm 90^{\circ}$ da seção II.2. Analogamente, observase na Figura V.6 (a) para o PE_g e V.6 (b) para o Cop que o pico 2 em 1400 nm zera em torno de 46^o para o PE_g e 50^o para o Cop, portanto a absorção máxima ocorre em ângulo de 136^o e 140^o respectivamente.



Figura V.6: Espectro Fotoacústico Infravermelho Próximo para as amostra preparadas com planejamento 00. Cada curva representa a projeção total do espectro para o ângulo de fase indicado. Zerando o pico de absorção referente a –OH: (a) Amostra PE_g (b) Amostra Cop. Zerando o pico de absorção referente a v_{CH} + –CH₂- e CH₃: (c) Amostra PE_g , (d) Amostra Cop.
A diferença de fase ~19°, representada na Figura V.7 para o Copolímero EVS planejamento 00, apesar de pequena permite uma separação das bandas superpostas em 1300 -1900 nm como mostra a Figura V.6. Lembrando que o limite assumido foi de $\Delta \phi$ >5° (seção II.2) isto indica a presença de dois centros absorvedores nesta região.



Figura V.7: Diferença de fase da amostra copolímero EVS planejamento 00 para os picos 2,3 (~19^o), 4,5 (~21^o) e 7,8 (~0^o).

Para o espectro infravermelho médio a banda em 1760 nm, devido a grupos – CH_2 - (pico 4), tem absorção máxima em torno de 103^0 como mostra a Figura V.8 (a) e (e) para o PE_g e V.8 (b) e (f) para o Cop, o pico devido à ligação –OH (pico 5) em 1850 nm tem absorção máxima em torno de 124^0 , zerando em 34^0 Figura V.8 (c) e (e) PE_g e V.7 (d) e (f) Cop. As bandas de absorção superpostas em 2300-2480 nm mostraram a não separação de grupos –CH₂- (picos 7 e 8) e CH₃- (pico 7) (ver Figura V.7), ou seja estas bandas têm absorção máxima em torno de 90^0 , zerando juntos em 0^0 , indicando que nesta região existe apenas um tempo de relaxação, isto é, os centros absorvedores são simultâneos.



Figura V.8: Espectro Fotoacústico Infravermelho Médio para as amostra preparadas com planejamento 00. Cada curva representa a projeção total do espectro para o ângulo de fase indicado. Zerando o pico de absorção referente a- CH_2 -: (a) Amostra PE_g (b) Amostra Cop. Zerando o pico de absorção referente a-OH (c) Amostra PE_g , (d) Amostra Cop. Absorção máxima referente a- CH_2 e-OH: (e) PE_g (f) Cop.

No Diagrama V.2 são apresentados os diagramas fasoriais para as amostras PE_g e Cop preparadas com ensaio 5 (00). Para a amostra PE_g , representada pelo Diagrama V.2 (a), a partir do espectro NIR em quadratura, compõem-se os sinais e obtém-se o espectro do centro absorvedor v_{CH} + -CH₂-CH₃ (pico 2) isolado na fase 38⁰, e do centro absorvedor overtone OH (pico 3) em 46⁰. Assim o sinal referente ao pico 2 está em ϕ $_2$ =136° e o do pico 3 em ϕ_3 =128°. Dessa forma, a defasagem é de ψ =8°. Da mesma forma para o espectro MIR o centro absorvedor 1° overtone –CH₂ (pico4) é isolado na fase 37° e o sinal encontra-se em 100°, e o centro absorvedor combinação OH livre (pico 5) é isolado em 10° e encontrado em 127°. Os sinais estão assim defasados em ψ =27°. Seguindo este mesmo raciocínio para a amostra copolímero EVS [Diagrama V.2 (b)] para os espectros NIR (pico 2 e pico 3) e MIR (pico 4 e 5) a defasagem encontrada foi de ψ =19° e ψ =21° respectivamente.



Diagrama V.2: Diagrama fasorial para as amostras (a) $PE_g e(b)$ Cop planejamento 00.

Na Tabela V.5 encontram-se as fases em que os espectros são separados (ϕ_i ' e ϕ_j '') e a defasagem entre os sinais dos grupos absorvedores (ψ) para todos os ensaios do planejamento da Tabela V.1 e as bases (Tabela V.2) das amostras PE_g e Cop. Lembrando que $\psi_{i,j}=\theta_i-\theta_j$, para i=2 e 5 (referente aos picos 2 e 5) e j=3 e 4 (referente aos picos 3 e 4).

Ensaio	$\phi_2'(^{0})$	\$\overline{\phi_3''(^0)}	φ ₄ '(⁰)	φ ₅ "(⁰)	$\Psi_{2,3}(^{0})$	$\psi_{4,5}(^{0})$
PEBD enxertado com VTS						
Base 1	53	37	19	34	16	19
1	48	38	14	34	10	20
2	50	40	12	33	10	21
3	47	37	19	35	10	20
Base 2	48	35	6	32	13	26
4	47	40	10	34	7	24
5	46	38	10	37	8	27
6	50	40	13	35	10	22
Base 3	47	33	11	32	14	21
7	50	35	8	35	19	27
8	48	43	16	35	5	19
9	50	40	18	38	10	20
Copolímero EVS						
Base 1	40	40	19	33	10	18
1	48	40	10	35	8	25
2	43	30	10	35	13	25
3	53	43	19	35	10	20
Base 2	48	34	19	35	14	20
4	48	38	10	33	10	23
5	50	35	13	34	19	21
6	45	35	11	36	10	25
Base 3	47	33	8	35	14	27
7	48	38	13	37	10	24
8	50	35	9	35	19	26
9	48	35	13	35	13	22

Tabela V.5 – Fase e defasagem dos grupos absorvedores para os ensaios de amostras

Para o estudo de planejamento fatorial as contribuições individuais para as absorções foram separadas na fase através do método descrito na seção II.2 e a resposta diferença de fase entre dois picos distintos para uma dada amostra foi normalizada com a sua respectiva base no nível correspondente a C, ou seja, pela seguinte equação:

$$\Psi(i, j) = \left(\theta_i - \theta_j\right)_{amostra\%} - \left(\theta_i - \theta_j\right)_{base\%}$$
(V.2)

V.5 – Análise Estatística

O modelo empírico que se mostrou satisfatório, ou seja, que a parte sistemática representa fielmente a relação existente entre as variáveis é o modelo quadrático [Eq. (A.19)].

Assim os coeficientes do modelo empírico e seus erros padrão, para as respostas razão do sinal fotoacústico (p_i/p_j) normalizada e a diferença de fase $(\theta_i - \theta_j)$ normalizada, puderam ser calculados [23] por meio das equações matriciais [Eq. (A.10)], em que:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} + & - & - & + & + & + \\ + & - & \mathbf{0} & + & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ + & - & + & + & + & - \\ + & \mathbf{0} & - & \mathbf{0} & + & + \\ + & \mathbf{0} & - & \mathbf{0} & + & + \\ + & + & \mathbf{0} & + & \mathbf{0} & + & - \\ + & + & - & + & + & + \\ + & + & \mathbf{0} & + & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ + & + & + & + & + & - \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{y}_{p_{1}/p_{j}}^{PE_{g}ouCop} = \begin{bmatrix} y_{1} \\ y_{2} \\ \vdots \\ y_{9} \end{bmatrix} (\text{dados na Tabela V.4}) \in \mathbf{y}_{\theta_{1}-\theta_{j}}^{PE_{g}ouCop} = \begin{bmatrix} y_{1} \\ y_{2} \\ \vdots \\ y_{9} \end{bmatrix} (\text{dados na Tabela V.5})$$

A estimativa da variância dos elementos do vetor b pode se obtida usando a Eq. (A.14). Portanto, o modelo quadrático estima as razões do sinal PA, para cada amostra, por meio da equação:

$$y_{1/2}^{PE_g} = 2,60 + 0,05C - 0,06T - 0,66C^2 - 1,28T^2 + 0,02TC$$
(V.3)

$$\mathcal{Y}_{2/3}^{PE_g} = \underbrace{0,37}_{(\pm 0,45)} - \underbrace{0,65C}_{(\pm 0,24)} + \underbrace{1,53}_{(\pm 0,42)} C^2 + \underbrace{0,63}_{(\pm 0,42)} T^2 - \underbrace{0,78}_{(\pm 0,30)} TC \tag{V.4}$$

$$y_{4/5}^{PE_g} = \underbrace{1,31}_{(\pm 0,12)} + \underbrace{0,15}_{(\pm 0,064)}C + \underbrace{0,015}_{(\pm 0,064)}T - \underbrace{0,45}_{(\pm 0,11)}C^2 - \underbrace{0,22}_{(\pm 0,11)}T^2 + \underbrace{5x10^{-3}}_{(\pm 0,079)}CT$$
(V.5)

$$y_{5/8}^{PE_g} = \underbrace{0.92}_{(\pm 0.05)} - \underbrace{0.14C}_{(\pm 0.03)} + \underbrace{0.01T}_{(\pm 0.03)} + \underbrace{0.21}_{(\pm 0.05)} C^2 + \underbrace{0.20}_{(\pm 0.05)} T^2 + \underbrace{8x10^{-3}}_{(\pm 0.04)} TC$$
(V.6)

$$\mathcal{Y}_{1/2}^{Cop} = \underbrace{2,39}_{(\pm 0,38)} + \underbrace{1,7x10^{-3}}_{(\pm 0,21)}C - \underbrace{0,10T}_{(\pm 0,21)} - \underbrace{1,59}_{(\pm 0,36)}C^2 - \underbrace{0,46}_{(\pm 0,36)}T^2 - \underbrace{0,05}_{(\pm 0,26)}TC \tag{V.7}$$

$$y_{2/3}^{Cop} = \underbrace{0,074}_{(\pm 0,63)} - \underbrace{0,19}_{(\pm 0,34)} C - \underbrace{0,51}_{(\pm 0,34)} T + \underbrace{1,20}_{(\pm 0,60)} C^2 + \underbrace{0,59}_{(\pm 0,60)} T^2 + \underbrace{0,54}_{(\pm 0,42)} CT$$
(V.8)

$$\mathcal{Y}_{4/5}^{Cop} = \underbrace{1,08}_{(\pm 0,19)} - \underbrace{0,10C}_{(\pm 0,10)} + \underbrace{0,01T}_{(\pm 0,10)} + \underbrace{0,93}_{(\pm 0,18)} C^2 - \underbrace{0,02}_{(\pm 0,18)} T^2 - \underbrace{0,10}_{(\pm 0,13)} TC \tag{V.9}$$

$$\mathcal{Y}_{5/8}^{Cop} = \underbrace{0,69}_{(\pm 0,15)} - \underbrace{5x10^{-3}}_{(\pm 0,08)}C + \underbrace{0,03T}_{(\pm 0,08)} + \underbrace{0,18}_{(\pm 0,14)}C^2 + \underbrace{0,10}_{(\pm 0,14)}T^2 + \underbrace{0,04}_{(\pm 0,10)}TC \tag{V.10}$$

Na Tabela V.6 encontram-se os resultados de análise da variância para os modelos quadráticos apresentados para o PE_g e para o copolímero EVS.

Variação	Soma Quadrática			$^{*}\nu_{i}$	I	Média Qu	uadrátic	a	
PEBD enxertado com VTS									
Resposta	p_1/p_2	p ₂ /p ₃	p ₄ /p ₅	p ₅ /p ₈	razõe s	p_1/p_2	p ₂ /p ₃	p ₄ /p ₅	p ₅ /p ₈
Regressã o	4,20	12,2	0,63	0,29	5	0,84	2,44	0,13	0,06
Resíduos	3,22	1,07	0,075	0,01	3	1,02	0,36	0,02 5	5E-3
Total	7,42	13,2	0,71	0,80	8		-		
Copolímero EVS									
Resposta	p_1/p_2	p ₂ /p ₃	p ₄ /p ₅	p ₅ /p ₈	razõe s	p_1/p_2	p ₂ /p ₃	p ₄ /p ₅	p ₅ /p ₈
Regressã o	5,54	6,58	0,12	0,10	5	1,11	1,32	0,02	0,02
Resíduos	0,80	2,13	0,20	0,12	3	0,27	0,71	0,07	0,04
Total	6,33	8,71	0,32	0,21	8		-		

Tabela V.6 – Análise da variância para as Eqs. V.3 - 10.

* $v_{R}=(p-1), v_{r}=(n-p) e v_{T}=(n-1)$

Para a diferença de fase em cada ponto temos:

$$y_{2,3}^{PE_g} = \underbrace{0,51}_{(\pm 0,18)} + \underbrace{0,05C}_{(\pm 0,10)} - \underbrace{0,02T}_{(\pm 0,10)} + \underbrace{0,03}_{(\pm 0,17)} C^2 + \underbrace{0,19}_{(\pm 0,17)} T^2 - \underbrace{0,09}_{(\pm 0,12)} TC$$
(V.11)

$$\mathcal{Y}_{4,5}^{PE_g} = \underbrace{0,93}_{(\pm 0,10)} - \underbrace{0,01C}_{(\pm 0,05)} - \underbrace{0,07T}_{(\pm 0,05)} + \underbrace{0,12}_{(\pm 0,09)} C^2 + \underbrace{5x10^{-3}}_{(\pm 0,09)} T^2 - \underbrace{0,09}_{(\pm 0,07)} TC \tag{V.12}$$

$$\mathcal{Y}_{2,3}^{Cop} = \underbrace{1,05}_{(\pm 0,07)} - \underbrace{0,07C}_{(\pm 0,04)} + \underbrace{0,07T}_{(\pm 0,04)} + \underbrace{0,14}_{(\pm 0,06)} C^2 - \underbrace{0,34}_{(\pm 0,06)} T^2 + \underbrace{5x10^3}_{(\pm 0,04)} TC \tag{V.13}$$

$$\mathcal{Y}_{4,5}^{Cop} = \underbrace{1,17}_{(\pm 0,11)} - \underbrace{0,20C}_{(\pm 0,06)} - \underbrace{0,04T}_{(\pm 0,06)} - \underbrace{0,06}_{(\pm 0,10)} C^2 - \underbrace{0,03}_{(\pm 0,10)} T^2 + \underbrace{0,05}_{(\pm 0,07)} TC \tag{V.14}$$

A ANOVA para estas regressões encontra-se na Tabela V.7.

Fonte de Variação	Soma Quadrática		N ⁰ de graus de lib.	Média Quadrática			
PEBD enxertado com VTS							
Resposta	$\theta_2 - \theta_3$	$\theta_5-\theta_4$ $\theta_2-\theta_3 e \theta_5-\theta_4$		$\theta_2 - \theta_3$	$\theta_5 - \theta_4$		
Regressão	0,12	0,09	5	0,02	0,02		
Resíduos	0,17	0,05	3	0,06	0,02		
Total 0,29 0,14 8							
Copolímero EVS							
Resposta	$\theta_2 - \theta_3$	$\theta_5 - \theta_4$	$\theta_2 - \theta_3 e \theta_5 - \theta_4$	$\theta_2 - \theta_3$	$\theta_5 - \theta_4$		
Regressão	0,32	0,28	5	0,06	0,06		
Resíduos	0,02	0,06	3	8E-3	0,02		
Total	0,34	0,34	8				

Tabela V.7 – ANOVA para as Eqs. V.11-14.

A aleatoriedade do experimento é verificada pelo gráfico normal dos resíduos Figura V.9, apenas para as razões entre os sinais p_2/p_3 (para o Cop) e p_4/p_5 (para o PEg). Observa-se, neste gráfico uma distribuição homogênea dos pontos em torno da reta traçada. Isto significa uma aleatoriedade dos experimentos, demonstrando que o modelo aplicado se ajusta ao experimento.



Figura V.9 – Gráfico Normal dos resíduos para as amostras: (a) Copolímero EVS razão p_2/p_3 (b) Polietileno Enxertado com VTS razão p_4/p_5 .

O gráfico normal dos resíduos, para todos os modelos quadráticos, mostrou a mesma aleatoriedade da Figura V.9.

Substituindo os valores de SQ_R e SQ_T das Tabelas V.6 e V.7 na Eq. (A.13), temos em média:

$$\overline{R}_{PE_g(p_i/p_j)}^2 = 0.75$$
, $\overline{R}_{Cop(p_i/p_j)}^2 = 0.67$, $\overline{R}_{PE_g(\theta_i - \theta_j)}^2 = 0.53$ e $\overline{R}_{Cop(\theta_i - \theta_j)}^2 = 0.88$, o que significa que mais da metade da variação total em torno da média é explicada pelas

regressões, ficando o restante com os resíduos.

V.6 – Metodologia de Superfície de Resposta

Já foi discutido o interesse no efeito de reticulação nos grupos absorvedores, o qual levou a redução de –OH no processo e no Apêndice foi introduzido o conceito de superfície de resposta (seção A.2).

A forma da superfície de resposta [24] gerada pelas Eqs. V.3-10 é revelada pelas Figuras V.10 (a-d) para o PE_g e (e-h) para o Cop. A razão de sinal para os picos de absorção, mostra-se ora semelhante a uma espécie de concha com concavidade para baixo ora como um vale. Estas figuras foram modeladas usando um programa denominado Design-Expert 6.0.3 Wiley [24].



Figura V.10:Superfície de resposta para o polietileno enxertado com VTS: (a) pico1/pico2 (b) pico2/pico3 (c) pico4/pico5 (d) pico5/pico8 e para o copolímero EVS: (e) pico1/pico2 (f) pico2/pico3 (g) pico4/pico5 e (h) pico5/pico8.

Uma forma de obter uma representação bidimensional da superfície modelada é desenhar suas curvas de nível, que são linhas em que a resposta é constante Figuras V.11 (a-d) para o PE_g e (e-h) para o Cop. Vemos que essas curvas seguem um padrão, parecem divergir e convergir para maiores valores da resposta analisada.

Portanto, retornando ao ponto de interesse, que é o monitoramento das bandas de absorção de grupos –OH, pela redução de -OH para o PEBD enxertado com VTS quando é analisada como resposta as razões pico1/pico2 (equivalente [-CH₂- e –CH₃]/-OH) e pico4/pico5 (-CH₂- / -OH) estamos interessados no maior valor obtido (ponto de máximo), que representa o ponto ótimo, conforme as Figuras V.11 (a) e (c) este ponto situa-se aproximadamente em X₁=0,05 (nível 0.05 para C) e X₂=0 (nível 0 para T) e X₁=0,2 e X₂=0,01 respectivamente. Portanto numa concentração e temperatura de 5,1% à 80°C conforme Figura V.11 (a) e 5,4% à 80,1 °C [Figura V.11 (c)]. Ainda para o PE_g onde é analisada a razão pico2/pico3 (-OH / [v_{CH}+-CH₂- e –CH₃]) e pico5/pico8 (-OH / v_{CH}+-CH₂-) o menor valor (ponto de mínimo) torna-se o objetivo. As superfícies de contorno mostram que estes pontos situam-se aproximadamente em X₁=0,13 (5.2 % para C) e X₂=-0,29 (77.1 °C para T) na Figura V.11 (b) e ainda X₁=0,35 (5,7 % para C) e X₂=0 (80°C para T) na Figura V.11 (d).



Figura V.11: Curvas de nível da superfície quadrática para o polietileno enxertado com VTS:(a) pico1/pico2 (b) pico2/pico3 (c) pico4/pico5 (d) pico5/pico8 e para o copolímero EVS: (e) pico1/pico2 (f) pico2/pico3 (g) pico4/pico5 e (h) pico5/pico8.

Usando o mesmo raciocínio para a amostra Copolímero EVS encontrou-se pontos de máximo [para pico1/pico2 Figura V.11 (e) e pico4/pico5 Figura V.11 (g)] e de mínimo [pico2/pico3 Figura V.11 (f) e pico5/pico8 Figura V.11 (h)], que estão resumidos na Tabela V.8 [23]. A Tabela V.8 mostra que quando a razão entre picos é analisada como resposta, em média, a quantidade de catalisador apropriada e a temperatura ideal para produzir filmes com boa velocidade de reticulação é de $(5,12 \pm 0.60)\%$ e $(80,35 \pm 0,63)^{\circ}$ C para o PEBD enxertado com VTS e também é mostrado (4,5 $\pm 1.00)\%$ e $(83,38 \pm 5,20)^{\circ}$ C para o copolímero EVS.

Resultados para Sinal Fotoacústico						
	Ponto ótimo (ou redu	ução de grupos –OH)				
Máz	ximo	Mínimo				
	PEBD enxert	tado com VTS				
X ₁ (C %)	X ₂ (T ⁰ C)	X ₁ (C %)	X ₂ (T ⁰ C)			
Piccol	/pico2	Pico2/pico3				
0,05 (5,1)	0 (80)	0,13 (5,2)	-0,29 (77,1)			
Pico4	/pico5	Pico5/pico8				
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0,35 (5,7)	0 (80)			
Copolímero EVS						
Piccol	l/pico2	Pico2/pico3				
0 (5)	-0,19 (79,5)	0 (5)	0,5 (85)			
Pico4	/pico5	Pico5/pico8				
-1 (3)	1 (90)	0 (5)	-0,1 (79)			

Tabela V.8 - Resumo de ponto ótimo para resposta razão PA.

As Figuras V.12 (a-d) mostram a forma de superfície gerada pelas Eqs. V.11-14 para as amostras PEg e copolímero EVS. Neste caso em que a resposta analisada é a diferença de fase, utiliza-se a mesma análise indireta feita para as razões entre picos, pois $\Delta \phi = |\phi_i - \phi_i|_{amostra} - |\phi_i - \phi_i|_{base} = [(S_i/S_i)_{amostra}]/(S_i/S_i)_{base}$. Como a diferença de fase para os picos em NIR e MIR foi sempre avaliada em módulo a região de melhor reticulação para as variáveis C e T nas Figuras V.12 (f-g) para o PE enxertado com VTS e (h-i) para o Copolímero EVS é a região de menor diferença de fase. Embora as respostas para a diferença de fase das amostras Copolímero EVS mostrarem uma superfície de contorno característica de "sedle point" Figura V.12 (h), usaram-se o mesmo critério de convergência, como aquele das razões do sinal, onde se escolheu o ponto de mínimo para a variável X₁ (catalisador). Portanto para o PE_g em que é analisada a resposta $|\theta_2 - \theta_3|$ equivalente -OH / (v_{CH} +-CH₂- e –CH₃) e para $|\theta_5-\theta_4|$ (equivalente –OH/ -CH₂-, pois está em módulo) a melhor reticulação seria com 3,5 % (X_1 =-0,75) e de 5,5 % (X_1 =0,25) de catalisador e a 78ºC (X2=-0,2) e 85,5ºC (X2=0,55) de temperatura, conforme Figura V.12 (f) e (g) respectivamente. Os resultados equivalentes para o Cop, analisando a Figura V.12 (h) e (i), encontram-se na Tabela V.9 [23]. Portanto se a resposta avaliada é a diferença de fase, em média, o valor para o ponto ótimo é de $(4,50 \pm 1,41)$ % de catalisador a $(81,75 \pm 5,30)^{0}$ C de temperatura para o PE_g, enquanto que para o Cop este valor é de $(6,00 \pm 0,71)$ % e $(80,5 \pm 0,71)^{0}$ C.



Figura V.12: Superfície de resposta e curvas de nível para o Polietileno enxertado com VTS: (a) e (f) $/\phi_2 - \phi_3/$, (b) e (g) $/\phi_4 - \phi_5/$ e para o Copolímero EVS: (c) e (h) $/\phi_2 - \phi_3/$, (d) e (i) $/\phi_4 - \phi_5/$.

Resultados para Sinal Fotoacústico						
Ponto ótimo (ou redução de grupos –OH)						
	Mínimo	(módulo)				
PEBD enxertado com VTS						
X_1	X_2	X ₁ X ₂				
(C %)	$(T^{0}C)$	(C %)	$(T^{0}C)$			
$\Delta \phi_i$	(1,2)	$\Delta \phi_{ m i}$	(2,3)			
DDDA nã	anlicával	-0,75	-0,2			
r Kr A Ilao	5-apricaver	(3,5)	(78)			
$\Delta \phi_{i}$	(4,5)	$\Delta \phi_{i}(5,8)$				
0,25	0,55	DDDA não anlicóval				
(5,5)	(85,5)	rkrA nao-apricaver				
Copolímero EVS						
$\Delta \phi_i$	(1,2)	$\Delta \phi_i(2,3)$				
DDDA mão	anlicával	0,25	0,1			
r Kr A Ilao	5-apricaver	(5,5)	(81)			
$\Delta \phi_{i}$	(4,5)	$\Delta \varphi_i$ (5,8)				
0,75	0					
(6,5)	(80)	PKPA nao-aplicavel				

Tabela V.9 – Re	sumo de ponto	ótimo para	resposta diferen	ca de fase PA
		0 0000000000000000000000000000000000000		200 000 -000

O uso do planejamento fatorial e da metodologia de superfície de resposta tornase importante quando se tem poucos experimentos [19] a serem analisados. A afirmação do ponto ótimo fica mais racional quando um planejamento fatorial é feito para ter uma região mais ampla em ambas as variáveis. Uma questão simples a levantar é como afirmar que 5% de catalisador é o ideal e não 5,5 ou 6 % quando não há amostras preparadas com estas porcentagens. A resposta é garantida pelo MSR.

Em um artigo recente [19] o uso da razão entre sinais PA foi discutido sem usar a metodologia do planejamento fatorial e alguns destes resultados são reavaliados por estes métodos de otimização [23] e estão resumidos na Tabela V.8. O objetivo deste procedimento é a comparação de resultados obtidos pelo método de separação espectral na fase e encontrar o ponto ótimo com mais precisão. No caso em que os picos superpostos são encontrados através de separação entre picos por análise gaussiana um cálculo extra é necessário e há a possibilidade de maior incerteza (a separação do pico de absorção não ficar bem ajustada). Por outro lado, quando estes mesmos picos são separados pelo PRPA têm-se diretamente o valor da diferença no pico (misturado). A desvantagem do PRPA é o limite existente na diferença de fase entre os dois picos superpostos ($\Delta \phi \leq 5^0$), ou seja, a incapacidade de separá-los.

Referências

- de Campos Filho M P "A Estrutura dos Materiais" 2ª edição Editora da UNICAMP, Campinas (1991).
- [2] Cella N, Vargas H, Galembeck E, Galembeck F, Miranda L C M "Photoacoustic Monitoring of Crosslinking Reactions in Low-Density Polyethylene" J. Polym. Sci. Polym. Lett. 27 313.
- [3] Wong W K and Varrall D C "Role of Molecular Structure on the Silane Crosslinking of Polyethylene: the Importance of Resin Moleular Structure Change during Silane Grafting" *Polymer* 35 5447 (1994).
- [4] Markis M, Tzur A e Vaxman A 1985 Polym. Eng. Sci. 25 13.
- [5] Romeiro A traduzido do original de autoria de Eagles D C, *Polyethylene World Congress, Zurich* (1992).
- [6] Elias H G "Macromolecules 1 Strutucture and Properties" second edition, Plenum Press, New York (1983).
- [7] Sen A K, Mukherjee B, Bhattacharyya A S, De P P, Bhowmick A K "Kinetics of Silane Grafting and Moisture Crosslinking of Polyethylene and Ethylene Propylene Rubber" J. Appl. Polym. Sci. 44 1193 (1992).
- [8] Hjertberg T, Palmlof M, Sultan B A "Chemical Reactions in Crosslinking of Copolymers of Ethylene and Vinyltrimethoxy Silane" J. Appl. Polym. Sci. 42 1185 (1991).
- [9] Palmlöf M, Hjertberg T, Sultan B A "Crosslinking Reactions of Ethylene Vinyl Silane Copolymers at Processing Temperatures" J. Appl. Polym. Sci. 42 1193 (1991).
- [10]Sen A K, Mukherjee B, Bhattacharyya A S, De P P, Bhowmick A K "Thermal-Properties of Silane and Peroxide Cross-Linked Polyethylene, Ethylene-Propylene Rubber and their Blends" *J. Therm. Anal.* **39** 887 (1993).
- [11]Muller A J, Hernandez Z H, Arnal M L, Sánchez J J "Successive Self-Nucleation/Annealing (SSA): A Novel Technique to Study Molecular Segregation During Crystallization" *Polym. Bull.* **39** 465 (1997).
- [12]Hosier I L, Vaughan A S, Swingler S G "Structure-Property Relationships in Polyethylene Blends: the Effect of Morphology on Electrical Breacdown Strength" *J. Mater. Sci.* **32** 4523 (1997).

- [13]Grzybowski S, Zubielik P, Kuffel E "Changes of Thermoplastic PE Cable Insulation Properties caused by the Overload Current" *IEEE Trans. Power Delivery* 4 1907 (1989).
- [14]Routh M W, Swartz P A and Denton M B "Performance of the Super Modified Simplex" Anal. Chem. 49 1422 (1977).
- [15]Eiras S P, Cuelbas C J and Andrade JC "Um Estudo Comparativo sobre a Eficiência de Estratégias Quimiométricas de Otimização" *Quim. Nova* 16 216 (1994).
- [16]Brereton R G "Chemometrics in Analytical Chemistry-A Review" Analyst 112 1635 (1987).
- [17]Barros Neto B, Scarmínio I S and Bruns R E "Planejamento e Otimização de Experimentos" Unicamp, Campinas (1995).
- [18]Ganzarolli M O, Pessoa Jr, Vargas H e Galembeck F "Low-Density Polyethylene Depth Profile Analysis by Photoacoustic Spectroscopy" J. Polym. Sci. 35 1791 (1988).
- [19]Dias D T, Medina A N, Baesso M L, Bento A C, Porto M F e Rubira A F "Photoacoustic Study of Crosslinking Process in Grafted Polymer and Copolymer Base don Ethylene and Vinyltrimethoxy Silane" J. Phys D 35 3240 (2002).
- [20]Dias D T, Medina A N, Baesso M L, Bento A C, Porto M F e Rubira A F "The Photoacoustic Spectroscopy Applied in the Characterization of the Cross-Linking Process in Polymeric Materials" *Braz. J. Phys.* **32** 523 (2002).
- [21]Bento A C, Dias D T, Olenka L, Medina A N e Baesso M L "On the Application of the Photoacoustic Method for the Determination of Thermal-Optical Propeties of Polymers" *Braz. J. Phys.* **32** 483 (2002).
- [22]Dias D T, Medina A N, Baesso M L, Bento A C, Porto M F, Muniz E C e Rubira A F "Study of Cross-Linking Processing Grafted Polyethylene and Ethylene Base Copolymer using a Phase Resolved Photoacoustic Method" *Rev. Sci. Ins.* **74** 325 (2003).
- [23]Dias D T, Medina A N, Baesso M L e Bento A C "Statistical Design of Experiments: Study of Cross Linking Process through Phase-Resolved Photoacoustic Method as Multivariable Response" *Appl. Spectrosc.* **59** 16 (2005).
- [24]Montgomery D C "Design and analysis of experiments" John Wiley and Sons, New York 5th Ed (2001).

Capítulo VI

Caracterização de Blendas PC/PMMA Dopadas com Acetilacetonato de Eu³⁺

VI.1 – Introdução

Materiais poliméricos dopados com íons de terra rara possuem uma variedade de aplicações, devido as suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas [1,2]. Estes materiais têm estimulado muitos pesquisadores pelo seu potencial uso em fluorescência, dispositivos tecnológicos [3] e sistemas de laser [4]. Polímeros quando dopados com terras raras não apresentam limitações (contrariamente aos cristais orgânicos) em termos das propriedades mecânicas, processabilidade e estabilidades químicas e físicas. Diversos estudos [3-13] têm avaliado a influência da dopagem de polímeros com íons de terra rara principalmente em amostras de polímeros com complexos de európio e térbio.

O complexo de acetilacetonato de európio (III), $[Eu(acac)_3(H_2O)_3]$ usado como precursor de európio em matriz polimérica apresenta propriedades luminescentes devida à eficiente transferência de energia pelo estado tripleto (*T*) do ligante acetilacetonato para o nível emissor ⁵*D*₀ do íon de európio trivalente. O ânion acetilacetonato age como um quelante, que protege o íon de terra rara das moléculas de água [6], aumentando a eficiência da luminescência.

Mucciolo e colaboradores. [7] caracterizaram sistemas poliméricos luminescentes utilizando complexos de íons de terra rara, observando que para os polímeros dopados com o complexo [Eu(acac)₃(H₂O)₃] a intensidade luminescente diminui com o aumento da concentração do complexo. Com o aumento da concentração do precursor hidratado, a intensidade luminescente do sistema com $[Eu(TTA)_3(H_2O)_3]$ aumenta.

Nas últimas décadas, o interesse científico e tecnológico em materiais poliméricos acrílicos cresceu consideravelmente devido as suas propriedades de uso envolvendo pinturas, tecidos, adesivos, graxas, elastômeros e partes de automóveis. Além disso, possuem alta resistência à radiação ultravioleta, não são facilmente hidrolisados, exibem excelentes propriedades ópticas (boa transparência) e boa compatibilidade com aditivos e plastificantes [3].

Sistemas de polímeros acrílicos contendo íons de terra rara (TR³⁺) têm sido estudados pelas diversas características dos dopantes, que lhe são agregadas [5], tais como as transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ que apresentam bandas finas e que permitem sua aplicação em sondas luminescentes além de marcadores e sensores ópticos [8].

Poli(metacrilato de metila) (PMMA), apresenta alta transparência, porém possui algumas desvantagens, por exemplo, fragilidade a ruptura e alta absorção de água. Com intuito de melhorar estas propriedades, têm sido feitas, copolimerizações e blendas poliméricas [9]. A mistura homogênea de polímeros contribui para melhorar as propriedades do PMMA sem diminuir sua transparência. Entre vários estudos de miscibilidade em blendas de PMMA, a mistura de PMMA com poli(carbonato bisfenol A) (PC) é um dos pares de polímero mais estudado. Isto pode ser atribuído às excelentes propriedades do PC, incluindo excelente ductibilidade, alta resistência ao impacto, transparência, baixa absorção de água e alta temperatura de transição vítrea T_g .

No desenvolvimento de materiais poliméricos, a mistura física de dois ou mais polímeros formando uma blenda polimérica tem, em muitos casos, atraído mais atenção do que a síntese de polímeros. Isto se deve, principalmente, à possibilidade de combinar as propriedades dos polímeros constituintes e assim obter materiais com propriedades diferentes e em muitos casos melhores que as dos polímeros puros, sem precisar investir em novas rotas sintéticas. As propriedades finais da blenda polimérica dependem da miscibilidade dos constituintes ou da estrutura morfológica das fases, caso a blenda seja heterogênea.

As blendas imiscíveis caracterizam-se por apresentar duas ou mais fases. Portanto, é de se esperar que as características de blendas imiscíveis sejam diretamente influenciadas pela estrutura química, peso molecular, e pela fração de cada componente na blenda, no entanto, sem predizer o comportamento físico e mecânico da mistura. Estas características podem ser fortemente influenciadas por outros fatores, como tamanho, forma, distribuição e deformação da fase de dispersão, a natureza e extensão da adesão entre as fases. Esses fatores afetam a morfologia de blendas imiscíveis, como também a adesão interfacial entre os componentes da mistura. Geralmente, estes efeitos podem ser diminuídos, com a adição de pequenas quantidades de um terceiro componente, denominado de agente compatibilizante. A principal função desses componentes é a de reduzir a energia interfacial, sendo que estes tendem a se localizar na região entre as duas fases dos homopolímeros, melhorando a dispersão e adesão das fases presentes [10].

Na determinação da miscibilidade polímero-polímero, técnicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC), viscosimetria de solução diluída (DSV), microscopia eletrônica (MEV, TEM), espectroscopia na região do infravermelho (modalidade FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), entre outras, têm sido empregadas [11].

Várias blendas poliméricas miscíveis são relatadas na literatura, entre elas blendas de poli (carbonato bisfenol A) com poli (metacrilato de metila) (PMMA) [12-16]. Agari e colaboradores. [12] estudaram blendas miscíveis de PC/PMMA, obtidas pelo método "casting" e demonstraram que a blenda miscível é um sistema de uma fase abaixo da LCST (*lower critical solution temperature*).

Blendas obtidas pelo método "*casting*" mostraram-se imiscíveis, enquanto blendas obtidas pelo método de mistura do fundido são miscíveis [13, 14]. Muitos autores discutem que a estrutura de fases das blendas PC/PMMA depende do método de preparação e do solvente utilizado [14, 15]. Dois métodos, utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente, são descritos na literatura. No primeiro método o solvente é removido de uma solução a quente (47-60°C) dos polímeros [12, 14], no segundo método o solvente é removido por precipitação em um não solvente [14, 16]. Os dois métodos envolvem a remoção rápida do solvente para obtenção de uma solução homogênea dos polímeros.

Viville e colaboradores. [17] estudaram as interações que acontecem a nível molecular entre os polímeros poli (carbonato bisfenol A) e poli (metacrilato de metila). Estas interações foram analisadas por modelo teórico e semi-empírico de *"Hartree-Fock Austin Model One"* para obter detalhes sobre as estruturas geométricas dos

oligômeros. Os resultados encontrados por estes autores sugeriram uma interação favorável entre o átomo de oxigênio do PMMA e o anel fenólico do PC. E ainda, que o "cluster" entre o monômero de PC e o trímero do PMMA é 38,9 kcal/mol mais estável do que os oligômeros isolados.

A Espectroscopia Fotoacústica foi aplicada para avaliar a interação de $[Eu(acac)_3]$ com blendas de PC/PMMA. Determinar ainda as propriedades térmicas do material através da OPC (α) e do Método de Relaxação Térmica (MRT) não-adiabática (c_p). A realização de análises químicas justificam as variáveis de preparação das blendas e suportam os parâmetros espectroscópicos encontrados.

VI.2 – Considerações Gerais do Íon Terra Rara Európio (III)

Os elementos terras-raras (TRs) correspondem à série dos lantanídeos, com número atômico entre 57 e 71, também o escândio (número atômico 21) e o ítrio (número atômico 39) [18]. O termo terra-rara provém da dificuldade de separação destes elementos dos outros minerais quando estes são encontrados na natureza. Devido a isto somente a partir da década de 50 do século XX foi dominada a técnica de separação destes elementos de forma a obtê-los suficientemente puros, e com isso foi possível a realização de pesquisas básicas para a determinação de suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc.

Estes elementos possuem a maioria dos seus elétrons formando uma camada completa semelhante à do gás raro, xenônio $5s^2 e 5p^6$, opticamente inativa. Possui também a camada *4f*, sendo esta preenchida sucessivamente, à medida que o número atômico aumenta. Com a camada *4f* incompleta, existe um número de níveis que podem ser ocupados a partir da excitação óptica.

Do ponto de vista óptico podemos dizer que a propriedade mais importante dos elementos terras-raras, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, é que eles apresentam a camada 4f incompleta. Os elementos Sc, Y e La possuem respectivamente os orbitais 3d, 4d e 5d parcialmente preenchidos, sendo todos internos aos orbitais $4s^2$,

 $5s^2 e 6s^2$ [19]. Comparada aos orbitais 6s, 5p e 5s a camada 4f incompleta possui uma dependência radial distinta. Como resultado do menor valor esperado do raio atômico, temos o efeito de blindagem da camada 4f realizada pelos elétrons externos a ela. Conseqüentemente, os elétrons 4f sofrem pouca influência do campo cristalino da matriz e podem ser tratados, em primeira aproximação, como colóides ou íons livres.

Os elementos terras raras podem apresentar estados de oxidação +3, +2 e +4. Os estados de oxidação +2 e +3 apresentam semelhanças, porque os íons possuem a mesma configuração eletrônica e sua camada incompleta é *4f*. Entretanto, a camada opticamente ativa dos íons divalentes é a mais externa e desta forma, possibilita fortes interações com o meio, fazendo com que ocorram bandas largas e intensas, tanto de emissão quanto de absorção.

Os elétrons da camada 4f dos íons terras-raras trivalentes possuem intensa blindagem devida aos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Isto possibilita que os terras raras não sofram influência significativa do campo cristalino das matrizes onde são incorporados. Em conseqüência da camada 4f incompleta, os íons terras-raras apresentam grande número de níveis de energia podendo gerar bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta, dependendo da matriz em que estão incorporados [20].

Algumas TRs apresentam a propriedade da luminescência, por exemplo o Eu³⁺ apresenta emissão mais intensa na região do vermelho, o Tb³⁺ na região verde e o Eu²⁺ na região do azul. O elemento Európio é representado na tabela periódica com o símbolo Eu, seu número atômico é 63 e ele apresenta a seguinte configuração eletrônica: [Xe] $6s^2 4f^7$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 4f^7$. A sua energia de ionização necessária para remover um elétron é de 5,67 eV [18]. O Európio é UM METAL CINZA-PRATEADO, DÚCTIL, QUASE TÃO DURO QUANTO o ferro e possui várias aplicações. Os compostos de európio são usados como composição de ligas metálicas; como componentes na fabricação de equipamentos de projeção e iluminação para a indústria cinematográfica; componente de materiais para fabricação de equipamentos de laser e, ainda o óxido de európio é usado para produzir a cor vermelha em tubos de imagens de televisores em cores e os seus isótopos têm aplicação em controle nuclear.

O elemento terra rara európio pode apresentar estados de oxidação +3, +2 e +4. Devido à transição eletrônica entre os níveis de energia não degenerados ${}^{7}F_{0}$ e ${}^{5}D_{0}$, o íon

 Eu^{3+} é especialmente adequado para se analisar as mudanças no diagrama de níveis de energia, tempo de vida, largura de linha e processos de transferência de energia entre íons em sítios diferentes [21].

Quando o elemento Eu^{3+} perde 3 elétrons a camada *4f*, que possui 7 elétrons, permanece com 6 elétrons dos 14 possíveis para esta camada. Desta forma para o cálculo dos níveis de energia temos 6 elétrons opticamente ativos.

VI.3 – Luminescência e Eficiência Quântica

A luz proveniente de fonte luminescente origina-se da absorção de outras formas de energia que não sejam de origem térmica. Assim, compostos luminescentes possuem a propriedade de absorver energia quando submetidos a alguma forma de excitação (radiação ultravioleta, raios-X, bombardeamento de elétrons, etc.) e convertê-la em radiação emitida na forma de fótons. Esta radiação eletromagnética pode ser emitida nas regiões visível, ultravioleta e infravermelho do espectro. Este fenômeno de conversão de outras formas de energia em energia eletromagnética é conhecido como luminescência [22].

As configurações eletrônicas 4fⁿ dos íons de TRs possuem vários níveis energéticos, com energias determinadas pela combinação de repulsão inter-eletrônica, acoplamento "spin-orbita" e o meio coordenante (campo cristalino).

A relaxação de um estado excitado pode ocorrer por decaimentos radiativos e/ou não radiativos. O decaimento radiativo ocorre com uma transição eletrônica de um nível de maior energia para um de menor energia, sendo esta diferença de energia entre níveis emitida como radiação. Decaimentos não radiativos ocorrem através de transições vibracionais, com a energia perdida para o ambiente. A eficiência do processo de emissão de radiação depende da diferença energética entre o estado excitado e fundamental e da energia vibracional do oscilador e da vizinhança ao redor do íon [23].

Os íons TRs absorvem pouco na região espectral do visível e ultra-violeta, mas em quelatos a eficiência de absorção é aumentada. Quando um ligante orgânico absorve radiação, há uma transição eletrônica do seu estado singleto fundamental para um estado singleto excitado, seguido de uma transição para um estado tripleto excitado. Esta energia liberada na transição é transferida para o íon metálico (efeito antena) ou perdida através de decaimentos não radiativos. A eficiência deste processo de conversão de energia, ou seja, a seqüência absorção \rightarrow transferência \rightarrow emissão, depende da intensidade de absorção do ligante, da eficiência de energia ligante-metal e da eficiência de luminescência do metal [24].

Os íons, cujos estados excitados e os de menor energia são separados por adequadas diferenças de energia, e que não são interligados por processos sem emissão de energia, podem emitir luz quando seus estados excitados relaxam para um estado de menor energia. Os íons Eu³⁺ e Tb³⁺, particularmente, exibem acentuada emissão luminescente. É possível excitar os íons terras raras diretamente, mas, devido às baixas intensidades e à largura das bandas de absorção f-f, são necessárias fontes de intensa radiação, por exemplo lasers, para efetuar esta excitação. Um outro mecanismo de excitação mais facilmente disponível envolve a excitação através da transferência de energia de um estado excitado de um ligante, o qual possui banda de absorção intraligante intensa e larga. A excitação da luminescência ocorre quando processos de relaxação não-luminosos são suficientemente rápidos para competir com o processo de emissão de radiação. Este é um problema específico das soluções aquosas em que a transferência de energia para os harmônicos das vibrações O-H disponibiliza um caminho de relaxação não-radiativo eficiente para o estado excitado do terra rara. Entretanto, o uso de solventes não-aquosos e de ligantes capazes de excluir a água da esfera de coordenação dos íons terras raras fornece condições propícias à ocorrência de luminescência.

A excitação indireta do íon Eu³⁺, envolve, inicialmente, a excitação de um elétron do ligante para um dos níveis vibracionais de um estado excitado, para formar um estado excitado singleto localizado no ligante, como mostrado na Figura VI.1 (a). Este estado singleto relaxa rapidamente para o nível vibracional de menor energia do estado e pode sofrer cruzamento entre sistemas (passagem do estado singleto para o estado tripleto – proibida), para um estado tripleto de menor energia, do qual pode ocorrer transferência de energia para um dos orbitais localizados sobre o íon Eu³⁺. Observa-se luminescência se a relaxação deste estado excitado para um estado de menor energia, ou para o estado fundamental, for acompanhada de emissão de radiação [24].



Figura VI.1: Diagrama de níveis de energia (a) Reproduzido de Jones [24], mostrando a origem da luminescência do íon Eu^{3+} através da excitação indireta (b) Decaimento radiativo do nível ⁵D₀, para os níveis ⁷F_{4a0}.

O íon Eu³⁺, quando excitado ao nível ⁵L₆ (~ 390 nm), pode sofrer um decaimento radiativo do nível ⁵D₀ para os níveis ⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4), como ilustrado na Figura VI.1 (b). Portanto seu espectro de emissão apresenta aproximadamente 5 bandas relativas aos decaimentos ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀, ⁷F₁, ⁷F₂, ⁷F₃, ⁷F₄. Destas bandas apenas a banda relativa ao decaimento ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₁ ocorre por mecanismo de dipolo magnético e portanto sua intensidade não depende do campo cristalino (é aproximadamente constante, independente da matriz). As demais bandas ocorrem por mecanismos de dipolo elétrico e dependem portanto do campo cristalino. Este fato (exclusivo ao európio) permite que se obtenha o coeficiente de emissão espontânea [1, 3, 5] e o tempo de vida radiativo. Os tempos de vida de luminescência de alguns complexos de Eu³⁺ e Tb³⁺ podem chegar à ordem de ms, e tal característica pode ser explorada nas aplicações analíticas em que medidas resolvidas no tempo permitem a observação da luminescência dos íons terras raras após o decaimento de toda a fluorescência de vida curta de uma matriz contendo o mesmo [24].

A intensidade de cada banda de emissão (dada pela área S sob a banda) num espectro de emissão é dada por:

 $I = h v A_{0-J} \approx S$

(VI.1)

Em que, I é a intensidade da banda, A_{0-J} é o coeficiente de emissão espontânea e S é a área da banda, assim pra cada transição temos:

$$I_{0.0} = h \upsilon A_{0.0}$$
 (banda 1),
 $I_{0.1} = h \upsilon A_{0.1}$ (banda 2),
 $I_{0.2} = h \upsilon A_{0.2}$ (banda 3),
 $I_{0.3} = h \upsilon A_{0.3}$ (banda 4),
 $I_{0.4} = h \upsilon A_{0.4}$ (banda 5).

Os coeficientes de emissão espontânea podem ser obtidos da relação de áreas entre as bandas num espectro de emissão. Por exemplo, para A₀₂ temos

$$\frac{S_{02}}{S_{01}} = \frac{h \upsilon_{02} A_{02}}{h \upsilon_{01} A_{01}} \qquad A_{02} = \frac{S_{02}}{S_{01}} \frac{h \overline{\upsilon}_{01} A_{01}}{h \overline{\upsilon}_{02}}, \qquad (VI.2)$$

em que, A_{02} é o coeficiente de emissão espontânea para a banda 3, S são as áreas, υ é o baricentro da banda (largura na meia altura) desejada em (cm⁻¹) e $A_{01} \approx 15.n^3$ (n= índice de refração) [25].

De posse de todos os A_{0J} podemos então calcular o coeficiente de emissão espontânea total para o nível ${}^{5}D_{0}$, que será dado por

 $A_T = \Sigma A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} + \dots$

$$A_{T} = \frac{A_{01}\overline{\upsilon}_{01}}{S_{01}} \left(\frac{S_{00}}{\overline{\upsilon}_{00}} + 1 + \frac{S_{02}}{\overline{\upsilon}_{02}} + \frac{S_{03}}{\overline{\upsilon}_{03}} + \frac{S_{04}}{\overline{\upsilon}_{04}} + \dots \right)$$
(VI.3)

A partir daí, podemos calcular o tempo de vida radiativo (teórico):

$$\tau_{RAD} = \frac{1}{A_{Total}} \tag{VI.4}$$

A eficiência quântica para o composto é a razão entre o tempo de vida experimental e o tempo de vida teórico;

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{Rad}}$$
(VI.5)

VI.4 – Preparação das Blendas PC/PMMA Dopadas com Eu³⁺

Os polímeros utilizados neste estudo foram o poli(carbonato bisfenol A), (PC) com $M_w = 64.000$ g/mol e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) com $M_w = 120.000$ g/mol, obtidos da "Aldrich". As unidades repetitivas dos polímeros estão apresentadas na Figura VI.2.



Figura VI.2: Unidade repetitiva do: (a) PC (b) PMMA.

Os solventes utilizados foram o tetrahidrofurano (THF) (Vetec, Nuclear) e hexano (Chemco).

O complexo de terra rara utilizado foi o acetilacetonato de európio (III) hidratado, $[Eu(acac)_3 (H_2O)]$, obtido da "Aldrich". A Figura VI.3 apresenta a estrutura química do acetilacetonato de európio (III).



Figura VI.3: Estrutura química do acetilacetonato de európio (III).

As blendas de PC/PMMA foram preparadas pelo método precipitação em um não solvente, utilizou-se o procedimento descrito por Goh [16] e Chiou e colaboradores [14]. As blendas foram preparadas pela mistura dos polímeros em tetrahidrofurano (THF), com concentração 2% (g/mL) variando sua composição de 0-100% em massa de PC. A solução da blenda foi homogeneizada utilizando um agitador magnético. Após a

homogeneização a solução foi adicionada lentamente em 250mL de hexano com vigorosa agitação, o produto branco formado foi filtrado, lavado em hexano e seco em estufa a vácuo, à 85°C por aproximadamente 40 horas. Posteriormente o pó obtido foi prensado à 150°C por 30min utilizando uma prensa hidráulica. Os filmes obtidos eram transparentes, conforme Foto VI.1 (0%), e apresentaram espessura em torno de 500 μ m. Em seguida as blendas foram dopadas com 1, 2, 4, 8 e 16% (m/m) de acetilacetonato de európio (III) hidratado, [Eu(acac)₃ (H₂O)].



Foto VI.1: Fotografias da Blenda 40/60 pura e dopada com 1 e 16 % (m/m) Eu(acac)₃.

A solução foi homogeneizada utilizando um agitador magnético. Após a homogeneização a solução foi adicionada lentamente em 250mL de hexano sob agitação vigorosa, o produto amarelado formado foi filtrado, lavado em hexano e seco em estufa a vácuo, à 85°C por aproximadamente 40 horas. Posteriormente o pó obtido foi prensado à 175°C por 2 horas utilizando um espaçador de aço inox, os filmes obtidos eram transparentes (na Foto VI.1, apenas 1 e 16 %) e apresentaram espessura em torno de 525 – 600 μ m.

As blendas 60/40, 40/60 e 20/80 puras e dopadas foram analisadas em Espectroscopia Fotoacústica, Espectroscopia de Emissão de Luminescência e Técnica de Célula Fotoacústica Aberta.

VI.5 – Interação do [Eu(acac)₃] com as blendas PC/PMMA

O espectro fotoacústico UV-VIS foi realizado na região 200 – 530 nm usando freqüência de modulação de 20 Hz e 800 W de potência. Na Figura VI.4 é apresentado

o espectro para as blendas (PC/PMMA) 60/40 [Figura VI.4 (a)], 40/60 [Figura 4 (b)] e 20/80 [Figura VI.4 (c)]. A interação do [Eu(acac)₃] com as blendas é observada através de um ombro na região de 350 - 400 nm (blenda 60/40) e 285-350 nm (blenda 40/60 e 20/80) para as blendas dopadas. As bandas de absorção em 285 e 350 nm são atribuídas



as transições ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$ do íon Eu³⁺ e do complexo acetilacetonato [26].

Figura VI.4: Espectro Fotoacústico UV-VIS para as blendas dopadas: (a) 60/40 (b) 40/60 e (c) 20/80.

O espectro PA foi normalizado em 270 nm e reduzido do espectro de calibração para a amostra base (blenda não dopada) curvas apresentadas na Figura VI.5 para as blendas dopadas com 4 % de [Eu(acac)₃]. Portanto, a Figura VI.5 apresenta o sinal PA pertencente ao complexo Eu. A absorção na região 285 - 400 nm foram atribuídas às interações entre [Eu (acac)₃] e a matriz PC/PMMA. O gráfico inserido na Figura VI.5 apresentam as intensidades do sinal fotoacústico máximo (a aproximadamente 300 nm) para as blendas com diferentes porcentagens de [Eu (acac)₃]. Este gráfico inserido mostra linearidade até 4 % e uma tendência de saturação acima de 8 % para a blenda 60/40. Para ambas as blendas 40/60 e 20/80 esta saturação não é observada e a linearidade é perdida acima de 4% (blenda 40/60) e 2 % (blenda 20/80) [27].



Figura VI.5: Espectro PA normalizado e reduzido do espectro da base para as blendas PC/PMMA dopada com 4% de [Eu (acac)₃]. Inserida: Intensidade do sinal PA máximo como função da dopagem Eu.

As tendências apresentadas pelo gráfico inserido na Figura VI.5 podem ser ajustadas pela Eq. (VI.6) da Teoria de percolação [28, 29, 30], em que $I_{Máx}$ é a intensidade do sinal PA máximo, c é uma constante, t é um expoente crítico, p a porcentagem de [Eu (acac)₃] e p_c é a porcentagem próxima ao limiar de percolação. $I_{Máx}=c(p-p_c)^t$ (VI.6)

Ajustando o dado experimental para o gráfico log $(I_{Máx})$ x log $(p-p_c)$, é possível estimar o limiar de percolação do sistema. Na Tabela VI.1 encontram-se estes resultados e vemos no gráfico inserido na Figura VI.5 que, enquanto o $I_{Máx}$ da blenda 20/80, 4 % de complexo Eu foi 0,72% o $I_{Máx}$ das blendas 40/60 e 60/40 foi de 0,34 % e 0,07 % respectivamente. Estes resultados indicam uma distribuição homogênea de [Eu (acac)₃] (resultando em alto sinal PA) para as blendas com baixo PC.

Blenda (PC/PMMA)	p _c (%m)	t	*R
20/80	0,462	0,153	0,99
40/60	0,759	0,0547	0,99
60/40	1,990	0,393	0,99

Tabela VI.1 – Limiar de percolação das blendas.

 $^{*}R = coeficiente de correlação.$

Foram feitos também espectros fotoacústicos UV-VIS para as amostras PC e PMMA não dopadas e dopadas com 4 e 16 % de [Eu (acac)₃] Figura VI.6 (a) e comparação dos espectros PA entre óxido de Eu (III) e o complexo [Eu (acac)₃] Figura VI.6 (b). As curvas da Figura VI.6 (a) mostraram uma maior absorção do complexo Eu para o PMMA (compare PMMA \Rightarrow PMMA 16% com PC \Rightarrow PC 16 %). A amostra PMMA 16 % mostrou grande absorção justamente na região 300-400 nm referente ao complexo [Eu (acac)₃] ver Figura VI.6 (b). Estes resultados concordam com a tendência encontrada para o sinal PA máximo, ou seja, aumento e não saturação do sinal para blenda com menor porcentagem de PC.



Figura VI.6: Espectro Fotoacústico UV-VIS para as amostras: (a) puras e dopadas de PC e PMMA (b) óxido de Eu (III) e o complexo [Eu $(acac)_3$].

VI.6 – Espectroscopia de Emissão de Luminescência

Os resultados da emissão luminescente da amostras foram obtidos em primeira inspeção pelo prof. L. A. O. Nunes do Grupo de Espectroscopia do IFUSC – São Carlos. Numa segunda e mais elaborada análise, novas amostras foram medidas pelo prof. S. J. L. Ribeiro, do Instituto de Química da Unesp – Araraquara.

Os espectros de excitação e emissão das amostras foram feitos em um espectrômetro de fluorescência SPEX Fluorolog, modelo F212I, monocromador duplo SPEX 1680, usando uma lâmpada de Xenônio a 450 W. O sinal foi detectado usando uma fotomultiplicadora refrigerada Hammatsu R928. As medidas do tempo de vida foram obtidas usando fosforímetro (SPEX, F212I) acoplado ao espectrômetro de fluorescência. O espectro de luminescência e as medidas do tempo de vida das amostras foram feitos em temperatura ambiente.

Como a intensidade luminescente diminui com o aumento da concentração do complexo [7] as blendas 60/40 e20/80 foram dopadas também com 0,5 % de complexo Eu. A Figura VI.7 mostra o espectro de excitação das blendas 60/40 e 20/80 dopadas com 0,5 % de [Eu (acac)₃] (250 a 550 nm), sob excitação na transição hipersensível ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂ a 615 nm. A banda larga entre 280 e 380 nm é designada à soma das transições ⁷F₀ \rightarrow ⁵L₇, ⁵D₄ e ⁵H₃ do íon terra rara e devido ao grupo β-dicetonato [6,26,31]. As bandas de absorção estreitas são características da transições para o íon európio. Este resultado indica que a emissão do polímero-Eu é principalmente sentida pela absorção dos ligantes β-dicetonato na região UV do que diretamente pela absorção do íon Eu³⁺ na região toda.



Figura VI.7: Espectro de excitação dos sistemas dopados medido a temperatura ambiente (λ_{em} =615 nm).

O espectro de emissão da blenda 20/80 dopada com 0,5-16 % (m/m) de [Eu (acac)₃], excitado a 394 nm, é mostrado na Figura VI.8 (a). Resultados similares foram obtidos para as blendas 60/40 e 40/60. As cinco bandas de emissão correspondem às transições características das transições do Eu³⁺. O alargamento não homogêneo da banda ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ indica uma grande quantidade de ambientes (eventos) circunvizinhos ao redor dos íons Eu³⁺ [3, 4, 6, 31, 32]. Este resultado sugere um efeito de emissão saturada para materiais mais concentrados, que concorda com dados da literatura [4, 6, 31]. O espectro fotoluminescente na Figura VI.8 (b) para as blendas dopadas com 1% de [Eu (acac)₃] permitiu confirmar o efeito da fração de PC no sinal produzido. Suportado pelos dados da literatura e baseado nas interações entre o grupo ester do PMMA e o anel fenólico do PC [12, 17], o principal resultado da Figura VI.8 (b), é a alta fotoluminescência produzida para uma baixa concentração de PC, confirmando os resultados de Espectroscopia Fotoacústica. Estes resultados sugerem a existência do efeito "killer-like" PC (provavelmente do grupo fenólico) na antena orgânica (especificamente no grupo ester). Sob estas condições, somente uma fraca emissão do complexo Eu³⁺ é observada, desde que o grupo ester da antena orgânica no complexo Eu pode interagir com o anel fenólico do PC.



Figura VI.8: Espectro de emissão medidos a temperatura ambiente e λ_{ex} =394 nm para: (a) blenda 20/80 (b) blendas20/80 e 60/40 dopadas com 1%.

A curva de decaimento luminescente das blendas dopadas, visualizada na Figura VI.9 para a blenda 60/40 2% tipicamente, com emissão monitorada a ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ foram ajustadas com uma função de decaimento exponencial de primeira ordem. Este ajuste sugere que não existe outro canal de depopulação para o nível emissor ${}^{5}D_{0}$ [6, 26]. O tempo de vida (τ - taxa de decaimento) do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ obtido da curva de decaimento para as blendas dopadas é mostrado na Tabela VI.2. Comparando os tempos

de vida para o [Eu (acac)₃] e as blendas dopadas percebe-se um aumento do mesmo para os sistemas poliméricos, sendo ainda maior para baixas porcentagens de [Eu (acac)₃]. Este resultado é esperado, ou seja, decaimento não radiativo devido ao acoplamento vibracional das moléculas de água no complexo [Eu (acac)₃] [6, 33]. Em geral, baixos valores de taxa de decaimento do estado excitado para blendas com alta dopagem indicam concentração saturada de luminescência [6], que também reflete na eficiência quântica. Portanto, estes resultados mostraram que um efeito de saturação (em % de complexo Eu) ocorre a 2 % [Eu (acac)₃].



Figura VI.9: Medida de tempo de vida para a blenda 60/40 dopada com 0.5 % [Eu (acac)₃].

A contribuição radiativa para a depopulação do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ foi determinada para verificar as propriedades fotofísicas na blenda PC/PMMA dopada e a partir dela a eficiência quântica de emissão (η). A área S_{0J} sob cada banda dos espectros de emissão e seus respectivos baricentros (υ_{0J}) está mostrada na Figura VI.10 para blenda 60/40 e Figura VI.11 para blenda 20/80.


Figura VI.10: Espectro de emissão (λ_{ex} =394 nm) com a área, comprimento de onda e baricentro de cada banda para a blenda 60/40 dopada.



Figura VI.11: Espectro de emissão (λ_{ex} =394 nm) com a área, comprimento de onda e baricentro de cada banda para a blenda 20/80 dopada.

Como a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ é considerada imperturbável pelo campo ligante, como discutido na seção VI.3, ela foi tomada como referência. As bandas referentes às

transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ não foram observadas experimentalmente, portanto os valores de A₀₅ e A₀₆ podem ser considerados muito pequenos. Baseada nas velocidades de decaimento experimental do nível emissor ${}^{5}D_{0}$, no tempo de vida (τ) e na velocidade radiativa (dada pelo coeficiente de emissão espontânea total A_T), a eficiência quântica de emissão foi determinada (ver Tabela VI.2). O índice de refração usado para as blendas é de n_{6/4}=1,547 e n_{2/8}=1,508.

Uma outra forma de se obter o tempo de vida radiativo e a eficiência quântica é através dos parâmetros de intensidade (Ω_{λ}) de Judd-Ofelt [34], teoria não descrita no presente trabalho.

Amostra	$A_T(s^{-1})$	$ au_{Rad}(ms) au_{Exp}(ms)$		η(%)				
[Eu(acac) ₃]*	-	-	0,288	32,6				
Blenda (20/80)								
0,5 % Eu ³⁺	611,3	1,64	0,736	44,9				
1,0 % Eu ³⁺	971,8	1,03	0,563	54,7				
2,0 % Eu ³⁺	808,3	1,24	0,830	66,9				
4,0 % Eu ³⁺	849,2	1,18	0,600	50,8				
8,0 % Eu ³⁺	660,8	1,51	0,441	29,2				
16 % Eu ³⁺	594,4	1,68	0,329	19,6				
Blenda (60/40)								
0,5 % Eu ³⁺	654,4	1,530	0,700	45,7				
1,0 % Eu ³⁺	959,1	1,040	0,532	51,1				
2,0 % Eu ³⁺	1032,7	0,963	0,690	71,6				
4,0 % Eu ³⁺	1000,8	0,999	0,720	72,1				
8,0 % Eu ³⁺	1003,2	0,997	0,430	43,2				
16 % Eu ³⁺	1013,1	0,987	0,400	40,5				

Tabela VI.2 – Dados fotoluminescentes das blendas dopadas com [Eu(acac)₃].

^{*}Dado retirado de Parra e colaboradores [6]. A_T = coeficiente de emissão espontânea, τ_{Rad} = tempo de vida radiativo, τ_{Exp} = tempo de vida experimental, η = eficiência quântica de emissão.

As blendas dopadas com 2% apresentaram maior eficiência quântica, $\eta_{média}$ =69,2%. A partir de 2% há um efeito de saturação possivelmente devido a baixas velocidades de

decaimento. Em adição, todos os valores de η para as blendas dopadas são maiores que para o complexo Eu puro (η =32,6%), sugerindo que a matriz polimérica também age como sensibilizante, facilitando a transferência de energia para o ligante acetilacetonato para o íon Eu³⁺. Um outro dado importante é que os valores de eficiência quântica de emissão determinados para as blendas PC/PMMA dopadas com [Eu(acac)₃] são maiores quando comparados com outros sistemas similares [6] (η em torno de 30%).

Estes resultados (alta taxa de emissão do európio na blenda) abrem uma nova frente de estudos em que outras composições, dopagens com outras terras raras, podem ser testadas, sendo que algumas medidas com érbio já estão sendo iniciadas.

VI.7 – Propriedades Térmicas das Blendas Dopadas

As medidas de difusividade térmica foram feitas na região de freqüência de 6-20 Hz usando a técnica OPC, descrita no Capítulo II, seção II.1. O procedimento experimental foi executado segundo a seção III.2, Figura III.3 (a). Como o microfone não tem resposta linear na região de freqüência utilizada é necessário normalizar o sinal fotoacústico com a função resposta para o microfone. A resposta em freqüência para o microfone celular encontra-se na Figura VI.12. Para obter este tipo de curva de resposta é utilizada uma fonte focalizada sobre uma lâmina de alumínio de 60 μ m. A difusividade térmica do alumínio é de 0,92 cm²/s e com essa espessura, ele deve permanecer termicamente fino até perto de 80 kHz, o que permite obter uma curva

teórica usando a dependência $S_{teórico} = \frac{K}{f^{1,5}}$, em que K é uma constante. A função

resposta será $\chi = \frac{S_{alumínio}}{S_{teórico}}$, que pelo ajuste da Eq. (II.10) obtemos as constantes de tempo capacitivo (τ_E) para o microfone e total.

Esta função \mathcal{X} é praticamente constante para freqüências superiores a 100 Hz e o sistema não é mais influenciado pela resposta do microfone.



Figura VI.12: Resposta em freqüência para o microfone celular.

A Figura VI.13 representa a amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da freqüência de modulação para a blenda 20/80 tipicamente. A linha contínua representa o ajuste da Eq. (II.15) com os dados experimentais.



Figura VI.13: ln (amplitude do sinal fotoacústico normalizado) em função da raiz da freqüência de modulação.

Foram feitas quatro repetições e a difusividade térmica para as blendas 60/40, 40/60 e 20/80 foram normalizadas com o valor da respectiva base em cada porcentagem de [Eu(acac)₃], como mostrado na Figura VI.14.



Figura VI.14: Difusividade térmica normalizada para as blendas PC/PMMA como função do dopante complexo Eu.

O calor específico foi medido em temperatura ambiente usando o Método de Relaxação Térmico (MRT) não adiabático [35, 36], que é baseado em um transiente térmico obtido através de um laser e monitorado por um reservatório térmico. Através do transiente térmico do sistema (amostra - substrato) obtêm-se parâmetros como Δ T_{sistema} (diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico) $\tau_{sistema}$ (tempo de relaxação). Com estes parâmetros e com a capacidade térmica do substrato determina-se o calor específico da amostra através da Eq. (VI.7). A Figura VI.15 mostra os resultados do calor específico, para as blendas 60/40, 40/60 e 20/80.

$$c_{amostra} = \frac{\left(\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}\right)}{Massa_{amostra}}$$
(VI.7)



Figura VI.15: Calor específico para as blendas PC/PMMA como função do dopante complexo Eu.

Os resultados para as propriedades térmicas das amostras, assim como suas respectivas espessuras encontram-se na Tabela VI.3. A condutividade térmica (k) e a efusividade térmica (e) são calculadas por meio das expressões $\alpha = k/\rho c_p$ e $e = (k\rho c_p)^{1/2}$ respectivamente. A efusividade térmica mede a impedância térmica para a transferência de calor de um sistema em observação, variando devido as diferentes capacidades de transferência de calor entre as partículas, e é, portanto uma função do tamanho e forma das partículas, densidade, morfologia, cristalinidade e conteúdo de umidade. A densidade de massa para o PC e PMMA é $\rho_{(PMMA e PC)}=1,185$ g/cm³ e para a blenda 60/40 não dopada é $\rho_{6/4}=1,1724$ g/cm³, obtida usando o Método do Picnômetro com um picnômetro com graduação de 10 ml. Estes valores de densidade de massa foram usados para o cálculo das propriedades térmicas. É esperado que a densidade de massa varie com o grau de dopagem, apesar disto, devido à falta de método mais sensível a pequenas quantidades de massa, o valor dado para a blenda 60/40 não dopada foi usado para todas as amostras dopadas ou não.

Código	ls	α	c _p	k	е			
amostra	(µm)	$(10^{-3} \mathrm{cm}^2 \mathrm{s}^{-1})$	$(Jg^{-1}K^{-1})$	$(10^{-3}$ Jscm ⁻¹ K ⁻¹)	$(10^{-3}$ Js ^{-1/2} cm ⁻² K ⁻¹)			
PMMA	561	5,16	1,70	10,42	145,03			
PC	625	7,03	1,48	12,35	147,35			
Blenda (60/40)								
0 % Eu ³⁺	586	7,04	1,40	11,59	138,15			
1,0 % Eu ³⁺	552	6,22	1,50	10,96	138,98			
2,0 % Eu ³⁺	580	6,87	1,42	11,45	138,13			
4,0 % Eu ³⁺	521	5,24	1,41	8,64	119,34			
8,0 % Eu ³⁺	536	5,67	1,46	9,72	129,16			
16 % Eu ³⁺	577	6,61	1,47	11,38	139,94			
Blenda (40/60)								
0 % Eu ³⁺	623	7,39	1,62	14,01	162,97			
1,0 % Eu ³⁺	550	5,06	1,56	9,25	130,01			
2,0 % Eu ³⁺	624	4,98	1,57	9,19	130,21			
4,0 % Eu ³⁺	566	5,92	1,53	10,60	137,78			
8,0 % Eu ³⁺	527	4,40	1,56	8,03	121,18			
16 % Eu ³⁺	580	4,69	1,59	8,73	127,50			
Blenda (20/80)								
0 % Eu ³⁺	606	5,69	1,69	11,28	149,54			
1,0 % Eu ³⁺	584	5,33	1,68	10,47	143,44			
2,0 % Eu ³⁺	580	5,50	1,63	10,51	141,72			
4,0 % Eu ³⁺	617	5,96	1,72	12,06	156,21			
8,0 % Eu ³⁺	590	5,19	1,63	9,94	137,97			
16 % Eu ³⁺	638	6,18	1,62	11,77	149,70			

Tabela VI.3 – Sumário das propriedades térmicas para as blendas puras e dopadas.

VI.8 – Análise Química

A caracterização química das blendas puras e dopadas foi realizada no departamento de química da UEM utilizando; Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), experimento de extração, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Dispersa de Energia (EDS).

Estudos feitos por calorimetria diferencial de varredura (DSC), demonstram que as blendas apresentam uma única temperatura de transição vítrea [37] ($T_g=119^{\circ}C$, Figura VI.16) intermediária às dos polímeros puros (PC $T_g=140^{\circ}C$ e PMMA $T_g=101^{\circ}C$ [14]), caracterizando um bom grau de aparente miscibilidade da mistura [14]. *Figura VI.16: Termográfico DSC da blenda PC/PMMA*.



As blendas PC/PMMA com 50 m% mostraram uma morfologia fase/matriz dispersa micro estruturalmente, como pode ser concluído de experimentos de extração, Figura VI.17. A grande miscibilidade parcial de amostras transparentes, suportada pela Figura VI.17 (d), concorda com medidas de DSC. A amostra prensada a 150°C por 30 min (amostra transparente) apresentou transição única a 119°C enquanto que a amostra prensada a 165°C por 4 h (opaca) apresentou duas transições, a 113°C e 137°C (curvas não mostradas).



Figura VI.17:Micrografias Eletrônicas de Varredura mostrando a microestrutura da blenda PC/PMMA 50/50. Prensada a 150 °C por 30 min (A-transparente): (a) não tratada e (b) extraída com ácido fórmico. Prensada a 165°C por 4 h (B-opaca), (c) não tratada e (d) tratada com ácido fórmico.

Com o objetivo de investigar a estabilidade térmica e principalmente o efeito de adição do complexo Eu foram feitas análises térmicas dos componentes puros, das blendas puras (50/50), e das amostras dopadas, Figura VI.18. Após considerar as estabilidades do PC e PMMA (amostras puras) e a influência relativa de Eu(acac)₃xH₂O

no comportamento térmico da blenda, mais especificamente na temperatura de decomposição, a baixa estabilidade da blenda PC/PMMA dopada 50/50 sugere que o complexo Eu prefere ficar na fase PC a na PMMA. Rincón e colaboradores [38] postularam que o macro radical PMMA (criado durante a pirólise térmica) abstrai átomos de Hidrogênio de grupos isopropil de moléculas do PC, conduzindo a desestabilização do PC em blendas PC/PMMA 50/50. Este mecanismo foi consistente com o comportamento térmico apresentado pelas blendas, isto é, para altas quantidade de PMMA (60, 70, 80, e 90 %), verificou-se baixa estabilidade térmica da blendas (curvas não apresentadas). Agora, considerando a Figura VI.18, em geral, a adição do complexo Eu aumenta a estabilidade térmica de PMMA e diminui a estabilidade térmica do PC. Um importante fato levanta-se desta observação, ou seja, se Eu(acac)₃xH₂O está homogeneamente distribuído entre as fases PC e PMMA, a estabilidade térmica da blenda PC/PMMA dopada seria a melhor levemente abaixo da blenda não dopada. Experimentalmente a estabilidade térmica da blenda dopada é muito abaixo que uma não dopada. Portanto, o único suporte para esta ocorrência é o alto conteúdo de $Eu(acac)_3 x H_2 O$ na fase PC, concordando com os resultados espectroscópicos.

Figura VI.18: Curvas de perda de massa (TG) para o PC puro e dopado 4 %, PMMA puro e dopado 4



%, blenda PC/PMMA (50/50) não dopada e dopada. Fluxo de N_2 de 20 ml/min e taxa de aquecimento de 10° C/min.

Análise microscópica usando a técnica EDS (Espectroscopia Dispersa de Energia) foi usada para averiguar a dispersão de Eu dentro da blenda, Figura VI.19. Foi possível verificar que o acetilacetonato de európio (III) está bem distribuído na matriz polimérica.





Figura VI.19: Micrografia Eletrônica de Varredura da superfície fraturada para blenda 60/40 dopada com 16 % [Eu(acac)₃]: (a) inserido espectro EDS, (b) Eu L α 1 micrografia EDS

Referências

- [1] Liu H G, Park S, Jang K, Zhang W S, Seo H J, Lee Y "Different Photoluminescent Properties of Binary and Ternary Europium Chelates Doped in PMMA" *Mat. Chem. Phys.* 83 84 (2003).
- [2] Vicentini G, Zinner L B, Zukerman-Schpector J, Zinner K "Luminescence and Structure of Europium Compunds" *Coord. Chem. Rev.* **196** 353 (2000).
- [3] Rosendo A, Flores M, Córdoba G, Rodríguez R, Arroyo R "Synthesis Characterization and Luminescence Properties of Tb³⁺ and Eu³⁺-Doped Poly(Acrylic Acid)" *Mat. Lett.* 57 2885 (2003).
- [4] Du C, Xu Y, Ma L, Li W "Synthesis and Fluorescent Properties of Europium-Polymer Complexes Containing Naphthoate Ligant" J. Alloys Comp. 265 81 (1998).
- [5] Flores M, Rodríguez R, Arroyo R "Synthesis and Spectroscopic Characterization of Eu³⁺-doped Poly(Acrylic Acid)" *Mat. Lett.* **39** 329 (1999).
- [6] Parra D F, Mucciolo A, Brito H F, Thompson L C "Optical Characteristics of the Eu³⁺-β-diketonate Complex doped into Epoxy Resin" *J. of Solid State Chem.* 171 412 (2003).
- [7] Mucciolo, A, Parra D F, Brito H F "Propriedades fotoluminescentes de polímeros acrílicos contendo íons de terras raras" – Anais 7º Congresso Brasileiro de Polímeros 69 (2003).
- [8] Kumar G A "Optical Studies of Phthalocyanine Molecules in PMMA Matrix" *Mat. Lett.* 55 364 (2002).
- [9] Ohnaga T, Sato T, Nagata S "Miscibility and Phase Behavior of Methyl Methacrylate Copolymer and Polycarbonate Blends" *Polymer* 38 1073 (1997).
- [10]Utracki LA "Polymer Alloys and Blends" Hanser Publishers, Munich (1989).
- [11]Paul D R, Newman S "Polymer Blends" Academia Press, New York (1978).
- [12]Agari Y, Ueda A, Omura Y, Nagai S "Termal Diffusivity and Conductivity of PMMA/PC Blends" *Polymer* 38 801 (1997).
- [13]Kyu T, Saldanha J M "Miscible Blends of Polycarbonate and Polymethyl Methacrylate" J. Polym. Sci. – Part C: Polym. Lett. 26 33 (1988).
- [14]Chiou JS, Barlow J W "Miscibility of Bisphenol-A Polycarbonate with Poly(Methyl Methacrylate)" J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn 25 1459 (1987).

- [15]Sakellariou P, Eastmond G C "Phase Separation in Poly(Methyl Methacrylate)/Polycarbonate Blends" *Polymer* 34 1528 (1993).
- [16]Goh S H "Thermogravimetric Study of the Thermal Stability of Bisphenol-A Polycarbonate/Poly(Methyl Methacrylate) Blends" *Thermochimica Acta* 153 423 (1989).
- [17] Viville P, Thoelen O, Beauvois S, Lazzaroni R, Lambin G, Brédas J L, Kolev K, Laude L "Thin Films of Polymer Blends: Surface Treatment and Theoretical Modeling" *Appl. Surf. Sci.* 86 411 (1994).
- [18]Kittel C "Introduction to Solid State Physics" John Wiley & Sons, New York 7th edition (1996).
- [19]Eisberg R, Resnick R "Física Quântica; Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas" Elsevier, Rio de Janeiro 21ª reimpressão (1979).
- [20]Reisfeld R, Jorgensen C K "Lasers and excited states of rare earths", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1977).
- [21]Méndez-Ramos J, Lavín V, Martín I R, Rodríguez-Mendoza U R, Rodríguez V D, Lazano-Gorrín A D, Núñez P "Site Selective Study of Eu³⁺-doped Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics" J. Appl. Phys. 94 2295 (2003).
- [22]Niyama E, Alencar A C, Vila LD, Stucchi EB, Davolos MR "Filmes Delgados Luminescentes obtidos a partir de Hidroxicarbonatos de Ítrio Ativados por Európio ou Térbio" *Quím. Nova* 27 183 (2004).
- [23]Serra O A, Nassar EJ, Calefi P S, Rosa I L V "Luminescence of a New Tm³⁺ βdiketonate Compound" J. Alloys Comp. 275 838 (1998).
- [24]Jones C J A "Química dos Elementos dos Blocos d e f" Bookman, Porto Alegre (2002).
- [25]Nassar E J, Serra O A, Souza-Aguiar E F "Troca Iônica no Estado Sólido de Európio³⁺ em Zeólita Y: Influência do Tempo de Reação" *Quím. Nova* 2 121 (1998).
- [26]Sigoli F A, Brito H F, Jafelicci Jr^a M, Davolos M R "Luminescence of Eu (III) βdiketonate Complex Supported on Functionalized Macroporous Sílica Matrix" *Intern. J. Inorg. Mat.* **3** 755 (2001).
- [27]Dias D T, Bonzanini R, Rubira A F, Muniz A C, Baesso M L, Medina A N, Nunes L A O and Bento A C "Photoacoustic Characterization of PC/PMMA Blends doped with Eu(acac)₃" *J. Physique IV* in press (2005).
- [28]Deutscher G, Zallen R, Adller J "Percolation Structures and Processes" Annals of the Israel Physical Society 5 (1983).

- [29]Stauffer D "Introduction to Percolation Theory" Taylor and Francis, London 2nd Ed (1992).
- [30]Barra G M O, Jacques L B, Oréfice R L, Carneiro J R G "Processing Characterization and Properties of Conducting Polyaniline-Sulfonated SEBS Block Copolymers" *Eur. Polym. J.* 40 2017 (2004).
- [31]Felinto M C F C, Tomiyama C S, Brito H F, Teotonio E E S, Malta O L "Synthesis and Luminescent Properties of Supramolecules of β-diketonate of Eu (III) and Crown Ethers as Ligands" *J. Sol. Stat. Chem.* **171** 189 (2003).
- [32]Malta O L, Brito H F, Menezes J F S, Silva F R G, Alves S J, Faria F S J, Andrade A V M "Spectroscopic Properties of a New-Light-Converting Device Eu (Thenoyltrifluoroacetonate)₃ ₂(Dibenzyl Sulfoxide). A Theoretical Analysis Base don Structural data obtained from a Sparkle Model" *J Lumin*;75 255 (1997).
- [33]Parra D F, Brito H F, Matos J R, Dias L C "Enhancement of the Luminescent Intensity of the Novel System Containing Eu³⁺-β-Diketonate Complex doped in the Epoxy Resin" *J. Appl. Polym. Sci.* 83 2716 (2002).
- [34]Pecoraro É, Nunes L A O, Sampaio J A, Gama S e Baesso M L "Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio contendo Nd³⁺" *Quím. Nova* 23 161 (2000).
- [35]Azechi L S, da Costa R F, Medina A N e Gandra F C G "Projeto de um Calorímetro utilizando o Método de Relaxação Térmica" Revista de Física Aplicada e Instrumentação 10 (1995).
- [36]Medina A N, Caldeira A M F, Bento A C, Baesso M L, Sampaio J A, Catunda T, Gandra F G "Thermal Relaxation Method to Determine the Specific Heat of Optical Glasses" J. Non Cryst. Sol. 304 299 (2002).
- [37]Bonzanini R "Obtenção e Caracterização de Blendas PC/PMMA dopadas com Acetilacetonato de Európio (III) – dissertação de Mestrado defendida no departamento de química da UEM (2004).
- [38]Rincón A, McNeill I C "Thermal Degradation of Polycarbonate-Poly(Methyl Methacrylate) Blends by Thermal Volatilisation Analysis" *Polym. Degrad. Stab.* 18 99 (1987).

Capítulo VII

Propriedades Térmicas da Unha Humana em Função da Idade

VII.1 – Introdução

Atualmente, o estudo de campos interdisciplinares tornam-se cada vez mais importante, principalmente os que envolvem medidas de propriedades de órgãos e tecidos vivos. Os estudos "in vivo" trazem algumas dificuldades a serem superadas. O corpo humano não é um sistema fechado e a troca de fluido e calor com o meio externo é provavelmente importante. Não é muito comum encontrar na literatura métodos desenvolvidos para tentativas de medidas fototérmicas "in vivo" [1]. Propriedades de biomateriais "in vivo" e "in vitro" de órgãos (ou partes) e tecidos são discutidas e tabeladas no "annual review of biophysical and bioengineering" [2]. Bowman e colaboradores [2] apresentaram neste "review" propriedades de difusividade e condutividade térmica em partes de animais (bovino, felino, ave, suíno e humano). Embora este "review" apresente várias propriedades térmicas de tecidos humanos e alguns órgãos humanos, a unha humana não é avaliada.

A unha humana constitui uma das interfaces entre o corpo e o meio externo e desempenha tarefa importante na defesa do organismo. Como conseqüência de contatos eventuais com agentes externos, como por exemplo, os fungos, a unha pode adquirir enfermidades provenientes do meio ambiente. Embora recebam menos atenção que outras partes do corpo, o papel das unhas em diagnósticos é fundamental, mas muitas vezes negligenciado [3]. A unha humana é constituída por camadas e desempenha papel

relevante não somente no aspecto estético, mas também na identificação de doenças dermatológicas e sistêmicas que podem ser observadas a partir de seu aspecto físico. As conseqüências dramáticas de análises clínicas ao subestimar a existência de desordens ungueais é que algumas lesões pigmentadas podem se mostrar malignas ou potencialmente malignas. Tanto em práticas dermatológicas como em práticas em geral, as doenças ungueais constituem queixa comum que requer um estudo mais detalhado de suas propriedades físicas.

Recentemente, Sowa [4] estudou unhas humanas ex-vivos sob terapia antifungos, usando Espectroscopia Infravermelha e apontou a necessidade de análises de perfil de profundidade. Dos trabalhos encontrados [2, 5-18] na literatura as propriedades térmicas da unha não são tabeladas e a difusividade térmica é um parâmetro fundamental para tal análise de perfil de profundidade.

O Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física da UEM se propôs a avaliar a penetração de dois agentes antifungos através da unha humana usando a Espectroscopia Fotoacústica. PAS tem sido uma técnica valiosa para avaliar a penetração de substâncias através da pele humana [19, 20]. Até onde sabemos esta técnica ainda não é aplicada para estudar propagação de substâncias através da unha humana. A vantagem da técnica PAS é providenciar a análise do perfil de profundidade, que é especificada pelo comprimento de difusão térmico, discutido na seção I.5.

A micose da unha denominada de onicomicose é uma infecção causada por fungos, observada, em sua grande maioria, em adultos e que incide em cerca de 20 % da população mundial [21, 22]. As infecções causadas por fungos podem acarretar riscos para as pessoas que têm disfunções cardiovasculares e renais [22]. Os principais agentes responsáveis pela onicomicose são os fungos dermatófitos, que utilizam a queratina como fonte se subsistência. As lesões da unha se manifestam pelo acúmulo e/ou destruição da queratina que deixa a unha mais grossa e com cor amarelada ou esbranquiçada [22]. Esta enfermidade pode induzir ainda outros sintomas como o deslocamento da unha do seu leito, o aparecimento de linhas transversais e longitudinais e ainda a presença de escamas esbranquiçados depositadas sob a mesma [23], conforme ilustrado na Figura VII.1.

O desenvolvimento de substâncias químicas direcionados para uso terapêuticos ou mesmo cosméticos, requer, muitas vezes, a sua penetração através das camadas que compõe a unha humana. Acontece que em muitos casos essa penetração não ocorre, o que, por um lado, pode reduzir drasticamente a eficiência dos produtos e, por outro, também aumenta muito o tempo de propagação esperado num tratamento terapêutico.



Figura VII.1: Exemplos de onicomicose com diferentes manifestações clínicas. Da esquerda para a direita: espessamento (unha de gavião); leuconíquia; destruição e deformidade; paroníquia (unheiro).

A OPC foi aplicada com o intuito de medir a difusividade térmica da unha humana "in vitro" para em seguida monitorar a penetração de dois agentes antifungos através da unha via PAS.

VII.2 – Estrutura da Unha

A unha fornece o recobrimento da extremidade e assim, a proteção necessária ao dedo humano. A unha humana possui uma estrutura basicamente composta de três camadas principais (Figura VII.2): a camada mais externa também denominada de camada dorsal, a camada intermediária e ainda a camada ventral. A camada dorsal, por sua vez, é a camada responsável pela proteção da extremidade externa do dedo, pois se compõe de uma camada laminada dura. Por outro lado, a camada intermediária é um tanto mais espessa e mais flexível do que a dorsal. Por último, temos as camadas ventrais, compostas por camadas celulares, uma ou duas. Essa estrutura forma uma base protetora para o dedo humano e é resultado da produção cutânea formada de queratina compactada, chamada de oniquina que é composta de proteínas, enxofre, cistina, argina, água (7 a 16 %), cálcio e ferro. Ela tem baixa elasticidade, é translúcida e tem baixa flexibilidade.



Figura VII.2: Descrição da unha humana: (a) Ponta do dedo (b) Seção longitudinal.

Na Figura VII.3 é observada a estrutura química da queratina a proteína (polímero natural) fundamental da unha. A parte em negrito é conhecida como α -aminoácidos; o α indica que o grupo amino situa-se no átomo de carbono adjacente ao grupo carboxílico. Se uma molécula de água for removida de duas moléculas de um aminoácido, forma-se uma ligação peptídica. Se esse processo continuar irá formar uma cadeia polipeptídica de alta massa molecular.



Figura VII.3: Composição química de uma proteína comum: a queratina.

Proteínas, como a queratina, são polipeptídicas [29] que têm uma ordem definida em relação aos grupos de aminoácidos que formam o polímero. O restante da estrutura química da queratina é o radical que determina as propriedades da proteína (ver Figura VII.3). Diferentemente da seda (derivada da glicina e da alanina) a queratina contém uma vasta variedade de aminoácido, mas também uma quantidade particularmente grande de cistina. Como resultado, as cadeias polipeptídicas estão ligadas (ligações dissulfeto) de tal maneira, que a queratina é um polipeptídico com interligações. Ela exibe uma extensibilidade razoável, particularmente em temperaturas elevadas e na presença de umidade. Presumivelmente, sob estas condições, algumas das ligações dissulfeto são rompidas.

VII.3 – Preparação das amostras

As amostras de unhas humanas utilizadas para as medidas de propriedades térmicas eram de 7 voluntários sadios (16-53 anos; 86 % constituição da pele branca e 14 % morena; e apenas 30% masculino) e portanto transparentes, lisas e suaves. As unhas foram cortadas dos dedos da mão e a superfície da camada interna (Figura VII.4) lixada, resultando em uma espessura média de 256,6 \pm 72,3 µm e diâmetro da ordem de 6 mm. A unha foi pintada de preto, para garantir a opacidade da amostra, e o diâmetro foi suficiente para os experimentos da Técnica do Sinal Traseiro, procedimento da seção III.2, Figura III.3 (b). Portanto as medidas foram realizadas "in vitro". A espessura foi medida com um micrômetro digital Digimatic Mytutoyo com precisão de 1 µm.



Figura VII.4: Superfícies da unha denominadas experimentalmente; Região testada, onde o produto foi aplicado; Externa e interna, regiões da luz incidente na amostra.

Após a obtenção da difusividade térmica da amostra, experimentos do perfil de profundidade puderam ser realizados em 15 voluntários sadios (idade média = 28 anos; 15-51 anos; 100 % pele branca; 73,3% femininos). As unhas foram cortadas em uma dimensão final de 3 mm x 4 mm e as espessuras variaram entre 290 e 800 µm. Os produtos antifungos testados foram G0291L (pastoso) e G0291C (líquido). A fórmula completa destes produtos não foi fornecida, sendo informado apenas que os dois medicamentos contêm o ciclopirox olamina, que é o princípio ativo, a uréia e o ácido salicílico. O primeiro passo foi preparar a unha, como recomendado pelo fabricante, para receber os produtos. Este procedimento foi realizado usando uma lixa de unha para suavemente retirar a superfície brilhante da camada externa (Figura VII.4) da unha. Em seguida, as substâncias foram aplicadas diretamente na superfície modificada. Depois de 48 h, a unha foi colocada na célula fotoacústica com a superfície interna acima de tal forma que a luz incidente alcance a superfície oposta onde o produto foi aplicado. Após obtenção do espectro fotoacústico quase 30 µm da superfície interna da unha foi removida usando a lixa de unha (fase 2). Nesta nova superfície foi obtido o espectro e o procedimento foi repetido até que a espessura da unha ficasse da ordem de 30 µm (fases 3 a 7). Assim, várias camadas da amostra foram medidas para verificar a presença do produto aplicado, providenciando a distribuição do perfil de profundidade dentro da unha testada.

VII.4 – Propriedades Térmicas da Unha Humana

As medidas para a difusividade térmica foram realizadas na região de freqüência de 6 a 100 Hz, usando a técnica descrita no Capítulo II. Os dados experimentais foram normalizados pela curva de resposta (6-300 Hz) do microfone "Sennheiser", Figura VII.5.

Figura VII.5: Função resposta para o microfone Sennheiser.



A dependência do sinal típico para amostra unha como função da (freqüência)^{1/2} é mostrada na Figura VII.6. O gráfico log mostrou que o modelo é válido na região de freqüência usada para a unha humana, comportando-se como uma amostra termicamente grossa. Em estudos prévios [25] nós encontramos valores de 7,61x10⁻⁴ a 10,8x10⁻⁴ cm²/s, obtendo uma difusividade térmica média para a unha (idade 20 anos) α ~(8,9 ± 1.3) x10⁻⁴ cm²/s. Este valor é comparável ao da pele humana (~13,6x10⁻⁴ cm²/s, calculado a partir da condutividade e inércia térmica, ver ref. [2], pág. 60) e de materiais poliméricos (~11x10⁻⁴ cm²/s, para o PEBD [26] e PET [27]). Até onde sabemos este é o primeiro valor da difusividade térmica medida para unha humana.



Figura VII.6: Gráfico linear típico do sinal PA x f^{1/2}.

Em uma segunda etapa foram determinados os valores para difusividade térmica em função da idade. A dependência do sinal com a (freqüência)^{1/2} foi equivalente a Figura VII.6 e na Tabela VII.1 são apresentadas a idade, a espessura, a difusividade térmica, o calor específico, a condutividade e a efusividade térmica das amostras.

Amostra	Idade	ls	α	C _{p(médio)}	k	e
(unha)	(anos)	(µm)	$(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$	$(Jg^{-1}K^{-1})$	$(10^{-4} \text{ Jscm}^{-1} \text{K}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ Js}^{-1/2} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1})$
1	16	285	11,3±0,7	1,7	24,1	7,2
2	20	135	10,0±1,3	1,7	21,3	6,7
3	22	180	11,6±0,9	1,7	24,8	7,3
4	23	212	10,0±0,4	1,7	21,3	6,7
5	30	290	13,0±0,1	1,7	27,7	7,7
6	35	307	16,3±0,1	1,7	34,8	8,6
7	45	300	18,1±0,1	1,7	38,6	9,1
8	53	344	18,9±1,3	1,7	40,3	9,3

Tabela VII.1 – Propriedades térmicas de unhas humanas com $\rho \sim (1.27 \pm 0.01)$ g/cm³.

Na Figura VII.7 é observada a tendência para a difusividade térmica com a idade e vemos que ela tende a aumentar (90%) com a idade, com uma possível estabilização para idades maiores 53 anos (limite medido). Talvez um dos motivos deste fato seja a perda de proteínas (como a queratina) com o passar dos anos. A variação dos resultados para indivíduos jovens pode ser devido ao processo de formação e crescimento (do próprio envelhecimento). Apesar do conjunto de amostra ter etnias diferentes (brancos, 1 moreno e 1 amarelo) o único fator influenciável na difusividade térmica é a idade (ou perda de proteína), já que a densidade de massa, também medida pelo Método do Picnômetro (graduado em 10 ml), mostrou-se constante para três faixas etárias (20, 32 e 52 anos) ρ ~(1,27±0,01) g/cm³.



Figura VII.7: Difusividade térmica x Idade.

O calor específico da unha humana foi medido, em temperatura ambiente usando o MRT [28] (seção VII.7). Os resultados encontrados podem ser observados na Figura VII.8 e mostrou-se constante, para seis amostras, com a idade (22, 35, 43, 45 e 53 anos) $c_p \sim (1,68\pm0.04)$ Jg⁻¹K⁻¹. Este resultado é esperado já que a estrutura morfológica não sofre grande mudança de amostra para amostra.



Figura VII.8: Calor específicos para unha humana.

A condutividade e a efusividade térmica das amostras foram então calculadas, usando as relações $\alpha = k/\rho c_p$ e $e = (k\rho c_p)^{1/2}$. Estes resultados encontram-se na Tabela VII.1. Na Figura VII.9 é observada a tendência para a efusividade térmica [Figura VII.9 (a)] e a condutividade térmica [Figura VII.9 (b)]. Nota-se que a efusividade térmica, que depende de $k^{1/2}$, apresenta um pequeno aumento de 20% com o envelhecimento da unha humana, sugerindo que o fluxo devido ao contato não apresenta variações significativas com a idade. Por outro lado, a condutividade térmica, que depende de α e apresenta comportamento semelhante à Figura VII.7, aumenta 100% com a idade, a condução de calor aumenta com o envelhecimento da unha humana.



Figura VII.9: Propriedades térmicas da unha humana: (a) efusividade e (b) condutividade térmica.

VII.5 – Análise Espectroscópica de Agentes Antifungos para Unha

Como ilustração, a seguir é apresentada uma breve discussão do estudo da penetração de agentes na unha humana, o qual foi tema de dissertação de mestrado no GEFF [29].

Os espectros fotoacústicos foram realizados na região de 250-500 nm com freqüência de modulação de 20 Hz e conforme o procedimento da seção III.1. Estes espectros podem ser vistos na referência [29, pág.36]. Com a determinação da difusividade térmica o comprimento de difusão térmico foi determinado da ordem de 38 μ m (motivo pelo qual se retirou 30 μ m da superfície da unha em cada procedimento).

A estratégia usada para identificar os dois agentes antifungos foi feita através da separação das bandas de absorção óticas, como a da seção III.4, usando análise gaussiana. Desta forma foi possível discriminar entre as contribuições para o espectro formado para as formulações ou a unha. Entre os parâmetros de deconvolução, foi focalizada a área das funções gaussianas. O comprimento de onda do centro da banda de absorção óptica atribuída para o G0291L e o G0291C foi a 310 nm, enquanto a largura da função gaussiana aproximadamente 47 nm. A separação do espectro mostrou duas bandas gaussianas, uma com centro em 280 nm atribuído à unha outra em 310 nm referente às formulações estudadas [29]. A Figura VII.10 mostra a evolução das áreas gaussianas da banda em 310 nm como função da espessura da unha para o produto G0291L.



Figura VII.10: Evolução das bandas de absorção a 310 nm para G0291L em diferentes espessura da unha.

Repetindo este procedimento para cada produto nas 15 amostras selecionadas, nós encontramos as velocidades de penetração como mostrado na Figura VII.11.



Figura VII.11: Resultados médios para as velocidades de penetração do G0291L e G0291C, nível p<0.05um do outro em termos de propagação.

Como descrito na seção VII.3, no procedimento usado foi removida a superfície da unha oposta ao lado em que o produto foi aplicado, iluminando o lado interno (Figura VII.4), a expectativa é ir à direção onde a concentração do produto torna-se mais alta. Estes resultados [30] evidenciam o perfil de profundidade das substâncias (Figura VII.9). O ajuste exponencial dos dados foi usado para providenciar as velocidades de penetração dos produtos (mostrada na Figura VII.11). Quanto maior o comprimento de penetração médio (τ) mais alta é a velocidade de penetração e mais eficiente é a distribuição do produto através da unha.

Para verificar se os valores da velocidade de propagação dos dois produtos são estatisticamente diferentes nós usamos o teste ANOVA. Os resultados mostraram [30] que o comprimento de penetração do G0291L, (115±60) μ m, foi estatisticamente maiores (p=0.036) que do G0291C, (60±25) μ m, indicando o veículo da formulação G0291L causa uma grande penetração comparado ao do G0291C.

Este estudo foi contratado pela empresa Stiefel, São Paulo – SP, através de convênio junto ao grupo de Fotoacústica, o GEFF, e uma discussão mais aprofundada podem ser encontradas na ref. [29]. Os parâmetros observados estão sendo considerados pela empresa no desenvolvimento de novas formulações terapêuticas.

Referências

- Giese K, Nicolaus A, Sennhenn B, Kolmel K "Photoacoustic in vivo Study of the Penetration of Sunscreen into Human-Skin" *Can. J. Phys.* 64 1139 (1986).
- [2] Bowman H F, Cravalho F G, Woods M "Theory, Measurement, and Application of Thermal Properties of Biomaterials" Ann. Rev. of Biophys. & Bioeng. 4 43 (1975).
- [3] <u>http://dermalogy.cdlib.org/DOJvol3num2/nail/nail-por.html</u> Fleckman P, Lee J, Astion M L "Tutor da Unha[™]: Um Programa de Computador com Banco de Imagens que ensina a Anatomia, Padrões Patológicos e Desordens das Unhas" *Dermathology Online Journal* 3
- [4] Sowa M G, Wang J, Schultz C P, Ahmed M K, Mantsch H H "Infrared Spectroscopic Investigation of Vivo and ex Vivo Human Nails" *Vib. Spectrosc.* 10 49 (1995).
- [5] Farren L, Shayler S, Ennos R "The Fracture Properties and Mechanical Design of Human Fingernails" J. Exp. Biol. 207 735 (2004).
- [6] Geyer A S, Onumah N, Uyttendaele H, Scher R K "Modulation of Linear Nail Growth to Treat Diseases of the Nail" *J. Am. Acad. Dermatol.* **50** 229 (2004).
- [7] Bhavaraju N C, Cao H, Yuan D Y, Valvano J W, Welster J G "Measurement of Directonal Thermal Properties of Biomaterials" *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 48 261 (2001).
- [8] Repka M A, Mididoddi P K, Stodghill S P "Influence of Human Nail Etching for the Assessment of Topical Onychomycosis Therapies" *Int. J. Pharm.* 282 95 2004.
- [9] Xiao P, Cowen J A, Imhof R E "In-vivo Transdermal Drug Diffusion Depth Profiling-A New Approach to Opto-Thermal Signal Analysis" Anal. Sciences 17 S349 (2001).
- [10]Sehn E, Silva K C, Retuci V S, Medina A N, Bento A C, Baesso M L "Photoacoustic Spectroscopy to Evaluate the Penetration of Sunscreens into Human Skin in Vivo: A Statistic Treatment" *Rev. Sci. Instrum.* 74 758 (2003).
- [11]Snook R D, Lowe R D, Baesso M L "Photothermal Spectrometry for Membrane and Interfacial Region Studies" *Analyst* 123 587 (1998).
- [12]Guo X, Ciortea L I, Chilcott R P, Imhof R E, Xiao P "Opto-Thermal Measurement of Barrier Cream Residence Time on Skin in-vivo" *Anal. Sciences* **17** S346 (2001).
- [13]Guo X, Imhof R E, Rigal J "Spectroscopic Study of Water-Keratin Interactions in Stratum Corneum" Anal. Sciences 17 S342 (2001).

- [14]Alaluf S, Atkins D, Barret K, Blount M, Carter N, Heath A "Ethnic Variation in Melanin Content and Composition in Photoexposed and Photoprotected Human Skin" *Pigment Cell Res.* 15 112 (2002).
- [15]Brown S M, Baesso M L, Shen J, Snook R D "Thermal-Diffusivity of Skin Measured by 2 Photothermal Techniques" Anal. Chem. Acta 282 711 (1993).
- [16]Baesso M L, Shen J, Snook R D "Laser-Induced Photoacoustic Signal Phase Study of Stratum-Corneum and Epidermis" *Analyst* **119** 361 (1994).
- [17]Rosencwaig Adv. Electron. Phys. 46 207 (1978).
- [18]Pines E "New Technique to Assess Sunscreen Effectiveness" J. Soc. Cosmet. Chem.29 559 (1978).
- [19]Nakamura O, Lowe R D, Mitchem L, Snook R D "Diffusion of nitroglycerin from drug delivery patches through Micro-Fibre Filters using Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectrometry" *Anal. Chim. Acta* **427** 63 (2001).
- [20]Baesso M L, Snook R D, Andrews J J "Fourier-Transform Infrared Photoacoustic-Spectroscopy to Study the Penetration of Substances through Skin" *J. de Physique* 4 449 (1994).
- [21]Nicolopoulos C S, Tsidoutis V, Nicopoulos N S, Giannoudis P V "Clinical Application of Helium Neon (632 nm) Plus Infrarede Diode Laser GaAlAs (830 nm) and CO₂ Laser in Treatment of Onychomycotic Nails" *Harcourt Publishers Ltda* **9** 181 (1999).
- [22]Repka M A, O'Haver J, See C H, Gutta K, Munjal M "Nail Morphology Studies as Assessments for Onychomycosis Treatment Modalities" *Int. J. Pharm.* 245 25 (2002).
- [23]Fraki J E, Heikkila H T, Kero M O, Kuokkanen K E, Oksmen R O, Rantanen T T, Saari S S, Sten M L, Stubb S H A, Uggeldehl P E "An Open-Label, Nan Comparative, Multicenter Evaluation of Fluconazole with of without Urea Nail Pedicure for Treatment of Onychomycosis" *Current Therapeutic Research* 58 481 (1997).
- [24]Alfrey T, Gurnee E F "Polímeros Orgânicos" Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1971).
- [25]Dias D T, Nuglish L E R, Sehn E, Baesso M L, Medina A N, Bento A C "Human nail thermal diffusivity obtained using the open photoacoustic cell technique" J. *Physique IV*, in press (2005).

- [26]Da Silva M D, Bandeira I N, Miranda L C M "Open-Cell Photoacoustic Radiation Detector" J. Phys. E. Sci. Instrum. 20 1476 (1987).
- [27]Korpium P, Merté B, Fritsch G, Tilgner R, Lüscher E "Photo-Acoustic Method for the Measurement of the Thermal –Diffusivity of Drawn Foils" *Coll. Polym. Sci.* 261 312 (1983).
- [28]Medina A N, Caldeira A M F, Bento A C, Baesso M L, Sampaio J A, Catunda T, Gandra F G "Thermal Relaxation Method to Determine the Specific Heat of Optical Glasses" J. Non Cryst. Sol. 304 299 (2002).
- [29]Nuglisch L E R Espectroscopia Fotoacústica para determinar a taxa de propagação e a distribuição de medicamentos na unha humana – dissertação de mestrado defendida no departamento de física da UEM (2004).
- [30]Nuglisch L E R, Dias D T, Seh E, Bento A C, Baesso M L, Santos S T S, Fushimi M Y "Photoacoustic Spectroscopy to evaluate the penetration of two antifungal agents through the human nail" *J. Physique IV* in press (2005).

Capítulo VIII

Difusividade Térmica em Membranas Nafion[®] após Hidratação/Desidratação

VIII.1 Introdução

Membranas nafion[®] são filmes desenvolvidos pela "DuPont", um copolímero ácido perfluorosulfônico/ PTFE. Assim como o teflon[®] o nafion[®] é extremamente resistente a ataques químicos, de acordo com a "DuPont", somente metais alcalinos como o sódio pode atacá-lo diretamente sob condições normais de temperatura e pressão. Sua temperatura de trabalho é relativamente alta para polímeros (190⁰). Diferentemente do teflon[®] o nafion[®] é altamente íon condutivo, sendo usado como membrana seletiva à permuta de íons (PEM) células combustíveis, eletrólises de água e como secante e humidificante de gases. A membrana funciona como um separador e eletrolítico sólido em uma variedade de células eletroquímicas que requerem a membrana seletivamente para transporte de cátions através da junção.

O polímero é quimicamente resistente e durável. Membranas nafion[®] são hidrofílicas e a água é preferencialmente absorvida para os "clusters" devido ao caráter hidrofóbico da matriz fluoro carbônica. Uma vista ampliada, semi-empírica de uma separação das micro fases polar/não polar em um ionômero hidratado pode ser observada na Figura VIII.1 [1]. A região hidrofóbica, sem presença de água, é composta por fluorcarbono e a região hidrofílica (ampliada) contém água, grupos iônicos e contra íons. Devido a fácil absorção de água, o nafion[®] incha (aumento em tamanho) 22 % do seu tamanho original e quando exposto ao álcool 88 %.



Figura VIII.1: Vista da separação das micro fases Polar/Não Polar em um ionômero hidratado. A ampliação refere-se a região hidrofílica.

Embora a estrutura exata do nafion[®] não seja conhecida, vários modelos têm sido propostos para descrever o caminho em que os grupos iônicos agregam dentro do mesmo [1-4].

Gierke e colaboradores [2] propôs um modelo de "cluster" (4 nm de diâmetro) para membranas nafion[®] e assumiu uma estrutura esférica de micela invertida conectada por canais estreitos e curtos. Em outro trabalho Gierke juntamente com Hsu [3] mostraram que a morfologia do "cluster" da membrana depende do conteúdo de água. Quando a membrana absorve mais água, o número de lugares de troca disponíveis por "clusters" aumenta indicando que o crescimento do "cluster" não corresponde somente ao inchaço, mas é acompanhado pela reorganização contínua dos lugares de troca, isto é, a possibilidade de mudanças em formações da matriz perfluorocarbono.

Yeager e Steck [4] e Pineri e colaboradores [5] têm proposto um Modelo de Três-Fases, em que cristalitos fluorocarbono, "clusters" hidrofílicos iônicos e uma região hidrofóbica amorfa de baixo conteúdo de água iônica coexistem. Na Figura VIII.2, vemos que este modelo é composto por canais e regiões: (A) com fluorcarbono (micro cristalinos) (B) região interfacial de grandes volumes vazios, alguma água e grupos carboxílicos ou sulfatos e contra íons (C) regiões íon ("cluster") com lugares de troca iônica, contra íons e água absorvida. Portanto no nafion[®] existem "clusters" iônicos e canais "interclusters", formando uma rede entre "clusters". Logo as propriedades do ionômero original podem ser alteradas e moldadas para usos e necessidades específicas. Um objetivo comum destes modelos é predizer o aspecto fundamental do único equilíbrio iônico seletivo, bem como as propriedades de transporte iônicos das membranas de ionômero perfluorinadas [1, 6-10].



Figura VIII.2: Modelo Yeager de 3 fases para o aglomerado nafion[®].

Almeida e Kawano [11] estudaram a região UV-VIS de membranas nafion[®] usando espectrômetro Beckman DU 70. Notaram que a intensidade da banda a 196 nm, sensível ao "cluster" ambiente, diminui com o aumento de conteúdo de água e aumenta com vários contra íons de acordo com o aumento do raio iônico, da concentração eletrolítica, temperatura e tempo exposto. Este comportamento provavelmente está associado com mudanças estruturais induzidas pela hidratação da membrana.

A Técnica do Sinal Traseiro e a Espectroscopia de Lente Térmica TLS [12,13] foram aplicadas para determinar a difusividade térmica, parâmetro de grande interesse, como uma função do conteúdo de água nas membranas nafion[®].

VIII.2 – Preparação das Amostras

As membranas utilizadas foram nafion[®] 117 (Peso base 360 g/m² e espessura \approx 0,183 mm) na forma ácida (nafion[®] -H) da "DuPont". A estrutura química geral pode ser vista na Figura VIII.3, em que a=6,5, X é grupo funcional sulfônico ou carboxílico e M é um metal cátion na forma neutralizada ou um H⁺ na forma ácida.



Figura VIII.3: Ionômero Perfluorinado nafion[®].

Para o estudo das propriedades térmicas foi usado a OPC para medir a direção longitudinal α_{\perp} e a TLS para a direção planar, $\alpha_{//}$. O procedimento foi feito em três etapas: (I) nafion[®] in natura; (II) colocado em água destilada por 1 h e (III) secando por 24 h, após 1 h em água. Estes resultados foram comparados aos obtidos da técnica TLS onde a difusividade térmica foi encontrada em três posições de cada amostra.

A dependência do conteúdo de água e a espessura do nafion[®] foram monitoradas para a amostra colocada em água durante 26 h, caso (A).

Para avaliar a dependência do conteúdo de água e a difusividade térmica, cinqüenta e cinco medidas foram feitas, repetindo três tempos cada ponto. Caso (B) é para o comportamento da difusividade térmica como função do tempo imerso em água e caso (C) avalia esta dependência após 1 h hidratado secando em temperatura ambiente. Gastando um total de 27 h em cada experimento (B) e (C).

Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e aproximadamente 50 % de umidade relativa do ar.

VIII.3 – Difusividade Térmica do Nafion®

Para as medidas de OPC foi usado o procedimento da seção IV.2, Figura IV.3 (b). A Figura VIII.4 mostra a dependência de intensidade OPC com a freqüência de modulação da luz. O ajuste linear mostrada pela linha contínua fornece o valor de b, como discutido na seção II.1.2, que é usado para calcular a difusividade térmica. *Figura VIII.4: ln(sinal PA) x* \sqrt{f} *para o nafion[®] in natura.*



Nas medidas de TLS a amostra foi colocada no foco de um feixe de excitação (Argônio ≈80 mW a 514 nm) e fora do foco do feixe de prova (HeNe), conhecido como modo descasado. Como a fonte de laser possui um perfil gaussiano a região iluminada da amostra terá uma intensidade de energia absorvida maior no centro de incidência. Essa distribuição de temperatura varia o índice de refração da amostra e faz com que a mesma se comporte como uma lente que poderá variar a intensidade do feixe de excitação. Quando a variação do índice de refração é negativa, a lente formada é divergente e o sinal diminui no detector e quando for positiva é denominada convergente e o sinal aumenta. Geralmente líquidos formam lentes convergentes e
sólidos divergentes. Para as medidas das membranas nafion[®] a lente formada foi divergente, sendo obtido um transiente de descida. Ajustando este transiente [tempo (ms) x intensidade] e usando a equação da intensidade do laser de prova no detector obtêm-se o tempo térmico característico de formação da lente térmica (t_c):

 $t_c = \frac{\omega^2_{0e}}{4\alpha}$ em que ω_{0e} é o raio do feixe de excitação na amostra.

Na Tabela VIII.1 encontra-se os resultados da difusividade térmica média [14] nos experimentos I, II e III, usando as técnicas OPC e TLS.

Experimentos	Difusividade térmica média via OPC $\overline{\alpha_{\perp}}$ (10 ⁻⁴ cm ² s ⁻¹)	Difusividade térmica <u>média via TLS</u> $\overline{\alpha_{II}}$ (10 ⁻⁴ cm ² s ⁻¹)
(I)	$6,54 \pm 0,42$	$7,37\pm0,16$
(II)	$6,11 \pm 0,18$	$7,09\pm0,32$
(III)	$6,56 \pm 0,30$	5,74 ± 1,60

Tabela VIII.1 – Resumo dos resultados para a difusividade térmica

O fato do nafion[®] absorver e perder facilmente água causou dificuldades nas repetições para os experimentos, principalmente (II) e (B), pois isto acarreta mudança na espessura da amostra. Os valores apresentados na Tabela VIII.1 são razoáveis quando comparados a outros polímeros, tais como teflon[®] (8,2x10⁻⁴ cm²/s) e PET (9x10⁻⁴ cm²/s). Após hidratação a difusividade térmica diminui em ambos os experimentos, OPC e TLS. Talvez a água ocupe alguns poros do nafion[®] e, devido ao alto calor específico da água, o calor possa ser retido. Um dado intrigante é que alguns transientes (gráficos não apresentados) nas medidas em TLS do experimento (I) apresentaram mudanças no perfil após 6 ou 7 t_c (tempo de formação da lente térmica). Isto não aconteceu para os experimentos (II) e (III). Um importante ponto é que a OPC mede uma difusividade térmica perpendicular (α_{\perp}) (difusão longitudinal) à superfície da amostra e TLS mede paralelamente ($\alpha_{\prime\prime}$) (difusão radial).

No experimento (A) Figura VIII.5, a espessura da amostra aumenta com o tempo de imersão em água destilada e deionizada. A espessura aumentou em torno de 5% (198



 μ m-209 μ m), em 1 h, saturando após este tempo, conforme o ajuste exponencial de primeira ordem (Figura VIII.5).

Figura VIII.5: Experimento de saturação para membrana nafion[®].

Os resultados para os experimentos (B) e (C) são representados nas Figuras VIII.6 (a) e (b) respectivamente, referindo-se apenas a experimentos de OPC.



Figura VIII.6: Difusividade térmica x conteúdo de água: (a) tempo imerso em água e (b) tempo fora da água.

Nota-se que em ambos os casos humidificação e desidratação, a difusividade térmica (α_{\perp}) é menor do que o polímero como recebido. No caso (B) observa-se um mínimo perto de 4 h (~4,5x10⁻⁴ cm²/s), possivelmente saturando após 24 h (~5,5x10⁻⁴ cm²/s) [14]. No experimento (C), há um comportamento de transição perto de 5 h fora d'água (~6,0x10⁻⁴ cm²/s), diminuindo suavemente após 10 h fora d'água [14]. Em nenhum intervalo de tempo a difusividade térmica retorna ao valor inicial, em ambos os experimentos. Isto pode ser relacionado à perda de água que ocorre durante as medidas e a reorganização contínua dos lugares de trocas iônicas [3].

Ressaltando que esta membrana é relativamente nova e importante no uso de células de troca iônica e de combustíveis, justificando a sua caracterização térmica (até então desconhecida) e o comportamento diante de processos de troca ou difusão de massa, como o caso de hidratação e desidratação.

Referências

- Mauritz K A, Payne J T "[Perfluorosulfonate Ionomer]/Silicate Hybrid Membranes via Base-Catalyzed in Situ Sol-Gel Process for Tetraethylorthosilicate" *J. Membr. Sci.* 168 39 (2000).
- [2] Gierke T D, Munn G E, Wilson F C "The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide-Angle and Small-AngleX-Ray Studies" J. Polym. Sci. Pol. Phys. 19 1687 (1981).
- [3] Gierke T D, Hsu W Y in: Eisenberg A, Yeager H L (Eds) "Perfluoronated Ionomer Membranes" ACS Symposium Series n⁰ 180 American Chemical Society, Washington, DC 284 (1982).
- [4] Yeager H L, Steck A "Cation and Water Diffusion in Nafion Exchange Membranes Influence of Polymer Structure" J. Electrochem. Soc. 128 1880 (1981).
- [5] Pineri M, Duplessix R, Violino F in: Eisenberg A, Yeager H L (Eds)
 "Perfluoronated Ionomer Membranes", ACS Symposium Series n⁰ 180 American Chemical Society, Washington, DC 249 (1982).
- [6] Lage L G, Delgado P G, Kawano Y "Vibrational and termal Characterization of Nafion[®] Membranas Substituted by Alkaline Earth Cations" *Eur. Polym. J* (2004) 40 1309.
- [7] Almeida S H, Kawano Y "Effects of X-Ray Radiation on Nafion Membrane" Polym. Degrad. Stab. 62 291 (1998).
- [8] Gruger A, Régis A, Schmatko T, Colomban P "Nanostructure of Nafion[®] membranes at Different States of Hydratation An IR and Raman Study" *Vibrat. Spectrosc.* 26 215 (2001).
- [9] Deng Q, Wilkie C A, Moore R B, Mauritz K A "TGA-FTi.r Investigation of the Thermal Degradation of Nafion and Nafion/[Silicon Oxide]-Based Nanocomposites" *Polymer* **39** 5961 (1998).
- [10]Young S K, Jarrett W L, Mauritz K A "Nafion[®]/ORMOSIL nanocomposites via Polymer-in Situ. Sol-Gel Reactions. 1. Probe of ORMOSIL Phase Nanostructures by ²⁹Si Solid-State NMR Spectroscopy" *Polymer* **43** 2311 (2002).
- [11]Almeida S H, Kawano Y "Ultraiolet-Visible Spectra of Nafion Mmbrane" *Eur. Polym. J.* 33 1307 (1997).

- [12]Gordon J P, Leite R C C, More R S, Porto S P S, Whinnery J R "Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples" *J. Appl. Phys.* **36** 3 (1965).
- [13]Shen J, Lowe RD and Snook R D "A model for Ow Laser Induced-Beam Thermal Lens Spectrosmetry" *Chem. Phys.* 165 385 (1992).
- [14]Dias D T, Mura J, Baesso M L, Medina A N, Bento A C, Shen J "Open Photoacoustic Cell study of thermal diffusivity of Nafion[®] as a function of water content" *J. Physique IV*, in press (2005).

Capítulo IX

Conclusão Geral e Perspectivas de Estudo

- Através do método não destrutivo de espectroscopia fotoacústica foi possível diferenciar as duas qualidades de cola, utilizadas em indústria de papel e ainda detectar a existência da cola Nacional no resíduo desconhecido. Sendo que através de verificação de sólidos totais, fixos e voláteis, feito no Departamento de Engenharia Química na UEM, não foi possível sugerir uma diferença entre as duas colas. Atualmente a indústria Klabin de papel não trabalha com a Cola Nacional. Fazendo uma microscopia de varredura, através do perfil de profundidade é possível evidenciar camadas superpostas ou ainda diferentes grupos absorvedores em amostras.
- ✓ O estudo experimental envolvendo dois fatores e três níveis das amostras PEBD enxertado com VTS e o copolímero EVS resultaram na caracterização, com bastante precisão, da influência dos fatores investigados sobre a resposta de interesse. Todos os experimentos foram feitos de acordo com um planejamento sistemático. Os resultados obtidos em ambas as análises, intensidade PAS e fase PA, para as amostras PEBD enxertado com VTS e o copolímero EVS preparadas com o planejamento fatorial 3² mostraram resultados bastante satisfatórios, indicando um ponto ótimo para ambas as respostas (sinal e diferença de fase) e para ambos os fatores de interesse (T,C). Para o PEBD enxertado com VTS, nós encontramos que C ≈ (5,1 ±0,80) % com erro percentual δ~16% e T ≈ (80,1 ±2,90) °C com erro percentual δ~3,6%, enquanto para o copolímero EVS foi encontrado que C ≈ (5,00 ±1,14) % com um erroδ~23% e T ≈ (82,42 ±4,29) °C com erro δ~5,2%,ficando os desvios percentuais relativos abaixo de 25% para todos os polímeros analisados. Estes resultados concordaram com a análise química referente ao conteúdo de gel

das amostras que mostraram como ponto ótimo 80°C de reticulação e 5% de catalisador, porém com a vantagem de que na Fotoacústica a amostra é conservada integralmente (análise não destrutiva).

- ✓ A PAS evidenciou a existência de interação química entre [Eu (acac)³] e a blenda PC/PMMA. Quando a porcentagem de PC diminui (ou quando a quantidade de PMMA aumenta) foi observado a não saturação do sinal fotoacústico máximo para as blendas 20/80 e 40/60. As blendas dopadas apresentam valor de eficiência quântica maior que o complexo [Eu (acac)³], sugerindo que a blenda PC/PMMA age como sensibilizante, reforçando a transferência de energia para o íon terra rara. Notamos ainda, que talvez a matriz polimérica se comporte como uma antena absorvedora de energia, a qual é então, eficientemente, transferida para os níveis de energia do Eu³⁺, apresentando aumento da intensidade luminescente do novo sistema. Em adição foi apresentado um estudo da evolução da difusividade térmica e do calor específico para a quantidade de dopagem para todas as blendas. A difusividade térmica normalizada é alta para blenda 20/80 (α_{média}~5,64 x 10⁻³ cm²/s) e o calor específico é quase constante (c_{p(médio)}~1,66 Jg⁻¹K⁻¹). A alta taxa de transferência térmica pode favorecer a estabilização da emissão, que cai com o aquecimento.
- ✓ Através da Técnica do sinal traseiro fotoacústico medimos o valor médio para a difusividade térmica da unha humana e ainda encontramos o seu comportamento em função da idade. Os resultados mostraram um aumento e possível saturação da difusividade térmica com o aumento de idade. O valor médio total para α foi de $(13,7\pm3,6)x10^{-4}$ cm²/s, sendo compatível com valores normalmente encontrados para tecidos humanos similares e materiais poliméricos. Nós acreditamos que o valor encontrado possa ser tabulado e usado em estudos de medicamentos que necessitam do calor de propagação para conhecer o perfil de profundidade. Os resultados mostraram ainda que a Espectroscopia Fotoacústica é conveniente para avaliar a penetração de medicamentos através da unha humana.
- ✓ Os valores encontrados para a difusividade térmica do nafion[®] como recebido foram de α_{\perp} = (6,5±0,4) x 10⁻⁴ cm²/s (OPC) e $\alpha_{//}$ = (7,0±0,2) x 10⁻⁴ cm²/s (TLS). Os valores diferentes encontrados para ambas as técnicas deve ser devido à estrutura complexa do material. Através do monitoramento da espessura do filme hidratado nós notamos que uma grande quantidade de água é absorvida em poucos minutos. Em

adição, a difusividade térmica diminui com o aumento de humidificação, mostrando que as propriedades térmicas do nafion[®] são afetadas quando as regiões "clusters" são preenchidas com água absorvida.

- Podemos ressaltar alguns pontos como perspectivos de continuidade para trabalhos futuros:
- O desenvolvimento de um modelo composto poderia contribuir para medidas da difusividade térmica efetiva de materiais que não permitem total vedação da câmara fotoacústica, como o papel comercial.
- O monitoramento da velocidade de reticulação dos polímeros também pode ser realizado através das propriedades térmicas dos mesmos devido aos possíveis efeitos de mudança da matriz polimérica após reticulação.
- Aplicar o modelo do planejamento fatorial com resposta fotoacústica em outros sistemas, como composições de vidros dopados com terras raras.
- ✓ A PAS pode ser aplicada em amostras luminescentes com novos íons terras raras, como o érbio, propiciando uma correlação entre diversos valores de eficiência quântica, bem como as vantagens entre diferentes materiais.
- ✓ Desenvolver um sistema fototérmico para medida de propriedades térmicas "in vivo" em sistemas biológicos. Com o valor da difusividade térmica da unha humana a propagação de diversas substâncias tópicas pode ser avaliada em medidas "in vitro" para substâncias químicas de uso terapêutico e quem sabe "in vivo" para as de uso cosmético.
- ✓ Finalmente, aprofundar o estudo de hidratação/difusão em membranas permeadoras de líquidos ou de trocas iônicas. As mudanças da morfologia de cluster da membrana nafion[®] poderia ser monitorada através de bandas -OH aplicando Espectroscopia Fotoacústica NIR e MIR.
- É importante ressaltar o caráter multidisciplinar das Técnicas Fototérmicas que permitem conectar diversas áreas.

Apêndice A

Otimização de Variáveis

A.1 – Quando e como utilizar um Método de Otimização

Em função da necessidade de aprimorarmos o desempenho dos mais diversos sistemas que ocorrem no cotidiano surgiram os métodos de otimização [1]. Literalmente, otimização corresponde a tornar algo "tão perfeito, efetivo ou funcional quanto possível". Desta forma, podemos definir otimização como sendo um processo baseado em instruções que permitam obter o melhor resultado de uma dada situação [2].

Estas instruções são freqüentemente expressas através de métodos matemáticos que procuram maximizar ou minimizar alguma propriedade específica do sistema em estudo. É na escolha desta propriedade a ser otimizada e das condições de controle que se encontra grande parte das discussões sobre qual a melhor indicação para um desempenho ideal do sistema. Esta propriedade a ser otimizada é, em diversas circunstâncias, denominada *função objetivo* ou *resposta* e pode ser o rendimento de uma reação, a absorbância integrada de modificadores químicos, um sinal analítico, deformação ou falha de determinado material, densidade ótica, ortogonalidade para corte de materiais, entre outros.

Entretanto, a escolha desta função objetivo, torna-se também um fator extremamente complexo e costuma-se dizer que "teoricamente" pode-se apenas indicar a região onde se encontra a situação desejada na "prática". O termo teoricamente reflete única e exclusivamente a nossa incapacidade de representar inequivocamente todos os fatores que controlam os interesses envolvidos em um processo de otimização.

Deve-se, portanto, considerar os casos a seguir, relacionados com a otimização de parâmetros experimentais [3]:

Desenvolvimentos de métodos - Estudam-se os fatores que exibem efeito significativo sobre a resposta do sistema e que podem ser ajustados para melhorar os resultados do método (por exemplo, aumentar a sensibilidade, diminuir reações paralelas e melhorar separações entre sinais analíticos).

Instrumentação – Os instrumentos analíticos complexos devem estar perfeitamente ajustados num procedimento que envolve o acerto de vários parâmetros instrumentais até que a resposta ótima seja obtida.

Tratamento de dados – As variáveis da equação teórica são ajustadas até que os valores calculados segundo um modelo matemático, estejam o mais próximo possível dos valores experimentais.

Desenvolvimento de produtos – Escolha de todas as propriedades necessárias para descrever o sistema a fim de se obter um resultado de interesse máximo ou mínimo.

A.2–Como Construir Modelos Empíricos

Um método de otimização classificado como simultâneo que permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação [4] é o Método de Análise de Superfície de Resposta [5]. Neste método são realizados planejamentos fatoriais, para cujos resultados são ajustados os modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapa de deslocamento e modelagem, respectivamente, são repetidas várias vezes, mapeando a superfície de reposta obtida na direção da região de ponto ótimo desejado. Esta modelagem é feita normalmente ajustando-se os modelos mais simples como o linear e o quadrático. Um detalhe importante é o uso das variáveis em sua forma escalonada, de forma que suas grandezas não interfiram no desenvolvimento do processo de otimização, devem-se ainda observar os cuidados na realização dos experimentos e de suas replicatas.

A.2.1 – Um Estudo Experimental Envolvendo Dois Fatores e Três Níveis

Para um planejamento fatorial do tipo 3² pode-se ter, por exemplo, os fatores porcentagem de catalisador (C) e a temperatura (T). Em cada ensaio são registradas respostas Fotoacústicas (PA) a serem otimizadas. Avaliar a reticulação de polímeros seria o objetivo do experimento.

Os coeficientes do modelo empírico e seus erros padrão podem ser calculados, por meio de equações matriciais [6]. Lembrando que cada observação é afetada por um erro aleatório, pode-se representar o modelo, inicialmente por meio de uma equação linear do tipo:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 C_i + B_2 T_i + \varepsilon_i \quad i=1 \text{ até } n \tag{A.1}$$

em que y_i é a resposta correspondente à concentração C_i e a temperatura T_i e ε_i é o erro aleatório β_0 , β_1 e β_2 são os parâmetros do modelo. Para determinar os valores destes parâmetros deve-se ajustar a Eq. (A.1) aos 9 pares de valores (y_i , C_i , T_i) resultantes do planejamento fatorial. Assim:

 $y_{1} = \beta_{0} + \beta_{1}C_{1} + B_{2}T_{1} + \varepsilon_{1}$ $y_{2} = \beta_{0} + \beta_{1}C_{2} + B_{2}T_{2} + \varepsilon_{2}$ $y_{9} = \beta_{0} + \beta_{1}C_{9} + B_{2}T_{9} + \varepsilon_{9}$

Este sistema será representado compactamente por uma única equação matricial:

$$y = X\beta + \varepsilon \tag{A.2}$$

em que:

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_9 \end{bmatrix} \qquad \qquad X = \begin{bmatrix} 1 & C_1 & T_1 \\ 1 & C_2 & T_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & C_9 & T_9 \end{bmatrix} \qquad \qquad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_9 \end{bmatrix} \qquad \qquad \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \end{bmatrix}$$

Qualquer que seja a reta escolhida para representar nosso modelo, ela deixará resíduos em relação à pelo menos algumas das observações. A melhor reta será a que passar "mais perto" dos pontos experimentais, ou seja, minimizar a distância global dos pontos em relação à reta. Normalmente isso é feito localizando-se a reta tal que a soma dos quadrados desses resíduos seja mínima e é por isso que o método é chamado de ajuste por mínimos quadrados.

Se na concentração C_i e na temperatura T_i a resposta observada for y_i e a resposta prevista pela reta de regressão é \hat{y}_i , o resíduo deixado pelo modelo é:

$$\mathbf{e}_{i} = \mathbf{y}_{i} - \hat{\mathbf{y}}_{i} \tag{A.3}$$

Em termos matriciais:

$$\hat{y} = Xb \tag{A.4}$$

em que \hat{y} e b são matrizes contendo respectivamente os valores previstos pelo modelo e as estimativas dos parâmetros.

$$\hat{y} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \vdots \\ \hat{y}_9 \end{bmatrix} e \ b = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}$$

Os valores de b₀, b₁ e b₂ são escolhidos de forma que o somatório $\sum e^{2_i}$ seja o menor possível, para isto temos que:

$$\frac{\partial \left[\sum e^{2}_{i}\right]}{\partial b_{0}} = 0$$

$$\frac{\partial \left[\sum e^{2}_{i}\right]}{\partial b_{1}} = 0$$

$$\frac{\partial \left[\sum e^{2}_{i}\right]}{\partial b_{2}} = 0$$
(A.5)

em que: $\sum e^{2} = \sum (y_i - b_0 - b_1 C_i - b_2 T_i)^2$

Derivando e igualando a zero, ficamos com um sistema de três equações lineares em b_0 , b_1 e b_2 chamadas *equações normais*:

$$nb_0 + b_1 \sum C_i + b_2 \sum T_i = \sum y_i$$
 (A.6a)

$$b_0 \sum C_i + b_1 \sum C_i^2 + b_2 \sum C_i T_i = \sum C_i y_i$$
 (A.6b)

$$b_0 \sum T_i + b_1 \sum T_i C_i + b_2 \sum T^2_i = \sum T_i y_i$$
 (A.6c)

Isolando b₀ em (A.6a):

$$b_0 = \left(\frac{1}{n}\right) \left[\sum y_i - b_1 \sum C_i - b_2 \sum T_i\right] \text{ ou } b_0 = \overline{y} - b_1 \overline{C} - b_2 \overline{T}$$
(A.7)

Substituindo a primeira destas equações em (A.6c):

$$\left(\frac{1}{n}\right)\left[\sum y_i\sum T_i - b_1\sum C_i\sum T_i - b_2\left(\sum T_i\right)^2\right] + b_1\sum T_iC_i + b_2\sum T_i^2 = \sum T_iy_i$$
$$n\overline{y}\overline{T} - n\overline{y}\overline{T} + nb_1\left(\overline{CT} - \overline{CT}\right) + b_2n\left[\overline{T^2} - (\overline{T})^2\right] = 0$$

Isolando b₁ e colocando numa forma mais fácil, contendo resíduos em torno das médias de T e y:

$$b_{1} = \frac{b_{2} \left[\left(\overline{T} \right)^{2} - \overline{T^{2}} \right] + \left(\overline{YT} - \overline{YT} \right)}{\left(\overline{CT} - \overline{CT} \right)}$$
(A.7a)

Usando a Eq. (A.6b) e a Eq. (A.7), temos:

$$\left(\overline{y} - b_1 \overline{C} - b_2 \overline{T} \right) \sum C_i + b_1 \sum C^2{}_i + b_2 \sum C_i T_i = \sum C_i y_i$$

$$n \left(\overline{y} \overline{C} - b_1 (\overline{C})^2 - b_2 \overline{TC} \right) + n b_1 \overline{C^2} + n b_2 \overline{CT} = n \overline{Cy}$$

$$- b_1 \left[\left(\overline{C} \right)^2 - \overline{C^2} \right] - b_2 \left(\overline{TC} - \overline{CT} \right) = \left(\overline{Cy} - \overline{Cy} \right)$$

$$b_1 = \frac{b_2 \left(\overline{CT} - \overline{TC} \right) + \left(\overline{C} \overline{y} - \overline{Cy} \right) }{\left[\left(\overline{C} \right)^2 - \overline{C^2} \right]}$$

$$(A.7b)$$

Igualando (A.7a) e (A.7b):

$$\frac{b_2\left(\overline{CT} - \overline{TC}\right) + \left(\overline{C}\overline{y} - \overline{Cy}\right)}{\left[\left(\overline{C}\right)^2 - \overline{C^2}\right]} = \frac{b_2\left[\left(\overline{T}\right)^2 - \overline{T^2}\right] + \left(\overline{YT} - \overline{YT}\right)}{\left(\overline{CT} - \overline{C}\overline{T}\right)}$$

$$b_2\left(\overline{CT} - \overline{TC}\right)^2 + \left(\overline{C}\overline{y} - \overline{Cy}\right) * \left(\overline{CT} - \overline{TC}\right) = b_2\left[\left(\overline{T}\right)^2 - \overline{T^2}\right] * \left[\left(\overline{C}\right)^2 - \overline{C^2}\right] + \left(\overline{YT} - \overline{YT}\right) * \left[\left(\overline{C}\right)^2 - \overline{C^2}\right]$$

$$b_{2} = \frac{\left(\overline{YT} - \overline{YT}\right) * \left[\left(\overline{C}\right)^{2} - \overline{C^{2}}\right] - \left(\overline{C}\overline{y} - \overline{Cy}\right) * \left(\overline{CT} - \overline{C}\overline{T}\right)}{\left(\overline{CT} - \overline{TC}\right)^{2} - \left[\left(\overline{T}\right)^{2} - \overline{T^{2}}\right] * \left[\left(\overline{C}\right)^{2} - \overline{C^{2}}\right]}$$
(A.7c)

ou

$$b_{2}\left[\frac{\left(\overline{CT}-\overline{CT}\right)}{\left[\left(\overline{C}\right)^{2}-\overline{C^{2}}\right]}\right] = \frac{\left(\overline{YT}-\overline{YT}\right)-\left(\overline{C}\overline{y}-\overline{Cy}\right)\left(\overline{CT}-\overline{CT}\right)}{\left(\overline{C}\right)^{2}-\overline{C^{2}}\right]}{\left(\overline{CT}-\overline{TC}\right)-\frac{\left[\left(\overline{T}\right)^{2}-\overline{T^{2}}\right]*\left[\left(\overline{C}\right)^{2}-\overline{C^{2}}\right]}{\left(\overline{CT}-\overline{TC}\right)}$$

Substituindo em (A.7a):

$$b_{1} = \frac{\left(\overline{YT} - \overline{YT}\right) - \left(\overline{C}\overline{y} - \overline{Cy}\right) \left(\overline{CT} - \overline{C}\overline{T}\right)}{\left(\overline{C}\right)^{2} - \overline{C^{2}}\right]}}{\left(\overline{CT} - \overline{T}\overline{C}\right) - \frac{\left(\overline{T}\right)^{2} - \overline{T^{2}}\right] * \left(\overline{C}\right)^{2} - \overline{C^{2}}\right]}{\left(\overline{CT} - \overline{TC}\right)} + \frac{\left(\overline{C}\overline{y} - \overline{Cy}\right)}{\left(\overline{C}\right)^{2} - \overline{C^{2}}\right]}$$

$$b_{1} = \frac{\left(\overline{YT} - \overline{YT}\right) * \left(\overline{CT} - \overline{TC}\right) * \left[\left(\overline{C}\right)^{2} - \overline{C^{2}}\right] - \left(\overline{Cy} - \overline{Cy}\right) * \left(\overline{CT} - \overline{CT}\right)^{2}}{\left(\overline{CT} - \overline{TC}\right)^{2} * \left[\left(\overline{C}\right)^{2} - \overline{C^{2}}\right] - \left[\left(\overline{T}\right)^{2} - \overline{T^{2}}\right] * \left[\left(\overline{C}\right)^{2} - \overline{C^{2}}\right]^{2}} + \frac{\left(\overline{Cy} - \overline{Cy}\right)}{\left[\left(\overline{C}\right)^{2} - \overline{C^{2}}\right]}$$
(A.7d)

Para o presente exemplo em que as variáveis são codificadas $\overline{T} = 0, \overline{C} = 0, \overline{CT} = 0$, as Eqs. (A.7), (A.7c) e (A.7d) tornam-se:

$$b_o \approx \overline{y}, b_1 \approx \frac{\overline{Cy}}{\overline{C^2}}, b_2 \approx \frac{\overline{Ty}}{\overline{T^2}}$$
 (A.8)

Os valores de b₀, b₁ e b₂ podem ser calculados resolvendo-se uma única equação

matricial. Com
$$X'X = \begin{bmatrix} n & \sum C_i & \sum T_i \\ \sum C_i & \sum C^2_i & \sum C_i T_i \\ \sum T_i & \sum T_i C_i & \sum T^2_i \end{bmatrix}$$
 e $X'y = \begin{bmatrix} \sum y_i \\ \sum C_i y_i \\ \sum T_i y_i \end{bmatrix}$ as equações

normais reduzem-se a:

$$X^{t}Xb = X^{t}y \tag{A.9}$$

Multiplicando os dois lados pela inversa e isolando o vetor b:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t y \tag{A.10}$$

Esta equação dá a solução geral para o ajuste de um modelo por mínimos quadrados, não importando quantas sejam as observações ou quantos parâmetros sejam necessários para caracterizar o modelo.

A.2.2 – Análise da Variância

Um modelo que deixe resíduos consideráveis é, obviamente, um modelo ruim. Para um modelo ideal todas as suas previsões coincidiriam com os resultados observados.

Como mostra a Figura A.1 o desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações (y_i - \overline{y}) pode ser decomposto:



Figura A.1 – Decomposição do desvio em relação à média global, $(\mathbf{y}_i - \overline{\mathbf{y}})$, na soma das parcelas $(\mathbf{y}_i - \hat{\mathbf{y}}_i)$ e $(\hat{\mathbf{y}}_i - \overline{\mathbf{y}})$.

$$\left(y_{i}-\overline{y}\right) = \left(\hat{y}_{i}-\overline{y}\right) + \left(y_{i}-\hat{y}_{i}\right)$$
(A.11)

em que: $(\hat{y}_i - \overline{y}) =$ afastamento da previsão do modelo para o ponto em questão, \hat{y}_i , em relação à média global \overline{y} .

 $(y_i - \hat{y}_i)$ =diferença entre o valor observado e o previsto.

Logo o desvio $(\hat{y}_i - \overline{y})$ deve ser aproximadamente igual ao desvio $(y_i - \hat{y}_i)$. Dessa forma tem-se uma outra maneira de dizer que as previsões estão em boa concordância com as observações.

Elevando a Eq. (A.11) ao quadrado e em seguida fazendo o somatório sobre todos os pontos temos:

$$\sum (y_i - \overline{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \overline{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$$
(A.12)

Estas somas também chamadas de somas quadráticas (S.Q.) podem ser compactadas em $SQ_T=SQ_R + SQ_r$ em que: $SQ_T=S.Q$. em torno da média; $SQ_R=S.Q$. devida à regressão; $SQ_r=S.Q$. residual.

Quanto maior a fração descrita pela regressão melhor será o ajuste ao modelo:

$$R^{2} = SQ_{R} / SQ_{T} = \sum \left(\hat{y}_{i} - \overline{y}\right)^{2} / \sum \left(y_{i} - \overline{y}\right)^{2}$$
(A.13)

Obviamente o maior valor para R^2 é um e só ocorrerá se não houver resíduo algum e, portanto, toda a variação em torno da média for explicada pela regressão.

Cada soma quadrática tem associado a si certo número de graus de liberdade que indica quantos valores independentes envolvendo as n observações y₁, y₂,...,y_n são necessários para determiná-la:

$$v_T = v_R + v_r$$

Em geral o número de observações e o número de parâmetros estimados, isto é, $v_r=(n-p)$ é o número de graus de liberdade da soma quadrática.

A.2.3 – Intervalos de Confiança

Supondo que o modelo seja satisfatório, ou seja, que a sua parte sistemática, β_0 + $\beta_1C_i+\beta_2T_i$, represente fielmente a relação existente entre as variáveis y, C e T. Mesmo o modelo estando correto, no entanto, a flutuação das respostas introduz incerteza na determinação dos parâmetros e nas previsões feitas a partir dele. Pode-se então, fazer algumas suposições acerca do comportamento dos erros ε_i , quantificando assim essa incerteza e determinar intervalos de confiança para os valores estimados.

Como em outras ocasiões, também se podem usar matrizes para expressar o cálculo das incertezas nas estimativas dos parâmetros. Para isso definem-se primeiro a matriz de covariância de b_0 , b_1 e b_2 .

$$V(b) = \begin{bmatrix} V(b_0) & Cov(b_0, b_1, b_2) & Cov(b_0, b_1, b_2) \\ Cov(b_0, b_1, b_2) & V(b_1) & Cov(b_0, b_1, b_2) \\ Cov(b_0, b_1, b_2) & Cov(b_0, b_1, b_2) & V(b_2) \end{bmatrix}$$

Esta matriz é dada por:

$$V(b) = (X'X)^{-1}\sigma^2 \tag{A.14}$$

em que σ^2 é o erro médio.

Tirando a raiz quadrada dos elementos da diagonal principal, obtêm-se os erros padrão de b_0 , b_1 e b_2 .

A.2.4 - Um Novo Modelo

Quando o modelo linear mostrar-se insatisfatório pode-se ampliá-lo para um modelo quadrático, cuja expressão para duas variáveis, é:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1 \mathbf{x}_1 + \mathbf{b}_2 \mathbf{x}_2 + \mathbf{b}_{11} \mathbf{x}_1^2 + \mathbf{b}_{22} \mathbf{x}_2^2 + \mathbf{b}_{12} \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2$$
(A.15)

O ajuste deste novo modelo aos valores observados também se faz por meio da Eq. (A.10) só que as matrizes precisam ser expandidas de modo a se referirem a Eq. (A.15) e ao conjunto de dados ampliados. Assim passamos a ter:

$$M \quad C \qquad T \quad C^2 \quad T^2 \quad CT$$

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_{11} \\ \beta_{22} \\ \beta_{12} \end{bmatrix} e \ y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_9 \end{bmatrix}$$

Referências

- [1] Burton K W C and Nickless G "Optimization Via Simplex Parte I. Background, Definitions and a Simple Application" *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* **1** 135 (1987).
- [2] Beveridge G S G and Schechter R S "Optimization Theory and Practice" Mc Graw – Hill, New York (1970).
- [3] Deming S N and Morgan S L "Simplex Optimization of Variables in Analytical Chemistry" Anal. Chem. 45 278A (1973).
- [4] Nelder J A and Mead E R "A Simplex Method for Function Minimization" Computer J 7 308 (1965).
- [5] Montgomery D C "Design and Analysis of Experiments" John Wiley & Sons, New York 5th ed. (1997).
- [6] Barros Neto B, Scarmínio I S and Bruns R E "Planejamento e Otimização de Experimentos" Unicamp, Campinas (1995).

A.3 – Artigos Completos Publicados em Periódicos

No decorrer deste trabalho, os resultados mais relevantes foram conduzidos a publicações em revistas especializadas, abaixo listadas:

1-D. T. Dias, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, M. F. Porto and A. F. Rubira *Brazilian Journal of Physics* 2002 **32** 523-530 **"The Photoacoustic Spectroscopy Applied in the Characterization of the Cross-linking Process in Polymeric Materials"**.

2-A. C. Bento, D. T. Dias, L. Olenka, A. N. Medina, M. L. Baesso *Brazilian Journal of Physics* 2002 **32** 483-494 **"On the Application of the Photoacoustic Method for the Determination of Thermal-Optical Properties of Polymers"**.

3-D.T.Dias, A.C.Bento, M.L.Baesso, A.N.Medina, M.F.Porto, A.F.Rubira *Journal of Physics D* 2002 **35** 3240-3248 **"Photoacoustic Study of Crosslinking Process in** Grafted Polymer and Copolymer Based on Ethylene and Vinyltrimethoxy Silane".

4-D T. Dias, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, M. F. Porto and A. F. Rubira *Review of Scientific Instruments* 2003 **74** 325-327 **"Study of Cross-linking Processing** Grafted Polyethylene and Ethylene base Copolymer using a Phase Resolved Photoacoustic Method".

5-D. T. Dias, A. N. Medina, M. L. Baesso and A. C. Bento *Applied Spectroscopy* 2005 59(2) MS n⁰ 04-03893 "Statistical design of experiments: study of cross-linking process through Phase-Resolved Photoacoustic Method as multivariable response".

6-D. T. Dias, L. E. R. Nuglish, E. Sehn, M. L. Baesso, A. N. Medina, and A. C. Bento *Journal de Physique IV* 2005 **"Human nail thermal diffusivity obtained using the open photoacoustic cell technique"**.

7-D. T. Dias, J. Mura, M. L. Baesso, A. N. Medina, A. C. Bento and J. Shen *Journal de Physique IV* 2005 **"OPC study of thermal diffusivity of Nafion[®] as a function of water content".**

8-D. T. Dias, R. Bonzanini, A. F. Rubira, E. C. Muniz, M. L. Baesso, A. N. Medina, L. A. O. Nunes and A. C. Bento *Journal de Physique IV* 2005 **"Photoacoustic characterization of PC/PMMA blends doped with Eu(acac)₃".**

9-L. E. R. Nuglisch, D. T. Dias, E. Sehn, A. C. Bento and M. L. Baesso, S. T. S. Santos and M. Y. Fushimi 2005 *Journal Physique IV* "Photoacoustic spectroscopy to evaluate the penetration of two antifungal agents through the human nail".

10-R. Bonzanini, D. T. Dias, E. M. Girotto, E. C. Muniz, M. L. Baesso, A. C. Bento, S. J. L. Ribeiro, J. M. A. Caiut, Y. Messaddeq and A. F. Rubira submetido 2005 *Appied Physics Letters* "Spectroscopic properties of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends doped with europium (III) acetylaetonate".