

Tese de Doutorado

Aplicação de Métodos Fototérmicos para Análise de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e de Revestimentos Acrílicos

Élderi Nogueira da Silva

Maringá - 2005

TESE DE DOUTORADO

APLICAÇÃO DE MÉTODOS FOTOTÉRMICOS PARA ANÁLISE DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E TÉRMICAS DE POLÍMEROS IMPREGNADOS, PASTILHAS METÁLICAS E DE REVESTIMENTOS ACRÍLICOS

Élderi Nogueira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Doutor em Física.

Dezembro – 2005



Agradecimentos:

i

- À Deus;
- A minha família;
- Ao Perseu e a Célia pela amizade e companheirismo que foram de suma importância para mim;
- Aos companheiros do laboratório, pois sem a ajuda deles, este caminho teria sido muito mais árduo;
- A todos os funcionários do departamento de física;
- As Dras. Laudilene Olenka e Tânia Maria Coelho, que participaram efetivamente em alguns resultados apresentados neste trabalho;
- Aos Drs. Mauro Luciano Baesso e Antonio Medina Neto, por estarem presentes e auxiliarem no desenvolvimento deste trabalho;
- E por fim, ao meu orientador Dr. Antonio Carlos Bento, pela paciência, dedicação e ensinamentos a mim transmitidos, sem os quais este trabalho não teria se constituído.



À minha família



Resumo

Métodos de análise fotoacústica e fototérmica foram utilizados nesta tese para investigar e caracterizar polímeros impregnados, pastilhas metálicas porosas e revestimentos acrílicos. O método fotoacústico foi aplicado em polímeros impregnados, sendo investigado e otimizada variáveis utilizadas no processo de impregnação de filmes e fibras de PET. Foram também realizados estudos no perfil de profundidade de impregnação do corante em amostras que adsorveram corantes em uma das faces. Verificou-se uma variação na cristalinidade dos filmes de PET devido à temperatura e tempo usados no processo. Em outro estudo, foram obtidas propriedades térmicas de amostras metálicas em função da porosidade através de um modelo usual (Célula Fotoacústica Aberta) e por uma técnica remota (Interferometria de Ondas Térmicas), determinou-se a condutividade térmica e verificou-se o efeito da porosidade na determinação das propriedades térmicas para amostras sinterizadas. No último estudo, foram analisados revestimentos acrílicos, através do modelo convencional de Interferometria e por um modelo teórico que foi desenvolvido para a Interferometria por transmissão. Correlacionou-se espessura e fase para obter-se um método de medida de espessuras de revestimentos a base de pinturas.



Abstract

Several photothermal methods were applied in this thesis owing to investigate and characterize a set of materials of commercial interest, such as dyed polymers, porous metal slabs and coatings based on dielectric spray paints. The dyeing process and its preparing variables were studied by means of photoacoustic method where impregnated PET and its fibres supplied information for sorting the optimized variables involved in the process. The influence of the process on PET crystallinity is discussed as well as the dye penetration in the films. Other study was on the physical properties of the porous metal slabs using the usual open photoacoustic cell and thermal wave interferometry. Thermal diffusivity and thermal conductivity were assessed as well as the porous effect on them. Finally, thermal wave interferometry was used to characterize acrylic coatings on metallic substrates two fold, by means of conventional geometry and secondly, by means of a transmittance model developed specially for transparent substrates. Both were compared and the correlation between thickness and signal phases was proposed as a method for thicknesses assessment on this kind of coating.



Índice Analítico

v

Agradecimentos:	i
Deticatória	<i>ii</i>
Resumo:	iii
Abstract	<i>iv</i>
Índice Analítico	<i>v</i>
Lista de Figuras	1
Lista de Tabelas	5
Objetivos	6
Apresentação	7
Capítulo I	9
Métodos Fototérmicos	9
1 – Introdução	9
2 – Metodologia Fotoacústica e Fototérmica	10
2.1 - Modelo RG para a difusão térmica	10
2.2 - Perfil de profundidade	15
2.3 - Técnica dos dois Feixes	17
2.4 - Célula fotoacústica aberta (OPC)	21
2.5 - Interferometria de ondas térmicas (TWI)	22
2.6 – Interferometria de Ondas Térmicas por Transmissão (TWI-T)	25
2.7 - Calorimetria de Relaxação térmica	29
3 - Métodos Experimentais	31
3.1 - Espectroscopia Fotoacústica	31
3.2 - Perfil de Profundidade	32
3.3 - Técnica dos dois Feixes (T2F)	33
3.4 - Célula Fotoacústica Aberta (OPC)	34



3.5 - Interferometria de Ondas Térmicas (TWI)	35
3.6 - Calorimetria por relaxação térmica	36
4 - Referências	38
Capítulo II	40
Materiais Poliméricos	40
1 - Introdução	40
1.1– Polímeros	42
2 - Procedimento de Impregnação	43
2.1 – Convencional Aquoso	43
2.2 – Supercrítico com CO ₂	43
3 - Preparação das amostras	44
3.1 - Amostras para espectroscopia Fotoacústica	45
3.2 - Amostras para Análise do Perfil de Profundidade	47
3.3 - Determinação das Propriedades Térmicas	48
4 - Resultados e Discussão	48
4.1 - Espectroscopia Fotoacústica	48
4.2 - Perfil de Profundidade	60
4.3 - Difusividade Térmica	67
5 - Conclusões e Perspectivas	69
6 - Referências	72
Capítulo III	75
Pastilhados Metálicos	75
1 - Introdução	75
2 – Preparação das Amostras	77
2.1 - Aço Inox	77
2.2 - Ferro	79
3 – Resultados e Discussão	79
3.1 – Relação das propriedades térmicas com a porosidade e a permeabilidade	79
3.2 – Efeito da porosidade na determinação das propriedades térmicas	87
3.3 – Aplicação da OPC e da TWI para análise de pastilhas de ferro com alto grau de poro	sidade 92
4 – Conclusões e Perspectivas	98
5 – Referências	100

vi



Capítulo IV	102	
Revestimentos Acrílicos	102	
1 – Introdução	102	
2 – Preparação das amostras	104	
3– Resultados e Discussões	106	
3.1 - Interferometria de Ondas Térmicas Convencional (TWI)	106	
3.1 - Correlação de espessura e fase	115	
3.3 - Resultados obtidos pela TWI transmissão	117	
4 – Conclusões e Perspectivas	120	
5 – Referências	122	
Conclusão Geral	124	
Estudos Futuros	125	
Apêndice A – Refletância Modulada	126	
Apêndice B - Lista de Publicações	136	



Lista de Figuras

Página

Figura I-1 – Geometria da célula fotoacústica convencional11
Figura I-2 – Perfil de profundidade por variação de freqüência16
Figura I-3 – Parâmetros geométricos da célula de dois feixes17
Figura I-4 – Variação da defasagem com a espessura térmica (la,) na T2F
Figura I-5 – Esquema de uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC)
Figura I-6 – Reflexão das Ondas Térmicas dentro da espessura da Amostra
Figura I-7 – Gráfico teórico do Sinal versus a espessura térmica (l_s/μ) para diferentes valores de R_b . Aqui R_g foi
assumido como sendo 0,99
Figura I-8 – Gráfico teórico do $\Delta \phi$ versus a espessura térmica(l_s / μ) para diferentes valores de R_b . Aqui R_g foi
assumido como sendo 0,9925
Figura I-9 – Esquema das Ondas Térmicas Transmitidas
Figura I-10 – Gráfico teórico de $ R(\omega) $ versus a espessura térmica (l_s/μ) para diferentes valores de Rb Aqui é
assumido R _g como sendo 0,9927
Figura I-11 – Simulação teórica de $\Delta \phi$ versus a espessura térmica (l_s/μ). Para diversos valores de R_b 28
Figura I-12 – Montagem Experimental para Espectroscopia Fotoacústica
Figura I-13 – Montagem experimental para análise do Perfil de Profundidade
Figura I-14 – Montagem experimental para a Técnica dos 2 Feixes
Figura I-15 – Montagem experimental da TWI convencional
Figura I-16 – Montagemexperimenta da TWI por Transmissão
Figura I-17 – Montagem experimental do Calorímetro de Relaxação Térmico não Adiabático
Figura II-1 – Aparelho experimental para impregnação SC. Figura extraída da referência [3]44
Figura II-2 – Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados com corante Azul (DB79) pelo processo
convencional (Amostras da tabela II-1)48
Figura II-3 – Comparação da Absorção das amostras: a) sob a influência da Temperatura de impregnação e b)
sob a influência do Tempo de impregnação. (Amostras impregnadas pelo processo convencional, Tabela II-
1)
Figura II-4 – Comparação da Absorção das amostras, sob a influência da Temperatura de Tratamento.
(Amostras impregnadas pelo processo convencional, Tabela II-1)

Figura II-5 – Espectro de absorção dos filmes de PET (tabela II-2) impregnados com corante vermelho (DR60)

1



pelo processo convencional
Figura II-6 – Espectro de absorção dos filmes de PET (tabela II-3) impregnados em CO_2 SC com corante azul
(DB79)
Figura II-7 – Intensidade do Sinal PA no pico de absorção (600nm), separados pelas variáveis de Tratamento,
Tempo de impregnação, Temperatura impregnação e Pressão, respectivamente (amostras referentes a tabela
II-3, impregnadascom o corante azul através do processo SC)53
Figura II-8 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados em CO_2 SC com corante vermelho (DR60)
Figura II-9 – Intensidade do Sinal PA no pico de absorção em 520nm (amostras impregnadas com o corante
vermelhor sob as variáveis indicadas na tabela II-3), separados pelas variáveis de Tratamento, Tempo de
impregnação, Temperatura impregnação e Pressão, respectivamente
Figura II-10 – Espectro de absorção das fibras de PET impregnadas em CO_2 SC com corante azul
(DB79).(As amostras foram preparadas seguindo o descrito na Tabela II-3)56
Figura II-11 – Intensidade do Sinal PA no pico de absorção (600nm), separados pelas variáveis de Tratamento,
Tempo de impregnação, Temperatura impregnação e Pressão, respectivamente
Figura II-12 – Espectro de absorção de filmes tratados (15 min., 90°C) e impregnados (30 min., 65°C) com
corante azul
Figura II-13 – Espectro de absorção de filme e fibra tratados e impregnados nas mesmas condições59
Figura II-14 – Dependência do sinal PA com a freqüência de modulação, para as amostras impregnadas através
do processo convencional com o corante azul60
Figura II-15 – Varedura de freqüência em três pontos diferentes de uma mesma amostra. Filmes de PET não
tratado e impregnado em uma das faces com o corante azul (DB 79) através do processo convencional.61
Figura II-16 – Varedura de freqüência em três pontos diferentes de uma mesma amostra. Filmes de PET
tratado e impregnado em uma das faces com o corante azul (DB 79) através do processo convencional61
Figura II-17 – Varedura de freqüência em três pontos diferentes de uma mesma amostra. Filmes de PET
tratado nas duas faces e impregnado em uma face com o corante azul (DB 79) através do processo
convencional
Figura II-18 – Espessura impregnada dos filmes impregnados em uma face
Figura II-19 – Sinal máximo no pico de absorção de cada amostra
Figura II-20 – Dependência do Sinal PA com a freqüência de modulação para o filme azul (DB 79)
impregnado em uma face através do processo SC, preparadas conforme a Tabela II-565
Figura II-21 — Dependência com a freqüência de modulação para o filme vermelho (DB 60) impregnado em
uma face através do processo SC, seguindo as variáveis indicadas na Tabela II-5
Figura II-22 – Espessura impregnada dos filmes azuis (DB 79), impregnados em uma face através do processo



SC seguindo as variáveis descritas na Tabela II-566
Figura II-23 – Espessura impregnada dos filmes impregnados em um face, com o corante vermelho (DB 60).
Processo SC, seguindo as variáveis descritas na Tabela II-5
Figura II-24 — Fase do sinal para amostra iluminada nas diferentes faces (iluminação dianteira e iluminação
traseira)
Figura II-25 – Diferença entre as fase dos sinais dianteiro e traseiro
Figura III-1 – Características da densidade em função da pressão de compactação
Figura III-2 – Evolução da porosidade interligada do material AISI 316L +2% Cu em função da pressão de
compactação. a) 150 MPa; b) 200 MPa; c) 250 MPa e d) 300 MPa
Figura III-3 – Curva típica do sinal OPC (para as amostras de 150 e 300MPa)
Figura III-4 – Sinal OPC linearizado para as amostras de 150 e 300 MPa. As curvas sólidas representam o
ajuste linear para determinação do parâmetro b
Figura III-5 – Comportamento da difusividade térmica em função da pressão de compactação
Figura III-6 – Curva típica decaimento TRC, para a amostra compactada a 300 MPa,
Figura III-7- Comportamento da condutividade térmica em função da pressão de compactação
Figura III-8 – Difusividade térmica em função da porosidade do AISI (Tabela III-1)
Figura III-9 –Condutividade térmica em função da porosidade do AISI (Tabela III-1)
Figura III-10 – Difusividade térmica em função da permeabilidade do material (AISI – Tabela III-1)86
igura III-11 – Condutividade térmica em função da permeabilidade do material
Figura III-12 — Efeitos da pressão de compactação na densidade e na porosidade do AISI sinterizado (Tabela
III-2)
Figura III-13 – Evolução da porosidade interligada do material AISI 316L +2% Cu em função da pressão de
compactação: A) 400Mpa; B) 500 MPa; C) 600 MPa e D) 700 MPa90
Figura III-14 — Resultados para difusividade e condutividade térmica em função da porosidade, em que os
pontos sólidos são os dados obtidos na Tabela III – 4, e as curvas solidas representam os ajustes pela
Equação (III-1)
Figura III-15 — Curvas típicas do sinal OPC, linearizadas com a freqüência de modulação, paras as amostras
compactadas a 4, 10 e 22 ton. As curvas sólidas representam o ajuste linear
Figura III-16 – Difusividade térmica em função da pressão de compactação via OPC94
Figura III-17 – Densidade em função da pressão de compactação das amostras de Ferro sinterizado94
Figura III-18 — Fase do Sinal TWI em função da posição, passando pelo substrato e pela amostra, com uma
freqüência de modulação de 4 Hz96
Figura III-19 - Diferença de fase em função da espessura térmica, em que os pontos são os dados experimentais e
as curvas sólidas os seus respectivos ajustes96



Figura III-20 – Difusividade Térmica (obtida por TWI) em função da pressão de compactação	97
Figura IV-1 - Desenho ilustrativo da Amostra	105
Figura IV-2 - Gráfico experimental do Sinal e da Fase pela posição (Aço Inox)	107
Figura IV-3 - Gráfico experimental do Sinal e da Fase pela posição (Vidro)	107
Figura IV-4 - Exemplo da obtenção da Diferença de fase	108
Figura IV-5 - Gráfico dos resultados experimentais para o Filme sobre o substrato (Aço Inox)	109
Figura IV-6 - Gráfico dos resultados experimentais para o Filme sobre o substrato (Vidro)	109
Figura IV-7 - Sinal versus posição para freqüências de modulação entre 3 e 45 HZ	111
Figura IV-8 - Fase versus posição para freqüências de modulação entre 3 e 45Hz	111
Figura IV-9 – Diferença de fase normalizada versus a espessura térmica L/μ	112
Figura IV-10 -Sinal normalizado versus a espessura térmica L/μ dos filmes acrílicos	113
Figura IV-11 - Gráfico de correlação entre espessura e fase (Aço Inox)	115
Figura IV-12 -Gráfico de correlação entre espessura e fase (Vidro)	116
Figura IV-13 - Disposição do Laser, Amostra e Detector	117
Figura IV-14 - Gráfico do Sinal e Fase versus Posição	118
Figura IV-15 - Gráfico da Fase versus Posição para várias freqüências	119
Figura IV-16 - Gráfico da Diferença da Fase versus a espessura Térmica	119

-

Lista de Tabelas

Tabela I-1 – Parâmetros fototérmicos usuais. O subscrito "i" designa o meio considerado: a amostra (s), o su
(b) e o gás (g)1
Tabela I-2 – Casos especiais do Sinal PA para o modelo de Rosencwaig-Gersho1-
Tabela II-1 – Amostras impregnadas com o corante azul pelo processo convencional4
Tabela II-2 – Amostras impregnadas com o corante vermelho através do processo convencional4
Tabela II-3 – Amostras com impregnação em supercrítico4
Tabela II-4 – Tempo de impregnação no processo convencional4
Tabela II-5 – Preparo das amostras impregnadas em apenas uma face usando SC4
Tabela II-6 – Valores das difusividades térmicas dos filmes de PET impregnados com corante azu lem SC
(Amostras preparadas segundo a variáveis descritas na Tabela II-3)
Tabela III-1 – Propriedades das amostras de AISI, com pressões entre 150 a 300MPa7
Tabela III-2 – Propriedades das amostras de AISI, com pressões entre 300 a 700MPa7
Tabela III-3 – Propriedades das amostras de pó de Ferro Puro7
Tabela III-4 – Propriedades térmicas para o AISI 316L sinterizado8
Tabela III-5 – Análise de Boltzmann para a densidade e a porosidade em função da pressão8
Tabela III-6 – Análise de Boltzmann para a densidade e a porosidade em função da porosidade9
Tabela III-7 – Propriedade tabeladas para o Ferro fundido e o Vidro comum9
Tabela III-8 - Coeficiente de Reflexão e Difusividade térmica para as amostras de ferro9
Tabela IV-1 – Espessuras total de cada uma das camadas de filme acrílico preto fosco10
Tabela IV-2 - Espessuras das camadas de filme acrílico de cores diferentes
Tabela IV-3 - Propriedades Térmicas dos Substratos. ^[6, 9, 11] 10
Tabela IV-4 - Dados da Fase Média para cada camada10
Tabela IV-5 - Resultados dos Parâmetros Ajustados11
Tabela IV-6 – Valores Térmicos calculados para e, K e $ ho C_p$
Tabela IV-7 - Valores obtidos para as propriedades Térmicas11
Tabela IV-8 - Parâmetros Térmicos obtidos pela análise do sinal11
Tabela IV-9 - Comparação entre a Difusividade Térmica determinado pela Fase e pelo Sinal 11-
Tabela IV-10 - Coeficientes da curva de Correlação11
Tabela IV-11 - Comparação das Difusividades Térmicas através da TWI e TWI-T para a tinta preta foso
depositada sob o substrato de vidro12



Objetivos

Objetivos Gerais:

O objetivo geral deste trabalho é utilizar a metodologia fototérmica para a análise e caracterização de propriedades térmicas e ópticas de uma variedade de materiais como polímeros impregnados, metais porosos e filmes acrílicos.

Objetivos Específicos:

Filmes e Fibras de PET

Determinar entre dois processos de impregnação, convencional e supercrítico, qual oferece uma maior absorção de corante disperso;

Otimização das variáveis usadas nos processos de impregnação;

Avaliar o perfil de profundidade de impregnação do corante no filme;

Pastilhas metálicas Porosas

Correlacionar propriedades térmicas com a porosidade e a permeabilidade; Analisar o efeito da porosidade na determinação das propriedades térmicas; Comparar os resultados das propriedades térmicas obtidas por um método de contato (OPC) e um remoto (TWI), para amostras com alto grau de porosidade.

Revestimentos Acrílicos

Determinar as propriedades térmicas de filmes acrílicos através da Interferometria de Ondas Térmicas (TWI);

Correlacionar espessura e fase, propondo um controle de qualidade para espessura de revestimentos;

Avaliar um novo modelo desenvolvido a partir da TWI, denominado como TWI por transmissão, comparando os resultados obtidos pelos dois modelos.



Apresentação

Nesse trabalho foram utilizadas algumas técnicas fototérmicas, como Espectroscopia Fotoacústica, Técnica dos dois Feixes, Célula Fotoacústica Aberta, Interferometria de ondas Térmicas e Calorimetria por relaxação Térmica, as quais possibilitam a determinação de vários parâmetros termofísicos de materiais como difusividade, efusividade, condutividade, calor específico (parâmetros térmicos), coeficiente de reflexão e de absorção óptica (parâmetros termo-ópticos).

Para facilitar o entendimento entre os diversos tópicos aqui estudados, optou-se por apresentar esta tese através de uma divisão por temas. Assim, no decorrer do manuscrito, o trabalho foi dividido em quatro capítulos independentes, distribuídos da seguinte forma:

Capítulo I - Modelos Teóricos e Métodos Experimentais: Apresenta-se uma descrição resumida de todas as técnicas envolvidas nesse trabalho. Espectroscopia Fotoacústica (PAS), Célula Fotoacústica Aberta (OPC), Calorimetria por Relaxação Térmica e Interferometria de Ondas Térmicas (TWI), neste último utiliza-se a técnica no seu modo convencional (Reflexão), e um outro modelo desenvolvido no decorrer desta tese, que é a TWI por transmissão (TWI-T). São também mostradas as montagens experimentais das técnicas utilizadas, bem como o detalhamento dos componentes de cada montagem.

Capitulo II – Materiais Poliméricos: Analisa-se a quantidade de absorção de corantes nas amostras de polietileno tereftalato e na fibra de poliéster, impregnados por dois tipos de processos (o convencional e o supercrítico CO₂), determina-se o método mais eficaz para a impregnação do corante, a otimização das variáveis usadas nos processo de impregnação (tempo de impregnação e tratamento, temperatura de impregnação e tratamento, pressão (no caso supercrítico) e concentração de corante). Também foi determinado o perfil de profundidade da impregnação do corante nas



amostras bem como as propriedades térmicas dos materiais poliméricos. As análises nesse capítulo foram feitas em conjunto com a doutora Laudileni Olenka, que na época também desenvolvia sua tese de doutorado exclusivamente na área de polímeros. Assim, este capítulo apresenta uma parcela daqueles resultados já publicados na tese da Dra. L. Olenka, porém, os dados são apresentados num contexto que caracterize a minha participação naquele estudo.

Capítulo III – Materiais Porosos: Discute-se: a importância da utilização desses materiais e a relação das propriedades térmicas com o grau de porosidade das amostras; a dificuldade encontrada em usar a OPC para a determinação da difusividade térmica em amostras com alto grau de porosidade; a utilização de uma técnica remota TWI, para a caracterização térmica desses materiais, alem de uma comparação dos resultados obtidos entre OPC e TWI.

Capítulo IV – Revestimentos Acrílicos: Apresenta-se a importância dos revestimentos e a determinação das propriedades térmicas de filmes acrílicos (tinta spray, Colorgin). Utilizando um modelo convencional para a Interferometria de ondas Térmicas (TWI) e um modelo aqui desenvolvido (TWI-T), faz-se a comparação dos resultados obtidos por ambos os modelos. Faz-se a correlação entre espessura e fase, o que permite fazer o controle de qualidade bem como a determinação de espessuras de revestimentos.

Ao final introduz-se uma seção de Conclusão Geral e Estudos Futuros.

Apêndice A: Descreve-se brevemente parte do projeto que estou desenvolvendo, isto é, a montagem de um Microscópio de Foto-Refletância Modulada, que se encontra atualmente em processo de finalização e testes. Decidiu-se incluí-lo neste apêndice por fazer parte do treinamento com técnicas fototérmicas.

Apêndice B: É incluída uma lista de artigos completos publicados, em que tive participação efetiva e que possuem relação direta com os temas desenvolvidos no projeto de Tese.



Capítulo I

Métodos Fototérmicos

1 – Introdução

O efeito chamado de Fototérmico surge quando a luz aquece algum meio material e em decorrência da luz ser modulada haverá também um processo intermitente de difusão de calor para a vizinhança. Dentre as várias formas de se observar este efeito, a primordial é aquela que usa um gás como meio de acoplamento, e a observação ficou conhecida como efeito Fotoacústico. O efeito fotoacústico foi verificado, pela primeira vez em 1880, por Alexandre Graham Bell^[1], quando este estava trabalhando em seu "fotofone" e percebeu acidentalmente que ao incidir luz solar modulada em um sólido, dentro de uma célula, gerava no ar a sua volta um som audível, que era escutado por meio de um tubo ligado à célula. Na época foi considerada apenas uma curiosidade, sendo logo esquecido. Após cinqüenta anos essa experiência foi retomada com a



descoberta do "espectrofone", desenvolvido para o estudo de gases^[2].

Parker ^[3], Rosencwaig e Gersho ^[4,5] propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas, desenvolveram a teoria que descreve o fenômeno fotoacústico e através dos experimentos demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do efeito fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica. Hoje em dia a ciência Fototérmica^[6,7] é composta por um extenso conjunto de técnicas, que consistem na conversão da energia luminosa em calor. Embora existam várias técnicas fototérmicas, cada uma delas apresenta uma característica própria, obtendo-se assim uma técnica mais adequada pela sensibilidade em relação à propriedade particular que se deseja obter.

2 – Metodologia Fotoacústica e Fototérmica

2.1 - Modelo RG para a difusão térmica

O modelo padrão que descreve quantitativamente a técnica fotoacústica (Sinal Fotoacústico -PA), em amostras sólidas, foi proposto por Rosencwaig e Gersho^[5] (RG). A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é visualizada na Figura I-1. A luz modulada proveniente de uma fonte passa pela janela e pela câmara de gás e é absorvida pela amostra. Isto provoca uma variação periódica na temperatura da amostra, na mesma freqüência da modulação da luz incidente. Somente uma fina camada de gás próxima à superfície da amostra responde termicamente às flutuações de temperatura na amostra, a qual sofre um processo cíclico de expansão e contração funcionando como um pistão vibratório (modelo do pistão térmico ^[5]). Este efeito se propaga sobre o resto da coluna de gás e um microfone capacitivo capta as conseqüentes flutuações de pressão, transformando essas variações em um sinal elétrico denominado de sinal fotoacústico.





Figura I-1 – Geometria da célula fotoacústica convencional

Para facilitar o entendimento das equações existentes neste trabalho, serão definidos alguns parâmetros comumente utilizados, conforme Tabela I-1.

Tabela I-1 – Parâmetros fototérmicos usuais. O subscrito "i" designa o meio considerado: a amostra (s),

Parâmetros Denominação		Unidade	
l_i	Espessura do meio	cm	
k_i	Condutividade térmica	W /cm K	
$ ho_i$	Densidade de massa	g /cm ³	
C _i	Calor específico	J/gK	
$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$	Difusividade térmica	cm^2 / s	
$a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$	Coeficiente de difusão térmico	cm ⁻¹	
$\mu_i = 1/a_i$	Comprimento de difusão térmico	cm	
$\sigma_i = (1+i)a$	Coeficiente complexo de difusão térmico	cm ⁻¹	
eta_i	Coeficiente de absorção óptico	cm ⁻¹	
$e_i = \sqrt{K_i \rho_i C_i}$	Efusividade	${\rm W} {\rm ~s}^{1/2}/{\rm ~cm}^2 {\rm ~K}$	
R_i	Coeficiente de Reflexão	adimensional	
T_i	Coeficiente de Transmitância	adimensional	
l_{eta}	Comprimento de absorção óptica da amostra	cm	
η	Eficiência de conversão luz→calor		

11



De acordo com o modelo RG, a flutuação de pressão dentro da câmara é determinada pela distribuição de temperatura no sistema gás-amostra-suporte. Assumindo uma radiação modulada senoidalmente com freqüência angular $\omega = 2 \pi f$, e com intensidade incidente na amostra dada por:

$$I(t) = I_0 e^{i\omega t} \tag{I-1}$$

A amostra absorve luz incidente segundo a lei de Beer:

$$I(x,t) = I(t)e^{-\beta x}$$
(I-2)

Sendo " β " o coeficiente de absorção óptica da amostra para um determinado comprimento de onda da radiação incidente e " I_0 " o fluxo de luz monocromática incidente, Rosencwaig e Gersho ^[5] resolveram a equação de difusão térmica para os três meios da Figura I-1.

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

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0$$
(I-3)

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

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

Amostra, $0 \le x \le l_s$:

$$\frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} - \frac{\beta}{2k} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) = 0$$
(I-4)

Gás, $-l_g \le x \le 0$:

$$\frac{\partial^2 T_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} = 0$$
(I-5)

Suporte, $l_s \le x \le l_s + l_b$:

$$\frac{\partial^2 T_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x,t)}{\partial t} = 0$$
(I-6)



Nas Equações (I-5) e (I-6) não aparece o termo f(x,t), porque o modelo RG considera que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte.

O resultado obtido para a distribuição média de temperatura modulada no gás " T_g ", é dado pela Equação (I-7).

$$T_{g}(x,t) = \theta(x)e^{-\sigma_{g}x}e^{i\omega t}$$
(I-7)

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

$$T_m = T_n$$
 (I-8)

$$k_m \frac{d}{dx} T_m = k_n \frac{d}{dx} T_n \quad \text{(I-9)}$$

Sendo que *m* e *n* são meios adjacentes.

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

$$\theta(0) = \frac{\beta_s I_0}{2k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta_s l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right)$$
(I-10)

Sendo definidos os parâmetros de acoplamento $b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}$, $g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}$ e $r = (1 - j)\frac{\beta}{2a_s}$

Visto que a principal fonte do sinal fotoacústico é a transferência periódica de calor do sólido para o gás (em x=0), a temperatura no gás oscila no tempo e depende da distância à interface amostra-gás, este processo periódico de difusão produz uma variação periódica da temperatura dada pela solução da Equação (I-7):

$$T_g(x,t) = \theta(0)e^{-\sigma_g x}e^{i\omega t}$$
(I-11)

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

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



resultado é dado por:

$$\delta p = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{l_g \sigma_g T_0} e^{i\omega t} \tag{I-12}$$

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

 P_0 e T_0 são respectivamente, a pressão e a temperatura ambiente, o parâmetro $\gamma = c_p / c_v$ é a razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes e $\theta(0)$ é dada pela Equação (I-10).

A Equação (I-12) é razoavelmente complicada para analisá-la diretamente, mas existem alguns casos limites importantes, mais fáceis de serem analisados. Esses casos são agrupados de acordo com a opacidade térmica e óptica da amostra^[5], Tabela I-2.

TERMICAMENTE GROSSO			TERMICAMENTE FINO		
$1 >> \mu_s$		$1 << \mu_s$			
transparente	opa	aco	transparente		opaco
$l_{\beta} >> l >> \mu_s$	$l >> l_{\beta} >> \mu_s$	$l \gg \mu_s \gg l_\beta$	$l \ll l_{\beta} \ll \mu_s$	$l << \mu_s << l_\beta$	$l_{\beta} << l << \mu_s$
ι μ _s ο LUZ	I β μ _s LUZ		μ _s I _β I LUZ	I _β Ju _s I LUZ	μ _s Ι Ι _β Δ LUZ
S _f ~	f ^{-3/2}	$S_f \sim f^{-1}$	S _f ~	~ f ⁻¹	$S_{f} \sim f^{-1}$

Tabela I-2 – Casos especiais do Sinal PA para o modelo de Rosencwaig-Gersho.

Desta forma é possível escolher a região de espessura térmica pela faixa de freqüência ou pela espessura da amostra, conhecendo-se a freqüência de transição entre a amostra termicamente fina e a grossa. Essa freqüência é definida como f_c (freqüência de corte) e é dada por:

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi l_s^2} \tag{I-13}$$



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

2.2 - Perfil de profundidade

De modo semelhante ao comprimento de absorção óptica l_{β} , define-se o comprimento de difusão térmica μ_s , como sendo o ponto da amostra em que a magnitude da oscilação térmica se atenua a 1/e. Sendo l_s a espessura da amostra, o parâmetro térmico μ_s classifica as amostras em duas categorias de espessura térmica.

 $\mu_s \ll l_s$ amostra termicamente grossa

 $\mu_s >> l_s$ amostra termicamente fina

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

No efeito fotoacústico, apenas a luz modulada absorvida dentro de uma profundidade μ_s na amostra contribui significantemente para a oscilação de temperatura na interface com o gás. Uma conseqüência importante disso é que mesmo uma amostra opaca pode ter seu espectro resolvido, desde que $\mu_s < l_{\beta}$ Caso contrário à amostra se diz saturada, o que indica que toda luz absorvida gera sinal acústico. Para se contornar a saturação, pode-se diminuir a dimensão (*l*) da amostra (de maneira que ela deixe de ser opaca), ou aumentar a freqüência de modulação (para reduzir μ_s).

Devido à dependência do comprimento de difusão μ_s com a freqüência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade de uma amostra, selecionando o sinal de camadas cada vez mais superficiais com o aumento de ω .

A oscilação térmica em um ponto do material só é sentida em outro ponto

dentro do comprimento de difusão térmica

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \tag{I-14}$$

Em baixas freqüências μ_s é maior, e conforme a amostra, pode-se penetrar em duas ou mais camadas do material (Figura I-2). Aumentando a freqüência, μ_s diminui, assim, permitindo selecionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais, aumentando-se a freqüência de modulação ω . Se a amostra tiver duas camadas com espectros distintos, é possível variando ω , obter o espectro composto e o espectro isolado da camada superior, no entanto o espectro isolado da camada inferior não é possível^[8].

Temos que μ_s é a espessura a partir do ponto de incidência da radiação na amostra, que gera sinal.



Figura I-2 – Perfil de profundidade por variação de freqüência

Para encontrar a espessura da camada 2, basta calcular:

$$l_2 = L - \mu_s \tag{I-15}$$

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

 l_1 é a espessura da camada 1 (primeira camada);

 l_2 é a espessura da camada 2 (segunda camada);

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



2.3 - Técnica dos dois Feixes

O método dos dois feixes (T2F) para o cálculo de difusividade térmica^[9], pelo efeito fotoacústico, foi primeiramente estudado por Pessoa Jr. e outros^[10]. A técnica é baseada no modelo de Yasa e Amer e consiste na medida da diferença de fase para iluminação dianteira e traseira^[11] para uma determinada freqüência de modulação. A Figura I.-3, mostra um esquema experimental utilizada para essa técnica.



Figura I-3 – Parâmetros geométricos da célula de dois feixes

2.3.1 - Absorção dianteira

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

$$I(z) = I_0 (1 - e^{-\beta(\frac{l_s}{2} - z)})$$
(I-16)

A solução da equação geral para esta geometria é:

$$\theta(z) = -\frac{1}{\sigma_s} \int \left(\frac{(b-1)e^{-\sigma_s(z+l_s/2)} - (b+1)e^{\sigma_s(z+l_s/2)}}{(g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} - (g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s}} \right) f(z).dz$$
(I-17)

Onde todo o calor gerado na amostra é devido à absorção e a fonte é dada por:

$$f(z) = \frac{-I_0 \beta}{k_s} e^{-\beta \left(\frac{l_s}{2} - z\right)}$$
(I-18)

A integração da Equação (I-17), no intervalo $l_s/2$ a $-l_s/2$, fornece a flutuação da temperatura na interface amostra-gás, que é a própria equação de Rosencwaig-Gersho^[5]:

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s^2 k_s^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}}\right) \quad (I-19)$$

Em que o parâmetro de acoplamento termo-óptico é $r = \frac{\beta}{\sigma_s}$

2.3.2 - Absorção traseira

Para a iluminação da face traseira, considerando a absorção homogênea a expressão para a lei de Beer é dada por:

$$I(z) = I_0 (1 - e^{-\beta(\frac{l_s}{2} + z)})$$
(I-20)

E a fonte de calor para esta absorção é:

$$f(z) = \frac{I_0 \beta}{k_s} e^{-\beta \left(\frac{l_s}{2} + z\right)}$$
(I-21)

A integração da Equação (I-13) nos limites da espessura da amostra, dá a oscilação térmica devida a iluminação traseira dada por:

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s^2 k_s^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{[(b+1)(r+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r-1)e^{-\sigma_s l_s}]e^{-\beta l_s} - 2(b+r)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}}\right)$$
(I-22)

2.3.3 - Absorção superficial

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

$$f(z) = -\frac{I_0 \beta_s}{k_s} \delta(z_0)$$
(I-23)

A integral da Equação (I-17) para este caso, reduz-se a:

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta_s}{\sigma_s k_s} \left(\frac{(b+1)e^{\sigma_s(z_0+l_s/2)} - (b-1)e^{-\sigma_s(z_0+l_s/2)} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}}\right)$$
(I-24)

No limite termicamente grosso, em que $la_s >> 1$, esta equação torna-se:

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta_s}{\sigma_s k_s} e^{-\sigma_s(\frac{l_s}{2}-z_0)}$$
(I-25)

O caso experimental mais importante para uma absorção superficial, é aquele em que toda a radiação incidente é depositada em forma de calor na superfície da amostra. Seja a incidência de luz é frontal ($z_0 = l_s/2$) ou seja a incidência é por trás ($z_0 = -l_s/2$) a Equação (I-24) pode ser simplificada. Usando-se a aproximação $g=b\sim0$, uma vez que o suporte da amostra é o próprio ar, obtém-se então:

$$\theta_{s}\left(\frac{l_{s}}{2}\right) = \frac{I_{0}\beta_{s}}{\sigma_{s}k_{s}}\frac{\cosh(\sigma_{s}(z_{0}+l_{s}/2))}{senh(\sigma_{s}l_{s})}$$
(I-26)

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

$$\theta_F\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta_s}{\sigma_s k_s} \frac{\cosh(\sigma_s l_s)}{\sinh(\sigma_s l_s)} \tag{I-27}$$

e para a incidência traseira:

$$\theta_T \left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0 \beta_s}{\sigma_s k_s} \frac{1}{\operatorname{senh}(\sigma_s l_s)}$$
(I-28)

Partindo das Equações (I-27) e (I-28), obtém-se a defasagem que nos permite calcular a difusividade térmica de forma simples. Usando a técnica da fase dos dois feixes.

A expressão teórica para a aplicação da técnica dos dois feixes é derivada a partir do modelo de Rosencwaig-Gersho, e utiliza as condições para absorção forte:

 $\beta l >> 1$ e $\beta >> a_s$. A razão entre as amplitudes dos sinais fotoacústicos e a diferença de fase é, respectivamente:

$$\frac{S_F}{S_T} = \frac{I_F \beta_F}{I_T \beta_T} \left[\cosh^2(l_s a_s) - \operatorname{sen}^2(l_s a_s) \right]^{1/2}$$
(I-29)

e

$$tg(\phi_F - \phi_T) = tgh(l_s a_s) \times tg(l_s a_s)$$
(I-30)

As Equações (I-29) e (I-30), podem ser tiradas da razão entre as Equações (I-27) e (I-28).

Na Figura I-4, pode-se observar a variação da diferença de fase $(\Delta \phi)$ entre os sinais dianteiro e traseiro em função do parâmetro la_s .



Figura I-4 – Variação da defasagem com a espessura térmica (la_s) na T2F.

Assim, sendo medidos os dois sinais fotoacústicos e conhecendo-se a espessura da amostra, determina-se o coeficiente da difusão térmica a_s . Conhecendo-se a freqüência de modulação é possível medir a difusividade térmica do material pela relação $\alpha = \pi f (1/z)^2$ ou reescrevendo para $z = la_s$ temos:

$$\alpha = \pi f \left(\frac{1}{a_s}\right)^2 \tag{I-31}$$



O método da diferença de fase dos dois feixes tem sido aplicado desde amostras opticamente opacas como semicondutores^[10] até amostras opticamente transparentes como vidros^[12] e polímeros^[13]. Para amostras com alto coeficiente de expansão, como polímeros e alguns vidros, o método é aplicável somente em baixas freqüências de modulação.

2.4 - Célula fotoacústica aberta (OPC)

Nessa técnica o sinal fotoacústico é detectado por um microfone de eletreto de volume mínimo, proposto por da Silva e outros^[14] sendo um sistema de detecção barato e compacto. A amostra a ser analisada (material absorvedor) é fixada diretamente sobre um microfone comercial de eletreto, de modo que a amostra em conjunto com o microfone forme a célula fotoacústica^[15], Figura I-5.



Figura I-5 – Esquema de uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

O modelo teórico para esta célula aberta, segue o mesmo descrito por Rosencwaig-Gersho, para se determinar às flutuações periódicas da pressão na célula, resolvem-se as equações de difusão térmica acopladas. A expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG na configuração de iluminação traseira, em que a absorção ocorre na superfície da amostra, se resultam em:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\operatorname{senh}(\sigma_s l_s)}$$
(I-32)

Para uma amostra termicamente fina (TF), $\mu_s >> l$, a equação se reduz a:

$$\delta P \simeq \frac{\gamma P_0 I_0(\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} T_0 l_g l k_s f^{3/2}} e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})}$$
(I-33)

Isto implica que a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{-3/2}$ quando se aumenta a freqüência de modulação.

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

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi T_0 I_g k_s f} \exp\left[-l\left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2}\right] e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l\alpha_s)}$$
(I-34)

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

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \tag{I-35}$$

onde:

$$b = \sqrt{\frac{\pi l^2}{\alpha_s}} \tag{I-36}$$

Neste caso, a difusividade térmica α_s pode ser obtida do ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente *b* na Equação (I-36)

2.5 - Interferometria de ondas térmicas (TWI)

A interferometria de ondas térmica (TWI) foi primeiramente apresentada por Bennet e Patt^[16] com detecção baseada no efeito fotoacústico. Na versão moderna, a TWI considera que as ondas térmicas surgem em um dado material em decorrência da absorção da radiação eletromagnética. O calor gerado no interior da amostra, após a absorção da energia do feixe de luz, se propaga dentro da mesma gerando ondas térmicas que são transmitidas para os meios que estão em contato com a amostra,



(Figura I-6). Porém, se a espessura da amostra for bastante reduzida, interferências de ondas térmicas poderão afetar a amplitude das ondas transmitidas. A propagação de calor faz surgir uma flutuação térmica superficial no material, que é monitorada por um detector infravermelho.



Figura I-6 – Reflexão das Ondas Térmicas dentro da espessura da Amostra

A técnica consiste em variar o comprimento das ondas térmicas geradas dentro de uma amostra através da variação da freqüência de modulação da luz incidente, e de normalizar o sinal experimental pelo sinal de uma amostra termicamente grossa do mesmo material.

Se a amostra é fina o bastante, a interferência de onda térmica afetará a amplitude da onda transmitida e, portanto, afetará a resposta fotoacústica. Deste modo o produto resultante da interferência de ondas térmicas deve reproduzir as propriedades do meio no qual elas viajam. Estas ondas se propagam através da amostra refletindo-se muitas vezes nas interfaces amostra-suporte e amostra-gás.

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

$$\theta = \frac{\beta I_o T_g}{4 k_s \sigma_s} \left[\frac{\frac{(1 - \exp[-(\sigma_s + \beta)l])}{(\sigma_s + \beta)} + \frac{R_b \exp(-2l\sigma_s) - \exp[-(\sigma_s + \beta)l]}{(\beta - \sigma_s)}}{1 - R_b R_g \exp(-2l\sigma_s)} \right]$$
(I-37)

O sinal depende da resposta do sensor infravermelho, da geometria do



sistema e da emissão espectral de calor, o que pode gerar dificuldades para variar a freqüência modulada incidente, pois alguns efeitos indesejáveis podem surgir no sensor. No entanto, estes efeitos podem ser removidos desde que o sinal da amostra seja associado com o sinal de uma amostra termicamente espessa a qual não apresente estrutura de interferência de onda térmica.

$$\left|R(\omega)\right| = \frac{S}{S_r} \tag{I-38}$$

Aqui as grandezas $S \in S_r$ representam os sinais da amostra e o sinal de referência termicamente grossa na mesma freqüência, respectivamente.

$$|R(\omega)| = \sqrt{\frac{\frac{(1+R_b \exp(-2a_s l))^2}{(1-R_b R_g \exp(-2a_s l))^2} - \frac{F}{R_g} \sin^2(a_s l)}{1+F \cdot \sin^2(a_s l)}}$$
(I-39)

Onde F é chamado de coeficiente de Finesse da onda térmica.

$$F = \frac{4R_b R_g \exp(-2la_s)}{(1 - R_b R_g \exp(-2la_s))^2}$$
(I-40)

A Equação (I-39) é uma equação fundamental para a técnica de Interferometria de Ondas Térmicas, que mede o sinal normalizado (S/S_r). A espessura térmica ($a_s l$) é proporcional a raiz da freqüência de modulação: $a_s l \propto \sqrt{\omega}$.

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

$$\Delta \phi = tg^{-1} \left\{ \frac{-R_b (1+R_g) \exp(-2a_s l) \operatorname{sen}(2a_s l)}{1-R_g [R_b \exp(-2a_s l)]^2 + R_b (1-R_g) \exp(-2a_s l) \cos(2a_s l)} \right\}$$
(I-41)

Esta é outra equação fundamental para esta técnica, e mede a fase do sinal normalizado. Assim, tanto a Equação (I-39) quanto a (I-41), podem ser usadas para se medir propriedades de filmes espessos. O ajuste dos dados experimentais permite medir espessura e propriedades térmicas. Nas Figuras I-7 e I-8, são mostradas as curvas simuladas para as Equações (I-39)e (I-41) respectivamente.



Figura I-7 – Gráfico teórico do Sinal versus a espessura térmica (l_s/μ) para diferentes valores de R_b . Aqui R_g foi assumido como sendo 0,99.



Figura I-8 – Gráfico teórico do $\Delta \phi$ versus a espessura térmica (l_s/μ) para diferentes valores de R_b . Aqui R_e foi assumido como sendo 0,99.

2.6 – Interferometria de Ondas Térmicas por Transmissão (TWI-T)

Com o intuído de melhorar o desempenho da TWI na captação das ondas térmicas, os cálculos foram refeitos para se captar as ondas térmicas transmitidas ao invés das refletidas. Assim o detector estando do lado oposto à superfície de incidência

do laser, à distância entre amostra e detector será reduzida de forma que amplitude do sinal captado seja maior, Figura I-9.



Figura I-9 – Esquema das Ondas Térmicas Transmitidas

Considerando primeiramente a onda térmica que inicialmente se propaga para o lado esquerdo da amostra $(\exp(\sigma x))$, ela poderá gerar uma série de termos transmitidos em x=l, e após a soma dos termos desta série chega-se a:

$$A = \frac{\beta I_0 \exp(-\beta x)}{4K_s \sigma_s} \frac{T_g \exp[\sigma_s(x-l)]}{1 - R_b R_g \exp(-2l\sigma_s)}$$
(I-42)

Da mesma forma, a onda térmica que se propaga para o lado direito da amostra $(\exp(-\sigma x))$ poderá gerar um termo transmitido em x=l igual a:

$$B = \frac{\beta I_0 \exp(-\beta x)}{4K_s \sigma_s} \frac{T_g R_b \exp[-\sigma_s(x+l)]}{1 - R_b R_g \exp(-2l\sigma_s)}$$
(I-43)

Somando as contribuições dos dois termos (A + B) e integrando na espessura da amostra (0 a l), encontrou-se a amplitude (θ) da onda térmica transmitida para o gás, devido a radiação absorvida, que para uma amostra opaca, $\beta l \rightarrow \infty$, é dada por:

$$\theta = \frac{\beta I_0}{4K_s \sigma_s} \frac{T_g \exp(-\sigma_s l)}{1 - R_b R_g \exp(-2l\sigma_s)} \left[\frac{\beta + \sigma_s + R_b (\beta - \sigma_s)}{\beta^2 - \sigma^2} \right]$$
(I-44)

A Equação (I-44), é a equação geral para a Interferometria de Ondas Térmicas por Transmissão.

Se o comprimento de onda da luz usada for tal que $\beta >> \sigma_s$, ou seja, acima do alcance de interesse da freqüência modulada tal que $\exp(-\beta l) \rightarrow 0$, a equação acima se reduz para:

$$\theta = \frac{I_0 T_g}{4K_s (a_s + ia_s)} \frac{(1 + R_b) \exp(-a_s l) \exp(-ia_s l)}{1 - R_b R_g} \exp(-2la_s) \exp(-2ia_s l)}$$
(I-45)

O módulo de θ é igual a amplitude $R(\omega)$:

$$\left| R(\omega) \right| = \sqrt{\left[\frac{I_0 T_g}{4K_s} \right]^2 \frac{(1+R_b)A \exp(-ia_s l)}{(a_s + ia_s)\left[1 - R_b R_g A^2 \exp(-2ia_s l)\right]} * \frac{(1+R_b)A \exp(ia_s l)}{(a_s - ia_s)\left[1 - R_b R_g A^2 \exp(2ia_s l)\right]}$$
(I-46)

Onde: $A = \exp(-a_s l)$.

Resolvendo a equação acima e escrevendo as exponenciais como senos e cosenos, obtemos:

$$\left|R(\omega)\right| = \left[\frac{I_0 T_g}{4K_s a_s}\right] \frac{(1+R_b)A}{(1-R_b R_g A^2)} \sqrt{\frac{1}{2\left[1+F \operatorname{sen}^2\left(a_s l\right)\right]}}$$
(I-47)

A Equação (I-47) é uma equação fundamentalpara a TWI-T, pois ajustandose os dados experimentais da amplitude do sinal com esta equação pode-se extrair as propriedades do material analisado. Na Figura I-10, mostramos a simulação da Amplitude ($|R(\omega)|$) versus a espessura térmica (L/μ) para diversos valores de R_b , assumindo que $R_g = 0,99$.



Figura I-10 – Gráfico teórico de $|R(\omega)|$ versus a espessura térmica (l_s/μ) para diferentes valores de Rb Aqui é assumido R_g como sendo 0,99.
A diferença da fase é dada por:

$$\Delta \phi = A \tan\left\{\frac{\mathrm{Im}(\theta)}{\mathrm{Re}(\theta)}\right\}$$
(I-48)

Resolvendo a equação acima temos:

$$\Delta \phi = A \tan\left\{\frac{R_b R_g \exp\left(-2a_s l\right) \left[\cos\left(a_s l\right) - \sin\left(a_s l\right)\right] - \cos\left(a_s l\right) - \sin\left(a_s l\right)}{R_b R_g \exp\left(-2a_s l\right) \left[-\cos\left(a_s l\right) - \sin\left(a_s l\right)\right] + \cos\left(a_s l\right) - \sin\left(a_s l\right)}\right\}$$
(I-49)

A Equação (I-49) é outra equação fundamental para a TWI-T, a qual fornece através da diferença da fase do sinal as propriedades do material analisado. A simulação para esta equação é mostrada na Figura I-11, em que são apresentadas a Diferença de Fase ($\Delta \phi$) versus espessura térmica (l_s/μ) para diversos valores de R_b , assumindo que $R_g = 0,99$.



Figura I-11 – Simulação teórica de $\Delta \phi$ versus a espessura térmica (l_s/μ). Para diversos valores de R_b

Resultados semelhantes para a amplitude do sinal e para a fase são apresentados por Almond e Patel^[17] para amostras transparentes, embora o sensor esteja do mesmo lado da luz incidente os resultados são parecidos pelo fato de uma amostra transparente não absorver a luz incidente, assim as ondas térmicas geradas no interior da amostra são provenientes do aquecimento do substrato, logo a primeira situação se



assemelha ao caso de uma amostra opaca sendo iluminada pelo lado oposto ao que se encontra o detector.

Embora a amplitude de interferência seja menor no caso da Interferometria de Ondas Térmicas por Transmissão (TWI-T) quando comparado com a convencional (TWI), um benefício potêncial deste modelo é a possibilidade de estender a análise da espessura acima de 1,5 do comprimento de difusão térmica, que é o limite do modelo convencional. Neste caso o limite da espessura será determinado pela relação Sinal/Ruído do sistema de detecção.

2.7 - Calorimetria de Relaxação térmica

A calorimetria e relaxação térmica ^[18,19] é uma técnica não adiabática. Ela consiste na aplicação de um pulso de calor ao substrato, o qual está sustentado por fios presos a um reservatório térmico. Esse calorímetro é adequado para medidas de pequenas amostras (5 a 200mg) e pode ser adaptado para grandes intervalos de temperatura.

Considerando o sistema (reservatório térmico + substrato) a uma temperatura T_0 e fornecendo potência ao substrato através de um feixe laser, temos que uma parte da energia será absorvida pelo substrato, elevando sua temperatura e ocasionando uma variação de temperatura no sistema. Parte dessa energia será conduzida para o reservatório através dos fios que sustentam o substrato, pelo ar que envolve o mesmo e pela radiação térmica. A potência total absorvida pelo sistema será dada por:

$$P = C \frac{d\Delta T}{dT} + K\Delta T \tag{I-50}$$

onde *P* é a potência total absorvida, *C* é a capacidade térmica do substrato, *K* é a condutância efetiva total do sistema (substrato + fios) e ΔT é a diferença de temperatura

entre o substrato e o reservatório térmico.

A quantidade de energia térmica conduzida para o reservatório térmico aumenta à medida que o substrato absorve energia, aumentando ΔT . O sistema entra em um regime estacionário após um tempo longo e a partir deste instante, a diferença da variação de temperatura ficará estável, pois a energia fornecida ao substrato é conduzida ao reservatório, assim:

$$P = K\Delta T_{máx} \tag{I-51}$$

Interrompendo a incidência de luz (potência) neste instante e considerando o inicio do tempo (t = 0), apenas a energia que ficou acumulada (C ΔT) no substrato será conduzida através dos fios. Considerando P = 0, na Equação (I-50),temos:

$$C\frac{d\Delta T}{dT} + K\Delta T = 0 \tag{I-52}$$

A diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui gradativamente, conforme os fios conduzem calor, até que $T(t)=T_0$ partindo para a equação:

$$\Delta T = \Delta T_{max} e^{-t/\tau} \tag{I-53}$$

onde o tempo de relaxação é definido por:

$$\tau = \frac{C}{K} \tag{I-54}$$

Usando a Equação (I-51), conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo a diferença de temperatura máxima $\Delta T_{máx}$, obtém-se a condutância térmica efetiva (*K*). A constante τ é determinada pelo ajuste da curva de decaimento $\Delta T(t)$ *versus t*. Usando as Equações (I-51) e (I-54), determina-se a capacidade térmica (*C*) do substrato:

$$C = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T_{max}} \tag{I-55}$$

Ao fixar a amostra no substrato (com pasta térmica) aumenta a capacidade térmica do sistema e conseqüentemente o tempo de relaxação. Os parâmetros $\Delta T_{sistema}$ e

 $\tau_{sistema}$ são determinados pela curva do decaimento de temperatura do sistema (amostra – substrato). Com esses parâmetros e conhecendo a capacidade térmica do substrato pode-se determinar o calor específico da amostra dado por:

$$c_{amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{MASSA_{amostra}} = \frac{\left(\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}\right)}{MASSA_{amostra}}$$
(I-56)

Quando o laser atravessa os componentes ópticos ocorre uma perda da potência e também parte dessa potência pode ser refletida pelo substrato. Para obter a potência que foi absorvida pela amostra é realizada uma medida com uma amostra padrão, que no presente caso é uma amostra de alumínio puro (99,9999%) com massa de 26,6mg. Usando a Equação (I-56)obtemos:

$$P = \frac{C_{padrão}}{\left(\frac{\tau_{total}}{\Delta T_{total}} - \frac{\tau_{Substrato}}{\Delta T_{substrato}}\right)}$$
(I-57)

De posse das curvas de decaimento e da massa da amostra, obtêm-se a potência que é absorvida pelo substrato e o calor específico é determinado pela Equação (I-56).

3 - Métodos Experimentais

3.1 - Espectroscopia Fotoacústica

Para o experimento de Espectroscopia utilizou-se a montagem experimental da Figura I-12. A fonte de radiação é uma lâmpada de 1000 Watts de arco Xenônio. A luz passa por um monocromador modelo 77250 da Oriel Instruments, e é então difratada em um comprimento de onda selecionado por uma grade de difração (Oriel 77296) que permite varrer uma região de 180 a 900 nm. A luz monocromática chega então ao modulador (chopper SR 540 da Stanford Research Systems) o qual contém uma pá que

gira de maneira estável gerando um sinal de referência na freqüência de modulação que vai para o canal de referência do amplificador (Lock-in). A luz modulada chega até a amostra, dentro da câmara fotoacústica, gerando o sinal fotoacústico.



Figura I-12 – Montagem Experimental para Espectroscopia Fotoacústica

Os espectros fotoacústicos contidos neste trabalho foram obtidos utilizando um programa escrito em Basic, com uma freqüência de modulação de 80 Hz e com a potência incidente de 800 Watts (Materiais Poliméricos).

3.2 - Perfil de Profundidade

O experimento para análise de profundidade, utilizado nas amostras poliméricas, está esquematizado na Figura I-13. Para esse experimento usou-se um laser de HeNe de 20mW de potência da Uniphase, modelo 1135P, para aquisições com filmes impregnados com o corante azul, enquanto que um laser de HeCd Omnichrome de 100 mW foi utilizado para aquisições com os filmes impregnados com o corante vermelho. A radiação proveniente do laser foi modulada por um chopper que gera um sinal de referência para o Lock in (modelo 5110 da EG & G Instruments)



Figura I-13 – Montagem experimental para análise do Perfil de Profundidade

A radiação modulada chega até a célula fotoacústica convencional, gerando um sinal acústico que é detectado pelo microfone BK 2669 da Brüel e Kjaer que também está conectado ao "Lock in".

É feita uma varredura de freqüência e os dados são armazenados pelo microcomputador para serem analisados.

3.3 - Técnica dos dois Feixes (T2F)

A montagem para as medidas da difusividade térmica está esquematizada na Figura I-14. Usou-se esse método para a medida da difusividade térmica dos polímeros. Os equipamentos utilizados para essa montagem são os mesmos utilizados na montagem para análise do Perfil de Profundidade, exceto a célula fotoacústica. Essa célula esta em evidência na Figura I-14. No método T2F, a difusividade térmica é medida com a incidência de luz pela frente e depois a amostra é iluminada pela parte de trás (virando a célula fotoacústica para se obter o sinal traseiro)



Figura I-14 – Montagem experimental para a Técnica dos 2 Feixes

O microfone usado nesta montagem é o Sennheiser KE4-211-2. O sinal é detectado juntamente com sua freqüência de modulação são armazenados pelo computador, que depois serão analisados.

3.4 - Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

Essa montagem foi utilizada para a determinação da difusividade do Pastilhados Metálicos, e consiste na mesma montagem que a da Técnica dos dois feixes, Figura I-14. Trocou-se somente a célula fotoacústica. Agora, o microfone de eletreto é usado como célula fotoacústica, Figura I-5.

Para determinar a difusividade térmica, é realizada uma varredura de freqüência cujos dados (amplitude do sinal fotoacústico e freqüência de modulação) são armazenados pelo computador para serem analisados.



3.5 - Interferometria de Ondas Térmicas (TWI)

Neste trabalho usou-se a TWI em duas configurações diferentes, a configuração convencional, que foi empregada na determinação das propriedades térmicas das pastilhas metálicas e dos Revestimentos Acrílicos, a configuração de transmissão, testado na determinação da difusividade térmica dos Revestimentos Acrílicos.

3.5.1 – TWI - Convencional

O esquema da montagem pode ser visto na Figura I-15. A montagem, caracterização e automação do método TWI foi desenvolvido, durante o mestrado, sob a orientação do prof. Dr. Antonio Carlos Bento. Neste sistema, um computador com interface GPIB é usado para controlar o Lock-in, o Modulador e também os motores de passo que estão conectados aos transladores. Os motores de passo são de 1,8º por passo que nos posicionadores equivalem a um incremento de 2,5µm o que nos fornece um limite máximo de 160.000 pontos por mm².



Figura I-15 – Montagem experimental da TWI convencional



A fonte de aquecimento usada é um laser de Argônio na faixa do visível (λ = 442 a 514nm), com potência controlada entre 0,001 a 6 watts no modo multilinha, sendo que para este experimento usou-se 1,2 Watts de potência em 514 nm.

A superfície aquecida é monitorada por um detector térmico (Termo-Pilha Oriel, modelo 71765), o qual possui uma janela de germânio, que faz com que o detector capte energia numa banda espectral de 8 a 14µm.

3.5.2 – TWI por Transmissão (TWI-T)

O mesmo esquema da Figura I-15 é usado para a TWI-T, mudando somente a posição do detector para o lado oposto à incidência da luz, Figura I-16.



Figura I-16 – Montagemexperimenta da TWI por Transmissão

As configurações e aparelhagem são as mesmas da TWI convencional.

3.6 - Calorimetria por relaxação térmica

O esquema da montagem, para medidas de calor específico, é visualizado na Figura I-17. O reservatório térmico é construído todo em cobre e foi vazado para passar os fios do termopar. A ele está acoplado um substrato de prata por meios de fios de



cobre. Os fios de cobre foram fixos no substrato com tinta prata para obter um bom contato térmico e boa condução térmica. Já a amostra é fixada ao substrato com pasta térmica que tem uma condutância térmica boa e possui um calor específico pequeno, de forma que sua contribuição à capacidade térmica total pode ser desprezada. O substrato e amostra são envolvidos por um "shield" interno que é construído todo em cobre e possui uma abertura para o feixe de luz passar. Sua principal função é minimizar os efeitos de radiação térmica. A temperatura do reservatório é medida por um termopar (cobre + constantan) que está preso diretamente ao reservatório com tinta prata e ligado ao controlador de temperatura (Engro, modelo 2100).



Figura I-17 – Montagem experimental do Calorímetro de Relaxação Térmico não Adiabático.

A fonte de radiação aquece o sistema (substrato – amostra) é um laser de Argônio, Coherent modelo Innova 90 Plus. Este provoca uma diferença de temperatura entre o sistema e o reservatório, variação esta que é monitorada por um termopar conectado no substrato e no reservatório térmico através de um microvoltímetro. O feixe de laser é interrompido, então o microvoltímetro registra a queda da temperatura do substrato–amostra em função do tempo e esses dados são transferidos para um microcomputador via interface GPIB para serem analisados.



4 - Referências

- [1] A G Bell; "Production of Sound by Light". Am. J. Sci., 20, 305-324 (1880).
- [2] M L Veingerov; Dokl. Akad. Nauk SSSR, 19, 687 (1938).
- [3] J G Parker; "Optical absorption in glass; investigation using an acoustic technique Appl. Opt., 12, 2974-2977 (1973).
- [4] A Rosencwaig and A Gersho; "Photoacoustic Effect with Solids; A Theoretical Treatment". Science, 190, 556-557 (1975).
- [5] A Rosencwaig, A Gersho; "Theory of the Photoacoustic Effect With Solids"; Journal of Applied Physics, 47 (1), 64 (1976).
- [6] 10th ICPPP "International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena", Book of abstracts, ed. Folco Scudieri, 23-27 Aug/98, Rome, Italy.
- [7] 11th ICPPP "International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena", Book of abstracts, ed. T. Sawada, 25-29 June/2000, Kyoto, Japan.
- [8] L Olenka, A N Medina, M L Baesso, A C Bento, "Monitoring the depth penetration of dyes in poly (Ethylene Terephthalate) fimls using a two-layer based photoacoustic model"; Brazilian Journal of Physics, 32(2B), 516-522 (2002).
- [9] T S Silva, A S Alves, I Pepe, H Tsuzuki, O Nakamura, M M F d'Aguiar Neto, A Ferreira da Silva, N Veissid, C Y Na, "Thermal diffusivity of lead iodide"; J. Appl. Phys., 83(1), 6193-6195 (1998).
- [10] O Pessoa Jr, C L César, N A Patel, H Vargas, "Two beam photoacoustic phase measurements of thermal diffusivity of solids"; J. Appl. Phys. 59 (4), 1316-1318 (1986).
- [11] A C Bento, "Caracterização de propriedades ópticas e térmicas de materiais por espectroscopia fotoacústica"; tese de doutoramento apresentada ao IFGW-UNICAMP, 1990.
- [12] A C Bento, H Vargas, M M F Aguiar, L C M Miranda, "Photoacoustic characterization of quartz - thermal-diffusivity"; Physics and chemistry of glasses, 28 (3): 127-129 (1987).
- [13] N F Leite, N Cella, H Vargas, L C M Miranda, "Potoacoustic measurement of

thermal-diffusivity of polymer foils"; Journal of applied physics, 61 (8): 3025-3027 (1987).

- [14] M D da Silva, I N Bandeira, L C M Miranda, "Open-cell photoacoustic radiation detector"; J. Phys. E: Sci. Instrum, 20, 1476-1478 (1987).
- [15] L F Perondi, L C M Miranda; "Minimal-volume photoacoustic cell measurement thermal diffusivity: effect of thermoelastic sample bending", J. Appl. Phys. 62 (7), 2955-2959 (1987).
- [16] C A Bennet, R R Patty; "Thermal Wave Interferometry: a potential application of the photoacoustic effect". Appl. Opt. 21, 49, (1982).
- [17] D PAlmond., P M Patel; "Photothermal Science and Techniques". Phys. And its Appl. Series (Chapman and Hall, London), 10. (1996)
- [18] L S Azechi, R F da Costa, A N Medina, F C G Gandra;"Projeto de um calorímetro utilizando o método de relaxação térmica". Revista de Física Aplicada e Intrumentação, 2, 10 (1995).
- [19] R Bechmann, F J Disalvo, T H Geballe, R L Greene, R E Howard, H U Thomas, H C Kirsh, N K Lee, R E Schwall, R B Zubeck. Rev. Sci. Instrum, 50:3, 292, (1979)



Capítulo II

Materiais Poliméricos

1 - Introdução

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

De Giorgi e outros ^[1] estudaram fibras de poliéster impregnadas em fluido supercrítico. Os resultados foram comparados com a impregnação convencional (na água) mostrando que os corantes dispersos geralmente apresentam melhor diluição no fluido supercrítico. Um outro fator muito considerado hoje em dia é a poluição ambiental, por isso pesquisadores e fabricantes se esforçam para encontrar meios



eficazes de impregnação que não poluam o meio ambiente ^[2]. A impregnação de alguns polímeros em CO_2 no estado supercrítico surge como sendo uma técnica promissora na área de impregnação de polímeros. A impregnação convencional de fibras sintéticas descarrega muita água contaminada por vários tipos de agentes dispersantes, enquanto que no processo supercrítico a impregnação é feita no vapor de CO_2 sob pressão, não havendo contato do filme com água, e ainda se pode reciclar o corante que sobra na impregnação.

W. L. F. Santos e outros^[3] utilizaram a impregnação em supercrítico em fibras de PET modificadas com N,N-dimetilacrilamida e mostraram que o pré tratamento auxilia na incorporação do corante pelo filme, cerca de 3,8 vezes mais corante incorporado. André Lachaine^[4] usou a fotoacústica para medir difusividade térmica do filme de poliéster usando dois diferentes materiais como suporte ("backing"). A. Safa Ozcan^[5] mediu a solubilidade de oito corantes dispersos em dióxido de carbono, adequado para impregnação pelo processo SC, entre eles o DB79 e o DR60. Min-Woo Park^[6] e outros estudaram a distribuição do corante DR60 na impregnação SC com CO₂ e observaram que a solubilidade do corante na fibra de PET aumenta mais lentamente com a pressão do que a solubilidade do corante no CO₂, tendência esta atenuada com o aumento da temperatura. S. Sicardi^[7] apresenta um trabalho comparando a difusão de um corante no filme de PET na impregnação SC e na impregnação convencional (na água), em que ele observa o ganho na difusão do corante quando se utiliza o sistema SC e o resultado pode ser melhorado utilizando um modificador, como o etanol neste caso.

O interesse deste trabalho é utilizar as técnicas fotoacústicas para avaliar determinas as melhores características das variáveis utilizadas durante o processo de impregnação de amostras de filme e fibras poliméricas, pois há um grande interesse pela indústria têxtil^[8] na caracterização de parâmetros no preparo de PET na forma de fibra sintética, passando obter uma maior concentração do corante nas fibras minimizando o tempo e o custo no processo de impregnação.

Capítulo II– Materiais Poliméricos

1.1 – Polímeros

Os polímeros^[9] possuem propriedades físicas e químicas muito distintas das que têm os corpos formados por moléculas simples. Assim, por exemplo, são muito resistentes à ruptura e ao desgaste, muito elásticos e resistentes à ação dos agentes atmosféricos. Estas propriedades, juntamente com a sua fácil obtenção a baixas temperaturas, têm possibilitado a sua fabricação em grande escala.

Neste trabalho estudou-se o Polietileno Tereftalato de Etilieno (PET), que é uma resina de ultima geração. Com características que o diferenciam dos outros plásticos, por apresentarem leveza, transparência, brilho, resistência, facilidade de moldagem, etc. É utilizado em: embalagens rígidas, embalagens flexíveis, folhas de transparência, sacaria industrial, filme contrátil, laminação, tampas, utilidades domésticas, frascos de produtos de limpeza, mantas de impermeabilização e fibras têxteis. A inércia química é uma das principais características deste material. Isto o torna adequado para a embalagem de alimentos corrosivos como refrigerante que é ácido e está sob pressão.

O PET possui, dentre as fibras sintéticas, uma das estruturas mais compactas e cristalinas ^[7], absorve apenas 0,4% de água ^[11] e não intumesce na mesma. Essa falta de interação com a água requer, na impregnação, o uso de sistemas de alta temperatura/alta pressão e compostos chamados "carriers", que são absorvidos rapidamente e aceleram a velocidade de impregnação^[12-16]. O uso de agentes dispersantes na impregnação é comum, uma vez que os corantes utilizados possuem baixa solubilidade em água (5 - 30 mg/l). Tais métodos convencionais de impregnação a úmido ocasionam problemas ambientais devido ao inevitável uso de um excesso de água, bem como a descarga de vários aditivos químicos ^[17]. A impregnação utilizando CO₂ supercrítico ^[7] surge como uma técnica promissora oferecendo uma alternativa para a impregnação do PET, com inúmeras vantagens do ponto de vista ambiental.



2 - Procedimento de Impregnação

2.1 – Convencional Aquoso

Antes de serem impregnados os filmes de PET foram imersos no solvente modificador N,N-dimetilacrilamida, sob agitação, com controle de temperatura e tempo de exposição. Depois de lavados e secos os filmes foram imersos em uma dispersão a 2% de corante, em ralação à massa da amostra e uma relação de banho de 1g de amostra para 150 ml de banho, também a diferentes tempos de exposição e a diferentes temperaturas.

$2.2 - Supercrítico com CO_2$

As amostras de filmes e fibras de PET foram imersas numa solução do solvente modificador (N,N-dimetilacrilamida) sob agitação, com controle de tempo e temperatura. Após ser retirado todo o excesso de solvente modificador das amostras, estas foram colocadas numa cela de impregnação em meio de CO₂ SC, como esquematizado na Figura II-1. A quantidade do corante-disperso utilizado foi de 2% da massa da amostra.

O CO₂ proveniente do tanque de estocagem é comprimido no compressor de pistão até atingir a pressão desejada. O gás passa por uma válvula solenóide, passa por uma válvula de sentido único, passa por um distribuidor de fluxo e chega à câmara infusora. O distribuidor de fluxo e a câmara infusora estão imersos em um banho termostatizado mantido em temperatura controlada. Dois conjuntos de termopares, um no banho e outro na câmara infusora, são acoplados a dispositivos de controle de temperatura, garantindo a temperatura desejada no interior da câmara infusora. Na saída tem-se uma válvula redutora de pressão. Um manômetro mede a pressão na linha antes da válvula de sentido único. A amostra e o corante são colocados dentro da câmara infusora em suportes individuais, com o banho na temperatura desejada e a válvula de saída fechada. Com o compressor já regulado, as válvulas de entrada são acionadas, e



após atingir a pressão e a temperatura desejada, o tempo é cronometrado. Após a operação, a válvula de saída é aberta e o CO_2 é liberado para a atmosfera isento de corante. Os resíduos de corante são encontrados na forma de pó dentro dos suportes do corante e da amostra.



Figura II-1 – Aparelho experimental para impregnação SC. Figura extraída da referência [3].

3 - Preparação das amostras

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

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

Preparou-se vários grupos de amostras. Amostras para estudo com a Espectroscopia Fotoacústica, para análise do perfil de profundidade e for fim para a determinação das propriedades térmicas.



3.1 - Amostras para espectroscopia Fotoacústica

3.1.1- Processo Convencional

Foram preparadas oito amostras de filmes de PET, as quais foram impregnadas com o corante azul DB 79. As amostras se diferenciam pela temperatura de tratamento, tempo de impregnação e temperatura de impregnação, como pode ser notado na Tabela II-1.

amostra	Temperatura tratamento (°C)	Tempo impregnação (min)	Temperatura impregnação (°C)
1	60	30	60
2	85	30	60
3	60	360	60
4	85	360	60
5	60	30	85
6	85	30	85
7	60	360	85
8	85	360	85

Tabela II-1 – Amostras impregnadas com o corante azul pelo processo convencional

Tabela II-2 – Amostras impregnadas com o corante vermelho através do processo convencional

amostra	Tempo tratamento (min)	Temperatura tratamento (⁰ C)	Tempo impregnação (min)	Temperatura impregnação (⁰ C)	Concentração corante (%)
1	15	60	30	60	5
2	120	60	30	85	2
3	15	85	30	85	2
4	120	85	30	60	5
5	15	60	360	85	5
6	120	60	360	60	2
7	15	85	360	60	2
8	120	85	360	85	5

Utilizando-se do mesmo processo de impregnação, mas usando outro corante para a impregnação (corante vermelho DR 60), foi preparado outro conjunto de amostras de filmes de PET, com controle de temperatura de tratamento, tempo de

impregnação, temperatura de impregnação e concentração de corante controlados de acordo com a Tabela II-2. Estes dois conjuntos de oito amostras cada (um azul e outro vermelho) serão analisados com a técnica da Espectroscopia Fotoacústica (PAS).

3.1.2 - Processo Supercrítico

Pelo processo de impregnação em supercrítico foram preparados três conjuntos de dezesseis amostras cada:

a) Filmes PET impregnadas com o corante azul de Samaron DB 79;

b) Filmes PET impregnadas com o corante vermelho DR 60;

c) Fibras de PET impregnadas com o corante azul de Samaron DB 79.

totalizando, portanto, três conjuntos de dezesseis amostras cada, preparadas pela impregnação SC. Na Tabela II-3, apresenta-se características do processo de impregnação de cada uma das 16 amostras.

Amostra	Tempo impregnação (min)	Pressão (Kgf/cm ²)	Temperatura impregnação (⁰ C)	Tratamento
1	30	140	50	Não
2	180	140	50	Não
3	30	250	50	Não
4	180	250	50	Não
5	30	140	65	Não
6	180	140	65	Não
7	30	250	65	Não
8	180	250	65	Não
9	30	140	50	Sim
10	180	140	50	Sim
11	30	250	50	Sim
12	180	250	50	Sim
13	30	140	65	Sim
14	180	140	65	Sim
15	30	250	65	Sim
16	180	250	65	Sim

Tabela II-3 – Amostras com impregnação em supercrítico.



3.2 - Amostras para Análise do Perfil de Profundidade3.2.1 - Processo Convencional

Foram preparados três conjuntos com sete amostras cada, em que foi impregnado apenas uma das fazes do filme de PET com o corante azul DB 79, as características do procedimento de preparo estão descritos na Tabela II-4. No primeiro conjunto, foram tratadas as duas faces por 15 min a 85°C (e impregnadas em apenas uma face, a outra face foi protegida para não haver impregnação), no segundo conjunto as amostras tiveram um lado protegido havendo tratamento e impregnação em apenas uma face também por 15 min a 85°C, e por fim, o ultimo conjunto as amostras foram impregnadas (em uma face) sem receber o tratamento.

Tabela II-4 – Tempo de impregnação no processo convencional

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

3.2.2 - Processo Supercrítico

Seguindo o processo de impregnação SC, foram preparados dois conjuntos de oito amostras cada, de filmes PET tratados a 85°C por 15 minutos com N,N-dimetilacrilamida, um conjunto foi impregnado com corante azul DB79 a 2% (em apenas uma face) e o outro conjunto foi impregnado com o corante vermelho DR 60 a 2%. As características do processo das amostras estão descritas na Tabela II-5.

Amostra	Temperatura impregnação (⁰ C)	Tempo impregnação (min)	Pressão (Kgf/cm ²)
1	65	5	140
2	65	15	140
3	65	30	140
4	65	60	140
5	65	120	140
6	65	180	140
7	65	15	250
8	65	120	250

Tabela II-5 – Preparo das amostras impregnadas em apenas uma face usando SC.



3.3 - Determinação das Propriedades Térmicas

Para as medidas de difusividade térmica, utilizou-se o conjunto de dezesseis amostras impregnadas pelo processo SC com o corante azul. As variáveis, tempo de impregnação, pressão, temperatura e tratamento estão descritos na Tabela II-3.

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Espectroscopia Fotoacústica

4.1.1 - Processo convencional

a) Filme azul

Os espectros de absorção PA obtido para as oito amostras preparadas nas condições descritas na Tabela II-1, estão sendo mostrados na Figura II-2.



Figura II-2 – Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados com corante Azul (DB79) pelo processo convencional (Amostras da tabela II-1)



Pela Figura II-2, observou-se que a absorção do corante depende fortemente das variáveis de preparo no qual cada amostra é submetida. Para facilitar a análise dos dados, foi extraída de cada curva da Figura II-2, o valor do sinal P.A. no pico de absorção máxima do corante (600nm), e separou-se o resultados em três conjuntos em que foram analisadas as amostras aos pares, amostra de mesma cor, tem duas variáveis iguais e uma diferente, a variável diferente é a variável analisada. Os resultados são mostrados nas Figuras II-3 e II-4.



Figura II-3 – Comparação da Absorção das amostras: a) sob a influência da Temperatura de impregnação e b) sob a influência do Tempo de impregnação. (Amostras impregnadas pelo processo convencional, Tabela II-1).

Na Figura II-3a, nota-se que a temperatura de impregnação possui grande influência no processo de impregnação. Quando utilizada uma temperatura maior (85°C) há uma melhora na absorção. Observando a Figura II-3b, verificou-se que o tempo de impregnação, também possui grande influência na impregnação e apresenta resultados melhores quando é utilizado um tempo de impregnação maior.

Na Figura II-4 observou-se que três dos quatros conjuntos analisados apresentam uma absorção maior para as amostras que tiveram uma temperatura de tratamento maior (85°C).

Vemos, portanto que o preparo da amostra 8, com todos as variáveis nos seus valores superiores proporcionam um filme com maior absorção do corante^[18].

.No entanto, comparando-se o tempo de impregnação da amostra 6 com a amostra 8 (Figura II-3 b), que são respectivamente 30mim e 360min, ou seja, que embora a amostra 8 possua um tempo de impregnação doze vezes maior do que a da amostra 6, apresenta apenas 25% no ganho da absorção, sugerindo, portanto a amostra 6 como sendo a mais economicamente viável.



Figura II-4 – Comparação da Absorção das amostras, sob a influência da Temperatura de Tratamento. (Amostras impregnadas pelo processo convencional, Tabela II-1).

b) Filme vermelho

Os espectros de absorção para os filmes de PET (Tabela II-2) tratados e impregnados com o corante vermelho são mostrados na Figura II-5.



Figura II-5 – Espectro de absorção dos filmes de PET (tabela II-2) impregnados com corante vermelho (DR60) pelo processo convencional.

Devido ao fato desse conjunto de amostras terem cinco variáveis no processo de produção, fica complicada uma análise individual de cada variável, como o caso da amostra azul.

Analisando o espectro de absorção no seu pico Maximo (520nm), observase que as amostras 7, 5, 3 e 8 absorveram mais corante do que as demais, assim serão analisadas somente as variáveis dessas quatro amostras. Descartou-se a amostra 8, pois essa amostra foi preparada nas condições maximizadas para tratamento, impregnação e concentração de corante, e a sua absorção foi a menor deste conjunto^[19].

Comparando as amostras 7 e 5, notou-se que a amostra 7 absorveu mais corante do que a amostra 5, embora a amostra 5 tenha tido mais do que o dobro da porcentagem de corante utilizada do que na 7. Descartou-se portanto a amostra 5 restanos agora as amostras 7 e 3. Entre elas a amostra 7 apresenta um ganho na absorção em 18% em relação a amostra 3, as duas amostras tiveram o mesmo tempo de tratamento, de temperatura de tratamento e de concentração de corante, no entanto, o tempo de impregnação da amostra 7 é 1200% maior, ou seja, esse tempo de 6 horas para o preparo da amostra 7 não deve ter interesse comercialmente comparado com a amostra 3 que teve apenas 30 minutos de tratamento.

Quando a amostra 3 é comparada com as demais, verifica-se que as condições de preparo para esta amostra são as mais apropriadas, uma vez que a mesma foi impregnada com menor concentração de corante (2%), menor tempo de impregnação (30min) e menor tempo de tratamento (15min).

4.1.2 - Processo Supercrítico

a) Filme azul

A Figura II-6 mostra o espectro de absorção dos filmes de PET, preparados conforme a Tabela II-3, tingidos com o corante azul pelo método SC.

Foi extraído de cada curva da Figura II-6 o valor do sinal no pico de absorção máximo do corante e com esses valores foi então montada a Figura II-7. As

amostras foram divididas em função das variáveis: Tratamento, Tempo de impregnação, Temperatura de impregnação e Pressão. Em cada grupo, as amostras de mesma cor comparadas duas a duas.



Figura II-6 — Espectro de absorção dos filmes de PET (tabela II-3) impregnados em CO_2 SC com corante azul (DB79).

Analisando a Figura II-7 (Tratamento), observa-se que em todas as amostras tratadas houve um aumento na absorção do sinal PA, quando comparado com amostras não tratadas, mas com as demais propriedades iguais. O mesmo ocorre quando são comparadas as amostras preparadas de forma semelhante, porém diferindo apenas no tempo de impregnação, (Figura II-7, Tempo de impregnação), todas as amostras impregnadas no nível superior de tempo (180 minutos) tiveram maior absorção de corante do que as amostras impregnadas em nível inferior de tempo (30 minutos).

Quanto ao fator temperatura de impregnação, (Figura II-7, Temperatura de impregnação) nota-se que comparando as amostras, dos oito conjuntos em análise, seis apresentaram um aumento na absorção para as amostras impregnadas a temperatura mais elevada (65°C).

O efeito do fator pressão é inverso aos demais, pois o nível inferior (140

Kgf/cm²) é o mais adequado para a impregnação, (Figura II-7, Pressão), observando que cinco dos oito pares de amostras analisados apresentaram uma absorção maior para amostra impregnada em nível inferior desta variável.



Figura II-7 – Intensidade do Sinal PA no pico de absorção (600nm), separados pelas variáveis de Tratamento, Tempo de impregnação, Temperatura impregnação e Pressão, respectivamente (amostras referentes a tabela II-3, impregnadascom o corante azul através do processo SC)..

Os efeitos da variável de tratamento e de tempo têm maior influência na absorção do corante pelo filme, pois toda amostra preparada no nível superior de uma destas variáveis, quando comparada com outra preparada em nível inferior da mesma variável, apresentou maior absorção. Já o efeito observado para variável temperatura e pressão, não valem para todas as amostras, embora sejam validos para 75% dos casos analisados.

Com isso é possível concluir que a melhor condição de preparo seria da amostra 14 que foi tratada com N,N dimetilacrilamida, impregnada por 3 horas a 65°C numa pressão de 140 Kgf/cm².

b) Filme Vermelho

A Figura II-8 mostra os picos de absorção de filmes de PET, preparados nas condições da Tabela II-3, impregnados com o corante vermelho em CO₂ supercrítico.



Figura II-8 - Espectro de absorção dos filmes de PET impregnados em CO₂ SC com corante vermelho (DR60)

A partir dos valores do sinal no pico de absorção máxima do corante foi montada a Figura II-9 para os filmes vermelhos. A partir da figura é possível ter uma boa noção da influência das variáveis no preparo dos filmes^[20].

O fator tempo de impregnação, apresenta grande efeito na absorção, comparadas as amostras como foi feito para o filme azul, observa-se que com as demais variáveis fixas e analisando apenas o fator tempo de impregnação, todas as amostras impregnadas no nível superior (180mim) desta variável tiveram maior absorção do que outra amostra nas mesmas condições impregnada no nível inferior (30mim).



Figura II-9 – Intensidade do Sinal PA no pico de absorção em 520nm (amostras impregnadas com o corante vermelhor sob as variáveis indicadas na tabela II-3), separados pelas variáveis de Tratamento, Tempo de impregnação, Temperatura impregnação e Pressão, respectivamente.

Analisando a Figura II-9 (Temperatura de impregnação), observou-se que nas amostras tratadas a uma temperatura maior (65°C), apresentaram um aumento na absorção do sinal PA, quando comparados com as amostras que tiveram uma temperatura de impregnação menor (50°C), isso implica que para a temperatura maior há uma maior absorção do corante.

Para os filmes impregnados com o corante vermelho o fator pressão, quando utilizado em nível superior, mostrou-se mais adequado, pois em ³/₄ das amostras analisadas apresentaram uma absorção maior do que as amostras impregnadas com uma



pressão menor.

Para estes filmes o fator tratamento (Figura II-9, tratamento), parece indicar um aumento na absorção, é o que se observa comparando 1e 9, 2 e 10, 3 e 11, 4 e 12, 5 e 13, 6 e 14. No entanto, quando se compara 7 e 15 e também 8 e 16, este aumento não se verifica, indicando, portanto que as demais variáveis provavelmente têm maior influência na absorção.

Para este filme, indicou-se a amostra 8, como sendo a amostra mais adequada para o preparo, pois absorveu mais corante sem ter tido um tratamento antes da impregnação o que proporciona um ganho no tempo de preparação desta amostra.

c) Fibra Azul

Os espectros de absorção das fibras de PET, preparadas seguindo o descrito na Tabela II-3, são apresentados na Figura II-10 mostra a intensidade do sinal PA no pico máximo de absorção para cada uma das fibras, o qual permite estudarr o efeito de cada variável.



Figura II-10 – Espectro de absorção das fibras de PET impregnadas em CO₂ SC com corante azul (DB79).(As amostras foram preparadas seguindo o descrito na Tabela II-3)



A Figura II-11 mostra a intensidade do sinal PA no pico de absorção (600nm), onde as amostras são comparadas duas a duas de acordo com as variáveis utilizadas no processo de impregnação, descritos na tabela II-3.



Amostras

Figura II-11 – Intensidade do Sinal PA no pico de absorção (600nm), separados pelas variáveis de Tratamento, Tempo de impregnação, Temperatura impregnação e Pressão, respectivamente.

Analisando a Figura II-11, as variáveis de Tratamento e tempo de impregnação, tem notável influência na absorção do corante pela fibra, uma vez que todas as amostras tratadas e com tempo de impregnação de 180mim, apresentaram um aumento na intensidade dos picos de absorção, comparados com as amostras não tratadas e com 30 minutos de tempo de impregnação.

Observando o resultado da Figura II-11 para a variável Temperatura, notase que em sete de um grupo de oito, a absorção aumenta para os filmes que foram impregnados em nível superior desta variável (65°C).



Para a ultima variável, Figura II-11 (Pressão), fica difícil indicar qual a melhor configuração para este parâmetro, pois dos oito conjuntos analisados, dois apresentaram uma mesma intensidade de absorção do corante (amostras: 6 e 8, 9 e 11), em outros três conjuntos analisados a absorção foi maior para as amostras com o nível superior da pressão (amostras: 2 e 4, 13 e 15, 14 e 16), entretanto, outros três conjuntos apresentaram o inverso, ou seja, as amostras com o nível superior da pressão apresentaram uma absorção menor do que as amostras impregnadas com o nível inferior de pressão (amostras:1 e 3, 5 e 7, 10 e 12).

Santos e outros ^[21] utilizaram as fibras de PET e analisando a razão entre a massa de corante absorvido pela fibra e a massa da fibra, encontrou que para as amostras não tratadas a variável temperatura tem maior efeito na absorção seguida pelas variáveis pressão e tempo de impregnação. Para as amostras tratadas a variável tempo de impregnação seguida pela variável pressão e tempor de impregnação seguida pela variável pressão e temperatura, observaram também que as amostras tratadas incorporam 3,8 vezes mais corante do que as não tratadas.

A nossa análise observando a Figura II-11, utilizando o parâmetro de absorção, através do sinal fotoacústico; mostra que para as amostras não tratadas, a temperatura é a mais influente na absorção, seguida respectivamente pela variável tempo de impregnação e pressão. Para as amostras tratadas, a variável tempo de impregnação tem maior influência, e em menor escala, as variáveis temperatura seguida pela pressão. As amostras tratadas tiveram um ganho na absorção de 26,5% em relação as que não passaram pelo tratamento.

Para comparar a eficiência da impregnação em CO_2 SC com o método convencional foi obtido o espectro de absorção de filmes de PET impregnados pelos dois processos mantendo constante os tempos e temperaturas tanto de tratamento quanto de impregnação. A Figura II-12 mostra três curvas para filmes de PET impregnados com o corante Azul de Samaron, em que se pode observar que os filmes impregnados em CO_2 SC tiveram maior absorção de corante do que o filme impregnado no banho convencional. Portanto, pode-se evidenciar além das vantagens ambientais já citadas,



uma maior incorporação de corante para amostras impregnadas em CO₂ SC quando comparadas ao banho convencional.



Figura II-12 – Espectro de absorção de filmes tratados (15 min., 90°C) e impregnados (30 min., 65°C) com corante azul.

Nos filmes, é possível controlar o volume e a quantidade de massa que se coloca na célula PA, uma vez que o filme tem uma espessura homogênea. Na fibra é mais difícil controlar estas variáveis, no entanto, filme e fibra apresentam bandas de absorção em torno de 600 nm, Figura II-13, que são atribuídas ao corante. Como foi utilizada a banda do corante, para estudar a absorção, foi possível, utilizando filme, determinar as variáveis de preparo que produziram um filme (ou fibra) mais impregnado.



Figura II-13 – Espectro de absorção de filme e fibra tratados e impregnados nas mesmas condições.



4.2 - Perfil de Profundidade

4.2.1 -Amostras impregnadas pelo método convencional

Para estudar o perfil de profundidade na incorporação de corante pela amostra, foram preparados 21 filmes de PET de 100µm de espessura, todos impregnados em apenas uma face. As amostras foram divididas em três conjuntos de sete amostras impregnadas nos tempos de 5, 10, 20, 30, 60, 120 e 180 minutos, como descritas na Tabela II-4. No primeiro conjunto as amostras foram tratadas nas duas faces antes da impregnação, o segundo conjunto é para amostras tratadas em apenas uma das faces e o terceiro conjunto foi para amostras não tratadas, apenas impregnadas.

Foi obtido o sinal fotoacústico em função da freqüência de modulação da luz nestas amostras. Primeiramente o filme foi colocado na célula fotoacústica com o lado impregnado para cima e o que se observou , Figura II-14, que o sinal PA diminui com o aumento da freqüência de modulação da luz. No entanto, como a face impregnada está sendo iluminada, para todas as freqüências há contribuição do corante no sinal.



Figura II-14 – Dependência do sinal PA com a freqüência de modulação, para as amostras impregnadas através do processo convencional com o corante azul



Quando o filme é colocado na célula com a face impregnada para baixo, isto é, a luz incide pela face não impregnada. Observado pelas Figuras II-15, II-16 e II-17, vemos que o sinal decresce com uma certa dependência até uma freqüência característica para um nível mínimo do sinal, depois o sinal aumenta ligeiramente voltando a decrescer com outra dependência em relação à freqüência de modulação. Para cada amostra, o experimento foi repetida três vezes, para cada repetição a amostra foi iluminado em uma posição diferente, para verificar a homogeneidade da camada impregnada.



Figura II-15 — Varedura de freqüência em três pontos diferentes de uma mesma amostra. Filmes de PET não tratado e impregnado em uma das faces com o corante azul (DB 79) através do processo convencional.



Figura II-16 – Varedura de freqüência em três pontos diferentes de uma mesma amostra. Filmes de PET tratado e impregnado em uma das faces com o corante azul (DB 79) através do processo convencional



Figura II-17 – V aredura de freqüência em três pontos diferentes de uma mesma amostra. Filmes de PET tratado nas duas faces e impregnado em uma face com o corante azul (DB 79) através do processo convencional.

Nota-se que com o aumento da freqüência de modulação, o sinal PA está sendo gerado em camadas cada vez mais superficiais, fazendo com que o sinal deixe de ser gerado por um meio com determinadas propriedades ópticas e térmicas (camada tingida) para outro meio, com propriedades ópticas e térmicas diferentes (camada sem corante).

Observa-se, que em algumas das amostras, repetindo o experimento na mesma amostra, há uma variação na freqüência característica. Isto ocorre provavelmente devido ao fato que numa mesma amostra a penetração do corante não é homogênea, ou seja, ele não penetra igualmente por toda extensão da amostra.

Uma outra observação é que existe uma tendência a saturação do sinal, ou seja, o sinal fica praticamente constante para freqüências maiores que 60 Hz. Como a difusividade do PET tratado e do PET não tratado é conhecida, pode-se usar a equação que relaciona a espessura impregnada com a freqüência de modulação da luz para determinar a espessura impregnada. Ou seja, sendo:

 $l = L - \mu_s$ em que $\mu_s = (\alpha/\pi f)^{1/2}$

onde *L* é a espessura total da amostra, *l* é a espessura impregnada, μ_s é a espessura da amostra em que está sendo gerado o sinal PA e α é a difusividade térmica do material. Para os filmes^[22] tratados utilizou-se $\alpha = 0,00130$ cm²/s e para os filmes não tratados



 $\alpha = 0,00102 \text{ cm}^2/\text{s}$. Assim, conhecida a freqüência de minimização do sinal (interface entre amostra com e sem corante), calcula-se a espessura que foi impregnada pelo corante.

Fazendo o gráfico da espessura impregnada (calculada) versus tempo de impregnação, obtém-se a Figura II-18.É possível notar que as amostras tiveram uma camada em torno de 60 μm impregnada ^[23]. O aumento no tempo de impregnação parece não influenciar muito na profundidade até em que o corante atinge o filme. Tanto para as amostras impregnadas em menos tempo (10 e 20 min), quanto para as amostras impregnadas por tempos longos (120 e 180 min), a espessura impregnada não varia muito.



Figura II-18 – Espessura impregnada dos filmes impregnados em uma face

Na Figura II-19 são apresentadas as curvas da intensidade do sinal PA, no pico de absorção em função do tempo de impregnação para os 3 conjuntos de amostras (os filmes foram iluminados na face impregnada). Verifica-se que para as amostras não tratadas o sinal é bem menos intenso, mostrando que a quantidade de corante, no volume da camada impregnada é menor do que para os filmes tratados.


Figura II-19 – Sinal máximo no pico de absorção de cada amostra.

Embora as espessuras (calculadas) de impregnação das amostras tratadas e não tratadas serem da mesma ordem (60µm), o sinal PA para as não tratadas é menor, isto permite deduzir que o corante conseguiu penetrar cerca de 60µm no PET, mas não conseguiu uma maior saturação de corante no volume impregnado. Enquanto que nos filmes tratados, essas amostras incorporaram uma quantidade bem maior de corante no volume da camada impregnada. Logo, como o sinal PA depende diretamente da quantidade de absorvedor na amostra, é possível concluir que a amostra tratada tem maior densidade de corante na camada impregnada.

4.2.2 - Amostras impregnadas pelo CO₂ SC

As Figuras II-20 e II-21 mostram a dependência do sinal PA com a freqüência de modulação da luz que incide nas amostras preparadas conforme a Tabela II-5. Para os filmes impregnados com o corante azul, Figura II-20, e para filmes impregnados com o corante vermelho, Figura II-21. Pode-se observar que o sinal decresce com o aumento da freqüência, no entanto, há um mínimo mais pronunciado em

uma determinada freqüência (f_s) Este mínimo indica que o sinal PA que estava sendo gerado em uma camada da amostra passa a ser gerado em outra camada, com diferentes propriedades da primeira.



Figura II-20 – Dependência do Sinal PA com a freqüência de modulação para o filme azul (DB 79) impregnado em uma face através do processo SC, preparadas conforme a Tabela II-5.

Os corantes utilizados neste trabalho têm diferentes solubilidades no CO₂ mostrados por A. S. Ozcan. Para o DR60 (vermelho) a solubilidade é maior no CO₂ do que o DB79 (azul). Essa diferença na solubilidade possivelmente poderá explicar as diferenças, por exemplo, nas curvas de dependência de freqüência (Figura II-20 e II-21) em que o corante vermelho que é mais solúvel no CO₂ apresenta uma curva com larga região de mínimo, indicando que a penetração do corante vai diminuindo suavemente conforme penetra na amostra (Figura II-21). Para o corante azul se observa uma freqüência característica mais pronunciada (Figura II-20), indicando que o sinal passa da camada impregnada para a não impregnada sem passar por uma interface em que a impregnação diminui gradativamente até chegar na face não impregnada. Isto indica possivelmente que devido a maior afinidade do DB79 com o PET ele penetra no material saturando até o ponto em que o modificador conseguiu atingir com o pré-tratamento.



Figura II-21 — Dependência com a freqüência de modulação para o filme vermelho (DB 60) impregnado em uma face através do processo SC, seguindo as variáveis indicadas na Tabela II-5.

Com o valor de f_s e da difusividade térmica do material é possível calcular a espessura da amostra que foi impregnada usando a Equação (I-14). Nas Figura II-22 e II-23, é mostrada a espessura impregnada pelo corante com relação ao tempo que a amostra foi impregnada, considerando um valor de $1,3 \times 10^{-3}$ cm²/s para a difusividade térmica ^[24] do PET base.



Figura II-22 – Espessura impregnada dos filmes azuis (DB 79), impregnados em uma face através do processo SC seguindo as variáveis descritas na Tabela II-5



Figura II-23 – Espessura impregnada dos filmes impregnados em um face, com o corante vermelho (DB 60). Processo SC, seguindo as variáveis descritas na Tabela II-5..

Os filmes impregnados no CO_2 SC também apresentam uma saturação na espessura impregnada próximo de 60µm, mostrando que a profundidade de penetração, independe do processo de impregnação, apesar de o filme absorver mais corante do que pelo processo convencional. Como foi visto na Figura II-12, o corante não consegue atingir uma maior profundidade, apenas vai aumentando sua concentração no volume impregnado.

4.3 - Difusividade Térmica

Para as amostras, descrita na Tabela II-3, impregnadas em CO₂ SC, fez-se uma varredura de freqüência para o sinal (e fase) com iluminação traseira e dianteira. A Figura II-24 mostra a dependência da fase com a freqüência de modulação para uma destas amostras.

Utilizando o valor da diferença de fase $\Delta \phi$, diferença entre as fases do sinal dianteiro e traseiro (Figura II-25), para uma determinada freqüência e substituindo esses valores na Equação (I-30), encontra-se o valor de $z = la_s$. Conhecendo-se a espessura da

amostra (l), determina-se o valor de a_s . Através da Equação (II-32) o valor da difusividade térmica pode então ser determinado.



Figura II-24 — Fase do sinal para amostra iluminada nas diferentes faces (iluminação dianteira e iluminação traseira)



Figura II-25 – Diferença entre as fase dos sinais dianteiro e traseiro

Na Tabela II-6, são mostrados os valores médios dos resultados experimentais da difusividade térmica medidos pelo método dos dois feixes.

Amostras	Difusividade Térmica (10 ⁻³ cm ² /s)	Amostras	Difusividade Térmica (10 ⁻³ cm ² /s)
1	1,63 ± 0,14	9	$1,71 \pm 0,09$
2	$1,74 \pm 0,12$	10	$1,40 \pm 0,16$
3	1,46±0,14	11	$1,51 \pm 0,09$
4	1,73 ± 0,15	12	$1,77 \pm 0,09$
5	1,61 ± 0,17	13	1,47±0,11
6	1,80 ± 0,18	14	$1,56 \pm 0,09$
7	1,53 ± 0,21	15	1,59±0,10
8	1,46 ± 0,11	16	$1,78 \pm 0,14$

Tabela II-6 – Valores das difusividades térmicas dos filmes de PET impregnados com corante azu lem SC (Amostras preparadas segundo a variáveis descritas na Tabela II-3)

Pelos valores da Tabela II-6, observou-se que o valor da difusividade térmica para estes filmes é maior do que para o PET base ($\alpha = 1,3x10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$)^[25], e depende dos parâmetros de preparo do filme^[24]

As três amostras, que apresentaram a maior difusividade, foram as amostras 6, 16 e 12. Estas amostras tiveram um tempo de impregnação maior, com base neste fato a contribuição para o aumento da difusividade térmica no filme depende fortemente do tempo de impregnação, aumentando o tempo, aumenta a absorção e também a difusividade térmica. Este efeito está associado tanto à incorporação do corante quanto aos efeitos do CO_2 SC que tende a induzir um aumento do grau de cristalinidade. No entanto, seria necessário encontrar um tempo adequado para ter uma boa impregnação do filme (ou fibra) sem enrijecê-lo demais para que não prejudique a qualidade final do tecido.

5 - Conclusões e Perspectivas

A técnica fotoacústica se mostrou apta a estudar amostras de filmes e fibras de PET impregnados no processo convencional e também no vapor de CO₂ supercrítico.



O que pode ser concluído, para amostras impregnadas no processo convencional é que quando são tratadas e impregnadas em temperaturas mais elevadas e são impregnadas por mais tempo absorvem melhor o corante. No entanto foi então verificada uma maior influência da temperatura de impregnação, para os filmes impregnados com o corante DB 79, em relação à demais variáveis. Numa primeira análise, se o fator custo da energia gasta no processo fosse observado, poderia ser sugerido que é mais adequado o preparo para a amostra 6, em que a amostra foi tratada em temperatura mais alta (85°C), por 15 min, depois impregnada por 30 min, a 85°C, apresentando considerável ganho no processo. Os parâmetros utilizados no processo modificam-se um pouco quando se utiliza outro tipo de corante e também quando se utiliza outro processo de impregnação, pois enquanto para as amostras de filmes impregnados com o corante Azul o mais indicado é a impregnação utilizando o vapor de CO₂ supercrítico em nível inferior. Isto porque a afinidade do corante Azul é maior com o PET do que com o CO_2 , enquanto o corante Vermelho tem mais afinidade com o CO₂. Esta afinidade em diluir-se em CO₂ supercrítico auxilia na impregnação do filme, praticamente dispensando o prétratamento. Na fibra e no filme impregnado com o corante Azul, as variáveis de tratamento e de tempo são as de maior efeito. Na fibra a pressão apresenta pequena influência na absorção, mas auxilia melhor quando utilizada em nível superior.

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

Utilizando a técnica da diferença de fase dos sinais dianteira e traseiro foi possível medir a difusividade térmica dos filmes de PET impregnados no vapor de CO₂ SC. Entretanto, a variação da difusividade não é indicada para estabelecer as melhores variáveis para o processo de impregnação, pois a espectroscopia fotoacústica apresenta



melhores resultados para a determinação das variáveis de preparo das amostras, no entanto a T2F serviu para determinar a difusividade térmica média, a qual ficou em $\alpha_{médio} \approx (1.6 \pm 0.1) 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}.$

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



6 - Referências

- [1] M R De Giorgi, E Cadoni, D Maricca, A Piras, "Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO2"; Dyes and Pigments, 45, 75-79 (2000).
- [2] G A Montero, C B Smith, W A Hendrix, D L Butcher, "Supercritical fluid technology in textil processing: an overview"; Ind Eng. Chem. Res., (39), 4806-4812 (2000).
- [3] W L F Santos, M F Porto, E C Muniz, N P Povh, A F Rubira, "Incorporation of disperse dye in N,N-dimethylacrylamide modified Poly (Ethylene Terephthalate) fibers with supercritical CO2"; Journal of Supercritical Fluids, 19, 177-185 (2001).
- [4] A Lachaine, P Poulet, "Photoacoustic Measuremente of Thermal Properties of a Thin Polyester Film"; Appl Phys, 45, 953-954 (1984).
- [5] A S Ozcan, A A Clifford, K D Bartle, D M Lewis, "Solubility of Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide"; J. Chem Eng., 42(3), 590-592 (1997).
- [6] M W Park, H K Bae, "Dye Distribution in Supercritical Dyeing With Carbon Dioxide"; Journal of Supercritical Fluids, 22, 65-73 (2002).
- [7] S Sicardi, L Manna, M Banchero, "Comparison of dye diffusion in poly (Ethylene Terephthalate) films in the presence of a supercritical or aqueous solvent"; Ind . Eng. Chem. Res., 39, 4707-4713 (2000).
- [8] M R De Giorgi, E Cadoni, D Maricca, A Piras, "Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO2"; Dyes and Pigments, 45, 75-79 (2000).
- [9] H F Mark, N G Gaylord, N M Bilakes, (executive editor consultant); Encyclopedia of poymer science and technology, vol.11, Interscience Publishers, 1969.
- [10] M M Shashin, "Structure-property relationships in polyester fiber in fabric substrate"; J. Appl. Polym. Sci., 59, 1683-1698 (1996).
- [11] R M Stinson, S K Obendorf, "Simultaneous diffusion of a disperse dye and solvent in PET film analyzed by Rutherford backscattering spectrometry"; J. Appl. Polym. Sci., 62, 2121-2134 (1996).
- [12] H L Needles, C Walker, Q Xie, "Disperse dyes as structure probes for a modified polyester film"; Polymer, 31, 336-338 (1990).



- [13] F J C Fité, "Dyeing poliéster at low temperatures: kinetics of dyeing with disperse dyes"; Textile Research Journal, 65(6), 362-368 (1995).
- [14] A Bendak, S Ei-Marsafi, "Penetration behaviour of disperse dyes into modified polyester fibres"; Annali di Chimica, 82, 603-613 (1992).
- [15] A N Saligram, S R Shukla, M Mathur, "Dyeing of polyester fibres using ultrasound";J. Soc. Dyers Colour 109, 263-266 (1993).
- [16] W L F Santos, M F Porto, E C Muniz, L Olenka, M L Baesso, A C Bento, A F Rubira, "Poly (Ethylene Terephthalate) films modified with N, N-Dimethylacrylamide: incorporation of disperse dye"; Journal of Applied Polymer Science, 77, 269-282, (2000).
- [17] G A Montero, C B Smith, W A Hendrix, D L Butcher, "Supercritical fluid technology in textil processing: an overview"; Ind . Eng. Chem. Res., (39), 4806-4812 (2000).
- [18] A C Bento, D T Dias, L Olenka, A N Medina, M L Baesso, "On the application of the photoacoustic methods for determination of thermo optical properties of polymers", Brazilian Journal of Physics, 32 (2B), 483-494 (2002).
- [19] L Olenka, E N da Silva, W L F dos Santos, A F Rubira, E C Muniz, A N Medina, M L Baesso, A C Bento, "Photoacoustic spectroscopy for monitoring the dyeing process of poly(ethylene terephthalate)"; Analyst, 127, 310-314 (2002).
- [20] L Olenka, E S Nogueira, AN Medina, M L Baesso, A C. Bento, E C Muniz, A F Rubira, "Photoacoustic study of PET films and fibers dyed in supercritical CO2 reactor"; Review of scientific instruments, 74(1), 328-330 (2003).
- [21] W L F Santos, M F Porto, E C Muniz, N P Povh, A F Rubira, "Incorporation of disperse dye in N,N-dimethylacrylamide modified Poly (Ethylene Terephthalate) fibers with supercritical CO2"; Journal of Supercritical Fluids, 19, 177-185 (2001).
- [22] S G Kazarian, N H Brantley, C A Eckert, "Applications of vibrational spectroscopy to characterize poly(ethylene terephthalate) processed with supercritical CO2"; Vibrational Spectroscopy, 19, 277-283 (1999).
- [23] L Olenka, A N Medina, M L Baesso, A C Bento, "Monitoring the depth penetration of dyes in poly (ethylene terephthalate) fimls using a two-layer based photoacoustic

model"; Brazilian Journal of Physics, 32(2B), 516-522 (2002).

- [24] L Olenka, É N da Silva, W L F dos Santos, A F Rubira, E C Muniz, A N Medina, L P Cardoso, M L Baesso, L C M Miranda, A C Bento; "Crystallinity changes evidence in modified and dyed poly (ethylene terephthalete) films monitored by photothermal method"; Annalytical Sciences, 17, 387-389 (2001).
- [25] L Olenka, E N da Silva, W L F Santos, E C Muniz, A F Rubira, L P Cardoso, A N Medina, L C Miranda, M L Baesso, A C Bento, "Evaluation of the thermophysical properties of modified and dyed poly (ethylene terephthalate) films"; Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 2248-2254 (2001).



Capítulo III

Pastilhados Metálicos

1 - Introdução

A metalurgia do pó, também chamada sinterização, é o ramo da indústria metalúrgica que se dedica à produção de peças a partir de pos metálicos e não metálicos. As pesquisas arqueológicas mostram que o homem já produzia armas, lanchas e ferramentas a partir de aglomerados de ferro, há cerca de 6000 anos A.C., mas somente no século XIX, foram dados os primeiros passos para o desenvolvimento da moderna metalurgia do pó. Em 1829 ocorreu um marco na história da metalurgia do pó, quando foram produzidas peças maleáveis de platina, material que até então não podia ser processado por fundição normal em razão do seu alto ponto de fusão (cerca de 1.775°C)



Hoje, são inúmeras as aplicações industriais de peças produzidas por sinterização. Esta tecnologia, comparada à metalurgia convencional, tornou-se competitiva tanto por razões tecnológicas quanto por rações econômicas. Sempre que houver necessidade de se produzir grandes quantidades de peças, de formas complexas, sempre haverá espaço para a metalurgia do pó. Essa tecnologia baseia-se na prensagem de pós em moldes metálicos e consolidação da peça por aquecimento controlado, resultando em um produto com a forma desejada, bom acabamento de superfície, composição química e propriedades mecânicas controladas. Esses motivos tornaram a metalurgia do pó uma fonte produtora de peças para praticamente todos os ramos da indústria, da informática, o aeroespacial, de material eletroeletrônico, de equipamentos e implementos agrícolas, o têxtil e tantos outros.

A presença de porosidade intrínseca que o material sinterizado possui ^[1, 2] aliado ao conhecimento do tamanho e da distribuição granulométrica dos pós utilizados, bem como, a faixa de pressão de compactação, proporciona o controle da porosidade na produção de componentes.

Materiais que apresentam 25 a 35% de porosidade, são denominados de materiais de porosidade controlada, e os que possuem uma porosidade inferior a 25%, são materiais utilizados em aplicações estruturais^[3, 4].

Além da porosidade do material, o tamanho, a forma e a distribuição granulométrica afetam profundamente as propriedades físicas e mecânicas de componentes sinterizados^[5,6].

As propriedades físicas (densidade, variação dimensional, porosidade e permeabilidade) e mecânicas (dureza, resistência à tração, limite elástico e módulo elástico) dos materiais sinterizados são avaliadas por normas já estabelecidas ^[7-10], enquanto que as propriedades térmicas (difusividade e condutividade) são obtidas por métodos indiretos, acarretando erros na sua obtenção.

Neste trabalho, propomos o uso das técnicas fotoacústicas, mais precisamente a OPC (célula fotoacústica aberta), a TWI (interferometria de ondas



térmicas), e TRC (Calorimetria por relaxação térmica), para determinar as propriedades térmicas destes materiais, pois, apesar de indiretos, são métodos modernos e não destrutivos e com excelente confiabilidade, possibilitando repetições das medidas realizadas sem o comprometimento dos corpos de prova, proporcionando valores mais precisos para as propriedades térmicas do material.

Além de determinar as propriedades térmicas de pastilhas metálicas (Ferro e Aço Inox) sinterizados.. Também constatou-se a dificuldade na determinação da difusividade térmica em amostras com alto grau de porosidade (poros interligados), pois estas, não permitem a vedação da célula fotoacústica (OPC), em que propomos o uso da TWI para a análise dessas amostras.

2 – Preparação das Amostras

2.1 - Aço Inox

As amostras foram obtidas a partir de uma mistura de pó de aço inoxidável (AISI 316L) com partículas de tamanho variando de 44 a 61 µm e pó de cobre eletrolítico na proporção de 2% em massa. Essa mistura foi colocada em um pastilhador, e foram produzidos quatro discos com diâmetros de 40 mm e espessura de 2mm, cada disco com um pressão de compactação diferente, 150, 200, 250 e 300 MPa. Após a compactação, os discos metálicos foram sinterizados a 1150 °C durante 30 minutos. Utilizou-se o estearato de zinco na proporção de 0,75% em massa como elemento aglomerante. Tanto a eliminação do lubrificante utilizado como a sinterização. Foram realizadas numa atmosfera de argônio nas temperaturas de 550 °C e 1150°C, respectivamente, por um tempo de 30 minutos. Essas amostras foram caracterizadas conforme as normas ISO Standard 2738, e a evolução da porosidade foi verificada através de microscopia óptica. Os discos foram cortados em discos menores (12mm de diâmetro), sendo usado um exemplar de cada disco para a análise térmica. Todo esse processo foi realizado pelo grupo de Materiais do departamento de fisica da

Universidade Estadual de Maringá. As características das amostras cedidas para a análise térmicas estão relacionadas na Tabela III-1.

Pressão [P] (MPa)	Espessura (µm)	Densidade [ρ] (g/cm³)	Porosidade [p] (%)
150	570	5,231	35
200	660	5,352	33
250	610	5,473	31
300	670	5,594	30
AISI 316L de referência ^[11] (material fundido)			
$\mathbf{b} \rightarrow \infty$		8,0	$p \rightarrow 0$

Tabela III-1 – Propriedades das amostras de AISI, com pressões entre 150 a 300MPa

Utilizando uma granulação menor (37µm) para as partículas do AISI 316L, e pressões mais elevadas, constituímos outro grupo de amostras. O processo de compactação e sinterização foi o mesmo utilizado no primeiro grupo, as configurações dessas amostras estão relacionadas na Tabela III-2.

Pressão [P] (MPa)	Densidade [p] (g/cm ³)	Porosidade [p] (%)
300	6,81	14,8
400	6,86	14,2
500	7,18	10,2
600	7,34	8,2
700	7,37	7,9

Tabela III-2 – Propriedades das amostras de AISI, com pressões entre 300 a 700MPa

2.2 - Ferro

Preparou-se um conjunto de oito amostras, a partir de pó de ferro puro (99,9%). A estas amostras não são adicionados agentes de aglomeração e nem misturas com outros compostos (pó). A granulação utilizada foi de 58µm, o que propiciou um grau de porosidade maior. No processo de sinterização, as amostras foram levadas a um forno com uma taxa de variação de 6°C por minuto até 900°C, permanecendo por dez minutos com esta temperatura e depois voltando à temperatura ambiente com a mesma taxa de variação. As configurações desse conjunto de amostras são mostradas na Tabela III-3.

Pressão (MPa)	Massa (g)	Espessura (µm)	Densidade (g/cm ³)
249	0,1992	375	6,758
499	0,2108	394	6,804
749	0,2438	451	6,874
998	0,2091	378	7,034
1247	0,2221	413	6,840
1746	0,2308	430	7,036
2245	0,2061	362	7,59
2745	0,2282	390	7,433

Tabela III-3 – Propriedades das amostras de pó de Ferro Puro

3 – Resultados e Discussão

3.1 – Relação das propriedades térmicas com a porosidade e a permeabilidade

Com os dados da Tabela III-1, faz-se o gráfico da densidade em função da pressão de compactação, os dados são mostrados na Figura III-1.

Através da Figura III-1, pode-se observar que a densidade dos materiais sinterizados desempenha um papel muito importante, pois ela caracteriza a porosidade do material. A adição de 2% de Cu ao AISI 316L, possibilita controlar a porosidade interligada devido à formação de uma fase líquida.



Figura III-1 – Características da densidade em função da pressão de compactação.

A distribuição da porosidade do material AISI 316L + 2% Cu , foi verificada através da microscopia óptica (Figura III-2). Observa-se que o aumento da pressão de compactação. Diminui a porosidade interligada, produzindo uma maior interação entre as partículas de pó, ou seja, aumentando o grau e número de contato entre as mesmas. Esta diminuição da porosidade está ligada aos distintos processos que se produzem durante a sinterização. Entre estes, podemos citar a formação de uma fase líquida permanente devido à presença do cobre e aos fenômenos de difusão dos distintos elementos que constituem o material, fator este que acelera o transporte de massa e proporciona uma melhor homogeneização da distribuição da porosidade.



Figura III-2 – Evolução da porosidade interligada do material AISI 316L +2% Cu em função da pressão de compactação. a) 150 MPa; b) 200 MPa; c) 250 MPa e d) 300 MPa.

Utilizando o método OPC (célula fotoacústica aberta), realizou-se uma varredura de freqüência (4 a 200 Hz) para cada amostra. Na Figura III-3 são mostradas as curvas obtidas para as amostras de 150 e 300MPa.



Figura III-3 – Curva típica do sinal OPC (para as amostras de 150 e 300MPa)



A Figura III-4 mostra o sinal OPC linearizado para as amostras de 150 e 300MPa, as curvas sólidas são provenientes de um ajuste linear, em que o parâmetro encontrado (b), juntamente com o valor da espessura da amostra, determinou-se o valor da difusividade térmica pela Equação I-36. Os valores encontrados para as difusividades térmicas, estão na Figura III-5.



Figura III-4 – Sinal OPC linearizado para as amostras de 150 e 300 MPa. As curvas sólidas representam o ajuste linear para determinação do parâmetro b.



Figura III-5 – Comportamento da difusividade térmica em função da pressão de compactação.

A Figura III-6 mostra uma curva característica do método TRC, para a amostra de AISI compactada a 300MPa. A curva em vermelho é proveniente do ajuste, o qual fornece os valores da variação de tensão e o tempo de decaimento.



Figura III-6 – Curva típica decaimento TRC, para a amostra compactada a 300 MPa,

De posse dos valores ajustados na curva de decaimento (Figura III-6), da massa das amostras (Tabela III-1), obtém-se a potência que é absorvida pelo substrato e o calor específico é determinado pela Equação (I-57). Conhecendo a difusividade térmica, o calor específico e a densidade, calculou-se a condutividade térmica através da Equação (I-7). Os valores da condutividade térmica das amostras são vistos na Figura III-7

As Figuras (III-5 e III-7) apresentam comportamento similar e indicam que para baixas pressões de compactação, os parâmetros obtidos são relativamente baixos. Entretanto, para pressões iguais ou maiores que 200 MPa, se observa uma tendência a saturação, principalmente nas medidas da difusividade térmica. Este comportamento indica que a partir de uma dada pressão de compactação, a porosidade do material não influência nos parâmetros obtidos, porem na condutividade térmica esta tendência se produz a partir de pressões maiores de 250 MPa. Isto significa que deve existir uma porosidade mínima para que a propagação térmica seja mais efetiva neste tipo de

materiais. Fazendo-se o gráfico da difusividade e condutividade térmica versus a porosidade das amostras (Figuras III-8 e III-9), utilizando o valor das propriedades do AISI 316L convencional como referência, considerando que este material possui porosidade nula por ser preparado pelo processo de fundição.



Figura III-7- Comportamento da condutividade térmica em função da pressão de compactação



Figura III-8 – Difusividade térmica em função da porosidade do AISI (Tabela III-1)



Figura III-9 – Condutividade térmica em função da porosidade do AISI (Tabela III-1).

Para a difusividade térmica, o limite está em torno de 35% enquanto que para a condutividade térmica, devido à tendência da curva contínua que passa pelos pontos experimentais, este parâmetro deve ser aproximadamente de 15%. Entretanto, haveria necessidade de realizar ensaios em peças com menor porosidade para poder confirmar a tendência dessa curva. Por outro lado, se a aplicação dada a este tipo de material tem por objetivo a produção de filtros com grandes porosidades, os limites de porosidade observados são satisfatórios e permite estimar a condutividade térmica dos mesmos. Estes resultados mostram que a difusividade e a condutividade térmica apresentam um comportamento diferente com relação ao limite mínimo de porosidade, parâmetro que permite que as trocas térmicas destes materiais sejam mais efetivas. Além disso, o cobre adicionado que forma uma fase líquida, aumenta as áreas de contato entre as partículas que constituem o material, proporcionando assim uma melhor resposta nas propriedades térmicas estudadas.

A permeabilidade (vazão de um gás através de um material poroso) é outro parâmetro utilizado para comparar as propriedades térmicas de materiais sinterizados. Observa-se que os resultados mostrados na Figura III-10 são similares aos da Figura III-8, indicando que a permeabilidade produz o mesmo efeito que a porosidade no material.



Figura III-10 – Difusividade térmica em função da permeabilidade do material (AISI – Tabela III-1).

Observa-se que a difusividade térmica permanece constante para permeabilidades menores que $9x10^{-13}m^2$, entretanto há uma sensível diminuição da difusividade térmica quando ao aumento da permeabilidade do material.

A condutividade térmica em função da permeabilidade (igura III-11), indica que a condutividade térmica do material sinterizado diminui com a permeabilidade inerente do material. Este fator é de grande importância, principalmente se este material for utilizado como suporte poroso em tubos de calor (heat pipes), dispositivos que necessitam combinar a condutividade térmica com a permeabilidade do material.



igura III-11 – Condutividade térmica em função da permeabilidade do material.

3.2 – Efeito da porosidade na determinação das propriedades térmicas

As amostras de AISI 316L analisadas agora são as referentes à Tabela III-2. Foram determinadas a difusividade e a condutividade térmica dessas amostras, da mesma forma que se procedeu no grupo de amostra anterior. Na Tabela III-4, é mostrado os resultados das propriedades térmicas para esse grupo de amostras.

Novamente são utilizadas as propriedades do AISI 316L, obtido por técnica convencional (fundido). Considerou-se estas propriedades como padrão a fim de ter uma referencia para o limite em que a pressão é muito maior que 700 MPa, já que para uma amostra fundida é considerado uma porosidade nula e uma pressão infinita. Para esta amostra particular, o valor calculado para a condutividade térmica, (k = 0,139 W/cm.K), concorda com o valor encontrado na literatura^[11]

P (MPa)	Cp (J/g.K)	α (cm ² /s)	k (W/cm.K)	
300	$0,49 \pm 0.01$	$0,021 \pm 0.002$	$0,069 \pm 0.008$	
400	$0,50 \pm 0.01$	$0,020 \pm 0.002$	$0,068 \pm 0.008$	
500	$0,48 \pm 0.01$	$0,020 \pm 0.002$	$0,069 \pm 0.008$	
600	$0,49 \pm 0.01$	$0,022 \pm 0.002$	$0,080 \pm 0.008$	
700	$0,48 \pm 0.01$	$0,032 \pm 0.002$	$0,115 \pm 0.008$	
AISI 316L de referência (material fundido)				
$\mathbf{b} \rightarrow \infty$	0,50	0,035	0,139	

Tabela III-4 – Propriedades térmicas para o AISI 316L sinterizado

Na Figura III-12 é mostrada a porosidade e a densidade em função da pressão de compactação, sendo observada a existência de um comportamento não linear em ambas as curvas, a qual tende para uma saturação em pressões acima de 500MPa. Tanto a diminuição da porosidade como o aumento da densidade para altas pressões indica que o limite para o tamanho de partículas (~37 μ m) é obtido para pressões ao redor de 700 MPa.





Figura III-12 – Efeitos da pressão de compactação na densidade e na porosidade do AISI sinterizado (Tabela III-2).

Notou-se também, que ambas as curvas apresentam uma região de transição entre 450 a 550 MPa. Usando a função de Boltzmann, a qual apresenta uma forma sigmoidal, representada pela Equação (III-1).

$$Bz(P) = \{Fs + [Is - Fs]/[1 + \exp((P - Hs)/W)]\}$$
(III-1)

Onde: P é a variável (pressão ou porosidade) Is é o inicio da saturação; Hs é ponto de transição;

Fs é o final da saturação;

W é a largura da região de transição.

Ajustando as curvas da Figura III-12 com a Equação (III-1). Obtém-se os parâmetros de Boltzmann, Tabela III-5.

Parâmetros de	Curva da	Curva da	
Boltzmann	Densidade	Porosidade	
Is	$(6,8 \pm 0,2) \text{ g/cm}^3$	(14,5 ± 0,6) %	
Fs	$(7,4\pm0,1) \text{ g/cm}^{3}$	(7,8 ± 0,6) %	
Hs (pressão)	(496 ± 48) MPa	(495 ± 4) MPa	
W	(38 ± 64) MPa	(30 ± 27) MPa	

Tabela III-5 – Análise de Boltzmann para a densidade e a porosidade em função da pressão

O ponto de transição foi obtido próximo a 496 MPa, o qual corresponde a uma densidade aproximadamente de 7,1 g/cm³. Para a porosidade, a transição encontrada foi de 495 MPa, que corresponde a uma porosidade perto de 10,5%.

A densidade é um parâmetro muito importante para os materiais sinterizados, pois caracteriza o nível de porosidade. Este parâmetro pode afetar a permeabilidade ^[12] afetando a difusividade e a condutividade térmica. De fato, aumentando a pressão de compactação, as zonas livres de contato da partícula serão reduzidas resultando em um aumento considerável na densidade material. Para a amostra compactada a 700MPa, e mais ou menos 92 % da densidade teórica do AISI 316L (fundido) que apresenta uma densidade de 8,0 g/cm³ ^[11]

A distribuição da porosidade das amostras compactadas a 400, 500, 600 e 700 MPa, é mostrada na Figura III-13.

Pode ser visto que uma mudança significante na porosidade aconteceu, devido ao aumento da compactação. O comportamento da porosidade apresentada na Figura III-12 sugere que o uso de uma alta pressão uniaxial para compactação do pó o qual induz uma diminuição na porosidade interconectada. A redução na porosidade está ligada ao fenômeno de difusão de elementos diferentes do material, o qual melhora o transporte de massa e ocasiona uma homogeneidade melhor em termos da distribuição de poros.





Figura III-13 – Evolução da porosidade interligada do material AISI 316L +2% Cu em função da pressão de compactação: A) 400Mpa; B) 500 MPa; C) 600 MPa e D) 700 MPa.

Com os dados obtidos para as propriedades térmicas (Tabela III-2 e III-4), pode-se fazer o gráfico da difusividade e da condutividade térmica em função da porosidade, com os seus respectivos ajustes dos parâmetros de Boltzmann. Mostrado na Figura III-14.

Com os parâmetros de Boltzmann ajustados (Tabela III-6), verificou-se que o ponto de inflexão para a difusividade térmica é dado na porosidade de 9,0%, correspondendo a uma difusividade de 0,026 cm²/s. Para a condutividade térmica, o valor encontrado na inflexão também foi para a porosidade de 9,0%, em que é ajustada uma condutividade térmica de 0,10 W/cm.K.

A porosidade intrínseca é de difícil análise, por falta de modelos específicos para o transporte térmico em um meio poroso, o qual constitui um meio de duas fases, uma fase dispersa esférica e uma fase porosa. O sistema de duas fases pode produzir uma grande dispersão nos valores da condutividade térmica.





Figura III-14 – Resultados para difusividade e condutividade térmica em função da porosidade, em que os pontos sólidos são os dados obtidos na Tabela III – 4, e as curvas solidas representam os ajustes pela Equação (III-1)

Parâmetros de Boltzmann	Curva da Difusividade	Curva da Condutividade
Is	$(0,035 \pm 0,003) \text{ cm}^2/\text{s}$	$(0,14 \pm 0,01)$ W/cmK
Fs	$(0,019 \pm 0,002) \text{ cm}^2/\text{s}$	$(0,06 \pm 0,01)$ W/cmK
Hs (porosidade)	(9,0 ± 0,5) %	(9,0 ± 0,6) %
W	$(0,8 \pm 0,8)$ %	(0,8 ± 1,0) %

Tabela III-6 – Análise de Boltzmann para a densidade e a porosidade em função da porosidade.

Analisando a Figura III-14, pode-se verificar que a condutividade térmica decai rapidamente com o aumento da porosidade, o ponto de inflexão da porosidade (9,0%) corresponde a uma densidade de 7,2 g/cm³ o qual se aproxima do valor da densidade do material fundido (8,0 g/cm³) que por sua vez apresenta uma porosidade praticamente nula.

Os trabalhos que apresentam um modelo para a relação de condutividade térmica e porosidade têm como ponto principal o comportamento exponencial pra conduzir o estudo de materiais porosos^[13] Muito desses tratamentos teóricos usam uma



aproximação de primeira ordem para um ajuste linear do tipo (k = $k_0(1-\gamma p)$ conhecido como Loeb, que foi modificado para baixas porosidade por uma forma exponencial k = k_0 *exp(- ηp), conhecido como modelo de Hansen. Em ambas as proposta, p é a porosidade e as constantes $\gamma \in \eta$ são relacionada a estrutura e a distribuição dos poros. O valor para as constantes varia de γ , $\eta = 1$ a 2 para poros de formas esféricas, $\eta > 5$ para sólidos com distribuição e tamanhos de poros aleatórios^[14]

Para este caso, embora o comportamento da condutividade térmica não se ajuste com estes modelos, é possível ter uma noção do tamanho de da distribuição dos poros ajustando os dados obtidos. Usando o modelo de Hansen, encontrou-se o valor de η = 5,1 e pelo modelo de Loeb, γ = 3,8. Os valores ajustado sugerem que o tamanho e a distribuição dos poros são aleatórios, o que é verificado observando a Figura III-13. Desse modo, existe a necessidade da investigação de um modelo teórico específico de duas fases, que avalie a condutividade térmica efetiva em um meio poroso o qual contem poros isolantes.

3.3 – Aplicação da OPC e da TWI para análise de pastilhas de ferro com alto grau de porosidade

Inicialmente, foi utilizada a OPC fazendo-se varreduras de freqüência de 4 a 180 Hz para cada uma das amostras. As amostras com um grau de compactação menor apresentaram uma grande dificuldade para a obtenção do sinal fotoacústico, pois durante a varredura de freqüência, o sinal caia bruscamente acusando uma fuga de pressão na célula fotoacústica. Em princípio, suspeitava-se que a amostra havia se descolado, já que ela é fixada ao microfone por intermédio de graxa de vácuo. Assim, repetia-se o processo, limpando a amostra e fixando-a novamente à célula OPC, dando inicio a uma nova aquisição. Novamente o sistema apresentou um efeito indesejado que foi atribuído à fuga de pressão na célula. Somente após a terceira ou quarta tentativa foi



possível fazer a aquisição de dados na amostra. Isso ocorreu para aquelas amostras com pressão de compactação menores que oito toneladas.

Na Figura III-15 são mostradas os sinais fotoacústicos linearizados em função da raiz da freqüência de modulação, para as amostras compactadas a 4, 10 e 22 toneladas. As curvas sólidas representando o ajuste linear dos dados experimentais.



Figura III-15 – Curvas típicas do sinal OPC, linearizadas com a freqüência de modulação, paras as amostras compactadas a 4, 10 e 22 ton. As curvas sólidas representam o ajuste linear.

O ajuste linear fornece o parâmetro b, que é usado para determinação da difusividade térmica das amostras.pela Equação (I-36) Os valores calculados para a difusividade térmica são mostrados na Figura III-16, o qual mostra que os resultados obtidos não apresentam uma correlação entre pressão de compactação e difusividade térmica. Esperava-se uma saturação ^[15-16] para a difusividade térmica do ferro sinterizado em função da pressão de compactação de forma similar a saturação que a densidade mostra em função da pressão, que pode ser visto na Figura III-17.

Foram encontradas difusividades praticamente constantes para essas amostras, com um valor médio de 20% do valor de referencia do ferro ^[16] que é aproximadamente $0,23 \text{ cm}^2/\text{s}$.



Figura III-16 – Difusividade térmica em função da pressão de compactação via OPC



Figura III-17 – Densidade em função da pressão de compactação das amostras de Ferro sinterizado.

A dificuldade experimental encontrada (fuga de pressão) e o comportamento linear para a difusividade em função da pressão, se devem ao fato das amostras possuir poros interligados, o que provocavam uma fuga de pressão no interior da célula fotoacústica, provocando variações nos parâmetros determinados e até mesmo impossibilitando algumas medidas.

Foram realizadas varias tentativas de se medir a difusividade nas amostras



com baixo grau de compactação (menores que 1247 MPa), e a cada repetição a amostra era limpa e fixada novamente com graxa de vácuo. Devido ao alto grau de porosidade das amostras, e a uma absorção superficial de graxa de vácuo pela amostra, após a terceira ou quarta tentativa, uma fina camada era depositada na superfície da amostra, o que acabou por vedar os poros interligados da amostra, por isso foi conseguido realizar o experimento após algumas tentativas.

Para eliminar o problema da fuga de pressão nas amostras, resolve-se utilizar um modelo remoto para a análise de materiais com alto grau de porosidade. A TWI é usada para análise de espessura, propriedades térmicas e defeitos de revestimentos depositados sob um substrato, o qual se conheçam as propriedades térmicas. Assim, as amostras foram fixadas sobre uma lâmina de vidro (lâmina para microscópio) com mais ou menos 1mm de espessura. São apresentadas na Tabela III-7 os valores de referência para a densidade e as propriedades térmicas para o Ferro e o Vidro.

Materiais	ρ (g/cm ³)	k (W/cm K)	α (cm ² /s)	e (W s ^{1/2} /cm ² K)
Ferro Fundido	7,870	0,8	0,228	7,870
Vidro comum	2,6	0,038	6,0 x 10 ⁻³	0,493

Tabela III-7 – Propriedade tabeladas para o Ferro fundido e o Vidro comum

As amostras foram colocadas sobre uma lamina de vidro para que fosse realizado uma varredura do laser com freqüência fixa, passando o laser pelo substrato e em toda a extensão da amostra, Figura III-18.

Observando a Figura III-18, pode-se verificar a variação da fase entre a região da amostra e do substrato, calculou-se uma média para a fase do substrato (0 a 5 mm) e uma para a amostra (6,5 a 14mm), e fazendo a diferença entre a fase média da amostra e do substrato, obtém-se a diferença de fase ($\Delta \phi$) para a freqüência de modulação (4Hz). Essa diferença de fase corresponde a um ponto na curva padrão da interferometria (Figura I-8). Repete-se, assim, este mesmo procedimento para as seguintes freqüências de modulação: 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 7; 8; 10 e 12 Hz, obtendo 10



pontos para cada amostra. A diferença de fase pela espessura normalizada das amostras compactadas a 4, 10 e 22 toneladas, são mostradas na Figura III-19, em que as curvas sólidas correspondem ao ajuste dos dados experimentais realizado pela Equação I-42, pela qual determinou-se a difusividade térmica e o coeficiente de reflexão (R_s) da amostra. Os parâmetros determinados pelos ajustes estão relacionados na Tabela III-8.



Figura III-18 – Fase do Sinal TWI em função da posição, passando pelo substrato e pela amostra, com uma freqüência de modulação de 4 Hz



Figura III-19 - Diferença de fase em função da espessura térmica, em que os pontos são os dados experimentais e as curvas sólidas os seus respectivos ajustes

Pressão (ton.)	Coeficiente de Reflexão	Difusividade (cm ² /s)
249	0,42065	0,00730
499	0,49008	0,01122
749	0,47825	0,02472
998	0,68179	0,05846
1247	0,60039	0,04156
1746	0,45594	0,07692
2245	0,49153	0,09759
2745	0,69640	0,10130

Tabela III-8 - Coeficiente de Reflexão e Difusividade térmica para as amostras de ferro

Com os dados da Tabela III-8, monta-se o gráfico da difusividade térmica em função da pressão de compactação, Figura III-20.



Figura III-20 – Difusividade Térmica (obtida por TWI) em função da pressão de compactação.

Ajustando os dados da Figura III-20, observa-se que a difusividade em função da pressão de compactação apresenta um comportamento semelhante ao da densidade das amostras (Figura III-17), o que é previsto para amostras sinterizadas ^[15-16]

Assim, comparando os resultados obtidos pela OPC e TWI, conclui-se que a



OPC não é apropriado para análises de materiais que possuem poros interligados, embora a OPC seja usada com grande êxito na análise de materiais sinterizados. No entanto, a TWI que é uma técnica usualmente utilizada para análise de filmes depositados sobre um substrato, mostra-se também ser uma técnica viável para a análise de pastilhas metálicas, mesmo que estes possuam um alto grau de porosidade.

Além de se poder determinar a difusividade térmica das amostras de ferro sinterizado, conhecendo a efusividade do substrato, pode-se determinar a efusividade (e) e a condutividade (k) térmica das amostras através das seguintes relações:

$$e_{amostra} = \frac{e_{substrato}}{b}$$
 sendo: $b = \frac{1 - R_b}{1 + R_b}$
 $k = e\sqrt{\alpha}$

Dessa forma a TWI apresentou-se como um modelo que pode ser usado para a caracterização de parâmetros térmicos de pastilhados metálicos.

4 – Conclusões e Perspectivas

Este estudo evidenciou a possibilidade de aplicar a técnica fototérmica de célula aberta e o método de relaxação térmica na caracterização de materiais sinterizados. As novas técnicas de caracterização de materiais sinterizados podem ajudar na avaliação do desempenho de materiais filtrantes, principalmente quando se deseja que o fluido de trabalho não sofra alterações na sua composição. Com relação aos materiais, pode-se afirmar que existe uma porosidade mínima para que a propagação térmica seja mais efetiva neste tipo de materiais ou seja, a existência de um limite na porosidade interligada é fundamental. Este limite depende da fase líquida permanente que possa coexistir entre os constituintes do material e da pressão de compactação utilizada. Por outro lado, o método de relaxação térmica acompanhada dos resultados de permeabilidade é uma ferramenta útil para caracterizar materiais porosos



utilizados em tubos de calor.

A densidade do aço sinterizado apresentou uma saturação, correspondendo a 92% do AISI 316L (fundido), mostrando que este material é um candidato para ser usado como um material estrutural. Além de ser comprovado que esse material apresenta uma transição na condutividade térmica para uma porosidade abaixo de 9%, o que ocorre em pressões próximas a 500 MPa. De acordo com a correlação entre propriedades térmicas, densidade e porosidade, os efeitos na microestrutura são mais pronunciados somente em altas pressões de compactação, quando a densidade de contato da partícula excede seu limite de filtração.

Os resultados comprovaram a eficácia dos modelos OPC e TRC, para determinar os valores absolutos das propriedades térmicas de Aço Inox (AISI 316L), sugerindo que o procedimento empregado neste trabalho possa ser útil no estudo de outros materiais porosos.

Para amostras com alto grau de porosidade e que possam conter poros interligados, a análise desses materiais pela OPC podem ser inviabilizados, pois o modelo depende do vedação de uma câmara de gás, a qual é vedada pela amostra, e esta não pode permitir uma eventual fuga de pressão no interior da câmara de gás. Para determinadas amostras propomos o uso da TWI para a sua caracterização térmica.
5 – Referências

- [1] R M F JONES; "The Effects of the Processing Variables on the Properties of Type 316L compacts". Progress in P/M, v.30, p. 25-30. MPIF, 1974.
- [2] D H RO, E KLAR; "Corrosion Behaviour of P/M Austenitic Stainless Steels". Modern Development in Powder Metallurgy, v.13, p. 247-287. MPIF, 1981.
- [3] E MOSCA;. "Powder Metallurgy. Criteria for Design and Inspection ". AMMA. 1984.
- [4] F V LENEL; "Powder Metallurgy. Principles and Applications". Metal Powder Industries Federation. Princeton, New Jersey, 1980.
- [5] L F PEASE III; "Inspection and Quality Control of P/M Materials". Metal Handbook.9a Ed., v.7, p. 480, Powder Metallurgy- ASM, 1984.
- [6] MPIF Standard n0 42, "Determination of Density of Compacted or Sintered Metal Powder", 1986.
- [7] MPIF Standard n0 45, "Determination of Compactibility (Compressibility) of Metal Powder", 1988.
- [8] ISO Standard 4022, "Permeable Sintered Metal Materials-Determination of Fluid Permeability".
- [9] ISO Standard 4003, "Permeable Sintered Metal Materials Determination of Bubble Test for Size".
- [10] D P Almond e P M Patel;: "Photothermal Science and Techniques". (Chapman & Hall, London, 1996), pp 16-17.
- [11] W M Lima, W R Weinand, É N da Silva, A C Bento, A N Medina e M L Baesso. "Correlação da difusividade e da condutividade térmica com a porosidade e a permeabilidade de materiais porosos produzido via P/M" Anais do Congresso em Ciência dos Materiais – SULMAT 2000, Joinvile-SC, 01, p419-427, 2000.
- [12] J Gibkes, B Bein, D Kruger, J Pelzi, Carbon 31, 801, 1993
- [13] T Velinov, K Bransalov and M Mihovski, Meas. Sci. Technol, 4, 1266, 1993.
- [14] J H Enloe, R W Rice, J W Lau, R Kumar and S Y Lee, J. Am. Ceram. Soc. 74, 2214, 1991.



- [15] W. M. Lima, W. R. Weinand, V. Biondo, E. S. Nogueira, A. N. Medina, M. L. Baesso and A. C. Bento. "Microstructure effects on the thermal properties of vacuum sintered AISI 316L stainless steel" Rev. of Sci. Instruments, 74, 716-718, 2003.
- [16] W. M. Lima, W. R. Weinand, V. Biondo, E. S. Nogueira, A. N. Medina, M. L. Baesso and A. C. Bento. "The effect of porosity on thermal properties: towards a threshold of particle contact in sintered stainless steel" J. of Phys: Condens. Matter, 17, 1239-1249, 2005.



Capítulo IV

Revestimentos Acrílicos

1 – Introdução

O objetivo inicial deste trabalho era verificar a aplicabilidade e caracterizar a montagem experimental da TWI, que acabara de ser montada. Para os primeiros testes foram preparadas duas amostras de tinta ^[1] preta fosca, depositada sobre substratos de aço inox e vidro. Os resultados avaliados apresentaram valores apropriados para o tipo de material do filme utilizado (polímero). No entanto, até onde foi verificado, dados para tintas spray não foram encontrados na literatura. Assim, resolveu-se caracterizar termicamente alguns revestimentos com pigmentação diferente.



A investigação de filmes e de seus defeitos tem sido de grande interesse porque pinturas e outros tipos de revestimentos são de grande importância para a proteção, durabilidade, aparência ^[2] e resistência térmicas de determinados materiais, como metais, plásticos e cerâmica ^[3-6]

A TWI^[7] pode ser usada para a determinação das propriedades térmicas^[8-10] dos filmes, bem como para uma análise de espessura e defeitos em filmes. Sendo de grande interesse para o uso industrial quando houver a necessidade de um controle na qualidade e na espessura dos filmes.

Como proposta desta tese, desenvolveu-se um novo modelo para a TWI, denominado de TWI por transmissão, o qual se verificou a sua aplicação e confiabilidade, comparando o resultado obtido pelo método convencional e o de transmissão. Para o preparo dos filmes utilizados neste trabalho utilizou-se tinta da marca "Colorgin Decor Spray", em cores variadas. Ela é composta por resinas acrílicas de secagem rápida, o que facilita a sua aplicação em qualquer superfície, indicado para metal, madeira, alvenaria e gesso.

As tintas são compostas basicamente por solventes, resinas, pigmentos e aditivos. O solvente tem a função de diminuir a viscosidade das tintas para facilitar a aplicação, de homogeneizar a película, de melhorar a aderência e atuar sobre a secagem. As resinas são os componentes mais importantes das tintas, responsáveis pelas propriedades de aderência, impermeabilidade e flexibilidade. As resinas hoje em dia são todas orgânicas, de natureza polimérica, exceto o silicato inorgânico de zinco que se trata de um veículo inorgânico à base de silicatos de sódio, potássio ou de lítio. Os pigmentos, além de serem responsáveis pela coloração, também são usados como anticorrosivos para metais, aumentam a resistência a abrasão, e no fosqueamento. Por fim, os aditivos são compostos adicionados em pequenas quantidades, da ordem de 0,1 a 1,0%, que são utilizados para melhorar o processo de fabricação, de estocagem e de aplicação das tintas.



2 – Preparação das amostras

Inicialmente foram preparadas duas amostras para a avaliação das propriedades térmicas (difusividade, condutividade, efusividade e o produto da densidade pelo calor específico). O filme acrílico (tinta Colorgin Decor Spray, preto fosco) foi aplicado em dois substratos diferentes, lamina de vidro para microscópio com aproximadamente 1 mm de espessura, e o outro uma chapa de aço Inox AISI 316L também com 1 mm de espessura.

Primeiramente prepararam-se os substratos, criando uma pequena rugosidade na superfície em que o filme será depositado, com a finalidade de melhorar a aderência do filme ao substrato. O aço inox foi lixado com lixa fina e o vidro sofreu abrasão por jato de areia.

Cada amostra teve cinco passos durante o processo de preparação. No primeiro passo, depositou-se uma camada de tinta sobre os substratos. Para que as camadas ficassem mais homogêneas, manteve-se uma distancia de mais ou menos 30 cm entre a saída do jato de tinta e a amostra. Tentou-se manter o jato de tinta perpendicular à superfície do substrato e movimentou-se o tubo de tinta com uma velocidade constante para uma distribuição uniforme sobre o comprimento do substrato. No dia seguinte, quando a camada estava totalmente seca, cobriu-se um quinto da área da primeira camada, e depositou-se outra camada de filme sobre a camada anterior, e assim sucessivamente até que cada amostra ficasse com cinco camadas de espessuras diferentes. Uma ilustração das amostras é mostrada na Figura IV-1.

As espessuras de cada uma das camadas foram medidas com o auxilio de um micrômetro digital (Mitutoyo com precisão de 0,001 mm), e estão relacionadas na Tabela IV-1.



Figura IV-1 - Desenho ilustrativo da Amostra

	Espessura das Camadas em (µm)				
Substrato	1 ^a	2^{a}	3 ^a	4 ^a	5ª
Vidro	10±1	44±1	74±1	128±1	170±1
Aço Inox	20±1	34±1	64±1	110±1	170±1

Tabela IV-1 – Espessuras total de cada uma das camadas de filme acrílico preto fosco

Preparou-se outro conjunto com cinco amostras, todas utilizando o aço inox como substrato. Para cada amostra foi usada uma cor diferente de tinta. As cores usadas foram azul, verde, preto, platina e grafite, todas foram preparadas seguindo o mesmo procedimento das amostras anteriores, cujas espessuras estão relacionadas na Tabela IV-2.

Tabela IV-2 - Espessuras das camadas de filme acrílico de cores diferentes

	Espess	sura das C	amadas ac	umuladas	; (μm)
Cores dos Filmes	1ª	2ª	3ª	4 ^a	5ª
Azul	9±1	12±1	21±1	28±1	40±1
Verde	5±1	10±1	18±1	26±1	34±1
Preto	13±1	37±1	54±1	65±1	70±1
Platina	8±1	22±1	41±1	75±1	112±1
Grafite	12±1	19±1	26±1	75±1	120±1

Para se determinar as propriedades térmicas dos filmes acrílicos é necessário conhecer as propriedades térmicas do substrato, descritas na Tabela IV-3.

Substratos	ρ (g/cm ³)	K (mW/cm.K)	α (cm²/s)	e (W.s ^{1/2} /cm ² .K)
Vidro	2,6	0,038	6,0 x 10 ⁻³	0,493
AISI316L	7,5	0,503	3, 7 x 10 ⁻²	2,620

Tabela IV-3 - Propriedades Térmicas dos Substratos.^[6, 9, 11]

3- Resultados e Discussões

3.1 - Interferometria de Ondas Térmicas Convencional (TWI)

Para determinar as propriedades térmicas do primeiro conjunto de amostras, usou-se a concepção das ondas térmicas ^[9,12] no experimento da TWI. A potência do laser de argônio foi de 700 mW com um feixe de aproximadamente 5 mm de diâmetro sobre a superfície da amostra. Uma varredura foi feita ao longo das amostras passando pelo substrato e por todas as camadas do filme, os resultados destas varreduras são vistos nas Figura IV-2 (substrato aço inox) eFigura IV-3 (substrato vidro), onde pode-se identificar com grande clareza a diferença da variação da fase e do sinal entre os substratos e cada uma das camadas. Utilizou-se para o experimento uma freqüência de modulação de 4Hz.

Observando os gráficos tanto do sinal como o da fase, verificou-se a sensibilidade da técnica para a análise de espessura de filmes. Em ambos os gráficos pode-se constatar a detecção das cinco camadas de tintas existentes em cada uma das amostras.

Pode-se observar que o sinal aumenta com o aumento da espessura da camada de tinta, e que a fase diminui. Através das Figuras I-7 e I-8, concluímos que R_b é negativo.



Figura IV-2 - Gráfico experimental do Sinal e da Fase pela posição (Aço Inox)



Figura IV-3 - Gráfico experimental do Sinal e da Fase pela posição (Vidro)

O próximo passo para se traçar o gráfico de $a_s l$ pela fase, foi calcular a fase média de cada camada, o procedimento pode ser visto na Figura IV-4, e os resultados na Tabela IV-4.



Figura IV-4 - Exemplo da obtenção da Diferença de fase

4 Hz		
Camadas	Fase Média	
L1	$127,7 \pm 0,5$	
L2	$132,1 \pm 0,2$	
L3	$129,3 \pm 0,2$	
L4	$122,2 \pm 0,2$	
L5	119,2 ± 0,1	
Substrato	79 ± 1	

Tabela IV-4 - Dados da Fase Média para cada camada

Temos que $a_s l = l\sqrt{f}\sqrt{\pi/\alpha}$, e como $\sqrt{\pi/\alpha}$ é uma constante, podemos traçar o gráfico $l\sqrt{f} \propto \Delta \phi$, já que se conhece a espessura de cada camada (Tabela IV-4) e sabe-se qual a freqüência utilizada. Como são utilizadas apenas cinco camadas, são obtidos apenas cinco pontos para o ajuste da difusividade, porém para aumentar a resolução dos ajustes, pode-se variar o comprimento de onda térmica via freqüência de modulação. Assim, para cada freqüência utilizada têm-se mais cinco pontos. Foram executadas outras varreduras para as duas amostras com várias freqüências diferentes e, a partir delas, traçou-se o gráfico experimental de $l\sqrt{f}$ versos $\Delta \phi$, os resultados

obtidos podem ser verificados nas Figuras IV-5 e IV-6, bem como os seus respectivos ajustes. Os dados obtidos pelo ajuste (Equação I-42) estão na Tabela IV-5.



Figura IV-5 - Gráfico dos resultados experimentais para o Filme sobre o substrato (Aço Inox)



Figura IV-6 - Gráfico dos resultados experimentais para o Filme sobre o substrato (Vidro)

Amostras	α (cm ² /s)	R
Filme Acrílico (vidro)	$(1,93 \pm 0,09) \ge 10^{-3}$	$-0,35 \pm 0,01$
Filme Acrílico (Aço Inox)	$(1,77 \pm 0,05) \ge 10^{-3}$	$-0,83 \pm 0,01$

Tabela IV-5 - Resultados dos Parâmetros Ajustados

Com os dados das Tabelas IV-3 e IV-5, calculou-se a efusividade Térmica (e):

$$e_{amostra} = \frac{e_{substrato}}{b}$$
 onde $b = \frac{1+R}{1-R}$ (IV-1)

Condutividade Térmica

$$K = e\sqrt{\alpha}$$
(IV-2)
E o produto do doncidado polo color ospecífico (o C)

E o produto da densidade pelo calor específico (ρ .C)

$$\rho.c = \frac{K}{\alpha} \tag{IV-3}$$

Os resultados obtidos estão listados na Tabela IV-6.

Amostras	e (W.s ^{1/2} /cm ² .K)	K(mW/cm.K)	$\rho.C(J/cm^3.K)$
Filme Acrílico (vidro)	$0,24 \pm 0,03$	$10,4 \pm 0,5$	5,4 ± 0,5
Filme Acrílico (Aço Inox)	$0,24 \pm 0,01$	$10,2 \pm 0,08$	5,8 ± 0,3

Tabela IV-6 – Valores Térmicos calculados para e, K e $ho C_p$

Os valores das difusividades obtidas para as duas amostras são consistentes entre si, ou seja, são independentes do tipo de substrato a qual o filme foi depositado. Considerando o fato de que o filme utilizado é uma tinta acrílica, foi verificado que as difusividades encontradas estão na mesma ordem de grandeza da difusividade de polímeros (α = (1 - 3) x10⁻³ cm²/s) ^[12-14]. Alem disso, estes valores estão de acordo com outros trabalhos que apresentam resultados semelhantes para este tipo de material ^[15,16]. Por não se encontrar referência na literatura para a difusividade de algumas tintas spray, resolveu-se estender este estudo para a caracterização térmica de outras amostras do filme acrílico, com pigmentações diferentes (Tabela IV-2).

Para se proceder a análise deste segundo grupo de amostra, realizou-se o

experimento da mesma forma que a utilizada nas primeiras amostras. Nas Figuras (IV-7 e IV-8) são mostradas as varreduras da amostra azul para várias freqüências de modulação, que variaram de 3 a 45Hz.



Figura IV-7 - Sinal versus posição para freqüências de modulação entre 3 e 45 HZ



Figura IV-8 - Fase versus posição para freqüências de modulação entre 3 e 45Hz.

Após serem realizadas as varreduras de freqüência para todas as amostras, foram calculadas as diferenças de fase para todas as curvas bem como montados os gráficos da diferença de fase versus espessura térmica de cada uma das amostras. Os resultados podem ser vistos na Figura IV-9. Os pontos representam os valores médios da diferença de fase e as curvas sólidas são os ajustes obtidos da Equação I-42. Os pontos foram coletados em 3, 4, 5, 6, 8,12, 20 e 30 Hz e foram normalizados em 3Hz. Pelo ajuste das curvas foram determinados os parâmetros α e R para cada uma das amostras, e com esses parâmetros calculou-se a efusividade e a condutividade térmica.



Figura IV-9 – Diferença de fase normalizada versus a espessura térmica L/µ.

A ordem de magnitude da difusividade térmica está de acordo como os valores esperados para os polímeros ^[1, 14, 17] e coeficiente de reflexão entre -0.7 e -0.8. Todos os dados apresentados até o momento foram extraídos da análise da fase do sinal, isto devido ao fato de que a amplitude do padrão de interferência ser maior na fase do que no sinal, mesmo assim é possível determinar as propriedades térmicas através da análise do sinal.

Amostra	α (10 ⁻³ cm ² /s)	R	e (ws ^{-1/2} /cm ² k)	K(mW/cmK)
Grafite	$1,5 \pm 0,3$	$-0,83 \pm 0,05$	0,26 ± 0,08	10 ± 4
Verde	1,4 ± 0,5	$-0,8 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,2$	9 ± 1
Platino	12 ± 5	$-0,8 \pm 0,2$	0,2 ± 0,2	26 ± 27
Preto	2,3 ± 0,6	$-0,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	16 ± 1
Azul	1,4 ± 0,2	$-0,77 \pm 0,08$	0,3 ± 0,1	12,7 ± 0,6

Tabela IV-7 - Valores obtidos para as propriedades Térmicas

Assim, foram feitos ajustes com os dados do sinal para algumas amostras usando a Equação I-40. Os resultados e ajustes de R e α dos filmes acrílicos são apresentados na Figura IV-10.



Figura IV-10 -Sinal normalizado versus a espessura térmica L/μ dos filmes acrílicos.

Com os resultados obtidos pelos respectivos ajustes das curvas da Figura IV-10, obteve-se a difusividade e o coeficiente de reflexão das amostras, as quais podem ser vistas na Tabela IV-8.

Amostras	$\alpha (10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$	R
Grafite	1,1 ± 0,2	-0,95 ± 0,08
Verde	1,1 ± 0,3	$-0,73 \pm 0,05$
Platino	10,6 ± 0,2	-0,70 ± 0,03
Preto	$2,7 \pm 0,1$	$-0,90 \pm 0,07$
Azul	$1,8 \pm 0,2$	$-0,95 \pm 0,05$

Tabela IV-8 - Parâmetros Térmicos obtidos pela análise do sinal

Comparação entre os dados obtidos pela análise da fase e do sinal, Tabela IV-9.

Amostra	Fase	Amplitude	
Amostra	α (10 ⁻³ cm ² /s)	$\alpha (10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$	
Grafite	$1,5 \pm 0,3$	1,1 ± 0,2	
Verde	1,4 ± 0,5	1,1 ± 0,3	
Platino	12,0 ± 0,5	10,6 ± 0,2	
Preto	2,3±0,6	2,7 ± 0,1	
Azul	$1,4 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	

Tabela IV-9 - Comparação entre a Difusividade Térmica determinado pela Fase e pelo Sinal

Concluímos que apesar de não ser o melhor método para o caso em questão, podendo ocorrer um aumento no erro, os valores ficaram em boa concordância com os dados da fase.

Pode-se concluir que por meio da varredura padrão sobre o sistema tintasubstrato, foram obtidos difusividade térmica (α), coeficiente de reflexão (R), efusividade térmica (e) e capacidade térmica volumétrica (ρ C). A condutividade térmica (k) foi calculada utilizando estes parâmetros.

Como foi citado, é preferível fazer uso dos dados da fase. A análise do sinal pode ser feita, mas com menor confiabilidade. Então, a maneira mais exata de ajuste dos dados é conseguida pela fase, pois ao se observar as Figuras I-7 e I-8, ve-se que os dados da fase se ajustam numa região de $L/\mu \cong 1,5$, enquanto o limite da amplitude somente chega até $L/\mu \cong 0,7$.

As análises de todo conjunto de tintas mostraram estar de bom acordo com a literatura quando comparados aos materiais poliméricos e a outros trabalhos que apresentam resultados semelhantes para a tinta preta. Somente a de cor platina mostrou ter difusividade térmica superior às outras, atribui-se esse fator a sua composição.



3.1 - Correlação de espessura e fase

Com os dados das propriedades térmicas calculadas para o filme acrílico (Tabela IV-5), juntamente com os valores das efusividades dos substratos (Tabela IV-3), e os dados experimentais da medida da fase e a espessura das camadas do filme acrílico (Tabela IV-1). Traçou-se as curvas de correlação entre as espessuras pela fase medida (Figuras IV-10 e IV-11). A curva de ajuste é dada por um polinômio de terceiro grau (Equação IV-4).

$$L(\phi) = A_0 \phi^0 + A_1 \phi^1 + A_2 \phi^2 + A_3 \phi^3$$
(IV-4)

Onde $A_{0,1,2,3}$ são os coeficientes a serem ajustados.



Figura IV-11 - Gráfico de correlação entre espessura e fase (Aço Inox)



Figura IV-12 -Gráfico de correlação entre espessura e fase (Vidro)

Os coeficientes ajustados pela Equação IV-1, estão relacionados na Tabela IV-10.

	Coeficientes Ajustados			
Amostras (substrato)	A ₀ 10 ⁴ (μm)	A ₁ 10 ³ (µm/Graus)	A ₂ (μm/Graus ²)	A ₃ 10 ⁻³ (μm/Graus ³)
Filme Acrílico (Vidro)	27 , 2 ± 5,7	$-6,0 \pm 1,3$	44,4 ± 9,8	-10,9 ± 2,5
Filme Acrílico (Aço Inox)	6,4±0,9	-1,0 ± 0,1	5,4±0,8	-9,7 ± 0,2

|--|

Com estas curvas de correlação, pode-se determinar a espessura do filme acrílico em questão sobre os seus respectivos substratos unicamente através da medida da fase. Obtendo-se assim um processo que pode ser utilizado para análise de qualidades de pinturas e camadas em geral diretamente na linha de produção, visando um controle de qualidade.



3.3 - Resultados obtidos pela TWI transmissão

A amostra utilizada para este experimento é a mesma que foi utilizada na análise das propriedades térmicas (tinta acrílica sobre o substrato de vidro), pois assim podem ser comparados os resultados obtidos para uma mesma amostra nos dois modelos. O modelo foi desenvolvido com a finalidade de melhorar o sistema de captação do sinal aproximando mais o detector da amostra. Para os cálculos foi usado o ar como substrato. Por outro lado, no caso da análise do filme acrílico necessitou-se de um suporte (substrato) para depositar o filme. O suporte utilizado foi o vidro, pois assim, não houve a necessidade de se mudar os cálculos devido ao fato de se ter um substrato, prendendo a amostra como mostrado na Figura IV-13.



Figura IV-13 - Disposição do Laser, Amostra e Detector.

A lâmina de vidro está termicamente grossa, isso significa que mesmo o laser passando pelo primeiramente pelo vidro, esse não oferecera contribuição de interferência na amostra. Além disso, o vidro possui uma baixa absorção e é totalmente transparente para o comprimento de onda que utilizamos, ou seja, a presença do vidro utilizado não traz nenhum inconveniente para o experimento em questão. Prendeu-se a amostra nos posicionadores da maneira indicada na Figura IV-13, e fez-se uma varredura sobre o comprimento da amostra. Utilizou-se o laser de Argônio com uma potência de 700mW e com 1mm de diâmentro, uma freqüência de modulação de 4Hz.



Os resultados obtidos para o sinal e para a fase são mostrados na Figura IV-14.

Observando os gráficos tanto do sinal como o da fase (Figura IV-14), verificou-se que a nova configuração da técnica de interferometria de ondas térmicas continua demonstrando uma ótima sensibilidade para a análise de espessuras de filmes, pois, em ambos os gráficos, constatam-se a detecção das cinco camadas de tinta existentes na amostra.

Pode-se observar que tanto o sinal quanto a fase diminuem com o aumento da espessura da camada de tinta, que é um fato que difere da TWI convencional, onde o sinal aumenta e a fase diminui com o aumento da espessura, ou o sinal diminui e a fase aumenta, dependendo do coeficiente R_b ser positivo ou negativo. Mas esta diferença já era esperada pois, comparando os gráficos teóricos para este novo modelo, notou-se que tanto a fase quanto o sinal decaem com o aumento da espessura independentemente do valor do coeficiente R_b , como visto nas Figuras (I-10 e I-11).



Figura IV-14 - Gráfico do Sinal e Fase versus Posição

Como os dados experimentais estão de acordo com a teoria, foram feitas outras varreduras nas mesmas condições da primeira, variando a freqüência de modulação. Foram utilizadas as seguintes freqüências: 4, 5, 6, 8 e 10 Hz. Os resultados podem ser verificados na Figura IV-15.



Figura IV-15 - Gráfico da Fase versus Posição para várias freqüências.

Calculando-se a diferença de fase, para cada espessura e para cada freqüência, obtemos a diferença da fase pela espessura térmica. O resultado pode ser visto na Figura IV-16.



Figura IV-16 - Gráfico da Diferença da Fase versus a espessura Térmica.

Com o valor obtido do ajuste (Figura IV-16, curva sólida), calculou-se a difusividade do filme acrílico através do modelo da TWI por transmissão, o qual foi comparado com o valor obtido pelo método convencional. (Tabela IV-11).



Tabela IV-11 - Comparação das Difusividades Térmicas através da TWI e TWI-T para a tinta preta fosca, depositada sob o substrato de vidro

TWI (convencional)	TWI (Transmissão)
$\alpha = (1,93 \pm 0,09) \times 10^{-3} cm^2 / s$	$\alpha = (1,94 \pm 0,08) \times 10^{-3} cm^2 / s$

O valor encontrado para a difusividade da tinta, usando o novo modelo concorda com o valor determinado através da técnica convencional.

Assim, pode-se comprovar a eficiência do modelo por transmissão, que apresenta uma vantagem sobre o método convencional. Embora os dois modelos não apresentem mais um padrão de interferência após a espessura térmica de 1,5 µm, ainda se pode determinar a difusividade térmica para amostras no regime termicamente grosso (acima 1,5µm), em que o limite para a determinação da difusividade térmica de uma amostra pelo modelo da TWI-T não fica mais restrito a 1,5 µm da espessura térmica^[6], e sim até quando for possível detectar uma amplitude no sinal fotoacústico.

4 – Conclusões e Perspectivas

A TWI foi utilizada com grande êxito para a caracterização térmica de revestimentos de diversas camadas, pois se obteve resultados satisfatórios aos valores especificados na literatura para materiais poliméricos A difusividade térmica (α), o coeficiente de reflexão térmico (R), a efusividade térmica (e) e a capacidade volumétrica térmica (ρ C) foram obtidos. A condutividade térmica (k) foi calculada a partir destes parâmetros ajustados pela TWI.

As análises de todo conjunto de tintas mostraram estar de bom acordo com a literatura quando comparados aos materiais poliméricos e a outros trabalhos que apresentam resultados semelhantes para a tinta preta. Somente a de cor platina mostrou ter difusividade térmica superior às outras, atribui-se esse fator a sua composição.



Além de caracterizar vários parâmetros térmicos através da TWI, a técnica mostrou-se apta para análises de espessuras, e pode ser usada para determinação imperfeições como rachadura, bolhas de ar, aderência, etc.

Determinou-se uma nova forma para o modelo TWI, a qual foi denominada de TWI por transmissão, Avaliou-se este novo modelo determinando a difusividade térmica de uma amostra pelas duas configurações da TWI, os resultados obtidos foram praticamente idênticos, mostrando a aplicabilidade e confiabilidade do modelo desenvolvido. Outra característica considerável do modelo desenvolvido é o de expandir a capacidade de determinação de parâmetros térmicos acima do limite da espessura térmica (L/μ) que é de 1,5 para o modelo convencional, para o presente modelo esse limite é determinado até quando se possa extrair um sinal (razão sinal/ruído).

5 – Referências

- J M R Fazendo.; Tintas e Vernizes ciência e tecnologia. 2a edição. Vol. 1. São Paulo: ABRAFATI, 1995.
- [2] C Gnecco, R Mariano, F Fernandes. "Tratamento de Superfície e Pintura". Manual de Construção em Aço – CBCA(Centro Brasileiro de Construção em Aço). Apoio IBS (instituto Brasileiro de siderurgia). Rio de Janeiro, 2003.
- [3] R E Imhof, F R Thornley, J R Cilchrist and J S Birch; J. Phys. D: Appl. Phys. 19, 1820, (1986).
- [4] P Cielo, S Dalaire, J Mater. Eng. Syst. 9, 71, (1986).
- [5] M F Smith, C R Dykhuizem, in: D L Houk (Ed). "Thermal Spray-Advanced im Coating Technology". Orlando, ASM International, p21, (1987).
- [6] D P Almond, P M Patel, "Photothermal Science and Tecniques", Chapman and Hall, London, UK, 1996.
- [7] C A Bennett. and R R Patty, Appl. Opt. 21,49, (1982).
- [8] A C Bento, D P Almond, S R Brown and I. G. Turner; Appl. Phys. 79, 6848, (1996)
- [9] F Cermuschi, A Figari, L Fabbri; J. Mater. Sci. 35, 5891, (2000).
- [10] A C Bento, D P Almond, S R Brown and I. G. Turner,; "Thermal wave nondestructive thickness measurements of hydroxypatite coatings applied to prosthetic hip stens". J. Mater. Sci. 6, 335, (1995).
- [11] A Rosencwaig, Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy, Wiley, New York, 1980.
- [12] M M Moskin and D P Almond; "Non-destructive examination of paint coatings using the thermal wave interferometry technique" J. Mater. Sci. 30, 2251, (1995)
- [13] N F Leite, N Cella, H Vargar and L C M Miranda; "Photoacoustic Measuriments of thermal diffusivity of polimer foils". J. Appl. Phys. 61, 3025, (1987)
- [14] L Olenka, E N da Silva, W L F Santos, E C Muniz, A F Rubira, L P Cardoso, A N Medina, L C Miranda, M L Baesso, A C Bento, "Evaluation of the thermophysical properties of modified and dyed poly (ethylene terephthalate) films"; Journal of

Physics D: Applied Physics, 34, 2248-2254 (2001).

- [15] A Lachaine and P Poulet; "Photoacoustic measurement of thermal properties of a thin polyester film". Appl. Phys. 45, 9, (1984).
- [16] G Chen and T Borca-Tasciuc; "Applicability of photothermal radiometry for temperature measurement of semiconductors". Int. J. Hear Mass Transfer. 41, 15, (1998).



Conclusão Geral

Filmes e Fibras de PET

A técnica fotoacústica se mostrou apta a estudar amostras de filmes e fibras de PET impregnados no processo convencional e também no vapor de CO₂ supercrítico.

A análise do perfil de profundidade para as amostras impregnadas numa face permite calcular a espessura da camada que foi impregnada, e mostra que a impregnação não é homogênea em toda extensão da amostra.

Utilizando a técnica dos dois feixes (T2F), foi possível medir a difusividade térmica dos filmes de PET ($\alpha_{média} \approx (1,61\pm0,13) \ 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$). Entretanto, a variação da difusividade não é indicada para estabelecer as melhores variáveis para o processo de impregnação.

Pastilhas Metálicas Porosas

Este estudo evidenciou a possibilidade de aplicar a técnica fototérmica de célula aberta e o método de relaxação térmica na caracterização de materiais sinterizados. De acordo com a correlação entre propriedades térmicas, densidade e porosidade, os efeitos na microestrutura são mais pronunciados somente em altas pressões de compactação, quando a densidade de contato da partícula excede seu limite de filtração.

Para amostras com alto grau de porosidade e que possam conter poros interligados, a análise desses materiais pela OPC podem ser inviabilizados, para determinadas amostras propomos o uso da TWI para a sua caracterização térmica.

Revestimentos Acrílicos

A TWI foi utilizada com grande êxito para a caracterização térmica de revestimentos de diversas camadas, obtendo-se resultados satisfatórios aos valores



especificados na literatura para materiais poliméricos. Além de caracterizar parâmetros térmicos, a técnica mostrou-se apta para análises de espessuras.

Determinou-se uma nova forma para o modelo TWI, a qual foi denominada de TWI por transmissão, Avaliou-se este novo modelo determinando a difusividade térmica de uma amostra pelas duas configurações da TWI, os resultados obtidos foram praticamente idênticos, mostrando a aplicabilidade e confiabilidade do modelo desenvolvido. O modelo desenvolvido expandiu a capacidade de determinação de parâmetros térmicos acima do limite da espessura térmica (L/ μ) que é de 1,5 para o modelo convencional, excedendo-se até o limite em que se possa extrair um sinal.

Estudos Futuros

Como perspectiva de continuidade deste trabalho pode-se deixar o estudo da influência do processo de impregnação na estrutura do PET impregnado. Através de análise de raios-x pode-se identificar melhor os efeitos da interface entre as camadas de PET com e sem o corante. Também é possível investigar o perfil de penetração através de medidas da difusividade efetiva do sistema, como aquele de duas camadas, usando o método fotoacústico.

A eficácia dos modelos OPC e TRC, para determinar os valores absolutos das propriedades térmicas do Aço Inox (AISI 316L), sugerem que o procedimento empregado neste trabalho possa ser útil no estudo de outros materiais porosos.

Utilizar tanto a TWI convencional quanto o modelo por transmissão para a caracterização de outros materiais a qual a sua geometria ou estrutura apresente dificuldades em ser analisado por outros modelos, tais como os modelos fotoacústicos OPC e T2F.

Apêndice A – Refletância Modulada

Introdução:

A técnica de Refletância Modulada (MOR), é baseada na medida da variação do índice de refletividade de um material, o qual é aquecido periodicamente.. Em 1971, Aymerich e Mula^[1] sugerirem o método para a caracterização de materiais , mas somente em 1985 que a técnica começou a se destacar, quando se tornou um método viável para a caracterização de semicondutores ^[2]. Usualmente a MOR é usada em estudos de semicondutor^[3], como um método padrão para monitoração em tempo real da implantação iônica, além de ser empregada em mapeamento de superfícies ^[4] , análise de espessuras de filmes finos ^[5-6], mapeamento térmico em placas de circuitos integrados e em junções de transistores^[7], medidas de difusividade térmica ^[8].. Além disso a MOR é uma técnica remota e não destrutiva, e com alta resolução espacial (~ 1μm),

Motivação:

Após a da implementação da montagem da técnica TWI, foram feitos alguns testes para a caracterização da mesma, e em um dos testes, usou-se uma amostra vítrea com defeito (bolhas de ar de aproximadamente 1mm de diâmetro) e feito uma varredura sobre uma área da amostra, os resultados obtidos bem como uma foto da amostra estão na figura 1



Figuras $1 - \dot{A}$ esquerda têm-se uma foto da amostra com a área mapeada em destaque,os gráficos (3D e planar) mostram a amplitude do sinal (azul = 1 μ V e vermelho = 10 μ V) em função da área mapeada (6,5 x 2)mm.

O resultado, nos motivou a analisar um dos problemas que ocorrem durante o processo de fabricação de vidros, a cristalização. Assim, uma análise foi realizada em uma amostra vítrea contendo uma região com cristalitos (fase cristalizada) e uma sem cristalitos (fase amorfa), a área analisada foi de $(1,2 \times 1,4)$ mm com um distância de 12,5 µm, Figura 2.



Figura 2 – Varredura em uma matriz vítrea com dois meios: região com cristalites e região sem cristalites.



Os resultados são de baixa resolução, mas é visível o aumento do sinal na região cristalizada quando comparado com a região amorfa, o contrário é observado na fase; que é menor na região cristalizada. Resoveu-se então investir em uma técnica com maior resolução espacial para tentar aperfeiçoar um método para o mapeamento de cristalites de matrizes vítreas, a técnica escolhida foi a MOR devido a sua alta resolução. O projeto de implementação da MOR foi realizado paralelamente aos estudos realizados nesta tese. A técnica foi completada, embora não tenhamos analisados nenhuma amostra vítrea, resolveu-se acrescentar este apêncide devido ao tempo considerável utilizado na implementação, automatização e testes iniciais.

Complementação da Técnica de Refletância Modulada

A técnica de fotorefletância modulada é baseada na deteção das variações da refletividade de um dado material que esta sendo aquecido por qualquer processo de iluminação.

As variações na refletividade resultam de uma pequena dependência com a temperatura da constante dielétrica complexa.

A refletividade óptica de um material é caracterizada pela sua constante dielétrica que por sua vez depende da estrutura eletrônica e sua interação com o campo eletromagnético incidente. E segue a seguinte relação:

$$R \approx 1 - \left(\frac{2\varepsilon_0 \sigma}{\sigma}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Sendo: ω é a freqüência de modulação, ε_0 é a permissividade elétrica e σ a condutividade elétrica.

Utilizando a relação $\sigma=1/\rho$, obtem-se a sua relação direta com a temperatura atraveés das variações da resistividade elétrica ρ . E experimentalmente os valores medidos se

referem à mudança fracional da refletividade, isto é $\Delta R/R$

$$\frac{\Delta R}{R} \approx \frac{(1-R)}{2} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \approx \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \Delta T$$

Para uma amostra opticamente opaca e de propriedades ópticas e térmicas homogêneas tem-se a seguinte forma:

$$\Delta T(r) = (T - T_{amb}) = T_{DC} + T_{AC}$$

 $T_{DC} = \frac{(1 - r_0)I_0}{2\sqrt{\pi}kZ_0}$, é o aumento da temperatura estática;. Onde:

 $T_{AC}(r) = \frac{(1-r_0)I_0}{2\pi k} \int_0^\infty \frac{e^{-\lambda^2 Z_0^2/4}}{(\lambda^2 + \omega/\alpha)^{1/2}} J(\lambda r) d\lambda \qquad \text{é o aumento da temperatura}$ periódica devido ao aquecimento modulado

o é a refletividade óptica;

 Z_0 é à distância onde o perfil gaussiano do laser é reduzido de 1/e;

r é o raio do feixe do laser;

 λ é um parâmetro de integração.

Montagem Experimental e caracterização

A figura 3, mostra em forma de diagrama de blocos, os principais equipamentos usados na montagem experimental da Micorscopia Fototérmica de Reflexão. O Laser usado para o aquecimento periódico é um laser de estado sólido (Lasar Aperture BWT-50-E), que fornece 45mW de potência com um comprimento de onda de 532nm.



Figura 3 – Arranjo experimental

O feixe é modulado por um modulador acústico-óptico (Isomet model 1201-E-1). A eficiência de modulação deste dispositivo óptico está diretamente associada com o tamanho da região iluminada no cristal do modulador. Quanto menor a área iluminada, maior a faixa de freqüências de modulação que se obtém na intensidade do feixe que sai do modulador. Para o nosso caso não foi necessário diminuir o diâmetro do feixe no modulador, pois incidindo o feixe de laser diretamente no modulador, obtém-se 35mW de potência no laser modulado correspondendo a aproximadamente 78 % da potência nominal fornecida pelo laser. Para diminuir o feixe do laser, seria necessárias duas lentes convergentes, onde o modulador deve ser colocado entre as lentes (no foco). Levando-se em consideração a perda de potência do laser ao passar pelas lentes (cerca de 10% para cada lente), teria-se 80% de aproveitamento de potência, desde que o modulador apresente 100% de aproveitamento na modulação do laser com o seu diâmetro reduzido. O modulador é



montado sobre um sistema de posicionamento com 4 graus de liberdade, sendo três de translação e um de rotação. Após o modulador é posto um diafragma que tem o papel de selecionar apenas uma das ordens de difração do feixe, o feixe selecionado pelo diafragma passa por um espelho dicróico, finalmente o feixe é focalizado sobre a superfície da amostra através de lentes objetivas (Melles Griot), de um microscópio (coluna de microscópio óptico recuperado).

Para o feixe de prova é usado um laser HeNe, com 14mW (Uniphase model 1125 P (633nm)), polarizado, que após passar por um divisor de feixes (cubo Melles Griot) que transmite a polarização linear vertical e reflete a horizontal, ele passa por uma lâmina retardadora de onda $\lambda/4$ (Oriel) e fica circularmente polarizado. O feixe de prova é sobreposto ao laser de aquecimento através do espelho dicróico, onde os dois feixes são focalizados sobre a amostra. Após o feixe de prova atingir a amostra, esse é refletido com polarização circular na direção oposta a incidente, retornando pelo mesmo caminho óptico, e quando passa pela lâmina retardadora novamente, ocorre a interferência entre eles, o que produzirá um feixe polarizado horizontalmente, sendo desviado para um fotodiodo de silício após passar pelo divisor de feixes.

Na frente dofoto diodo é colocado um filtro de banda passante em 633nm, não permitindo assim que o fotodiodo seja atingido por contribuições de reflexos referente ao laser de aquecimento.

O Sinal de saída do fotodiodo é monitorado por um lock-in amplificador (Stanford Research Systems Model SR830 DSP), que também tem a função de gerador de freqüência para o modulador acusto-óptico.

O posicionamento dos feixes sobre a amostra é controlado por um sistema (X-Y) composto por dois motores de passo (NATIONAL Aperture mICROmINI^{TM-}Controller), que possui uma precisão de 1µm. Esses motores são posicionados sobre duas mesas: uma mesa levantadora, para permitir a foco dos feixes sobre a superfície da amostra, e uma mesa niveladora, para garantir a perpendicularidade do feixe sobre a amostra.



O sistema de aquisição é automatizado e controlado por um microcomputador, o qual controla o amplificador lock-in através de uma interface GPIB. O lock-in controla o modulador acusto-óptico. Os motores de passo são controlados pela porta serial do microcomputador.

Resultados Experimentais

Verificou-se que o fotodiodo não responde linearmente com a potência, figura 4.



Figura 4- Resposta do fotodiodo em função da potência

Para corrigir a resposta do fotodiodo, foi construído um ampificador simples, que consiste na polarização do fotodiodo, e o sinal passa a ser monitorado em paralelo com um resistor ao invés de ser diretamente nos terminais do fotodiodo, o sistema é alimentado por uma bateria de 9V. A figura 5 mostra o esquema utilizado, na figura 6, é mostrado o resultado obtido com o uso da polarização do fotodiodo, onde é observado que a resposta do mesmo foi linearizada e teve um ganho de aproximadamente de 12 vezes, não foi possível aumentar a potência do laser acima de 0,2mW, devido a amplitude do sinal passar do limite do lock-in (1 V).





Figura 5 – Esquema da polarização do fotodiodo



Figura 6 – Resposta do fotodiodo linearizada e amplificada

Um teste realizado para verificar a estabilidade do laser de aquecimento, demonstrou que o laser não é estável, dificultando a realização do experimento de foto refletância, pois uma variação na potência do laser de aquecimento provocará uma mudança no incide de reflexão do material analisado, e ao invés de obtermos dados referente a amostra analisada, teria-se uma mistura da análise da amostra juntamente com a instabilidade do laser. A figura 7a, mostra a instabilidade do laser a temperatura ambiente, numa segunda tentativa, figura 7b, verificou-se uma instabilidade um pouco menor para o laser sendo refrigerado, mais não sanou o problema.



Figura 5 – Variação da Intensidade do laser sobre o fotodiado em relação ao termo. A) laser a temperatura ambiente e B) laser refrigerado com um ventilador

Como próximo passo, um outro fotodiodo será imprementado a montagem, para a normalização do sinal experimental com a potência incidida pelo laser, este poderá monitorar um dos feixes na saída do modulador acusto-óptico, ou poderá captar o feixe resultante da reflexão do laser de aquecimento na superfície do espelho dicróico.

Referências

[1] - F Aymerich and G Mula; Thermo-reflectance as a tool for thermal conductivity measurements, Physics Status Solid(b), 43, 17-19 (1971).

[2] - A. Rosencwaig, J. Opsal, W.L. Smith, and D.L. Willenborg; "Detection of thermal waves through optical reflectance". Appl. Phys. Lett. 46, 1013-1015 (1985)

[3] - P Disseix, C Payen, J Leymarie, A Vasson, F Mollot; Thermally detected optical absorption, reflectance and photo-reflectance of In(As,P)/InP quantum wells grown by gas source molecular beam epitaxy, Optical Materials, 17, 197-200 (2001)

[4] - J. Gray, W. Schwarzacher, X D Zhut; Na in-situ oblique-incidence optical reflectance difference study of Co electrodeposition on a polycrystalline Au(111) surface; Mat. Res. Soc. Symp, 721, J1.4 (2002)

[5] - D P Almond, A K Barker, A C Bento, S K Singh, N J Appleyar, T J Jackson, S B Palmer; Hightemperature superconductor thin-film characterization by the modulated optical reflectance technique;



Superconductor Science and Technology, 8, 667-672 (1995)

[6] - S A L Foulds, D P Almond, P Mokrach, F Wellhofer, P Woodall and J S Abell; Electron-beaminduced voltage contrast and modulated optical reflectance studies of YBCO thin film resonators; Supercond. Sci. Technol, 11, 378-382 (1998).

[7] -L. Zamora, M Lopez, A Lastras, V H Mendez; Photoreflectance investigations of HEMT structures grown by MBE; Journal of Crystal Growth, 278, 591-595 (2005)

[8] - J Jumel, D Rochais, F lepoutre; Photoreflectance characterization of functionally graded materials. Application to diffusion process analysis; J. Phys. IV France, 125, 93-96 (2005)
Apêndice B - Lista de Publicações

- LIMA, W. M., BIONDO, V., WEINAND, W. R., NOGUEIRA, E.S., MEDINA, A. N., BAESSO M. L., BENTO, A. C.; The effect of porosity on thermal properties toward a threshold of particle contact in sintered stainless steel.– Journal of Physics Condensed Matter, 17, 1239-1249 (2005).
- NOGUEIRA, E. S., SANTOS, M. A., BAESSO, M. L., BENTO, A. C.; Comparison between TWI and OPC techniques for studying porous metallic slabs. Journal of Physique IV *France*, 125, 569-5572 (2005).
- COELHO, T. M., NOGUEIRA, E. S., PEREIRA, J. R. D., BAESSO, M. L., BENTO, A. C.; Thermal properties of thin acrylic paintings using thermal wave interferometry. Journal of Physique IV *France*, 125, 519-522 (2005).
- NOGUEIRA, E. S., PEREIRA, J. R. D., BAESSO, M. L., BENTO, A. C.; Study of layered and defective amorphous solids by means of thermal wave method. Journal of Non-Crystalline Solids, 318, 314-321 (2003).
- OLENKA, L., NOGUEIRA, E. S., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F., MEDINA, A. N., BAESSO, M. L., BENTO, A. C.; Photoacoustic study of PET films and fibers dyed in supercritical CO₂ reactor. Review of Scientific Instruments, 74(1), 328-330 (2003).
- Lima, W. M., Weinand, W. R., Biondo, V., Nogueira, E. S., Medina, A. N., Baesso, M. L., Bento, A. C.; Microstructure effects on the thermal properties of vacuum sintered AISI 316L stainless steel. Review of Scientific Instruments, 74 (1), 16-718 (2003)
- OLENKA, L., DA SILVA, E. N., SANTOS, W. L. F., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C., MEDINA, A. N., BAESSO, M. L., BENTO, A. C.; Photoacoustic Spectroscopy for monitoring the dyeing process of Poly (ethylene terephthalate)-PET. Analyst. Inglaterra, 127(2), .310 – 314 (2002).



- OLENKA, L., DA SILVA, E. N., SANTOS, W. L. F., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F., CARDOSO, L. P., MEDINA, A. N., MIRANDA, L. C. M., BAESSO, M. L., BENTO, A. C.; Evaluation of the thermophysical properties of modified and dyed poly(ethylene terephtalate) films. Journal of Physics D (Applied Physics). Inglaterrra, 34 (15), 2248 2254 (2001).
- OLENKA, L., DA SILVA, E. N., SANTOS, W. L. F., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C., MEDINA, A. N., CARDOSO, L. P., BAESSO, M. L., MIRANDA, L. C. M., BENTO, A.C.; Crystallinity changes evidence in modified and dyed Poly(ethylene terephtalate) films monitored by photothermal method. Analytical Sciences. Japão, 17 (si), 387-389 (2001).
- LIMA, W., WEINAND, R., da SILVA, É. N., BENTO, A. C., A. N. MEDINA A. C., BAESSO, M. L.; Correlação da difusividade e da condutividade térmica com a porosidade e a permeabilidade de materiais porosos produzidos via P/M. Congresso em Ciências dos Materiais – SULMAT 2000, 01, 419-427 (2000).



INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING

JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

doi:10.1088/0953-8984/17/7/016

J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 1239-1249

The effect of porosity on thermal properties: towards a threshold of particle contact in sintered stainless steel

W M Lima, V Biondo, W R Weinand, E S Nogueira, A N Medina, M L Baesso and A C Bento¹

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, Maringá-PR-Brazil, 87020-900, Brazil

E-mail: acbento@uem.br

Received 10 November 2004, in final form 18 January 2005 Published 4 February 2005 Online at stacks.iop.org/JPhysCM/17/1239

Abstract

The thermal diffusivity and thermal conductivity of sintered stainless steel AISI 316L, obtained as a function of compacting pressures, are provided. The thermal parameters were measured by photoacoustic and thermal relaxation methods. The results suggest a strong correlation with the particles' effective area of contact whilst an S-shape behaviour shows striking increasing physical properties for uniaxial pressure close to 490 MPa. A limiting density of particle contact exists over a *percolation threshold* when the porosity is reduced to less than 8%.

1. Introduction

Stainless steel (SS) produced via powder metallurgy (P/M) is known to have different physical properties when compared to that produced by conventional techniques. This material presents intrinsic porosity for use as a functional gradient in filtering processes. Actually the degree of compacting pressure used during the material preparation defines its characteristics. Moreover, a precise evaluation of the influence of the resulting porosity level and the fraction of interconnected pores on the material properties is a difficult task [1, 2]. Since the heat diffusion process is one of the most important properties that may be used to evaluate the structure of this material, the measurement of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat may provide information on the sample preparation conditions and the figure of merit of the obtained material.

Heat diffusion processes of materials containing several phases, impurities, and porosity cannot be treated as those of conventional amorphous or crystalline solids. Final measured properties, such as thermal conductivity, have an effective value with a contribution from different heat diffusion mechanisms [3–5]. Previous works have investigated the correlation

¹ Author to whom any correspondence should be addressed.

0953-8984/05/071239+11\$30.00 @ 2005 IOP Publishing Ltd Printed in the UK



J. Phys. IV France **125** (2005 569-572 © EDP Sciences, Les Ulis DOI: 10.105/jp4:2005125131

Comparison between TWI and OPC techniques for studying porous metallic slabs

E. S. Nogueira, M. A. Santos, M. L. Baesso, A. C. Bento

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790. Maringá-Paraná, 87020-900. Brazil.

Abstract. The aim of this study is to compare thermal diffusivity of the pressed iron powder measured by contact photoacoustic method and remote thermal wave techniques, which were performed by open photoacoustic cell (OPC) and thermal wave interferometry (TWI), respectively. The samples were prepared using iron powder 99.9%, which were cold pressed (2 to 22 ton) and no sintered. OPC technique shows values of thermal diffusivity with wide variation and poor reproducibility ($\alpha_{OPC} \sim 0.05 \text{ cm}^2/\text{s}$). These results can indicate that porous materials should pressure leak using OPC method. On the other hand, TWI showed a neat behavior from 2 to 22 tons, with thermal diffusivity increasing with compacting pressure from 0.008 to 0.101 cm²/s, approaching to the value of the molten Iron (~ 0.23 cm²/s).

1. INTRODUCTION

The intrinsic porosity presented by sintered materials undergoes this material to have poor properties when it is manufactured by powder metallurgy (P/M). The deal with sintered materials should consider several factors in manufacturing, being the porosity control one of most important one. The concept of controlled porosity materials is understood as that relying in the range from 15 % to 25 %, being accepted that they should partially interconnected. On the other hand, structural materials are those that present porosity less then 15 %, which are very useful in structural applications [1].

In the last few years a range of new non-destructive photothermal techniques has been developed, which can be used for measurement of thermal properties. These techniques have been shown to be very useful for the thermal and optical characterization of matter [2]. Thermo-physical parameters such as diffusivity, conductivity, effusivity and the optical absorption coefficient are all assessable.

This work used two photothermal methods, a contact photoacoustic method by open cell OPC [3] and a remote thermal wave technique by interferometry TWI [4] to measure the thermal diffusivity of powder samples pressed (2 to 22 tons) from iron powder 99.9%.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Method: Photoacoustic OPC and Photothermal TWI

In the OPC technique, a laser (HeCd/70 mW) acts as a heating source and it has been modulated by a mechanical chopper (SRS, model 540) to allow control the heating period. The laser beam was focused onto the sample attached on top of the electrets microphone. The lock-in amplifier (EG&G, model 5110) was used to measure the microphone voltage output as a function of modulation



J. Phys. IV *France* **125** (2005) 519-522 © EDP Sciences, Les Ulis DOI: 10.1051/jp4:2005125120

Thermal properties of thin acrylic paintings using thermal wave interferometry

T. M. Coelho^{*}, E. S. Nogueira, J. R. D. Pereira, M. L Baesso, A. C. Bento

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, A‡. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil.

Abstract. In this paper, the thermal wave interferometry technique is explored in the investigation of thermal properties of thin layers from commercial painting sprays. The films were produced by manual spray techniques and analyzed for a set different colors and mixtures, black dull, blue, graphite, metallic platinum and green. Thermal diffusivity and substrate/film effusivity ratios were fitted in order to obtain the thermal conductivity and volume heat capacity. Experimental values, α in the range 1 to 3 x 10⁻³ (cm²/s) for all films, confirming the capability of this technique the inspection of thin painting layers.

1.INTRODUCTION

Thermal wave interferometry (TWI) has been extensively employed for the evaluation of layer structures. This technique is attractive because is non-destructive, non-contacting and it can provide information about certain types of coatings which cannot be readily tested by established techniques. TWI is reliable in measuring several thermal parameters of coatings using the interfering effects, depending on the existence of layers in the sample, also it is particularly interesting for assessing thermal diffusivity, interface reflection coefficient and layer thicknesses, for example [1].

The interest in the investigation of coatings had growing attention because paint and other kinds of coatings are important for the protection of metals and non-metals alike against environmental aggression.

The aim of this work is to study very thin acrylic films produced by manual spray techniques. A similar work was first proposed by Moksin [2] and followed by Nogueira [3], but even so, many of commercial spray paintings have no tabulated thermal properties yet. Taking this fact, we performed the thermal properties measurements of a set of painting coatings on stainless-steel substrate.

2. METHODS

The basic principle is that, when thermal waves are generated in a coating-substrate sample, they propagate diffusively toward interfaces and they are partially reflected returning to produce interference effects at the surface. The interference between the reflected and the incoming thermal waves leads to variations in the surface temperature. The analysis of the temperature distribution on the sample surface gives information on both the coating thickness and its thermal diffusivity. The TWI model for a layered material was derived from the Rosencwaig and Gersho theory [4] by Bennet and Patty [1]. One-dimensional diffusion problem is assumed, in which all the incident light absorbed in the coating is converted into heating. The solution of the heat transfer problem gives a surface temperature rise T of

^{*} On leaves from Universidade Estadual do Paraná, Campo de Mourão, PR-Brazil.





science d direct[®]

NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Journal of Non-Crystalline Solids 318 (2003) 314-321

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Study of layered and defective amorphous solids by means of thermal wave method

E.S. Nogueira, J.R.D. Pereira, M.L. Baesso, A.C. Bento *

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá, PR, Brazil Received 7 January 2002; received in revised form 24 June 2002

Abstract

In this work the thermal properties and the thickness calibration in layered thick acrylic films using the thermal wave method are reported. The results from acrylic films on two different substrates showed that thermal diffusivity and conductivity can be measured for both supports, metallic and glassy. The experimental applicability of a 1-D model and accuracy of the thickness measurement are also discussed. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 81.15.Rs; 81.05.Kf; 65.60.+a

1. Introduction

Nowadays there are many reasons that encourage the investigation of paint and other coatings. The paint is very important for protection of a wide class of materials, such as metals, plastics and ceramics. They are used, generally, to optimize the protection against environmental attack as well as to improve their appearance. Thus, the characterization of coatings by means of noncontact techniques arises when the system 'coating/ substrate' allows no access to conventional thickness gauges. Characterizing materials, especially the coating thickness, the measurement of the thermal properties and the inspection of the structural defects, has been proved to be a very important research field [1–4].

Techniques based on thermal waves propagation in solids [5,6], developed in the last two decades [7,8] has shown to be appropriate to measure these properties [4]. They are known as photothermal techniques and for details on these techniques the reader is referred to Refs. [9,10]. Among them there is the remote photothermal radiometry (PTR) [11,12], that is based upon infrared detection of a sample's temperature perturbation. As a black body emitting radiation, the sample's heat emission is monitored using Planck's radiating model and the modulated fashion of the emitted heat is described by the Stefan-Boltzmann law. The PTR scheme is particularly suitable for monitoring coatings and one can use the modified PTR technique called thermal wave interferometry (TWI) [13] that is a very useful technique for

^{*}Corresponding author. Fax: +55-44 263 4623. *E-mail address:* acbento@uem.br (A.C. Bento).

^{0022-3093/03/\$ -} see front matter © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved. doi:10.1016/S0022-3093(02)01893-8



REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS

VOLUME 74, NUMBER 1

JANUARY 2003

Photoacoustic study of PET films and fibers dyed in supercritical CO₂ reactor

L. Olenka, E. S. Nogueiran, A. N. Medina, M. L. Baesso, and A. C. Bento^{a)} Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá PR, Brazil 87020-900

E. C. Muniz and A. F. Rubira

Departmento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá PR, Brazil 87020-900

(Presented on 24 June 2002)

Photoacoustic (PA) spectroscopy was applied to study the dyeing process in poly(ethylene terephthalate) films and fibers when supercritical (SC) pressure of CO_2 is used. The samples were prepared according to a factorial design having four variables in two levels. They were dyed in red or blue. Following the PA intensity as a variable of response, it was applied an algorithm to take into account the effects of the dyeing variable. The results show that treatment and time were the more influent for blue dyed films and fibers. In contrast, time and temperature were more effective for red films. Depth penetration of the red dye shows saturation near 60 μ m with a characteristic time of 30 min. Overall, the results presented CO_2 pressure as the less effective variable and the SC–CO₂ dyeing method being more effective if compared to conventional bath. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1517160]

I. INTRODUCTION

The conventional dyeing process of poly(ethylene terephathalate) (PET) fiber discharges much waste water that is contaminated by several kinds of dispersing agents. Most dyes have their after dyeing wastes carried to water streams and may cause environmental disturbance.

Impregnation of polymers with supercritical CO₂ (SC–CO₂) appears to be a promising technique in the area of processing. The waterless dyeing process that uses the SC–CO₂ as an alternate solvent instead of water used in conventional dyeing process have awakened interest mainly in the textile industry.^{1–3} A very important issue to be considered nowadays is the environmental concern. This fact impinges researchers in the field to new developments in the dyeing industries and the usage of SC–CO₂ appears to be a more acceptable method once the pollutant wastes are minimized.

It is a concern in dying industries that fibers for textiles application must present good appearance.⁴ The most used fibers are from PET that after mixed with cotton in textile industries should be adequately dyed. Generally, the better dye incorporation is found with PET modified with N,Ndimethylacrylamide (DMAcr).

Photoacoustic spectroscopy (PAS) has been previously applied to nonmodified PET films that have been conventionally dyed with disperse Samaron Blue HGS dye and with Dianix FB-E Red dye.^{5,6} Mainly, visible optical absorption bands of dyes were monitored. These results showed that the best dye condition for dyeing PET films in conventional bath should be 2 wt% concentrated and with 15 min of pretreat-

0034-6748/2003/74(1)/328/3/\$20.00

328

© 2003 American Institute of Physics

Downloaded 23 Sep 2004 to 144.213.253.14. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://rsi.aip.org/rsi/copyright.jsp

ment at 85 °C. Apparently, no difference in processing method was found when both disperse dyes are compared.^{5,6}

This work compares PAS analysis of PET films and fibers dyed with $SC-CO_2$. The technique was applied to study four set of samples, two for PET films, one for PET fibers, and the last one for depth profiling analysis.⁷ The effects of processing were calculated from a statistical algorithm by considering the PA spectra.^{8,9}

II. EXPERIMENT

Samples were obtained from a 100- μ m-thick PET films, treated with DMACr for 15 min at 90 °C and dyed with Dianix Blue (DB 79) or Dianix FB-E Red (DR 60) dyes. All samples were prepared using 2 wt% of dye relative to sample mass, following a factorial design (FD) 2⁴, having four variables in two levels. Each three FD (red film, blue film, and blue fiber) comprises 16 samples that were placed, one each a time, in a dyeing cell filled up with supercritical CO₂.⁹ Also it was used a FD for PET fibers dyed with DB 79. Variables are shown in Table I.

Samples were coded as follows: $s_i = (\text{Ti}, \text{Pr}, \text{Te}, \text{Tr})$ where it is used "+"and "-" in the fourfold vector s_i for $i = 1, 2, ..., 2^4$, for example $s_1 = 1(----)$ and $s_{16} = 16$ (++++).

The PAS response was monitored using the intensity of the absorption peak for the Dianix Blue 79 at 600 nm and for the Dianix Red at 520 nm.

In the dye depth penetration study it was selected the DR 60 dye and it was followed the same preparing method used for PAS analysis, but samples of PET films were led to dyeing in only a single surface. A set of six small bags were dyed for different times (5, 15, 30, 60, 120, and 180 min) at 140 kgf/cm² and two others (15 and 120 min) at

a)Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: acbento@uem.br



REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS

VOLUME 74, NUMBER 1

JANUARY 2003

Microstructure effects on the thermal properties of vacuum sintered AISI 316L stainless steel

W. M. Lima, W. R. Weinand, V. Biondo, E. S. Nogueira, A. N. Medina, M. L. Baesso, and A. C. Bento^a) Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá UEM, Avenue Colombo 5790, Maringá-

Departamento de Fisica, Universidade Estadual de Maringa UEM, Avenue Colombo 5/90, Maringa-PR 87020-900, Brazil

(Presented on 26 June 2002)

The photothermal technique open photoacoustic cell and the non-Adiabatic thermal relaxation calorimetric are applied to measure thermal properties of the sintered stainless steel AISI 316L as a function of the porosity. The results showed that thermal diffusivity and thermal conductivity values as a function of the applied uniaxial pressure presented a strong correlation with the surface area of contact of the particles, which constitute the porous medium. Besides, the study of the relationship between physical properties, such as mass density, porosity, and permeability and the microstructure shows that the greater the particle interaction the better the thermal properties correlation. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1512981]

I. INTRODUCTION

Stainless steel (SS) produced via powder metallurgy (PM) present different physical properties if compared to that produced by conventional techniques. The main reason for this is the intrinsic porosity presented by sintered materials.^{1,2} This feature, allied to the knowledge of the particle size, particle size distribution, as well as compacting pressure range, allows one to produce components having better controlled porosity. Furthermore, if a high compacting degree is used, such as that obtained with uniaxial pressures as high as 700 MPa. it is possible to produce a fine material with good characteristics. The controlled porosity corresponds to a nominal porosity in the range from 15% to 25%, in which a small fraction must be interconnected, while the materials having less porosity are understood as special components that are suitable for structural applications.^{3,4}

The majority of physical properties of a sintered material depend on porosity. However, this is not the only parameter to be taken into account. There are previous studies that indicate the influence of the particle size, its geometry, and particle size distribution on the component produced via powder metallurgy (PM).^{5–7} Furthermore, the usage of appropriated bounding elements that induce a liquid phase formation makes the microstructure morphology and the porous amount easier to be controlled, which implies an effective reducer for the interconnected porosity for such materials.

Usually, the properties of sintered materials like density, dimensional variation, porosity, and permeability together with mechanical properties like hardness, strength tensile, and elastic module are evaluated using standard procedures.^{8,9} On the other hand, the determination of thermal properties of matter demand the use of indirect methods that can introduce inaccuracy in the experimental results.

In this work, the photothermal method used is called

716

Downloaded 23 Sep 2004 to 144.213.253.14. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://rsi.aip.org/rsi/copyright.jsp

open photoacoustic cell $(OPC)^{10}$ and the non-Adiabatic thermal relaxation calorimetric $(NATRC)^{11,12}$ to retrieve the thermal conductivity of a set of slabs of sintered SS, prepared under different uniaxial pressures and sintered in vacuum at 1150 °C.

II. PHOTOTHERMAL METHOD

The OPC and NARTC methods are based upon sample illumination, generally from a laser beam. According to the photoacoustic theory for solids it can be shown that, for an optically opaque (absorption optical coefficient greater than sample's thickness) and thermally thick material (heat diffusion coefficient greater than sample's thickness), the OPC signal varies exponentially with modulation frequency of light. In the OPC the dependence of a photoacoustic signal is used against modulation frequency in order to derive the thermal diffusivity from the equation $S(f) \sim (1/f) \exp(1/f)$ $(-b_{\sqrt{f}})$. Thermal diffusivity α is derived using the fitting of $b = l_{s^{\sqrt{2}}}(\pi/\alpha)$, being l_s the sample thickness. On the other hand, the NATRC is a transient method that monitors the time evolution for raising the temperature of a substrate that supports the slab. Specific heat is calculated from $\Delta T(t)$ $=\Delta T_{\text{max}} \exp(-t/\tau)$ by fitting τ and ΔT_{max} . Specific heat of the sample is related to these parameters from au= $(C.\Delta T_{\text{max}})/P$, being $c_p = (C - C_{\text{substrate}})/m$, where C is the system heat capacity and P is the light power.

The advantage of these methods is that they are nondestructive allowing the same sample to be inspected by other techniques.

III. EXPERIMENT

The influence of the porosity in the slabs was studied by measuring the thermal diffusivity and afterwards calculating the thermal conductivity. A set of samples was prepared using commercial powder of SS AISI 316L with particles size less than 37μ m, which was compacted in pressures of 300, 400, 500, 600, and 700 MPa in a uniaxial press. Samples of

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: acbento@uem.br

^{© 2003} American Institute of Physics





^b Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química, Av. Colombo,5790, CEP 87020-900 Maringá PR, Brazil

Received 7th November 2001, Accepted 7th December 2001 First published as an Advance Article on the web 21st January 2002

In this work photoacoustic spectroscopy is applied to the investigation of poly(ethylene terephthalate) (PET) films dyed with Blue Samaron HGS or Dianix FB-E Red dyes. The results showed that the best dyeing conditions were to treat the films for 15 min at 85 °C with *N*,*N*-dimethylacrylamide as a modifier, followed by a dyeing time of 30 min at 85 °C. These conditions were shown to be suitable for both dyes. It was observed that the technique was able to show the best variables for the dyeing processes.

I Introduction

It is recognized that, owing to their low cost and versatility in industrial applications, polymeric materials have become an important object for research and development.1 Poly(ethylene terephthalate) (PET) is greatly used in the polymer proce industry because of its excellent mechanical, electrical and optical properties, and its good stability, transparency and flexibility. The most visible application of PET is in the textile industries. PET is the most popular polymer for producing polyester fibers and it is very important for use in clothing when mixed with cotton. One of the advantages of this mixing procedure is that the material obtained has a reduced transparency to UV light, therefore improving the wearer's protection against solar radiation.² A large percentage of the synthetic textile fibers used are PET as it can be used either alone or be mixed with cellulose to obtain a wider range of materials, e.g., curtains, caps, packaging. The articles produced, however, require the introduction of dyes to improve both their quality and their visual appeal. In order to achieve the required appearance, the PET fibers need to be chemically treated and the choice of dye is very important.3

PET as a synthetic fiber has a compact and crystalline structure, which makes the incorporation of dyes into it a difficult task. According to Stinson and Obendorf,4 PET absorbs only 0.4% water and does not swell. Due to this, the process of dyeing requires either high temperature or high pressure conditions. It is known that these conventional procedures demand a high energy consumption. Several processes have been proposed in order to improve the dyeing efficiency and also to reduce the cost. Saligran and coworkers5 have shown that the use of ultrasound in the dyeing bath was advantageous at low temperatures when compared with the conventional high temperature procedure. Another alternative method to improve the fibers absorption of dyes is the use of penetrating agents that operate as carriers.⁶ Products like N,Ndimethylacrylamide can provoke the intumescence of the fiber. The carrier effect of this organic solvent is, however, limited by the possibility of dissolution of dye itself. Bendak and Marsafi7 showed that the treatment of fiber with organic solvent decreases the crystallinity of the surface, allowing a better incorporation of the dye. Since the sample preparation depends on the time and the temperature of the material treatment,

310 Analyst, 2002, 127, 310-314

monitoring of the processes is necessary in order to improve the quality of the material obtained.

Photoacoustic spectroscopy (PAS) is a non-destructive technique,^{8–10} based on photothermal phenomena, that allows spectroscopic studies, thermophysical parameter assessment and depth profile analysis of materials. For some good reviews of this subject we refer readers to refs. 11–13.

The aim of this work is to apply PAS to monitor the dyeing processes of PET films. The samples were pre-treated using N_i -dimethylacrylamide as modifier and dyed with Blue Samaron HGS or Dianix FB-E Red. By using PAS the electronic spectra of the dyes were obtained and the optical absorption bands were monitored as a function of the preparation parameters, such as the time and temperature used for sample treatment.

II Experimental

Materials and method of preparation

The dyes used in this work were commercial Samaron HGS (Disperse Blue 79) ($C_{25}H_{25}BrN_6O_9$) and Dianix FB-E (Disperse Red 60) ($C_{20}H_{13}NO_4$). The solvent modifier was *N*,*N*-dimethylacrylamide (C_5H_9NO) (Aldrich). The PET was a commercial film with 100 µm thickness. The PET films were immersed in *N*,*N*-dimethylacrylamide under agitation and temperature control. We refer to this modified PET as BMPET. After that, BMPET films were immersed in the dye solution and were also submitted to agitation under controlled temperature.

Blue Samaron and Red Dianix dyed films

A fractional factorial design, of two or three levels, was initially planned using three varying conditions: treatment time (2 h or 15 min), dyeing time (6 h, 2 h or 15 min) and dyeing concentration (2wt%). In the first experiment, the treatment and dyeing temperatures were fixed at 85 °C. Table 1 shows the eleven prepared samples representing the factorial planning design (FPD). After the analysis of these samples, the results led us up to a new set of samples, prepared after the elimination of some variables. The temperature is the first

DOI: 10.1039/b110181c

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2002



INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 2248-2254 JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS PII: S0022-3727(01)21762-8

Evaluation of the thermophysical properties of modified and dyed poly(ethylene terephthalate) films

L Olenka¹, E N da Silva¹, W L F Santos², E C Muniz², A F Rubira², L P Cardoso³, A N Medina¹, L C M Miranda¹, M L Baesso¹ and A C Bento^{1,4}

¹ Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá, PR, Brazil

² Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá, PR, Brazil

³ Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, CP6165, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

Received 8 February 2001, in final form 20 June 2001 Published 17 July 2001 Online at stacks.iop.org/JPhysD/34/2248

Abstract

In this work we report thermal diffusivity and specific heat measurements in N,N-dimethylacrylamide modified poly (ethylene terephthalate) (PET) films for incorporating the dye blue Samaron HGS. These thermophysical properties were studied by changing the sample preparation conditions, such as the temperature and time of N,N-dimethylacrylamide treatment, and the time and temperature of dyeing. The results showed that the heat conduction was improved when the PET film was dyed at a temperature below the glass transition ($T < 70 \,^{\circ}$ C). On the other hand the thermal diffusivity decreased for samples dyed at $T > 70 \,^{\circ}$ C. This behaviour can be attributed to microstructure changes in the polymer chains, as shown by the change in the amorphous/crystalline ratio, observed in the x-ray diffraction data.

1. Introduction

In recent years there has been a great deal of interest in developing new processes of dyeing polymers, copolymers and fibres for textile applications. In doing so, it is expected that the physical properties of these materials will be considerably changed as a result of new processing conditions (changes in thermal annealing, drawing, surface modifications, etc) [1]. Among the largely industrially used polymers, poly (ethylene terephthalate) (PET) plays a prominent role due to its impressive physical properties [2]. PET presents good mechanical, dielectrical and optical properties. Furthermore, it can be used to produce woven fibres, which need to be dyed to produce a better appearance [3-5].

Among the dyeing processes, disperse dye is the most widely used because it is not soluble in water and allows stable dispersions. The drawback of this method is the fibre crystallization and the absence of long-range electrostatic forces [6, 7].

⁴ Author to whom correspondence should be addressed.

The effects of modifying agents and dyeing conditions on the polymers have been reported by several authors [4, 8-10]. In a recent paper we showed that when the aqueous dyebath processes are used N,N-dimethylacrylamide treated PET incorporates more disperse dyes than the untreated one. These samples presented good thermal stability with a decomposition level of less than 10%. In addition we observed that the dyeing processes of the treated PET films did not affect the positions of the dye optical absorption bands and also the sample glass transition (T_g) . A factorial analysis with PET films monitored by photoacoustic spectroscopy showed that the amount of the incorporated dye strongly depends on time, temperature and dye concentration of the PET treatment [11]. In order to achieve an industrially acceptable rate and speed of dyeing, the treatment of the polymers often requires the use of extreme conditions such as high temperature and high pressure [12, 13].

We used photothermal techniques (PT) [14-16] to determine the thermal diffusivity and specific heat of treated and dyed PET, as a function of its preparation variables. The PT technique used was the so-called open photoacoustic

0022-3727/01/152248+07\$30.00 © 2001 IOP Publishing Ltd Printed in the UK



ANALYTICAL SCIENCES APRIL 2001, VOL.17 Special Issue 2001 © The Japan Society for Analytical Chemistry

Crystallinity changes evidence in modified and dyed Poly(ethylene terephthalate) films monitored by photothermal method.

L. Olenka^a, É. N. da Silva^a, W. L. F. dos Santos^b, A. F. Rubira^b, E. C. Muniz^b, A. N. Medina^a L. P. Cardoso^c, M. L. Baesso^a, L. C. M. Miranda^a, A. C. Bento^{a^a}

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física^a and Departamento de Química^b Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá, PR – Brazil

Universidade Estadual de Campinas^e, IFGW-UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP – Brazil.

The thermal properties of some modified poly (ethylene terephthalate)-PET films were measured for a set of samples by changing preparation conditions such as temperature and time of surface modification (first step), and also time and temperature of dyeing (second step). Samples were modified with N,N-dimethylacrylamide for incorporating the dye Blue Samaron HGS. From the results of thermal diffusivity and specific heat we were able to point that the PET film improved their heat conduction after dyed at temperature below 70 $^{\rm 0C}$ (glass transition) for a time of dyeing of 30 min. While for the set dyed above $T_{\rm g}$ the thermal diffusivity decreases drastically for a 6 hour swelling time. This behavior indicates microstructural variation followed by cristallinity changes in the polyester chains, sensed by the thermal diffusivity. This crystallinity changes evidence was confirmed from x-ray analysis.

Keywords: photothermal method, poly(ethylene terephtalate), thermal diffusivity, cristallinity changes.

(Received on June 29, 2000, accepted on October 18, 2000)

In recent years there has been a great deal of interest in developing new process of dyeing polymer, copolymer and fibres for textile applications. In doing so, one expects the physical properties of these materials to be considerably modified as a result of new processing conditions (changes in thermal annealing, drawing, surface modifications, etc).

Among the largely industrially used polymer, poly (ethylene terephthalate), PET, play a prominent role due to its impressive physical properties. PET presents good mechanical, dielectrics and optical properties. Furthermore, PET can be used to produce woven fibers, which need to be dyed for having a better appearance [1-3].

The aim of this work is to evaluate the thermophysical properties of modified and dyed PET films by means of photothermal technique (PT) and to correlate the results for their thermal properties with the sample preparation, namely, treatment temperature (TR), time of dyeing (DT) and dyebath temperature (DY).

Materials and Methods

The PET films were swollen in aqueous dyeing solution and the effect of dyeing is monitored by the thermal property changes. The PT technique used here is the so-called Open Photoacoustic Cell (OPC) [4,5] supported by auxiliary measurements of X-Ray diffraction. The periodic heating of our sample was accomplished by using a 10 mW He-Ne laser (Uniphase, model 1135P) operating at λ =632.8 nm, modulated by a mechanical chopper (SRS, model 540) focused onto the PET sample attached on top of the electret microphone. The microphone voltage output, as a function of modulation frequency, was measured using a lock-in amplifier (EG&G, model 5110) and it was corrected to take into account the frequency dependence of microphone and cell. Solving the heat diffusion equation for the OPC geometry and using the optically opaque and thermally thick condition it may be shown that OPC signal is proportional to $\sim (1/f)^* \exp(-b\sqrt{f})$, in which b=(L. $\sqrt{(\pi \alpha)})$. Here f is the chopping frequency, L is the thickness and α the thermal diffusivity. PET opacity was assured by means of a black Al layer 10µm thick.

The dyeing process of the commercial 100µm thick PET films involved a two steps process, namely, the surface modification step and the dyeing bath process in itself. The surface modification was carried out by treating the PET films, as received, with a surface modifier N,N dimethylacrylamide 90 % (Aldrich) at two distinct temperatures. The immersion time in this dimethylacrylamide solution was kept fixed at 15 minutes. The treatment temperatures were 60 °C (below T_g) and 85 °C (above T_g). After this step, the PET films were immersed in a 2% molar blue dye (Samaron HGS) solution at the same temperatures and immersion times as the one used at the surface modification step [6].

Results and Discussion

Figure 1 shows a typical frequency dependence of the signal of OPC cell. Virgin PET thermal diffusivity obtained was α =1.02 x 10⁻³ cm²/s, which agrees with values usually found for undrawn PET. For virgin commercial PET one may found values in the range 6 - 10 x 10⁻³ cm²/s depending on preparing conditions, thickness, draw rate, etc [7].

The OPC results for thermal properties are in Table 1, which also contains the measured heat capacity, c_p , obtained from photothermal relaxation method based on ref. [8] and mass density, ρ , obtained using a calibrated picnometer. Using the photothermically determined values of α together with the

^{*}Corresponding author. acbento@uem.br



V. M. Lima, W. R. Weimand, É. N. da Silva, A. C. Bento, A. N. Medina e M. L. Baesso. CORRELAÇÃO DA DIFUSIVIDADE E DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA COM A POROSIDADE E A PERMEABILIDADE DE MATERIAIS POROSOS PRODUZIDOS VIA P/M. Anais do Congresso em Ciências dos Materiais-SULMAT 2000, 12-16/09/2000, Joinvile-SC, vol.01, 419-427, 2000.

CORRELAÇÃO DA DIFUSIVIDADE E DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA COM A POROSIDADE E A PERMEABILIDADE DE MATERIAIS POROSOS PRODUZIDOS VIA P/M

W. M. Lima, W. R. Weinand, É. N. da Silva, A. C. Bento, A. N. Medina e M. L. Baesso

Depto. de Física, Centro de Ciências Exatas

Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá/Pr. Brasil, 87020-900. Av. Colombo 5790, Fones (0XX44)261-4330; (0xx44)261- 4295, Fax (0XX44)261-4415 Walter@dfi.uem.br, wilson@dfi.uem.br, acbento@dfi.uem.br, medina@dfi.uem.br, mlbaesso@dfi.uem.br

Resumo- A técnica fototérmica de célula aberta e o método de calorimetria por relaxação térmica têm sido utilizados para medir a difusividade e a condutividade térmica em materiais com porosidade e a permeabilidade diferentes. Os resultados obtidos da difusividade e da condutância térmica indicam uma forte correlação com a área superficial de contato entre as partículas que constituem o material poroso, visto que, esta se relaciona com a pressão de compactação utilizada e a fase líquida que esses materiais devem apresentar, devido a presença de uma certa quantidade de cobre que foi adicionada aos materiais produzidos para diminuir a porosidade interligada que normalmente estes materiais apresentam. Além disso, o estudo das propriedades fisicas (densidade, porosidade e permeabilidade) e da microestrutura obtida por microscopia óptica, mostram que quanto maior é a interação entre as partículas de pó que constituem o material, melhor será a correlação entre as propriedades.

Palavras - chave: Sinterização, Porosidade, Permeabilidade, Difusividade e Condutividade térmica

Abstract- The photothermal technique so called open photoacoustic cell and the calorimetric non-adiabatic time relaxation method have been used for the measurement of the thermal diffusivity and conductivity of materials with different porosity and permeability. The results obtained for thermal diffusivity and conductivity show a good correlation with the surface area of contact between the particles that constitute the porous material, since these parameters are related with the compacting pressure used and the liquid phase that these materials must present, due the presence of copper added in the material, in order to decrease the interconnected porosity. In addition, the physical properties studied (density, porosity and permeability) and the microstructure of the material show that the great is the interaction between the powder particles that constitute the material, the better will be the correlation between the properties studied.

Keywords: Sintering, Porosity, Permeability, Thermal diffusivity and conductivity

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis produzidos via metalurgia do pó (P/M) apresentam propriedades inferiores que aqueles obtidos pelas técnicas convencionais. A principal razão é a presença de porosidade intrínseca que o material sinterizado possui [1], [2]. Este fator aliado ao conhecimento do tamanho e da distribuição granulométrica dos pós utilizados, bem como, a