



***UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ***

***PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA***

---

**João Mura**

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA PIEZO-PIROELÉTRICA  
PARA CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA DE  
POLÍMEROS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

---

Maringá  
Fevereiro - 2000.

**JOÃO MURA**

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA PIEZO-  
PIROELÉTRICA PARA  
CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA  
DE POLÍMEROS EM FUNÇÃO DA  
TEMPERATURA**

**ORIENTADOR**

*Prof. Dr. Luiz Carlos Moura Miranda*

**Tese apresentada ao  
Departamento de Física da  
Universidade Estadual de Maringá  
para obtenção do título de Mestre em Física**

**Maringá  
Fevereiro - 2000**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos os que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, pela amizade, estímulo e imprescindível ajuda, e em especial:

ao Prof<sup>o</sup> Dr. Luiz Carlos Moura Miranda, pela orientação, estímulo, dedicação, amizade e paciência, ingredientes sem os quais este trabalho não seria possível;

aos Prof<sup>s</sup><sup>o</sup> Drs. Mauro Luciano Baesso, Antonio Carlos Bento e José Roberto Dias Pereira, pelas discussões, sugestões, auxílios e críticas fundamentais;

ao Prof<sup>o</sup> Dr. Osvaldo Joaquim dos Santos pela metalização das amostras;

aos Prof<sup>s</sup><sup>o</sup> Drs. Luiz Roberto Evangelista e Renio dos Santos Mendes pela dedicação e compreensão ao longo das disciplinas teóricas;

ao Prof<sup>o</sup> Dr. Adley Forti Rubira, do DEQ, e aos mestrandos Mário F. Porto e Marcos H. Kunita, do Mestrado de Química pela ajuda bibliográfica e análises termogravimétricas;

ao Prof<sup>o</sup> Ms. Arlindo Antonio Savi, pelo trabalho computacional e realização das obras de arte desta dissertação;

aos companheiros de turma, Hercília, Tânia, Tamara, Laudilene, Paulo Pedreira, Adriana, Alex, Aprígio, Davi e Terezinha pela ajuda, convivência e amizade;

aos Prof<sup>s</sup><sup>o</sup> Wilson R. Weinand, Paulo T. Udo, Renato C. Nery, e Nilson B. Lopes, pela ajuda, incentivo e constante apoio;

## **AGRADECIMENTOS/**

ao doutorando Juracy A. Sampaio, do IFSC-SP, pelos difratogramas de Raio-X;

aos técnicos Jurandir, Marega, Dirlei, Serginho, Marquinhos, Márcio e Maria, pela ajuda na parte mecânica e eletrônica deste trabalho;

aos funcionários do DFI, Akiko, Mendes, Vânia e Josiane pela ajuda pertinente;

à Célia, Thaysa e João Henrique pelo amor, paciência e compreensão;

aos demais Professores do DFI, pelo incentivo, ajuda e amizade;

Ao CNPq e CAPES, pelo apoio material e financeiro.

# ÍNDICE

**APRESENTAÇÃO** ..... **1**

**CAPÍTULO I** ..... *Erro! Indicador não definido.*

**TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS** ..... *Erro! Indicador não definido.*

I-1 INTRODUÇÃO HISTÓRICA ..... **Erro! Indicador não definido.**

I-2 - O EFEITO FOTOTÉRMICO ..... **Erro! Indicador não definido.**

I-3 - TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE CONTATO - FUNDAMENTOS \_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

I-3-1 - GERAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO - MODELO PADRÃO DA TÉCNICA

FOTOACÚSTICA (PA) ..... **Erro! Indicador não definido.**

I - 3 - 2 DETECÇÃO PIEZOELÉTRICA ..... **Erro! Indicador não definido.**

I - 3 - 3 - DETECÇÃO FOTOPIROELÉTRICA ..... **Erro! Indicador não definido.**

I-4 TÉCNICAS DE DETECÇÃO REMOTAS ..... **Erro! Indicador não definido.**

1-4-1 DEFLEXÃO DO FEIXE FOTOTÉRMICO (PBD) - EFEITO MIRAGEM ..... **Erro! Indicador não definido.**

I - 4-2 RADIOMETRIA FOTOTÉRMICA - PTR ..... **Erro! Indicador não definido.**

1- 4- 3 LENTE TÉRMICA - TL ..... **Erro! Indicador não definido.**

**CAPÍTULO II** ..... *Erro! Indicador não definido.*

**DETECÇÃO FOTOTÉRMICA PIEZO-PIROELÉTRICA (PPED)** *Erro! Indicador não definido.*

II - 1 INTRODUÇÃO ..... **Erro! Indicador não definido.**

II - 2 – ARRANJOS EXPERIMENTAIS ..... **Erro! Indicador não definido.**

II-3 - APLICAÇÕES AO ESTUDO DO PET ..... **Erro! Indicador não definido.**

**CAPÍTULO III** ..... *Erro! Indicador não definido.*

**SINAL FOTOTÉRMICO** ..... *Erro! Indicador não definido.*

III – 1 MODELO DO SINAL FOTOTÉRMICO ..... **Erro! Indicador não definido.**

III - 2 SIMULAÇÃO DO MODELO COMBINADO ..... **Erro! Indicador não definido.**

**CAPÍTULO IV** ..... *Erro! Indicador não definido.*

**RESULTADOS EXPERIMENTAIS** ..... *Erro! Indicador não definido.*

IV – 1 - MEDIDAS NA AMOSTRA TIPO A ..... **Erro! Indicador não definido.**

IV – 1 – 1 - MEDIDAS DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA \_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

VI – 1 – 2 - MEDIDAS DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA \_ **Erro! Indicador não definido.**

IV – 1 – 3 - MEDIDAS DIELÉTRICAS ..... **Erro! Indicador não definido.**

IV – 1 – 4 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X ..... **Erro! Indicador não definido.**

IV – 2 - MEDIDAS EM AMOSTRAS TIPO B \_\_\_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

IV – 2 – 1 - MEDIDAS FOTOTÉRMICAS – DIFUSIVIDADE TÉRMICA \_ **Erro! Indicador não definido.**

IV – 2 – 2 - MEDIDAS FOTOTÉRMICAS – EXPANSÃO TÉRMICA \_ **Erro! Indicador não definido.**

IV – 2 – 3 - CONSTANTE DIELETRICA \_\_\_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

IV – 2 – 4 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X \_\_\_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

**ANEXO - A** \_\_\_\_\_ *Erro! Indicador não definido.*

**EQUAÇÕES BÁSICAS PARA A TRANFERÊNCIA DE CALOR** \_ **Erro! Indicador não definido.**

**EQUAÇÃO DIFERENCIAL DA CONDUÇÃO DO CALOR** \_\_\_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

**PRODUÇÃO E PROPAGAÇÃO DE CALOR EM UM MEIO MATERIAL** \_\_\_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

**ANEXO-B** \_\_\_\_\_ *Erro! Indicador não definido.*

**PIEZOELETRICIDADE** \_\_\_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

INTRODUÇÃO HISTÓRICA \_\_\_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

PRINCÍPIOS ELEMENTARES DA PIEZOELETRICIDADE\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

SINAL FOTOTÉRMICO DO PZT \_\_\_\_\_ **Erro! Indicador não definido.**

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** \_\_\_\_\_ *Erro! Indicador não definido.*

## ABSTRACT

In this work the piezo-and pyroelectric detections are used for the photothermal characterization of the thermomechanical properties of polymers as a function of temperature. The potentialities of the proposed technique are explored using poly (ethylene terephthalate) as test sample. The influence of the sample thermal aging on the polymer physical properties are also discussed. The sensitiveness of the proposed photothermal technique is tested by comparing their results with complementary dielectric response measurements and X-ray diffraction.

## RESUMO

Neste trabalho, a técnica de detecção fototérmica piezo-piroelétrica é utilizada visando a caracterização fototérmica das propriedades termomecânicas de polímeros em função da temperatura. As potencialidades da técnica proposta são exploradas usando o Poli(Etileno-Tereftalato) como amostra-teste. A influência das ciclagens térmicas na alteração das propriedades físicas do polímero, bem como seu envelhecimento, também são analisadas ao longo deste. O grau de sensibilidade da técnica fototérmica em questão é testado comparando-se os resultados por ela fornecidos, com outros obtidos usando-se técnicas complementares de medidas dielétricas e difração de Raios-X.

## APRESENTAÇÃO

No presente trabalho fizemos uso de uma nova metodologia para determinar parâmetros térmicos de polímeros em função da temperatura. A técnica, denominada de “TÉCNICA DE DETECÇÃO FOTOTÉRMICA PIEZO-PIROELÉTRICA – PPED”, consiste na detecção do sinal fototérmico oriundo das contribuições piezoelétrica e piroelétrica de uma amostra, utilizando-se um transdutor cerâmico PZT como elemento sensor.

Além de verificar quão sensível é esta técnica alternativa para a obtenção das grandezas desejadas, também foi possível verificar o processo de envelhecimento da amostra ao ser submetida a ciclagens térmicas, quando a temperatura ultrapassava sua temperatura de transição vítrea cristalina. Além disso, através de experimentos complementares envolvendo a determinação da constante dielétrica e difração de Raios-X, pode-se constatar a diminuição da fração cristalina da amostra, corroborando o entendimento de que as ciclagens térmicas atuam no sentido de envelhecer a amostra.

A presente dissertação contém quatro Capítulos distribuídos de tal forma a obedecer critérios pedagógicos e científicos, onde cada Capítulo não se constitui num ente estanque, fechado em si mesmo, mas sim, fluem entrelaçadamente, de tal forma que o final de um representa o início do outro. Os Anexos e a Referência Bibliográfica complementam o projeto dissertativo.

No Capítulo I, procuramos descrever várias das muitas técnicas de detecção fototérmicas existentes, que para melhor compreensão, foram divididas em técnicas de contato e técnicas remotas. Para cada uma das técnicas descritas, mereceu especial atenção o arranjo experimental específico, bem como a formulação matemática que permite obter os parâmetros desejados.

No Capítulo II, além de esmiuçar as montagens experimentais que fizemos uso para obter os valores dos parâmetros procurados, também, de uma maneira sucinta, descrevemos a metodologia de trabalho utilizada e as características da amostra que seria pesquisada.

No Capítulo III, desenvolvemos o modelo para o sinal fototérmico, combinando as contribuições individuais dos sinais piro e piezoelétrico, num modelo que denominamos de “modelo combinado”, onde, através das distribuições de temperatura média na amostra e na cerâmica, pode-se obter a amplitude do sinal fototérmico resultante, e através da mesma, as grandezas e parâmetros procurados.

No Capítulo IV, fizemos uso dos arranjos experimentais descritos no Capítulo II, com a finalidade de obtermos os valores da difusividade térmica e da constante dielétrica da amostra, em função da temperatura, bem como verificar sua expansão térmica e envelhecimento quando submetida a ciclagens térmicas. Paralelamente, através de difratogramas de Raios-X, também foi possível constatar que as ciclagens térmicas atuam no sentido de reduzir a fração cristalina da amostra, amorfizando-a, isto é, envelhecendo-a no tempo.

O Anexo A foi dedicado a descrever as formas de transferência de calor em meios materiais e a aplicação da equação de difusão térmica do calor em um arranjo específico, visando obter sua distribuição de temperatura média. No Anexo B, de maneira reduzida, foi inserida uma historiografia a respeito da piezo-piroeletricidade e dos materiais cerâmicos mais utilizados atualmente como transdutores PZT, para fins científicos e industriais.

Nas Referências Bibliográficas, está disposta uma pequena parte dos autores e trabalhos que contribuíram para o

desenvolvimento da ciência fototérmica, e que foram objeto de leituras e pesquisas para a realização da presente dissertação.

## CAPÍTULO I

**TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS*****I-1 INTRODUÇÃO HISTÓRICA***

O grande interesse que a Ciência Fototérmica desperta neste final de século teve suas origens na penúltima década do século passado, quando, em 1880, Alexander Graham Bell, trabalhando em seu “fotofone”, descobriu o efeito fotoacústico [1]. Ao reportar sua acidental descoberta à Associação Americana para o Desenvolvimento da Ciência, Bell demonstrou que “o efeito fotoacústico em sólidos dependia da absorção de luz e que a intensidade do sinal fotoacústico era dependente de quão fortemente a luz era absorvida pelo material na célula”.

Bell trabalhou com amostras sólidas, inclusive porosas, líquidas e gasosas, constatando o fenômeno em todas elas, mas com intensidades distintas em termos de sinal audível para uma mesma intensidade de luz incidente. Outros cientistas da época também pesquisaram o fenômeno e a explicação dada por Bell estava em consonância com o entendimento de Lord Rayleigh [2], segundo o qual, “a fonte primeira do sinal fotoacústico, em discos finos e flexíveis, era a vibração mecânica do disco como consequência do aquecimento desigual do mesmo, quando iluminado periodicamente”.

No mesmo ano, outros pesquisadores [3,4], apresentaram uma outra explicação para o efeito em sólidos e líquidos, afirmando que “o sinal fotoacústico era causado pelo movimento vibratório do gás contido no tubo do fotofone devido ao aquecimento periódico da amostra, principalmente da coluna de ar que estava diretamente em

contato com a superfície aquecida”. Esta interpretação se aproxima muito da atualmente aceita.

Nos experimentos de Bell, o sistema de detecção era seu próprio ouvido, fato esse que tornava difícil a obtenção de dados quantitativos, o que contribuiu em muito para que os experimentos envolvendo o efeito fotoacústico perdessem o interesse científico, passando, por várias décadas, a ser uma mera curiosidade. Quase meio século depois, com o advento do microfone, o efeito voltou a despertar interesse novamente, principalmente no estudo de gases [5].

Mas o grande salto na história da Ciência Fototérmica só veio a ocorrer na década de 70, quando, por sugestão de Parker [6], Rosencwaig e Gersho [7,8], propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas, desenvolveram toda a teoria para a descrição do fenômeno e realizaram experimentos nos quais demonstraram que o fluxo periódico de calor entre a superfície aquecida da amostra e o gás contido na célula fotoacústica era o mecanismo básico responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico.

A partir desse modelo, com o uso de fontes de luz laser e um instrumental específico, o efeito passou a ser estudado de forma sistemática, em todo tipo de amostra, como um método espectroscópico (PAS - photoacoustic spectroscopy) e microscópico (PAM - photoacoustic microscopy) para se obter informações sobre propriedades ópticas e térmicas de materiais. Atualmente, a Ciência Fototérmica engloba um extenso conjunto de técnicas e modelos que procuram explicar a interação da radiação eletromagnética com a matéria, numa grande faixa de comprimentos de onda, quando a mesma é convertida em calor no material (efeito fototérmico), por vários processos de decaimento eletrônico e vibracional.

## I-2 - O EFEITO FOTOTÉRMICO

Nem toda radiação eletromagnética que incide sobre a amostra é absorvida. Da parte que é absorvida, uma fração interage de imediato com as moléculas da superfície do material e o restante, à medida que penetra na amostra, vai interagindo com camadas moleculares cada vez mais profundas, provocando uma diminuição na intensidade luminosa. Essa atenuação do feixe obedece a uma lei exponencial (Lei de Beer), e a distância de penetração do feixe na amostra até que sua intensidade inicial se reduza a  $1/e$ , caracteriza a “absorção óptica do material”. O parâmetro que mede essa absorção é denominado de comprimento de absorção óptica “ $\ell_\beta$ ”, especificando o caráter óptico da amostra. Em materiais opacos, esse comprimento de absorção é bem menor que a espessura da amostra, conforme se indica na Figura I-1.

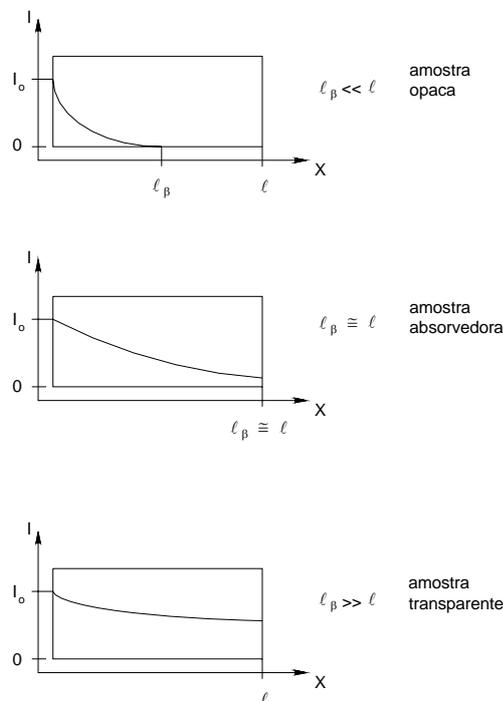


Figura I-1 – Comprimento de absorção óptica. A absorção de luz pela amostra é determinada pela distância “ $\ell_\beta$ ” que a radiação luminosa penetra na amostra.

A parte que sofre absorção, a despeito dos vários processos possíveis de decaimento, em última instância, gerará calor na região de incidência, calor esse que se difundirá pela amostra como um todo, elevando sensivelmente sua temperatura (difusão térmica). A radiação que não foi absorvida pela amostra retornará ao meio ambiente circunvizinho, sendo que, a fração refletida na forma especular pode ser utilizada para a normalização do sinal obtido na amostra, como é o caso do experimento que integra o corpo principal do presente trabalho.

Microscopicamente, a luz que foi absorvida, num primeiro instante, excita estados eletrônicos moleculares (luz visível ou ultravioleta), ou estados vibracionais e rotacionais (luz infravermelha). Os elétrons assim excitados são promovidos para níveis de energia mais elevados, e desta forma, a molécula fica excitada. Os estados excitados de uma molécula ou de um átomo são estados de exceção que não perduram muito tempo, sendo que para tempos menores do que  $10^{-8}$  segundos, os elétrons retornam aos seus estados fundamentais, ocorrendo assim a desexcitação da molécula ou átomo como um todo, liberando a energia absorvida, conforme pode ser visto na Figura I-2.

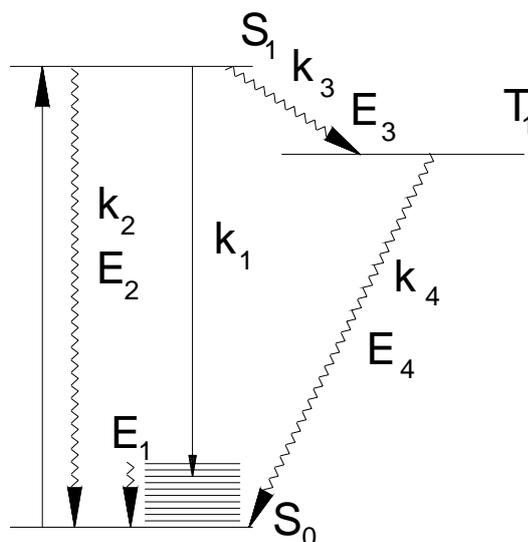


Figura I-2 - Esquema de relaxação para a excitação eletrônica de uma molécula orgânica (Hunter et al.-1974).

No processo de desexcitação molecular, vários canais fotofísicos estão envolvidos [9] de tal forma que o decaimento pode envolver processos térmicos e não-térmicos.

O processo de decaimento comum e de maior contribuição para a elevação da temperatura na amostra, é o decaimento térmico, onde uma grande parcela da energia absorvida é transferida diretamente aos estados vibracionais das moléculas, que provocam um aumento imediato de temperatura na amostra.

Os processos de decaimento não-térmicos (fluorescência, fosforescência, fotoquímico, fotovoltaico, etc), ao se findarem, podem contribuir subsidiariamente para a geração de calor, de tal forma que o calor resultante na amostra será o somatório de todas as contribuições térmicas e não-térmicas, conforme Figura I-3.

Como resultado final do aquecimento fototérmico, haverá uma elevação de temperatura na amostra, flutuação de temperatura esta que pode ser detectada por transdutores específicos, gerando um

signal fototérmico ou um signal fotoacústico, que permitirá a obtenção de informações de propriedades da amostra.

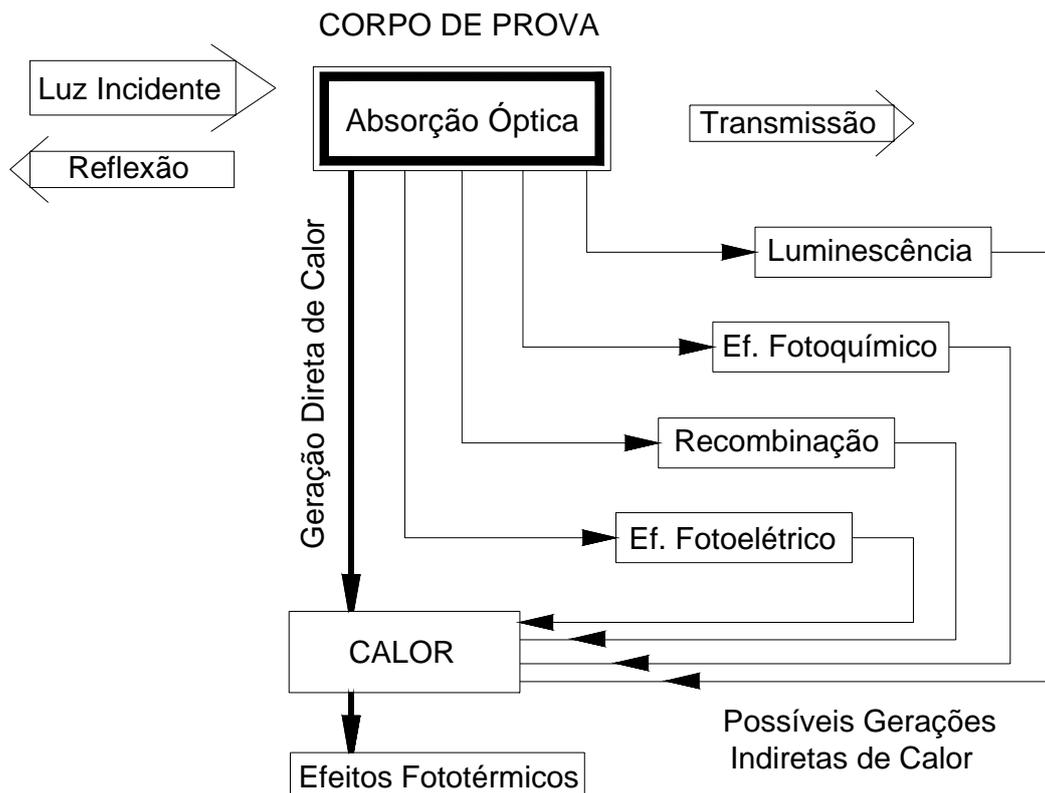


Figura I-3 - Processos de decaimento e geração de calor na amostra.

Como consequência do aquecimento fototérmico modulado, muitos efeitos distintos podem ocorrer na amostra ou em sua vizinhança, conforme nos mostra a Figura I-4, os quais, para serem detectados, necessariamente deve-se levar em consideração os processos de desexcitação moleculares ocorridos. Alguns efeitos fototérmicos que podem ocorrer na amostra são:

a)- aumento da temperatura superficial e volumétrica da amostra devido à absorção e difusão térmicas;

b)- expansão térmica modulada da amostra resultando numa deformação superficial e volumétrica;

c)- mudança da refletividade da amostra como consequência de sua deformação superficial;

d)- emissão modulada de luz infravermelha pela amostra;

e)- geração e propagação de ondas térmicas e termoelásticas na amostra como consequência da difusão e expansão térmicas modulada ;

f)- geração e propagação de ondas termoelásticas no meio circunvizinho à amostra;

g)- surgimento de um gradiente de temperatura que afeta o índice de refração de amostras opticamente transparentes;

h)- surgimento de um gradiente no índice de refração do gás ou de qualquer meio transparente que esteja em contato com a superfície aquecida da amostra;

i)- liberação de gases ou bolhas em amostras líquidas ou em materiais biológicos, devido aos processos de evaporação e difusão de massa.

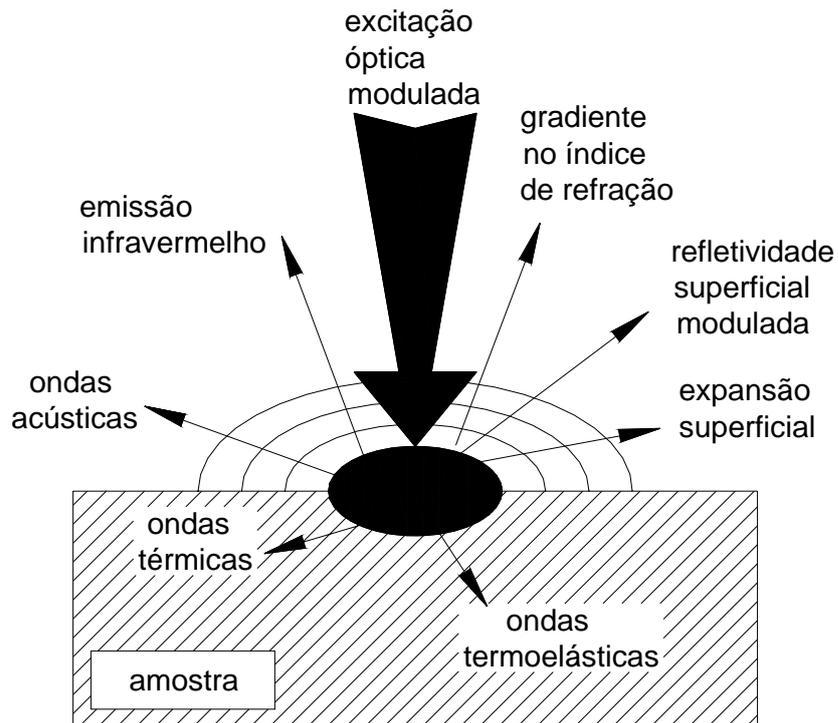


Figura I-4 - Fenômenos fototérmicos causados por iluminação superficial modulada.

Cada um dos efeitos enumerados acima gera uma ou mais técnicas de detecção fototérmica, cada uma com seu instrumental físico e teórico e uma metodologia de pesquisa própria.

Para facilitar a compreensão, vamos dividir as técnicas de detecção em dois grupos distintos, a saber: TÉCNICAS DE CONTATO e TÉCNICAS REMOTAS. Por técnicas de contato entendemos aquelas em que o sistema de detecção está diretamente em contato com a amostra, como são as técnicas fotoacústicas, piezoelétrica e fotopiroelétrica, enquanto que por técnicas remotas entendemos aquelas em que o sistema de detecção não está diretamente em contato com a amostra, como é o caso das técnicas por deflexão de feixe (efeito miragem), lente térmica, radiometria fototérmica IV, deslocamento superficial fototérmico, opto-refletividade modulada, etc. Na seção seguinte faremos um breve relato de algumas das técnicas relacionadas,

começando pelas técnicas de contato, e dentre elas, pela técnica de detecção fotoacústica, por ter sido a primeira a ter um modelo próprio.

### ***I-3 - TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE CONTATO - FUNDAMENTOS***

A absorção de radiação e o subsequente processo não-radiativo de desexcitação-relaxação dá origem a uma fonte de calor na mostra que poderá se distribuir pelo volume ou ficar confinada na superfície do material. Essa fonte de calor origina flutuações de pressão e de temperatura na amostra, flutuações que são detectadas por sensores acústicos ou térmicos, ou conjuntamente. Na maioria dos casos, o calor depositado na amostra é devido à absorção óptica da radiação e esta é a razão para as denominações de fotoacústica ou fototérmica para as técnicas associadas ao fenômeno, apesar de que, a técnica fotoacústica e suas variações são partes integrantes das técnicas fototérmicas.

Fisicamente, o aquecimento da amostra devido ao feixe incidente depende não só da quantidade de calor que é gerado na amostra (isto é, do coeficiente de absorção óptica " $\beta$ " da amostra para um determinado comprimento de onda da radiação incidente), assim como da eficiência de conversão de luz em calor (conversão fototérmica), mas depende também de como esse calor se difunde pelo material (difusão térmica). Então, é intuitivamente sensato esperar que a detecção do sinal fototérmico seja fortemente dependente da interação destes três fatores.

A dependência do sinal fototérmico em relação ao coeficiente de absorção óptica para a radiação incidente permite-nos realizar estudos espectroscópicos, através de técnicas fotoacústicas, ao passo que o fato do sinal também ser proporcional à eficiência de conversão de luz em calor significa que o sinal fotoacústico é complementar aos outros processos fotoinduzidos de conversão de

energia Assim, a técnica de detecção fotoacústica pode também ser utilizada para a obtenção de informações relacionadas aos processos de decaimento não-térmicos.

Por outro lado, o fato do sinal fototérmico depender de como o calor se difunde através do material, permite-nos realizar não só a caracterização térmica de amostras (medidas de difusividade, condutividade e expansão térmicas), mas também nos permite fazer mapeamento do comportamento térmico de amostras. Este último ponto origina-se do fato de que as ondas térmicas, ao se propagarem pela amostra, podem sofrer reflexões e espalhamentos ao encontrar defeitos e impurezas dentro da amostra, afetando o sinal detectado.

Finalmente, a conversão fototérmica depende de como o calor gerado na amostra é trocado com sua vizinhança, o que, também, nos permite investigar os processos dinâmicos que ocorrem na interface da amostra com o meio circunvizinho.

### I-3-1 - GERAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO - MODELO PADRÃO DA TÉCNICA FOTOACÚSTICA (PA)

O modelo padrão que procura descrever quantitativamente o sinal PA (modelo RG), em amostras sólidas, foi inicialmente proposto por Rosencwaig e Gersho [7,8], e é conhecido por “modelo de pistão térmico”. A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é visualizada na Figura I-5, e consiste de uma amostra sólida colocada dentro de uma pequena célula cheia de gás (ar) a uma distância “ $l_g$ ” de uma janela de vedação transparente pela qual incide um feixe de luz modulada. Admite-se que o gás não absorve energia da radiação que emerge da janela e que atinge a amostra. Um microfone capacitivo, inserido numa das paredes laterais da célula, capta as conseqüentes flutuações de pressão no gás.

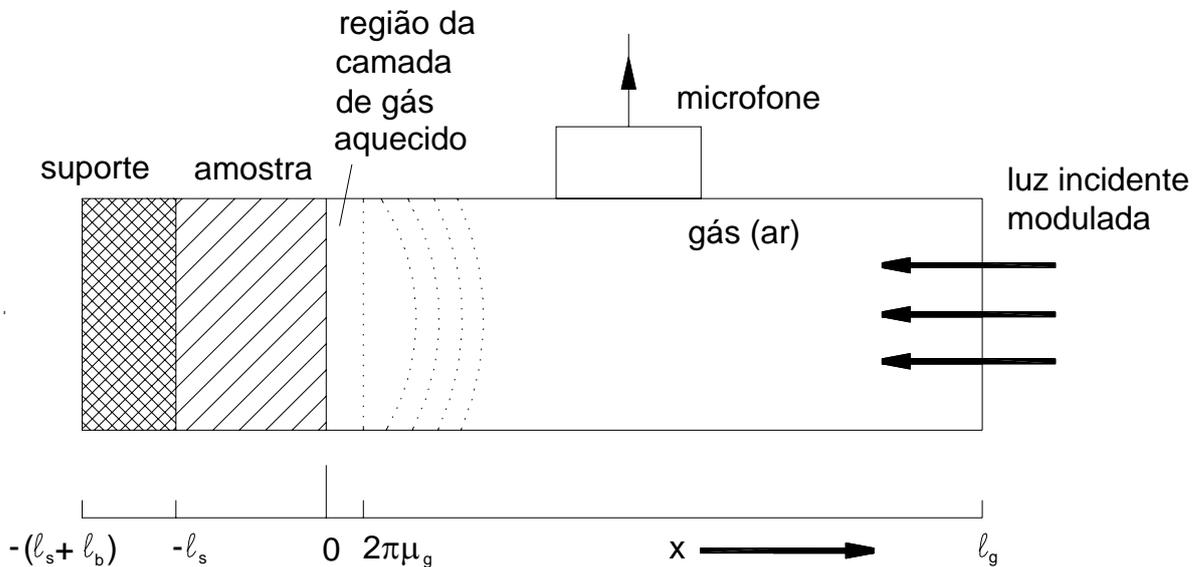


Figura I-5 - Configuração esquemática de uma célula fotoacústica.

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

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

$$I(t) = I_0 e^{j\omega t} \quad \text{I-1}$$

e denominando de “ $\beta$ ” o coeficiente de absorção óptica da amostra para um determinado comprimento de onda da radiação incidente e sendo “ $I_0$ ” o fluxo de luz monocromática incidente, Rosencwaig e Gersho [7,8] resolveram a equação de difusão térmica para os três meios da figura anterior.

O resultado obtido para a distribuição média de temperatura modulada no gás “ $T_g$ ”, é dado pela equação I-2.

$$T_g(x,t) = \theta(x) e^{-\sigma_g x} e^{j\omega t} \quad \text{I-2}$$

onde, a temperatura na interface gás-amostra é dada por:

$$\theta(x)_0 = \frac{\beta I_0}{2\kappa_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1)(b+1)e^{\ell_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-\ell_s \sigma_s} + 2(b-r)e^{-\beta \ell_s}}{(g+1)(b+1)e^{\ell_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-\ell_s \sigma_s}} \quad \text{I-3}$$

para

$$r = (1-j) \frac{\beta}{2a_s} ; \quad b = \frac{\kappa_b \sigma_b}{\kappa_s \sigma_s} ; \quad g = \frac{\kappa_g \sigma_g}{\kappa_s \sigma_s}$$

Para facilitar o entendimento das equações existentes no presente trabalho, definiremos alguns parâmetros comumente utilizados, conforme Tabela I-A

Tabela I-A - Parâmetros fototérmicos usuais. O subscrito i designa: a amostra (s), o suporte da amostra (b) e o gás (g).

PARÂMETRO	DENOMINAÇÃO	UNIDADE (CGS)
$l_s$	espessura da amostra	cm
$l_b$	espessura do suporte	cm
$l_g$	espessura do gás	cm
$\kappa_i$	condutividade térmica do meio i	cal / s. cm. °C
$\rho_i$	densidade de massa do meio i	g / cm <sup>3</sup>
$c_i$	calor específico do meio i	cal. / g. °C
$\alpha_i = \kappa_i / \rho_i c$	difusividade térmica do meio i	cm <sup>2</sup> / s
$a = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$	coeficiente de difusão térmica do meio i	cm <sup>-1</sup>
$\mu_i = a_i^{-1}$	comprimento de difusão térmica do meio i	cm
$\sigma_i = (1+j)\alpha_i$	coeficiente complexo de difusão térmica do meio i	cm <sup>-1</sup>
$\beta$	coeficiente de absorção óptica da amostra	cm <sup>-1</sup>
$l_\beta$	comprimento de absorção óptica da amostra	cm
$e_i = (\kappa \rho c)_i^{1/2}$	efusividade térmica do meio i	Cal s <sup>-1/2</sup> /cm <sup>2</sup> °C

Como se depreende da equação I-2, a flutuação espacial de temperatura no gás é fortemente atenuada, tendendo a zero rapidamente com o aumento da distância “x” (relativa à superfície aquecida da amostra), de tal forma que, a uma distância igual a “ $x=2\pi\mu_g$ ” (um comprimento de onda térmica no gás), a flutuação de temperatura praticamente inexistente, conforme pode ser visto na Figura I-6.

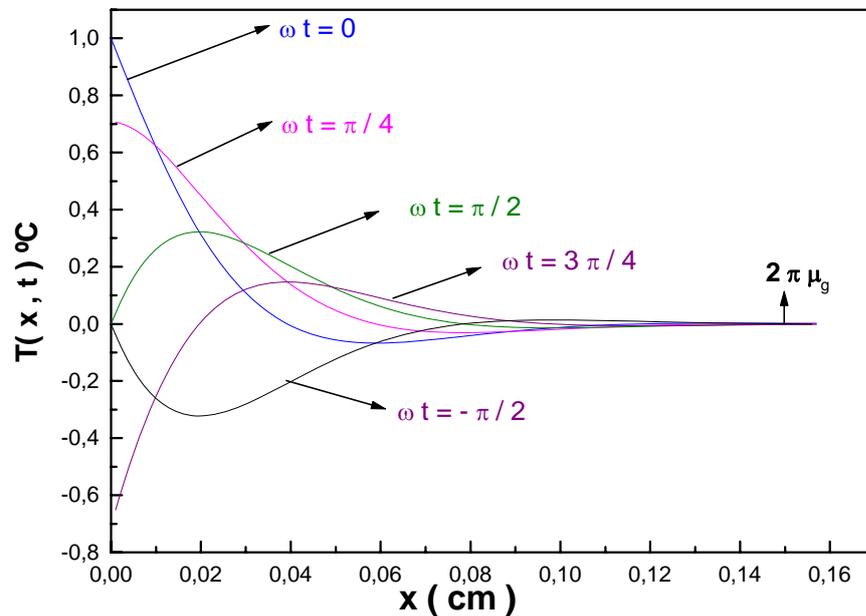


Figura I-6 - Variação espacial da temperatura dependente do tempo na interface amostra-gás.

O modelo RG propõe que somente uma fina camada de gás de espessura  $2\pi\mu_g$  ( $\approx 0,1\text{cm}$ , para  $\omega/2\pi = 100\text{Hz}$ ) adjacente à superfície aquecida da amostra responde às flutuações periódicas de temperatura, agindo, desta forma, como se fosse um pistão acústico sobre o restante do gás na câmara.

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:

$$\delta p = \frac{\gamma P_0 \theta}{\ell_g \sigma_g T_0} e^{j\omega t} \quad \text{I-4}$$

onde,  $P_0$  e  $T_0$ , são, respectivamente, a pressão e a temperatura ambiente, e o parâmetro  $\gamma = c_p/c_v$ , é a razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes.

A equação I-4 é razoavelmente complicada para analisá-la, 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.

Uma amostra opticamente fina (grossa), corresponde ao caso em que  $\beta l_s \ll 1$  ( $\gg 1$ ), ao passo que uma amostra termicamente fina (grossa) corresponde ao caso em que  $l_s a_s \ll 1$  ( $\gg 1$ ). Para uma amostra opticamente transparente ( $l_\beta \gg 1 \gg \mu_s$ ), o modelo RG [8] prevê que a flutuação periódica de pressão no gás “ $\delta p$ ” é sempre proporcional ao coeficiente de absorção óptica da amostra. Nesse caso, é possível realizar estudos espectroscópicos através das medidas do sinal fotoacústico dentro da câmara de gás.

Além do mais, uma análise mais detalhada da equação I-4, mostra que a amplitude do sinal PA também exhibe uma dependência em relação a uma frequência de modulação típica, a partir da qual o sinal fotoacústico decresce com o aumento da frequência de modulação.

Estes dois fatos em conjunto nos indicam uma capacidade ímpar da técnica PAS, que é a possibilidade de se obter o perfil de profundidade da absorção óptica dentro da amostra. Isso significa que começando com uma frequência de modulação alta, o comprimento de difusão térmica da amostra  $\mu_s$  é pequeno, e, portanto, o aquecimento superficial da amostra é basicamente devido à absorção óptica de energia por uma camada de material próxima à superfície. Ao contrário, se a frequência for gradativamente diminuída (aumentando o comprimento de difusão térmica), pode-se obter dados da absorção

óptica de camadas cada vez mais profundas da amostra. Essa capacidade de se analisar em profundidade uma amostra é exclusiva das técnicas fototérmicas e abriu uma gama enorme de aplicações para a espectroscopia fotoacústica.

Na Tabela I-B, há o resumo da dependência do sinal PA relativo aos parâmetros ópticos e térmicos de uma amostra, assim como sua dependência em relação à frequência de modulação, conforme previsão do modelo RG. Pela Tabela em questão, é possível notar que o espectro de amostras totalmente opacas pode ser agora obtido através da técnica PAS.

Tabela I-B - Dependência da amplitude do sinal PA em relação às propriedades ópticas e térmicas, conforme o modelo RG, para algumas situações limites.

Caso	Amplitude do sinal PA
$\beta l_s \ll 1, l_s \ll \mu_s$	$\beta l (\alpha_g \alpha_b)^{1/2} / \kappa_b f$
$\beta l_s \ll 1, l_s \ll \mu_s$	$\beta \alpha_s \alpha_g^{1/2} / \kappa_s f^{3/2}$
$\beta l_s \gg 1, l_s \ll \mu_s, \beta \mu_s \gg 1$	$(\alpha_b \alpha_g)^{1/2} \kappa_b f$
$\beta l_s \gg 1, l_s > \mu_s, \beta \mu_s > 1$	$(\alpha_s \alpha_g)^{1/2} / \kappa_s f$
$\beta l_s \gg 1, l_s \gg \mu_s, \beta \mu_s < 1$	$\beta (\alpha_s \alpha_g)^{1/2} / \kappa_s f^{3/2}$

A teoria do sinal fotoacústico foi extensivamente testada em amostras sólidas e líquidas, orgânicas ou não, biológicas e não-biológicas, numa ampla faixa de frequências de modulação e com intensidades incidentes as mais diversas.

Por exemplo, a dependência da frequência de modulação do sinal PA previsto pelo modelo RG foi verificado por Adams e outros [10] usando filmes finos de polímeros, assim como para o caso de

amostras de GaP [11] e por Wetsel e McDonald [12] para uma solução aquosa de fenol com sal vermelho de sódio.

O sinal PA saturado que se espera obter numa amostra opticamente opaca, quando o comprimento de difusão térmica se torna muito grande em relação à profundidade de penetração óptica, foi investigado por McClelland e Kniseley [13], usando uma amostra onde “ $\beta$ ” é variável em um experimento com solução aquosa tingida com azul de metileno. A possibilidade de se obter medidas absolutas para o coeficiente de absorção óptica usando a técnica PAS foi verificada por Wetsel e McDonald [12] e por César e outros [14], para o caso de  $M_nO_2$  impregnado em polietileno.

Devido ao grande sucesso do modelo de “pistão térmico”, formulado por Rosencwaig-Gersho, muitos outros pesquisadores propuseram modelos complementares, melhorando o entendimento da geração do sinal fotoacústico, que é baseado em dois pontos centrais a saber: o comprimento da câmara de gás “ $l_g$ ” é muito maior do que o comprimento de difusão térmica ( $l_g a_g \gg 1$ ), e muito menor do que o comprimento de onda acústica ( $v_s = \lambda_s / f$ ), onde  $v_s$  é a velocidade do som no gás.

Essas proposições são coerentes com situações experimentais comumente encontradas em laboratório. Porém, para o caso mais geral de detecção fotoacústica, McDonald e Wetsel [15], propuseram que uma descrição mais adequada para o sinal PA deveria basear-se nas soluções das equações termoelásticas acopladas para temperatura e pressão (Equações de Navier-Stokes), proposição esta denominada de “modelo de pistão composto”.

Uma outra proposta para a correção do modelo RG foi sugerida por Korpiun e colaboradores [16], onde o efeito fotoacústico

procura ser explicado abaixo de certas frequências de referência e em comprimentos muito pequenos da coluna de gás, isto é,  $l_g a_g \ll 1$ . Nestas condições, estes autores observaram que o volume residual de gás que existe no duto que leva ao microfone e a parcela de gás existente na frente do diafragma do microfone devem ser levados em consideração na determinação sinal PA. Também observaram que na teoria RG, as flutuações de pressão e temperatura são descritas por processos adiabático-isobáricos, enquanto que a flutuação deveria ser tratada por processo isocórico.

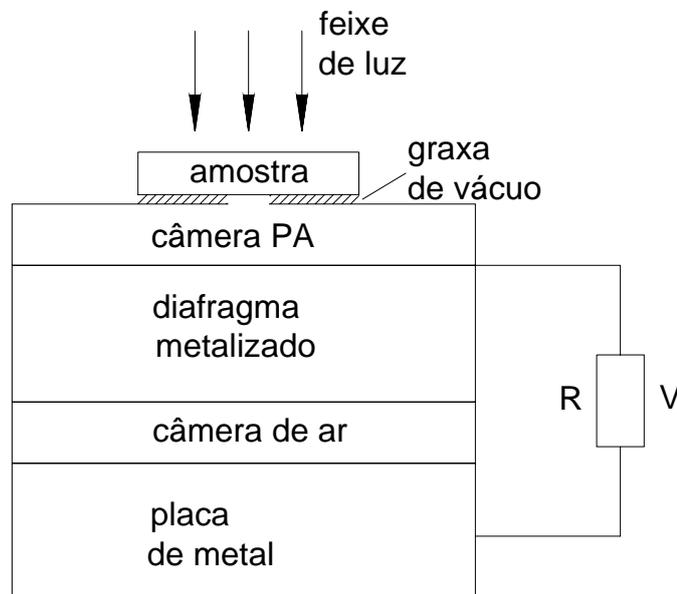
Muitos outros pesquisadores propuseram refinamentos na teoria RG, mas tais proposições não mudaram os resultados básicos da teoria para a maioria das condições experimentais. Enriquecida com as contribuições acima citadas, e muitas outras, a detecção PA também pode ser utilizada em outras regiões do espectro eletromagnético e não somente no UV-visível.

Desta forma, foi possível realizar estudos na região de microondas, fazendo espectroscopia fotoacústica em microondas, conforme se depreende do trabalho de Diebold e MacFadden [17], utilizando a detecção de ressonância ferromagnética (FMR) em amostras metálicas e não-metálicas, ressonância de spin em filmes finos metalizados, ressonância paramagnética (EPR) em substâncias orgânicas ou não, todas na região de microondas.

Materiais biológicos proporcionam muitas dificuldades para as técnicas espectroscópicas convencionais devido às suas propriedades de espalhar luz de alta frequência e variações estruturais à medida que se aprofunda no material (sangue, tecido, pele, folhas). As possibilidades das técnicas fototérmicas de obterem espectros de meios altamente espalhadores, de obterem e interpretarem espectros do perfil de profundidade, de determinarem propriedades térmicas e

estudarem cinética fotoquímica em materiais biológicos, foram demonstradas por inúmeros pesquisadores [30,32,33,34].

No tocante ao desenho de células fotoacústicas, da Silva e outros [18], propuseram a utilização de uma configuração de volume mínimo, chamada de “célula fotoacústica aberta (OPC)”, baseada num sistema fotoacústico de detecção infravermelho. Tal sistema está



mostrado esquematicamente na Figura I-7.

Figura I-7 - Esquema de uma célula fotoacústica aberta.

No arranjo acima, o material absorvedor de radiação (folha de alumínio enegrecida de  $20 \mu\text{m}$  de espessura) é montado diretamente sobre um microfone comercial de eletreto. O arranjo utiliza a câmara de ar frontal interna do microfone, que se encontra adjacente ao diafragma metalizado, como uma câmara de gás fotoacústica convencional. Suas vantagens sobre os outros são o seu baixo custo, robustez,

simplicidade de mecanismos, além de uma câmara de ar mínima para transmitir o sinal fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica feita em célula aberta (OPC) é a única que propicia análises do perfil de profundidade das propriedades ópticas e térmicas da pele [30]. É possível se fazer estudos “in vivo” da pele (interação com protetores solares), de folhas (após pulverização de defensivos agrícolas), absorção de radiação visível pelas plantas (luminescência, fotossíntese) [31], sem que se destrua o material de pesquisa.

Quanto à espectroscopia convencional PAS, é possível se obter espectros da hemoglobina, da sedimentação dos constituintes do sangue, de sangue de pacientes doentes em relação a pacientes sadios [32], na determinação de substâncias presentes em meios altamente difusos e em muitas outras aplicações.

As aplicações biológicas e em materiais de um modo geral (materiais metálicos, semicondutores, dielétricos, orgânicos) [33,34], constituem um enorme campo de pesquisa que demonstra a versatilidade da técnica PA e suas variações.

### I - 3 - 2 DETECÇÃO PIEZOELÉTRICA

Na detecção fotoacústica foi visto uma forma de como o calor depositado se difunde pela amostra e é transferido para o meio circunvizinho, isto é, foram analisados os processos de condução e difusão térmicas do calor. Estes são processos dissipativos e não-cooperativos no qual a taxa de energia térmica transferida é determinada pela difusividade térmica “ $\alpha$ ”, e uma distância apreciável para a transferência de energia é determinada pelo comprimento de difusão térmica “ $\mu$ ”.

A segunda forma pela qual o calor depositado pode ser transferido para o meio circunvizinho é através de um acoplamento direto aos modos de vibração da amostra (espectro fonoacústico), isto é, transferido por processo termoelástico. Nesse caso, a velocidade com que a energia térmica é transferida, é governada pela velocidade do som na amostra, e uma distância apreciável para a transferência de energia é determinada essencialmente pelas dimensões físicas da amostra.

Generalizando, pode-se dizer que o aquecimento fototérmico da amostra induz também mudanças nas propriedades físicas da mesma, bem como em sua vizinhança. Baseado nessas observações, muitas técnicas alternativas de detecção foram desenvolvidas para monitorar as mudanças induzidas nas referidas propriedades. A técnica convencional PA, já descrita anteriormente, é justamente uma delas, onde se usa uma massa gasosa em contato direto com a amostra, como meio transdutor, para detectar o aquecimento periódico.

Também se pode monitorar muitas outras propriedades físicas da amostra e do meio circunvizinho (deslocamento superficial da amostra, mudança nos índices de refração da amostra e da vizinhança) como consequência do calor depositado no material. Cada uma das técnicas possíveis oferece vantagens específicas para as aplicações imaginadas.

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

O primeiro mecanismo provoca a expansão térmica usual da amostra, expansão essa que é proporcional à flutuação espacial média da temperatura na amostra. O segundo mecanismo, que ocorre em amostras sólidas, provoca o surgimento de um gradiente de temperatura perpendicular à superfície da amostra, de tal forma que, à medida que a luz modulada vai sendo absorvida pelas camadas interiores da amostra, sua intensidade decresce exponencialmente, gerando então, um gradiente de temperatura que fará com que planos situados em profundidades distintas sofram diferentes dilatações térmicas, e se as bordas estão fixas, a amostra como um todo irá se flexionar periodicamente. Essa flexão termoelástica é proporcional ao gradiente médio de temperatura da amostra.

A expansão resultante causada pelo mecanismo de flexão termoelástica se soma à da expansão térmica superficial, produzindo um deslocamento líquido na superfície da amostra. Como há um contato direto da amostra com o transdutor piezoelétrico, este sente o esforço mecânico produzido pelo deslocamento periódico da superfície (movimento de compressão-distensão), gerando cargas elétricas devido às mudanças de direção dos dipolos elétricos existentes no material piezoelétrico, que as convertem numa diferença de potencial entre os terminais localizados nas superfícies opostas do transdutor (sinal piezoelétrico).

O sistema detector gás-microfone da técnica PA é muito bom, particularmente quando se trabalha em baixas frequências de modulação. Entretanto, para altas frequências ou quando se trata de amostras grandes ou mesmo amostras com razão entre superfície-volume pequena, a técnica PA não é satisfatória. Assim, é possível medir o calor interno gerado na amostra, através dos mecanismos de compressão-distensão mecânicos, via transdutor piezoelétrico.

O transdutor pode ser montado de diferentes maneiras, dependendo do arranjo experimental escolhido, bem como, se a amostra é sólida ou líquida, transparente ou não, conforme se depreende da Figura I-8.

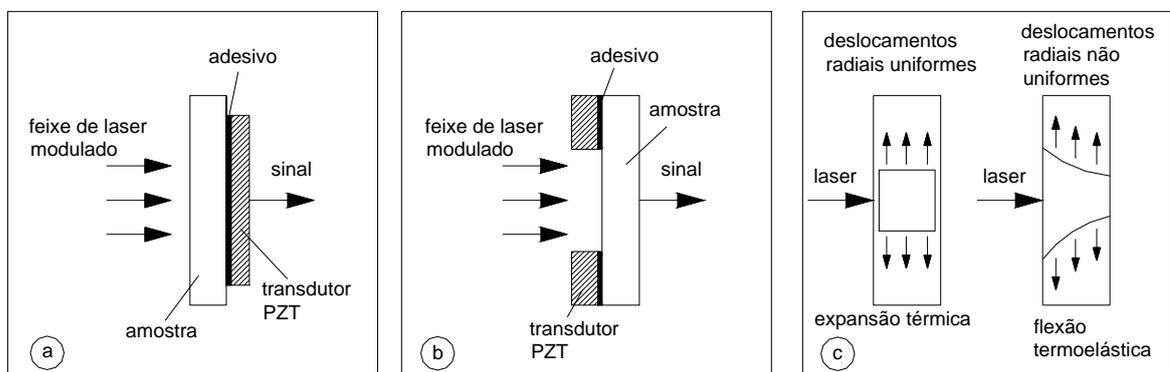


Figura I-8 - Montagem de transdutores PZT para a detecção em amostras sólidas opacas (a), e transparentes (b). Modos de expansão da amostra (c).

A técnica de detecção piezoelétrica tem sido usada por muitos pesquisadores. Hordvik e Skolnik [19], utilizaram-na para medir absorção óptica superficial e volumétrica de materiais usados em janelas de lasers, enquanto que Lahmann e outros [20], e Oda e colaboradores [21], investigaram o sinal fotoacústico em líquidos.

Espectroscopia em pós e em amostras volumétricas foram realizadas por Farrow e colaboradores [22]. Uma versão ligeiramente modificada da detecção piezoelétrica, chamada de “Célula Fotoacústica Aberta –OPC”, foi desenvolvida por Helander e colaboradores [23], na qual, através de um transdutor PZT, conseguiram medir a expansão de um disco fino (disco de safira) em contato térmico com a amostra. Essa técnica tem sido muito utilizada quando se quer estudar espectros

ópticos de líquidos, sedimentação de sangue, para discernir absorção óptica superficial da absorção volumétrica.

Uma versão mais compacta da célula OPC, proposta por McQueen [24], consiste de um disco de safira montado sobre um cristal PZT, de formato anelar, cujo sistema pode ser visto na Figura I-9. A amostra absorvedora é colocada sob a janela de safira e quando a luz atravessa a janela e é parcialmente absorvida pela amostra, (que está em contato térmico com a janela), a expansão radial da amostra pressiona o cristal gerando uma diferença de potencial entre seus terminais.

O comprimento de onda da radiação incidente pode variar de tal forma que se obtém um espectro de absorção de energia da amostra. Por outro lado, o comprimento de onda pode ser mantido fixo a fim de se obter dados para análises quantitativas específicas de uma amostra particular, conforme Figura I-9.

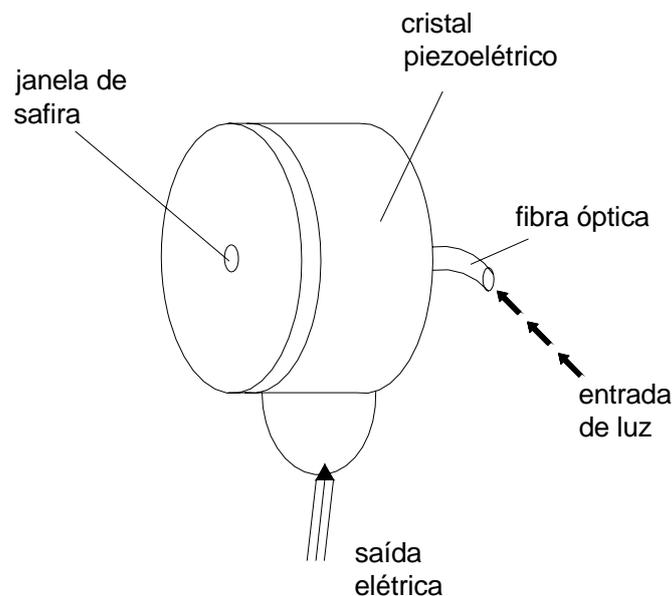


Figura I-9 - Esquema de um sensor OPC com formato anelar.

Levando em consideração a detecção piezoelétrica para a amostra localizada na frente ou atrás do transdutor, conforme visualizado na Figura I-8, e resolvendo-se as equações termoelásticas acopladas, juntamente com a equação de continuidade do fluxo, a voltagem fornecida pelo transdutor pode ser escrita como [25]

$$V = \frac{eL\alpha_T(1+\nu)}{\varepsilon A} \left[ \langle T \rangle + \left(z - \frac{\ell_s}{2}\right) \langle \tau \rangle \right]_{z=0, \ell_s} \quad \text{I-5}$$

onde, “e” e “ε” são o módulo piezoelétrico e a constante dielétrica ao longo da direção de incidência (z), respectivamente. L(A) é a espessura do transdutor (área), “α<sub>T</sub>” é o coeficiente de expansão, “ν” é a razão de Poisson da amostra, sendo <T> a temperatura média da amostra na direção de incidência e <τ> o gradiente médio de temperatura da amostra, dados por:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{\ell_s} \int_0^{\ell_s} T_s(z, t) dz \quad \text{I-6}$$

e

$$\langle \tau \rangle = \frac{12}{\ell_s^3} \int_0^{\ell_s} T_s(z, t) \left(z - \frac{\ell_s}{2}\right) dz \quad \text{I-7}$$

O primeiro termo da equação I-5 representa a contribuição para o sinal piezoelétrico originado pela expansão térmica da amostra, enquanto que o segundo termo é devido à flexão da termoelástica resultante do gradiente de temperatura na amostra.

Cálculos detalhados feitos por Jackson e Amer [25] mostraram que para amostras termicamente fina (ou grossa), a

diferença de potencial fornecida pelo PZT é proporcional ao coeficiente de absorção óptica, e depende das propriedades térmicas da amostra, da potência irradiada e da frequência de modulação, de tal forma que:

$$V \approx \frac{\alpha_T P_L M}{(\rho c)_s \ell_s \omega}, \quad \text{onde, } M = \frac{eL(1+\nu)}{\varepsilon A} \quad \text{I-8}$$

Na equação I-8, “ $P_L/\omega$ ” é a potência incidente por ciclo, “ $(\rho c)_s^{-1}$ ” representa a conversão da energia incidente em aumento de temperatura na amostra (capacidade calorífica volumétrica da amostra), “ $\alpha_T$ ” transforma esta temperatura em expansão térmica agindo sobre o PZT. O termo  $M$  nada mais é que a resposta do material piezoelétrico, transduzindo a deformação elástica em voltagem. A dependência da frequência ( $\omega^{-1}$ ), para amostras termicamente finas (ou grossas) é uma consequência do fato de que a detecção piezoelétrica responde à absorção na amostra inteira, e não, meramente, dentro de um comprimento de difusão térmica como é o caso das ondas térmicas na detecção fotoacústica.

Jackson e Amer [25] foram capazes de medir coeficientes de absorção menores que  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  em amostras de vidro didymium, na região de 5800 , mostrando assim quão sensível é a técnica de detecção piezoelétrica.

A necessidade de haver acoplamento mecânico entre a amostra e o transdutor restringe um pouco a aplicação dessa técnica, mas, mesmo assim, supera algumas das limitações da detecção fotoacústica. Ela possibilita fazer medidas em alta frequência ( $> 1 \text{ MHz}$ ), eliminando ainda a necessidade de células hermeticamente fechadas que provocam ressonância e ruídos indesejáveis. O material piezoelétrico usado na maioria dos experimentos fototérmicos é a

cerâmica denominada “Titanato de Zircônio e Chumbo – PZT”, que possui um grande valor de  $M$  e pode operar em altas temperaturas ( $\leq 350$  °C).

### I - 3 - 3 - DETECÇÃO FOTOPIROELÉTRICA

A piroeletricidade é a manifestação da dependência com a temperatura de uma polarização elétrica do material. Esse efeito existe em sólidos que satisfazem certos requisitos cristalográficos, tais como, a inexistência de centros de simetria de sua rede cristalina e não mais que um eixo de simetria rotacional. Materiais ferroelétricos são geralmente piroelétricos. Nos materiais piroelétricos, a flutuação de temperatura induz o aparecimento de uma corrente elétrica proporcional à taxa de variação da quantidade média de calor absorvido.

A detecção usando materiais piroelétricos é mais uma técnica de contato que se baseia, principalmente, no uso de filmes piroelétricos (PVDF) para detectar a elevação de temperatura na amostra quando a mesma é exposta ao aquecimento periódico.

Muitos pesquisadores fizeram uso dessa técnica [26,27,28], usando um filme fino de material piroelétrico em contato térmico íntimo com a amostra, sobre a qual incide um feixe de luz monocromático cuja intensidade é modulada senoidalmente com frequência “ $\omega$ ”, de acordo com a Figura I-10.

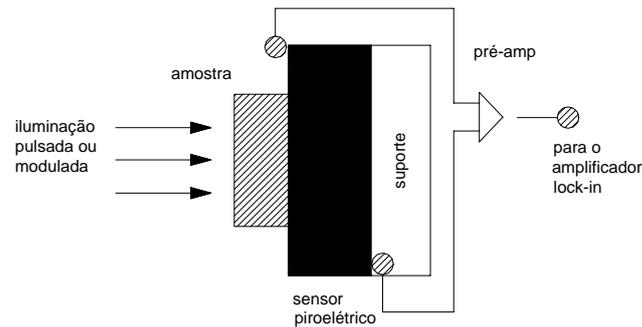


Figura I-10 - Diagrama esquemático para a detecção piroelétrica.

Após a absorção de luz modulada pela amostra, os processos de decaimento não-radiativos provocam uma flutuação de temperatura, que através da difusão térmica chega até o filme piroelétrico. Como consequência desta flutuação, o material piroelétrico muda sua polarização elétrica dando origem a uma corrente elétrica induzida.

Chamando de  $T_d(x,t)$  a flutuação de temperatura no detector piroelétrico, como resultado da deposição modulada de calor na amostra, e por  $\Delta T$  a média espacial da flutuação de temperatura, temos que:

$$\Delta T = \frac{I}{\ell_d} \int_0^{\ell_d} T_d(x,t) dx \quad \text{I-9}$$

A corrente " $i_p$ " induzida no filme piroelétrico é dada por:

$$i_p = PA \frac{d}{dt} (\Delta T) \quad \text{I-10}$$

onde " $P$ " é constante piroelétrica do material, e " $A$ " é a área do transdutor.

A equação I-10 é a equação fundamental da técnica de detecção fotopiroelétrica. Ela relaciona a corrente induzida “ $i_p$ ” que circula pelo transdutor devido ao aquecimento periódico da amostra com a flutuação de temperatura média, induzida pela absorção de luz modulada.

Para uma flutuação de temperatura com variação senoidal no tempo, a diferença de potencial entre os terminais do sensor piroelétrico é dada por:

$$V = \frac{j\omega P R A}{1 + j\omega\tau_E} \Delta T e^{j\omega t} \quad \text{I-11}$$

A técnica de detecção fotopiroelétrica - PPE - utilizada para estudos espectroscópicos foi originalmente proposta por Coufal [26] e Mandelis [29]. Exemplos de aplicações não espectroscópicas da técnica em questão, incluindo medidas de difusividade térmica, foram realizadas por Ghizoni e Miranda [28], por Coufal e Hefferle [35] e outros. Para a detecção PPE em transição de fase, temos o trabalho de Mandelis e colaboradores [36], em eficiência na conversão fotovoltaica de células solares e em microscopia de varredura, os trabalhos de Faria Jr. e colaboradores [37,38].

#### **I-4 TÉCNICAS DE DETECÇÃO REMOTAS**

##### **1-4-1 DEFLEXÃO DO FEIXE FOTOTÉRMICO (PBD) - EFEITO MIRAGEM**

A variação espacial do índice de refração de materiais aquecidos ou de um gás ou líquido em contato com ele pode mudar a trajetória de um feixe de luz laser (laser de prova). Essa deflexão pode ser monitorada e utilizada como técnica para se detectar ondas térmicas geradas na amostra, técnica esta que foi originalmente proposta por Boccara, Fournier e outros [39,40], nos anos 80. A absorção de energia de um feixe de luz modulada pela amostra e sua

posterior difusão pelo material provoca uma mudança no índice de refração de uma pequena camada de gás (ou líquido) adjacente à superfície aquecida da amostra. Essa mudança no índice de refração pode ser detectada por um segundo feixe laser (laser de prova), que passa tangente à superfície aquecida ou que incide na amostra de forma colinear ao laser gerador do sinal.

Como o aumento da temperatura superficial da amostra depende do coeficiente de absorção óptica do material bem como de suas propriedades térmicas, então, tanto a caracterização térmica bem como estudos espectroscópicos podem ser realizados através da medida da deflexão que o laser de prova sofre, conforme se depreende da figura I-11.

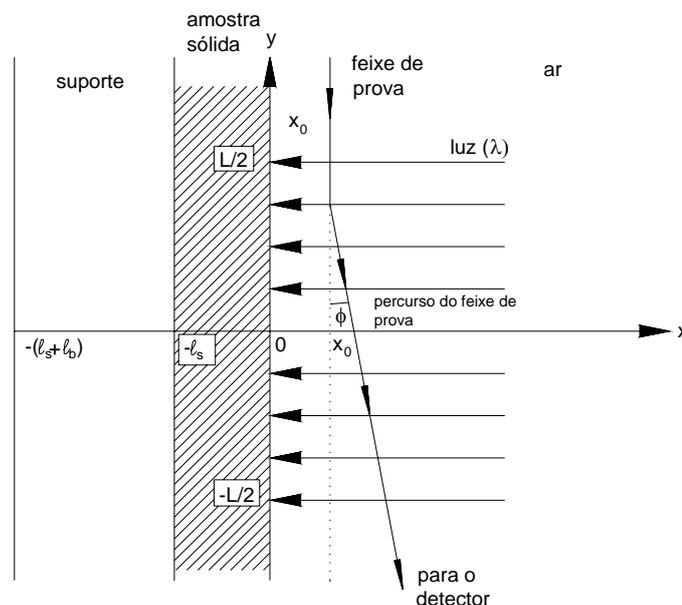


Figura I-11 - Configuração experimental típica PBD.

Denotando por  $T_g(x, t)$  a flutuação de temperatura na camada de gás próxima à superfície aquecida da amostra, e admitindo que o feixe de prova passe paralelo à superfície aquecida da amostra e a uma distância " $x_0$ " da mesma, ele será defletido por um ângulo " $\phi$ " em

relação à sua trajetória inicial. Para ângulos de deflexão pequenos, pode-se mostrar [39,41] que “ $\phi$ ” é dado por:

$$\phi = \frac{L}{n_0} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \left( \frac{\partial T_g}{\partial x} \right)_{x=x_0} \quad \text{I-12}$$

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

A deflexão “ $\phi$ ” é medida experimentalmente por meio de um sensor de posição colocado na trajetória do feixe de prova defletido. Como o sinal decresce exponencialmente à medida que o feixe se distancia de “ $x_0$ ”, é desejável que a razão sinal-ruído seja dimensionada para maior. Uma maneira de se realizar isto é imergir a amostra em líquidos transparentes à radiação de bombeamento. Em líquidos, “ $\partial n / \partial T$ ” é da ordem de  $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , enquanto que, para o ar, é da ordem de  $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

A técnica de detecção PBD tem sido usada para realizar medidas absolutas do coeficiente de absorção óptica de filmes finos, sólidos diversos, líquidos e gases e mais recentemente em inúmeros problemas envolvendo desde mapeamentos e varreduras microscópicas até medidas do fluxo de velocidade de chamas.

Como uma técnica remota, ela oferece vantagens no monitoramento de imagens e testes ultrasônicos e em sensoriamento remoto de amostras expostas química ou termicamente a ambientes hostis, ou mesmo em ambientes contaminados ou confinados. As restrições ao uso desta técnica são com relação às superfícies que não podem ser curvas ou possuírem rugosidade acentuada.

#### I - 4-2 RADIOMETRIA FOTOTÉRMICA - PTR

A radiometria fototérmica é mais uma técnica de detecção remota e que consiste, basicamente, em monitorar as mudanças

induzidas na emissão de radiação térmica pela amostra quando ela é periodicamente aquecida. Essa técnica foi inicialmente proposta por Kanstad e Nordal [43,44]. A detecção no infravermelho proporciona um monitoramento confiável das flutuações de temperatura, possui um aparato experimental robusto e a detecção à distância é compatível com muitas das exigências industriais.

Na Figura I-12, mostramos o arranjo experimental típico da detecção radiométrica. O feixe monocromático de luz modulada incide na amostra e a luz absorvida é convertida parcial ou totalmente em calor. Como o calor resultante depende do coeficiente de absorção óptica da amostra é de se esperar que as mudanças induzidas na radiação térmica emitida pela amostra também dependam deste coeficiente.

A radiação térmica proveniente da área iluminada é coletada por um sistema óptico apropriado e focalizada sobre um detector de infravermelho. A fim de prevenir que a radiação espalhada (difusa) proveniente da fonte de luz possa atingir o detector, um sistema de filtragem óptica é normalmente acoplado ao detector de IV. O sinal analógico proveniente do detector alimenta um amplificador (lock-in), cuja saída fornece um registro em função do comprimento de onda incidente. Assim, a detecção PTR fornece um espectro que corresponde ao espectro de absorção óptica da amostra.

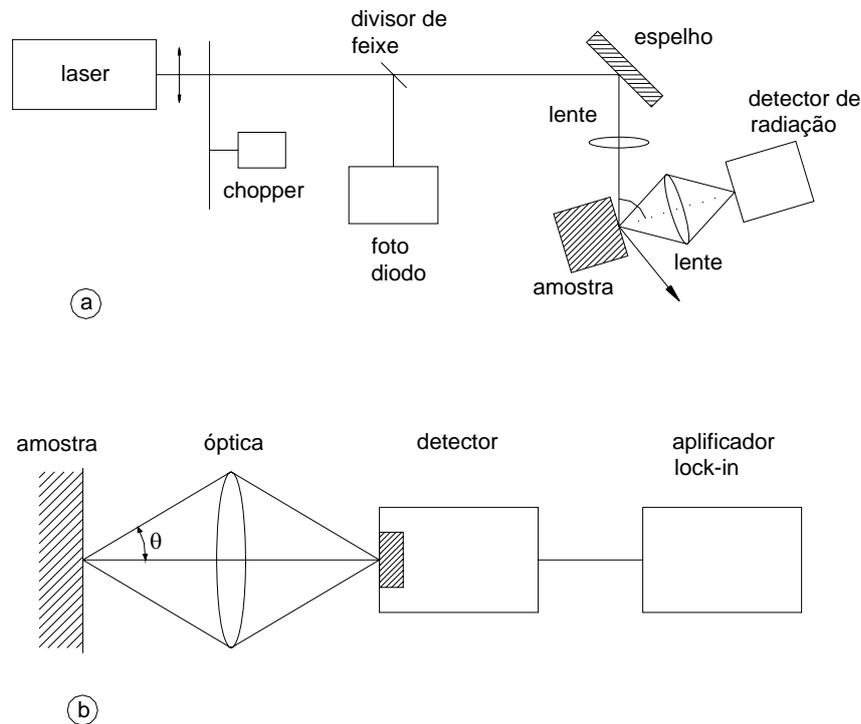


Figura I-12 - a) Configuração experimental para medidas PTR com iluminação frontal. b) Sistema de detecção usando a técnica PTR.

Embora a descrição acima esteja basicamente centrada numa iluminação cuja onda é continuamente modulada e em seguida detectada pelo amplificador lock-in, também é possível de se fazer estudos PTR usando um sistema pulsante de iluminação, com detecção transiente. Este último aspecto da espectroscopia PTR representa uma das grandes vantagens em relação à similar PAS. A emissão fototérmica ocorre imediatamente após a termalização da energia absorvida pela amostra (tipicamente entre  $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  segundos), e, portanto, o uso de fontes de excitação pulsantes permite realizar estudos espectrais de fenômenos transientes com uma resolução temporal essencialmente determinada pelo tempo de resposta de detector de radiação térmica, que é em torno de  $10^{-7}$  segundos.

A descrição teórica do sinal PTR, tanto para as fontes de iluminação pulsadas, quanto para as moduladas via chopper, encontra-

se delineada nos trabalhos de Santos e Miranda [45] e de Tom e colaboradores [46]. Em particular, conforme o contido na referência [45], foi verificado que as técnicas com fontes pulsantes permitem distinguir e medir separadamente os coeficientes de absorção espectral superficial e volumétrico, o que posteriormente foi demonstrado, experimentalmente, por Tam e colaboradores [47,48].

A teoria do sinal PTR assemelha-se à do sinal PA desenvolvida por Rosencwaig-Gersho [7,8], no sentido de que o modelo unidimensional para o fluxo de calor no conjunto amostra-gás da figura anterior é usado também para determinar a flutuação de temperatura superficial da amostra “ $\delta T$ ”. Assim, como na detecção PA, a flutuação de temperatura depende das propriedades ópticas e térmicas da amostra, bem como da frequência de modulação.

Como conseqüência dessa flutuação de temperatura, a radiação térmica emitida pela amostra também flutua de acordo com a Lei de Stefan-Boltzmann, ( $W = \varepsilon\sigma T^4$ ), de tal forma que:

$$\delta W = 4\varepsilon\sigma T_0^3 \delta T \quad \text{I-13}$$

onde,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ k}^4$ , é a constante de Stefan-Boltzmann, “ $\varepsilon$ ” é a emissividade da amostra e “ $T_0$ ” é a temperatura superficial D.C.

Com relação à figura I-12, o sinal PTR coletado pelo detector IV é obtido considerando que a área de interesse de observação da amostra (que se comporta como um irradiador Lambertiano) é determinada pela área do detector e pelo ângulo de aceitação da lente “ $\theta$ ”.

O sinal PTR para um sistema detector de banda larga, sobre todo o espectro térmico de radiação, pode ser escrito como:

$$S = 4\varepsilon\sigma T_0^3 A \operatorname{sen}^2 \theta \delta T \quad \text{I-14}$$

Geralmente, os detectores de ampla faixa de detecção de ondas térmicas (detector piroelétrico de IV) são restritos a sinais fortes. No caso de sinais fracos, sensores semicondutores, normalmente resfriados a nitrogênio líquido (detectores quânticos) são mais eficientes. Independentemente do arranjo experimental que for utilizado, o sinal PTR é sempre proporcional à flutuação superficial de temperatura da amostra “ $\delta T$ ”.

Por exemplo, se a amostra for opticamente opaca ( $\beta \ll \ell$ ), de tal forma que, se o coeficiente de difusão térmica for muito maior que o coeficiente de absorção ótica, então, a flutuação de temperatura pode ser aproximada para:

$$\delta T = \frac{\beta I_0}{2\pi f \rho_s c_s} e^{j\omega t} \quad \text{I-15}$$

A equação acima nos diz que a flutuação de temperatura é proporcional a “ $\beta$ ”, o que nos permite fazer estudos espectroscópicos em função do comprimento de onda utilizado para iluminar a amostra. Por outro lado, para freqüências de modulação baixas, ou para amostras altamente absorvedoras, de tal forma que o coeficiente de absorção ótica é muito maior que o coeficiente de difusão térmica, o sinal PTR se reduz a:

$$\delta T \cong \frac{I_0}{(2\pi f \kappa_s \rho_s c_s)^{1/2}} \quad \text{I-16}$$

Neste caso, o sinal PTR torna-se independente do coeficiente “ $\beta$ ” mas varia inversamente proporcional à efusividade

térmica da amostra  $(\kappa \rho c)_s^{1/2}$ . Assim, variando a frequência de modulação, pode-se investigar as propriedades térmicas da amostra através das mudanças que ocorrem na sua efusividade à medida que provamos o calor proveniente de diferentes comprimentos de difusão térmica, semelhantemente ao que se faz na análise do perfil de profundidade com a técnica fotoacústica.

A técnica de detecção em análise pode ser utilizada em estudos espectroscópicos ou não. Usando-a como técnica espectroscópica, é possível realizar pesquisas em materiais biológicos, orgânicos, pós, etc. No caso de estudos não espectroscópicos, podemos aplicá-la na análise de camadas superficiais, revestimentos e até inspecionar estruturas internas de materiais. Este último aspecto da técnica PTR foi inicialmente desenvolvido por Busse [49] e recentemente revisado por outros pesquisadores visando suas aplicações industriais.

#### 1- 4- 3 LENTE TÉRMICA - TL

O efeito de lente térmica foi descoberto em meados dos anos 60, quando Gordon e seus colaboradores [50] estudavam o comportamento de substâncias orgânicas e vítreas inseridas dentro da cavidade de um laser He-Ne. Na década de 70, o mesmo fenômeno foi observado em amostras posicionadas extra-cavidade do laser [51]. As configurações experimentais, a partir daí, foram sendo alteradas, passando do uso de um único laser [52] para a utilização de dois lasers, em modo casado ou descasado [53,54].

A interpretação do fenômeno de lente térmica, utilizado até hoje, é de que a energia absorvida e convertida em calor na amostra resulta em um aumento de temperatura na região iluminada. Como a fonte laser possui um perfil gaussiano, a intensidade de energia absorvida é maior no centro de incidência, diminuindo radialmente

para fora, de tal forma que é criada uma distribuição radial de temperatura que produz uma variação no índice de refração da amostra. Isso faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser de excitação, mudança esta que depende das propriedades ópticas e térmicas da amostra (coeficiente de absorção óptica, condutividade e difusividade, variação no índice de refração com a temperatura -  $dn/dT$ ).

O efeito de lente térmica deu origem à técnica de detecção remota denominada de “Espectroscopia de Lente Térmica (TLE)”. Dois modelos básicos para a técnica TLE foram desenvolvidos. O primeiro modelo, chamado de “modelo parabólico”, que utiliza um único feixe laser para produzir o efeito, foi proposto por Gordon e colaboradores [50] e considera a amostra, do ponto de vista térmico, como sendo um meio infinito, tanto na direção axial, bem como na direção radial, e a lente térmica formada na amostra como sendo uma lente fina, ideal e de formato parabólico.

Este modelo necessita de uma luz modulada e considera o feixe laser somente até uma certa distância “ $r_1$ ” do centro do feixe, contabilizando em torno de 87% da energia total do feixe. Em vista disso, é um modelo limitado visto não considerar as aberrações esféricas que ocorrem quando da formação da lente térmica, que resultam em anéis de interferência (anéis de Newton).

O modelo mais realista, chamado de “modelo aberrante”, leva em consideração a aberração esférica na formação da lente térmica, tendo como fundamento a teoria de difração de Fresnel. Este modelo, que utiliza um obturador para liberar ou interromper o feixe do laser de excitação sobre a amostra, foi inicialmente proposto por Sheldon [55] e considera a lente térmica formada na amostra como uma lente de natureza aberrante e não mais de natureza parabólica,

conforme propôs Gordon. No modelo de Sheldon pode-se utilizar um ou dois lasers, sendo que, quando se faz uso de dois lasers, tem-se os modos casado e descasado.

Para o modelo aberrante com modo descasado [53,54], a aberração aumenta significativamente à medida que a razão entre o diâmetro do laser de prova ( $p$ ) em relação à do laser de excitação ( $e$ ) é aumentada. A Figura I-13 mostra as três configurações para geração do efeito de lente térmica.

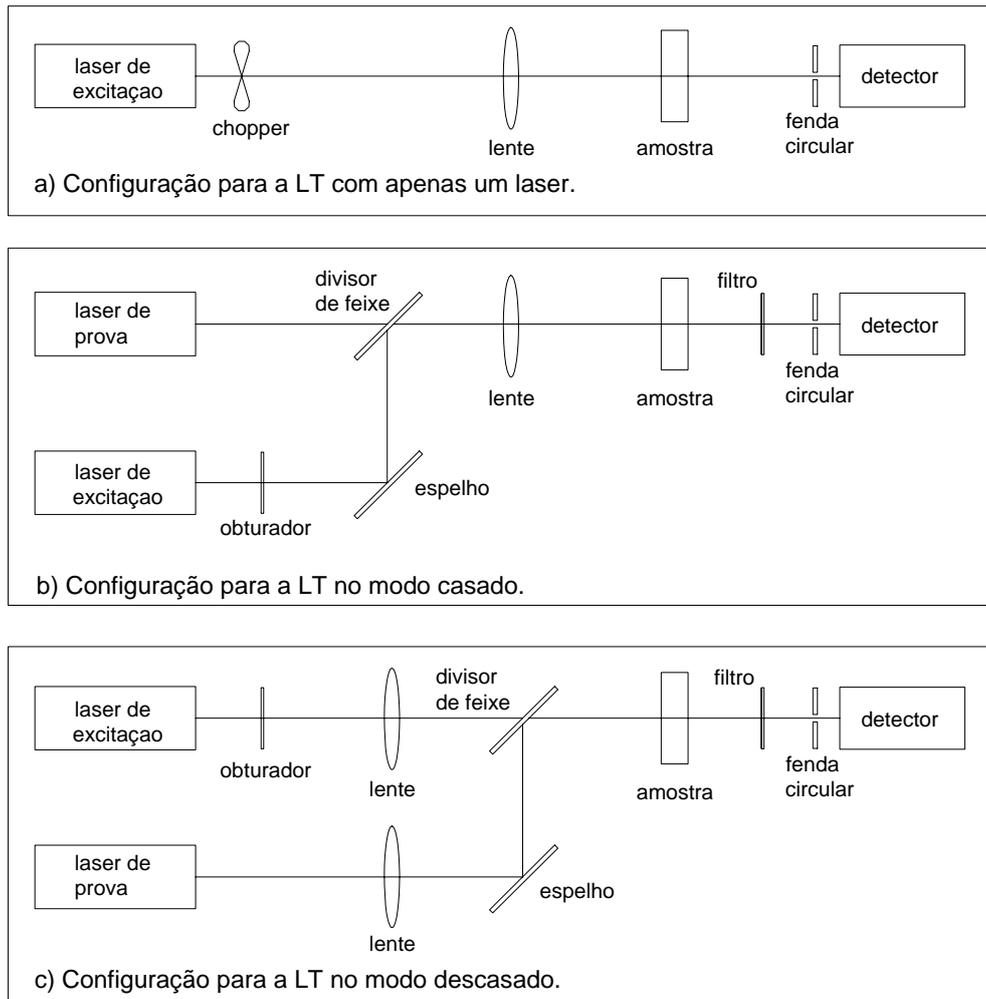


Figura. I-13 - Arranjos experimentais para a espectroscopia de lente térmica.

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

$$n(r,t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right)\Delta T(r,t) \quad \text{I-17}$$

onde, “ $n_0$ ” é o índice de refração normal da amostra (sem laser), enquanto que “ $dn/dT$ ” é a taxa de variação do índice de refração da amostra com a temperatura.

O aumento de temperatura local “ $\Delta T(r,t)$ ”, é determinado pela solução da equação de difusão térmica para um meio isotrópico [56], e a mudança de intensidade do laser de prova no detector, para o

modelo parabólico, pode ser monitorada usando-se a expressão para a variação da intensidade no centro do feixe [57], dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\theta}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right]^2 \right\}^{-1} \quad \text{I-18}$$

onde,

$$\theta = -\frac{P_e \beta_s \ell_s}{\lambda_p \kappa_s} \left( \frac{dn}{dT} \right),$$

é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova ( $p$ ), entre  $r = 0$  e  $r = (2)^{1/2} r_e$  e,

$$t_c = \frac{r_l^2}{4\alpha_s},$$

é a constante de tempo característica da formação da lente térmica, e  $I(0)$  é o valor de  $I(t)$  quando o transiente de tempo “ $t$ ” ou “ $\theta$ ” é nulo.

Para o modelo aberrante, no modo casado, feitas as aproximações necessárias, a variação de intensidade do laser de prova no detector é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{tg}^{-1} \left[ \frac{2V}{3 + V^2 + (9 + V^2) \frac{t_c}{2t}} \right] \right\} \quad \text{I-19}$$

e, para o modo descasado, de acordo com a Figura I-14, a variação de intensidade do laser de prova no detector é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{tg}^{-1} \left[ \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + (1+2m+V^2)} \right] \right\}^2 \quad \text{I-20}$$

onde, a grandeza “ $m = (r_{1p}/r_1)^2$ ”, é a razão entre os raios dos feixes de prova ( $p$ ) e de excitação ( $e$ ) na amostra, e a grandeza “ $V = Z_1/Z_c$ ” é a razão entre a distância da cintura do laser de prova até a amostra ( $Z_1$ ) pela distância confocal ( $Z_c$ ) do feixe de prova.

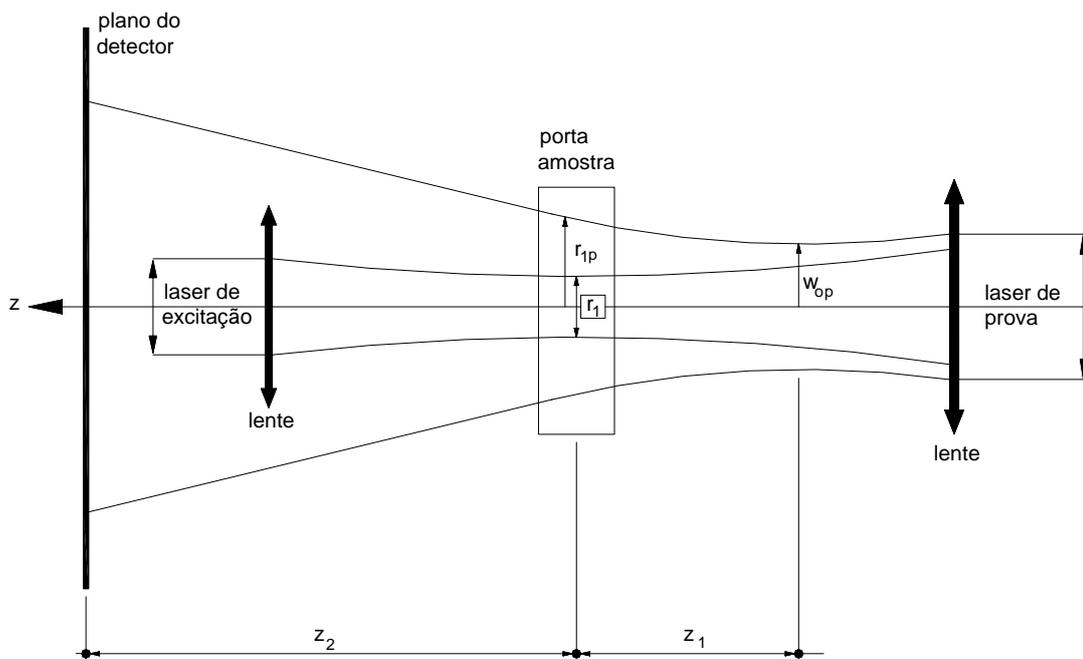


Figura I-14 - Representação dos dois feixes lasers no modelo de lente térmica na configuração descasada.

O princípio básico do modelo aberrante é a mudança de caminho óptico que o feixe de prova sofre em consequência da variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura. As frentes de onda do feixe de prova se propagam através de caminhos ópticos diferentes, de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao

longo da amostra. Esta diferença de fase induzida quando o feixe de prova passa pela amostra pode se obtido pela seguinte expressão:

$$\phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} \left\{ \int_0^t \frac{I}{I + \frac{2t''}{t_c}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{r_l}}{I + \frac{2t''}{t_c}}\right) \right] dt'' \right\} \quad \text{I-21}$$

O sinal  $I(t)$  obtido pelo método da lente térmica pode ser aumentado utilizando-se de materiais que possuam valores altos para “ $dn/dT$ ” e baixos valores para a condutividade térmica “ $\kappa$ ”, aumentando, portanto, o valor de “ $\theta$ ”. Solventes apolares proporcionam sinais mais altos em relação a soluções aquosas devido ao fato de seus altos valores de “ $dn/dT$ ” e baixos valores para “ $\kappa$ ”. Através das medidas de “ $I(t)$ ” e de “ $\theta$ ” é possível a obtenção do coeficiente de absorção óptica e da difusividade térmica de amostras, podendo-se ainda, realizar estudos de soluções com concentrações muito baixas, detecção de traços de impurezas em líquidos, contaminação de água potável por pesticidas agrícolas, estudos de propriedades de vidros dopados, determinação da eficiência quântica de fluorescência, estudos de polímeros fluorescentes, etc.

Para finalizar, discutiremos ao longo do presente trabalho, o uso de uma técnica fototérmica alternativa para se medir propriedades térmicas de polímeros em função da temperatura. A técnica proposta se baseia no uso de um transdutor piezoelétrico (PZT) na forma de disco, sobre o qual a amostra é fixada. O conjunto amostra-transdutor é colocado na parte superior de um cilindro de alumínio no qual circula uma corrente elétrica que o aquece, de tal forma que a temperatura do sistema pode variar desde a ambiente até valores próximos de 180 °C. A técnica de detecção proposta é testada

usando-se uma amostra de Poli(Etileno-Tereftalato), comumente denominado de PET.

A razão de tal escolha como amostra-teste se fundamenta em dois fatos. Primeiro, porque o PET é um material bem conhecido, de sorte que podemos verificar os resultados obtidos pelo uso da técnica proposta com os dados existentes na literatura. Segundo, porque na técnica convencional DSC –Calorimetria de Varredura Diferencial-, para a determinação da temperatura de transição vítrea da fração amorfa do PET (em torno de 67°C), a mesma não se mostra bem resolvida em seu espectro, e conseqüentemente, a observação dessa transição com mais clareza, através da metodologia ora proposta, consiste em um teste de sensibilidade para a técnica em questão. Em particular, também, procurar-se-á dar ênfase na investigação de como o número de ciclagens térmicas da amostra afeta as propriedades térmicas do polímero, bem como sua transição vítrea.

Finalmente, para validar e avaliar o grau de sensibilidade do procedimento experimental adotado far-se-á uma comparação dos resultados obtidos para as propriedades termofísicas e para as transições de fase observadas, com outras medidas experimentais relativas à resposta dielétrica e com relação à difração de Raios-X, medidas estas obtidas de forma independente da técnica em questão.

## CAPÍTULO II

**DETECÇÃO FOTOTÉRMICA PIEZO-PIROELÉTRICA  
(PPED)****II - 1 INTRODUÇÃO**

Ao se escolher uma determinada técnica de detecção com o intuito de obter dados experimentais que venham possibilitar o entendimento teórico do fenômeno em estudo, deve-se levar em consideração, por um lado, um conjunto de fatores que minimizem resultados indesejáveis, e por outro lado, um determinado conjunto de fatores que otimizem os resultados desejáveis.

Assim, dentre as várias técnicas de detecção fototérmica existentes e disponíveis, foi escolhida uma técnica alternativa que envolve os fenômenos piroelétrico e piezoelétrico num único arranjo experimental, técnica esta denominada de “TÉCNICA DE DETECÇÃO FOTOTÉRMICA PIEZO-PIROELÉTRICA – PPED”, para a investigação das propriedades térmicas de polímeros em função da temperatura.

A técnica PA é muito boa quando se trabalha em baixa frequência de modulação, entretanto, para altas frequências de modulação, ou quando se trata de amostras fisicamente grandes, ou mesmo amostras onde a razão entre a superfície e seu volume é pequeno, a técnica PA deixa a desejar. Uma outra limitação de importância fundamental é com relação à temperatura que a célula fotoacústica pode ser submetida devido ao fato que o microfone não suporta temperaturas acima de 50 °C. Existem também problemas inerentes a ruídos provenientes do meio ambiente, da amostra ficar em compartimento hermeticamente fechado, etc.

Com relação à técnica de detecção piroelétrica usando filme de PVDF como transdutor, a limitação básica está centrada na temperatura a que o filme pode ser submetido, que para resultados confiáveis, não pode superar 70 °C.

Relativamente à técnica conhecida por efeito miragem, a limitação está no aumento do ruído devido ao incremento do fluxo convectivo do fluido como consequência da elevação da temperatura, além do que as superfícies não devem apresentar rugosidade e curvatura acentuadas.

Ao escolher a técnica de detecção fototérmica piezo-piroelétrica, apesar de apresentar algumas dificuldades relativas ao acoplamento mecânico entre a amostra (PET) e o transdutor (PZT), muitas das dificuldades elencadas anteriormente não existem ou são minimizadas, mas uma característica importante deve ser destacada. Esta técnica proporciona dados confiáveis num intervalo de temperatura relativamente grande, que se inicia à temperatura ambiente e atinge valores superiores a 180 °C, superando todas as limitações anteriores, inclusive quanto a ruídos, ressonância, correntes convectivas, enclausuramento da amostra, etc.

A escolha do PET - Poli(Etileno Tereftalato) - como amostra-teste, deve-se ao fato de que suas propriedades ópticas, elétricas, térmicas e mecânicas são bem conhecidas e facilmente disponíveis na literatura científica. Além disso, a escolha também tem por finalidade comparar a temperatura vítrea ( $T_g$ ) obtida usando esta técnica com a temperatura vítrea constante da literatura obtida com o uso de outras técnicas fototérmicas, servindo assim para parametrizar o grau de sensibilidade da técnica em questão.

O PET é um poliéster integrante da grande família de moléculas orgânicas denominadas de “polímeros condensados”, e sua

descoberta é atribuída a Whinfield e Dickson, quando trabalhavam nos laboratórios da Calico Printers Ltd, Inglaterra, em 1941. É um polímero que pode ser obtido através de algumas reações químicas, sendo a mais comum aquela da condensação do etileno glycol e o ácido tereftalato. Ele tem uma estrutura regular com a conexão ester-carbono diretamente ligada ao anel aromático da cadeia linear principal. A cadeia linear é constituída por inúmeros monômeros, que constituem as unidades de repetição, conforme Figura II-1.

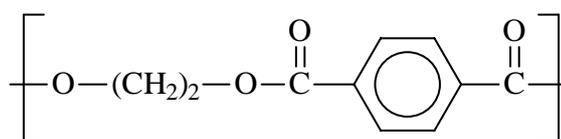


Figura II-1 Monômero de repetição do PET.

A partir de sua descoberta, o uso pela indústria tem crescido ano a ano, sendo atualmente uma das fibras sintéticas mais usadas pelo mercado devido ao fato de apresentar boa resistência mecânica, flexibilidade, ser inodoro, apresentar baixíssima absorção de água, baixa permeabilidade a gases, boa resistência a ataques de produtos químicos e ser um bom isolante elétrico.

A Tabela II-A, a seguir, relaciona algumas propriedades do PET.

Tabela II-A - Propriedades do Poli(Etileno-Tereftalato) – PET.

Densidade (amorfo)	1.333 g/cm <sup>3</sup> a 25°C
Índice de refração	1.64
Ponto de fusão	250 - 265°C
Coefficiente de expansão térmica	4.32 x 10 <sup>-5</sup> cm/°C (20 - 50°C)
Condutividade térmica	8.96 x 10 <sup>-5</sup> cal/cm.s°C (100°C)
Calor específico	0.315 cal/g°C

## **II - 2 – ARRANJOS EXPERIMENTAIS**

A montagem experimental envolve um conjunto de dispositivos desenvolvidos no DFI-UEM, vários outros instrumentos dispostos sobre uma bancada de granito e móveis periféricos, conforme pode ser visualizado na Figura II-2.

Tal arranjo experimental consiste de um bloco cilíndrico de alumínio com 46 mm de diâmetro e 45 mm de altura, vazado internamente com furo de 30 mm de diâmetro por 40 mm de altura. Na parte superior do cilindro existe um furo de 8 mm de diâmetro onde é colado o transdutor PZT. Na parede externa deste bloco foi inserido um elemento aquecedor consistindo de um enrolamento em forma de bobina feito com um fio de Constantan ( $16 \Omega/\text{m}$ ). O elemento aquecedor é conectado a uma fonte DC (HP - 6653A) e a um controlador de temperatura on-off (Novus N 1100), através de um circuito em série. Um termopar tipo T, em contato com a cerâmica PZT, é fixado na parte superior do cilindro e conectado ao controlador de temperatura.

O transdutor PZT consiste de uma pastilha de 20 mm de diâmetro por 230  $\mu\text{m}$  de espessura depositada sobre uma base de latão de 27 mm de diâmetro por 230  $\mu\text{m}$  de espessura. A amostra-teste é fixada no sensor PZT através de uma fina camada de pasta térmica.

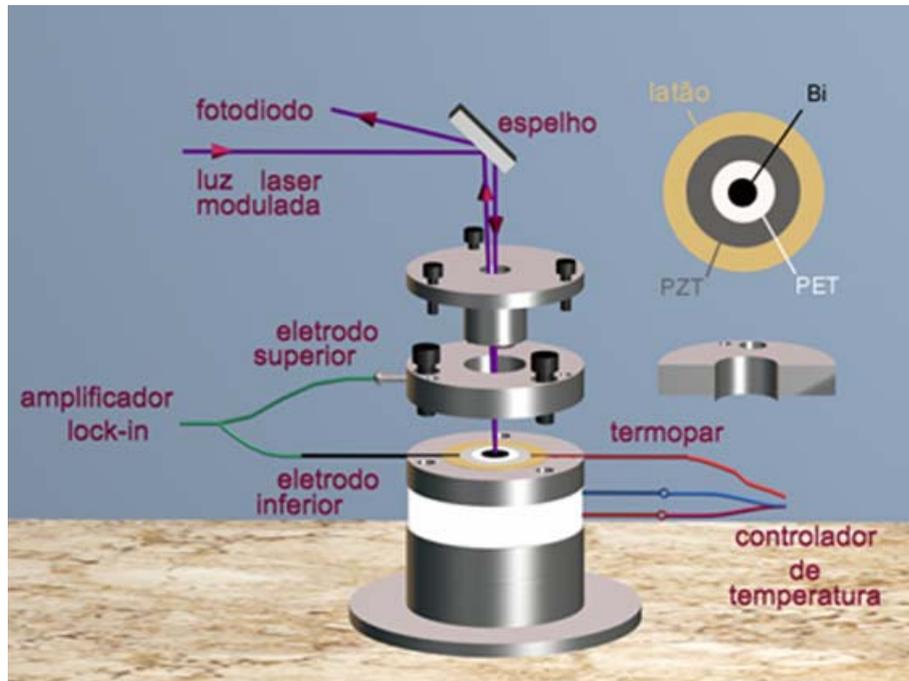


Figura II-2 - Diagrama explodido da Célula Fototérmica.

O sinal elétrico do sensor PZT é obtido através de um eletrodo ligado à base de latão e por outro eletrodo conectado a um disco de alumínio de 46 mm de diâmetro com uma perfuração em seu centro de 16 mm de diâmetro, através do qual o feixe de laser incide sobre a amostra.

De modo a assegurar que o feixe de luz seja absorvido na superfície da amostra, foi depositado um filme de Bismuto sobre uma das faces do PET. Este filme é facilmente enegrecido devido à sua oxidação natural, garantindo assim que a luz incidente seja, praticamente, toda ela absorvida na superfície da amostra.

O eletrodo superior é fixado no corpo cilíndrico principal e em sua parte superior é colocado um guia de alumínio perfurado, no qual, uma janela de safira com 12.5 mm de espessura é colada em sua parte inferior, ficando diretamente em contato com a amostra,

pressionando-a. Todo este conjunto é denominado de “Célula Fototérmica”.

As medidas foram realizadas usando um laser de He-Cd com 100 mW de potência nominal e comprimento de onda de 442 nm (Omnichrome, series 74), cujo feixe é modulado por um chopper mecânico (Stanford Research Systems, modelo SR 530). O sinal oriundo do sensor PZT alimenta um amplificador lock-in (Stanford Research Systems, modelo SR 530), no qual, tanto a fase quanto a amplitude do sinal são registradas em função da frequência de modulação, para cada temperatura desejada, cujo intervalo se estende desde a temperatura ambiente até 90 °C.

A luz refletida pela janela de safira é coletada por um fotodiodo, cujo sinal é registrado em outro amplificador lock-in (EG & G, Princeton Applied Research, modelo 5110), interfaciado com o amplificador anterior (modelo SR 530) e utilizada para monitorar a potência do laser a cada conjunto de medidas realizadas.

Todo o sistema é controlado por computador, com exceção da temperatura e da fonte DC. Para cada amostra, os ciclos térmicos se repetem por três vezes sem remover a amostra do arranjo experimental. Tal procedimento tem por objetivo estudar o envelhecimento da amostra com as ciclagens térmicas. A montagem em bloco para as medidas fototérmicas pode ser vista na Figura II-3.

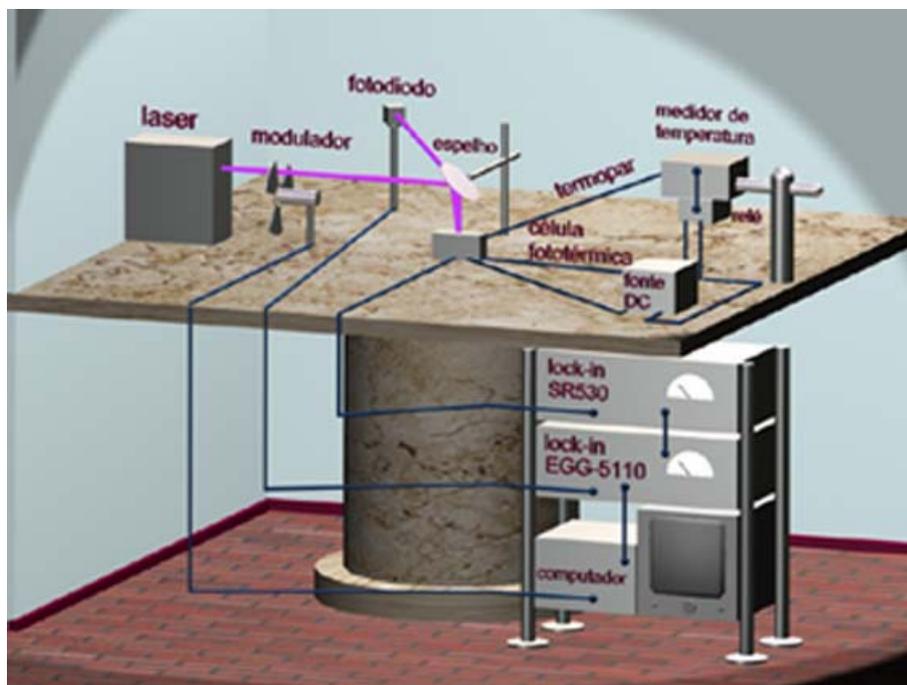


Figura II-3 - Arranjo experimental para obtenção das medidas fototérmicas.

Para as medidas dielétricas do PET, foi utilizado um arranjo experimental semelhante àquele desenvolvido para a parte fototérmica, de tal forma que a amostra, com 25 mm de diâmetro e 110  $\mu\text{m}$  de espessura, é fixada na parte superior de um aquecedor cilíndrico de latão, com 49 mm de diâmetro e 25 mm de altura, que atua como um dos eletrodos sendo o mesmo conectado a uma ponte LCR (Minipa - modelo MX-801). Um fio de Constantan (16  $\Omega/\text{m}$ ) enrolado na parede do cilindro, em forma de bobina, é conectado, em série, à fonte DC e ao controlador de temperatura. O eletrodo superior é um disco de latão estanhado com 20 mm de diâmetro pressionado por um parafuso fixado em um suporte e conectado à ponte LCR. A amostra-teste é colocada entre os eletrodos sob pressão, de tal forma a

assegurar um bom contato mecânico entre as partes, conforme Figura II-4.

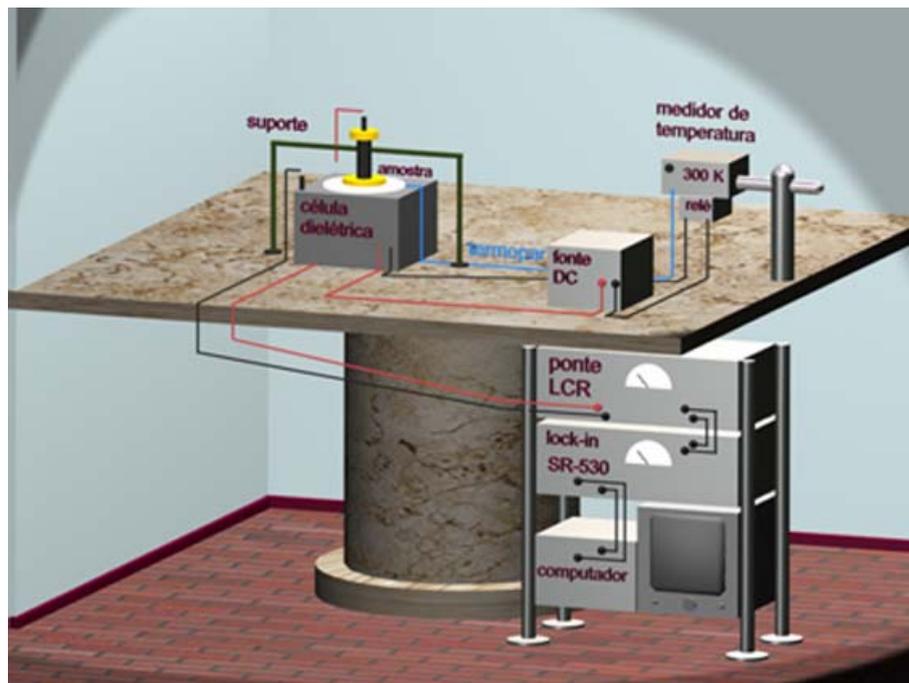


Figura II-4 - Arranjo experimental para obtenção das medidas dielétricas.

A ponte LCR está conectada à interface de um amplificador lock-in (SR 530), que transfere os dados coletados ao computador. A cada temperatura pré-fixada, num intervalo entre a temperatura ambiente e  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para uma frequência fixa de  $1\text{ KHz}$ , os dados da capacitância do sistema e das perdas dielétricas são registrados. Assim, como para o caso das medidas fototérmicas, o efeito das ciclagens térmicas da amostra foi investigado efetuando-se três ciclagens sem remover a amostra do arranjo experimental.

As amostras utilizadas para se obter os difratogramas (Difratômetro de Raio-X, Philips – PW 1730), fazendo-se uso da linha  $K_{\alpha}$  do Cobre ( $V=40$  KV e  $I=30$  mA), foram submetidas a ciclagens térmicas em um forno, com diâmetro de 45 mm e 20 mm de espessura, com seis furos preenchidos por resistores, perfazendo 30 W de potência e monitorado por um controlador de temperatura on-off, conectado a um multímetro digital, conforme pode ser visualizado na Figura II-5.

As amostras foram colocadas dentro de um orifício circular existente no centro do forno, e através de um parafuso, mantidas com bom contato mecânico com as paredes internas do forno, garantindo assim, um aquecimento uniforme.

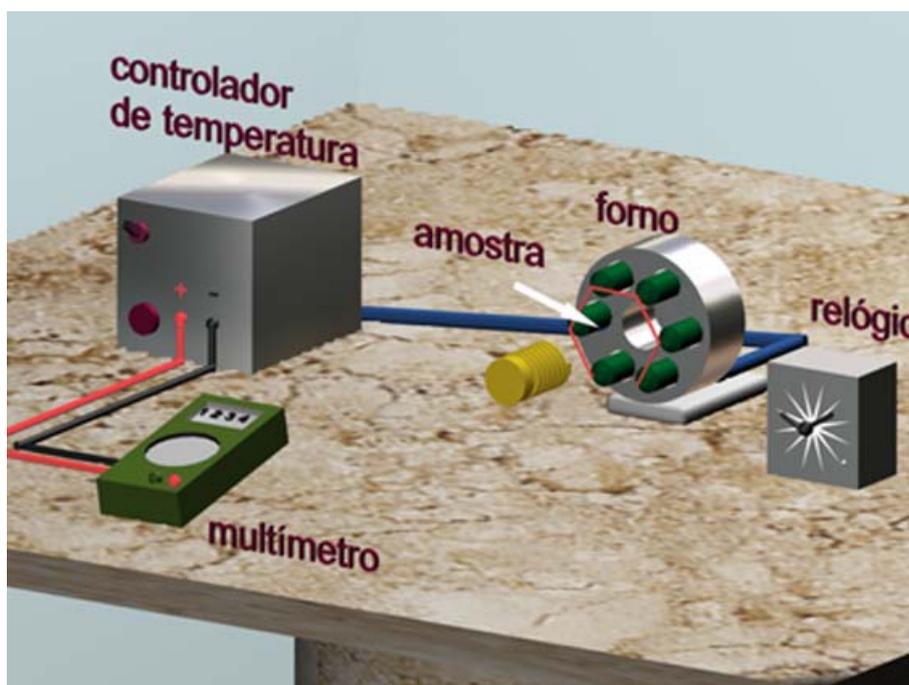


Figura II-5 - Forno para ciclagem térmica de amostras.

Inicialmente, foram feitas quatro amostras de uma região da placa de PET (região A) onde eram claramente visíveis as marcas da usinagem, e onde supomos que haja predomínio do estado cristalino, sendo que uma delas não sofreu ciclagem térmica (amostra virgem),

enquanto que as outras sofreram uma, duas e três ciclagens, sem serem retiradas do arranjo experimental.

Duas outras amostras foram retiradas de uma região (região B) onde não eram visíveis as marcas da usinagem, cuja suposição era ser uma região com predomínio do estado amorfo. Uma das amostras não sofreu ciclagem térmica (amostra virgem), enquanto que a outra sofreu duas ciclagens nas mesmas condições das anteriores. Ambas foram submetidas ao mesmo Difratorômetro de Raios-X, anteriormente citado, com o objetivo de verificar como as ciclagens térmicas influenciam as propriedades térmicas do polímero.

### **II-3 - APLICAÇÕES AO ESTUDO DO PET**

Para o estudo das amostras de PET, como já foi comentado no item anterior, duas regiões de uma mesma placa do polímero foram selecionadas. A primeira região (região A), apresentava a olho nu, marcas do processo de usinagem, caracterizadas por estrias longitudinais, mostrando que naquela direção a chapa foi tensionada.

A segunda região escolhida (região B), não apresentava sinais visíveis do processo de usinagem (estrias longitudinais), sendo praticamente lisa. Nesta região, a suposição é de que a fração cristalina seja menor do que na região A.

As medidas foram realizadas com intervalo pré-determinado de temperatura que variava desde a temperatura ambiente até 90 °C. As temperaturas escolhidas previamente foram: temperatura ambiente, 30, 40, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 75, 77, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89 e 90 °C.

Sabemos que muitas propriedades físicas mudam profundamente na temperatura de transição vítrea, incluindo o coeficiente de expansão térmica, capacidade térmica, índice de

refração, coeficiente de difusão térmica, volume específico e outras propriedades ópticas, mecânicas, térmicas e elétricas. As variações da difusividade térmica e do coeficiente de expansão térmica serão objetos de estudo neste trabalho, tanto em função da temperatura da amostra, particularmente, próximo da transição vítrea, como relativamente ao efeito de sucessivas ciclagens térmicas a que seja submetida (envelhecimento da amostra).

Nos experimentos utilizando a técnica de detecção piezo-piroelétrica, cada medida, numa temperatura pré-fixada, tinha a duração aproximada de 20 minutos, tempo gasto para uma varredura em frequência no intervalo de 10 a 50 Hz, obtendo assim 80 pontos para cada medida efetuada naquela temperatura.

Quando da preparação das amostras para análise de Raios-X, o tempo de aquecimento para cada temperatura também foi de 20 minutos, procedimento este que tinha por objetivo reproduzir as condições estabelecidas quando das medidas fototérmicas.

Para as medidas dielétricas, o intervalo de tempo em que a amostra ficava numa dada temperatura girava em torno da metade dos tempos anteriores, tempo suficiente para se obter os dados com o circuito aberto e fechado.

Para padronizar as medidas a serem efetuadas foi usado como padrão de calibração um filme de PTFE (Teflon), onde os valores da constante dielétrica em função da temperatura variam muito pouco para o intervalo entre 22 a 100 °C. Os dados foram obtidos a partir da equação II-1, que representa a interpolação linear dos dados da constante dielétrica do teflon, tabelados no “CRC Handbook of Chemistry and Physics” [59], em que,

$$K_T = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 2,1 - 7,7 \cdot 10^{-4} (T - 22) \quad \text{II-1}$$

A amostra de teflon consistiu de um disco com 25 mm de diâmetro (o eletrodo superior tem 20 mm de diâmetro) por 125  $\mu\text{m}$  de espessura, de tal forma que a capacitância geométrica do capacitor possui um valor constante e igual a  $C_{geom.} = 22,25 \text{ pF}$ . O capacitor preenchido com a amostra de teflon tem sua capacitância multiplicada por um fator “ $K$ ” denominado de “constante dielétrica” do material entre as placas do capacitor (teflon), que neste trabalho será sempre normalizado em relação à constante de permissividade elétrica do vácuo. Desta forma, a capacitância do teflon, para cada temperatura fixada, é dada por:

$$C_{Teflon} = K_T \cdot C_{geom.} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \left( \varepsilon_0 \frac{A}{d} \right) \quad \text{II-2}$$

onde “ $A$ ” é a área do eletrodo e “ $d$ ” é a espessura do disco de teflon.

A cada temperatura fixada, media-se inicialmente a capacitância do sistema com o circuito aberto ( $C_{oc}$ ), e em seguida, media-se a capacitância total do sistema com o circuito fechado ( $C_{std}$ ). A diferença entre elas fornece a capacitância “ $C$ ”, donde,

$$C = C_{std} - C_{oc} \quad \text{II-3}$$

Por outro lado, a capacitância “ $C$ ” é a soma da capacitância parasita ( $C_s$ ) com a capacitância do teflon ( $C_{Teflon}$ ), tal que:

$$C = C_s + C_{Teflon} \quad \text{II-3A}$$

Assim, igualando as duas equações acima temos que a capacitância parasita, para cada temperatura fixada, é dada por:

$$C_s = C_{std} - C_{oc} - C_{Teflon} \quad \text{II-3B}$$

Para obtermos a capacitância do PET, o mesmo procedimento experimental foi adotado, somente substituindo o teflon pelo PET, no experimento e na equação II-3A (amostra com 25mm de diâmetro por 110  $\mu\text{m}$  de espessura), onde a nova capacitância geométrica do capacitor tem um valor constante e igual a  $C'_{geom}=25,29\text{pF}$ . Assim, a capacitância do PET, para cada temperatura fixada, é dada por:

$$C_{PET} = C_{std} - C_{oc} - C_s \quad \text{II-4}$$

Pelas equações II-3 e II-4, calcula-se a constante dielétrica “ $K_P$ ” do PET, para cada temperatura previamente escolhida, cujo valor é dado por:

$$K_P = \frac{C_{PET}}{C'_{geom.}} = \frac{C_{PET}}{25,29} \quad \text{II-5}$$

A equação acima fornece os valores da constante dielétrica do PET para cada temperatura escolhida e para cada ciclo térmico a que a amostra foi submetida.

## CAPÍTULO III

**SINAL FOTOTÉRMICO****III – 1 MODELO DO SINAL FOTOTÉRMICO**

O modelo para a obtenção do sinal fototérmico, visualizado na Figura III-1, abaixo, que procura retratar com fidelidade a situação física experimental, é composto, basicamente, por quatro meios distintos, a saber: janela de safira; amostra metalizada (PET-Bi); transdutor cerâmico PZT e suporte de latão do transdutor. Ao longo deste trabalho, a janela de safira ( $\approx 1,0$  mm de espessura) e o suporte de latão ( $\approx 230$   $\mu\text{m}$  de espessura) serão considerados meios termicamente grossos, ou seja,  $\sigma_w l_w \gg 1$  e  $\sigma_b l_b \gg 1$ .

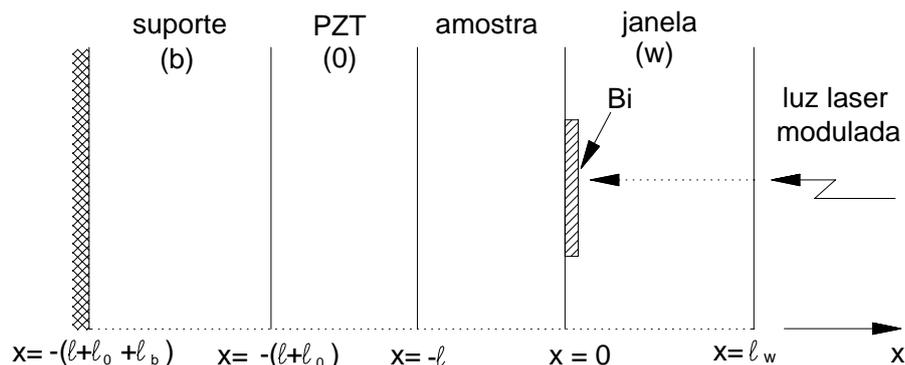


Figura III-1 - Modelo para detecção do sinal fototérmico.

Conforme considerações contidas no Anexo A, o filme de Bismuto depositado sobre a amostra-teste pode ser considerado como um absorvedor termicamente fino ( $\approx 5$   $\mu\text{m}$  de espessura), pois o tempo

de difusão térmica do calor através de suas faces é da ordem de  $3,7\mu\text{s}$  (muito menor que o tempo de observação), assim, poderemos tratá-lo como uma fonte superficial de calor para a amostra PET.

A amostra-teste PET é um disco com  $110\ \mu\text{m}$  de espessura e  $12\ \text{mm}$  de diâmetro, retirado de uma placa de PET (Terphane<sup>®</sup>), produzido pela Rhodia. Dois conjuntos distintos de amostras foram feitos, sendo que um conjunto, denominado de A, foi retirado de uma região onde as marcas de laminação eram claramente visíveis a olho desarmado, e outro conjunto, denominado de B, foi retirado de uma região onde as marcas de laminação não eram visíveis a olho descoberto. A cerâmica PZT consiste de uma pastilha com  $230\ \mu\text{m}$  de espessura por  $20\ \text{mm}$  de diâmetro, depositada sobre uma base de latão.

No modelo proposto assume-se que a amostra é iluminada uniformemente de tal forma que uma descrição unidimensional do fenômeno é perfeitamente adequada.

O sistema de equações diferenciais unidimensionais acopladas, para cada meio, de acordo com a Figura III-1, é escrita como:

$$\frac{\partial^2 T_w(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_w} \frac{\partial T_w(x,t)}{\partial t} = 0 \quad \text{III-1A}$$

para  $0 \leq x \leq \ell_w$ ,

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = - \frac{\beta I_0}{\kappa} \delta(x) e^{j\omega t} \quad \text{III-1B}$$

para  $-\ell \leq x \leq 0$ ,

$$\frac{\partial^2 T_0(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_0} \frac{\partial T_0(x,t)}{\partial t} = 0 \quad \text{III-1C}$$

para  $-(l + l_0) \leq x \leq -l$ , e

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

para  $-(l + l_0 + l_b) \leq x \leq -(l + l_0)$

Na equação III-1B, está incluso o termo de fonte superficial devido à absorção de luz pelo filme de Bi depositado na superfície da amostra.

Para resolver as equações de difusão (equações III-1) faremos uso do método de separação de variáveis, propondo para cada meio uma solução do tipo:

$$T_i(x,t) = T_i(x) e^{j\omega t} \quad \text{III-2}$$

onde o subscrito “i” se refere aos meios envolvidos.

Derivando as equações III-2 para cada meio e em relação às variáveis envolvidas, e substituindo-as nas equações III-1 ficamos com:

$$\frac{\partial^2 T_w(x,t)}{\partial x^2} - \sigma_w^2 T_w(x) = 0 \quad \text{III-3A}$$

para a janela,

$$\frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} - \sigma^2 T(x) = -\frac{\beta' I_0}{\kappa} \delta(x) \quad \text{III-3B}$$

para a amostra,

$$\frac{\partial^2 T_0(x)}{\partial x^2} - \sigma_0^2 T_0(x) = 0 \quad \text{III-3C}$$

para a cerâmica PZT, e

$$\frac{\partial^2 T_b(x)}{\partial x^2} - \sigma_b^2 T_b(x) = 0 \quad \text{III-3D}$$

para o suporte de latão.

As equações acima são as equações de difusão térmica unidimensionais dependentes somente da posição, onde fizemos  $\sigma_i^2 = j\omega/\alpha_i$ .

Como na amostra não há geração volumétrica de calor, mas somente geração de calor superficial oriundo do filme de Bismuto, a solução geral para a dependência espacial da distribuição de temperatura na amostra pode ser obtida resolvendo-se a equação diferencial homogênea específica. Para os outros meios envolvidos, o procedimento é semelhante.

As soluções para as equações diferenciais homogêneas são do tipo:

$$T_i(x) = A_i e^{\sigma_i x} + B_i e^{-\sigma_i x} \quad \text{III-4}$$

onde o subscrito se refere aos meios envolvidos.

Como fizemos a consideração inicial de que a janela e o suporte seriam considerados meios termicamente grossos, não haverá contribuição de calor para a amostra e para a cerâmica proveniente das reflexões das ondas térmicas nas suas respectivas superfícies, assim, quando  $x \rightarrow \infty$  (para a janela) e quando  $x \rightarrow -\infty$  (para o suporte), as soluções não podem divergir, logo,  $A_w = 0$  e  $B_b = 0$ . Então podemos escrever as equações III-4 da seguinte forma:

$$T_w(x) = B_w e^{-\sigma_w x} \quad \text{III-5A}$$

$$T(x) = A e^{\sigma x} + B e^{-\sigma x} \quad \text{III-5B}$$

$$T_0(x) = A_0 e^{\sigma_0 x} + B_0 e^{-\sigma_0 x} \quad \text{III-5C}$$

$$T_b(x) = A_b e^{\sigma_b x} \quad \text{III-5D}$$

As constantes complexas  $A_i$  e  $B_i$  serão determinadas pelas condições de contorno em cada interface aplicando o princípio da conservação de energia (continuidade do fluxo térmico em cada interface) e pela igualdade de temperatura (continuidade da temperatura em cada interface).

As condições de contorno em cada interface são dadas por:

$$k_w T'_w(0) - k T'(0) = -\beta' I_0 \quad \text{III-6A}$$

$$T_w(0) = T(0)$$

para a interface janela-amostra

$$kT'(-\ell) - k_0T'_0(-\ell) = 0$$

III-6B

$$T(-\ell) = T_0(-\ell)$$

para a interface amostra-PZT

$$k_0T'_0(-\ell - \ell_0) - k_bT'_b(-\ell - \ell_0) = 0$$

III-6C

$$T_0(-\ell - \ell_0) = T_b(-\ell - \ell_0)$$

para a interface PZT-suporte

Aplicando-se as condições de contorno em cada interface e considerando a cerâmica PZT termicamente grossa, isto é,  $\sigma_0\ell_0 \gg 1$ , portanto,  $B_0 = 0$  ( para não divergir), e resolvendo o sistema de equações resultante, pode-se mostrar que as flutuações de temperatura média na amostra e na cerâmica PZT são dadas por:

$$\langle T \rangle = \frac{\beta' I_0}{\sigma \kappa \sigma \ell} \frac{1}{(1+w)} e^{j\omega t} \quad \text{III-7}$$

$$\langle T_0 \rangle = \frac{2\beta' I_0}{\sigma \kappa \sigma_0 \ell_0} \frac{e^{-\sigma \ell}}{(1+w)(1+p)} e^{j\omega t} \quad \text{III-8}$$

onde,  $w = \frac{\kappa_w \sigma_w}{\kappa \sigma}$  e  $p = \frac{\kappa_0 \sigma_0}{\kappa \sigma}$

É importante observar que a flutuação de temperatura média na amostra não contém o termo exponencial, enquanto que na flutuação de temperatura média na cerâmica PZT há um termo de amortecimento exponencial.

No capítulo I, quando tratamos das técnicas de detecção, procuramos descrever de forma sucinta algumas técnicas, dentre

elas, a fotopiroelétrica e a piezoelétrica. Com relação à técnica fotopiroelétrica, o calor depositado na superfície da amostra se difunde pelo material até atingir a cerâmica PZT. A flutuação de temperatura experimentada pela cerâmica produz mudanças de polarização elétrica de tal forma que uma corrente elétrica induzida é gerada entre os terminais (equação I-10), corrente esta que é proporcional à taxa de variação temporal da flutuação de temperatura média na cerâmica, tal que:

$$I_p(t) = PA \frac{d}{dt} \langle \Delta T(x) \rangle e^{j\omega t} \quad \text{III-9}$$

O circuito equivalente para o detector piroelétrico é composto por uma fonte ideal de corrente ( $I_p$ ) em paralelo com a capacitância ( $C_d$ ), formada pelos eletrodos em conjunto com o elemento piroelétrico e por um resistor de fuga ( $R_d$ ) devido às perdas dielétricas. O sinal do transdutor piroelétrico é detectado por um circuito detector de voltagem (lock-in) constituído por uma capacitância de entrada ( $C_a$ ) em paralelo com um resistor acoplado de entrada ( $R_a$ ), conforme está esquematizado na Figura III-2.

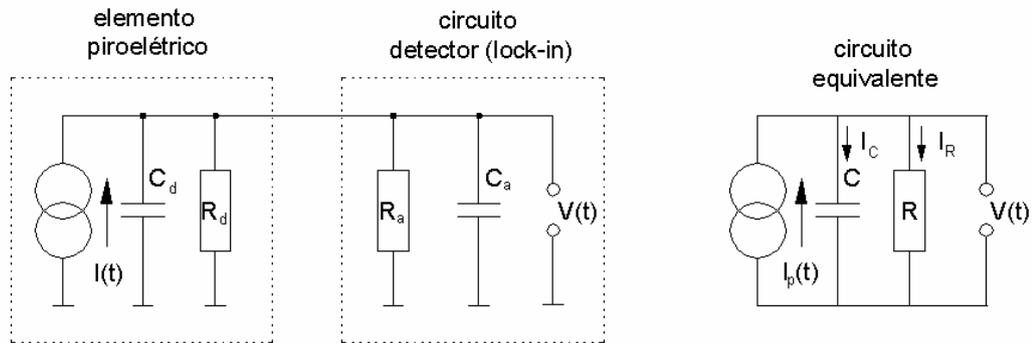


Figura III-2 - Circuito eletrônico equivalente envolvido na detecção do sinal piroelétrico.

Para o circuito equivalente envolvido na detecção da voltagem piroelétrica, temos que:

$$C = C_d + C_a \quad \text{e} \quad R = \frac{R_d R_a}{R_d + R_a}$$

A corrente piroelétrica é a soma das correntes em cada elemento do circuito, assim,

$$I_p = I_c + I_R, \quad \text{onde} \quad I_R = \frac{V}{R} \quad \text{e} \quad I_c = C \frac{dV}{dt}, \quad \text{então,}$$

$$I_p(t) = C \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} \quad \text{III-10}$$

Sabemos também que, tanto o sinal piroelétrico quanto a flutuação de temperatura média na cerâmica possuem componente temporal, então:

$$V(t) = V e^{j\omega t} \quad \text{e} \quad \langle \Delta T(x, t) \rangle = \langle \Delta T(x) \rangle e^{j\omega t}.$$

Resolvendo-se as equações diferenciais pertinentes, temos que o sinal piroelétrico é dado por:

$$V(t) = \frac{j\omega PRA}{1 + j\omega\tau_E} \langle \Delta T(x) \rangle e^{j\omega t} \quad \text{III-11}$$

onde,  $\tau_E = RC$  é a constante de tempo eletrônica do circuito.

A equação acima mostra claramente que o sinal piroelétrico  $V(t)$  depende diretamente da flutuação de temperatura média que a cerâmica fica submetida no tempo. Mas como  $\omega RC \gg 1$ , então a equação III-11 pode ser reescrita como:

$$V(t) = \frac{PA}{C} \langle \Delta T(x) \rangle e^{j\omega t} \quad \text{III-11A}$$

A flutuação de temperatura média na cerâmica é dada pela equação III-8. Substituindo-a na equação acima e sabendo que o sinal piroelétrico é proporcional à diferença de potencial entre os eletrodos do transdutor, podemos escrever o sinal piroelétrico como:

$$S_{pr} = \frac{P}{\varepsilon} \frac{2\beta' I_0}{\kappa \sigma \sigma_0} \frac{e^{-\sigma \ell}}{(1+w)(1+p)} e^{j\omega t} \quad \text{III-12}$$

onde, na equação III-11A substituímos a capacitância da cerâmica  $C$  por  $C = \varepsilon A/\ell_0$ .

Por outro lado, a amostra ao ser aquecida expande suas dimensões físicas (deslocamentos superficiais), que por sua vez pressionam a cerâmica PZT, e esta transforma tal compressão em uma voltagem entre seus terminais (proporcional ao sinal piezoelétrico- $S_{pz}$ ).

A diferença de potencial  $V(t)$  desenvolvida na cerâmica PZT está relacionada com a pressão “ $\delta p$ ” que a mesma fica submetida. A equação que relaciona as duas variáveis é dada por:

$$V(t) = g \ell_0 \delta p e^{j\omega t} \quad \text{III-13}$$

donde  $g$  ( $V.m/N$ ) é o coeficiente piezoelétrico do elemento PZT,  $\ell_0$  é sua espessura e  $\delta p$  a pressão exercida sobre ele.

Para o caso da montagem experimental em questão, na qual a amostra encontra-se confinada entre uma janela de safira e o elemento PZT, a pressão desenvolvida na amostra é basicamente dominada pela sua expansão térmica. Isto é, o confinamento da amostra inibe a flexão termoelástica. Neste caso, podemos escrever a pressão como sendo dada por  $\delta p = B\alpha_T \langle T \rangle$ , onde  $B$  é o módulo de elasticidade da amostra,  $\alpha_T$  é seu coeficiente de expansão térmica e  $\langle T \rangle$  é a flutuação de temperatura média da amostra dada pela equação III-7.

Fazendo-se as necessárias substituições na equação III-13, pode-se escrever o sinal piezoelétrico- $S_{pz}$ , como sendo:

$$S_{pz} = \frac{gB \ell_0 \beta' I_0}{j\omega \ell \rho c (1+w)} \alpha_T e^{j\omega t} \quad \text{III-14}$$

Combinando-se as equações III-12 e III-14, o sinal resultante no PZT será dado por:

$$S = S_{pr} + S_{pz}$$

dessa forma ficamos com:

$$S = \frac{g \ell_0 B \beta' I_0 \alpha_T}{j \omega \ell \rho c (1 + w)} \cdot \{1 + R e^{-\alpha \ell}\} \cdot e^{j \omega t} \quad \text{III-15}$$

O sinal resultante pode ser reescrito da seguinte forma:

$$S = |S| e^{j(\omega t - \phi)} \quad \text{III-15A}$$

Esta é a equação que descreve a amplitude e a fase do sinal piezo-piroelétrico resultante onde:

$$|S| = \frac{A_I}{f} (1 + 2 R e^{-x} \cos(x) + R^2 e^{-2x})^{1/2}$$

$$x = \frac{\ell}{\mu} = \ell \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \sqrt{f} = a \sqrt{f}$$

$$R = \frac{2 P \ell \rho c}{\varepsilon g \ell_0 B \alpha_T \rho_0 c_0} \quad \text{III-16}$$

$$\phi = \frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \left( \frac{R e^{-x} \sin(x)}{1 + R e^{-x} \cos(x)} \right)$$

$$A_I = \frac{g \ell_0 B I_0 \beta' e}{2 \pi \ell \rho c e_w} \alpha_T$$

Nas equações acima fez-se a seguinte aproximação:  $1 + w \cong w$ , ou seja, “ $e_w \gg e$ ”, o que é perfeitamente cabível para o caso da janela de safira e um polímero.

O parâmetro  $a = \ell(\pi/\alpha)^{1/2}$  mede essencialmente a difusividade térmica da amostra, enquanto que “R” é uma medida relativa das contribuições piro-piezoelétricas. Mas ainda podemos mostrar que o produto “ $A_1 \cdot a$ ” é diretamente proporcional à expansão térmica da amostra “ $\alpha_T$ ”, ou seja:

$$A_1 \cdot a = \frac{g \ell_0 B I_0 \beta'}{2\sqrt{\pi e_w}} \cdot \alpha_T \quad \text{III-17}$$

### **III - 2 SIMULAÇÃO DO MODELO COMBINADO**

Para concluirmos este capítulo, apresentaremos a seguir, duas simulações do modelo combinado piezo-piroelétrico, visando entender como os valores de “a” e “R” afetam o comportamento da amplitude e fase do sinal em função da frequência de modulação. Para todas as simulações apresentadas abaixo, o parâmetro de amplitude  $A_1$  foi mantido fixo e igual a unidade.

Na Figura III-2, é apresentado o comportamento da amplitude do sinal em função da frequência de modulação para dois valores distintos do parâmetro “a”, mantendo-se  $R=20$ .

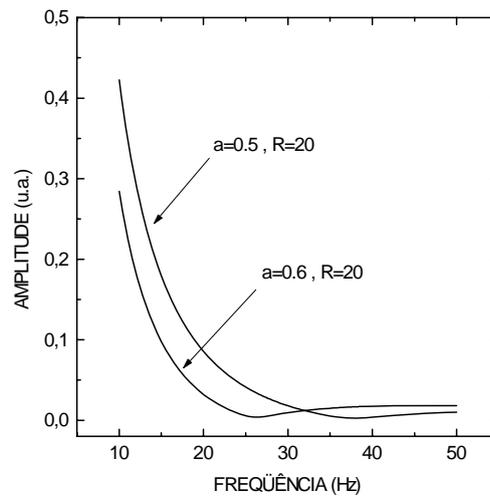


Figura III-2 - Amplitude do sinal em função da freqüência para R constante.

Na Figura III-3, é apresentado a resposta em freqüência de modulação da amplitude do sinal para dois valores distintos do parâmetro “R”, mantendo-se o valor de “a” fixo.

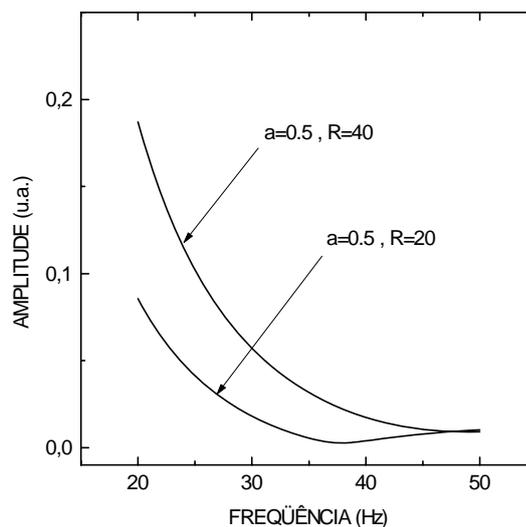


Figura III-3 - Amplitude do sinal em função da freqüência para “a” constante.

O primeiro aspecto que chama a atenção no comportamento da amplitude do sinal combinado em função da frequência de modulação é a presença de um mínimo para uma certa frequência de modulação. Isto contrasta com o comportamento normal dos sinais fototérmicos. Estes são, em geral, monotonicamente decrescentes com a frequência de modulação.

Por exemplo, o sinal piroelétrico dado pela equação III-12, apresenta um comportamento basicamente exponencial com a frequência de modulação, isto é,

$$S_{pr} \approx \frac{I}{f} e^{-a\sqrt{f}},$$

enquanto que o sinal piezoelétrico dado pela equação III-14, varia proporcionalmente com o inverso da frequência, isto é,

$$S_{pz} \approx \frac{I}{f}$$

A presença dos mínimos observados nas Figuras III-2 e III-3, é o resultado da competição destas contribuições. Tal afirmação pode ser mais claramente visível na Figura III-3. Ela mostra que aumentando-se a contribuição piroelétrica (R aumentando de 20 para 40), a amplitude do sinal tende ao decaimento exponencial, que é típico do sinal piroelétrico.

O segundo aspecto interessante destas simulações diz respeito a sensibilidade do mínimo em relação à variação do valor da difusividade térmica (isto é, variação do parâmetro “a”). Uma variação de 0.1 no referido parâmetro provoca uma variação da ordem de 15 Hz na posição do mínimo da amplitude do sinal, para o caso de R=20, conforme nos mostra a Figura III-2.

Finalmente, na Figura III-4, apresentamos a simulação envolvendo a variação do ângulo de fase " $\phi$ " em função de  $x=a\sqrt{f}$  (varredura em frequência), mantendo-se o valor do parâmetro " $a$ " fixo e variando o valor de  $R$ . É possível perceber uma progressiva variação na fase, que, inclusive, inverte seu valor quando passa pelo ponto de mínimo, comentado anteriormente, e também há um deslocamento da curva para a direita quando aumenta o valor de  $R$ .

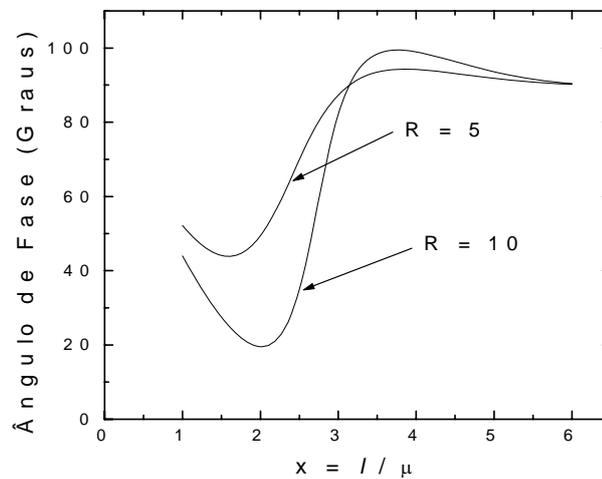


Figura III-4 - Ângulo de fase em função da variável " $x$ ", para  $R$  variável.

## CAPÍTULO IV

**RESULTADOS EXPERIMENTAIS****IV – 1 - MEDIDAS NA AMOSTRA TIPO A**

No Capítulo II procuramos descrever os arranjos experimentais envolvidos na tomada de dados pertinentes a este trabalho. Inicialmente descrevemos a montagem experimental desenvolvida para obtermos as medidas fototérmicas do PET, e que resultaram nos cálculos da difusividade térmica, bem como do coeficiente de expansão térmica, cujas montagens estilizadas, podem ser visualizadas nas Figuras II-1 e II-2.

O arranjo experimental, envolvendo a janela de safira, a amostra PET e o transdutor PZT, pode ser visto na Figura III-1 do Capítulo III. O modelo matemático que procura retratar com fidelidade a situação experimental foi denominado de “modelo composto”. Ele envolve os sinais piro e piezoelétrico, visto haver a contribuição dos dois fenômenos ao sinal fototérmico resultante.

As equações matemáticas relativas ao modelo composto e descritas no Capítulo III, pelas equações III-15,16,17, permitem, através do parâmetro “ $a$ ”, o cálculo da difusividade térmica da amostra para cada temperatura escolhida, e através da relação “ $A_1 \cdot a$ ”, estimar o valor do coeficiente de expansão térmica “ $\alpha_T$ ” para cada valor de temperatura fixada. O parâmetro “ $R$ ” fornece a intensidade relativa das contribuições piroelétrica e piezoelétrica para o sinal fototérmico resultante.

Cada amostra foi ciclada termicamente três vezes para os mesmos valores de temperatura escolhida, sendo que, a cada ciclagem,

e para cada temperatura, os valores de " $\alpha$ ", e de " $\alpha_T$ " foram calculados e graficados em função da temperatura. Como já foi explicitado anteriormente, da placa de PET foram extraídos dois conjuntos de amostras, designados de A e B, sendo que o conjunto A apresentava, a olho nu, estrias longitudinais decorrentes do processo de usinagem enquanto que as amostra tipo B não apresentavam tais marcas.

Os dois conjuntos foram preparados da mesma maneira e sobre eles foi depositado, a vácuo, um filme fino de Bismuto, e após, deixado ao ar livre para oxidar-se, assegurando assim, que o filme se transformasse num bom absorvedor ótico. A luz laser modulada absorvida pelo filme e transformada em calor se difunde pela amostra, aquecendo-a. Todos os dados obtidos para os dois conjuntos de medidas foram coletados da mesma forma, nas mesmas temperaturas, para os mesmos intervalos de freqüência e tempos de medida, de tal forma que se pode dizer, que as medidas realizadas foram tomadas dentro das mesmas condições experimentais.

O primeiro conjunto de medidas fototérmicas foi obtido utilizando-se amostras do tipo A. Para cada temperatura fixada fazia-se uma varredura em freqüência obtendo-se as amplitudes relativas, cujo sinal era normalizado pela potência incidente. As temperaturas escolhidas variavam desde a temperatura ambiente até 90°C (intervalo já descrito no Capítulo II-3).

Para cada temperatura de um dado ciclo térmico que a amostra era submetida, os dados experimentais da amplitude do sinal em função da freqüência de modulação eram ajustados com a expressão do sinal combinado de modo a determinar os correspondentes valores dos parâmetros " $a$ ,  $A_1$  e  $R$ ".

A Figura IV-1 representa a amplitude do sinal normalizado em função da freqüência de modulação para as

temperaturas de 20 e 82°C, durante a primeira ciclagem térmica da amostra tipo A.

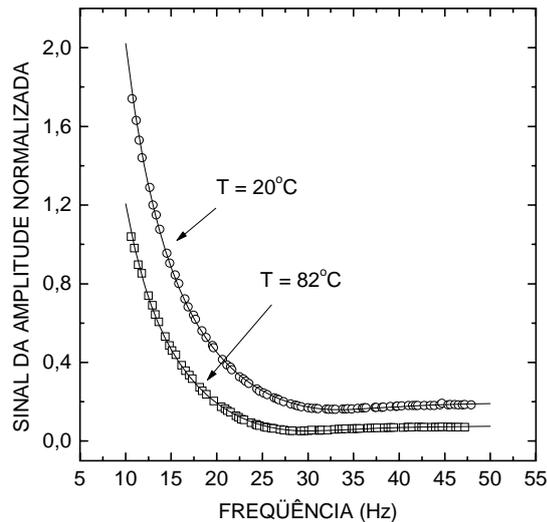


Figura IV-1 - Dados experimentais e ajuste teórico do sinal da amplitude normalizada em função da frequência de modulação.

A linha sólida no gráfico em questão traduz o ajuste da função matemática representativa do sinal combinado piezo-piroelétrico (equações III-15,16,17) que mais se adapta aos valores experimentais

É de se notar que o ajuste da função teórica se sobrepõe à curva experimental, o que demonstra que o modelo teórico (modelo composto) adotado para o sinal resultante (Capítulo III) está em concordância com os resultados experimentais obtidos.

#### IV – 1 – 1 - MEDIDAS DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA

A cada temperatura escolhida obtinha-se o valor do parâmetro “a” pelo ajuste da função, e assim, calculava-se o valor da

difusividade térmica da amostra. Repetindo-se mais duas vezes o ciclo de medidas sem retirar a amostra do arranjo e mantendo-se a focalização do laser no mesmo ponto de incidência, para as mesmas temperaturas anteriores, obtinha-se dois novos conjuntos de dados para a difusividade térmica da amostra.

A Figura IV-2 nos mostra os comportamentos obtidos para a difusividade térmica em função da temperatura, para a primeira e terceira ciclagens térmicas. Os valores da difusividade para a segunda ciclagem diferem muito pouco dos valores da terceira ciclagem, não sendo colocados no gráfico para não sobrecarregá-lo de informações.

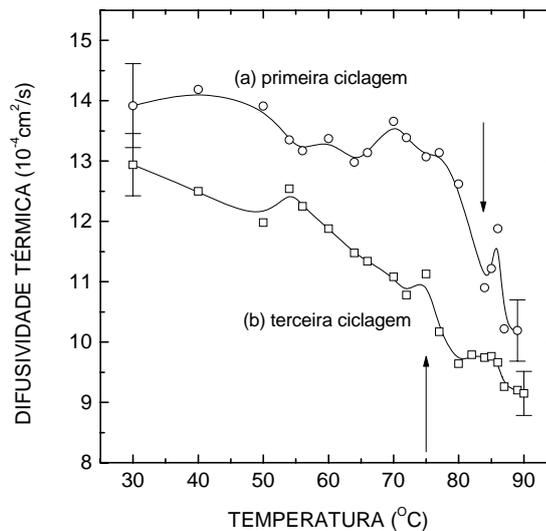


Figura IV-2 - Difusividade térmica em função da temperatura para a primeira (a) e terceira (b) ciclagem térmica para a amostra tipo A.

No processo de difusão térmica, a grandeza medida é a difusividade térmica do material, que fornece, essencialmente, a velocidade com que o calor se propaga pelo meio. Por outro lado, pela definição de difusividade térmica, temos que a taxa com que o calor é

distribuído no meio não depende somente da condutividade térmica, mas também do modo como a energia térmica está sendo armazenada no material. Assim, numa rede cristalina, a difusão do calor por vibração é maior (interação forte) do que a difusão em regiões amorfas (interação fraca), onde a estrutura molecular não se apresenta organizada. Na fração cristalina o calor flui melhor do que na região amorfa onde o calor fica mais tempo armazenado, escoando-se com menor velocidade. Os dados experimentais da Figura IV-2 nos confirmam esta interpretação da difusão do calor em meios não isotrópicos, como é o caso do PET em estudo, conforme análise que segue.

O primeiro ponto a ser observado é que a difusividade térmica, para cada temperatura, diminui sensivelmente entre os valores da primeira e terceira ciclagens. Uma interpretação plausível é de que as ciclagens térmicas agem no sentido de “envelhecer” a amostra, ou seja, as ciclagens provocam a diminuição da fração cristalina que existia anteriormente na amostra, conseqüentemente, aumentando a fração amorfa. O razoável ordenamento da cadeia cristalina que existia antes das ciclagens vai dando lugar a um estado mais desorganizado, a um estado mais amorfo, onde a taxa com que o calor se difunde dentro do material é menor.

O segundo ponto de interesse está relacionado aos picos existentes nas curvas da difusividade, onde para a primeira ciclagem, a curva exhibe um pico estreito e bem definido ao redor de 85°C, e um salto largo em torno de 68°C. Com relação à terceira ciclagem, a curva exhibe um salto largo ao redor de 84°C e um pico acentuado nas proximidades de 72°C. A interpretação para tais picos é que eles representam as temperaturas de transição vítrea para as frações cristalina e amorfa da amostra, respectivamente.

Os dados da literatura [58] sugerem que a temperatura de transição vítrea do PET, para o estado amorfo, ocorre em torno de 67°C, e para o estado cristalino ao redor de 81°C. A combinação dos dados da literatura com os dados experimentais, mostrados na figura anterior, onde o pico agudo da difusividade térmica, para a primeira ciclagem, ocorre por volta de 85°C, e que, para a terceira ciclagem, ocorre nas proximidades de 72°C, sugere que os dados da difusividade refletem o fato de que, ao submeter a amostra a ciclagens térmicas para valores de temperatura superiores à de transição vítrea, a amostra sofre um processo de envelhecimento aumentando sua fração amorfa em relação ao que tinha antes.

No item seguinte faremos uma análise de outro conjunto de dados experimentais que vêm de encontro com a interpretação acima, corroborando nossa visão sobre as alterações na estrutura molecular do PET quando submetido a variações seqüenciais de temperatura no tempo.

#### VI – 1 – 2 - MEDIDAS DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

Conforme foi visto no Capítulo III, o produto dos parâmetros “ $A_1$ ” e “ $a$ ”, da equação do sinal combinado (Equação III-17), é proporcional ao coeficiente de expansão térmica da amostra. Assim, no que segue, este produto será denominado de “coeficiente de expansão térmica adimensional”, e designado por “ $\bar{\alpha}_T = A_1.a$ ”. O gráfico representativo dos dados experimentais de “ $\bar{\alpha}_T$ ” em função da temperatura (Figura IV-3), permite que se faça análises a respeito do processo de amorfização da amostra e também dos picos relativos às transições de fase de segunda ordem, bem como, compará-los com a análise feita no item anterior.

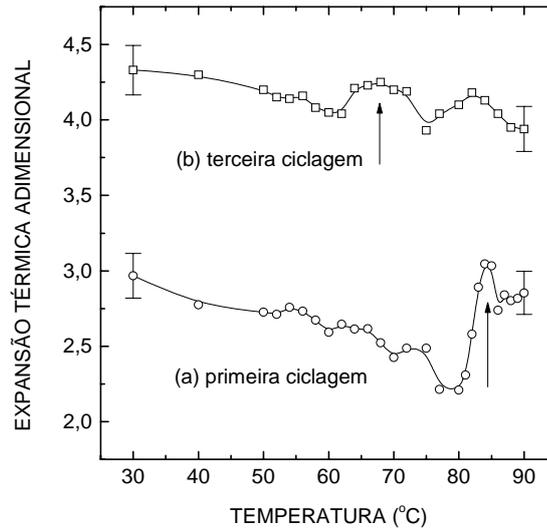


Figura IV-3 - Expansão térmica adimensional em função da temperatura para a primeira (a) e terceira (b) ciclagem térmica para a amostra tipo A.

A Figura IV-3 mostra com clareza que o coeficiente “ $\bar{\alpha}_T$ ” possui valores maiores na terceira ciclagem quando comparados aos da primeira ciclagem. Como é de conhecimento geral, materiais amorfos apresentam uma expansão térmica maior do que a dos materiais cristalinos. Assim, o aumento de “ $\bar{\alpha}_T$ ” devido às ciclagens térmicas, conforme a Figura acima, é atribuído à diminuição da cristalinidade do material devido aos ciclos térmicos a que foi submetido.

O segundo ponto a ser observado é com relação aos picos existentes nas curvas da Figura IV-3. Na curva correspondente à primeira ciclagem, existe um pico estreito e bem definido, novamente, ao redor de 84°C, pico este atribuído à fração cristalina da amostra. Com relação ao pico da fração amorfa, que deveria ocorrer nas proximidades de 68°C, o mesmo não está bem definido. Na terceira ciclagem, o pico cristalino se transforma, alargando-se, apresentando um valor em torno de 82°C. Em compensação, o pico associado à fração amorfa, que antes estava indefinido, apareceu razoavelmente pronunciado ao redor de 68°C, como deveria ser.

De novo, a interpretação de que as ciclagens térmicas atuam no sentido de envelhecer a amostra, amorfizando-a, se manifesta com clareza quando vemos os picos associados à cristalinidade achatarem-se e adquirirem valores mais baixos, e os picos associados ao estado amorfo, se pronunciarem. Esta concordância, tanto com relação aos dados da difusividade térmica, quanto para os do coeficiente de expansão térmica nos indica que a técnica de detecção fototérmica utilizada é, em princípio, capaz, não somente de medir a difusividade térmica de uma amostra de polímero em função da temperatura, mas também, ser sensível o suficiente para nos mostrar os picos onde ocorrem as transições vítreas.

O passo seguinte será o de analisar os dados associados às medidas dielétricas realizadas nas amostras, e ver até que ponto elas concordam com os dados anteriormente analisados.

#### IV - 1 - 3 - MEDIDAS DIELÉTRICAS

Para comprovar as interpretações do fenômeno observado, consubstanciado nas medidas fototérmicas anteriormente citadas, foi realizado um conjunto de medidas dielétricas utilizando o dispositivo instrumental descrito no Capítulo II, que, pela equação II-5, permite calcular a constante dielétrica do PET, para cada temperatura escolhida e para cada ciclagem térmica efetuada.

A Figura IV-4 mostra a constante dielétrica (normalizada em relação à do espaço livre) em função da temperatura, para a primeira e terceira ciclagem térmica. A segunda ciclagem não foi adicionada ao gráfico pelos mesmos motivos anteriores.

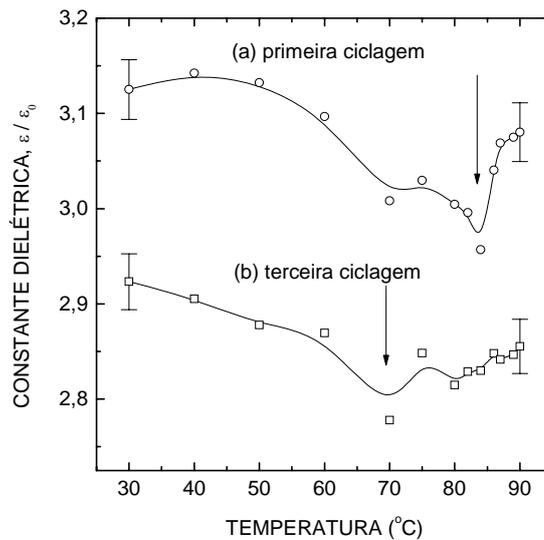


Figura IV-4 - Constante dielétrica normalizada em função da temperatura, para a primeira (a) e terceira (b) ciclagem térmica, para a amostra tipo A.

Conforme pode ser visto pela Figura IV-4, os valores da constante dielétrica para a primeira ciclagem são sempre maiores do que para a terceira, o que, de novo, vem confirmar a afirmação de que as ciclagens térmicas provocam o envelhecimento da amostra, reduzindo sua fração cristalina.

De um modo em geral, o PET apresenta uma polarização permanente não muito intensa, devido principalmente à fração cristalina existente, que em função de suas cadeias organizadas, sempre possuem radicais livres para interação. Essa polarização é o resultado do alinhamento de moléculas que têm uma assimetria natural na distribuição de cargas elétricas. A parte amorfa, apesar de possuir radicais livres para interagir, ela se apresenta desorganizada e a contribuição para a polarização é muito pequena.

A constante dielétrica é uma medida das cargas ligadas (bound charges) de um material, sendo, portanto, bastante sensível em relação à estrutura do material. Assim, conhecendo-se a constante

dielétrica, é possível obter informações sobre a estrutura molecular do material em estudo.

Pela análise da Figura IV-4, é possível relacionar a desestruturação da fração cristalina da amostra com a diminuição da constante dielétrica, justamente porque a constante dielétrica está vinculada à polarização do material e à medida que a fração cristalina se desorganiza, a polarização diminui, e conseqüentemente, diminui também a constante dielétrica. Pelo gráfico em questão nota-se a diminuição da constante dielétrica após a primeira ciclagem térmica, fundamentalmente devido à transformação gradativa da fração cristalina em fração amorfa.

Outro fato a ser destacado no gráfico em questão, é que a temperatura de transição da fração cristalina, para a primeira ciclagem, se situa em torno de 84°C, com um mínimo pronunciado. Ao submeter a amostra a novas ciclagens térmicas, o mínimo vai desaparecendo justamente porque parte da fração cristalina, ao ultrapassar a temperatura de transição, se desorganiza de forma irreversível, passando a um estado mais amorfo, aumentando, desta forma, a fração amorfa da amostra. Como decorrência, após a primeira ciclagem, vai surgindo um mínimo largo, pouco pronunciado, associado justamente ao aumento da fração amorfa, mínimo este que se situa em torno de 70 °C.

Como aumentou a fração amorfa da amostra, as curvas relativas à segunda e terceira ciclagem, apresentaram constantes dielétricas razoavelmente menores que as da primeira ciclagem. Tanto a diminuição dos valores da constante dielétrica para cada temperatura, bem como o aumento da fração amorfa (alteração dos picos), estão em consonância com as análises feitas anteriormente quando tratamos da difusividade e da expansão térmica da amostra.

## IV – 1 – 4 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

Para concluir as análises relativas às amostras do tipo A, um último conjunto de quatro amostras foi retirado da placa de PET, sendo que uma amostra não foi submetida a ciclagem térmica (amostra virgem) e as outras foram cicladas uma, duas e três vezes, respectivamente, conforme descrição contida no Capítulo II.

As amostras foram submetidas ao mesmo Difratorômetro de Raios-X, resultando em difratogramas que estão reunidos nas Figuras IV-5, IV-6 e IV-7.

A Figura IV-5, que corresponde à amostra virgem, apresentou um pico estreito em torno de  $12,4^\circ$  e dois outros picos mais largos em torno de  $18^\circ$  e  $23^\circ$ , respectivamente.

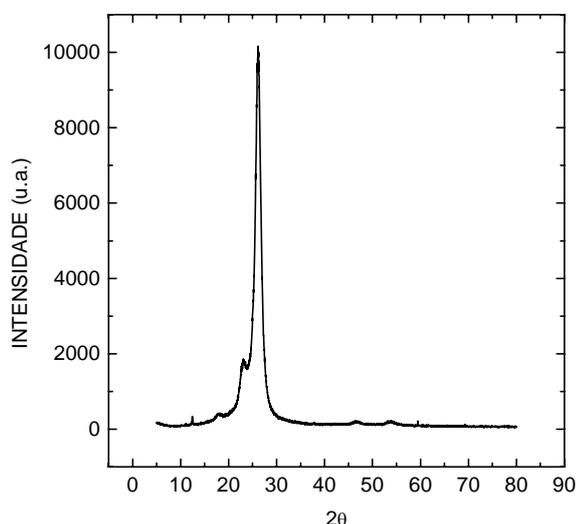


Figura IV-5 - Difratograma para amostra virgem, tipo A.

A Figura IV-6, que corresponde à amostra que foi ciclada três vezes, os referidos picos desapareceram ou alargaram-se bastante.

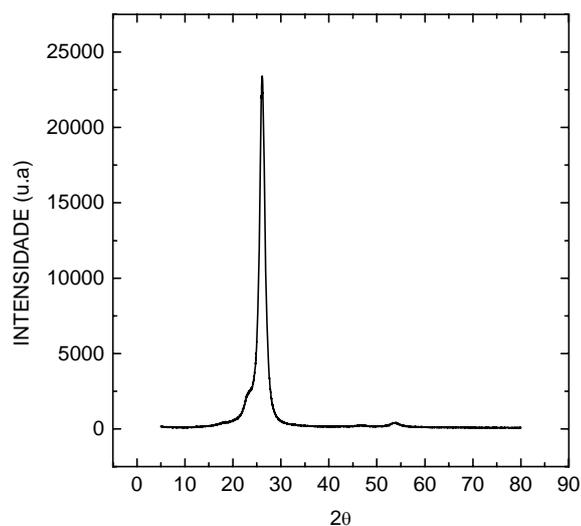


Figura IV-6 - Difratograma para amostra tipo A, ciclada termicamente três vezes.

A Figura IV-7 reúne os difratogramas para baixo ângulo das quatro amostras, sendo perfeitamente visível o desaparecimento ou alargamento dos picos.

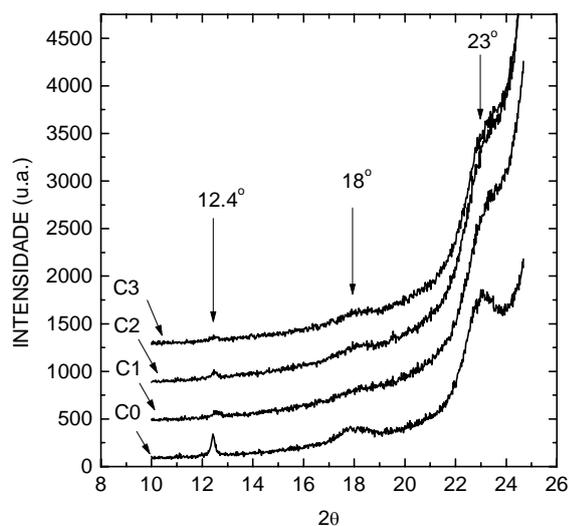


Figura IV-7 - Difratogramas das amostras tipo A. Virgem (C0), uma (C1), duas (C2), e três (C3) ciclagens térmicas, respectivamente.

De acordo com a literatura [60,61], os picos em  $18^\circ$  e  $23^\circ$  são característicos do PET cristalino. Com relação ao pico estreito em  $12,4^\circ$ , não foi encontrado qualquer referência na literatura pesquisada, sendo que, uma possível explicação para o surgimento de tal pico é que ele seja devido a resíduos de catalizadores ou cargas minerais utilizadas no processo de polimerização do PET. O fato importante é que os picos em  $18^\circ$  e  $23^\circ$ , característicos do estado cristalino, desapareceram à medida que a amostra foi sendo ciclada termicamente.

A análise dos difratogramas em questão vem corroborar as que foram feitas anteriormente, de que, a amostra, ao ser submetida a ciclagens térmicas, tem sua fração cristalina reduzida, predominando então, o estado amorfo. Dito em outras palavras, o efeito de submeter as amostras de PET a ciclagens térmicas para temperaturas acima da temperatura de transição cristalina, modifica a estrutura interna das macromoléculas no sentido de amorfizar o material como um todo, diminuindo sua polarização, e

conseqüentemente, sua constante dielétrica, reduzindo a velocidade de difusão do calor e aumentando o coeficiente de expansão térmica do material.

Finalmente, para comprovar as afirmações feitas acima, vamos analisar as amostras tipo B, retiradas de uma parte da placa de PET onde não eram visíveis as estrias longitudinais, características do estiramento sofrido durante o processo de usinagem, e que, pelas nossas observações, se apresentam como regiões com predominância do estado amorfo sobre o cristalino.

#### **IV – 2 - MEDIDAS EM AMOSTRAS TIPO B**

##### IV – 2 – 1 - MEDIDAS FOTOTÉRMICAS – DIFUSIVIDADE TÉRMICA

Pelos resultados experimentais observados nas amostra tipo A, conclui-se que, o PET, ao ser submetido a temperaturas acima de sua temperatura de transição vítrea cristalina, tem suas propriedades alteradas em função da redução da fração cristalina, fazendo com que a amostra se apresente mais amorfizada ao final dos ciclos térmicos.

As amostras tipo B, supostamente mais amorfas do que as do tipo A, devem, portanto, apresentar tais alterações nas propriedades pesquisadas, confirmando assim, nossas observações experimentais.

A Figura IV-8, a seguir, fornece os valores médios da difusividade térmica, para a primeira e segunda ciclagem térmica, em função da temperatura para as amostras tipo B.

Comparando-o com a Figura IV-2, que corresponde à difusividade térmica da amostra tipo A, nota-se claramente que a difusividade térmica da amostra tipo B é bem menor do que a do tipo

A, mesmo tendo sido a amostra tipo A ciclada mais vezes, o que demonstra que a difusão do calor é mais lenta nas regiões amorfas do que nas regiões mais cristalinas.

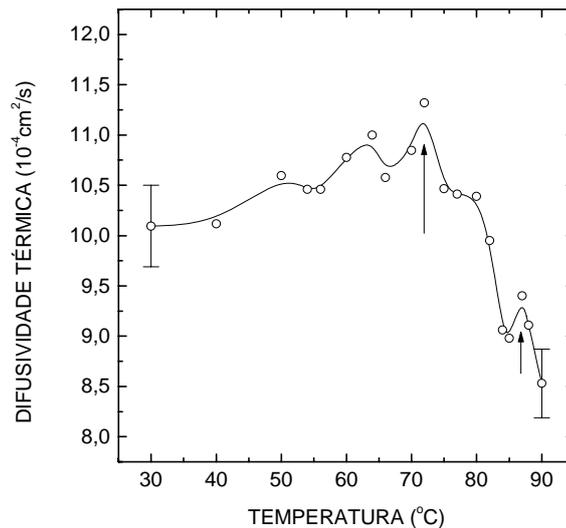


Figura IV-8 - Difusividade térmica em função da temperatura para amostra tipo B.

Além do mais, nota-se que a variação da difusividade térmica é bem menor na amostra tipo B do que na do tipo A, e que os valores da difusividade, nas proximidades da temperatura ambiente, para a amostra tipo B, possuem valores que correspondem aos valores do final da curva das amostras tipo A (entre 80 a 90°C), para a terceira ciclagem térmica, o que confirma que a região de onde foram retiradas as amostras tipo B é uma região mais amorfa.

Por outro lado, observa-se também que a difusividade térmica, para a amostra tipo B, permaneceu praticamente constante dentro de um grande intervalo de temperatura (temperatura ambiente até 80°C), variando em torno de 8% em relação ao seu maior valor ( $11 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Também são visíveis os picos em torno de 72 e 86°C,

picos estes que correspondem às temperaturas de transição amorfa e cristalina, respectivamente.

O que deve ficar bem claro é que, as amostras tipo B são mais amorfas do que as do tipo A, isto é, há um predomínio de regiões amorfas, o que não significa dizer que inexistem regiões cristalinas nas amostras tipo B. Elas existem, mas são menores e em menor quantidade, por isso é que podemos ver o pico da transição cristalina.

#### IV - 2 - 2 - MEDIDAS FOTOTÉRMICAS - EXPANSÃO TÉRMICA

Quando analisamos os dados relativos ao parâmetro “  $\bar{\alpha}_T$  ” da amostra tipo A (Figura IV-3), vimos que, após as ciclagens térmicas, ocorria uma mudança na estrutura interna do material, alterando seu grau de cristalinidade para menor, de tal forma que os valores associados ao primeiro ciclo térmico eram bem menores ( $\approx 50\%$ ) do que os valores após três ciclagens, o que nos indicava que havia ocorrido um processo de envelhecimento da amostra, tornando-a mais amorfa, daí, as duas curvas do citado gráfico estarem nitidamente separadas.

Quando procedemos da mesma forma para a amostra tipo B, conforme Figura IV-9, a seguir, o que ocorreu é que não houve mudança substancial nos valores relativos entre a primeira e segunda ciclagem, para cada temperatura de observação. A interpretação para tal fato é de que a fração cristalina da amostra em estudo é muito pequena quando comparada à fração amorfa, de tal forma que as ciclagens térmicas pouco contribuíram para aumentar a parte amorfa. Assim, as curvas para as duas ciclagens, em vários pontos (temperaturas), coincidem, inclusive, entrecruzando-se, o que nos levou a tomar os valores médios do parâmetro “  $\bar{\alpha}_T$  ”

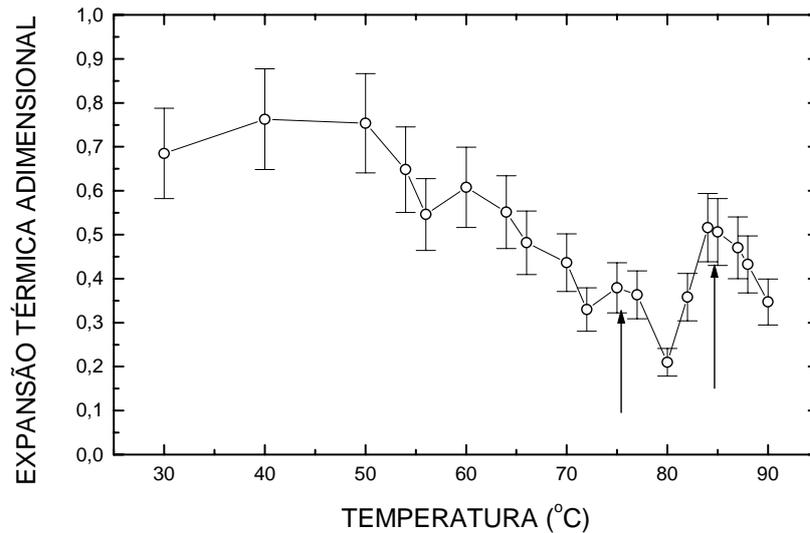


Figura IV-9 - Coeficiente de expansão térmica adimensional em função da temperatura para amostra tipo B (média de duas ciclagens térmicas).

Desta forma, fica evidente nossa interpretação de que a amostra tipo B possui uma fração amorfa substancialmente maior do que sua fração cristalina, sendo, portanto, muito mais amorfa do que a amostra tipo A, e que, ao serem submetidas a ciclagens térmicas (amostras tipo A), o efeito no tempo é o de envelhecimento do material, amorfizando-se.

#### IV - 2 - 3 - CONSTANTE DIELÉTRICA

A mesma tendência de exibir valores menores, quando comparados aos da amostra tipo A para cada ciclagem efetuada, também foi observado nas medidas da constante dielétrica (para as amostras tipo B), em função da temperatura, conforme pode ser visto na Figura IV-10, a seguir.

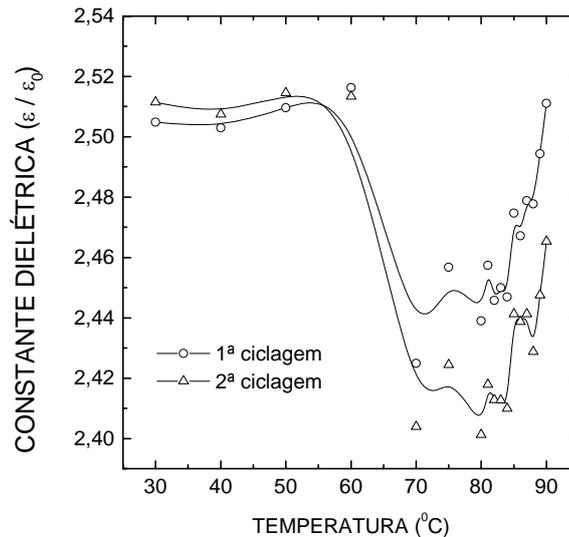


Figura IV-10 - Constante dielétrica normalizada em função da temperatura para amostra tipo B, para duas ciclagens térmicas.

Duas ciclagens foram efetuadas, e fica evidente, pelo gráfico citado, de que os valores da constante dielétrica são relativamente menores quando comparados aos da amostra tipo A, para as mesmas temperaturas. Além do mais, pode-se perceber que os valores relativos entre as duas ciclagens, praticamente não mudam, possuindo, as curvas, o mesmo aspecto.

Deve-se notar por outro lado, que os valores da constante dielétrica relativa às duas ciclagens térmicas, para a temperatura ambiente (em torno de 2,51), são menores que o valor da constante dielétrica da amostra tipo A, para a terceira ciclagem e para a mesma temperatura (em torno de 2,93). Também, assim como para a difusividade térmica (Figura IV-8), a constante dielétrica varia muito pouco entre o primeiro e o segundo ciclo térmico, o que demonstra que a fração cristalina da amostra tipo B é muito menor do que a existente na amostra tipo A, tanto que, mesmos após submetê-la a temperaturas superiores à da transição vítrea cristalina, pouca mudança ocorreu na estrutura molecular da amostra, caracterizado pela constância de valores para as mesmas temperaturas.

Outro dado relevante extraído da Figura IV-10, é que há um mínimo bem largo em torno de 75°C, mínimo este associado à fração amorfa, e que, na temperatura de transição cristalina, não há um mínimo claramente definido, indicando que a fração cristalina é muito pequena quando comparada à fração amorfa, praticamente não contribuindo, de forma sensível, para as mudanças nas propriedades pesquisadas.

#### IV - 2 - 4 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

Os difratogramas da amostra tipo A (virgem), e tipo B (virgem), conforme Figura IV-11, a seguir, tomando somente a parte do espectro que envolve pequenos ângulos (até 26°), mostra claramente a diferença das duas regiões onde as amostras foram retiradas. Para a amostra tipo A, existem picos proeminentes associados à fração cristalina [61], enquanto que, para a amostra tipo B, tais picos se alargam sobremaneira, demonstrando assim, que a fração cristalina na amostra tipo B é muito pequena quando comparada à da amostra tipo A.

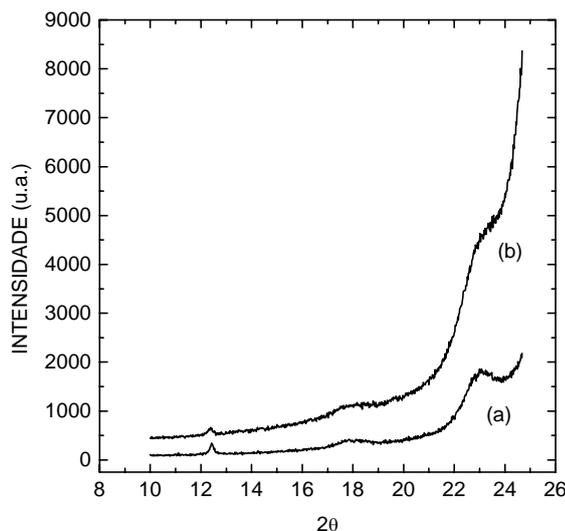


Figura IV-11 - Difratogramas para amostras virgens tipo A (a) e tipo B (b).

De todas estas análises, fundamentadas nos dados experimentais, torna-se evidente que, ao se efetuarem ciclagens térmicas no PET, elas produzem modificações na estrutura organizacional a nível molecular no sentido de desorganizar a rede cristalina existente, introduzindo mudanças quantitativas nas propriedades térmicas, elétricas, mecânicas e ópticas do material.

Também, é possível inferir que, a técnica fototérmica utilizada (TÉCNICA DE DETECÇÃO FOTOTÉRMICA PIEZO-PIROELÉTRICA - PPED), é sensível o suficiente para perceber tais mudanças nas propriedades citadas, constatando, por outro lado alterações nas propriedades microscópicas do material, responsáveis, em última instância, pelas alterações nas propriedades macroscópicas mensuráveis.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] A. G. Bell, Am. J. Sci. **120** (305) 1880.
- [02] L. Rayleigh, Nature, London, **23** ( 274) 1881.
- [03] M. E. Mercadier e C.R. Hebd, Serv. Acad. Sci. **92** (409) 1881.
- [04] W. H. Preece, Proc. R.Soc. London, **31** (506) 1881.
- [05] M. L. Viengerov, Dokl. Akad. Nauk., URSS, **19** (687) 1938.
- [06] J. G. Parker, Appl. Opt. **12** (2974) 1973.
- [07] A. Rosencwaig e A. Gersho, Science, **190** (556) 1975.
- [08] A. Rosencwaig e A. Gersho, J. Appl. Phys. **47** (64) 1976.
- [09] M.S. Baptista, Química Nova, **22** (4) 1999.
- [10] M.J. Adams, G.F. Kirkbright e K.R. Menon, Anal. Chem. **51** (508) 1979.
- [11] A. Rosencwaig, Rev. Sci. Instrum. **48** (1133) 1977.
- [12] G. C. Wetsel Jr. e F.A. McDonald, Appl. Phys. Lett. **30** (252) 1977.
- [13] J. F. McClelland e R.N. Kniseley, Appl. Phys. Lett. **28** (467) 1976.
- [14] C. L. Cesar, C.A. S. Lima, N.F. Leite, H. Vargas, A.F. Rubira e F. Galembeck, J. Appl. Phys. **57** (4431) 1985.
- [15] F. A. McDonald e G.C. Wetsel, J. Appl. Phys. **49** (1313) 1978.
- [16] P. Korpiun, B. Büchner, Appl. Phys. B, **30** (121) 1983.

- [17] G. Diebold e D.L. MacFadden, *Appl. Phys. Lett.* **29** (447) 1986.
- [18] M.D. da Silva, I.N. Bandeira e L.C.M. Miranda, *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* **20** (1476/78) 1987.
- [19] A. Hordvik e L. Skolnik, *Appl. Opt.* **16** (2919) 1977.
- [20] W. Lahmann, J.J. Ludewig e H. Welling, *Chem. Phys. Lett.* **45** (177) 1977.
- [21] S. Oda, T. Sowada e K. Kamada, *Anal. Chem.* **50** (865) 1978.
- [22] M. M. Farrow, R.K. Burnham, M. Auzaneav, S.L. Olsen, N. Purdie e E.M. Eyring, *Appl. Opt.* **17** (1093) 1978.
- [23] P. Helander e I. Lundström, *J. Appl. Phys.* **54** (5069) 1983.
- [24] D. H. McQueen, *J. Phys. E*, **16** (738) 1983.
- [25] W. Jackson e N.N. Amer, *J. Appl. Phys.* **51** (3343) 1980.
- [26] H. Coufal, *Appl. Phys. Lett.* **44** (59) 1984.
- [27] A. Mandelis e M. Zver, *J. Appl. Phys.* **57** (4421) 1985.
- [29] A. Mandelis, *Chem. Phys. Lett.* **108** (388) 1985.
- [28] C. C. Ghizoni e L.C.M. Miranda, *Phys. Rev. B*, **32** (8392) 1985.
- [30] K. Geise, A. Nicolau, B. Sennhem e K. Kolmel, *Can. J. Phys.* **64** (1139/41) 1984.
- [31] A.C. Pereira, G.O. Neto, H. Vargas, N. Cella e L.C.M. Miranda, *Rev. Sci. Instrum.*, **65** (1512/16) 1994.
- [32] Q. Pan, S. Qin, S. Zhang, J. Zhang e S. Zhu, in "Applications of photoacoustic spectroscopy in human blood": Springer Séries in Optical Sciences, Vol. **58**, "Photoacoustic and photothermal

- phenomena” Ed. P. Hess and J. Pelzl, 1987 (542/5).
- [33] H. Vargas e L.C. M. Miranda, “Photoacoustic and Related Photothermal Techniques”, Phys, Rep. **161** (2)(43/101) 1988.
- [34] D. P. Almond, P.M. Patel, “Photothermal Science and Tecniques”, Chapman & Hall, London, 1996.
- [35] H. Coufal, e P. Hefferle, Appl. Phys. A, **38** (213) 1985.
- [36] A. Mandelis, F. Care, K.K. Chan e L.C.M. Miranda, Appl. Phys. A, **38** (117) 1985.
- [37] I. F. Faria Jr., C.C. Ghizoni, L.C.M. Miranda e H. Vargas, J. Appl. Phys. **59** (3294) 1986.
- [38] I. F. Faria Jr., C.C. Ghizoni e L.C.M. Miranda, Appl. Phys. Lett. **47** (1154) 1985.
- [39] A. C. Boccara, D. Fournier e J. Badoz, Appl. Phys. Lett. **36** (130) 1980.
- [40] D. Fournier, A.C. Boccara, N.M. Amer e R. Gerlach, Appl. Phys. Lett. **37** (519) 1980.
- [41] A. Mandelis, J. Appl. Phys. **54** (3404) 1983.
- [42] W. D. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara e D. Fournier, Appl. Opt. **20** (1331) 1980.
- [43] S. O. Konstad e P.E. Nordal, Powder Technol. **22** (133) 1978.
- [44] P. E. Nordal e S.O. Konstad, Appl. Phys. Lett. **38** (486) 1981.
- [45] R. Santos e L.C.M. Miranda, J. Appl. Phys. **52** (4194) 1981.
- [46] R. D. Tom, E.P. O’Hara e D. Benin, J. Appl. Phys. **53** (5392) 1982.

- [47] A. C. Tam e B. Sullivan, *Appl. Phys. Lett.* **43** (333) 1983.
- [48] W. P. Leung e A.C. Tam, *Opt. Lett.* **9** (893) 1984.
- [49] G. Busse e P. Eyerer, *Appl. Phys. Lett.* **43** (355) 1983.
- [50] J. P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto e J.R. Whinnery, *Bull. Am. Phys. Soc.* **9** (501) 1964.
- [51] F. W. Dobby, T.K. Gutafson, J.R. Whinnery, Y. Kahanzadeh e L.P. Kelley, *Appl. Phys. Lett.* **16** (362) 1970.
- [52] R.C.C. Leite, R.S. Moore e J.R. Whinnery, *Appl. Phys. Lett.* **5** (141) 1964.
- [53] M. L. Baeso, J. Shen e R.D. Snook, *Chem. Phys. Lett.* **197**(3) (255) 1992.
- [54] J. Shen, R.D. Love e R.D. Snook, *Chem, Phys.* **165** (385) 1992.
- [55] S. J. Sheldon, L.V. Knight e J.M. Thorme, *Appl. Opt.* **21** (1663) 1982.
- [56] H. S. Carslow e J. Jaerger, "Conduction of Heat in Solids", 2<sup>nd</sup> Ed. Clarendon Press, Oxford, 1959.
- [57] J. R. Whinnery, *ACC. Chem. Research*, **7** (225) 1974.
- [58] *Handbook of Polymers*, 3<sup>rd</sup> edition, Edited by J. Bandrup and E.H. Immergut, Wiley & Sons, N.Y. 1989.
- [59] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 57<sup>th</sup> edition, Edited by Robert C. West, CRC Press Inc., Ohio. 1976.
- [60] *Handbook of Optics*, Vol. II, Edited by M. Bass, MacGraw-Hill, N.Y. 1995.
- [61] H. G. Elias, "Macromolecules: Structure and Properties",

Plenum Press, N.Y. 1984

- [62] A. C. Bento, “Detecção Fotoacústica usando PZT”, Monografia apresentada para exame de qualificação para o Doutorado no IFGW – UNICAMP-SP, 1990.

## CONCLUSÃO

No presente trabalho, fizemos uso da técnica de detecção fototérmica piezo-piroelétrica com o objetivo de medir propriedades térmicas de polímeros em função da temperatura, bem como o monitoramento das mudanças estruturais induzidas na amostras devido às ciclagens térmicas efetuadas. A técnica alternativa proposta foi extensivamente testada em amostras de Poli(Etileno-Tereftalato) – PET, com diferentes graus de cristalinidade.

Para as amostras mais cristalinas, as medidas fototérmicas da difusividade térmica, foram, não somente sensíveis para detectar características da transição vítrea das frações cristalinas e amorfas do PET, mas também, elas evidenciaram os efeitos marcantes decorrentes das ciclagens térmicas nas amostras.

Ao submeter as amostras a repetidos ciclos térmicos, cujas temperaturas atingiram valores superiores às de transição vítrea cristalina do material, os efeitos observados nos indicaram que as amostras tenderam a um envelhecimento, consubstanciado na diminuição da fração cristalina, e conseqüentemente, no incremento da fração amorfa.

Esta ação térmica envelhedora da amostra, também se manifestou nas medidas complementares para obtenção da constante dielétrica do material, e foi confirmada através dos difratogramas de Raios-X, obtidos em amostras cicladas termicamente, quando comparados com os de amostras que não sofreram ciclagens térmicas.

Além do mais, a técnica fototérmica em questão, também proporcionou informações qualitativas a respeito da ação da temperatura sobre o coeficiente de expansão térmica da amostra, que

ao se amorfizar, caminha para valores relativos maiores, indicando assim, que alterações estruturais desorganizacionais estavam ocorrendo.

As medidas fototérmicas obtidas pela técnica em tela, também provaram ser extremamente sensíveis com relação ao grau de cristalinidade das amostras. Isto ficou demonstrado pela diferença entre os valores da difusividade térmica obtidos para amostra do tipo A (mais cristalinas), em relação às amostras do tipo B (menos cristalinas).

Finalmente, esperamos que a técnica de caracterização fototérmica proposta possa ser uma ferramenta auxiliar muito importante nas pesquisas em polímeros e materiais afins. Por outro lado, através de pequenas modificações, esta técnica pode ser simplesmente adaptada para monitorar processos cinéticos, como os que ocorrem nos processos de cura e sedimentação de materiais em função da temperatura.

## ANEXO - A

## **EQUAÇÕES BÁSICAS PARA A TRANSFERÊNCIA DE CALOR**

Quando existe uma diferença de temperatura entre regiões de um meio material ou entre corpos distintos, existe transferência de calor envolvida. A transferência de calor para um corpo ou de um corpo a outro pode ocorrer pela combinação dos processos de condução, convecção ou radiação.

Nos sólidos, a energia térmica é transferida através das vibrações da rede e pelos elétrons de condução.

Na transferência de calor por convecção, dois mecanismos estão envolvidos no processo. Um é pela difusão, onde a energia térmica é transferida pelo movimento molecular aleatório de um líquido ou gás, enquanto que a outra possibilidade é a transferência de calor quando um líquido ou gás flui através da superfície de contato de uma superfície aquecida.

A transferência de calor por radiação é uma característica de qualquer meio material com temperatura diferente de zero e ocorre pela emissão de ondas eletromagnéticas. A energia irradiada é transportada pelos fótons, que não requerem meio material para sua condução, ao contrário dos mecanismos de transferência de calor por convecção ou condução.

Os processos de transferência de calor mencionados são descritos por “equações de taxa” que podem ser utilizadas para medir a quantidade de energia que está sendo transferida por unidade de tempo e por unidade de área.

Para transferência de calor por condução, a equação de taxa é a “equação de Fourier”, que para o fluxo de calor em uma dimensão temos:

$$Q_{cd} = \kappa \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \quad \text{A-1}$$

Assim, a taxa de transferência de calor ( $W/cm^2$ ) por unidade de área ( $cm^2$ ) na direção do fluxo (direção  $x$ ) é proporcional ao gradiente de temperatura naquela direção ( $\partial T/\partial x$ ). A constante de proporcionalidade “ $\kappa$ ” é uma propriedade de transporte denominada de “condutividade térmica do meio” ( $W/mK$ ), que é uma constante característica para o material. O sinal negativo é uma consequência do fato de que o calor é transferido no sentido das temperaturas decrescentes.

Para a transferência de calor sob a forma convectiva, a equação de taxa é conhecida como “equação de resfriamento de Newton”, dada por:

$$Q_{cv} = h(T_s - T_\infty) \quad \text{A-2}$$

donde, o fluxo convectivo de calor é proporcional à diferença de temperatura entre a superfície aquecida ( $T_s$ ) e a temperatura do fluido em contato ( $T_\infty$ ) e a constante de proporcionalidade “ $h$ ” ( $W / m^2 \cdot K$ ) é chamada de “coeficiente de transferência de calor convectivo”.

Para transferência de calor por radiação, a energia máxima transferida é dada pela equação de taxa, conhecida por “Lei de Stefan-Boltzmann”, onde:

$$Q_{rd} = \sigma T_s^4 \quad \text{A-3}$$

Na equação acima, “ $T_s$ ” é a temperatura absoluta na superfície do corpo e “ $\sigma$ ” é a constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W / m}^2 \text{ K}^4$ ). Um irradiador perfeito, chamado de “corpo negro” emite energia dada pela equação acima. Para um corpo real, o fluxo de calor emitido é dado por:

$$Q_{rd} = \varepsilon \sigma T^4 \quad \text{A-4}$$

onde , “ $\varepsilon$ ” é a emissividade da superfície, que é um parâmetro que caracteriza as propriedades radiativas da superfície, fornecendo o grau de eficiência na emissão de calor comparada à do corpo negro.

A Figura A-1 ilustra esquematicamente os processos de transferência de calor descritos

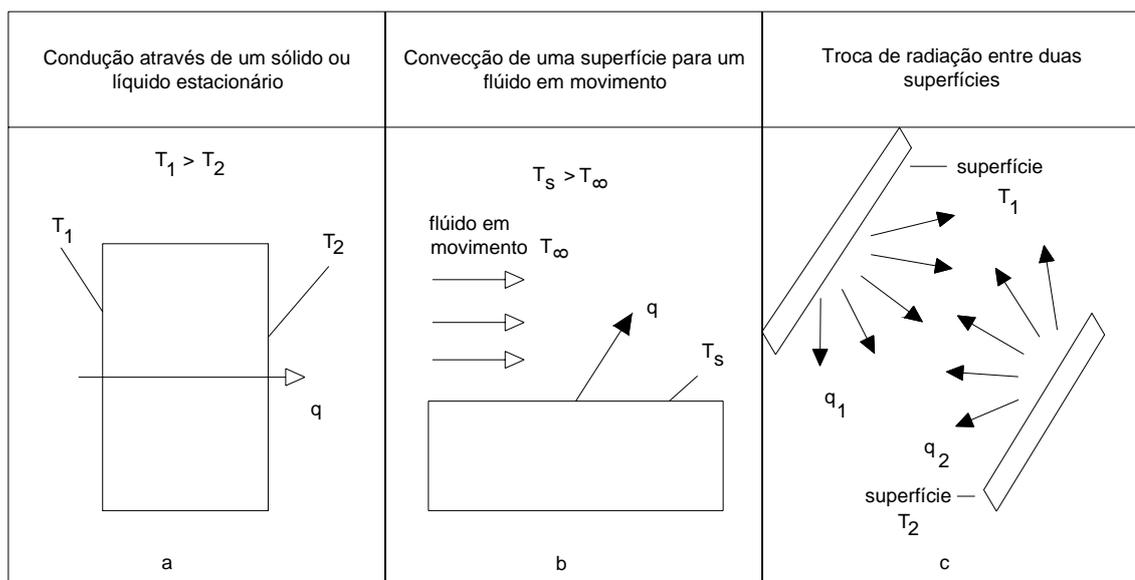


Figura A-1 – Ilustração esquemática dos modos de transferência de calor por condução (a), convecção (b) e radiação (c).

Na maioria dos experimentos fototérmicos o interesse se volta para os mecanismos de condução do calor, então, o passo seguinte, será o estabelecimento e resolução da equação geral da difusão térmica que tem por finalidade obter a distribuição de temperatura na amostra ou em sua vizinhança próxima.

## **EQUAÇÃO DIFERENCIAL DA CONDUÇÃO DO CALOR**

Na análise de grande parte dos experimentos envolvendo efeitos fototérmicos, é necessário se conhecer a distribuição de temperatura no meio envolvido como resultado de condições impostas ao experimento, por exemplo, a maneira de se aquecer o sistema, que levará diretamente ao estabelecimento de certas condições de contorno. A distribuição de temperatura espacial e temporal num certo meio material pode ser determinada pela aplicação do princípio de conservação da energia num elemento infinitesimal, identificando o processo específico de transferência de calor envolvido e aplicando a equação de taxa apropriada. Com isso, a formulação da equação diferencial de condução, cuja solução engloba as condições de contorno pertinentes, proporcionará a distribuição de temperatura desejada.

A Figura A-2 permite visualizar a aplicação do princípio de conservação da energia aos fluxos de energia térmica (taxa de fluxo em relação ao tempo) que entram e que saem de um volume elementar “ $dV$ ”, de dimensões “ $dx, dy, dz$ ”.

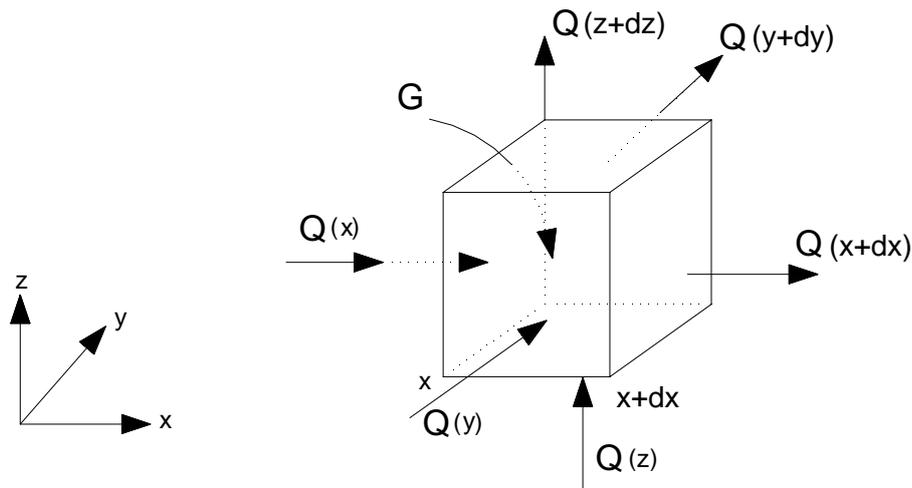


Figura A-2 – Elemento de volume “dx dy dz” para análise da condução de calor em coordenadas cartesianas.

Assim, temos que ( em Watts):

$$Q_{te} = Q(x) + Q(y) + Q(z) ,$$

é a taxa de fluxo de energia que entra no volume  $dV$ ;

$$Q_{ts} = Q(x + dx) + Q(y + dy) + Q(z + dz) ,$$

é a taxa de fluxo de energia que sai do volume  $dV$ ;

$$Q_{ig} = G(x, y, z, t) dx dy dz ,$$

é a taxa de geração de energia dentro do volume  $dV$ , onde  $G$  é o termo de fonte, isto é, a taxa de energia gerada por unidade de volume ( $W/cm^3$ ), e

$$Q_{ta} = \rho c \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} dx dy dz,$$

é a taxa de energia armazenada no volume  $dV$ , onde  $\rho$  ( $\text{Kg}/\text{cm}^3$ ) é a densidade específica, e  $c$  ( $\text{cal}/\text{g}^0\text{C}$ ) é o calor específico do meio.

Aplicando o princípio da conservação da energia no volume  $dV$  ficamos com:

$$Q_{te} + Q_{tg} - Q_{ts} = Q_{ta}$$

então,

$$Q(x) + Q(y) + Q(z) + G(x, y, z, t) dx dy dz - Q(x + dx) - Q(y + dy) - Q(z + dz) = \rho c \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} dx dy dz \quad \text{A-6}$$

A taxa de fluxo de energia que entra no volume  $dV$  pode ser determinada pela Lei de Fourier, que para o ponto  $(x, y, z)$  temos:

$$Q(x) = -\kappa dy dz \left( \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial x} \right)_x$$

$$Q(y) = -\kappa dx dz \left( \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial y} \right)_y$$

$$Q(z) = -\kappa dx dy \left( \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial z} \right)_z$$

A taxa de fluxo de energia que sai do volume  $dV$  pode ser obtida aplicando a expansão de Taylor sobre  $Q_{ts}$ , desprezando-se termos de ordem superior, de tal forma que:

$$Q(x+dx) = Q(x) + \frac{\partial Q(x)}{\partial x} dx$$

$$Q(y+dy) = Q(y) + \frac{\partial Q(y)}{\partial y} dy$$

$$Q(z+dz) = Q(z) + \frac{\partial Q(z)}{\partial z} dz$$

Substituindo as equações acima na equação A - 6 ficamos com:

$$G(x,y,z,t) dx dy dz - \frac{\partial Q(x)}{\partial x} dx - \frac{\partial Q(y)}{\partial y} dy - \frac{\partial Q(z)}{\partial z} dz = \rho c \frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial t} dx dy dz \quad \text{A-9}$$

Substituindo as equações A-7 na equação acima ficamos com:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\kappa dy dz \frac{\partial T}{\partial x}) dx + \frac{\partial}{\partial y} (\kappa dx dz \frac{\partial T}{\partial y}) dy + \frac{\partial}{\partial z} (\kappa dx dy \frac{\partial T}{\partial z}) dz + G(x,y,z,t) dx dy dz = \rho c \frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial t} dx dy dz \quad \text{A-10}$$

A equação A-10 é a equação diferencial geral da difusão térmica de calor, em coordenadas cartesianas, que proporciona a ferramenta básica para a análise da condução de calor num meio material. A partir de suas soluções pode-se obter a distribuição de temperatura  $T(x,y,z)$  como função do tempo. É relevante a observação de que a equação de difusão de calor é simplesmente uma expressão particular do princípio de conservação da energia, que pode ser traduzida de forma sintética como:

“Em qualquer elemento de volume infinitesimal do meio material, a taxa líquida de calor que entra no elemento somada à taxa de calor gerado dentro do elemento deve ser igual à taxa de energia térmica armazenada no elemento”.

A equação diferencial de difusão do calor no meio pode ser desmembrada em quatro casos distintos, a saber:

1 – Considerando um meio isotrópico, a condutividade térmica  $\kappa$  é uniforme, donde podemos escrever a equação de difusão como:

$$\frac{\partial^2 T(\vec{r},t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(\vec{r},t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(\vec{r},t)}{\partial z^2} + \frac{G(\vec{r},t)}{\kappa} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} \quad \text{A-11}$$

onde  $\alpha$  é uma propriedade termofísica do meio, chamada de “difusividade térmica” ( $cm^2/s$ ), definida como sendo a razão entre a condutividade térmica  $\kappa$  e a capacidade térmica do meio  $\rho c$ .

A difusividade térmica mede essencialmente a taxa com que o calor é distribuído dentro do material. Tal taxa não depende somente da condutividade térmica do meio, mas também, do modo como a energia térmica está sendo armazenada.

2 – Se não há geração de energia interna ao volume ( $G=0$ ), então a equação da difusão fica:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{A-12}$$

que é conhecida como equação de Fourier ou simplesmente equação de difusão.

3 - Para um estado estacionário e com geração interna de calor temos que a equação de difusão pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{G}{\kappa} = 0 \quad \text{A-13}$$

conhecida por equação de Poisson.

4 - Para um estado estacionário e não havendo geração interna de calor temos então que:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad \text{A-14}$$

que é conhecida como equação de Laplace.

## **PRODUÇÃO E PROPAGAÇÃO DE CALOR EM UM MEIO MATERIAL**

Considere um meio homogêneo, isotrópico e semi-infinito, aquecido senoidalmente na superfície por uma fonte de luz monocromática com comprimento de onda  $\lambda$ .

A intensidade de energia luminosa que atinge a superfície no tempo é dada por:

$$I(t) = I_0 e^{j\omega t} \quad \text{A-15}$$

onde,  $I_0$  é o fluxo de luz monocromática incidente ( $W/cm^2$ ) e  $\omega$  é a frequência de modulação.

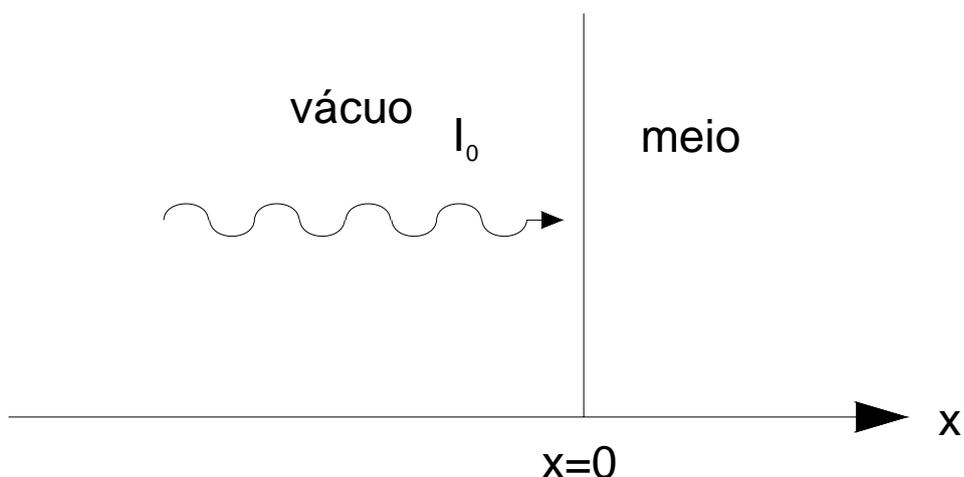


Figura A-3 - Meio homogêneo, isotrópico e semi-infinito aquecido senoidalmente na superfície.

A energia luminosa absorvida pelo meio em um determinado tempo, é, em geral, descrita pela Lei de Beer que diz que a intensidade num ponto “x” é dada por:

$$I(x,t) = I(t)e^{-\beta x}, x \geq 0 \quad \text{A-16}$$

onde  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica do meio para um dado comprimento de onda.

Substituindo a equação A-15 na equação acima ficamos com:

$$I(x,t) = I_0 e^{-\beta x} e^{j\omega t} \quad \text{A-17}$$

A densidade de energia absorvida pelo meio é dada por:

$$G(x,t) = -\frac{dI(x,t)}{dx} = \beta I_0 e^{-\beta x} e^{j\omega t} \quad \text{A-18}$$

onde  $G(x,t)$  é o termo de fonte para o caso de absorção volumétrica de luz.

No caso de amostras transparentes ( $\beta \ll 1$ ), a potência absorvida é muito pequena. Neste caso, a alternativa que se adota para depositar energia é fixar na amostra um absorvedor superficial de luz. Isto é feito, por exemplo, depositando-se um filme fino metálico na superfície da amostra. Neste caso, a absorção da luz se dará no filme metálico e não no volume da amostra. No caso do presente estudo optou-se pela deposição de um filme de Bismuto sobre uma das superfícies da amostra de PET, conforme indicado esquematicamente na Figura A-4.

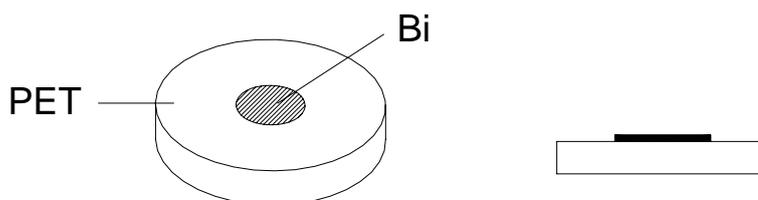


Figura A-4 – Filme de Bismuto depositado a vácuo sobre o PET.

De modo a evitar que o filme metálico influencie a distribuição de calor na amostra, a espessura do filme deve ser suficientemente fina tal que o calor gerado no mesmo, devido à absorção de luz, seja “instantaneamente” transferido para a amostra. Em outras palavras, a espessura do filme deve ser tal que o tempo de

difusão térmica “ $t_d$ ” no filme de Bismuto deve ser muito menor que o tempo de observação “ $t_{obs}$ ”, isto é,

$$t_d \ll t_{obs}.$$

O tempo de difusão térmica é dado por:

$$t_d = \frac{\ell^2}{\alpha} \quad \text{A-19}$$

onde “ $\ell$ ” é a espessura do filme e “ $\alpha$ ” é a difusividade do Bismuto. No caso em questão, o filme tem uma espessura de  $5\mu\text{m}$ , assim, sabendo que para o Bismuto,  $\alpha_{Bi} = 0.0669 \text{ cm}^2/\text{s}$ , então,

$$t_d = 3,7\mu\text{s}$$

Por outro lado, o intervalo de frequências utilizado no experimento foi de 10 a 50 Hz, ou seja, os tempos de observação estiveram compreendidos entre 2 a 100 ms. Segue daí, que para o caso do filme de  $5\mu\text{m}$  de espessura, a condição de “instantaneidade” ( $t_d \ll t_{obs}$ ) é plenamente satisfeita.

Para o caso de materiais transparentes, o termo de fonte de calor, devido à absorção de luz por um filme metálico depositado na amostra, pode ser considerado como uma fonte superficial de calor dada por:

$$G(x, t) = \beta' I_0 \delta(x) \cdot e^{j\omega t} \quad \text{A-20}$$

onde  $\beta'$  é o coeficiente de absorção superficial do filme metálico, tal que  $\beta' = 1 - R$ , onde é  $R$  a reflectância do filme.

Em decorrência das considerações feitas, podemos reescrever a equação geral de condução do calor para a direção “x” como sendo:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = - \frac{\beta' I_0}{\kappa} \delta(x) e^{j\omega t} \quad \text{A-21}$$

Para resolver a equação acima faremos uso do método de separação de variáveis, propondo uma solução para a componente periódica do tipo;

$$T(x,t) = T(x) e^{j\omega t} \quad \text{A-22}$$

Derivando a equação anterior em relação às variáveis envolvidas e substituindo na equação A - 21 , ficamos com:

$$\frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} - \frac{j\omega}{\alpha} T(x) = - \frac{\beta' I_0}{\kappa} \delta(x) \quad \text{A-23}$$

A equação da difusão térmica acima depende somente da posição e introduzindo o coeficiente complexo de difusão térmica “ $\sigma$ ”, donde

$$\sigma^2 = \frac{j\omega}{\alpha}$$

então, a equação A-23 pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} - \sigma^2 T(x) = - \frac{\beta' I_0}{\kappa} \delta(x) \quad \text{A-24}$$

Como na amostra não há geração de calor, mas somente difusão de calor, a solução geral para a dependência espacial da distribuição de temperatura na amostra pode ser obtida resolvendo a equação diferencial homogênea, tal que:

$$\frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} - \sigma^2 T(x) = 0 \quad \text{A-25}$$

cuja solução é dada por:

$$T(x) = A e^{\sigma x} + B e^{-\sigma x} \quad \text{A-26}$$

onde, A e B são constantes complexas determinadas pelas condições de contorno da configuração experimental.

Para avaliarmos as constantes mencionadas temos que quando “x” tende para infinito ( $x \rightarrow \infty$ ), T(x) deve ser finita, conseqüentemente, a constante A deve ser nula, assim:

$$T(x) = B e^{-\sigma x} \quad \text{A-27}$$

Integrando a equação A-24 no intervalo  $x = \pm \varepsilon$  (em torno de  $x = 0$ ), conforme figura abaixo, ficamos com:

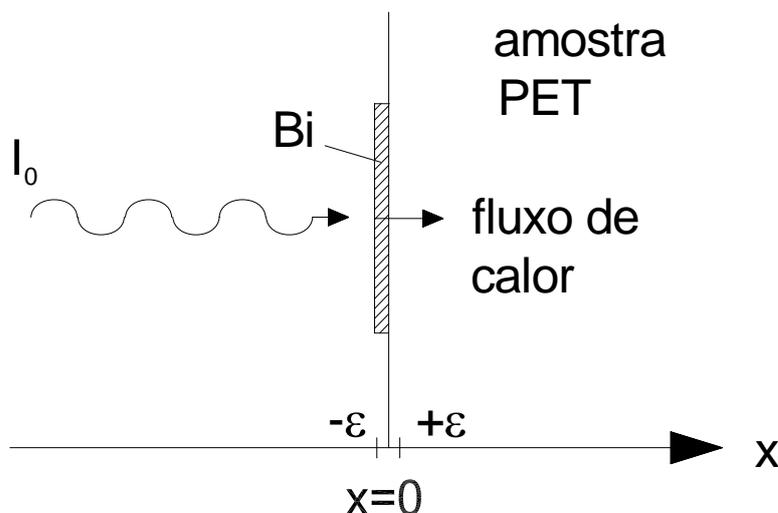


Figura A-5 – Intervalo de integração para a conversão de luz em calor pelo Bismuto e sua transferência para o PET.

$$\kappa \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} dx = \kappa \sigma^2 \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} T(x) dx - \beta' I_0 \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \delta(x) dx \quad \text{A-28}$$

Como a temperatura na interface ( $x = 0$ ) deve ser contínua, a integral em  $T(x)$  deve ser nula, e a integral em  $\delta(x)$  é igual à unidade, logo, a equação A-28, fica

$$\kappa \frac{\partial T(x)}{\partial x} (x = 0) = - \beta' I_0 \quad \text{A-29}$$

Tomando a derivada da equação A - 27, e sabendo que em  $x = 0$  a temperatura  $T(0) = B$ , determina-se o valor da constante  $B$ , tal que,

$$B = \frac{\beta' I_0}{\kappa \sigma}$$

logo,

$$T(x) = \frac{\beta' I_0}{\kappa \sigma} e^{-\sigma x}$$

assim, a distribuição de temperatura na amostra é dada por:

$$T(x,t) = \frac{\beta' I_0}{\kappa \sigma} e^{-\sigma x} e^{j\omega t} \quad \text{A-30}$$

que pode ser reescrita como:

$$T(x,t) = \frac{\beta' I_0}{\sqrt{\omega \kappa \rho c}} e^{-\frac{x}{\mu}} e^{j(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4})} \quad \text{A-31}$$

A equação acima é uma equação similar à obtida para a amplitude de uma onda eletromagnética para uma penetração superficial num condutor elétrico, por exemplo, um metal. A Figura A-6 mostra as variações da amplitude e fase da “onda térmica” em função da profundidade abaixo da superfície. O decaimento exponencial oscilatório da amplitude da temperatura no interior da amostra e a variação linear da fase estão claramente delineadas.

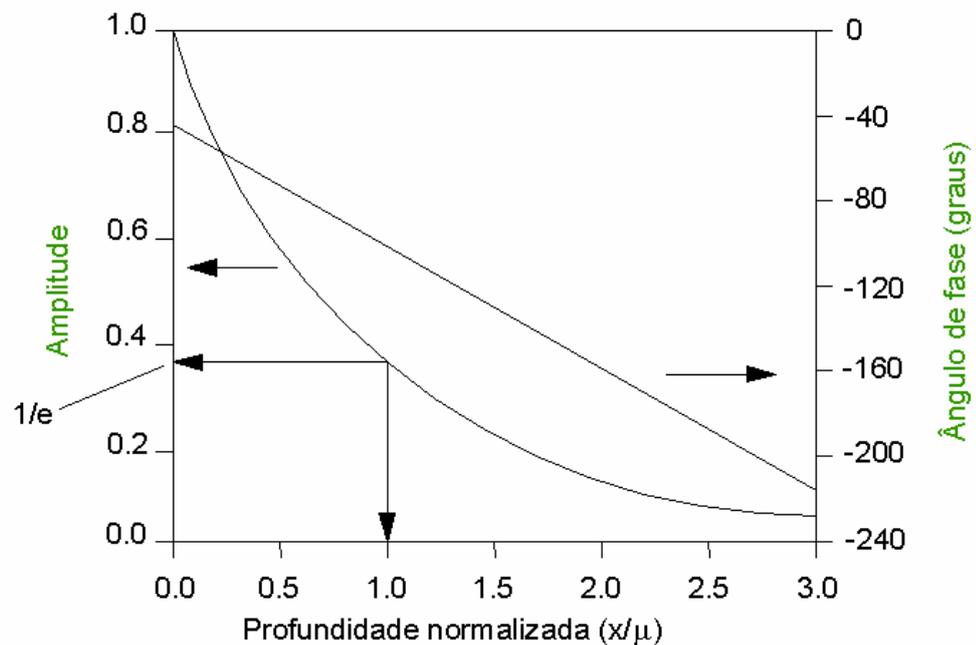


Figura A-6 – Amplitude e Fase da “onda térmica” em função da profundidade normalizada ( $x/\mu$ ).

Em decorrência desse caráter ondulatório assumido ao propor a solução para a componente periódica AC, a propagação de calor na amostra se comporta como uma onda térmica, possuindo uma dependência ondulatória temporal dada pelo termo  $\exp(j\omega t)$ , cujo vetor de onda é dado por:

$$Re(\sigma) = \frac{l}{\mu} = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$$

onde  $\mu$  é o análogo do “skin depth” para as ondas eletromagnéticas.

É possível observar que há uma variação progressiva na fase entre a temperatura superficial ( $x = 0$ ), e a temperatura em um ponto qualquer “x”, de tal forma que a fase é dada por;

$$\varphi = -\frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}$$

isto é, na superfície há uma defasagem de  $45^\circ$  entre a fonte de calor e a temperatura resultante na mesma.

Também, as ondas térmicas são extremamente amortecidas, com uma constante de tempo linear igual ao comprimento de difusão térmica “ $\mu$ ”, que é um parâmetro chave porque fornece uma indicação segura da profundidade de penetração da onda no meio para a qual uma determinada técnica que se utilizada do conceito de ondas térmicas terá aplicação confiável. Por outro lado, pela definição do comprimento de difusão térmica, pode ser visto que as ondas térmicas propagam-se muito no interior de um sólido se o material possuir uma alta difusividade térmica ou se a freqüência das ondas térmicas for razoavelmente baixa. Na Figura A-7, o comprimento de difusão térmica em função da freqüência, para alguns materiais, pode ser comparado.

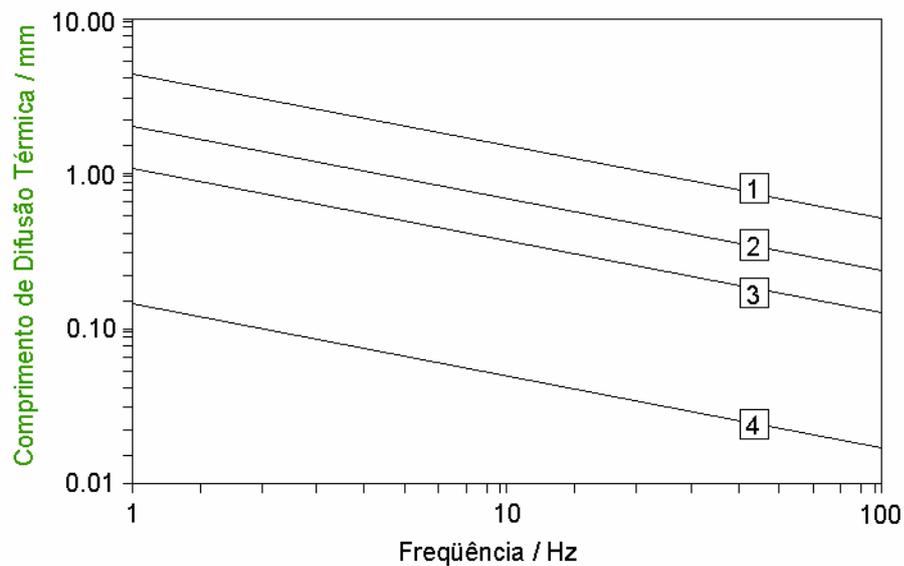


Figura A-7 – Comprimento de difusão térmica em função da frequência para Alumínio, Aço Inox, Ar e Baquelite.

Outrossim, analisando a velocidade de fase, pode-se notar que as ondas térmicas também são altamente dispersivas, donde,

$$v = \omega\mu = \sqrt{2\alpha\omega}$$

A relação acima indica que as ondas térmicas de alta frequência propagam-se mais rapidamente do que as de baixa frequência

A impedância das ondas térmicas é definida como sendo a razão entre a temperatura e a densidade de fluxo de calor, de tal forma que:

$$Z = \frac{T}{\kappa \frac{\partial T}{\partial x}} = \frac{l}{\kappa \sigma} = \frac{l}{\sqrt{j \omega \rho c \kappa}} = \frac{l}{e \sqrt{j \omega}} \quad \text{A-32}$$

A impedância térmica determina a magnitude da onda térmica na superfície da amostra. A quantidade  $\sqrt{\rho c \kappa}$ , na equação A-31, é conhecida por efusividade térmica, símbolo “e”, inércia térmica, ou ainda por condutância térmica, de tal forma que, se a efusividade térmica for baixa, a impedância térmica será alta, e vice-versa.

## ANEXO-B

**PIEZOELÉTRICIDADE*****INTRODUÇÃO HISTÓRICA***

A piezoeletricidade foi descoberta durante estudos que procuravam relacionar o fenômeno da piroeletricidade com a simetria de cristais. A primeira demonstração experimental conectando o fenômeno macroscópico da piezoeletricidade com a estrutura cristalográfica foi publicada em 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Curie. O experimento consistia na medida de cargas elétricas superficiais que surgiam em cristais de turmalina, quartzo, topázio, açúcar de cana, sal de Rochelle e outros, especialmente preparados, quando eram submetidos a esforços mecânicos.

Nos meios científicos da época, o efeito foi considerado uma descoberta importante, rapidamente denominada de “piezoeletricidade” para distingui-la de outras áreas de experimentação fenomenológica que envolvia, por exemplo, a eletrização por atrito e a piroeletricidade. Os irmãos Curie afirmavam, no entanto, que havia uma correspondência direta entre os efeitos elétricos observados em certos cristais com a mudança de temperatura e com o esforço mecânico aplicado, e que eles haviam usado tal correspondência como critério para escolha dos cristais para o experimento. Para eles, a demonstração experimental era uma confirmação das previsões, que naturalmente deveriam surgir, como decorrência do entendimento das origens microscópicas da piroeletricidade, isto é, devido a certas assimetrias existentes na rede cristalina dos cristais.

Os irmãos Curie, no entanto, não previram que cristais que manifestavam o efeito piezoelétrico direto (geração de eletricidade

devido a esforços mecânicos aplicados), também deveriam manifestar o efeito inverso, isto é, deformação dimensional em resposta a um campo elétrico externo aplicado. A propriedade inversa foi deduzida matematicamente (Lippmann-1881) dos princípios fundamentais da termodinâmica. Imediatamente, os irmãos Curie confirmaram a existência o efeito inverso e continuaram a obter provas quantitativas da reversibilidade quando se produziam deformações eletro-elástico-mecânicas em cristais piezoelétricos.

Dois anos após a descoberta do efeito piezoelétrico, um núcleo de aplicações científicas do fenômeno já estava definitivamente estabelecido, de tal forma que trabalhos na identificação de cristais que apresentavam propriedades piezoelétricas (baseadas na estrutura cristalina assimétrica), na reversibilidade das energias elétrica e mecânica, na aplicação de quantidades termodinâmicas visando a quantificação de relações complexas entre variáveis mecânicas, térmicas e elétricas, e muitos outros, já faziam parte da comunidade científica da época.

Nos 25 anos seguintes, uma grande quantidade de trabalhos fazia parte do “acervo piezoelétrico”, definindo, por completo, as 20 classes naturais de cristais nas quais o fenômeno ocorria, inclusive estabelecendo os 18 coeficientes piezoelétricos macroscópicos, acompanhados de um tratamento termodinâmico rigoroso de sólidos cristalinos utilizando a análise tensorial apropriada. Mas as aplicações tecnológicas do efeito praticamente inexistiam quando comparadas com as aplicações oriundas da teoria eletromagnética, fazendo com que a piezoelectricidade ficasse relegada a planos inferiores, mesmo porque as ferramentas matemáticas necessárias para o entendimento do fenômeno eram complicadas.

A primeira aplicação efetiva ocorreu durante a 1ª Guerra Mundial quando P. Langevin e colaboradores (1917) começaram a

aperfeiçoar um detector ultrasônico para a localização de submarinos. O transdutor desenvolvido era um mosaico de finos cristais de quartzo colados entre duas placas de aço (com frequência de ressonância em torno de 50 KHz), montado num compartimento especial para submersão. O aparelho emitia um sinal de alta frequência e media a profundidade através da onda refletida (eco). A partir de então, outros aparelhos de sonar foram desenvolvidos, juntamente com sistemas, circuitos, microfones, acelerômetros, filtros de sinais, mas ainda limitados e pouco explorados comercialmente.

Durante a 2<sup>a</sup> Guerra Mundial, nos Estados Unidos, na União Soviética e no Japão, grupos de pesquisadores trabalhando isoladamente no melhoramento de capacitores e materiais dielétricos, descobriram que certas cerâmicas policristalinas (preparadas pela sinterização de pós de óxidos metálicos) exibiam constantes dielétricas 100 vezes maiores do que as de cristais naturais. Além disso, foram desenvolvidos grupos de materiais (chamados de ferroelétricos) que apresentavam excelentes propriedades piezoelétricas. A descoberta e a facilidade de produzir cerâmicas piezoelétricas, aliadas ao baixo custo, deram um novo impulso às aplicações tecnológicas, surgindo assim, famílias de cerâmicas denominadas de “Niobatos”, “Titanatos de Bário”, e por final, os “Zirconatos Titanatos de Chumbo”, comumente conhecidas por PZT. Posteriormente, dopagem com impurezas metálicas melhoraram as propriedades piezoelétricas de tais cerâmicas.

Atualmente, a cerâmica de maior aplicação é a PZT, por apresentar melhores propriedades piezoelétricas, alto ponto de Curie, facilidade de manipulação e fabricação, inclusive melhorando ainda mais suas propriedades através de pequenas mudanças na sua composição básica, com relação estequiométrica dada por  $[(\text{Pb Ti O}_3)_{0,45}(\text{Pb Zr O}_3)_{0,55}]$ . A cerâmica PZT, além de apresentar comportamento

piezoelétrico quando submetida a esforços mecânicos, também apresenta comportamento piroelétrico quando submetida a variações de temperatura, de tal forma que se pode utilizar os dois comportamentos para a obtenção do sinal fototérmico.

No capítulo I, quando se fez um resumo das técnicas de detecção fototérmicas, os fenômenos piezo-piroelétricos foram apresentados de forma sucinta. Para acrescentar um pouco mais do conhecimento existente a respeito dos fenômenos, este apêndice procurará trazer algo mais sobre os efeitos.

### ***PRINCÍPIOS ELEMENTARES DA PIEZOELETRICIDADE***

A piezoelectricidade descreve o fenômeno da geração de cargas elétricas superficiais em um meio material, sendo esta diretamente proporcional ao esforço mecânico aplicado. De forma inversa, uma mudança dimensional do meio é diretamente proporcional a um campo elétrico aplicado externamente. A única exigência para que ocorra o fenômeno é a existência de polaridade em certos eixos do material, o que implica dizer que o efeito só ocorrerá em cristais não centro-simétricos. Existem 32 classes cristalográficas, sendo que dentre elas, 21 não possuem centros de simetria, e destas, 20 apresentam caráter piezoelétrico. Este último conjunto engloba um subgrupo de 10 classes que possuem um único eixo polar, isto é, apresentam um momento de dipolo elétrico [62]. Estes cristais, além de gerarem “cargas piezoelétricas” decorrentes da aplicação de esforços mecânicos (reorientação dos dipolos elétricos), também apresentam cargas induzidas como consequência do aquecimento não uniforme do material, cargas estas, cuja geração são atribuídas às mudanças na magnitude dos dipolos com a temperatura, fenômeno este denominado de piroelectricidade

Em cristais piezoelétricos, que não apresentam efeitos piroelétricos, vários dipolos internos estão arrançados de forma aleatória, que sob condição livre, se compensam, não havendo assim momento de dipolo líquido em uma direção específica. Se o cristal é submetido a um esforço numa das direções, alguns dipolos são forçados por outros a se alinharem, e assim, uma rede de momentos de dipolos é formada, gerando dessa forma cargas elétricas superficiais. Se for aplicada uma pressão uniforme em todas as direções, todas serão afetadas igualmente, portanto, não haverá formação de uma rede de momentos de dipolo unidirecional, não gerando cargas livres superficiais. Assim, o fenômeno piezoelétrico está diretamente relacionado com a forma assimétrica da rede cristalina. Pode-se afirmar que todo material piroelétrico também é piezoelétrico, não sendo verdadeiro o inverso.

Alguns cristais são também ferroelétricos e a ferroeletricidade, comparativamente ao ferromagnetismo, significa, basicamente que a orientação dos momentos de dipolo elétrico espontâneos em um cristal polar pode ser modificada com a aplicação de um campo elétrico externo suficientemente forte. De uma forma em geral, os materiais ferroelétricos possuem alta constante dielétrica e tem um baixo ponto de Curie, que é uma temperatura limitante onde, abaixo dela, todo material ferroelétrico apresenta características piro e piezoelétricas.

As cerâmicas piezoelétricas policristalinas são materiais constituídos por conjuntos de cristalites ferroelétricos orientados aleatoriamente no espaço, e que se originam de reações de estado sólido entre vários óxidos sinterizados por aquecimento em alta temperatura. Após esse processo, a cerâmica se comporta de forma isotrópica e não apresenta características piezoelétricas porque possui domínios com estrutura e orientação aleatórias. Esses domínios

constituem pequenas regiões dentro de cada cristalite onde os dipolos elétricos possuem orientação comum. Mas, o material cerâmico, assim constituído, para se tornar piezoelétrico deve ser submetido a um tratamento de polarização que consiste em aplicar um campo elétrico externo forte numa direção previamente escolhida. Dessa maneira, o eixo polar dos cristalites, anteriormente orientados em qualquer direção, se reorientam na direção do campo aplicado, o que é permitido por simetria, conforme Figura abaixo.

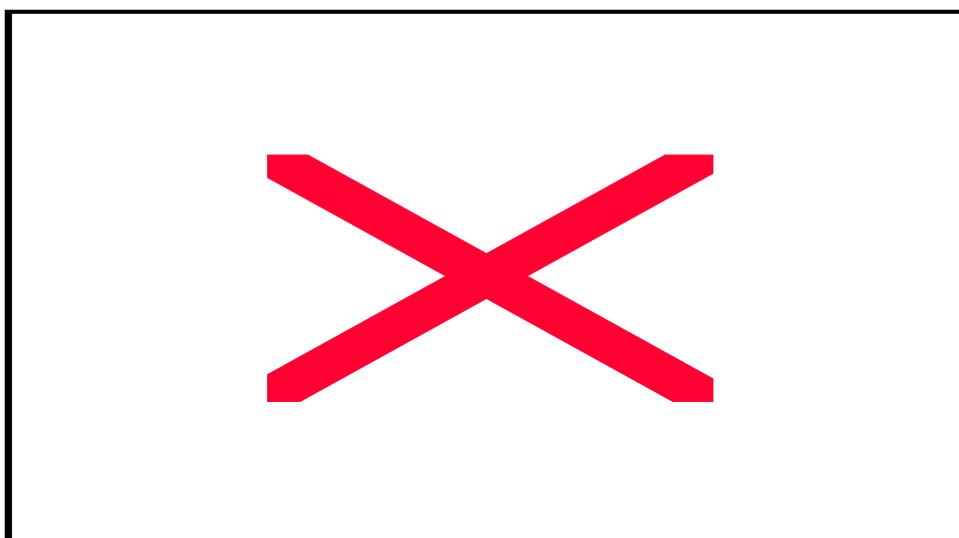


Figura B1 - Alinhamento dos domínios através do tratamento de polarização.

Retirando-se o campo elétrico externo à medida que a cerâmica esfria, os dipolos não podem mais retornar com facilidade às suas antigas orientações, e assim, a cerâmica possuirá um dipolo elétrico resultante permanente, como no caso dos monocristais piezoelétricos. Além do mais, a cerâmica deverá apresentar resposta linear, tanto para campos elétricos aplicados externamente, bem como por solicitações mecânicas, desde que tais grandezas aplicadas tenham magnitudes inferiores àquelas necessárias para quebrar a orientação dos domínios. Pode-se dizer que é de extrema importância um tratamento de polarização para esses materiais, embora não seja possível produzir um alinhamento completo dos dipolos elétricos, como

no caso do monocristal. Medidas do valor de polarização são indicativas de quão bom está o alinhamento dos dipolos em cada domínio.

Em materiais piezoelétricos, as propriedades elétricas e elásticas estão acopladas, sendo assim, os parâmetros mecânicos e elétricos devem estar envolvidos nas suas relações constituintes, de tal forma que é usual relacionar o esforço mecânico (tensor de tensão  $\vec{\sigma}$ ) com a deformação (tensor de deformação  $\vec{\Delta}$ ) por um lado, e o vetor campo elétrico “ $\vec{E}$ ” com o vetor deslocamento elétrico “ $\vec{D}$ ”, por outro.

Para um meio não tensionado e não piezoelétrico, mas sob a ação de um campo elétrico externo, a relação entre os parâmetros elétricos é expressa por:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad \text{B-1}$$

sendo a grandeza “ $\varepsilon$ ” é a permissividade do meio.

A relação entre os parâmetros mecânicos do meio, na ausência de um campo elétrico externo, mas na presença de um esforço mecânico aplicado que produz uma deformação, é dada por:

$$\vec{\Delta} = s \vec{\sigma} \quad \text{B-2}$$

donde a grandeza “ $s$ ” é o coeficiente de elasticidade do meio.

Por outro lado, considerando um meio piezoelétrico, a interação entre as variáveis mecânicas e elétricas pode ser descrita por relações lineares do tipo:

$$\vec{D} = d \cdot \vec{\sigma} + \varepsilon^T \cdot \vec{E} \quad \text{B-3}$$

$$\vec{\Delta} = s^E \cdot \vec{\sigma} + d \cdot \vec{E} \quad \text{B-3A}$$

onde, “d” é a constante piezoelétrica que relaciona a deformação mecânica produzida em relação ao campo elétrico aplicado externamente e o índice superior indica a grandeza que foi mantida invariante.

A primeira equação acima descreve o efeito piezoelétrico direto e a segunda descreve o efeito piezoelétrico inverso.

A escolha de um material piezoelétrico depende da aplicação específica para o qual o transdutor será utilizado, e é muito importante que as características constantes de material devam permanecer estáveis com relação ao tempo, à temperatura, tensão mecânica e campo elétrico externo. Além do mais, um ensaio do material que fornece valores limites de saturação para a deformação, fadiga, temperatura crítica, etc., serve para estabelecer a versatilidade do transdutor piezoelétrico.

Existem dezenas de formatos para as cerâmicas PZT, sendo as mais comuns as cerâmicas depositadas sobre hemisférios, sobre discos e cilindros com eletrodos intercalados em forma de tiras (Figura B-2).

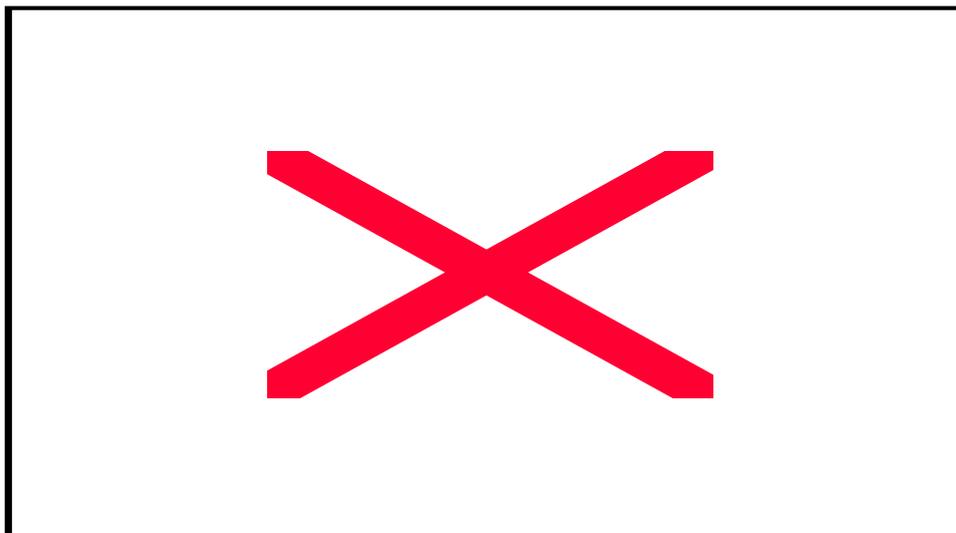


Figura B-2 - Formatos geométricos de sensores PZT.

A cerâmica PZT utilizada no experimento fototérmico que integra esta dissertação é do tipo disco, depositada sobre uma pastilha de latão, modelo PZT-5A. Para a cerâmica em forma de disco, o modo de vibração é radial e longitudinal (ao longo da espessura), e a direção de polarização é perpendicular à área com sentido dirigido para cima, conforme pode ser visto na Figura B-3.

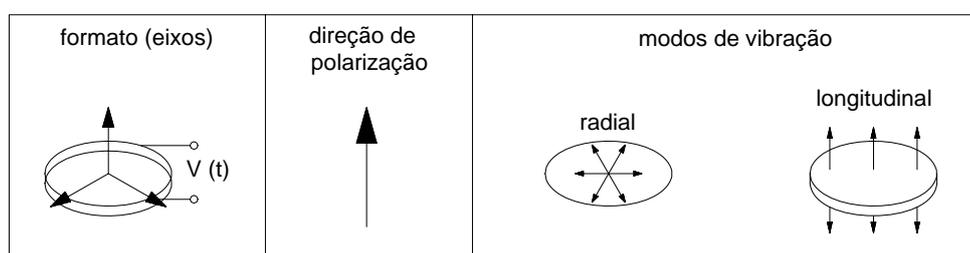


Figura B-3 - Características de um disco cerâmico PZT.

### ***SINAL FOTOTÉRMICO DO PZT***

Nesta seção apresentamos a descrição do sinal do elemento sensor PZT quando iluminado por um feixe de luz modulada, nas condições experimentais semelhantes às de nosso experimento, isto é, com uma janela de safira. A única diferença em relação à configuração experimental descrita no Capítulo III (Figura III-1) é que não temos mais a amostra entre o sensor PZT e a janela.

O modelo teórico para a resposta do PZT (Sinal do PZT), a princípio, envolve duas camadas, a saber: a cerâmica PZT e a janela de safira, conforme figura abaixo.

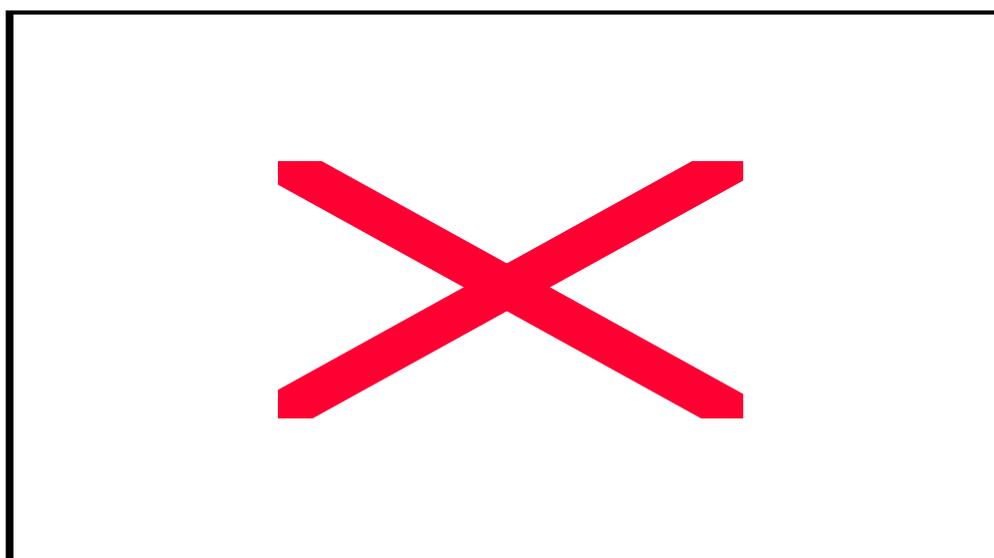


Figura B-4 - Modelo esquemático para a detecção do sinal PZT.

A equação geral para a condução térmica no sistema de duas camadas segue os moldes da equação contida no Anexo A (A-24), de tal forma que a solução geral para a distribuição de temperatura em cada parte pode ser obtida resolvendo-se as equações homogêneas pertinentes, cujas soluções são:

$$T_w(x) = W'e^{\sigma_w x} + We^{-\sigma_w x} \quad \text{B-4}$$

$$T_0(x) = A_0 e^{\sigma_0 x} + B e^{-\sigma_0 x}$$

A janela de safira é tratada como termicamente grossa ( $\sigma_w \ell_w \gg 1$ ), portanto,  $W' = 0$ , para a função não divergir.

As condições de contorno envolvendo o princípio da conservação da energia nas interfaces, bem como a continuidade da temperatura, são dadas por:

$$\kappa_w T'_w(x)_{x=0} - \kappa_0 T'_0(x)_{x=0} = -\beta I_0 \quad \text{B-5}$$

$$T_w(x=0) = T_0(x=0)$$

Aplicando as condições de contorno acima e resolvendo o sistema de equações, temos que:

$$W = \frac{\beta I}{\sigma_0 \kappa_0} \frac{1}{1 + b_w} = A_0 \quad \text{B-6}$$

onde consideramos a cerâmica PZT como termicamente grossa ( $\sigma_0 \ell_0 \gg 1$ ), portanto,  $B_0 = 0$ , para a função não divergir, e também,  $b_w = \sigma_w \kappa_w / \sigma_0 \kappa_0$ .

A flutuação de temperatura média na cerâmica PZT é dada por:

$$\langle T_0(x) \rangle = \frac{\int_{-\ell_0}^0 T_0(x) dx}{\int_{-\ell_0}^0 dx} = \frac{\beta' I_0}{\sigma_0 \kappa_0 \sigma_0 \ell_0} \left( \frac{1}{1+b_w} \right) \quad \text{B-7}$$

Substituindo o valor de “b<sub>w</sub>” na equação acima, ficamos com:

$$\langle T_0(x) \rangle = \frac{\beta' I_0}{\sigma_0 \ell_0} \left( \frac{1}{\sigma_0 \kappa_0 + \sigma_w \kappa_w} \right) e^{j\omega t} \quad \text{B-8}$$

Não considerando a janela de safira, visto a mesma não estar pressionando a cerâmica PZT, nem o suporte de latão, e também porque tratamos a cerâmica como termicamente grossa, a flutuação de temperatura média no PZT será dada por:

$$\langle T_0(x) \rangle = \frac{\beta' I_0}{\sigma_0 \ell_0 \sigma_0 \kappa_0} e^{j\omega t} = \frac{\beta' I_0}{j\omega \ell_0 \rho_0 c_0} e^{j\omega t} \quad \text{B-9}$$

Conforme já foi anteriormente comentado, a cerâmica PZT, dependendo de sua utilização experimental, pode apresentar comportamento piroelétrico, piezoelétrico ou ambos. Quando não há pressão atuando sobre a mesma, mas somente variação de temperatura, o comportamento básico é o de produzir cargas elétricas induzidas devido ao efeito piroelétrico.

Quando usamos um material piroelétrico como sensor, devemos levar em consideração as propriedades elétricas e térmicas, além de otimizar a geometria visando um melhor desempenho do sensor. Devido à periodicidade do pulso luminoso e o modo de aplicação calorimétrico, é necessário que para uma certa quantidade de calor depositado se tenha um máximo incremento da temperatura

no sensor. Paralelamente, o detector deve ter uma capacidade calorífica pequena (densidade e calor específico, baixos).

Em relação às propriedades elétricas é importante que o sensor tenha uma alta constante piroelétrica de modo a gerar a maior quantidade de carga possível na superfície metalizada para um determinado incremento da temperatura, e para evitar perdas de cargas elétricas, o material deve ter baixa condutividade elétrica (alta resistividade).

Para o caso em análise, a resposta em termos de voltagem nos terminais do transdutor, não considerando a janela de safira, nem o suporte de latão, e fazendo as simplificações matemáticas necessárias na equação III-11A, temos que:

$$S_{pr} = \frac{P}{\varepsilon} \frac{\beta' I_0}{2\pi f \rho_0 c_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})} \quad \text{B-10}$$

onde, expressamos a constante dielétrica em unidades de  $\varepsilon_0$ , e fizemos  $\omega = 2\pi f$  e  $C_0 = \varepsilon_0 A_0 / \ell_0$ .

Normalizando o sinal piroelétrico em relação ao sinal do fotodiodo, temos que:

$$S_N = \frac{A}{f} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}, \quad \text{para } A = \frac{P \beta'}{2\pi \varepsilon \chi \rho_0 c_0} \quad \text{B-11}$$

A equação acima estabelece que o sinal piroelétrico tem uma dependência indiretamente proporcional em relação à frequência de modulação. Para verificarmos tal dependência, vamos supor que a frequência tenha um expoente “v”, de tal forma que a equação anterior possa ser escrita como:

$$S_N = \frac{A}{f^\nu} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})} \quad \text{B-12}$$

Para verificar a lei de potência acima e determinar o valor do expoente, que pela análise da equação B-11, sabe-se de antemão que seu valor é igual à unidade, foram realizadas várias medidas do sinal do PZT em relação à frequência de modulação obtendo assim a variação do valor do expoente em relação à temperatura. A Figura B1 nos oferece a relação de dependência, o que vem corroborar que o expoente da frequência, considerado o erro inerente ao experimento, possui valor unitário.

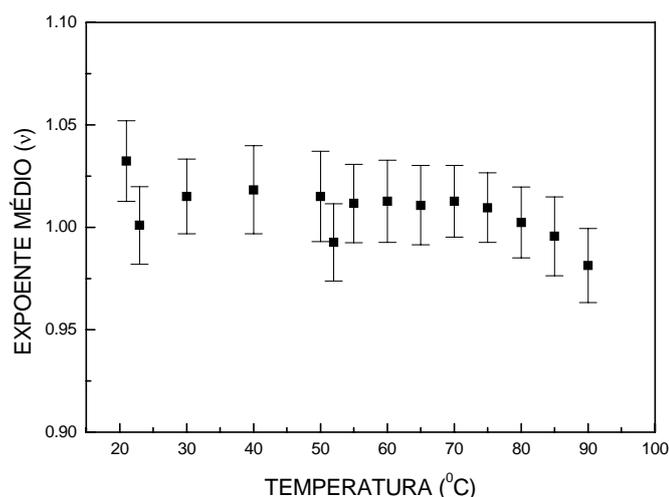


Figura B-1 - Valores médios do expoente.

Outra verificação experimental relativa ao sinal do PZT foi realizada tomando-se a amplitude normalizada do sinal em relação à temperatura. Como pode ser visualizado na Figura B-2, a resposta diminui com a temperatura.

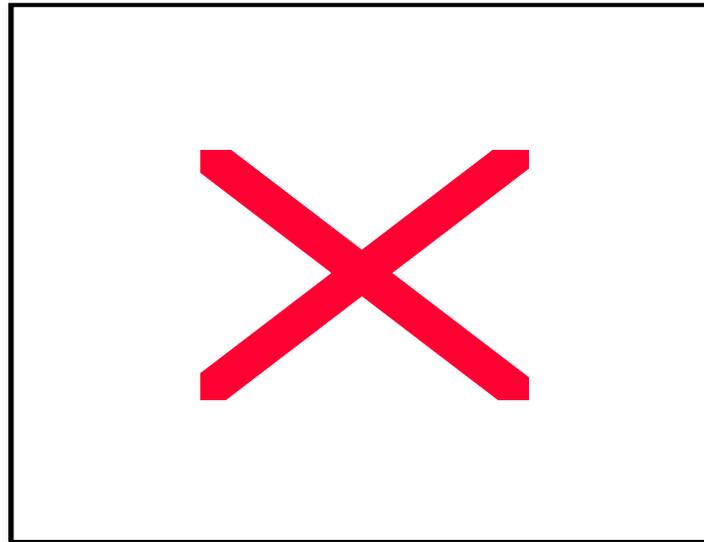


Figura B-2 - Média das amplitudes normalizadas.

O sinal diminui porque existe a predominância (em relação aos outros parâmetros envolvidos) da constante dielétrica que cresce com a temperatura, fazendo com que o parâmetro “A” diminua a cada aumento da temperatura, apesar de que a constante piroelétrica também diminui, mas com intensidade menor do que o decréscimo de  $\epsilon$ , conforme pode ser visto na Figura B3.

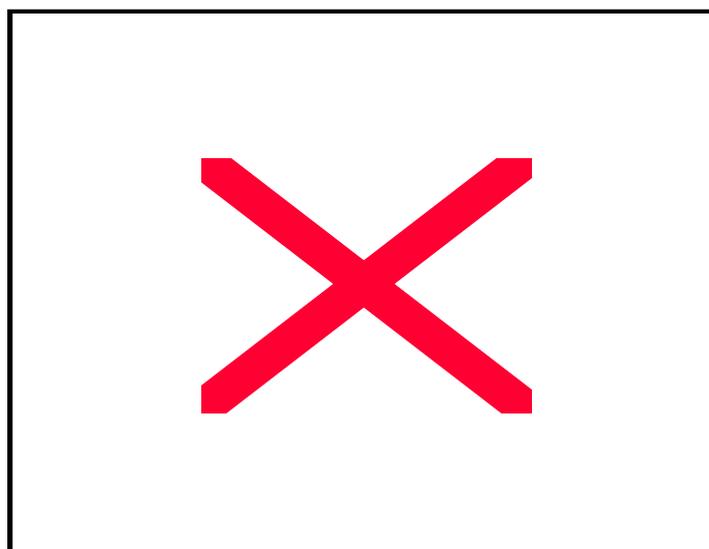


Figura B-3 - Valores médios da constante dielétrica com a temperatura.

Se considerarmos que, por um mecanismo qualquer, a janela de safira pressione a cerâmica, então o sinal resultante deve ser a soma do sinal piroelétrico devido à variação de temperatura com o sinal piezoelétrico devido a deformação produzida nas dimensões da cerâmica, isto é  $S_N = S_{pr} + S_{pz}$ . O sinal combinado já foi tratado no capítulo III (equação III-15), mas, fica claro pela análise da equação citada, de que o sinal combinado também possui a mesma dependência em frequência, mudando somente o valor dos parâmetros envolvidos devido à inclusão do sinal piezoelétrico.