



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

João Mura

**Espectroscopia de Lente Térmica e técnicas convencionais
aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da
temperatura**

Orientador

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

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

Maringá – março - 2005



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

João Mura

**Espectroscopia de Lente Térmica e técnicas convencionais
aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da
temperatura**

Este exemplar é a redação final da
Tese de doutorado defendida pelo aluno
João Mura

Maringá, 11 de março de 2005

Comissão julgadora :

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Prof. Dr. Luiz Carlos Moura Miranda

Prof. Dr. Helion Vargas

Prof. Dr. Adley Forti Rubira

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá - março - 2005

João Mura

**Espectroscopia de Lente Térmica e técnicas convencionais
aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da
temperatura**

Orientador
Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

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

Maringá, 11 de março de 2005

Dedicação

Dedico este trabalho aos

meus pais, Ana e Abrão, pela árdua tarefa em me educar;

à minha esposa e companheira, Célia Mazzo Mura, pelo amor, paciência, compreensão e incentivo, elementos essenciais para a vida e para a realização deste;

aos meus filhos, Thaysa e João Henrique, pelo amor, paciência e espera por um mundo melhor.

Agradecimentos

Agradeço a todos os que contribuíram para a realização deste trabalho, pelo estímulo, amizade e imprescindível ajuda e, em especial:

ao Professor Mauro Luciano Baesso, pela orientação, paciência, estímulo, dedicação e amizade, ingredientes sem os quais este trabalho não teria sido realizado;

ao Professor Luiz Carlos Moura Miranda, primeiro orientador e iniciador deste modesto trabalho;

aos Professores Antonio Medina Neto, Antonio Carlos Bento, José Roberto Dias Pereira, Arlindo Antonio Savi, Paulo Roberto Borba Pedreira e Perseu Ângelo Santoro, pelas discussões, sugestões, críticas e auxílios, fundamentais para a elaboração e conclusão deste;

aos Professores Rênio dos Santos Mendes e Luiz Roberto Evangelista, pela dedicação, auxílio e compreensão ao longo dos estudos teóricos;

aos Professores que integram o Grupo de Pesquisa de Materiais Poliméricos e Compósitos, do Departamento de Química da UEM e, em especial, ao Professor Adley Forti Rubira, pela inestimável ajuda, interpretação e auxílio bibliográfico;

ao pescador e doutorando em Química, Marcos Hiroiuqui Kunita, pelo seu trabalho, dedicação, amizade e desprendimento, cuja atuação foi fundamental para a fabricação dos filmes de PVA, medidas termogravimétricas, espectros IV, etc;

aos Professores Walter Katsumi Sakamoto e Darcy Hiroe Fujii Kanda, do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira-UNESP, pelo fornecimento do poliálcool e dos filmes de poliuretano;

aos(às) amigos(as) do mestrado e doutorado em Física pela força, sugestões, amizade, compreensão e realização das medidas complementares;

aos Professores Paulo Toshio Udo, Wilson Ricardo Weinand, Renato Cardoso Nery e Antonio José Palangana pelo auxílio, incentivo e constante apoio;

aos técnicos Jurandir Alves Pereira, Márcio Hideki Babata, Pedro Luiz Marega e Sérgio Carlos da Silva pela ajuda na parte mecânica e eletrônica dos experimentos;

aos funcionários(as) do DFI e, em especial, à Akiko Nisida, pelo incentivo, dedicação e apoio pertinentes;

aos demais professores e funcionários do DFI que de forma direta ou indireta, contribuíram com sua ajuda e incentivo.

Resumo

No presente trabalho, três técnicas principais (Espectroscopia de Lente Térmica, Interferometria Óptica e Calorimetria de Relaxação Térmica) foram utilizadas para a caracterização termo-óptica de biopolímeros e do álcool polivinílico em função da temperatura. As potencialidades de cada técnica foram exploradas utilizando-se os polímeros polioliol, poliuretano e álcool polivinílico como amostras-teste. Os dois primeiros contêm óleo de mamona como componente natural. A determinação de mudanças de fase e de temperatura de transição vítrea foram exploradas, obtendo-se valores compatíveis com os da literatura vigente. No polioliol, uma mudança de fase, em torno de 43 °C, foi constatada e associada a uma transição de fase que ocorre no óleo de mamona. O grau de sensibilidade da técnica de Espectroscopia de Lente Térmica foi comparado com as demais, demonstrando ser uma técnica poderosa na análise e caracterização térmica de polímeros. As técnicas de Interferometria Óptica e de Calorimetria de Relaxação Térmica foram utilizadas como ferramentas importantes para comparação e certificação dos valores encontrados pela técnica de lente térmica. Técnicas complementares, como: Espectroscopia de Infravermelho, Análise Termogravimétrica, densimetria e refratometria, corroboraram os resultados obtidos pelas técnicas principais.

Abstract

The aim of this work is to determine the temperature dependence of the thermo-optical properties of two biopolymers (the polyol and the polyurethane) and poly(vinyl alcohol) using three main techniques, the Thermal Lens Spectrometry, the Optical Interferometry and the Thermal Relaxation Calorimetry. The potentiality of each method was explored in terms of their sensitivity and temperature resolution. Polyol samples were prepared by using natural castor oil as the main component, while the polyurethanes were prepared using a pre-polymer and polyol. The experiments were performed as a function of temperature and the sample heating rate and temperature interval were chosen according to the glass transitions and/or phase transitions region. The results for polyol provided by thermal lens spectrometry and optical interferometry showed a narrow phase transition, of about 1 °C wide, around 43 °C and were associated to the C=C double bond break down occurred as a consequence of the sample heating. In the case of the polyurethane the glass transition temperature was shown to be dependent of the polyol concentration, as a consequence of the change in the sample rigidity. For the poly(vinyl alcohol) the glass transition temperatures were dependent on the water content and the degree of hydrolysis. Our results showed that the combination between the three main techniques allied to conventional methods permitted to access the changes in the samples properties, evidencing the ability of the thermal lens spectrometry as a promising technique for studies during phase modification.

Índice

Capítulo I – Introdução e objetivos	1
I.1 Introdução	1
I.2 Objetivo Geral	8
I.2.1 Objetivos específicos	8
I.3 Referências bibliográficas	9
Capítulo II – Teoria e procedimentos experimentais dos métodos utilizados	11
II.1 Espectroscopia de Lente Térmica	11
II.1.1 Formação da Lente Térmica	13
II.1.2 Modelo teórico para a Lente Térmica na configuração descasada	16
II.1.3 Determinação da intensidade do feixe laser de prova no detector	19
II.1.4 Descrição do experimento de lente térmica	23
II.2. Calor específico	27
II.2.1 Calorimetria de relaxação térmica	27
II.3. Interferometria Óptica	33
II.3.1 Princípio da superposição e interferência de duas ondas monocromáticas	34
II.3.2 Interferência de duas ondas monocromáticas	35
II.3.4 Interferência de múltiplos feixes	40
II.3.3 Interferência de dois feixes em uma placa paralela	38
II.3.5 Configuração experimental e princípios de medida do $(ds/dT)_{IO}$	43
II.3.5.1 Montagem experimental	44
II.3.5.2 Princípios de medidas de $(dS/dT)_{IO}$	45
II.4 Técnicas complementares	46
II.5 Referências Bibliográficas	48
Capítulo III – Descrição das amostras	50
III.1 Introdução	50
III.2 Óleo de mamona	50
III.3 Polioli	55
III.4 Poliuretano	58
III.5 Poli(álcool vinílico)	61
III.6 Transição vítrea	65
III.7 Referências bibliográficas	69
Capítulo IV - Resultados e discussão	71
IV.1 Polioli	71
IV.2 Poliuretano	95
IV.3 Álcool polivinílico	126

IV.4 Referências Bibliográficas	153
Capítulo V - Conclusão	155
Apêndice A – Fatores que afetam o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico de meios isotrópicos	157

CAPÍTULO I

I.1 Introdução

Seria impossível pensar a natureza e também o homem, sem a existência de polímeros, que são substâncias químicas essenciais à vida. São constituintes importantes dos alimentos (amido, proteínas) e de todos os seres vivos (aminoácidos, proteínas, ácidos polinucleicos). Os polímeros estão presentes no cotidiano de nossas vidas através da celulose, da borracha, dos plásticos, dos medicamentos, além de inúmeros outros produtos, como tintas, utensílios domésticos, automóveis, computadores, etc. Os produtos têxteis são formados por polímeros naturais (celulose do algodão, poliamida da seda, couro) bem como por fibras sintéticas (poliésteres, poliamidas, acrílicos).

Os produtos naturais que contêm polímeros na sua composição, como o piche, o leite, a albumina do ovo, a goma arábica, a cera de abelha, a banha de animais, o bálsamo, etc, já eram conhecidos pelos chineses, egípcios e gregos, que misturados com certos minerais produziam tintas, ligantes, produtos para vedação de navios, impermeabilizantes, utensílios, etc. Na Idade Média [1], o óleo de linhaça cozido (polimerizado termicamente) na presença de resinas naturais (breu, âmbar, copal) era muito utilizado como verniz óleo-resinoso, usado em móveis, pinturas de quadros, residências e catedrais. Os chineses, nos séculos XII e XIII de nossa era, haviam desenvolvido a “laca chinesa”, cujo constituinte principal era um composto fenólico insaturado de origem vegetal usado para laquear móveis e outros produtos de madeira, que a Europa passou a importar a partir do século XVII, como móvel da “moda” da época medieval [1].

O primeiro polímero sintético foi o poli(cloreto de vinila)-PVC, obtido acidentalmente, como resultado de uma polimerização por adição. Em 1839 foi sintetizado o estireno, sendo que no mesmo ano, Charles Goodyear criou a vulcanização da borracha, que resultou em inúmeros outros produtos sintéticos. O Século XX, empurrado pelas convulsões sócio-políticas, pelas grandes guerras, pela mecânica quântica, pela eletrônica, etc, propiciou o cenário fértil para o desenvolvimento dos polímeros sintéticos, que fizeram a revolução nas roupas, nos meios de transportes, na medicina, nos meios de comunicação e na pesquisa científica.

Os polímeros de interesse neste trabalho são: o *poliol*, o *poliuretano (PU)* e o *álcool polivinílico (PVA)*. Os dois primeiros são importantes porque, além de serem biocompatíveis, também são biodegradáveis. Por outro lado, o PVA é um dos polímeros mais utilizados pela indústria, especialmente na indústria alimentícia e farmacêutica, enquanto que o PU é altamente utilizado na indústria automobilística, aeronáutica, naval, do vestuário, etc. Os poliuretanos estudados neste trabalho são polímeros biocompatíveis e têm sido usados com muito sucesso em implantes em seres humanos. Desenvolvidas no Instituto de Química da USP/SC, as formulações aqui estudadas já foram patenteadas, inclusive no exterior. O poliol em estudo, é derivado do óleo de mamona e um dos principais constituintes dos poliuretanos. É o processo de obtenção deste poliol e a proporção do mesmo utilizado na resina poliuretana, que definem as propriedades dos filmes e, em especial, a biocompatibilidade.

O foco do estudo nestes polímeros será a determinação das propriedades termo-ópticas em função da temperatura, com especial ênfase nas regiões para as quais as transições vítreas ou de fase podem ocorrer, uma vez que estas transições revelam importantes informações sobre as propriedades físicas e químicas das amostras, e mais ainda, suas funcionalidades quando aplicações são desejadas.

Também seria impossível pensar o atual desenvolvimento humano sem a presença da luz laser. O laser é um sistema emissor de radiação coerente com alta densidade pontual de potência luminosa, consistindo basicamente de um meio ativo excitado convenientemente e confinado em uma cavidade ressonante. Em 1916, Einstein [2] estabeleceu o conceito de emissão estimulada de radiação emitida por átomos de um meio quando devidamente estimulados por uma radiação eletromagnética externa. Com o avanço da ciência e da tecnologia após a 2ª Guerra Mundial, através da espectroscopia molecular na região de microondas, descobriu-se a absorção de microondas pela molécula de amônia, que resultou na invenção do Maser, um sistema amplificador de microondas através da emissão estimulada de radiação. Em 1958, Schalow e Townes [3] propuseram teoricamente um sistema amplificador de radiação nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta, utilizando como ressonador um interferômetro de Fabry-Perot. Em julho de 1960, T.H. Maimann [4], obteve pela primeira vez a amplificação de luz pela emissão estimulada de radiação na forma pulsada, usando como meio ativo um cristal de rubi excitado externamente por uma lâmpada de disparo. A partir daí, inúmeros outros lasers foram construídos, pulsados ou contínuos, usando meios ativos na forma líquida, sólida ou gasosa.

Com o advento do laser, o estudo da interação da luz com a matéria, obteve enorme impulso e gerou várias técnicas e inúmeros métodos de abordagem de problemas envolvendo física, química, biologia, etc. Em 1964, Gordon e colaboradores [5,6], descobriram o “efeito de lente térmica” induzido em material transparente, quando um laser passa através do material e parte de sua energia eletromagnética é absorvida e convertida em calor. Se o perfil do laser for gaussiano, o aumento de temperatura na região iluminada e sua difusão pelo material, bem como a conseqüente mudança no índice de refração, apresentarão também um perfil gaussiano (se o material é isotrópico) semelhante ao de uma lente, convergente ou divergente, dependendo do material. Tal efeito foi e

continua a ser utilizado como um novo e sensível método de análise de meios muito transparentes. Nascia assim, a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT), que é uma técnica sensível e remota para o estudo dos materiais transparentes, não necessitando de outro meio para servir de padrão de referência para as medidas a serem efetuadas. Seu caráter remoto permite que os experimentos possam ser realizados para diferentes temperaturas da amostra, característica esta de especial interesse neste trabalho.

A primeira configuração experimental desenvolvida era constituída por um só feixe laser, enquanto que atualmente, o arranjo experimental mais sensível é o que utiliza dois feixes lasers com diâmetros diferentes na amostra, denominado de modo descasado [7,8,9,10], e que será objeto de explanação na parte teórica e, que também, será o arranjo utilizado nos experimentos de lente térmica apresentados no presente trabalho. Vale ressaltar que a variação de temperatura na amostra, necessária para que se obtenha o sinal de lente térmica, é da ordem de 10^{-3} °C, indicando que o método pode ser empregado na investigação de mudança de fase ou na transição vítrea de materiais transparentes, mesmo quando as mudanças são de baixa intensidade ou quando ocorrem em uma faixa estreita de temperatura. A técnica de espectroscopia de lente térmica será empregada neste trabalho com a finalidade de apresentá-la como uma técnica promissora para o estudo de materiais opticamente transparentes, a partir da determinação quantitativa de seus parâmetros termo-ópticos em função da temperatura. Dentre estes parâmetros, destaca-se a condutividade e a difusividade térmicas e o coeficiente térmico do caminho óptico ds/dT .

O parâmetro ds/dT é um dos mais importantes para a caracterização e desenvolvimento de materiais opticamente transparentes, porque guarda informações sobre o índice de refração (n), o coeficiente de expansão térmica (β), a polarizabilidade eletrônica (φ) e o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), propriedades que definem o comportamento de qualquer sistema óptico, inclusive, quando o meio é

submetido a variações de temperatura. Além da espectroscopia de lente térmica, uma outra técnica utilizada para medir ds/dT , é a interferometria óptica. Estas duas técnicas são remotas porque não exigem o contato físico entre a amostra e o detector, característica que permite que as mesmas possam ser empregadas para estudos em que as amostras são submetidas a variações de temperatura.

Um dos mais famosos experimentos de interferometria óptica de toda a física, foi a tentativa de Michelson-Morley de provar a existência do *ether luminiferous*. Apesar de que a existência deste meio não tenha sido comprovada, o experimento contribuiu enormemente para o aumento da precisão na determinação de caminhos ópticos, utilizando a interferometria óptica, principalmente devido à sua alta sensibilidade e fineza dos resultados obtidos.

A técnica de interferometria óptica que integra parte deste trabalho, procura determinar os valores de ds/dT em função da temperatura, para o poliol. A técnica utiliza a interferência de ondas monocromáticas num meio material transparente que, devido a diferença de caminho óptico percorrido pelos feixes refletido e refratado nas interfaces dos meios envolvidos, chegam no plano de observação (fotodiodo) com diferença de fase, produzindo franjas de interferência com máximos e mínimos de intensidade, indicando interferência construtiva ou destrutiva. É necessário destacar que a diferença de fase é de 180° , mas as interferências não são totalmente construtivas ou destrutivas devido à diferença de intensidade dos raios refletidos e refratados que chegam até o fotodiodo. O número de ordem das franjas de interferência “ m ”, é proporcional à diferença de caminho óptico percorrido pelos feixes lasers refletidos e refratados, permitindo assim determinar o valor de ds/dT do material [11].

Neste ponto, é necessário diferenciar o parâmetro ds/dT de amostras sólidas que são obtidos pela lente térmica e pela interferometria óptica. A interferometria óptica revela como o caminho óptico da amostra

muda quando a mesma é aquecida homoganeamente, enquanto que o ds/dT obtido pela espectroscopia de lente térmica, contém em sua formulação, a variação do índice de refração com a temperatura, a contribuição da variação da espessura e do stress termo-óptico da amostra, efeitos causados pela linha de calor induzida pelo laser de excitação.

No transcorrer deste trabalho, deparou-se com o fato de que existe na literatura, uma série de nomenclaturas e derivações diferentes para o parâmetro ds/dT e os coeficientes que integram sua formulação. Este fato motivou a realização de uma identificação e uniformização de nomenclaturas dos termos empregados por vários autores, permitindo uma melhor compreensão dos parâmetros medidos pela técnica de lente térmica nos polímeros estudados. Por questão de ordem de apresentação da tese, a uniformização e derivações estão descritas no Apêndice A, mas para facilitar a nomenclatura, será utilizado a partir deste momento, $(ds/dT)_{IO}$ para denominar o parâmetro obtido via interferometria óptica, e ds/dT para a variação do caminho óptico obtido pela lente térmica, medido no comprimento de onda do laser de prova. Finalmente, para o caso de amostras líquidas, as duas técnicas medem o dn/dT , uma vez que neste caso, ds/dT é igual a dn/dT .

Uma outra técnica não adiabática, denominada de calorimetria de relaxação térmica, foi utilizada com o objetivo de se determinar o calor específico dos materiais poliméricos utilizados. Nessa montagem, o calorímetro, a amostra e o substrato são submetidos à temperatura escolhida a partir da utilização de um forno resistivo. Este procedimento permite que as medidas possam ser realizadas em função da temperatura. Em um dado instante, após a estabilização da temperatura (com valor menor do que $1mK$ do valor programado), um pulso laser incide sobre o substrato, aquecendo-o juntamente com a amostra, produzindo uma diferença de temperatura δT , entre o substrato-amostra e o reservatório, que é medido através de um termopar na configuração diferencial.

Terminado o pulso, ocorre a relaxação térmica, que também é registrada. Para cada temperatura, duas curvas de excitação e desexcitação são registradas. Assim, através da excitação e relaxação térmicas induzidas pelo laser, determina-se o calor específico absoluto da amostra. A limitação desta técnica é que o tempo entre as medidas é de aproximadamente 15 minutos, o que dificulta a detecção de mudanças de fase muito estreitas, especialmente, quando a amostra apresenta mudanças mais rápidas do que o intervalo entre as medidas.

Portanto, as três técnicas principais, ou seja, a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT), a Interferometria Óptica e a Calorimetria de Relaxação Térmica serão aplicadas no estudo dos polímeros, com o objetivo de se obter parâmetros termo-ópticos durante mudanças de fase que ocorrem em consequência da variação de temperatura. Também serão utilizadas técnicas complementares, como a Espectrofotometria de Infravermelho via Transformada de Fourier (FT-IR), a Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), a Análise Termogravimétrica (TGA), a refratometria e medidas de densidade, todas visando a confirmação dos efeitos observados e dos parâmetros obtidos.

Como se demonstrará no transcorrer deste trabalho, algumas das técnicas utilizadas, não conseguiram detectar mudanças de fase estreitas que ocorreram, por exemplo, no poliol, porque possuem baixa resolução ou pelo fato de exigirem que a amostra esteja em equilíbrio térmico para que a medida possa ser realizada. Somente as técnicas de espectroscopia de lente térmica e interferometria conseguiram registrar a mudança de fase estreita que ocorre no poliol em torno de 43°C. O calor específico, por ser uma medida que demanda um tempo longo para a estabilização térmica, não foi capaz de detectar tal efeito. Quanto ao FT-IR, os espectros demonstraram que ocorreram mudanças na estrutura química das moléculas que compõem o poliol, alterações estas verificadas a partir do cálculo das áreas relativas a cada banda de interesse, em relação ao

espectro do polioliol virgem, demonstrando assim ser uma técnica importante para a verificação das referidas mudanças.

Como mencionado anteriormente, o caráter remoto e a não necessidade de padrão de referência, aliada à importância de se investigar as mudanças de fase que ocorrem em polímeros em decorrência do aquecimento térmico, a espectroscopia de lente térmica pode ser empregada como uma poderosa ferramenta para a análise e determinação de parâmetros termo-ópticos durante as mudanças de fase, principalmente no intervalo de temperatura da transição vítrea. Como se trata de uma técnica que permite a obtenção quantitativa de parâmetros que dependem de várias propriedades ópticas e térmicas da amostra, justifica-se assim a utilização de diversos métodos complementares que foram empregados para permitir uma melhor confirmação e interpretação dos resultados obtidos, validando o emprego da técnica para o estudo de polímeros em função da temperatura.

I.2 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho, ao investigar materiais poliméricos, é determinar parâmetros termo-ópticos, fazendo uso das técnicas de espectroscopia de lente térmica, interferometria óptica e calorimetria de relaxação térmica, durante as mudanças de fase induzidas pela variação de temperatura.

I.2.1 Objetivos específicos

▲ Determinar os valores da difusividade térmica e da amplitude do sinal de lente térmica, do polioliol, do poliuretano e do PVA, em função da

temperatura e, em especial, nas regiões em que mudanças de fase ou transição vítrea ocorrem, utilizando a técnica de espectroscopia de lente térmica;

▲ Determinar o valor do coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT) para o polioliol, em função da temperatura, utilizando a técnica de interferometria óptica;

▲ Determinar, através da técnica de calorimetria de relaxação térmica, os valores do calor específico em função da temperatura e a(s) região(ões) onde ocorre(m) transição(ões) vítrea(s) ou de fase dos três polímeros;

▲ Utilizar medidas complementares de DSC, TGA, densidade, índice de refração, FT-IR, para verificação e certificação, e compará-los com os dados obtidos pelas técnicas anteriormente citadas.

▲ Comparar a técnica de ELT com as demais, identificando-a como uma das principais técnicas para a obtenção de parâmetros termo-ópticos em função da temperatura e, em especial, durante as mudanças de fase.

▲ Finalmente, apresentar no Apêndice A, a homogeneização da nomenclatura utilizada para descrever o parâmetro ds/dT .

I.3 Referências bibliográficas

- [1] Fazenda, J.M.R., Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. Vol.1 e 2. 2^a Ed. ABRAFATI. (1995).
- [2] Einstein, A., Phys. Zeit.,; **18** 121 (1917).
- [3] Schawlow, A.L., Townes, C.H. Phys. Rev.; **112** 1940 (1958).
- [4] Maimann, T.H., Nature, **187** 493 (1960) e Brit. Comm. Elect., **7** 674 (1960).

- 5] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S and Whinnery, J.R., Bull. Am. Phys. Soc.; **9** 501 (1964).
- [6] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S and Whinnery, J.R., J. Appl. Phys.; **36** 3 (1965).
- 7] Shen, J., Lowe, R.D. and Snook, R.D., Chem. Phys.; **165** 385 (1992).
- [8] Shen, J., Baesso, M.L., and Snook, R.D., J. Appl. Phys.; **75** 3738 (1994).
- [9] Baesso, M.L. Shen, J., and Snook, R.D., Chem. Phys. Lett., **197** 255 (1992)
- [10] Baesso, M.L., Shen, J., and Snook, R.D., J. Appl. Phys., **75** 3732 (1994).
- [11] Born, M., Wolf, E., in Principles of Optics. Ed. Pergamon Press, Oxford. UK. (1984).

CAPÍTULO II

Teoria e procedimentos experimentais dos métodos utilizados

A fundamentação teórica será apresentada para os três métodos principais utilizados neste trabalho, ou seja: Espectroscopia de Lente Térmica; Calorimetria de Relaxação Térmica e Interferometria Óptica. Os demais métodos utilizados serão descritos resumidamente no final do presente capítulo como técnicas complementares.

II.1 Espectroscopia de Lente Térmica

A descoberta do laser nos anos 60 [1,2] induziu grandes mudanças no meio científico e impulsionou a descoberta de novas técnicas para o estudo dos materiais. Entre suas propriedades, a de maior destaque é aquela relacionada à possibilidade de obtenção de alta densidade de potência por unidade de volume, que permite que este instrumento possa ser empregado para gerar efeitos não lineares no material analisado.

Em 1964, nos laboratórios da Bell Telephone, um grupo de pesquisadores observou que ao introduzir amostras de corante dentro da cavidade de um laser de He-Ne (figura II.1), o referido laser apresentava uma variação de sua intensidade na escala de tempo de milisegundos (figura II.2). Relataram também que o diâmetro do feixe de laser era menor no espelho do lado da amostra se comparado ao do lado oposto, o que não ocorria quando a amostra era removida. O efeito gerado foi associado ao produzido por uma lente, logo denominado de “Efeito de Lente Térmica” (ELT). Dentre estes pesquisadores estavam dois brasileiros, Rogério C. C. Leite e Sérgio P. S. Porto [3,4]. A figura

II.1 mostra a representação esquemática do experimento e a figura II.2 retrata o primeiro sinal observado de lente térmica [3].

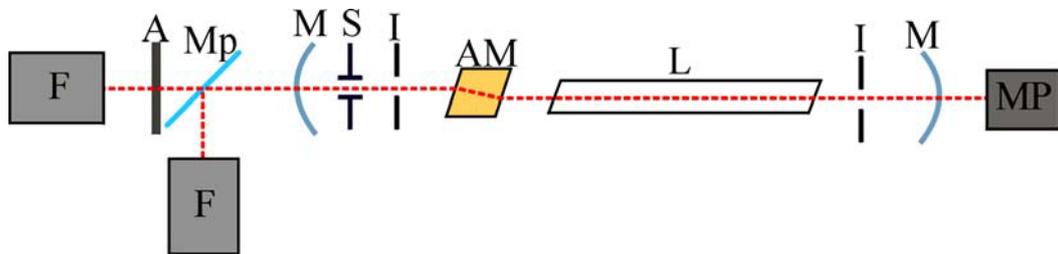


Figura II.1 - Primeira montagem experimental que permitiu a observação do efeito de lente térmica: AM é a amostra; L é o tubo do laser; M são os espelhos; Mp é o espelho parcialmente refletor; F são células fotomultiplicadoras; A é uma abertura; S é o obturador; I é a íris; MP é o medidor de potência.

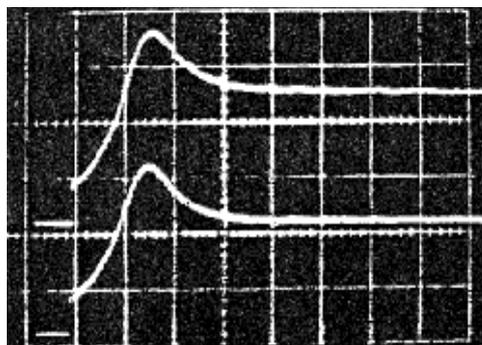


Figura II.2 - Primeiro sinal de lente térmica obtido a partir do arranjo experimental da figura II.1 [3]

Na década de 70, os pesquisadores Whinnery e Hu [5], observaram o efeito de LT extracavidade. Nesta nova configuração a amostra é posicionada fora da cavidade do laser, como mostra a figura II.3. Ficou demonstrado que o efeito de lente térmica induzido com a amostra fora da cavidade do laser era tratado de maneira mais simples do ponto de vista teórico e mais fácil de ser realizado experimentalmente.

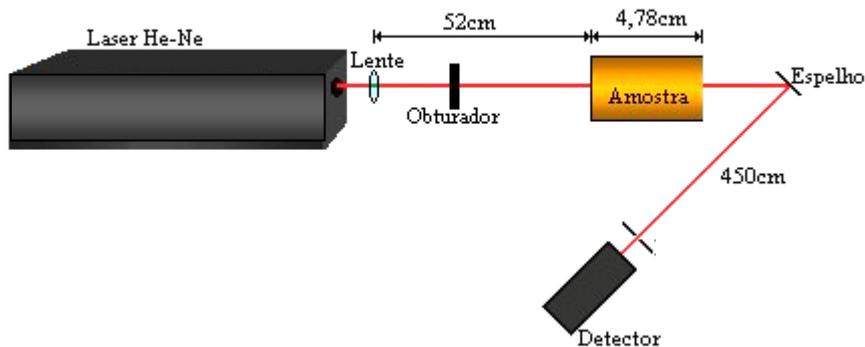


Figura II.3 - Primeira montagem experimental para lente térmica extracavidade [5].

Desde então, as configurações experimentais foram sendo modificadas, principalmente para melhorar a sensibilidade do método. A configuração considerada atualmente como a mais sensível é obtida a partir da utilização de dois feixes lasers arranjados na forma descasada [6,7,8,9,10,11,12]. Neste arranjo, um laser é utilizado como laser de excitação para aquecer a amostra, enquanto que o laser de prova de baixa potência é utilizado para detectar o efeito gerado pelo laser de excitação. Na configuração descasada o diâmetro do laser de prova na amostra é maior que o do laser de excitação. Esta será a configuração usada nos experimentos realizados neste trabalho.

II.1.1 Formação da Lente Térmica

O efeito de lente térmica tem como princípio a variação do índice de refração gerado na amostra por um feixe laser de perfil de intensidade gaussiana, como mostrado na figura II.4, apesar de que é possível gerar o efeito de lente térmica a partir de uma lâmpada ou mesmo com um laser com perfil não gaussiano.

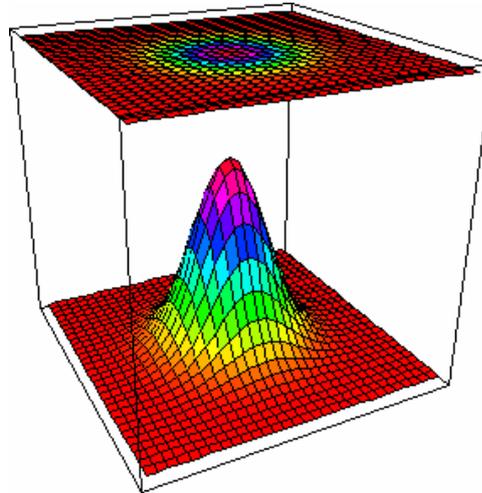


Figura II.4 – Visualização esquemática de um laser com perfil de intensidade gaussiana.

Na figura II.4, a parte superior representa um gráfico bidimensional que mostra um corte transversal do feixe laser, cuja variação das cores com o aumento do raio, indica a diminuição da intensidade luminosa do feixe. Na parte inferior tem-se o gráfico tridimensional do mesmo corte transversal, com o mesmo esquema de cores. Considera-se uma amostra isotrópica semi transparente, possuindo portanto, um certo coeficiente de absorção óptica. Ao passar pela amostra, o laser de excitação provoca um aquecimento local com perfil radial gaussiano, variando assim o caminho óptico na mesma. Ao incidir um laser de prova centralizado na região da lente gerada, o mesmo poderá divergir ou convergir dependendo da LT gerada ser convergente ou divergente, como mostra a figura II.5, em que $(ds/dT)_p$ é o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico na região iluminada detectado pelo laser de prova.

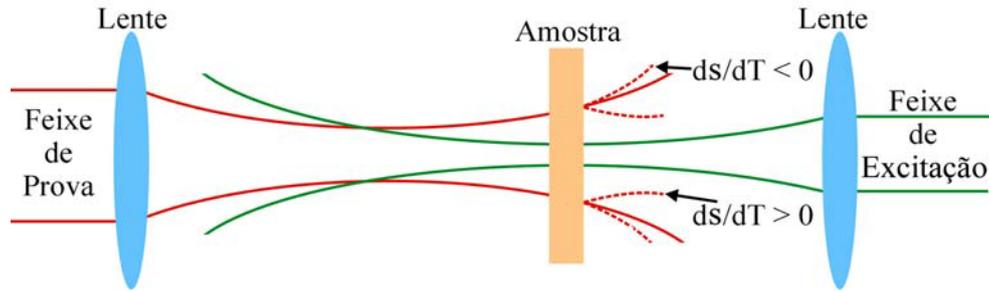


Figura II.5 - Simulação do efeito de lente térmica divergente ou convergente para a configuração descasada.

O efeito de lente térmica pode ser observado em materiais sólidos, líquidos ou gasosos, mesmo quando estes são muito transparentes. Na maioria dos líquidos, o índice de refração muda com a temperatura devido a uma diminuição na sua densidade na região iluminada [4]. Neste caso ds/dT é negativo e a LT é divergente. Em sólidos, dependendo da composição química da amostra, a LT poderá ser tanto convergente como divergente.

A figura II.6-a ilustra o caso de uma LT com sinal negativo, enquanto que a figura II.6-b mostra o caso quando o é sinal positivo.

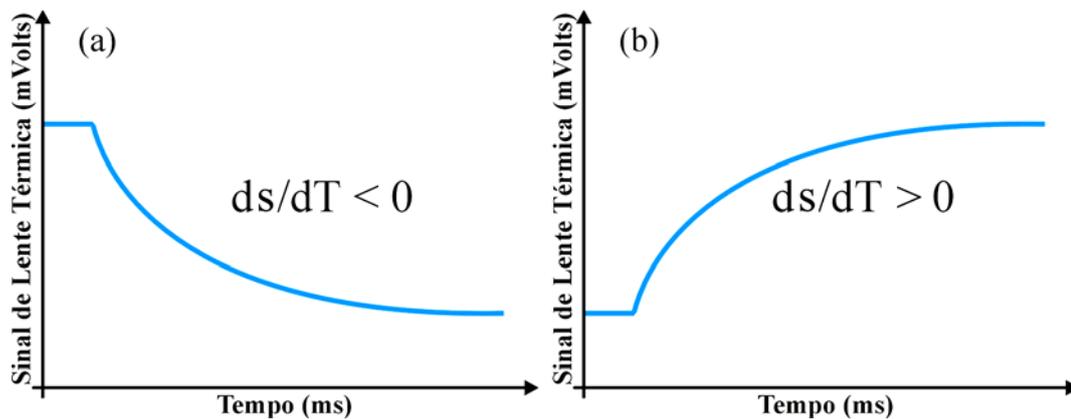


Figura II.6 - Transiente do sinal de LT: (a) LT divergente (b) LT convergente.

II.1.2 Modelo teórico para a Lente Térmica na configuração descasada

O modelo teórico atualmente utilizado para analisar o sinal de LT é denominado de modelo aberrante. Esta denominação é devida ao fato de que a difração de Fresnel, que gera os anéis de interferência sobre o padrão do laser ao passar pela lente térmica e que podem ser observados durante as medidas, é levada em consideração no desenvolvimento do referido modelo. Para seu desenvolvimento, Shen e outros [6,7,8,9,10], consideraram a mudança de caminho óptico do feixe de prova induzida pelo laser de excitação, para a condição em que ambos são arrançados na configuração descasada.

Uma vez que diversas dissertações de mestrado do Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos – GEF/DFI/UEM [11,12,13], já apresentaram o referido modelo detalhadamente, no presente trabalho, só serão apresentados os pontos principais da teoria, de modo a permitir a análise dos dados experimentais.

Para tanto, três passos básicos foram seguidos: determinação da variação da temperatura da amostra induzida pelo feixe de excitação, $\Delta T(r,t)$ (Eq.2.3); determinação da mudança do caminho óptico com a temperatura, $(ds/dT)(T)$ (Eq. 5.39 – Apêndice A) e determinação da intensidade do campo elétrico resultante no detector $I_p(t)$, utilizando a teoria de difração de Fresnel (Eq. 2.22).

O calor induzido na amostra devido à absorção parcial do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo, no intervalo entre r e $r+dr$, pode ser representado por $Q(r,t)$, tal que (4):

$$Q(r,t)dr = 2\pi A_e I(r)rdr \quad (2.1)$$

sendo que, A_e é o coeficiente de absorção óptico da amostra em cm^{-1} , no comprimento de onda do laser de excitação. A equação de difusão de calor é expressa por (4,14):

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - K \nabla^2 [\Delta T(r,t)] = Q(r,t) \quad (2.2)$$

em que, ρ é a densidade (g/cm^3), c_p é o calor específico [$\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$] e K é a condutividade térmica [$\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$] da amostra.

Para a solução da equação de difusão adotam-se as seguintes condições de contorno:

$\Delta T(r,0)=0$, ou seja, para o tempo igual a zero (instante de disparo do laser de excitação), não há mudança de temperatura na amostra uma vez que a lente térmica ainda não foi iniciada;

$\Delta T(\infty,t)=0$, ($t>0$), ou seja, neste limite radial, o calor gerado na amostra pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado.

Dessa forma, a variação de temperatura induzida na amostra pelo laser de excitação é a solução da equação 2.2, sendo dada por (4,15):

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{\pi \rho c_p \omega_{0e}^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \right) \exp \left(-\frac{\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \right) dt' \quad (2.3)$$

em que, $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$, sendo t_c a constante de tempo característica que

governa a formação da lente térmica, $D = \frac{K}{\rho c_p}$ é a difusividade térmica

da amostra (cm^2/s) e P_e é a potência do laser de excitação.

Para o caso de amostras sólidas, a variação no comprimento do caminho óptico induzido pelo aquecimento, deve considerar também a mudança de espessura na região iluminada, conforme ilustra a figura II.7 [10], além do stress óptico. A derivação da expressão completa de ds/dT induzida pela LT é mostrada no Apêndice A (equação 5.39).

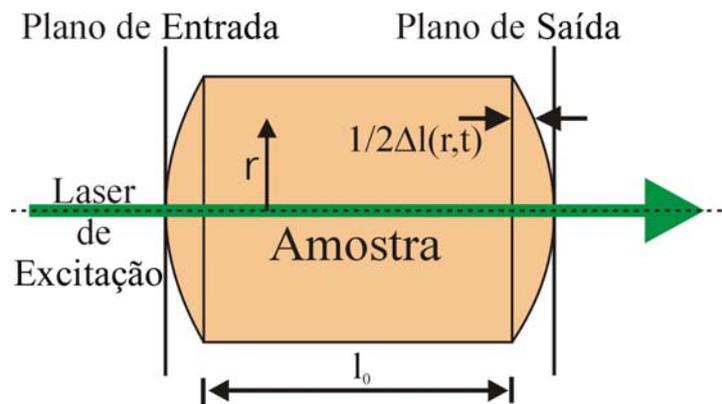


Figura II.7 - Mudança do caminho óptico após a formação da lente térmica. Visualização das extremidades dilatadas.

Como se trata da derivação do modelo para a configuração que utiliza dois feixes lasers descasados, a geometria para cada um é definida pela posição e distância focal de cada lente utilizada, conforme ilustra a figura II.8, a seguir. Nessa configuração, a sensibilidade do experimento está relacionada com o aumento da razão entre os diâmetros dos feixes de prova e de excitação [8]. Em um ponto remoto, a intensidade do laser de prova, após passar pela lente térmica, sofrerá uma variação, que poderá ser uma divergência ou uma convergência, dependendo da natureza da lente térmica gerada.

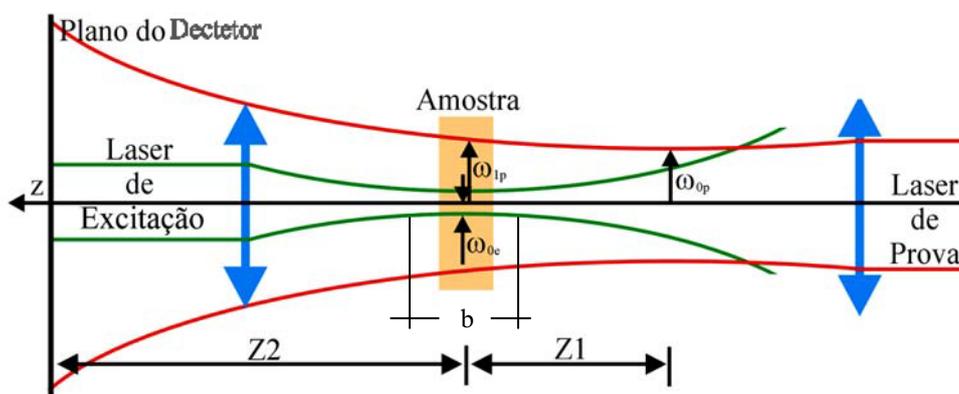


Figura II.8 - Configuração experimental para espectroscopia de lente térmica no modo descasado.

A posição da cintura do feixe de prova é definida como sendo a origem do eixo z, ao passo que a amostra é colocada na posição Z_1 , em relação à cintura do laser de prova. O plano do detector é posicionado em $Z_1 + Z_2$. O raio do feixe de prova em sua cintura é definido como ω_{0p} , e os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra são, respectivamente, ω_{1p} e ω_{0e} . No desenvolvimento do modelo as seguintes suposições foram adotadas:

- As dimensões transversais da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe do laser de prova, garantindo assim a continuidade da temperatura e do fluxo de calor na interface amostra-ar ou amostra-suporte;
- A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal do laser de prova, que é dada pela equação 2.4.

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (2.4)$$

em que, b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe de excitação e Z_c é a distância confocal do feixe do laser de prova (cm), ou seja, é a posição em que o raio de curvatura das frentes de onda é máximo. Esta suposição é feita porque o modelo assume que os raios dos dois feixes lasers são constantes ao longo de toda a espessura da amostra.

II.1.3 Determinação da intensidade do feixe do laser de prova no detector

A medida do sinal de lente térmica é feita através da avaliação da variação temporal da intensidade do centro do laser de prova no detector durante a formação da LT. Assim, a propagação do feixe de prova na amostra pode ser analisada através da amplitude do sinal no detector.

A amplitude do campo elétrico do feixe de prova $U_p(r, Z_1, t)$, no modo TEM_{00} , que passa pela amostra antes da formação da LT [16], é dada por:

$$U_p(r, Z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[-j \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (2.5)$$

em que, P_p é a potência total do feixe de prova, R_{1p} é o raio de curvatura da frente de onda do mesmo na posição Z_1 e λ_p é o comprimento de onda do laser de prova, que é um parâmetro com valor fixo..

A amplitude complexa do feixe de prova que sai da amostra, após a formação da LT, está sujeita a uma diferença de fase Φ , tal que[15,16]:

$$U_p(r, Z_1, t) = B \exp \left(-j \left(\frac{\pi r^2}{\lambda_p R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right) \quad (2.6)$$

sendo

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left(-j \frac{2\pi Z_1}{\lambda_p} \right) \quad (2.7)$$

Conforme mencionado anteriormente, o tratamento utilizado para o feixe de prova que sai da amostra até atingir o detector é realizado utilizando-se a teoria de difração de Fresnel. Considerando somente o centro do feixe de prova no detector, a amplitude complexa do feixe, em coordenadas cilíndricas, é escrita como [5]:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1, t) \exp \left(-j \frac{\pi r^2}{\lambda_p Z_2} \right) r dr \quad (2.8)$$

Assumindo que

$$g = \left(\frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right) \quad (2.9)$$

e que

$$C_1 = B \frac{j\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \quad (2.10)$$

Assim,

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp\left\{-g - j \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} \right) g + \Phi \right]\right\} dg \quad (2.11)$$

Como o feixe é gaussiano, pode-se escrever ω_{1p}^2 com sendo:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

e

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (2.13)$$

portanto,

$$\frac{\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p} \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (2.14)$$

em que

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (2.15)$$

Como $Z_2 \gg Z_c$, então $V' = V$, sendo que esta consideração é válida, porque nos experimentos realizados, utilizou-se $Z_2 \approx 6\text{m}$, enquanto que

os valores de Z_c , para os dois lasers, foram da ordem de alguns centímetros.

Assim, pode-se reescrever a equação 2.8 da seguinte forma:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp[-(1 + jV)g] \exp(-j\Phi) dg \quad (2.16)$$

A integral acima só pode ser resolvida analiticamente se a seguinte aproximação for adotada:

$$\exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \quad (2.17)$$

assumindo que $\Phi \ll 1$. Então, a integral 2.16 adquire a seguinte forma:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg \quad (2.18)$$

definindo

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (2.19)$$

em que, “m” é o quadrado da razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra. Assim, a diferença de fase Φ do feixe de prova ao sair da amostra, dependente de θ e de t_c , pode ser escrita como:

$$\Phi_p(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \right) \right] dt' \quad (2.20)$$

em que, t_c é o tempo característico para a formação da lente térmica, já definido anteriormente, e θ é definido como:

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \quad (2.21)$$

O índice “p” especifica que o ds/dT medido pela técnica de LT é no comprimento de onda do laser de prova.

Substituindo a equação (2.20) em (2.18), e integrando em g , e em seguida em t' , a distribuição de intensidade do centro do feixe de prova no plano do detector dada por $I_p(t) = |U_p(r, Z_1 + Z_2, t)|^2$, fica:

$$I_p(t) = I_p(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left((1+2m)^2 + V^2 \right) \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (2.22)$$

em que, $I_p(0) = \left| \frac{C_1}{1+jV} \right|^2$ é o valor de $I_p(t)$ quando t ou θ são iguais a zero.

A equação 2.22 é uma equação analítica que descreve a variação temporal do sinal de LT no detector, e será a equação de ajuste para os dados experimentais de LT na configuração descasada, sendo θ e t_c parâmetros ajustáveis. No caso de amostras na fase líquida, o parâmetro ds/dT da equação 2.21, é designado por dn/dT , uma vez que não se considera a mudança de espessura da amostra acondicionada numa cubeta de quartzo ($\alpha \ll 1$).

II.1.4 Descrição do experimento de lente térmica

Para a realização dos experimentos, utilizando-se a espectroscopia de lente térmica, fez-se uso do arranjo experimental no modo descasado, representado a seguir pela figura II.9, onde LE é o laser de excitação; LP é o laser de prova; M_i são espelhos; O é o obturador; L1 e L2 são lentes convergentes; A é a amostra; UA é a unidade de aquecimento; CT é o controlador de temperatura da unidade

de aquecimento; Fi é um filtro que permite a passagem da luz do laser de prova; P é um orifício com aproximadamente 2 mm de diâmetro; F1 e F2 são fotodiodos; OD é o osciloscópio digital e PC é um microcomputador.

Foram utilizados os lasers de Argônio, Coherent, modelo Innova 90 Plus com 6 Watts de potência nominal, como laser de excitação, e o laser de He-Ne, Uniphase, com 2mW de potência nominal, como laser de prova.

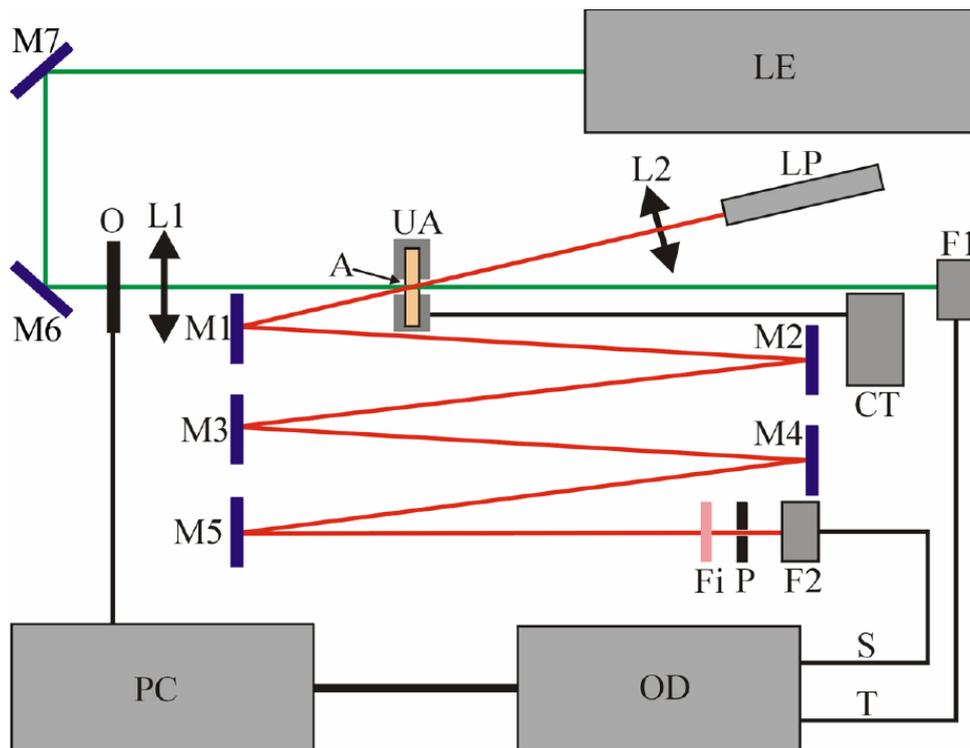


Figura II.9 - Configuração experimental de LT no modo descasado.

Foram utilizados fotodiodos que possuem resposta linear para a variação de intensidade de luz e com tempo de resposta na escala de microssegundos. O osciloscópio utilizado foi da marca Hewlett-Packard, modelo 54615B, 500Mhz, equipado com memória para armazenamento de dados. O fotodiodo F1 foi usado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação da lente térmica.

As amostras foram colocadas em uma unidade de aquecimento

elétrico utilizando resistores, conforme representado na figura 2.10, sendo que as amostras de poliol foram colocadas em cubetas de quartzo e os filmes de PU e PVA foram acondicionados e fixados no interior da unidade de aquecimento.

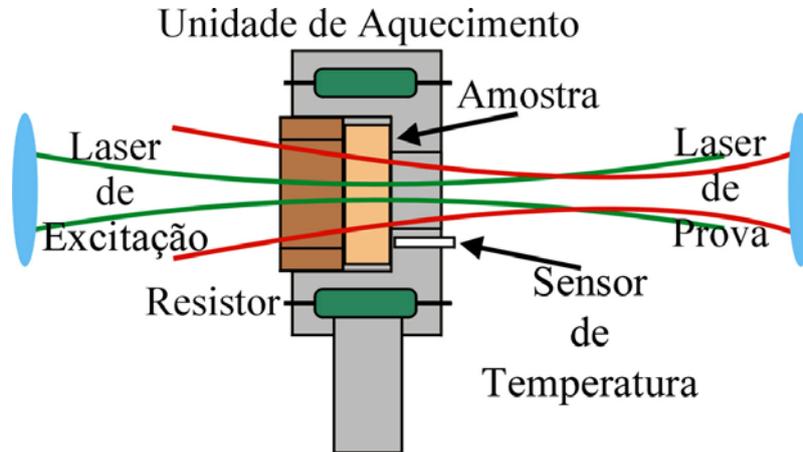


Figura II.10 – Corte transversal da unidade de aquecimento.

A temperatura da unidade de aquecimento foi controlada e monitorada por um controlador de temperatura LakeShore 340, através de um sensor PT 100. A abertura no centro da unidade de aquecimento permite a passagem dos dois feixes laser de modo que ambos estejam centralizados na amostra. As lentes L1 e L2 são montadas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo sistema foi montado sobre uma mesa óptica, da marca Melles Griot, tamanho 1,8m x 2,0m. A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada por um obturador de luz da marca Melles Griot, acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador Pentium II 450MHz. O sistema de aquisição utilizado foi uma placa de comunicação do tipo GPIB (Ziathec, padrão IEEE488), comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows.

O laser de prova, após passar pela amostra, é desviado pelos espelhos M1 a M5, chegando até o fotodiodo que está conectada ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de 2 mm, foi colocado na frente e junto ao fotodiodo, possibilitando analisar

somente o centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra é menor do que 2° , em relação ao feixe de excitação. Para impedir que a luz ambiente ou do laser de argônio contribuísse para o sinal, um filtro com banda passante em 632,8 nm, foi posicionado na frente do fotodiodo F2.

Para a realização dos experimentos, as seguintes instruções foram adotadas: a amostra é posicionada na cintura do feixe do laser de excitação e, a aproximadamente 10cm da cintura do feixe do laser de prova. Em seguida, através dos espelhos M1 a M5, realiza-se o alinhamento de modo que o centro do feixe do laser de prova passe pelo diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo F2, maximizando-se o sinal no detector. Durante este processo, o feixe do laser de excitação fica interrompido devido a um obturador posicionado depois do espelho M6. O próximo passo a ser seguido é fazer com que o feixe do laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento, a lente L1 é ajustada de modo que o feixe do laser de excitação passe pelo centro do feixe do laser de prova. Nesta fase, duas situações podem ocorrer: se a amostra apresentar um ds/dT negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao passar pela lente térmica da amostra e, portanto, o sinal no fotodiodo F2 diminui; caso contrário, ou seja, para ds/dT positivo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no detector. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando ds/dT for negativo, ou maximizá-lo, se ds/dT for positivo.

Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente, com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e, assim, uma curva transiente característica do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador. Um cuidado a ser tomado, é no sentido de minimizar o possível atraso na geração do sinal, devido à velocidade de abertura do obturador. Isto pode interferir nos valores dos dados do início do

transiente, que é a região mais importante para o ajuste teórico dos dados obtidos. O obturador utilizado é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente e, assim, é possível observar se o laser está centralizado no ponto de convergência das lâminas.

II.2 Calor específico

As equações finais da LT mostram que os parâmetros determinados estão relacionados tanto com as propriedades ópticas, bem como com as propriedades térmicas da amostra, ou seja, difusividade térmica, condutividade térmica e calor específico. Dessa forma, foram realizadas medidas utilizando a técnica de calorimetria de relaxação térmica nas amostras estudadas, para complementar e certificar as informações obtidas com a ELT. Uma breve descrição do método utilizado para a determinação do calor específico em função da temperatura será apresentada a seguir.

O calor específico de materiais em função da temperatura, pode ser determinado por várias técnicas, dependendo do intervalo de temperatura, da quantidade de amostra e da resolução necessária para a determinação das transições de fase que podem ocorrer. Dentre as várias técnicas, o método adiabático caracteriza-se por não haver troca de calor entre o substrato+amostra e a vizinhança. Nesse caso, uma certa quantidade de energia ΔQ , ou seja, um pulso de calor é cedido ao sistema (substrato + amostra) e um sensor de temperatura registra a mudança ΔT na amostra, que está presa ao substrato. O método de calorimetria AC, por sua vez, é baseado no vínculo térmico entre o reservatório térmico e o substrato, ou seja, esse método considera as trocas de calor entre o reservatório e o substrato. Outra técnica usada é a calorimetria de relaxação térmica, que é o método utilizado para as medidas de calor específico do presente trabalho e que será detalhada a seguir.

II.2.1 Calorimetria de relaxação térmica

Em 1972, Bachmam [17] e colaboradores, desenvolveram um novo método para o estudo da capacidade calorífica específica, ou calor específico de materiais, denominado de calorimetria de relaxação térmica. O método permite controlar o tempo da relaxação interna da amostra, sendo que os experimentos podem ser realizados em grandes intervalos de temperatura. O calor específico pode ser determinado a partir da análise do tempo de relaxação térmica da amostra.

A montagem do calorímetro de relaxação térmica, utilizada no presente trabalho, está ilustrada no diagrama experimental da figura II.11, a seguir.

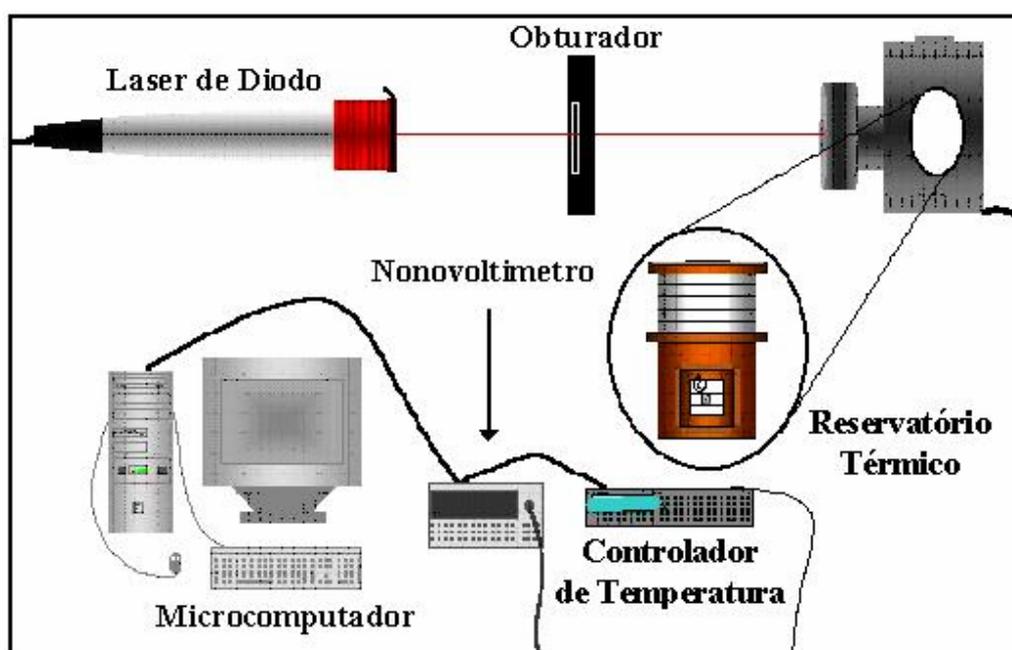


Figura II.11. Montagem experimental da calorimetria de relaxação térmica.

O sistema consiste de um reservatório térmico de cobre vazado, para permitir a passagem dos fios do sensor PT 100, fixo ao reservatório e ligado ao controlador de temperatura Lakeshore, modelo 340,

controlado por um programa específico de aquisição de dados. Um substrato de prata é acoplado ao reservatório térmico através de fios de cobre, os quais são fixados usando-se tinta prata. Para obter-se uma melhor uniformidade de temperatura na amostra e no suporte, foi utilizada uma blindagem térmica, na qual foi feita uma abertura para permitir a passagem do feixe laser. Em função deste arranjo, são minimizados os eventuais efeitos de convecção térmica. Uma segunda blindagem, em aço inox, faz o isolamento externo. Finalmente, uma janela óptica localizada nesta blindagem permite a passagem do feixe laser.

A amostra é fixada no substrato com pasta térmica, permitindo um bom contato térmico, e que possui um calor específico muito baixo. Para fornecer potência utilizou-se um laser de diodo, Coherent, modelo 31-1050. A incidência desse feixe de luz no sistema (substrato+amostra) induz uma diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório. Essa diferença de temperatura é medida através de um termopar em configuração diferencial (substrato-reservatório), o qual foi ligado a um nanovoltímetro, Keithley, modelo 2182, controlado por um microcomputador. Assim, ao se interromper o feixe do laser, o nanovoltímetro registra a queda de temperatura do sistema em função do tempo. A curva de decréscimo do sinal é transferida para o microcomputador por meio da interface GPIB, para posterior análise.

A variação de temperatura utilizada em cada medida foi da ordem de 0,4 K, o que permite uma resolução entre duas temperaturas consecutivas de aproximadamente 0,5 K. Para esse tipo de experimento, é necessário que a estabilidade na temperatura seja da ordem de mK, o que pode ser obtido pelo controlador de temperatura. Um ponto importante a ser ressaltado, é que para esse tipo de medida, não é necessário que o sistema esteja em vácuo.

Considera-se, inicialmente, o sistema substrato+amostra e os fios de sustentação do reservatório térmico a uma temperatura T_0 , como visualizado na figura II.12, a seguir. Ao se aplicar um pulso de calor no conjunto substrato-amostra, uma diferença de temperatura, entre o

conjunto e o reservatório térmico [18], é gerada. Parte desta energia será conduzida para o reservatório pelos fios que sustentam o substrato, assim,

$$P_a = C \frac{d\Delta T}{dt} + k\Delta T \quad (2.23)$$

em que, P_a é a potência total absorvida, C é a capacidade térmica do sistema, k é a condutância efetiva total do sistema e ΔT é a diferença de temperatura entre o conjunto substrato+amostra e o reservatório térmico.

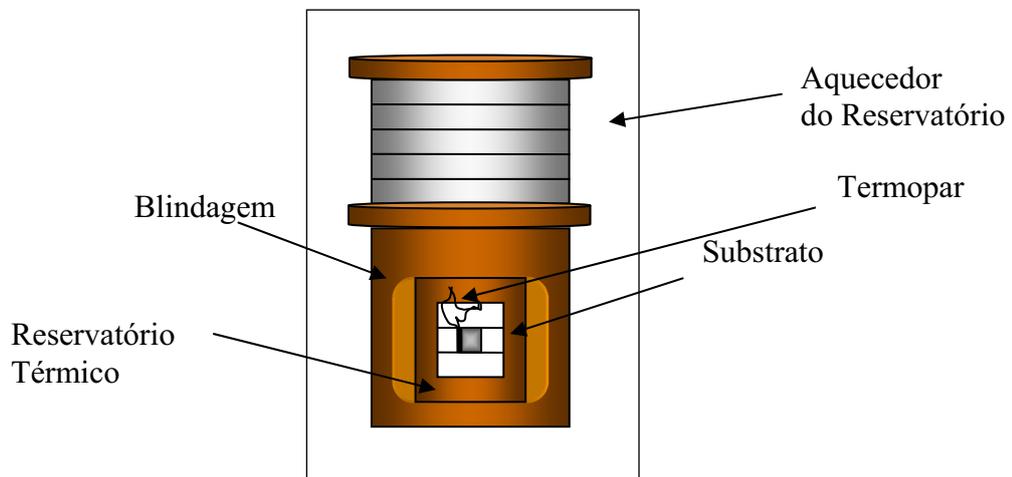


Figura II.12 - Visualização esquemática do reservatório térmico, substrato e sensores de temperatura.

À medida que o laser fornece energia para o sistema, a diferença de temperatura entre o substrato+amostra e o reservatório térmico aumenta, conforme estabelece a equação abaixo.

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad (2.24)$$

Após um intervalo de tempo t , o sistema entra em regime estacionário, no qual toda potência absorvida pelo substrato será conduzida ao reservatório térmico. A diferença de temperatura ficará estável, assim,

$$P_a = k\Delta T_{\max} \quad (2.25)$$

Ao se interromper a excitação, fechando o obturador que controla a passagem do laser, apenas a energia acumulada no sistema ($C\Delta T$) será conduzida. Portanto, $P_a=0$, logo:

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + k\Delta T = 0 \quad (2.26)$$

À medida que o vínculo térmico conduz o calor, a diferença de temperatura entre o conjunto substrato+amostra e o reservatório diminui, conforme a equação abaixo:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \quad (2.27)$$

na qual, define-se o tempo de relaxação τ como:

$$\tau = \frac{C}{k} \quad (2.28)$$

A figura II.13 seguinte, mostra um transiente típico de decaimento, para o substrato e para o sistema utilizando-se uma amostra padrão de alumínio. O ajuste destas curvas de decaimento de temperatura é realizado utilizando-se a equação 2.27, determinando-se o valor do tempo de relaxação (τ) (.28) e a variação de temperatura máxima ΔT_{\max} , tanto para o substrato quanto para o sistema substrato+amostra.

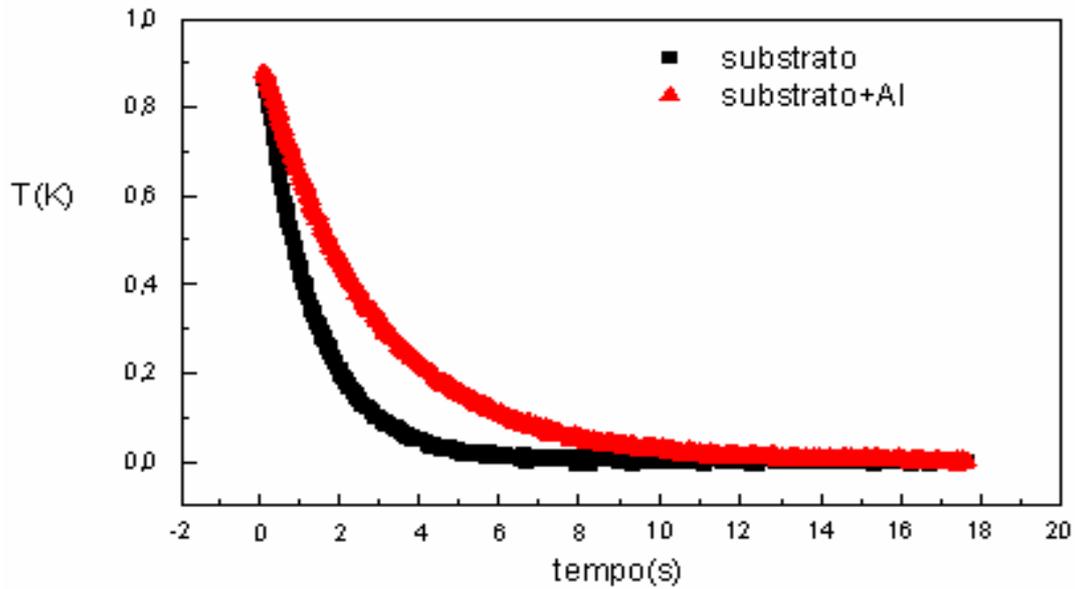


Figura II.13 - Transiente típico do decaimento da temperatura entre o sistema substrato+amostra e o reservatório térmico.

A capacidade térmica (C) do sistema com e sem amostra pode ser calculada pela equação a seguir [19].

$$C = \tau k = \frac{\tau P_a}{\Delta T_{\max}} \quad (2.29)$$

Conhecendo-se a massa da amostra M e a potência absorvida P , pode-se obter o calor específico da amostra pela equação abaixo.

$$c_{p_{amostra}} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} \quad (2.30)$$

Antes da realização dos experimentos de calor específico, deve-se calibrar o sistema para saber o valor da potência do laser que chega ao substrato. Para isto, deve-se fazer um conjunto de duas aquisições, ou seja, um transiente para o substrato sem amostra e outro para o substrato com uma amostra padrão. Feito isso, determina-se o valor de ΔT_{\max} (variação da temperatura máxima) e τ (tempo de relaxação térmica) para os dois casos. Uma vez conhecidos os valores de ΔT_{\max} e τ para estas duas situações, pode-se determinar os valores de ΔT e τ da

amostra padrão. Como a amostra utilizada para calibração da potência é uma amostra padrão, o valor da capacidade calorífica é conhecido, como também são conhecidos os valores de ΔT_{\max} e τ já determinados anteriormente, portanto, o valor da potência do laser, que chega ao substrato, é obtido pela equação 2.29.

II.3 Interferometria Óptica

Até meados do século XVII, acreditava-se que a luz consistia na emissão de corpúsculos por fontes luminosas, tais como o sol ou a chama de uma vela. Estes corpúsculos seriam emitidos em trajetórias retilíneas, podendo atravessar corpos transparentes e serem refletidos pela superfície de corpos opacos.

Embora a maioria dos estudiosos de óptica daquele período aceitassem como verdadeira a teoria corpuscular, fortemente defendida por Isaak Newton (1642-1727), começou-se a desenvolver a idéia de que a luz poderia consistir em um movimento ondulatório de qualquer natureza. O primeiro fenômeno de interferência (as cores exibidas por um filme fino), conhecido como Anéis de Newton, foi descoberto independentemente por Robert Boyle e Robert Hooke (20). Robert Hooke foi o primeiro a defender a idéia de que a luz consistia de vibrações rápidas, propagando-se instantaneamente ou com uma velocidade muito grande. Hooke foi um dos principais opositores às teorias corpusculares apresentadas por Newton.

Em 1670, Christian Huygens, mostrou que as leis de reflexão e refração podiam ser explicadas por uma teoria ondulatória e que a explicação dos fenômenos de dupla refração, recentemente descobertos, também poderiam ser explicados pela mesma teoria, de forma mais simples. Entretanto, a teoria ondulatória de Huygens, não explicava a origem das cores, sendo por isso, duramente criticada por Newton.

Somente no início do século XIX, com as descobertas de Thomas Young (1773-1829) e Augustin Jean Fresnel (1774-1862), a teoria

ondulatória da luz foi aceita pela comunidade científica da época, pelo fato de que, em 1801, Young ter enunciado o princípio de interferência e a explicação para as cores nos filmes finos e, em 1827, as experiências de Young e Fresnel terem demonstrado a existência de fenômenos ópticos aos quais a teoria corpuscular não se adequava. Assim, estava definitivamente aceita a natureza ondulatória da luz.

Historicamente, a explicação sobre a interferência de ondas, foi o fenômeno físico que consubstanciou de vez a natureza ondulatória da luz. A partir das descobertas de Young e Fresnel, a interferometria óptica tem se mostrado uma ferramenta altamente sensível em diversos campos da pesquisa científica. Atualmente, a interferometria óptica possui importantes usos práticos, como a espectroscopia e a metrologia. Interferômetros também têm sido intensamente utilizados na determinação de propriedades físicas de materiais transparentes, como o coeficiente de expansão α , o índice de refração n , o coeficiente térmico do índice de refração dn/dT [22], ou ainda o $dn/d\lambda$ (coeficiente do comprimento de onda do índice de refração) (21), o que justifica o estudo e aplicação da técnica.

II.3.1 Princípio da superposição e interferência de duas ondas monocromáticas

O princípio da superposição estabelece que o deslocamento de um ponto qualquer do meio, em que se propagam os trens de onda num instante qualquer, é igual à soma geométrica dos deslocamentos instantâneos que a esse ponto imprimiriam os trens de ondas, se cada um agisse isoladamente. O termo deslocamento aqui empregado, tem sentido geral. Quando as ondas são produzidas em um líquido, o deslocamento de um ponto da superfície é o deslocamento vertical desse ponto, acima e abaixo do nível a que o mesmo se encontrava. Tratando-se de ondas sonoras, o deslocamento se refere ao excesso ou à deficiência de pressão (compressão e rarefação) no ponto considerado.

Se as ondas são eletromagnéticas, o deslocamento se refere à intensidade de campo elétrico ou magnético (20,21).

II.3.2 Interferência de duas ondas monocromáticas

Ondas eletromagnéticas monocromáticas podem ser descritas como ondas caracterizadas por uma única frequência. A intensidade I da onda, tem sido definida como sendo uma quantidade de energia que intercepta, numa unidade de tempo, uma unidade de área perpendicular à direção do fluxo de energia. Para uma onda plana, tem-se [20]:

$$I = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \langle \mathbf{E}^2 \rangle \quad (2.31)$$

Desde que se compare intensidades no mesmo meio, pode-se tomar a quantidade $\langle \mathbf{E}^2 \rangle$ como medida de intensidade. Como a propagação se refere a campos monocromáticos, pode-se representar o vetor campo elétrico \mathbf{E} da seguinte forma:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \Re\{A(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\} = \frac{1}{2}[A(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + A^*(\mathbf{r})e^{i\omega t}], \quad (2.32)$$

na qual, $A(\mathbf{r})$ é um vetor complexo com coordenadas cartesianas dadas por:

$$A_x = a_1(\mathbf{r})e^{-ig_1(\mathbf{r})}, \quad A_y = a_2(\mathbf{r})e^{-ig_2(\mathbf{r})}, \quad A_z = a_3(\mathbf{r})e^{-ig_3(\mathbf{r})} \quad (2.33)$$

em que, a_j e g_j ($j = 1, 2, 3$) são funções reais.

Para uma onda plana e homogênea, as amplitudes a_j são constantes e, a função de fase g_j é da forma $g_j(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - \delta_j$, na qual $\boldsymbol{\kappa}$ é o vetor de propagação e δ_j é a constante de fase que especificam o estado de polarização. Da equação 2.32, tem-se:

$$\mathbf{E}^2 = \frac{1}{4}(\mathbf{A}^2 e^{-2i\omega t} + \mathbf{A}^{*2} e^{2i\omega t} + 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^*) \quad (2.34)$$

da qual, tomando uma média temporal sobre um grande intervalo de tempo, quando comparado com o período $T = 2\pi/\omega$, fica-se com:

$$\langle \mathbf{E}^2 \rangle = \frac{1}{2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^* = \frac{1}{2} (|A_x|^2 + |A_y|^2 + |A_z|^2) = \frac{1}{2} (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) \quad (2.35)$$

Se duas ondas monocromáticas \mathbf{E}_1 e \mathbf{E}_2 são superpostas no mesmo ponto P, o campo elétrico total em P será dado por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2, \quad (2.36)$$

tal que

$$\mathbf{E}^2 = \mathbf{E}_1^2 + \mathbf{E}_2^2 + 2\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \quad (2.37)$$

assim, a intensidade total no ponto P, é dada por:

$$I = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (2.38)$$

em que

$$I_1 = \langle \mathbf{E}_1^2 \rangle, \quad I_2 = \langle \mathbf{E}_2^2 \rangle \quad (2.39)$$

são as intensidades das duas ondas, e

$$J_{12} = 2\langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \rangle \quad (2.40)$$

é o termo de interferência. Sendo \mathbf{A} e \mathbf{B} amplitudes complexas das duas ondas, então suas componentes são:

$$A_x = a_1 e^{ig_1, \dots}, \quad B_x = b_1 e^{ih_1, \dots}, \quad (2.41)$$

As fases (reais) g_j e h_j das duas ondas, são em geral diferentes, desde que elas tenham chegado até o ponto P por caminhos diferentes. Se as condições experimentais são tais que a diferença de fase δ seja a mesma para as componentes, tem-se que:

$$g_1 - h_1 = g_2 - h_2 = g_3 - h_3 = \delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta s, \quad (2.42)$$

na qual, Δs é a diferença entre o caminho óptico para as duas ondas, de suas fontes até o ponto P, e λ_0 é o comprimento de onda no vácuo. Escrevendo $\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2$ da equação 2.40 em termos das amplitudes \mathbf{A} e \mathbf{B} fica-se com:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 &= \frac{1}{4} (\mathbf{A} e^{-i\omega t} + \mathbf{A}^* e^{i\omega t}) \cdot (\mathbf{B} e^{-i\omega t} + \mathbf{A}^* e^{i\omega t}) \\ &= \frac{1}{4} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} e^{-2i\omega t} + \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{B}^* e^{2i\omega t} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}^* + \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{B}) \end{aligned} \quad (2.43)$$

tal que,

$$\begin{aligned} J_{12} &= 2 \langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \rangle = 1/2 (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}^* + \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{B}) \\ &= a_1 b_1 \cos(g_1 - h_1) + a_2 b_2 \cos(g_2 - h_2) + a_3 b_3 \cos(g_3 - h_3) \\ &= (a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3) \cos \delta \end{aligned} \quad (2.44)$$

A expressão 2.44 mostra que o termo de interferência, J_{12} , depende das componentes da amplitude e da diferença de fase, δ , das duas ondas.

Considerando agora a distribuição da intensidade I, resultante da superposição de duas ondas que se propagam na direção z, linearmente polarizadas com seus vetores \mathbf{E} na direção x, tem-se que:

$$a_2 = a_3 = b_2 = b_3 = 0 \quad (2.45)$$

Fazendo uso das equações (2.35), (2.39), (2.40) e (2.44) tem-se que:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{2} a_1^2, \quad I_2 = \frac{1}{2} b_1^2, \\ J_{12} &= a_1 b_1 \cos \delta = 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \end{aligned} \quad (2.46)$$

Assim, intensidade total de duas ondas monocromáticas que se interferem em um ponto P é dada por:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \quad (2.47)$$

Dessa forma, a intensidade total apresenta máximos quando:

$$\begin{cases} I_{\max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \\ |\delta| = 0, 2\pi, 4\pi, \dots \end{cases} \quad (2.48)$$

e mínimos quando:

$$\begin{cases} I_{\min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \\ |\delta| = \pi, 3\pi, 5\pi, \dots \end{cases} \quad (2.49)$$

Em particular, quando as intensidades I_1 e I_2 são iguais, a equação (2.47) se reduz a:

$$I = 2I_1(1 + \cos \delta) = 4I_1 \cos^2 \frac{\delta}{2} \quad (2.50)$$

II.3.3 Interferência de dois feixes em uma placa paralela

Para tratar a interferência de dois feixes [20], considera-se uma placa plana, com faces paralelas, transparente, isotrópica, com índice de refração uniforme e iluminada por um feixe de luz S monocromático, conforme a figura II.14.

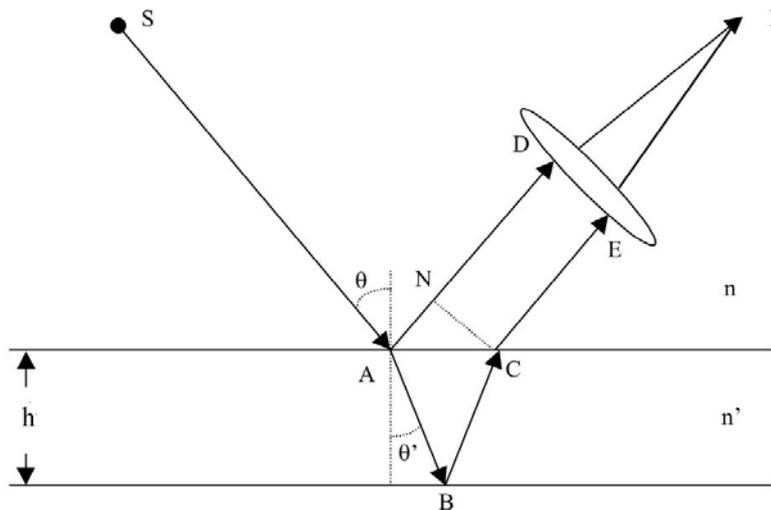


Figura II.14 - Placa plana, paralela, iluminada por um feixe de luz monocromático, ilustrando a reflexão/refração e a formação de franjas de interferência em um ponto P.

A diferença de caminho óptico será dada por:

$$(\Delta S)_{I_0} = n'(AB + BC) - nAN \quad (2.51)$$

na qual, n' e n são os índices de refração da placa e do meio circunvizinho. Para diferenciar do ds/dT medido pela lente térmica, adotar-se-á para este parâmetro, medido pela técnica de interferência óptica, a nomenclatura $\left(\frac{ds}{dT}\right)_{I_0}$. Sendo h a espessura da placa, θ e θ' os ângulos de incidência e refração, então

$$AB = BC = \frac{h}{\cos \theta'} \quad (2.52)$$

$$AN = AC \sin \theta = 2h \tan \theta' \sin \theta, \quad (2.53)$$

A lei de Snell-Descartes estabelece que:

$$n' \sin \theta' = n \sin \theta \quad (2.54)$$

assim, a diferença de caminho óptico entre os dois feixes refletidos é dada por:

$$\Delta s = 2n'h \cos \theta', \quad (2.55)$$

e a correspondente diferença de fase fica:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} n'h \cos \theta' \quad (2.56)$$

A intensidade no padrão das franjas varia de acordo com a equação (2.47), ou seja, para o caso particular de máximos de intensidade tem-se:

$$2n'h \cos \theta' = m\lambda_0, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.57)$$

e para os mínimos de intensidade,

$$2n'h \cos \theta' = m\lambda_0, \quad m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad (2.58)$$

em quem, “ m ” é o número de ordem das franjas de interferência. É importante ressaltar que o número m é proporcional à diferença de caminho óptico, podendo assumir qualquer valor para intensidades intermediárias.

II.3.4 Interferência de múltiplos feixes

Ao se discutir a interferência entre múltiplos feixes [20], deve-se considerar uma placa transparente, com índice de refração uniforme n' , e supor que um feixe de luz monocromática incide sobre a superfície da placa com um ângulo θ . Na figura II.15, pode-se visualizar que o feixe sofre múltiplas reflexões nas superfícies da placa, resultando numa série de feixes com amplitudes decrescentes. Se estes feixes que emergem de cada ponto distinto da placa apresentarem diferença de fase num ponto P, eles sofrerão interferência no ponto considerado.

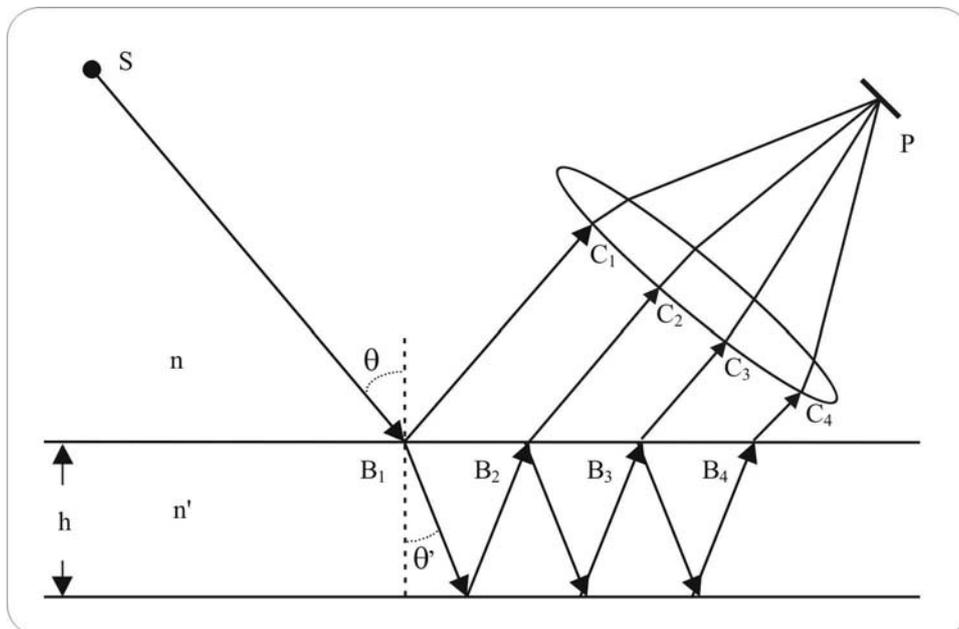


Figura II.15. Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz, ilustrando a reflexão/refração de múltiplos feixes: As franjas de interferência são formadas no ponto P.

Para um feixe luminoso que se propaga do ar para a placa, sendo r o coeficiente de reflexão (razão da amplitude refletida e incidente) e t o coeficiente de transmissão (razão da amplitude transmitida e amplitude incidente), e ainda, r' e t' os coeficientes correspondentes à onda que se propaga da placa para o ar, então, as amplitudes complexas das ondas refletidas na placa são:

$$rA^{(i)}, tt'r'A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^3A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{(2p-3)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (2.59)$$

em que, p é o número de reflexões.

Similarmente, as amplitudes complexas das ondas transmitidas através da placa são dados por:

$$tt'A^{(i)}, tt'r'^2A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^4A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{2(p-1)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (2.60)$$

assim, para cada componente de onda polarizada, tem-se que

$$tt' = T, \quad r'^2 = r^2 = R, \quad (2.61)$$

na qual, R e T são, respectivamente, a refletividade e a transmissividade nas superfícies da placa e, que se relacionam pela seguinte equação:

$$R + T = 1. \quad (2.62)$$

Se um número p de ondas refletidas se superpõem, a amplitude $A^{(r)}(p)$ do vetor campo elétrico da luz refletida é dado pela expressão:

$$\begin{aligned} A^{(r)}(p) &= \{r + tt'r'A^{(i)}e^{i\delta}(1 + r'^2e^{i\delta} + \dots + r'^{2(p-2)}e^{i(p-2)\delta})\}A^{(i)} \\ &= \left\{ r + \left(\frac{1 - r'^{2(p-1)}e^{i(p-1)\delta}}{1 - r'^2e^{i\delta}} \right) tt'r' \frac{e^{i\delta}}{1 - r'^2e^{i\delta}} \right\} A^{(i)} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Se a placa for suficientemente longa, o número de ondas refletidas p é muito grande. Tomando-se o limite para $p \rightarrow \infty$, tem-se que:

$$A^{(r)} \equiv A^{(r)}(\infty) = - \frac{r\{1 - (r'^2 + tt')e^{i\delta}\}}{1 - r'^2e^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (2.64)$$

Das equações (2.61) e (2.62), obtém-se que:

$$A^{(r)} = \frac{(1 - e^{i\delta})\sqrt{R}}{1 - Re^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (2.65)$$

Como a intensidade de luz refletida é dada por $I^{(r)} = A^{(r)} \cdot A^{(r)*}$, então:

$$I^{(r)} = \frac{(2 - 2 \cos \delta)R}{1 + R^2 - 2R \cos \delta} I^{(i)} = \frac{4R \operatorname{sen}^2 \frac{\delta}{2}}{(1 - R)^2 + 4R \operatorname{sen}^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)} \quad (2.66)$$

na qual, $I^{(i)} = A^{(i)} \cdot A^{(i)*}$. A equação 2.66, conhecida como fórmula de Airy, pode ser reescrita como:

$$I^{(r)} = \frac{F \operatorname{sen}^2 \frac{\delta}{2}}{1 + F \operatorname{sen}^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)}, \quad (2.67)$$

em que, o parâmetro F é dado por:

$$F = \frac{4R}{(1 + R)^2}. \quad (2.68)$$

Para uma incidência perpendicular, R pode ser escrito em termos de n e n', como:

$$R = \left(\frac{n' - n}{n' + n} \right)^2 \quad (2.69)$$

Na figura II.15, pode-se verificar que embora as intensidades se apresentem de maneira diferente, conforme equação 2.47 (feixes com intensidades diferentes), ou de acordo com a equação 2.50 (feixes com intensidades iguais) ou também para a equação 2.66 (intensidade para múltiplos feixes), a posição dos máximos e mínimos com relação a fase, é constante.

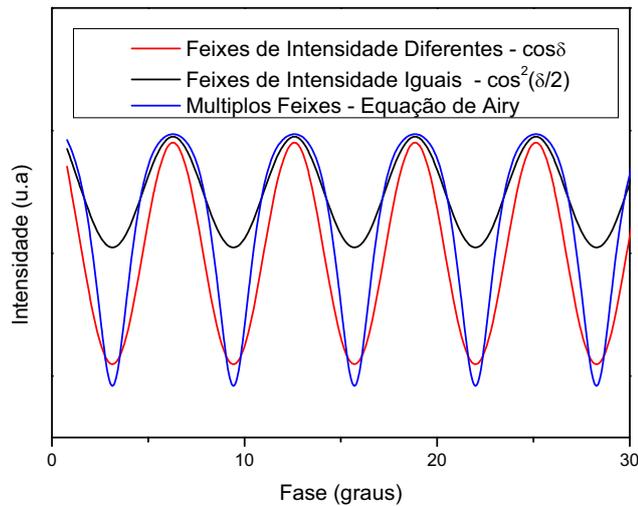


Figura II.15. Variação da intensidade em função da diferença de fase. Interferência de dois feixes de intensidades diferentes, feixes de intensidades iguais e múltiplos feixes.

Este fato é importantíssimo, porque as medidas de $(ds/dT)_{I0}$, dependem da posição dos máximos e mínimos em relação à temperatura.

II.3.5 Configuração experimental e princípios de medida do $(ds/dT)_{I0}$

Esta seção contém uma descrição da configuração experimental utilizada no presente trabalho, além de explicitar como foram realizadas as medidas do $(ds/dT)_{I0}$ em função da temperatura. Na verdade, como as medidas só puderam ser realizadas no polioliol, que se apresentava como um líquido, o parâmetro $(ds/dT)_{I0} = dn/dT$, uma vez que o coeficiente de expansão térmico do quartzo das paredes da cubeta é muito menor do que o do polioliol, portanto, não interferindo nos resultados.

II.3.5.1 Montagem experimental

A configuração experimental representada pela figura II.16, utiliza o princípio da reflexão em uma placa paralela, já discutido anteriormente.

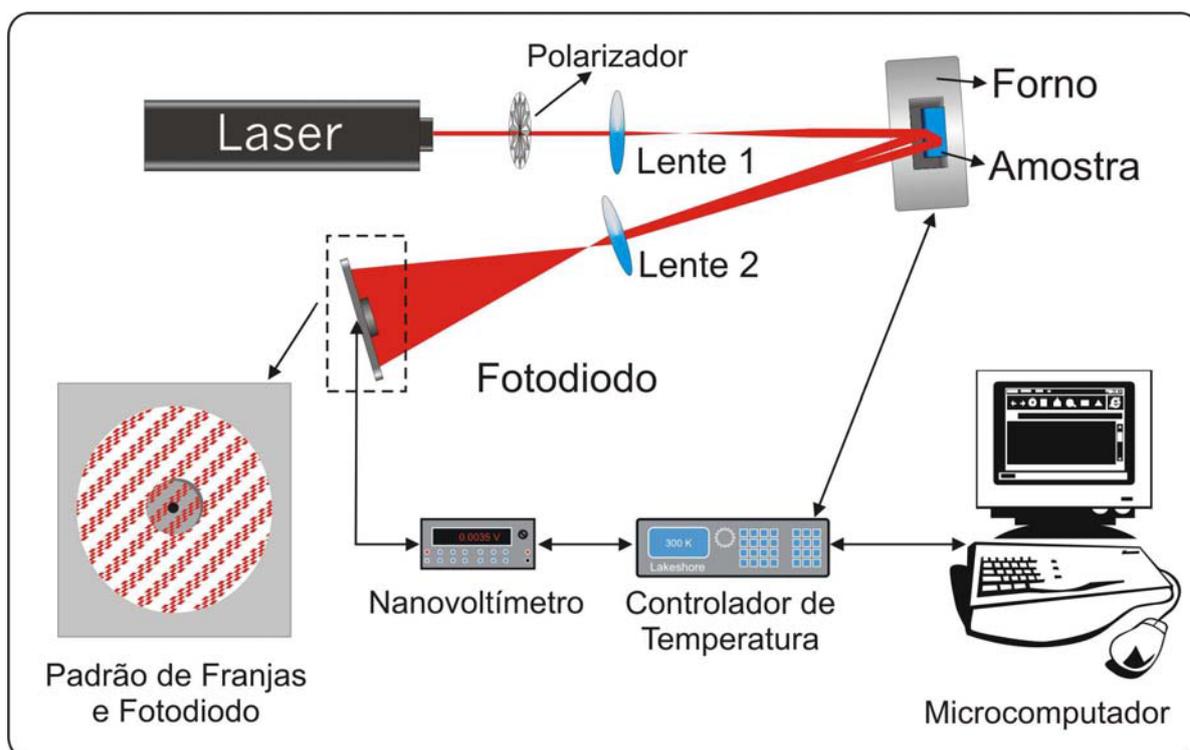


Figura II.16. Diagrama esquemático da montagem do interferômetro. No detalhe é mostrado o padrão das franjas de interferência no fotodiodo [22].

Nesta montagem, utiliza-se um laser de He-Ne ($\lambda=632,8$ nm) não-polarizado como fonte de luz. O feixe do laser incidente na amostra é expandido por uma lente convergente de foco igual a 10cm (lente 1) e colocada a 15 cm do laser. A amostra está posicionada dentro de um forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30cm da lente citada. O feixe incide quase perpendicularmente à amostra ($\theta \approx 0,8^\circ$ em relação ao ângulo normal à superfície da amostra), de modo que a reflexão da primeira superfície da amostra venha interferir com a reflexão da segunda superfície.

As duas reflexões ainda são expandidas por outra lente convergente (lente 2), de foco de 3cm, até atingirem o fotodiodo, que tem um diâmetro de 3mm e está a uma distância de 20 cm da citada lente. Desta forma, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de aproximadamente 5 mm, de modo que a intensidade entre máximos e mínimos fique bem definida.. É importante ressaltar que nesta montagem a amostra faz o papel de interferômetro, a qual deve ser polida e com as faces paralelas.

A variação de temperatura do forno é estabelecida por um controlador de temperatura (Lakeshore Cryonics - mod. 340), utilizando um sensor PT-100. Os experimentos foram realizados com taxa de aquecimento de 0,5°C/min. A variação de temperatura na amostra provoca o deslocamento dos máximos e mínimos de intensidade das franjas de interferência, que é detectado pelo fotodiodo. A aquisição do sinal do fotodiodo é feita por um nanovoltímetro (Keithley, modelo 2182), e enviado ao microcomputador para análise.

As medidas interferométricas são muito influenciadas pelas vibrações mecânicas da mesa, motivo pelo qual grande parte das medidas foi realizada durante o período noturno, ou em períodos de pouca atividade nos laboratórios. Pequenas vibrações, provocadas por pessoas andando ou pelo ar-condicionado, causavam um deslocamento das franjas de interferência, o que gerava ruído nas medidas. Um outro problema, apresentado durante as medidas, foi o deslocamento de ar próximo ao forno, enquanto este era aquecido. Foi minimizado utilizando uma blindagem no forno.

II.3.5.2 - Princípios de medidas de $(ds/dT)_{IO}$

Para a configuração experimental descrita anteriormente, que utiliza o princípio de reflexão/refração em uma placa paralela, pode-se escrever a variação do comprimento de caminho óptico como sendo [22]:

$$(\Delta S)_{io} = 2nL \cos \theta' = m\lambda \quad (2.70)$$

Para um ângulo de incidência pequeno e, conseqüentemente, para um ângulo de refração ainda menor, pode-se escrever que, $\cos \theta' \approx 1$, assim:

$$S(T)_{io} = n(T)L(T) = \frac{\lambda}{2} m \quad (2.71)$$

na qual $S(T)_{io} = (\Delta S)_{io} / 2$. Derivando em relação à temperatura T e dividindo por L, tem-se que:

$$\frac{1}{L} \left(\frac{dS}{dT} \right)_{io} = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (2.72)$$

na qual, $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)$ é o coeficiente linear de expansão térmica da cubeta na direção do feixe laser incidente.

Definindo o coeficiente térmico do comprimento do caminho óptico normalizado, pela relação $\frac{1}{L} \left(\frac{dS}{dT} \right)_{io} = \left(\frac{ds}{dT} \right)_{io}$, pode-se reescrever a equação 2.72, como segue:

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_{io} = n\alpha + \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (2.73)$$

em que, \underline{m} é o número de ordem das franjas de interferência. Para o experimento com o poliol (líquido) e como já foi colocado anteriormente, o coeficiente de expansão térmico “ α ” é desprezível em relação ao valor de dn/dT , portanto:

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)_{io} = \frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L} \frac{dm}{dT} \quad (2.74)$$

II.4. Técnicas complementares

Várias técnicas complementares foram utilizadas visando certificarem ou complementarem as análises das três técnicas

principais tratadas neste trabalho. Algumas, por falta de resolução, não informaram o que se esperava. Outras mostraram que estava ocorrendo o efeito de mudança de fase, principalmente no poliol, mas somente de forma qualitativa. Tais técnicas serão descritas a seguir, sendo que os três aparelhos iniciais estão lotados no Departamento de Química/UEM, e os restantes, no Departamento de Física/UEM.

1)- Calorimetria diferencial de varredura – DSC

Utilizou-se o DSC com fluxo de calor, da marca SHIMADZU, modelo DSC – 50, nas seguintes condições:

- suporte da amostra (amostra de referência);
- referência (suporte da amostra vazio);
- massa ≈ 15 mg (líquidos) e ≈ 7 mg (sólidos);
- taxa de aquecimento = $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$;
- atmosfera de N_2 - fluxo de $20\text{ml}/\text{min.}$,
- intervalo de temperatura – 20 a 200°C .

2)- Análise termo-gravimétrica – TGA

O TGA utilizado é o modelo TGA – 50, da SHIMADZU. Adotou-se as mesmas condições utilizadas nas medidas com a técnica DSC.

3)- Espectroscopia de absorção no infravermelho – FT-IR

Utilizou-se o espectrofotômetro FT-IR BOMEM, modelo MB100, com resolução de 4 cm^{-1} .

Tanto para as amostras líquidas, bem como para as amostras sólidas, foi utilizado o modo normal de transmissão na célula de NaCl.

4)- Índice de refração (Refratômetro de Abbe)

Para obtenção do índice de refração em função da temperatura, foi utilizado o Refratômetro de Abbe 3T, da ATAGO, com resolução de 10^{-4} , com banho térmico da MICRO-QUÍMICA, modelo MBQMP-01, com resolução de 10^{-2} °C.

5) – Densímetro

O Densímetro utilizado é da marca ANTON PAAR, modelo DMA 602HT, com resolução em segundos (período) de 10^{-6} , associado ao banho térmico descrito na técnica anterior.

II.5 - Referências Bibliográficas

- [1] Maiman, T.H., Nature, **187** 493 (1960).
- [2] Maiman, T.H., Physical Review Letters, **11** 04 (1960).
- [3] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., More, R.S., Porto, S.P.S., Whinnery, J.R., Bull. Am. Phys. Soc. **9** 501 (1964).
- [4] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., More, R.S., Porto, S.P.S., Whinnery, J.R., J. Appl. Phys., **36** 3 (1965).
- [5] Hu, C. Whinnery, J.R., Appl. Opt., **12** 72 (1973).
- [6] Shen, J., Lowe, R.D., Snook, R.D., Chem. Phys., **165** 385 (1992).
- [7] Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., Chem. Phys. Lett., **197** 255 (1992).
- [8] Shen, J. “Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and its Experimental Applications”. Tese de doutoramento. Universidade de Manchester-Faculdade de Tecnologia. UK (1993).
- [9] Shen, J., Baesso, M.L., Snook, R.D., J. Appl. Phys., **75** 3738 (1994).
- [10] Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., J. Appl. Phys., **75** 3732 (1994).
- [11] Duarte, A.R., “Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 através da

- Espectroscopia de Lente Térmica”. Dissertação de mestrado. UEM/DFI. (1999).
- [12] Rohling, J.H., “Lente Térmica Diferencial: um novo método para análise da transição vítrea de polímeros”. Dissertação de mestrado. UEM/DFI. (2001).
- [13] Albuquerque, T.A.S., “Aplicação da espectroscopia de lente térmica na investigação das propriedades ópticas e térmicas de óleos vegetais comestíveis”. Dissertação de mestrado. UEM/DFI. (2002).
- [14] Carslaw, H.S Jaeger, J.C., “Conduction of heat in solids” 2^a Ed. Clarendon Press, Oxford. (1959).
- [15] Sheldon S.J., Knight, L.V., Thorne, J.M., Appl. Opt., **21** 1663 (1982).
- [16] Sigman, A.E., “Introduction to Lasers and Masers”, 2^a Ed. McGraw-Hill, NY, (1971).
- [17] Bachmann, R., Schawall, R.E., Thomas, H.U., Zubeck, R.B., King, C.N., Kirsh, H.C., Disalvo, F.J., Geballe, T.H, Lee, K.N., Howard, R.E., Greene, R.L., Rev. Sci. Instrum. **43** 205 (1972).
- [18] Azechi, L.S., da Costa, R.F., Medina, A.N., Gandra, F.C.G., Revista de Física Aplicada e Instrumentação, **10** 70 (1995).
- [19] Medina, A.N., Caldeira, A.M.F., Bento, A.C., Baesso, M.L., Sampaio, J.A., Catunda, T., Gandra, F.C.G., Journal of Non-Crystalline Solids. **304** (1-3) 299 (2002).
- [20] Born, M., Wolf, E., “Principles of Optics”. Pergamon Press, Cambridge (1984).
- [21] Tan, C.Z., Arndt, J., Journal of Phys. and Chim. of Solids, **61** 1315 (1960).
- [22] Steimacher, A., “Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido utilizando técnicas de interferometria óptica”. Dissertação de mestrado. UEM/DFI (2004).

CAPÍTULO III

Descrição das amostras

III.1 Introdução

O presente capítulo tem por objetivo descrever, introduzir dados técnicos e características das soluções e filmes que serão objetos de análise e discussão nos capítulos subseqüentes. Como sendo um polioli natural e também como elemento participante de outros polióis, o óleo de mamona será descrito em primeiro plano para que haja uma seqüência natural no presente texto. Em seguida, far-se-á descrições do polioli utilizado no presente trabalho, dos vários filmes de poliuretano e de álcool polivinílico, além de um resumo sobre transição vítrea.

III.1.2 Óleo de mamona

O óleo de mamona, conhecido também por óleo de rícino, óleo tangantangan, óleo de palma christi, neolóide e óleo castor, é obtido da semente da planta "*Ricinus Communis L*", da família da *Euphorbiaceae*, abundantemente encontrada em regimes tropicais e subtropicais. É extraído pela compressão das sementes (a frio ou a quente) ou por extração com solvente, basicamente o heptano, sendo um líquido viscoso, amarelo claro, com odor característico, familiarmente conhecido devido ao seu uso como óleo purgativo, cuja semente é extremamente tóxica devido à presença da proteína licina, mas que não se encontra no óleo [1,2,3].

Ele é utilizado como matéria-prima no preparo de produtos químicos usados em lubrificantes, graxas, fluidos hidráulicos, óleos para motores 2T, em produtos cosméticos, alimentícios, médico-odontológico-farmacêuticos, tintas, vernizes e ceras, na indústria de tecidos, veículos,

aviões, isolantes eletrotérmicos, derivados uretanos para produção de resinas, fibras sintéticas, etc [3].

O óleo de mamona é um triglicerídeo derivado do ácido ricinoleico, que na literatura moderna é denominado de triacilglicerol, sendo líquido na temperatura ambiente. Se todos os três grupos acila forem os mesmos, ele é chamado de triacilglicerol simples, caso os grupos sejam diferentes, de triacilglicerol misto [4,5].

Sua fórmula química é $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}]$ ou $[\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3]$, sendo considerado uma das poucas fontes naturais de glicerídeo que se aproxima muito de um composto puro. Aproximadamente 90% do ácido graxo presente na molécula é o ácido ricinoleico [*cis(12-hidróxi-9-octadecenóico)*] [1], comumente chamado de *ácido 12-hidroxioléico*. É um ácido insaturado com 18 carbonos, possuindo uma ligação dupla entre os carbonos 9 e 10 e uma hidroxila secundária no carbono 12 (assimétrico). Os restantes 10% do óleo, são ácidos graxos não hidroxilados, principalmente os ácidos insaturados linoleico (4,2%) e oléico (3,0%) [1,6]. A composição média de ácidos graxos do óleo é mostrada na tabela III.1.

Tabela III.1 - Composição média dos ácidos graxos do óleo de mamona [1,2]

Ácido Ricinoleico	89,5%
Ácido linoleico	4,2%
Ácido oleico	3,0%
Ácido esteárico	1,0%
Ácido palmítico	1,0%
Ácido 9,10 dihidroxiesteárico	0,7%
Ácido linolênico	0,3%
Ácido eicosanóico	0,3%

Os óleos (e as gorduras) são ésteres de glicerol formados a partir de ácidos graxos superiores (C₁₂ a C₂₂) e glicerol. Na maioria dos casos, eles não são glicerídeos simples, pois contêm vários ácidos graxos distribuídos aleatoriamente em torno das várias moléculas de glicerídeo, como é o caso do óleo de mamona em questão [4,5]. Sendo um triglicerídeo derivado do ácido ricinoleico, a reação para obtenção e sua fórmula estrutural simples estão descritas na figura III.1 [3,6].

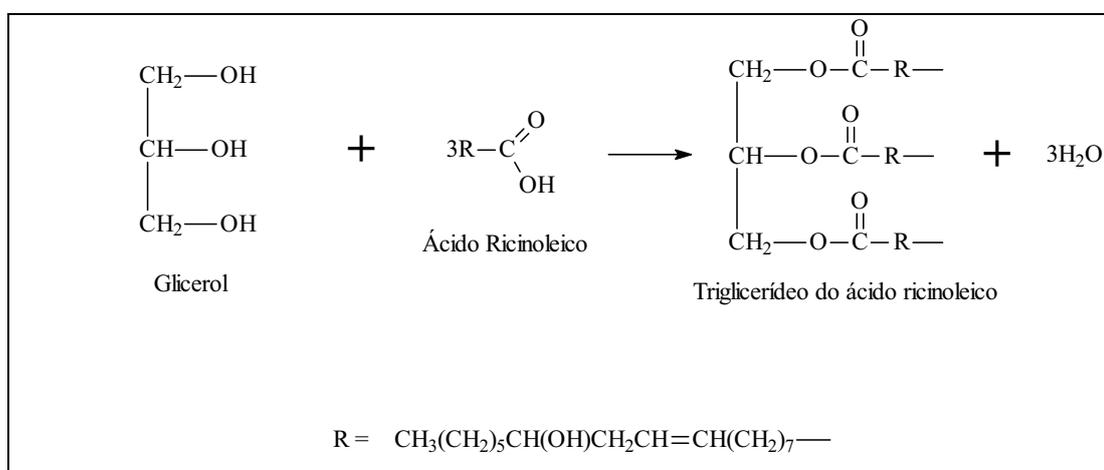


Figura III.1 - Reação para obtenção do triglicerídeo do ácido ricinoleico (triacilglicerol simples).

A maioria dos ácidos graxos naturais possui cadeias não-ramificadas e, como são sintetizados a partir da unidade de dois carbonos, possui um número par de átomos de carbono. As ligações duplas dos ácidos graxos insaturados são todas em *cis*. É raro ocorrer ligação tripla nos ácidos graxos. A primeira ligação dupla de um ácido graxo insaturado ocorre geralmente entre o Carbono 9 e 10 e as demais tendem a começar nos carbonos 12 e 15. Um dado importante é que as ligações duplas não são conjugadas [4,5]

As cadeias de carbono de ácidos graxos saturados podem adotar várias conformações, que tendem a ser totalmente estendidas, pois isto

minimiza as repulsões estéricas entre grupos metílenos vizinhos [5]. Ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais, sendo normalmente encontrados na fase sólida (p. ex. gorduras) e como as atrações de Van der Waals são fortes, eles possuem pontos de fusão relativamente altos. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração *cis* da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina (própria de ácidos graxos saturados) causando a redução da atração de Van der Waals, o que implica em ponto de fusão mais baixo do que o de um ácido saturado, sendo normalmente encontrados na fase líquida (óleos)[5].

A estrutura esquematizada da molécula do triglicerídeo do ácido ricinoleico simples pode ser visualizada na Figura III.2 [7]. Apesar de estar representada no plano, a estrutura é tridimensional e envolvida aleatoriamente por outras moléculas dos vários ácidos constituintes do óleo de mamona, inclusive por outras moléculas do próprio ácido ricinoleico.

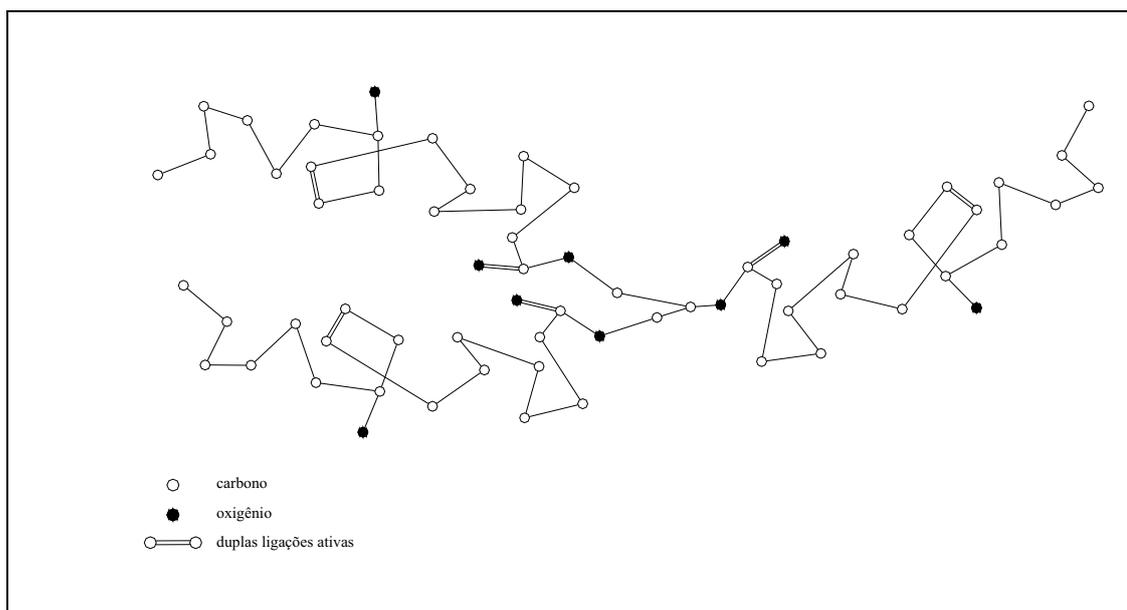


Figura III.2 – Possível visualização espacial do triglicerídeo do ácido ricinoleico (triacilglicerol simples).

A funcionalidade do óleo de mamona é de cerca de 2,7 e seu valor de hidroxilas oscila entre 160/168 (mg de KOH/g). Possui índice de acidez em torno de 2, sendo que a presença preponderante do ácido ricinoleico confere a ele propriedades únicas e grande versatilidade para reagir, que aparecem em decorrência da presença dos grupamentos OH, da ligação dupla e da ligação éster, que funcionam como áreas ou sítios distintos de reação para preparação dos inúmeros produtos industriais já citados [5].

Em decorrência da presença dos grupos hidroxilas na porção ricinoleica da molécula, o óleo exibe características de solubilidade diferente da dos outros óleos vegetais. É solúvel em etanol na proporção de 1:2, em temperatura ambiente, mas fracamente solúvel em éter de petróleo, o que é outra característica que o distingue dos demais óleos graxos. É miscível, em proporção igual, com clorofórmio, metanol, ácido acético glacial e em solventes orgânicos polares, sendo pouco solúvel em solventes alifáticos hidrocarbonados [3]. Outras propriedades do óleo de mamona estão descritas na tabela III.2.

Tabela III.2 - Propriedades gerais do óleo de mamona.[1,9]

Índice de acidez máximo	2.0/3.0
Índice de refração (25°C)	1.4764/1.4780
Índice de saponificação	176/184
Densidade específica (25°C)(g/cm ³)	0.957/0.961
Viscosidade (cm ² /s)	6.5/9.0
Índice de Iodo (Wijs) (n° de ligações duplas)	84/88
Temperatura de ignição (°C)	449
Coeficiente de expansão (°C) ⁻¹	0.00066
Rotação óptica (200 mm)	+7.5/+9.0

III.2 Polioli

Os polióis são polímeros polihidroxilados de baixo peso molecular, destacando-se os polióis poliéteres, polióis poliésteres, polibutadieno líquido com terminação hidroxílica, poliéteres com terminação amina, *óleo de mamona*, etc. São substâncias funcionalmente ativas, com funcionalidade 1, 2, 3, ..., com hidroxila n-terminal, que quando integram resinas poliuretanas, constituem sua parte flexível [3].

Os polímeros possuem comportamento viscoelástico, ou seja, têm características tanto de líquidos de alta viscosidade, como de sólidos elásticos, exibindo comportamentos típicos como relaxação de tensão e fluência. Os materiais elásticos têm a capacidade de armazenar energia mecânica com pouca dissipação, enquanto os líquidos viscosos possuem a capacidade de dissipar energia com pouca retenção. Quando um polímero é deformado, uma parte da energia é armazenada na forma de energia potencial elástica enquanto que a outra é dissipada na forma de calor.

Este comportamento duplo viscoelástico é dependente da temperatura e do tempo (ou frequência) [6].

Inúmeros polióis são utilizados na manufatura de poliuretanas, desde compostos naturais, como o óleo de mamona que contém três grupos hidroxila secundárias produzindo polímeros com cadeias entrecruzadas, até polióis sintéticos especialmente preparados para produzir polímeros com características específicas [3].

Apesar de existir uma variedade de polióis, sua grande utilização se resume a dois grupos principais que são os polióis poliéteres e os polióis poliésteres. A estrutura do polioliol é um dado importante na determinação das propriedades do polímero. Seu peso molecular e sua funcionalidade são elementos fundamentais. Um poliéster produz poliuretanas que tem propriedades térmicas e tolerância a substâncias corrosivas diferentes das poliuretanas produzidas com poliéter, sendo mais estáveis e menos facilmente oxidáveis. Os polióis poliésteres são geralmente produzidos por reação de policondensação entre um poliálcool e um ácido policarboxílico, onde moléculas de cada substância se unem, geralmente com perda de água, amônia, cloreto de hidrogênio ou outra molécula simples e que devem ser retiradas para se obter o grau de conversão desejado de 99,9% [3].

Em decorrência de sua estrutura trioliol, o óleo de mamona por si só, é um polioliol natural. Como todas as hidroxilas do óleo são secundárias, as reações são lentas e necessitam de calor para reagir e, devido a esse fato, inicialmente o óleo de mamona foi empregado exclusivamente na fabricação de pré-polímeros [6]. Quando reage com iniciadores (compostos hidroxilados ou aminados), obtém-se polióis poliésteres sintéticos com funcionalidade ligeiramente inferior ou igual à do iniciador [3].

A figura III.3 a seguir, representa o espectro de absorção no infravermelho (FT-IR) do polioliol virgem utilizado neste trabalho, onde as frequências características dos grupos O-H ($\approx 3.390 \text{ cm}^{-1}$) e da ligação éster

C=O ($\approx 1740 \text{ cm}^{-1}$), confirmam ser um poliol hidroxilado do tipo poliéster.

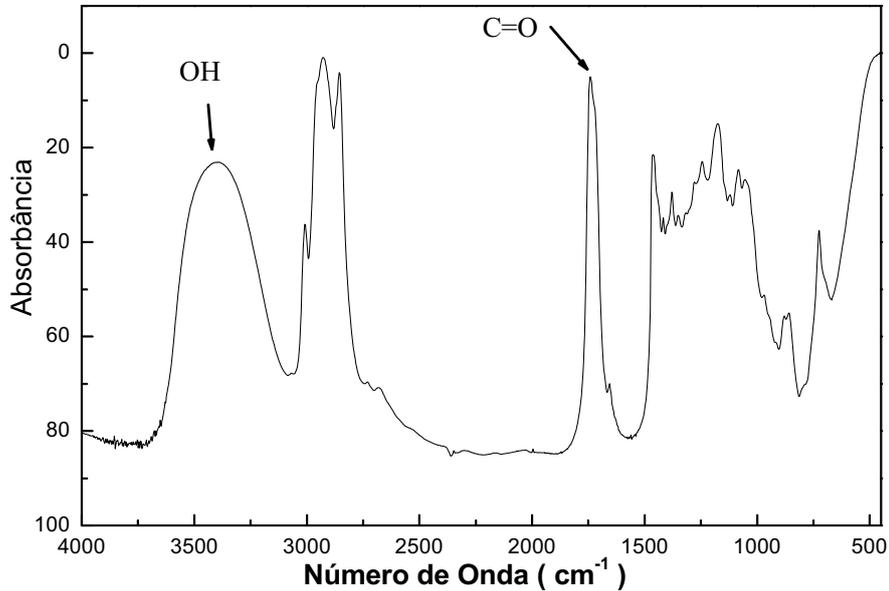


Figura III.3 - Espectro de absorção (FT-IR) do poliol.

Quando se utilizam monômeros bifuncionais (diácido+diol) obtêm-se polímeros lineares, enquanto que monômeros com funcionalidade maior do que dois dão origem a cadeias ramificadas. Trimetilolpropano e glicerina são exemplos típicos para o último caso [3].

As longas cadeias são mantidas juntas por forças intermoleculares fracas (Van der Waals) e a energia sob a forma de calor pode provocar o movimento relativo das moléculas permitindo o movimento interno no material. Além disso, sob influência de energia térmica, os polímeros se degradam por despolimerização (liberação sucessiva de unidades monoméricas do final da cadeia ou quebra de ligações mais fracas), ou por degradação aleatória (ruptura de ligações em pontos aleatórios da cadeia), que resulta numa mistura dispersa de fragmentos, normalmente maiores que as unidades monoméricas, sendo este último o processo mais comum [6].

Fracionados em monômeros ou em fragmentos maiores, ocorre o deslocamento de partes do polímero e um novo rearranjo é possível, permitindo a união entre partes segmentadas e o conseqüente aparecimento de novas moléculas, de novas substâncias. Como a difusão do calor em líquidos se deve principalmente a choques elásticos entre moléculas, a ruptura de cadeia facilita a propagação do calor devido a uma mobilidade maior entre as moléculas menores. Esta afirmativa será confirmada ao longo deste trabalho onde as modificações no polioliol são caracterizadas por picos estreitos, indicando que tais modificações obedecem a cinética de primeira ordem.

No presente trabalho, o polioliol utilizado e rotulado de *P21L*, usado como recebido, é um polioliol poliéster trifuncional derivado do óleo de mamona, sintetizado pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do IFQSC-USP, e fornecido pelo Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira-UNESP.

III.3 Poliuretano

O termo poliuretano se aplica à classe de polímeros que contém ligação uretana (esta última proveniente de uma reação de um álcool com um isocianato), mesmo que existam outras ligações presentes. Diferente de outros polímeros, que são polímeros de unidades monoméricas, os poliuretanos não contêm unidades uretana repetidas de modo regular e não tem uma forma empírica que seja representativa de um todo. Uma resina poliuretana comum pode conter, além dos grupos uretana, grupos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupos éster, éter, uréia, amina, etc[4,5,6,7].

Os poliuretanos (PU's) foram descobertos por Otto Bayer em 1937, embora a reação uretana já era conhecida desde 1850. Os PU's são normalmente produzidos pela reação de um isocianato (di ou

Historicamente, Wurtz (1848), foi o primeiro pesquisador a sintetizar isocianatos pela reação de dietilsulfato e cianeto de potássio, reação esta denominada de *reação uretânica*, que se caracteriza pela reação do grupo isocianato com hidrogênios ativos, presentes nos grupos (-OH), (-NH₂), (-COOH), etc. A primeira síntese de isocianato através da fosgenação de amina foi mencionada por Hentschel em 1884. Embora exista uma variedade de métodos para a síntese de isocianatos, a fosgenação de aminas tornou-se o principal método de importância industrial. Em 1937, Otto Bayer fez a primeira síntese de poliuretano a partir de um diisocianato [3]. A partir daí, as pesquisas e desenvolvimento de novos materiais, reagentes, extensores, agentes de cura, polióis, etc, transformaram os PU's num dos materiais de maior uso e consumo

No presente trabalho, o poliuretano utilizado é um PU derivado do óleo de mamona, que contém 90% de triglicerídeo do ácido ricinoleico (composto polihidroxilado – poliol). São basicamente produtos da reação de substâncias polihidroxiladas (polióis) com diisocianatos ou poliisocianatos, reação genericamente representada abaixo.



diol + diisocianato → poliuretana

São polímeros biodegradáveis e, principalmente biocompatíveis, podendo inclusive, serem utilizados em implantes dentários, próteses em seres humanos e em inúmeras outras aplicações médico-odontológica-farmacêuticas, além de serem amplamente utilizados na indústria, comércio, construções, etc.

A maioria das reações pertinentes à tecnologia de poliuretanas envolve reação dos isocianatos com compostos contendo hidrogênio ativo, onde o hidrogênio ativo é transferido para o nitrogênio do isocianato e o resto da molécula é ligado ao átomo de carbono da carbonila adjacente, como pode ser visto na reação acima [7]. A reação é exotérmica e sua velocidade depende tanto da estrutura do isocianato como da do poliálcool e segue a expressão de Arrhenius. Vale destacar que a degradação de polímeros de condensação é devida, fundamentalmente, à ruptura de cadeia [6].

A degradação térmica dos poliuretanos só irá ocorrer quando a energia térmica fornecida for suficiente para romper as ligações primárias (uretanas e alofanatos), sendo geralmente descrita como reação de primeira ordem (se os produtos de decomposição são voláteis). A decomposição inicial das poliuretanas obedece cinética de primeira ordem. [6].

A longa cadeia do ácido graxo do óleo de mamona proporciona características não polares às poliuretanas, que se refletem em algumas propriedades do polímero, em especial, sua boa resistência à água e flexibilidade, enquanto sua estrutura triálcool produz estruturas entrecruzadas. As poliuretanas são únicas na sua versatilidade, sendo que o entrecruzamento e a flexibilidade das cadeias, juntamente com as forças intermoleculares, podem ser largamente variadas, obtendo-se estruturas que variam de lineares e flexíveis à rígidas e altamente entrecruzadas [3,5,6].

Inicialmente obtém-se um pré-polímero, que é uma substância resultante da reação de poliisocianatos orgânicos (iniciador para obtenção do polímero) com um percentual relativamente pequeno de poliol trifuncional derivado do óleo de mamona, com uma prévia polimerização, provocando um aumento da massa molecular do composto, mas que continua apresentando um teor estequiométrico pré-determinado de grupos isocianatos -NCO para reagirem. Reage-se novamente o pré-polímero com o triglicérideo do ácido ricinoleico (poliol), resultando na resina sintética (PU) desejada [6,15]. Fixando a quantidade de pré-polímero e variando a quantidade de poliol, após a completa polimerização, foram preparados filmes de pré-polímero/poliol [15], que serão objetos de análises para a obtenção de parâmetros termo-ópticos, através do uso de técnicas fototérmicas, calorimétricas e a demais descritas no Capítulo II-4.

III.4 Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico) (PVA) é uma resina sintética, solúvel em água, obtida pela primeira vez em 1924 na Alemanha, por W. O. Herrman e W. Haehnel, pela hidrólise do poli(acetato de vinila), sendo até a presente data, o único método comercial de obtê-lo. É um polímero polihidroxilado, cujo monômero “álcool vinílico” $[CH_2 = CHOH]$ não existe no estado livre. É um dos poucos polímeros comerciais de alto peso molecular que é solúvel em água [9,10,11,12]

As propriedades físicas e químicas do PVA dependem de seu peso molecular, do grau de hidrólise e do grau de polimerização, que podem ser controlados de forma independente durante seu processo de obtenção, de tal forma que uma matriz do produto foi gradualmente desenvolvida, envolvendo as duas primeiras variáveis, permitindo assim fazer um balanço das propriedades de acordo com as necessidades.

Em decorrência de suas excelentes propriedades, o PVA tem sido utilizado em um número enorme de aplicações. É um polímero que possui boa resistência a solventes, graxas e óleos, possuindo boa resistência à passagem de oxigênio, é excelente adesivo, sendo um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas, sendo solúvel ainda em solventes polares e hidrófilos. É usado em processamento de papéis, fibras e tecidos, polarizadores e filtros ópticos, como estabilizante de emulsões, servindo ainda como matéria-prima para vários tipos de filmes. É empregado como protetor de colóide, na obtenção de membranas anfífilas para mobilização de enzimas e na obtenção do poli(vinil butiral) [6].

Na atualidade, o PVA é largamente utilizado em cosméticos e como carreador de medicamentos em função de suas propriedades de degradabilidade e atoxidade. Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade a gases, aumentar a processabilidade e resistência térmica, a capacidade de estabilização de dispersões, a biocompatibilidade e a biodegradabilidade [11].

Devido ao grande número de aplicações e de produtos contendo PVA, existe uma classificação dos produtos quanto ao grau de hidrólise, em parcialmente hidrolisado e completamente hidrolisado, e quanto ao grau de polimerização, em baixa viscosidade (5cp), média viscosidade (20-30 cp) e alta viscosidade (40-50 cp). Algumas propriedades físicas do polímero 100% hidrolisado estão descritas na tabela III.3, a seguir.

Tabela III.3 - Propriedades Físicas do PVA anidro 100% hidrolisado [9,10].

Coef. de expansão térmico (0-50°C)	10 ⁻⁴
Calor específico (Jl/g°C)	1,67
Resistividade elétrica (ohm.cm)	(3,1 – 3,8) 10 ⁷
Condutividade térmica (W/cmK)	2 x 10 ⁻³
Índice de refração (filme) a 20°C	1,49 – 1,55
Densidade (sólido)(g/cm ³)	1,19 – 1,31
T _g (°C)	75 - 85
Ponto de fusão (° C)	230 (100% hidrolisado); 170-190 (parcialmente hidrolisado)
Apresentação	Pó granulado

A solubilidade em água depende do grau de hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução. Para o PVA completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas (grupos hidrofílicos) conduz a formação de ligações de hidrogênio fortes entre os grupos de hidroxilas inter e intramoleculares, impedindo sua solubilidade em água fria. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos enfraquecendo as ligações inter e intramoleculares dos grupos hidroxila vizinhos, favorecendo a entrada de água nos novelos poliméricos, e dessa forma aumentando a solubilidade em água, a frio. A solubilização do PVA 100% hidrolisado em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina.

O efeito da temperatura na solubilidade está vinculado à quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Assim, com o aumento da temperatura, as ligações são rompidas, diminuindo as forças inter e intramoleculares, aumentando dessa forma a solubilidade. Por outro lado, ao se aumentar a temperatura, pode ocorrer a quebra das pontes de hidrogênio com a água, levando a uma diminuição na solubilidade. Após a dissolução, o PVA mantém-se estável em solução aquosa, mesmo em temperatura ambiente.

Com relação ao grau de polimerização, observa-se que, para o PVA 98% hidrolisado, a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização, mas para o PVA 88% hidrolisado, a solubilidade é praticamente independente do grau de polimerização. Para graus de hidrólise menores que 80%, a solubilidade em água fria é quase total, mas decresce rapidamente para temperaturas abaixo de 30°C [11,13].

Com relação à taticidade (estereoquímica), três configurações espaciais para a macromolécula do PVA são possíveis [13,14], configurações estas que estão diretamente relacionadas com o grau de cristalinidade do polímero e que despertam interesse industrial no produto. As estruturas espaciais são denominadas de *isotática*, *sindiotática* e *atática*. A forma estereoregular isotática é a mais cristalina, seguida da forma sindiotática e, por último, a forma atática [4,5].

No presente trabalho, os filmes de PVA transparente (puro), ou colorido com o corante orgânico Azo CI Disperse Blue 79 (Azul Marinho Dianix Er-FS 200), com diferentes graus de hidrólise e densidade, foram produzidos em conjunto com o Laboratório de Pesquisa do Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC), do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (DQI-UEM), assim como as medidas de DSC, TGA e FTIR. Propriedades termo-ópticas foram medidas através de técnicas fototérmicas e convencionais desenvolvidas no Laboratório do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF), do Departamento de Física desta Instituição (DFI-UEM).

III.5 Transição vítrea

A morfologia de muitos polímeros é semicristalina, onde regiões amorfas coexistem com regiões cristalinas, fundindo-se dentro de um intervalo de temperatura, em vez de possuírem um ponto de fusão bem definido, como nos metais. A parte cristalina possui um alto grau de organização molecular, sendo formada por cadeias superpostas e flexíveis. As partes amorfas, denominadas de estruturas vítreas, não possuem estruturas ordenadas e são compostas por cadeias desordenadas e entrelaçadas, normalmente sendo a envoltória das regiões cristalinas e com pouca orientação dipolar em todas as partes do volume polimérico. Aumentando a cristalinidade, há uma redução da parte amorfa e um conseqüente decréscimo na intensidade da transição vítrea.

A transição vítrea se refere ao intervalo de temperatura em que o material polimérico muda de um estado rígido para um estado mais flexível. Abaixo da faixa de transição há relativamente pouca movimentação molecular e os segmentos de cadeia estão como que congelados, sendo capazes de vibrar nestas posições fixas mas com poucas chances de rearranjos nas posições. O polímero se comporta como molas enrijecidas acumulando energia de estiramento disponível na forma de energia potencial, quando trabalho é realizado sobre ele. Aumentando-se a temperatura, a amplitude das vibrações torna-se maior e é possível a movimentação ocasional de segmentos da cadeia. Aquecendo o material até a temperatura de transição, ou acima dela, rotações moleculares em torno de ligações simples subitamente tornam-se significativas. Observações experimentais confirmam que quanto mais flexível for a cadeia, mais baixa é a temperatura onde tais fenômenos ocorrem.

A mobilidade molecular nas regiões amorfas é influenciada pelas regiões cristalinas. Este é o caso dos polímeros porque muitas macromoléculas possuem ambas as partes, ou seja, possuem parte cristalina e parte amorfa, além de regiões amorfas e cristalinas. Como

conseqüência, a temperatura de transição vítrea se desloca para valores mais altos e normalmente se apresenta larga.

Quando um polímero é manufaturado na forma de fibras ou filmes, uma certa orientação molecular é introduzida (polarização dipolar ou de orientação). Tal polarização molecular, devida a uma distribuição assimétrica de cargas entre os átomos distintos que constituem as moléculas, influencia a transição vítrea. Orientação por estiramento em polímeros parcialmente cristalinos pode provocar um incremento na cristalinidade, sendo que este fenômeno pode ser observado através de medidas de transição vítrea. Além disso, tais polímeros, quando submetidos a um processo de aquecimento, muitas vezes se contraem, o que pode levar a eliminação de sua história térmica e mecânica.

A transição vítrea é fundamentalmente o resultado de interações moleculares e pode ser utilizada para detectar pequenas mudanças na estrutura química de substâncias amorfas. Os plásticos são utilizados no estado sólido e, com o aumento da temperatura acima de sua temperatura de transição, eles tornam-se macios e se deformam, perdendo sua utilidade. Então, sua temperatura de transição vítrea marca o limite superior de temperatura para seu uso. Para as borrachas (elastômeros), a transição vítrea determina o limite inferior de uso, porque abaixo da temperatura de transição ela se solidifica tornando-se inútil para o uso [6].

A transição vítrea é um fenômeno que pode ser observado em sistemas, parcial ou totalmente desordenado, como um degrau na curva do calor específico. O fenômeno é normalmente caracterizado pela temperatura de transição vítrea (T_g) onde a região é visualizada por um degrau ascendente no eixo do calor específico (ΔC_p) (altura da transição), e um intervalo no eixo da Temperatura (ΔT) (largura da transição) [13].

Embora a natureza da transição vítrea seja objeto de debates, sua importância prática é inquestionável, já que é uma das medidas experimentais mais utilizadas para se determinar qual a temperatura máxima ou mínima para o uso de um determinado polímero.

A determinação da temperatura de transição sofre variações dependendo da técnica usada para medi-la, não sendo um ponto termodinâmico fixo. Dependendo da razão de aquecimento (ou de resfriamento) e quaisquer outros efeitos de tensão mecânica, valores diferentes podem ser obtidos, desde que o material tenha uma história térmica consistente, mas tais variações se limitam a um certo intervalo de temperatura não muito extenso.

Uma série de fatores influencia a transição vítrea. Dentre eles pode-se destacar: grau de cristalinidade; grau de reticulação; peso molecular; tempo de armazenamento abaixo da T_g ; polarização molecular; plastificantes; misturas; modificações químicas, etc.

No intervalo de temperatura da transição, todas as propriedades de um polímero amorfo que dependam do movimento molecular irão apresentar alterações marcantes. Propriedades como: viscosidade, calor específico, coeficiente de expansão, módulo de elasticidade, difusividade térmica, índice de refração, propriedades elétricas e outras, mudam profundamente porque dependem do grau de liberdade relativa do movimento molecular dentro do volume polimérico. Vários fatores contribuem (quando se iniciam movimentos de rotação em torno de ligações moleculares simples) para a alteração de propriedades, tais como: flexibilidade da cadeia; estrutura molecular (efeitos estéricos); massa molar; configuração espacial *cis-trans*; ramificação, entrecruzamento, reticulação, etc. As mudanças nas propriedades podem ser utilizadas para se determinar o intervalo de temperatura de transição vítrea por meio de técnicas, tais como: dilatométrica, refratometria, espectroscopia de lente térmica (ELT), calorimetria, interferometria, DSC, TSDC, DTMA, TGA [6,13].

A resistência ao escoamento é muito grande nos polímeros porque as moléculas são ligadas covalentemente em longas cadeias enroladas e entrelaçadas, sendo que o movimento de translação tem que ser um movimento cooperativo entre moléculas. Não é de se esperar facilidade de

movimento cooperativo ao longo de toda a cadeia molecular polimérica, mas há que se considerar que sempre existe um certo grau de flexibilidade onde segmentos moleculares podem se deslocar com mais facilidade. Assim, o polímero pode ser considerado como uma série de unidades cinéticas, cada uma movendo-se de forma razoavelmente independente e, em cada cadeia, existindo um movimento cooperativo entre um certo número de átomos próximos.

Algumas teorias tentam explicar a natureza da transição vítrea. O ponto de vista mais comum trata a transição como um fenômeno cineticamente controlado ou de relaxação térmica, sendo que a característica marcante dessa visão é que o valor medido da temperatura de transição depende da escala experimental de tempo e também da técnica utilizada para medi-la. Uma implicação imediata é que a T_g não tem valor único, podendo ser aumentada quando se aumenta a razão de aquecimento. Neste caso, as movimentações de fragmentos moleculares (mobilidade molecular) e a rotação em torno de ligações simples influenciam o valor no qual ocorrerá a temperatura de transição. Essa teoria explica com certo sucesso o comportamento mecânico das moléculas na transição [13].

Uma segunda teoria (Gibbs-Di Marzio) considera a transição vítrea como sendo um fenômeno de equilíbrio termodinâmico, onde a transição se aproxima do valor verdadeiro (valor limite inferior) quando o experimento é realizado numa escala de tempo longa. Essa teoria define um novo valor para a temperatura de transição, uma espécie de T_{g2} , na qual a entropia configuracional do sistema é zero, que, obviamente, não é uma quantidade experimentalmente mensurável, mas calculada, ficando aproximadamente 50K abaixo da T_g experimental. Essa temperatura pode ser considerada como sendo o valor limite que a T_g atingiria num experimento hipotético realizado num tempo longo. Nessa visão, a T_g detectada experimentalmente é um processo de relaxação dependente do tempo e o valor observado é função da escala de tempo da técnica usada

para medi-la. Apesar de não desprezar a existência de efeitos cinéticos quando se faz medidas de T_g , esta teoria é capaz de explicar as transições de segunda ordem na entalpia e volume, mas não explicam as transições mecânicas [13]

A temperatura de transição vítrea possui características de transição de segunda ordem ($\Delta H \neq 0$) e com mudanças na capacidade calorífica, sendo freqüentemente considerado um processo de não equilíbrio termodinâmico. Por isso, dependendo da razão de aquecimento (ou de resfriamento) e quaisquer outros efeitos de tensão mecânica, valores diferentes podem ser obtidos, desde que o material não tenha memória térmica [13].

Nas análises a seguir, dos experimentos realizados, para uma mesma amostra, mas com técnicas diferentes, valores distintos para a T_g são encontrados, devido aos fatos acima relacionados.

III.6 Referências bibliográficas

- [1] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.5, 3^a Ed., John Wiley & Sons, NY (1980).
- [2] The Merck Index, 30^a Ed., Merck & Co. Inc., NY (2001).
- [3] Vilar, W.D., Química e Tecnologia dos Poliuretanos, 2^a Ed., Vilar Consultoria Técnica Ltda. RJ (1991)
- [4] Allinger, N.L. et al., Química Orgânica, 2^a Ed., Guanabara Dois. RJ (1985).
- [5] Solomons, T.W.G., Fhyle, C.B., Química Orgânica, Vol.2, 7^a Ed., LTC Editora, RJ (2000).
- [6] Plepis, Ana M.D., “Caracterização Térmica e Viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas do óleo de mamona”. Tese de Doutorado, IFQSC/USP (1991)

- [7] Fazenda, J.M.R. (Coord.). Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia, Vol.1. 2ª Ed., ABRAFATI, SP (1995).
- [8] Leung, A.Y. and Foster S., Encyclopedia of Common Natural Ingredients, 2ª Ed. John Wiley & Sons Inc. NY (1996)
- [9] Bikoles, N.M. (Editor), Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol.14. John Wiley & Sons Inc., NY (1971).
- [10] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vols. 14 e 23; 3ª Ed. John Wiley & Sons Inc. NY (1983).
- [11] Aranha, I.B. & Lucas, E.F., Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. Polímeros: Ciência e Tecnologia. **11** (4) 174 (2001).
- [12] Matsuo, M. et al. Phase Separation Behavior of Poly(vynil alcohol) Solutions in Relations to the Drawability of Films Prepared from the Solutions - Macromolecules. **26** 4461 (1993).
- [13] Finch, C.A (Editor). Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications, John Wiley & Sons Inc. London (1973).
- [14] Nicholson, J.W., The Chemistry of Polymers. The Royal Society of Chemistry - Paperbacks. Cambridge, UK (1994).
- [15] Andrade, F.A., “Preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado do óleo de mamona”. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia de Ilha Santeira/UNESP (2002).

CAPÍTULO IV

Resultados e discussão

IV.1 Polioli

As análises e discussão dos resultados experimentais iniciar-se-ão pelo polímero sintético polioli pelo fato do mesmo ser um dos componentes importantes dos poliuretanos, assunto que será tratado a posteriori.

Conforme descrito no Capítulo III, o polioli em destaque neste trabalho, é o polioli poliéster trifuncional, derivado do óleo de mamona (triacilglicerol), sendo um triglicerídeo que contém aproximadamente 90% de ácido ricinoleico em sua molécula, que por sua vez é um ácido monoinsaturado e monohidroxilado [1,2]. Outros ácidos estão presentes no óleo de mamona, mas em menor quantidade e também reagem para formar o polioli, mas não são hidroxilados [3]. O polioli em questão é um composto originado pela reação de um ácido com um glicol, podendo ser este último, o pentaeritritol, a glicerina ou o trimetilol propano.

A primeira técnica utilizada para a análise do polioli é a espectroscopia de lente térmica (ELT). Conforme descrição anterior, as amostras de polioli foram colocadas em cubetas de quartzo de 5 mm de espessura, aquecidas desde a temperatura ambiente até aproximadamente 70°C.

Foram utilizadas taxas de aquecimento que variaram desde 0,2°C/min até 1,0°C/min, mas a taxa de aquecimento de 0,3°C/min foi escolhida como a mais apropriada para as medidas com o polioli em função de alguns fatores, tais como: a) o intervalo entre cada transiente era de 20s., tempo suficiente para que houvesse o total relaxamento da amostra; b) com a referida taxa de aquecimento se obtinha de 9 a 10 medidas por

grau de temperatura, que para uma mudança de fase muito estreita, era importante ter registros de vários pontos por grau; c) taxas de aquecimento maiores registravam poucos pontos por grau, dificultando a observação de mudanças em intervalos de temperatura estreitos; d) o tempo total de cada ciclo térmico ficava em torno de 3 horas, tempo considerado suficiente para não induzir alterações indesejadas na amostra decorrentes de umidade, exposição demorada à luz, etc.

Algumas condições básicas tiveram de ser respeitadas com relação ao manuseio da amostra, tais como: evitar a formação de bolhas de ar ao se veter o líquido na cubeta; não vedar totalmente a cubeta para não alterar a pressão interna ao ser aquecido o poliol, mas vedá-la o suficiente para a não entrada de poeira e umidade. Com relação à potência depositada pelo laser de excitação, o valor de $3mW$ foi selecionado em função da escolha do modelo de LT, para o qual o valor do parâmetro θ não deve superar a 0,4, aproximadamente 40% para a amplitude do sinal, ou seja, 40% das variações no valor da intensidade inicial do laser de prova. A potência escolhida fornecia um valor de θ em torno de 0,1, o que propiciava um sinal de LT com uma razão sinal/ruído muito superior ao limite mínimo de detecção.

Quanto ao osciloscópio, a escala escolhida foi de $20 ms/div.$, que permitia um transiente de $180 ms$, tempo suficiente para definir a forma da curva. Para permitir a completa relaxação da LT antes que ocorresse um novo pulso, 20 segundos eram esperados. Assim, havia a garantia de que o calor depositado na amostra já tinha se dissipado e, quando houvesse um novo pulso, a LT do pulso anterior já havia se dissipado.

Os ajustes teóricos dos dados experimentais foram realizados através da equação de $I_p(t)$ [2.22] para o modelo aberrante radial infinito 2D. As condições para aplicação do referido modelo teórico em questão são: o raio da amostra deve ser maior do que $2,3 \omega_{oe}$ e a razão $\omega_{oe}/l_0 < 0,5$ (condição de amostra termicamente grossa). Obedecendo estas condições, o modelo pode ser utilizado em amostras sólidas e líquidas. Para o caso do

poliol, a cubeta tinha as dimensões perpendiculares aos feixes de 1 x 2 cm e a espessura $l_0 = 5$ mm e, uma vez que o valor de ω_{oe} utilizado foi de 48,5 μm , a referida razão é igual a $\omega_{oe}/l_0 \leq 0,009$, portanto, obedece a condição de amostra grossa do ponto de vista térmico.

A tabela IV.1 explicita os valores considerados para os parâmetros geométricos da configuração de dois feixes no modo descasado utilizados neste trabalho.

Tabela IV.1 - Parâmetros físicos da configuração experimental.

λ_e - Comprimento de onda do laser de excitação	514,5 nm
λ_p - Comprimento de onda do laser de prova	632,8 nm
ω_{oe} - Raio do feixe de excitação na amostra	48,5 μm
ω_{1p} - Raio do feixe de prova na amostra	201,6 μm
m - Razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação	17,2 \pm 0,1
V - Razão associada à posição geométrica do feixe de prova em relação à amostra	2,46 \pm 0,01
Z_{oe} - Distância focal da lente convergente para o laser de excitação	25,4 \pm 0,1 cm

A figura IV.1 mostra o transiente do sinal de LT para a amostra de poliol na temperatura de 30,4°C. A potência do laser de excitação na amostra foi de 3 mW. A curva contínua corresponde ao ajuste teórico dos dados experimentais realizada via equação de $I_p(t)$ (2.22), utilizando-se θ , t_c e I_0 como parâmetros ajustáveis, cujos valores obtidos foram: $\theta = (0,1423 \pm 0,0009)$ rad.; $t_c = (0,0067 \pm 0,0001)$ s e $I_0 = (1,939 \pm 0,002)$ mV. A difusividade térmica obtida a partir do tempo característico de formação da LT, via equação $t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D}$, foi igual a $D = [(8,74 \pm 0,05) \times 10^{-4}]$ cm²/s. A figura seguinte mostra um transiente decrescente no tempo, implicando se tratar

de uma lente térmica divergente, ou seja, $[dn/dT](T) < 0$. Assim, o índice de refração cresce do centro para a borda do cilindro de calor de perfil gaussiano, ou seja, radialmente, divergindo o feixe do laser de prova.

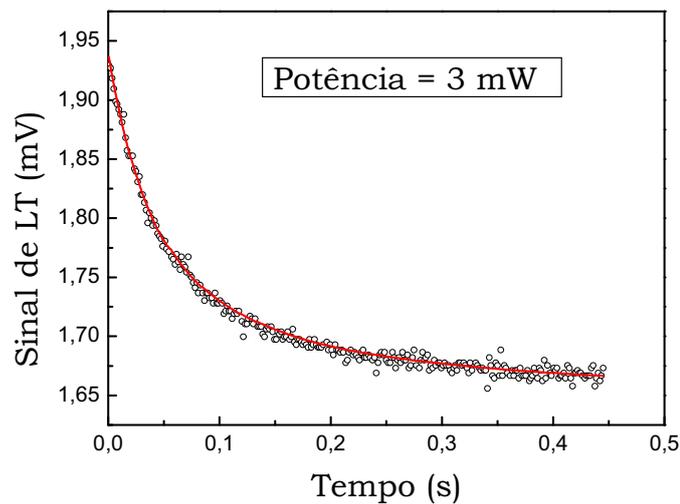


Figura IV.1 - Transiente do sinal de LT para o poliol na Temperatura de 30,4°C.

Procedeu-se da mesma forma para as demais temperaturas, desde a ambiente até 70°C. Na região em torno de 43°C alguma mudança ocorre no poliol. O sinal de LT apresenta variações que resulta na ocorrência de um pico estreito e decrescente na razão $[\theta/P_e](T)$, conforme se verá mais adiante, levando a uma diminuição no valor do tempo característico para a formação da lente térmica e a um aumento na difusividade térmica. As figuras IV.2 e IV.3 a seguir, são os transientes para várias temperaturas na região em torno de 43°C que demonstram que o sinal de lente térmica diminui de intensidade no intervalo de temperatura que vai de 42,7°C até 43°C e depois volta a subir. Em 43,5°C o sinal atinge valores semelhantes aos anteriores à ocorrência do pico.

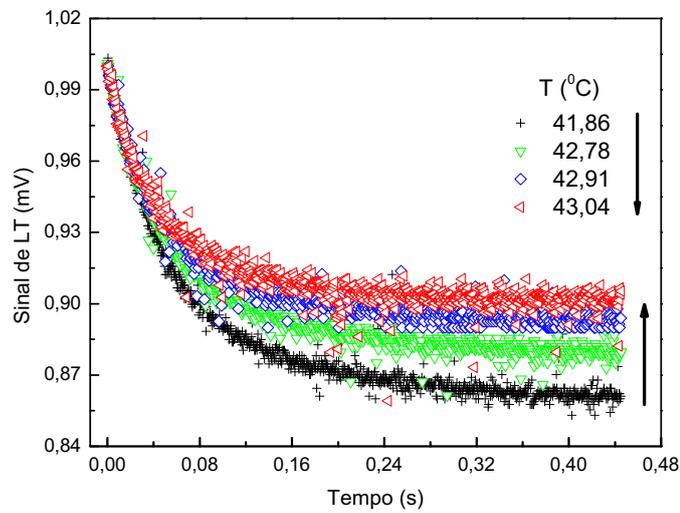


Figura IV.2 - Sinal de LT na região de transição. A intensidade do sinal dos transientes varia mostrando diminuição de suas amplitudes, à medida que a temperatura aumenta, conforme indica a seta.

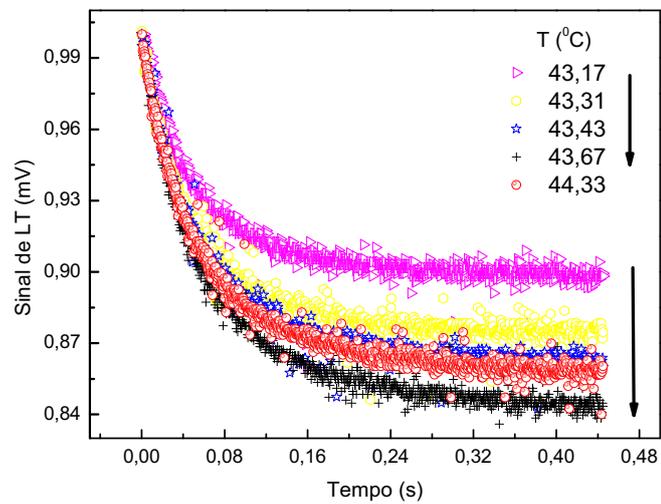


Figura IV.3 - Sinal de LT nas temperaturas subseqüentes. Ao contrário da figura IV.2, a intensidade do sinal dos transientes mostra um aumento em suas amplitudes, à medida que a temperatura aumenta, conforme indica a seta.

A tabela IV.2 mostra os valores do sinal normalizado $(\theta/P_e)(T)$, o tempo característico “ t_c ” e a difusividade térmica $(D)(T)$, na região em torno do pico e em algumas temperaturas mais afastadas. Fica evidente que alguma mudança física ou química, ou ambas, ocorreu naquela região provocando alterações no comportamento do polioli.

Tabela IV.2 - Valores do sinal de LT normalizado, tempo característico e difusividade térmica para o polioli em torno de 43°C (ELT).

Temperatura (°C)	$\theta/P_e (T) (W^{-1})$	$t_c \times 10^{-4} (s)$	$D(T) \times 10^{-4} (cm^2/s)$
41,866	48,40	63	9,33
42,023	48,53	64	9,07
42,179	50,69	63	9,30
42,287	49,03	63	9,21
42,389	47,04	65	8,94
42,533	49,02	64	9,18
42,677	47,19	61	9,56
42,782	41,37	60	9,78
42,913	36,55	55	10,60
43,043	33,23	52	11,10
43,173	35,51	51	11,50
43,314	43,45	50	11,60
43,437	47,63	55	10,60
43,549	49,38	59	9,88
43,677	53,17	62	9,47
43,850	46,94	64	9,13
43,957	48,04	62	9,41
44,058	49,94	62	9,48

Para investigar melhor o comportamento dos resultados da LT em torno de 43 °C, realizaram-se medidas do índice de refração em função da temperatura, com o Refratômetro de Abbe. A figura IV.4 demonstra que o índice de refração cai com a temperatura e, que em torno de 43°C, há indícios de uma pequena variação, para menos, nos valores do índice deslocando a reta para baixo. Também há indícios da ocorrência de algum fenômeno em torno de 36°C, mas que no momento torna-se prematuro

qualquer análise, mesmo porque o erro instrumental do refratômetro para estas medidas é de 0,0002.

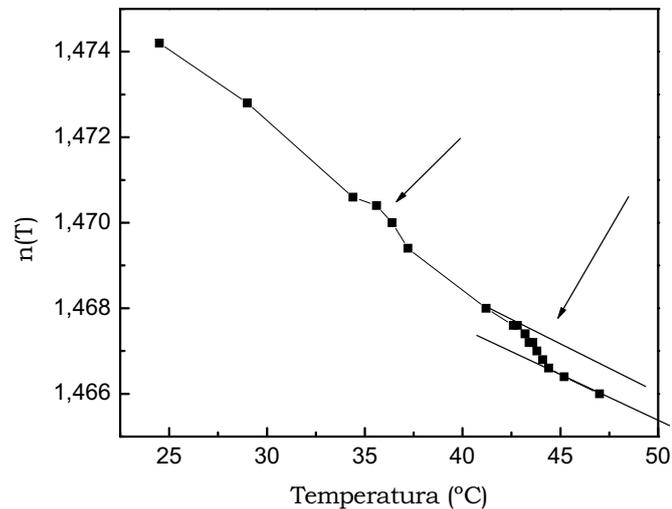


Figura IV.4 - Índice de refração em função da temperatura para o poliol, determinado pelo Refratômetro de Abbe. As retas paralelas indicam que, assim como no observado na LT, houve mudanças na amostra em torno de 43 °C.

O coeficiente térmico do índice de refração $(dn/dT)(T)$ contém dois termos [4], concorrentes entre si e que são: o coeficiente de temperatura da expansão volumétrica “ $\beta(T)=V^{-1} dV/dT$ ”, e o coeficiente de temperatura da variação da polarizabilidade induzida “ $\varphi(T)=P^{-1}dP/dT$ ”, tal que $[dn/dT](T)$ é proporcional a diferença entre ambos $(\varphi-\beta)(T)$. A descrição completa sobre a derivação da equação que relaciona $[dn/dT](T)$ e $[\varphi-\beta](T)$, está contida na parte I do Apêndice A (equações 2.9 e 2.10).

A variação em $[\varphi-\beta](T)$ (ou em $[dn/dT](T)$), visualizada na figura IV.5 a seguir, foi calculada derivando-se os dados da figura IV.4, e está dentro do erro instrumental, mas mesmo assim, pode-se dizer que há indícios da ocorrência de uma alteração em seus valores na região em torno de 43°C, e ainda, uma possível pequena variação em torno de 36°C.

Uma constatação visível é que a variação no índice de refração torna-se mais negativa na região em discussão. Tal variação em $[dn/dT](T)$ (ou em $[\varphi-\beta](T)$), será melhor analisada quando for exposto os dados obtidos pela interferometria óptica, cuja precisão é da ordem de 10^{-6} .

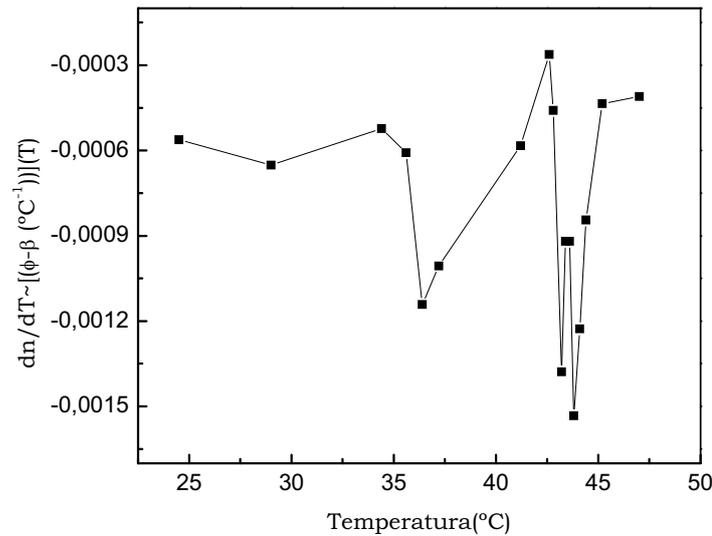


Figura IV.5 - $[dn/dT](T)$, que é proporcional à diferença $[\varphi-\beta](T)$ para as medidas do índice de refração realizadas no Refratômetro de Abbe

Neste ponto, retornar-se-á às medidas de LT, mostrando na figura IV.6, o resultado obtido para o parâmetro $[\theta/P_e](T)$, em todo o intervalo de temperatura das medidas. O que se observa da figura em questão, é que em torno de 43°C , há um pico intenso e estreito com aproximadamente um 1°C de largura, provavelmente associado a uma mudança de fase que ocorre na amostra naquela temperatura. Também é visível um pequeno pico em torno de 36°C .

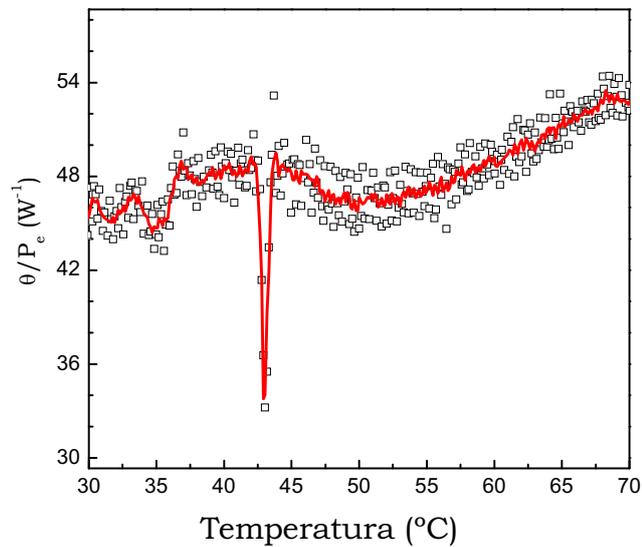


Figura IV.6 - Sinal de LT normalizada pela potência em função da temperatura. A linha contínua foi obtida a partir do alisamento, utilizando intervalos com 7 pontos.

A partir da figura IV.6, é necessário uma análise mais aprofundada do que está ocorrendo com a amostra. Para isso, a análise do contido na equação de $[\theta/P_e](T)$ (2.21) é fundamental. A equação é dada por [5]:

$$\frac{\theta}{P_e} = -\frac{A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p$$

Como já foi colocado no capítulo II, o índice “p” especifica o comprimento de onda do laser de prova, que opera em 632,8 nm. O sinal negativo na equação acima mostra que a razão $[\theta/P_e](T)$ é positiva, uma vez que o coeficiente térmico do índice de refração do poliol é negativo conforme visualizado nos transientes mostrados nas figuras IV.1 e IV.4. Como “ λ_p ” e “ l_0 ” são constantes, os fatores que podem contribuir para que o sinal de lente térmica tenha um pico decrescente em torno de 43°C, são as dependências com a temperatura da absorção óptica $A_e(T)$, da condutividade térmica $K(T)$ e do valor de $[dn/dT](T)$

Medidas de absorção feitas na região do visível, praticamente não demonstraram mudanças significativas na absorção em função da

temperatura, portanto, a absorção $A_e(T)$ será considerada constante. Só restam então, as contribuições de $K(T)$ e de $[dn/dT](T)$. Para avaliar a contribuição de cada um destes parâmetros na transição, foram realizadas medidas de $[dn/dT](T)$ utilizando a interferometria óptica, no mesmo intervalo de temperatura, com a mesma taxa de aquecimento e no mesmo comprimento de onda do laser de prova utilizado na LT.

A figura IV.7 mostra $[dn/dT](T)$ em função da temperatura, para o intervalo entre 30 a 70 °C, obtido pela técnica da interferometria óptica. Como pode ser observado, novamente aparece o pico estreito em torno de 43 °C, confirmando os dados da lente térmica, mas não há evidências a respeito do pico em torno de 36 °C, observado na LT, conforme figura IV.6.

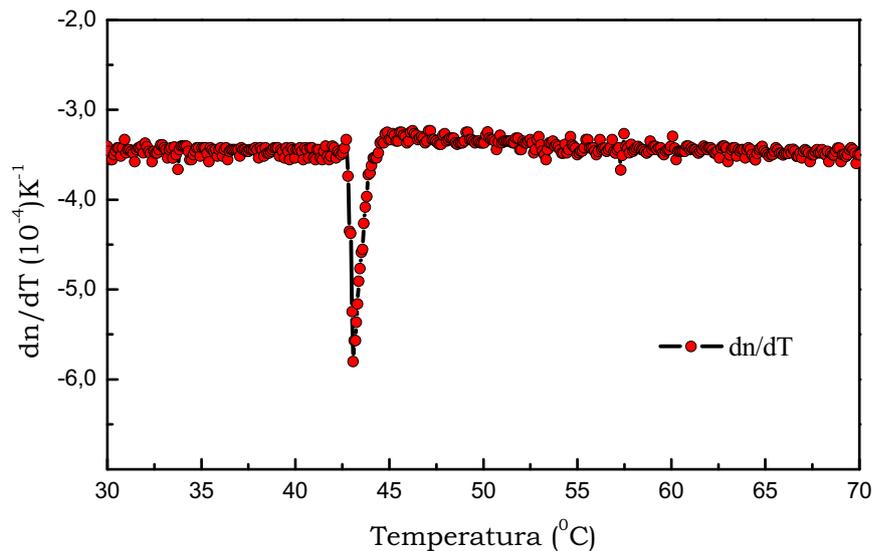


Figura IV.7 – $[dn/dT]_{IO}$ em função da temperatura. A linha é um guia para visualização

Para líquidos, $[dn/dT](T)$ é negativo devido à predominância do coeficiente térmico de expansão volumétrica sobre o coeficiente térmico de polarizabilidade, isto é $(\varphi-\beta)(T)<0$. Quando o fluido é isotrópico, tem-se que $\beta(T)=3\alpha$, sendo α o coeficiente térmico da expansão linear. Como já foi dito anteriormente, a expansão das paredes da cubeta de quartzo é desprezível

em relação à expansão do polioliol, então, a expansão volumétrica do sistema cubeta-polioliol é devida somente ao polioliol.

Se houver quebra de cadeia molecular ou mesmo de ligação dupla, ou ainda rearranjos na conformação espacial das moléculas, é possível que ocorram variações para maior ou para menor na polarização induzida e, conseqüentemente, a uma variação no coeficiente de polarizabilidade. Se houve mudança no valor de φ para mais ou para menos, tal variação, conforme os dados experimentais abaixo, não causou a inversão na diferença $[\varphi-\beta](T)$, fato esse devido fundamentalmente pela predominância do coeficiente de expansão que manteve a relação entre os dois sempre negativa. Tal afirmação pode ser visualizada através dos dados obtidos pela técnica da interferometria óptica, com $[dn/dT](T) < 0$, e pelos cálculos da relação $[\varphi-\beta](T)$, que continuam negativos e caminhando para valores mais negativos até em torno de 43°C e depois voltando aos valores que tinha antes do pico (tabela IV.3). Portanto, a conclusão que se chega, é que a variação intensa em $[dn/dT](T)$, em torno de 43 °C, é devida, fundamentalmente, ao coeficiente térmico da expansão volumétrica.

Tabela IV.3 - Variação de $[dn/dT](T)$ obtido pela interferometria óptica e $[\varphi-\beta](T)$ calculado pela eq.2.9 – Apêndice A.

Temp. (°C) $\pm(10^{-3})$	$n(T) \pm (2 \times 10^{-4})$	$dn/dT \times 10^{-4} (°C)^{-1}$	$(\Phi-\beta) \times 10^{-4} (°C)^{-1}$
29,052	1,4728	-3,44	-6,19
35,671	1,4704	-3,46	-6,31
37,229	1,4694	-3,44	-6,29
41,015	1,4686	-3,40	-6,23
42,343	1,4678	-3,48	-6,39
42,880	1,4676	-4,34	-7,98
43,025	1,4675	-5,24	-9,63
43,075	1,4674	-5,80	-10,66
43,135	1,4673	-5,56	-10,21
43,436	1,4672	-4,76	-8,76
43,644	1,4671	-4,26	-7,84
43,799	1,4670	-3,96	-7,15
44,144	1,4668	-3,53	-6,50
44,788	1,4666	-3,26	-6,01
45,173	1,4664	-3,26	-6,01

Também, pode-se dizer que, como a frequência da luz laser está na região de frequências da luz visível e, sendo o coeficiente de viscosidade do poliol bem maior (líquido espesso) que o da água, pode-se dizer que a polarização existente é devida somente à polarização eletrônica, sendo desprezíveis os efeitos das polarizações moleculares e atômicas, que certamente não responderam ao campo elétrico da luz (não tiveram seus momentos de dipolo alinhados com o campo externo), não só pelo tamanho das moléculas, mas também pela força volumétrica de atrito interno que não permite oscilações rápidas na direção do campo.

Conhecendo os valores de $[dn/dT](T)$, determinados pela interferometria óptica, pode-se continuar a análise do comportamento de $[\theta/P_e](T)$, ou seja, dos dados da lente térmica. Analisando os dados da tabela IV.3, juntamente com a equação 2.21, era de se esperar que a razão $[\theta/P_e](T)$ deveria ter um pico para cima e não para baixo, porque $[dn/dT](T)$ contribui de forma diretamente proporcional para o sinal da LT. Como o pico do sinal normalizado é para baixo, então é a condutividade térmica a variável predominante que determina o sentido do pico em $[\theta/P_e](T)$. Conforme prevê a equação 2.21, a condutividade térmica ($k=\rho C_p D$)(T) contribui de forma inversamente proporcional para o sinal de $[\theta/P_e](T)$. Qualquer aumento em seu valor provoca uma redução no valor do sinal da LT. A condutividade térmica é o produto de três parâmetros que variam com a temperatura, que são: a densidade, o calor específico e a difusividade térmica.

A transferência de energia de um ponto a outro num meio líquido deve-se predominantemente ao choque elástico entre as moléculas do fluido. Moléculas menores, por exemplo, pelo fato de possuírem maior mobilidade, transmitem mais facilmente o calor do que moléculas grandes, principalmente se estas moléculas apresentarem muitas ligações simples. Ligações duplas ou triplas transmitem mais facilmente o calor. Nos polímeros, a difusão do calor é facilitada quando as cadeias não são muito

extensas. A presença de íons de baixo peso molecular facilita a difusão do calor nos fluidos.

A difusividade térmica $D(T)$ obtida pela LT, no mesmo conjunto de dados, apresenta um pico positivo em torno de 43 °C (figura IV.8), implicando dizer que naquele intervalo houve um aumento na velocidade de escoamento do calor, o que sugere que naquele intervalo a mobilidade molecular tornou-se maior, permitindo um escoamento mais rápido da energia térmica. Também, em torno de 35 °C, nota-se um leve pico invertido representativo de uma diminuição na difusividade térmica e que pode ser interpretado como se o polioliol, naquele intervalo de temperatura, estivesse retendo calor para posterior uso em alguma transformação, que poderia ser aquela que ocorre em torno de 43°C. Vale ressaltar que, ao contrário do que ocorreu em torno de 43 °C, os picos, tanto de $[\theta/P_e](T)$ (figura IV.6) bem como de $D(T)$ (figura IV.8), para o pico em torno de 35 °C, foram para baixo.

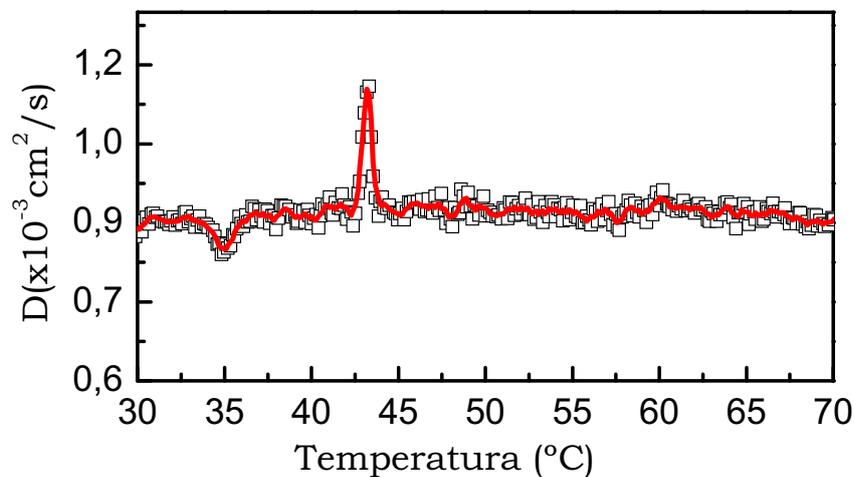


Figura IV.8 - Difusividade térmica em função da temperatura obtida pela lente térmica.

Como houve um crescimento da difusividade térmica no intervalo em torno de 43°C, isto refletiu de maneira clara na condutividade térmica, fazendo-a dar um salto positivo. O resultado imediato é a queda nos

valores da razão $[\theta/P_e](T)$, que pode ser visualizada na figura IV.6. Obviamente que existem mais duas contribuições que desempenham papel importante na condutividade térmica nas diferentes temperaturas. Tais contribuições se devem à $\rho(T)$ e ao $C_p(T)$.

Com relação à densidade $\rho(T)$, é sabido que um fluido aquecido em geral diminui sua densidade devido à dilatação volumétrica. O forno utilizado como aquecedor provoca o aquecimento da cubeta/poliol como um todo, e a existência de correntes de convecção no interior do fluido não foi visível no experimento da LT, mesmo porque a viscosidade do líquido é razoavelmente grande se comparada com a da água dificultando qualquer movimento ascendente nas temperaturas utilizadas. A figura IV.9 mostra os valores $\rho(T)$ obtidos por um densímetro que tem resolução da ordem de 10^{-5} no valor da densidade medida. Na região em torno de 43°C não há sinais de mudança na tendência da curva, talvez porque a resolução do aparelho não foi suficiente para captar qualquer alteração substancial na inclinação da curva. O ajuste evidencia o comportamento linear descendente da curva experimental.

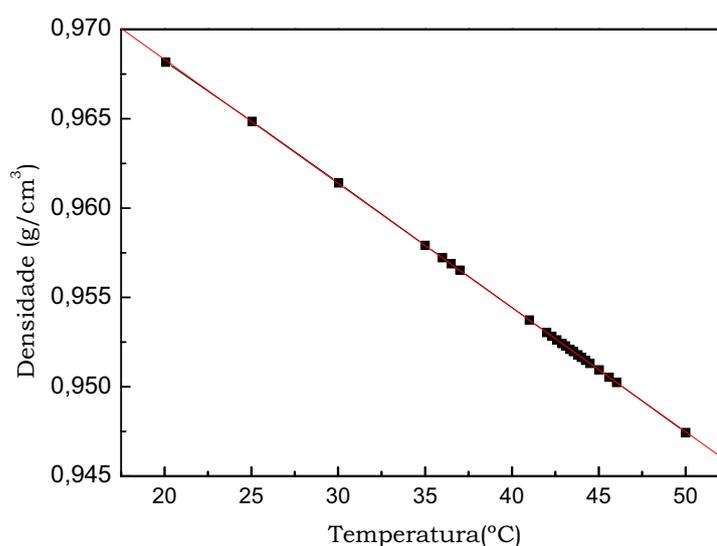


Figura IV.9 - Densidade $\rho(T)$. A curva contínua representa o ajuste linear.

Em decorrência da pequena variação da densidade, em torno de 2,5% para todo o intervalo de temperatura medido, pode-se considerá-la como praticamente constante. Assim, a condutividade térmica $K(T)$ não sofre grandes alterações em seus valores nas transições devido à densidade. Restam ainda considerações sobre o calor específico da amostra.

A figura IV.10 mostra o gráfico da dependência do valor do calor específico em função da temperatura, obtido a partir da técnica não adiabática de calorimetria de relaxação térmica. Nota-se que a variação de $C_p(T)$ é muito pequena no intervalo de temperatura em torno de 43°C, da ordem de 2%, o que pode influenciar muito pouco na mudança de $K(T)$.

Parece que a curva ascendente, até em torno de 38°C, poderia dar um salto para cima, formando um pico em torno da região considerada, mas como o tempo entre cada medida é longo, em torno de 15 minutos para se obter o equilíbrio térmico no sistema amostra-suporte, o pico não teve resolução e, em seu lugar, deu origem a uma depressão pouco pronunciada e larga.

Como já foi colocado anteriormente, o principal problema deste tipo de medida é a resolução temporal, pois para estabilizar a temperatura demora-se muito tempo e, em decorrência, pode-se passar por uma mudança de fase estreita sem detectá-la, ou mesmo transformar um pico estreito em um pico mais largo, menos pronunciado, como parece ser o caso em questão. Esta é uma observação que deve ser feita no gráfico da figura IV.10, pois o pico esperado não ocorreu. Portanto, o calor específico não forneceu informações mais detalhadas sobre o que ocorre em torno de 43°C, indicando apenas que este parâmetro cresce em função da temperatura, como era de se esperar.

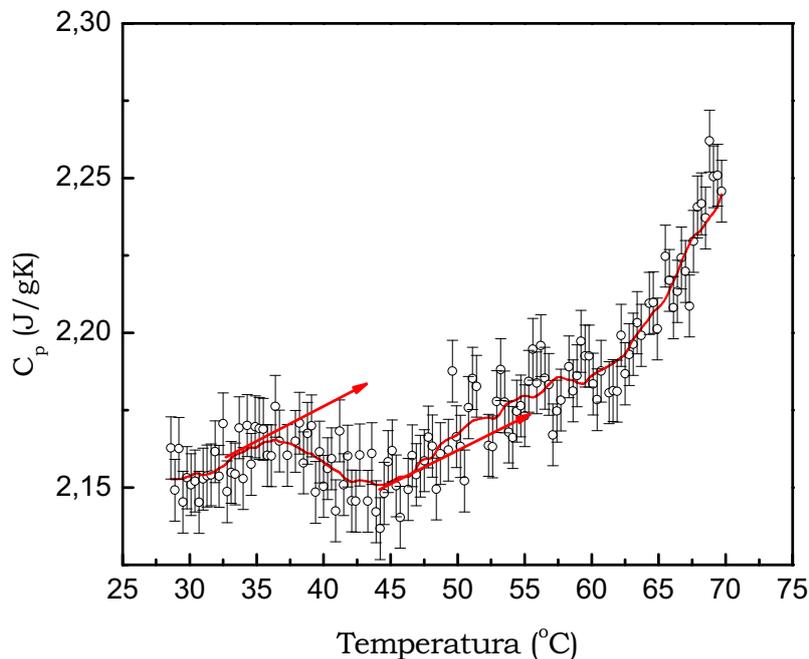


Figura IV.10 - Calor específico $C_p(T)$ determinado pela calorimetria de relaxação térmica

Como o calor específico cresce suavemente com a temperatura, a despeito da leve depressão em torno de 43°C, pode-se considerar que sua contribuição para o crescimento da condutividade térmica não seja tão expressiva. Numa extrapolação, poder-se-ia dizer que o produto da densidade pelo calor específico poderia ser considerado uma constante, porque o produto de uma grandeza que decresce suavemente por outra que cresce, também de forma suave, resulta num valor mais ou menos constante no intervalo considerado .

Já foi colocado em páginas anteriores, que a difusividade térmica está relacionada com a velocidade de escoamento do calor depositado na amostra. Seu crescimento em torno de 43°C, é de aproximadamente 35% em relação aos valores praticamente constantes para as outras temperaturas, conforme pode ser visualizado no gráfico da figura IV.8.

Pode-se dizer que no intervalo de temperatura de aproximadamente 1°C, em torno de 43 °C, a difusão de calor pelo poliol foi bem maior do que para as outras temperaturas consideradas no experimento.

Assim, a combinação dos resultados de $D(T)$, $\rho(T)$ e $C_p(T)$, evidenciam que o crescimento observado na difusividade térmica, em torno de 43 °C, é o principal fator para o aumento da condutividade térmica, fazendo com que a razão $[\theta/P_e](T)$ tenha um pico para baixo.

Juntando os dados de $K(T)$ e de $[dn/dT](T)$, conclui-se que, apesar de que o coeficiente térmico do índice de refração atuar de forma diretamente proporcional, aumentando os valores da razão $[\theta/P_e](T)$ na região considerada, o principal fator que determina o comportamento da citada razão é a condutividade térmica $K(T)$, cujos valores crescem no intervalo e, que ao atuar de maneira inversamente proporcional, transforma uma tendência de alta devido ao $[dn/dT](T)$, em um pico pronunciado para baixo.

Identificados quais os parâmetros medidos que mais variaram na região de transição, passar-se-á para uma possível interpretação do que pode estar ocorrendo na amostra.

Nas proximidades de 43°C algumas hipóteses envolvendo mudanças estruturais ou químicas, ou ambas, são plausíveis de consideração, como por exemplo: mudança de isomeria espacial *cis-trans*, favorecendo a compactação das moléculas; quebra de ligação dupla na parte relativa à molécula do ácido ricinoleico e de outros ácidos presentes em menor quantidade no poliol; torção espacial da molécula do triglicerídeo do ácido ricinoleico, ou de outras moléculas, favorecendo uma melhor conformação espacial das moléculas do poliol; quebra da molécula do triglicerídeo diminuindo o tamanho da molécula, permitindo assim um melhor rearranjo espacial das partes. Também há que se considerar que o poliol em questão, foi preparado pela adição de glicóis ao óleo de mamona, que produzem cadeias mais longas e entrecruzadas, e que também podem sofrer alterações em função da temperatura.

A figura IV.11 mostra os espectros de transmitância em função do número de onda para o polioliol virgem e ciclado termicamente uma e duas vezes (mesma amostra). Os espectros mostram as frequências características da ligação éster C=O (1740 cm^{-1}) e da ligação O-H (3330 cm^{-1}), confirmando ser um polioliol hidroxilado do tipo poliéster [1,2]. Outros sítios específicos (grupos funcionais) também estão nominados com a finalidade de demonstrar que houve aumento ou redução no grupamento. Sabe-se que as reações das moléculas orgânicas são, na sua grande maioria, as reações dos grupos funcionais. São nesses grupos funcionais que serão centralizadas as análises subseqüentes. Cada par de átomos ou grupo funcional, são representados por frequências vibracionais características, provenientes dos movimentos vibracionais moleculares do par ou grupo [6,7].

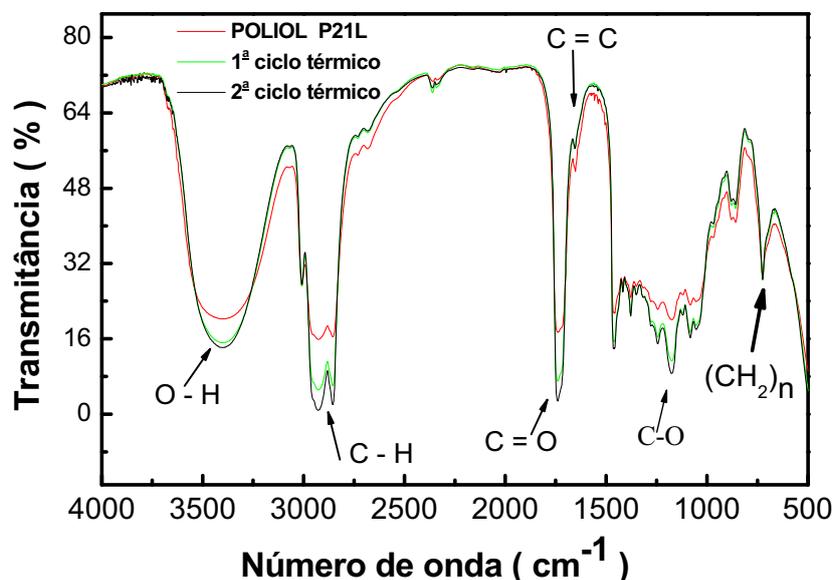


Figura IV.11 - Espectros de transmitância do polioliol virgem e ciclado termicamente

É claramente visível que ocorreu uma redução na transmitância (aumento na absorbância) nas frequências relativa aos picos do O-H, C=O,

C-H e C-O, enquanto houve um aumento na transmitância (diminuição da absorvância) na dupla ligação C=C, esta última, uma banda específica do ácido ricinoleico. A banda do grupo molecular $(-\text{CH}_2)_n$ será tomada como referência para os cálculos das áreas em todas as bandas de absorção ópticas, porque praticamente não sofreu mudanças com as ciclagens.

A figura IV.11 mostra as áreas das bandas de absorção ópticas relativas às suas frequências características, normalizadas pela banda do $(-\text{CH}_2)_n$, em função do número de ciclagens térmicas que o polioliol foi submetido. A intensidade das bandas de absorção no IV (quantidade de radiação absorvida por uma ligação química ou grupo) é proporcional às variações do momento dipolar do grupo estudado em relação à coordenada normal.

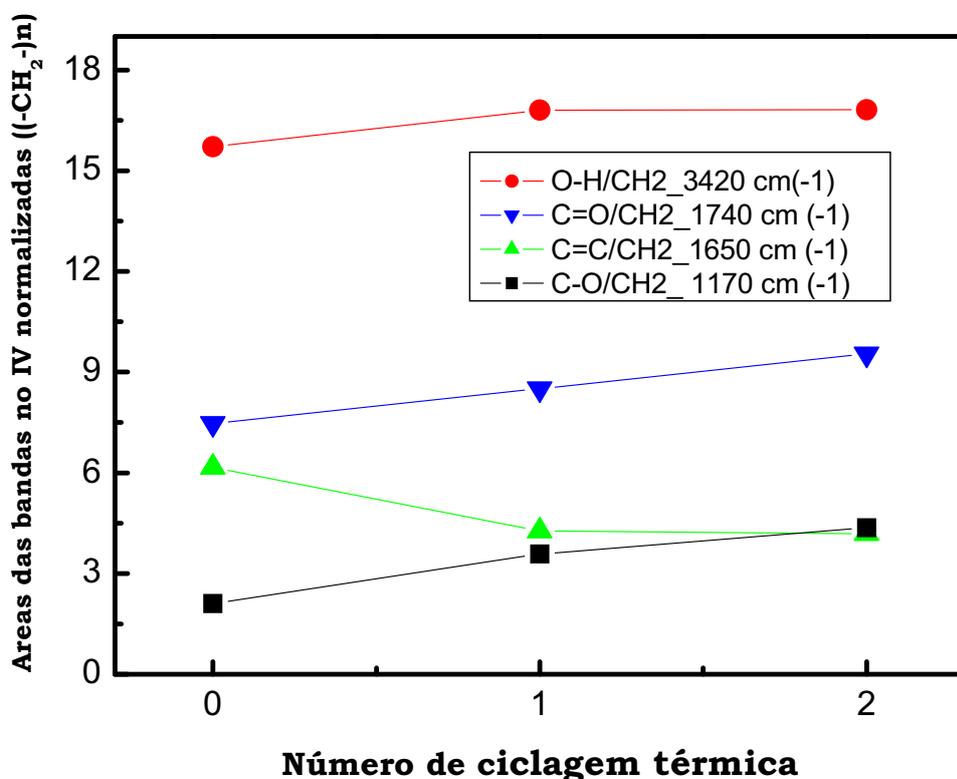


Figura IV.12 - Áreas das bandas de absorção óptica dos espectros de FT-IR, normalizadas em relação à banda do (CH₂)_n, em função da ciclagem térmica

Sabe-se que a intensidade de um dado pico no IV é proporcional à variação do momento de dipolo da molécula causada pela absorção de energia. Um aumento na intensidade de absorção de uma banda indica que houve um aumento na quantidade de radiação absorvida pelo grupamento químico caracterizado pela frequência vibracional do espectro vibracional do IV. Pode-se dizer que se há um aumento no valor da intensidade da banda de absorção numa certa região do espectro é porque houve um aumento no número de dipolos que estão vibrando naquela frequência característica da banda. Se há um aumento do número de

dipolos é porque ocorreu um aumento do número de grupamentos representativos daquela frequência de vibração [6,7].

No caso do poliol (Figura IV.12), nota-se que a cada ciclagem térmica, algumas bandas aumentaram sua área e uma outra diminuiu. A área da banda do grupamento O-H ligado aumentou do primeiro para o segundo ciclo térmico, permanecendo praticamente estável do segundo para o terceiro. As áreas das bandas do C-O e C=O aumentaram continuamente do primeiro até o terceiro ciclo térmico

A banda da ligação dupla C=C teve uma redução no valor de sua área no espectro, implicando dizer que a temperatura pode ter atuado no sentido de quebrar a ligação dupla diminuindo o tamanho da molécula. Cada radical assim formado pode originar grupamentos carboxílicos, atuando no sentido de oxidação do poliol. Se ocorrer a redução do tamanho molecular, a difusão do calor aumenta devido a um aumento da mobilidade de moléculas menores, o que poderia explicar o aumento da difusividade térmica em torno de 43°C

Um aumento na área da banda do O-H ligado, que tem uma deformação de estiramento no comprimento de onda em 3400 cm^{-1} , conforme visualizado na figura IV.11, pode significar que no decorrer do experimento houve um aumento na quantidade de hidroxila ligada, contribuindo para o aumento da oxidação do poliol.

Os ésteres apresentam uma banda característica da ligação carbonila C=O em torno de 1750-1735 cm^{-1} [8], que é visível no espectro da figura IV.11. Também ocorreu um aumento na área da banda, significando que houve um crescimento no número de ligações químicas representativas daquela banda. Nota-se também que a área da banda continuou aumentando a cada ciclagem térmica, demonstrando assim que o material continuou seu processo de oxidação.

Também houve um crescimento na área da banda do C-H (deformação de estiramento sp^3), implicando em um aumento deste tipo de

ligação, talvez devido à quebra de uma das ligações duplas do triglicerídeo do ácido ricinoleico.

Com relação a uma das hipóteses a respeito do que poderia estar acontecendo com as moléculas do polioliol e, em especial, com as moléculas do triglicerídeo do ácido ricinoleico (*cis*-12-hidróxi-9-octadecenóico), de que uma possibilidade seria a mudança de isomeria estrutural *cis* para *trans*, pode-se dizer que se tal fenômeno ocorreu, ele não teve efeito visível nos dados experimentais expostos anteriormente. Se estivesse ocorrendo mudança de isomeria *cis* para *trans*, era de se esperar um aumento na densidade do polioliol porque a isomeria *trans* permite uma melhor acomodação espacial das moléculas, mas tal fato não foi visualizado, conforme pode ser visto através do gráfico da figura IV.9.

Um outro fato é que a mudança na isomeria não alteraria o tamanho das cadeias, mas um melhor rearranjo espacial, o que poderia provocar sensíveis mudanças na difusividade térmica, devido à nova situação de rearranjo, entrecruzamento ou ligação de uma molécula a outra. Conforme comentário anterior, a variação da difusividade térmica nos líquidos está associada ao tamanho das moléculas, sendo que moléculas menores e íons transmitem melhor o calor devido aos inúmeros choques elásticos em consequência de sua mobilidade maior. O que foi constatado em torno de 43°C, conforme figura IV.08, é que a difusividade aumentou consideravelmente, o que não inviabiliza a hipótese de mudança de isomeria, mas como a variação é considerável, é de se supor que esteja ocorrendo outro (ou outros fenômenos) que provocam tal mudança.

Sabe-se que os polímeros sofrem degradação térmica por despolimerização ou por degradação aleatória, sendo que esta última ocorre com mais frequência, causando rupturas de ligações em pontos aleatórios da cadeia, resultando numa mistura de fragmentos, resultando em outras moléculas menores. O polioliol em questão é um polímero no estado líquido, com todas as possibilidades de se degradar termicamente conforme o exposto, inclusive porque a degradação térmica, no caso de

polímeros, é geralmente descrita como uma reação de primeira ordem, isto é, obedece a uma cinética representada por uma equação linear.

Tudo leva a crer que houve quebra de cadeia molecular nas ligações duplas das moléculas do polioliol, tanto quebrando uma das ligações, provocando oxidações e modificação espacial das moléculas, quanto quebrando as duas ligações covalentes, provocando a redução no tamanho molecular, bem como novas oxidações, fatos estes constatados devido ao aumento das bandas do O-H ligado e da redução nas bandas do C=C.

O polioliol, por ser um meio ácido, disponibiliza muitos hidrogênios iônicos, que podem reagir com os radicais das moléculas quebradas, o que levaria a um aumento das ligações C-H, como já foi constatado no gráfico da figura IV.11. Também, devido à disponibilidade de íons OH⁻ (funcionalidade em torno de 3), as ligações rompidas nas moléculas do polioliol reagem com os íons OH, aumentando as oxidações, fato constatado pelo aumento das bandas do O-H ligado. Com moléculas menores e ligações moleculares novas em substituição às ligações duplas (caracterizado pelo índice de iodo grande) pode-se explicar a ocorrência do pico encontrado em torno de 43°C, pois naquela região uma nova configuração molecular passou a existir e de forma irreversível, visto que qualquer reação só ocorre porque o sistema como um todo se desloca para uma energia menor, em consequência da reação.

Pode-se inferir que o pico na difusividade térmica D(T), em torno de 43 °C, é uma consequência da liberação rápida de calor devido à quebra(s) molecular(es) que ocorre(m) em um intervalo de temperatura muito pequeno. Talvez, tal fato esteja ocorrendo por se tratar de um composto que possui uma concentração de, aproximadamente, 90% do ácido ricinoleico, no conjunto molecular do polioliol e que o pico estreito citado pode estar associado à quebra de ligação da molécula do ácido.

Finalmente, os resultados obtidos para o polioliol, mostraram ser um excelente exemplo, de como a combinação de várias técnicas pode

proporcionar uma visualização melhor de um determinado fenômeno, ajudando na sua compreensão e interpretação.

IV.2 Poliuretano

Como já foi descrito no capítulo III, o termo poliuretano se aplica à classe de polímeros que contém ligação uretana, mesmo que existam outras ligações presentes. Diferente de outros polímeros, que são polímeros de unidades monoméricas, os poliuretanos não contêm unidades uretanas repetidas de modo regular e não têm uma forma empírica que seja representativa de um todo. Uma resina poliuretana comum pode conter, além dos grupos uretanas, grupos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupos éster, éter, uréia, amina, etc [1,2,3],

As principais matérias-primas utilizadas na fabricação dos poliuretanos são os di ou poli-isocianatos (TDI, MDI, HDI) e os polímeros polihidroxilados de baixo peso molecular (polióis). Os polióis são substâncias polihidroxiladas, funcionalmente ativas, com hidroxilas n-terminais, cuja estrutura integram as resinas poliuretanas, constituindo sua parte flexível [1,2,9].

Os pré-polímeros são substâncias preparadas através da reação de poliisocianatos orgânicos com um percentual pequeno de polioliol, com uma prévia polimerização, que produz um aumento da massa molecular do composto, mas que continua apresentando ainda um teor estequiométrico pré-determinado de radicais -NCO livres para reagirem. Quando integram as resinas poliuretanas, constituem sua parte rígida (uretana). Assim, uma resina poliuretana apresenta duas estruturas básicas distintas que são: segmentos poliéster (ou poliéter) longos e moderadamente flexíveis e segmentos curtos e relativamente rígidos compreendendo os grupos uretana e aromáticos. A razão entre eles pode ser variada significativamente, alterando-lhes suas propriedades, o que proporciona inúmeras aplicações [1,2].

Como o pré-polímero continua apresentando grupos -NCO livres para eventuais ligações (índice de NCO=18%), faz-se nova reação com a triglicéride do ácido ricinoleico, resultando na resina sintética (PU) desejada. Fixando a

quantidade de pré-polímero e variando a quantidade de polioliol, após a completa polimerização, foram preparados filmes de pré-polímero/polioliol, que serão objetos de análises para a obtenção de parâmetros termo-ópticos, através do uso de técnicas fototérmicas, calorimétricas, etc.

Os filmes de poliuretano foram produzidos pelo Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira- UNESP, usando pré-polímero e polioliol, rotulados de F-329 e P21L, respectivamente. O pré-polímero (F-329) foi obtido a partir da solução de 4,4' difenilmetano diisocianato-MDI ($C_{15}H_{10}O_2N_2$) com o polioliol trifuncional derivado do óleo de mamona (P21L), ambos fornecidos pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos -USP. Os filmes foram enviados para o Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos do Departamento de Física/UEM, para análise e caracterização de parâmetros termo-ópticos.

Os filmes foram desenvolvidos fixando-se uma quantidade em gramas de pré-polímero para todas as amostras e variando a quantidade em gramas de polioliol, composições estas rotuladas de pré/polioliol 10/03; 10/05; 10/07; 10/09; 10/10; 10/11; 10/12 [2]. A espessura dos filmes variava de 40 até 120 μm e sua cor passava de translúcido leitoso (menor concentração de polioliol) a transparente (maior concentração de polioliol).

No experimento de lente térmica, a potência inicial utilizada na temperatura ambiente, variava de 30 a 150 mW, dependendo da composição, e decrescia até em torno de 10 mW, quando a temperatura atingia 200°C. A taxa de aquecimento variava de 0,5°C/min. até 2°C/min. Para as concentrações em massa maiores do que 10/10, o alinhamento dos lasers tornava-se um tanto difícil e freqüentemente desalinava com o aumento da temperatura, dando a impressão que havia fluidez no interior do filme, talvez devido a uma concentração maior do óleo polioliol, que é o responsável pela flexibilidade do filme. Quase todos os filmes utilizados foram produzidos ao longo do ano de 2001.

A figura IV.13 mostra os transientes para as temperaturas de 30,6°C, 59,9°C e 150 °C, para o filme na concentração em massa pré-polímero/polioliol

10/07. Transiente decrescente no tempo significa que a lente térmica é divergente, assim, $[ds/dT](T) < 0$. A potência utilizada foi de 70mW e a espessura da amostra de 80 μm , sendo a taxa de aquecimento de 0,8°C/min. As curvas contínuas correspondem aos ajustes dos dados experimentais realizados através da equação de $I_p(t)$ (2.22), considerando θ e t_c como parâmetros ajustáveis. Para a temperatura de 150°C, o parâmetro θ e o tempo característico para formação da lente térmica t_c , possuem valores maiores do que para as temperaturas de 30,6°C e 59,9°C. Como o valor do tempo de formação da LT aumenta na ordem crescente das temperaturas, implica dizer que os estados estacionários foram atingidos mais rapidamente para as temperaturas mais baixas do que para as temperaturas mais altas. Calculando, tem-se que a difusividade térmica para a temperatura $T = 30,6^\circ\text{C}$ é 33% maior do que para $T = 59,9^\circ\text{C}$, sendo que esta supera em 40% aquela para $T = 150^\circ\text{C}$.

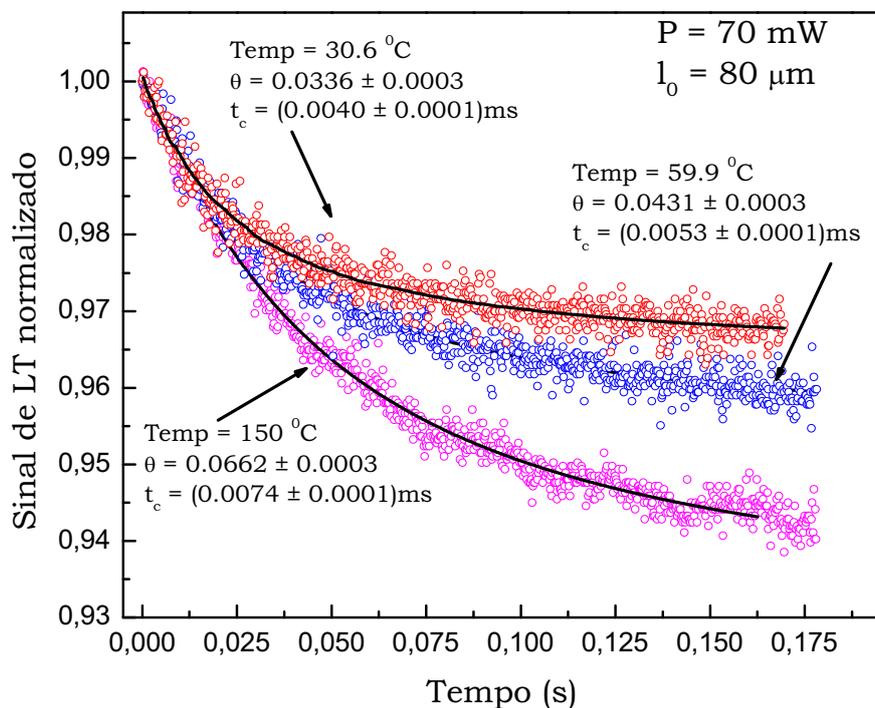


Figura IV.13 - Transientes de LT para o filme PU na concentração 10/07

A figura IV.14 a seguir, representa a razão $[\theta/P_e](T)$ e a difusividade térmica para o filme PU 10/07. O detalhe representa a ampliação da curva, no intervalo de temperatura entre o início das medidas até 150°C, cuja finalidade é mostrar melhor as transições na região de temperaturas mais baixas. Observa-se picos nas curvas que podem ser associados a transições, uma nas proximidades de 48°C e outra bem larga, em torno de 110°C. Dois outros picos, com intensidades menores, também são observados em torno 30°C e 70°C.

Plepis [1], fazendo uso da técnica DSC, nas várias poliuretanas estudadas, determinou temperaturas de transição vítreas, desde temperaturas próximas do ambiente até temperaturas próximas de 60°C, portanto, em um intervalo de aproximadamente 30°C. Tal variação de temperatura depende da preparação dos pré-polímeros, se com TDI ou MDI na sua formulação.

Acima de 140°C, a amostra inicia o processo de envelhecimento que pode ser visualizado pela mudança de cor e diminuição de sua plasticidade, tornando-se amarelada e quebradiça. Isto está refletido no aumento de mais de 20 vezes no valor de $[\theta/P_e](T)$, que deve ocorrer devido ao comportamento do produto $[[A_e].[ds/dT]](T)$ da amostra. Tal fato ocorre, muito provavelmente, devido à volatilização de umidade e de eventual presença de solvente residual (isocianato). Pode-se inferir que até as proximidades de 140°C, os efeitos físicos são predominantemente térmicos. Isto porque mesmo as variações nos valores de $[\theta/P_e](T)$ em torno de 30, 48 e 70°C parecem ser governadas pelo comportamento da condutividade térmica. Este fato será verificado posteriormente. É provável que a transição existente para baixa temperatura pode estar associada ao polioliol, que constitui o seguimento flexível do polímero, e que apresentou uma transição em torno de 43°C, conforme visto na primeira parte desta análise. Este ponto também será abordado posteriormente.

No intervalo que vai até 140°C, observam-se transições largas, associadas a transições de 2ª ordem, possuindo forte contribuição das propriedades térmicas. Em torno de 180°C há um pico para baixo na curva $[\theta/P_e](T)$, que muito provavelmente, pode ser identificado como sendo o início do processo de degradação térmica do polímero.

A degradação térmica é geralmente descrita como reação de primeira ordem, se os produtos da decomposição são voláteis (umidade, solvente residual, etc), sendo que a degradação inicial obedece cinética linear. Vale destacar que a degradação de polímeros de condensação se deve, principalmente, à ruptura de cadeia, o que só ocorre quando a energia térmica for suficiente para romper as ligações primárias [1].

Segundo Plepis [1], a degradação térmica das poliuretanas ocorre em três estágios, iniciando-se em torno de 170 °C, com perda de massa que varia de 3 a 30%, dependendo do isocianato utilizado como pré-polímero (MDI ou TDI), sendo que o segmento rígido (uretana) decompõe-se primeiro, quando comparado ao segmento flexível (poliéster, poliéter, etc).

A difusividade térmica diminui com a temperatura, de tal forma que para temperaturas baixas, em torno de 20°C, apresenta valores aproximadamente duas vezes maiores em relação aos obtidos para altas temperaturas (em torno de 200°C). O pico em torno de 30°C, provavelmente, pode estar associado ao início da evaporação da água decorrente da umidade. Essa água (adsorção física) será evaporada com o aumento da temperatura, juntamente com resíduos de solvente, impurezas e da água ligada (adsorção química), contribuindo para que os filmes se tornem amarelados e quebradiços, especialmente quando são submetidos à temperaturas maiores do que 100 °C.

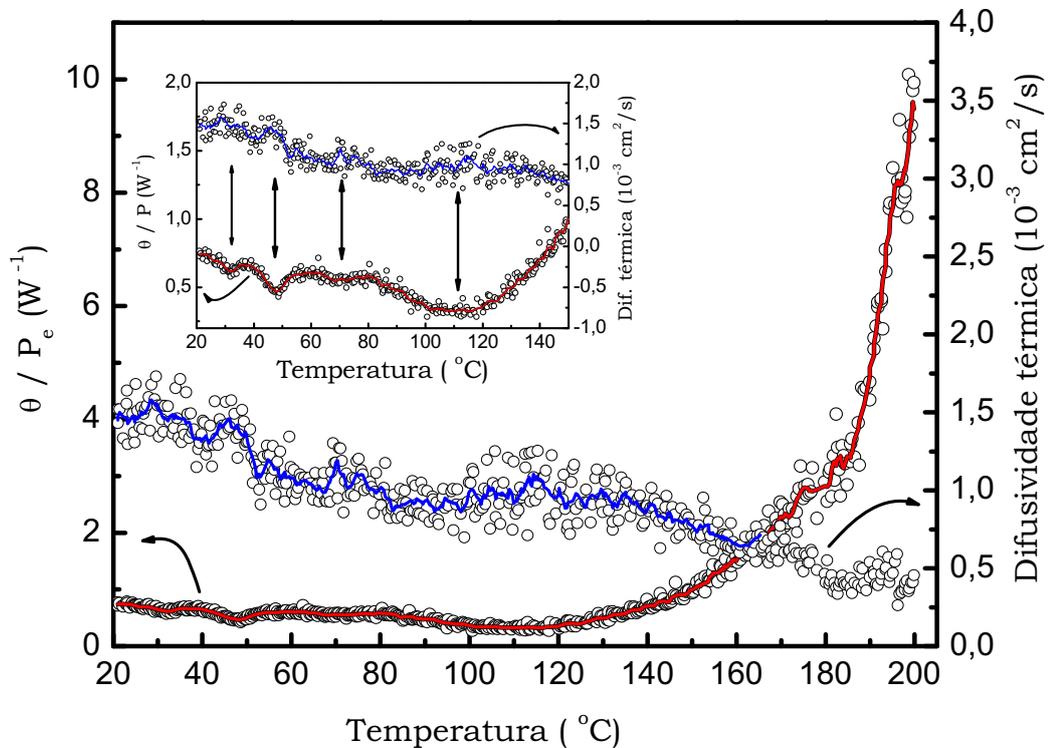


Figura IV.14 - Razão $[\theta/P_e](T)$ e $D(T)$ para o filme PU 10/07. O detalhe mostra a ampliação da região entre 20 e 150°C.

Outro fato importante que deve ser salientado é que, para este polímero, a difusividade térmica cresce nas regiões de transição vítrea e a razão $[\theta/P_e](T)$ decresce. É de se supor que em tais regiões, as partes amorfas do polímero, que até então tinham pouca mobilidade devido ao alto grau de ramificação e entrecruzamento de suas cadeias, ao receber calor, pequenas frações começam a rotacionar ou mesmo aumentar a vibração ao longo da cadeia, permitindo uma maior fluência do calor no volume polimérico com um todo, aumentando assim a difusão do calor. Normalmente as partes amorfas se comportam como envoltórias de áreas mais cristalizadas não permitindo uma fluência maior do calor. Ao se atingir a região de transição, as envoltórias vão se desentrelaçando

aos poucos, permitindo um aumento na difusão do calor através do volume polimérico [1].

É importante observar que a difusividade térmica contempla somente efeitos térmicos, mas na razão $[\theta/P_e](T)$ há uma junção de efeitos térmicos e ópticos. Nas duas curvas há uma concordância na região onde ocorrem os picos, sendo que a curva da difusividade térmica mostra picos salientes para cima, enquanto que a curva da razão $[\theta/P_e](T)$ apresenta picos correspondentes para baixo. Como há uma concorrência entre efeitos térmicos e ópticos na curva da razão $[\theta/P_e](T)$, nota-se que no detalhe da figura IV.15 a seguir, na qual foi multiplicado os valores da difusividade térmica por $[\theta/P_e](T)$, só se observam as transições em torno de 50 e 110°C, uma vez que aquelas em torno de 30 e 80°C foram muito atenuadas depois de efetuado o processo de multiplicação. O fato de que na curva ainda se observam picos para baixo, é uma evidência de que os efeitos térmicos, apesar de serem preponderantes para baixas temperaturas (até 140°C), não anulam as variações dos efeitos ópticos, não podendo estes ser desprezados. O pico em 180°C torna-se mais proeminente devido ao fato de que, naquela região, o pico da difusividade térmica também é para baixo, somando-se aos efeitos ópticos.

As composições com proporções de poliols inferiores a 10/10, mesmo depois de curadas (polimerizadas), ainda continuam a apresentar bandas características de isocianato ($-NCO$) [2], e que o desaparecimento de tais bandas só foram detectadas nas concentrações iguais ou acima da proporção 10/10. O polímero apresenta-se curado quando o radical $-NCO$ ($IV - 2270 \text{ cm}^{-1}$) não mais reage. Para composições acima de 10/10, existe a presença do íon OH^- . Da forma como foi realizado o processo de polimerização dos filmes, sempre ocorre a absorção de água [2]. Para baixas concentrações de poliols, a presença de isocianato em excesso, resulta em filmes menos flexíveis e mais opacos, o que facilita as medidas de LT, provavelmente devido a uma melhor homogeneização da amostra.

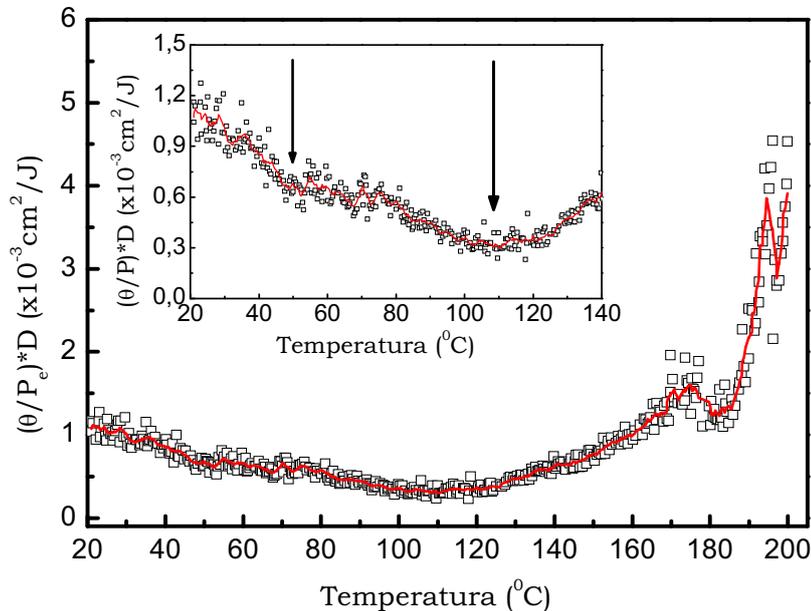


Figura IV.15 - Produto da razão $[(\theta/P_e).D](T)$ para o filme PU 10/07.

O produto $[(\theta/P_e).D](T)$, relativo à figura acima, é proporcional ao produto $[(\rho.C_p)^{-1}.(ds/dT)](T)$. Mas, por sua vez, o coeficiente térmico do comprimento do caminho óptico $[ds/dT](T)$ depende de dois parâmetros relacionados com a polarização induzida e a expansão volumétrica.

No Apêndice A, é feita a derivação completa das equações que descreve o parâmetro $[ds/dT](T)$ em sólidos (equação 5.39). De acordo com a equação 5.39, nota-se que para materiais que tenham $[ds/dT](T)$ negativo, como é o caso dos polímeros em estudo, os mesmos devem possuir coeficientes de expansão térmicos maiores do que os coeficientes térmicos da polarizabilidade eletrônica induzida. Portanto, o aumento significativo nos valores do produto relativo à figura IV.15, na região acima de 140°C, deve ser governado pelo aumento do coeficiente térmico de expansão volumétrica do polímero

Nas medidas de transmitância óptica, verificou-se que a mesma se mantinha constante até aproximadamente 160°C, variando para temperaturas

acima deste valor, que pode ser identificado pela mudança de cor nos filmes. Portanto, acima de 160°C, existe também a contribuição da variação de $A_e(T)$ nos valores do produto mencionado

A figura IV.16 a seguir, mostra as curvas da difusividade térmica e do calor específico, num amplo intervalo de temperaturas, sendo que a curva da difusividade está sendo repetida para efeito de comparação. É possível a visualização de duas regiões onde ocorrem mudanças nos valores do $C_p(T)$, que podem ser associadas às transições de fase. A primeira região está compreendida entre 40 a 56°C, com valor médio em torno de 48°C, e a segunda região, entre 100 a 120 °C, com valor médio em torno de 110°C. As possíveis transições em torno de 30°C e 70°C, observadas em $D(T)$ e em $(\theta/P_e)(T)$, não são visualizadas na curva do calor específico, talvez porque sejam picos pouco pronunciados, somente detectados pela técnica de lente térmica.

Nota-se que há uma concordância significativa entre as duas curvas nas regiões especificadas e também com a da figura IV.14. Como era de se esperar, em todo o intervalo, enquanto a difusividade térmica diminui, o calor específico aumenta, sendo que a diminuição na difusividade com o aumento da temperatura é uma característica de materiais amorfos. No entanto, na transição, os dados revelam que a difusividade térmica apresenta uma tendência de aumento, logo seguida de uma redução em seus valores.

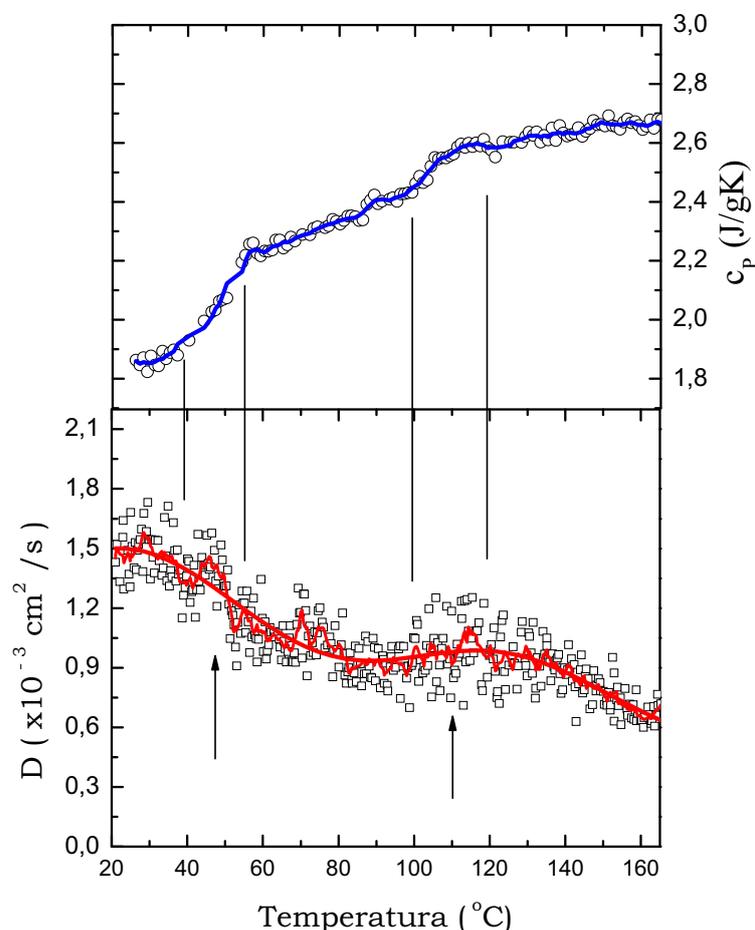


Figura IV.16 - $D(T)$ e $C_p(T)$ para a amostra 10/07 no intervalo entre 20 e 165°C.

Ao se observar as figuras IV.14 e IV.16, nota-se claramente que o primeiro pico, correspondente à primeira temperatura de transição se situa nas proximidades de 48°C, portanto, aproximadamente 10°C menor do que os valores encontrados por Andrade [2]. A taxa de aquecimento para a espectroscopia de lente térmica foi de 0,8 °C/min e para o calor específico foi de $\sim(1/15)^\circ\text{C}/\text{min}$. As taxas aplicadas nos experimentos de Andrade [2] são muito maiores, inclusive com a aplicação de campos elétricos e técnicas de polarização e despolarização, motivos estes que, muito provavelmente, levaram a valores diferentes no primeiro pico de transição vítrea.

Segundo Andrade (2), para a amostra PU 10/07, somente uma região de transição foi constatada, ficando compreendida entre 58 a 62°C. Para a técnica DSC, a T_g encontrada posicionou-se em 58°C (taxa de aquecimento igual a 10°C/min.). Para a técnica TSDC, a T_g encontrada localizou-se em 62°C (taxa de aquecimento ou de resfriamento não especificada), e para a técnica DMTA, a temperatura de transição vítrea situou-se em 57,8°C (taxa de aquecimento de 5°C/min.).

Um outro ponto que se deve chamar a atenção, é que nas duas técnicas (ELT e C_p), uma outra região de transição foi encontrada, com temperatura de transição em torno de 110°C, mas que nas técnicas utilizadas por Andrade [2], tal região não foi encontrada, apesar de que em seus experimentos, a temperatura final atingiu 150°C (DSC e DTMA). Isto vem demonstrar que as técnicas de ELT e de calorimetria de relaxação térmica, utilizadas no presente trabalho, se mostraram mais vantajosas.

Como será comentado mais adiante, ao se aumentar a concentração de polioliol, outras temperaturas de transição, cada vez menores, podem ser identificadas devido a influência do aumento da quantidade de material flexível nas amostras, que resulta em um aumento na flexibilidade do material, com a conseqüente diminuição no número de entrecruzamentos das cadeias moleculares por volume polimérico. Por outro lado, o aumento nas temperaturas de transição vítrea para diferentes filmes é explicável ao se considerar que tanto os grupos aromáticos do MDI (pré-polímero), assim como as ligações uretanas, são estruturas rígidas que diminuem a flexibilidade da cadeia e as rotações que podem ocorrer nas ligações de valência primária, requerendo maior energia de ativação para causar desordem ou movimentação molecular [1,2]. O segundo pico de transição, verificado em todos os filmes pesquisados, provavelmente pode estar associado à presença do isocianato, cujos anéis benzênicos dificultam a rotação de segmentos de cadeia em baixas temperaturas.

Para melhor explorar os resultados sobre este ponto de vista, a figura IV.17 a seguir, mostra as razões de $[\theta/P_e](T)$ e $[K/\rho](T)$ para a amostra PU

10/07, sendo que a última é o produto da difusividade térmica pelo calor específico. Pode ser visualizada a coincidência das regiões correspondentes onde ocorrem as transições vítreas, sendo que as regiões concordam com as das figuras IV.14 e IV.16 anteriores. É importante salientar que na curva $[K/\rho](T)$ não são visíveis as duas possíveis transições em torno de 30 e 70°C.

Observa-se que ao atingir a região de transição, o polímero passa a conduzir melhor o calor, ou seja, há uma maior fluidez da corrente térmica por unidade de área para um dado gradiente de temperatura. Ao ultrapassar o valor médio da região de transição, inicia-se uma redução na condução do calor que acarreta uma diminuição da condutividade térmica. O pico na curva deve-se principalmente ao aumento na velocidade de escoamento do calor através do volume polimérico, portanto, é a difusividade térmica que governa a transição. Passada a região de transição, o polímero se encontra em outra configuração molecular, onde novos arranjos na estrutura da cadeia tornam-se possíveis.

Como já citado anteriormente, a difusividade térmica governa a transição e, para sistemas amorfos, ela é decrescente, com o aumento da temperatura. Nota-se na figura IV.17, que o produto $[D.C_p](T)$, além de seus picos característicos das transições, ele apresenta-se decrescente, o que demonstra ser a difusividade térmica o fator preponderante no comportamento da condutividade térmica do material em estudo.

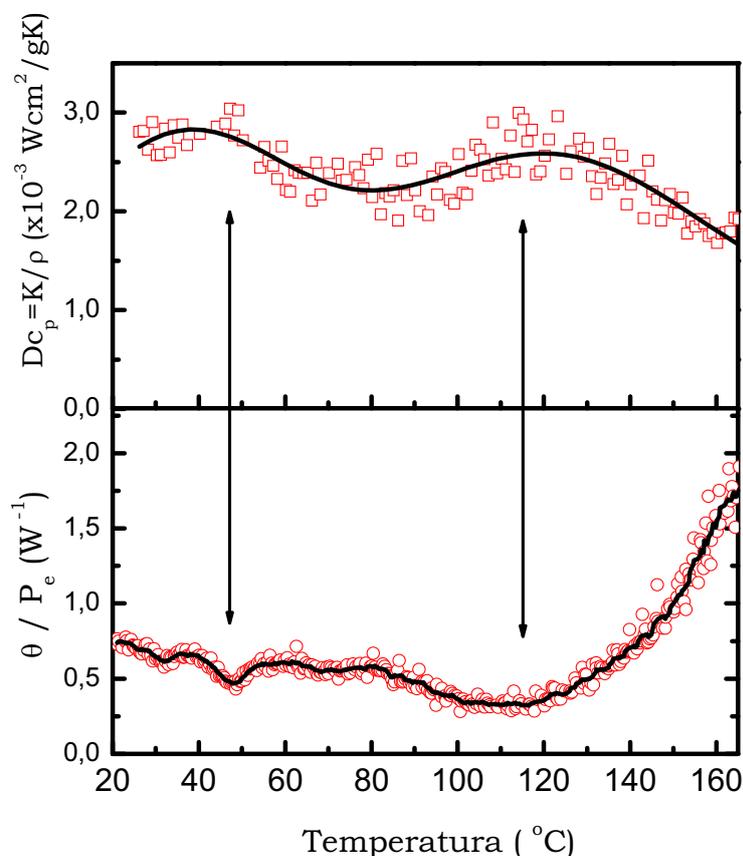


Figura IV.17 - Razões $[\theta/P_e](T)$ e $[K/\rho=D \cdot C_p](T)$, para o filme PU 10/07

Terminada a descrição geral para o filme PU 10/07, as análises seguintes se referem aos outros filmes, iniciando-se pelo filme PU 10/05. A concentração em massa do óleo polioliol é menor do que a do filme anterior, mantendo-se a concentração do isocianato constante. O filme PU 10/05, com espessura aproximada de 120 μm , foi aquecido e medido com a LT, com uma taxa de aquecimento de 0,8 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, submetido a uma potência inicial de 70 mW ($T_0 \approx 20^{\circ}\text{C}$) e finalizando em torno de 200 $^{\circ}\text{C}$, com potência de 2mW. É um filme com menor grau de transparência do que o filme PU 10/07, devido a uma menor concentração de polioliol, que também o torna menos flexível. A figura IV.18 a seguir, mostra a razão $[\theta/P_e](T)$ e a difusividade térmica $D(T)$.

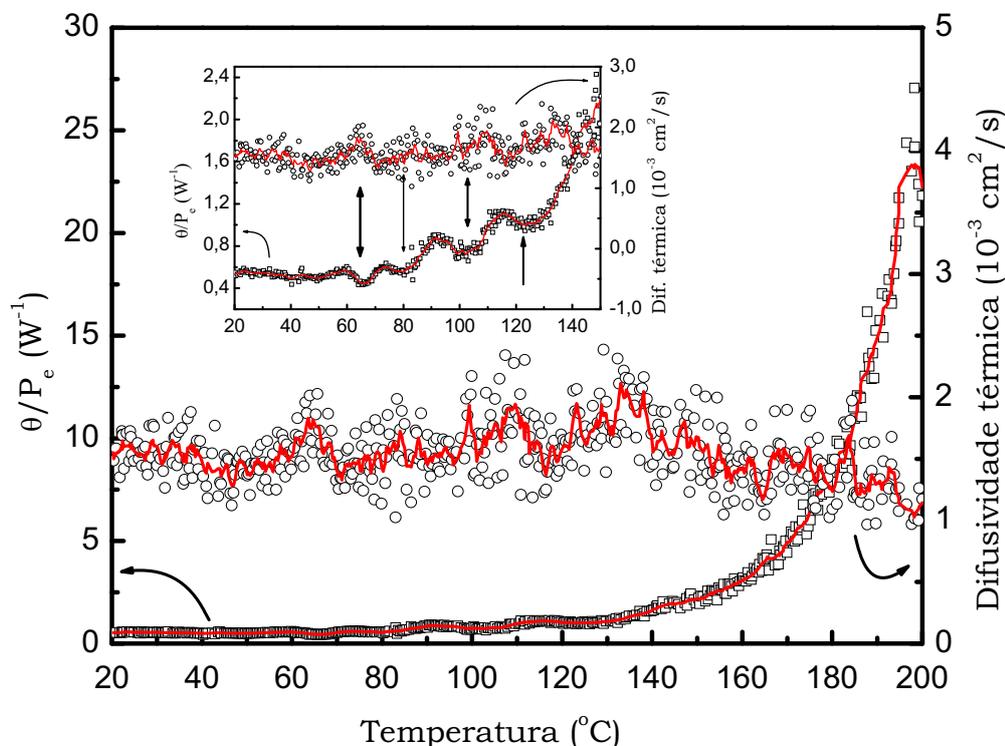


Figura IV.18 - Razão $[\theta/P_e](T)$ e $D(T)$ para o filme PU 10/05

Na figura IV.18, pode-se visualizar quatro picos de transição, sendo que o primeiro se localiza no intervalo entre 60 a 70°C, com valor médio em torno de 65°C, outro entre 75 a 90°C, com valor médio em torno de 80°C, um terceiro compreendido entre 82 a 115°C, com valor médio em torno de 107°C e um último entre 118 a 135°C, com valor médio em torno de 125°C. Nas regiões correspondentes, há uma boa concordância com os valores encontrados para o calor específico, visualizado na figura IV-20 adiante.

A identificação do pico em torno de 66°C, para a técnica de DSC e, em torno de 73°C, para a técnica de TSDC, encontrados por Andrade [2], concorda com o valor encontrado pela técnica de ELT, cujo valor médio se situa em torno de 65°C. Segundo Andrade, em materiais poliméricos, o processo de relaxação dipolar está diretamente relacionado com a temperatura de transição vítrea do

material, que é o primeiro pico, portanto, sendo ele uma transição vítrea. Apesar de Andrade [2] não se referir a um segundo pico de transição e nem comentar se o segundo pico também é uma transição vítrea, a técnica DSC para o filme 10/05, mostrou que o pico existe, conforme pode ser visto na ampliação da curva de DSC, constante de sua dissertação de mestrado, página.34, figura 15, e inserida neste trabalho para visualização, conforme figura IV.19.

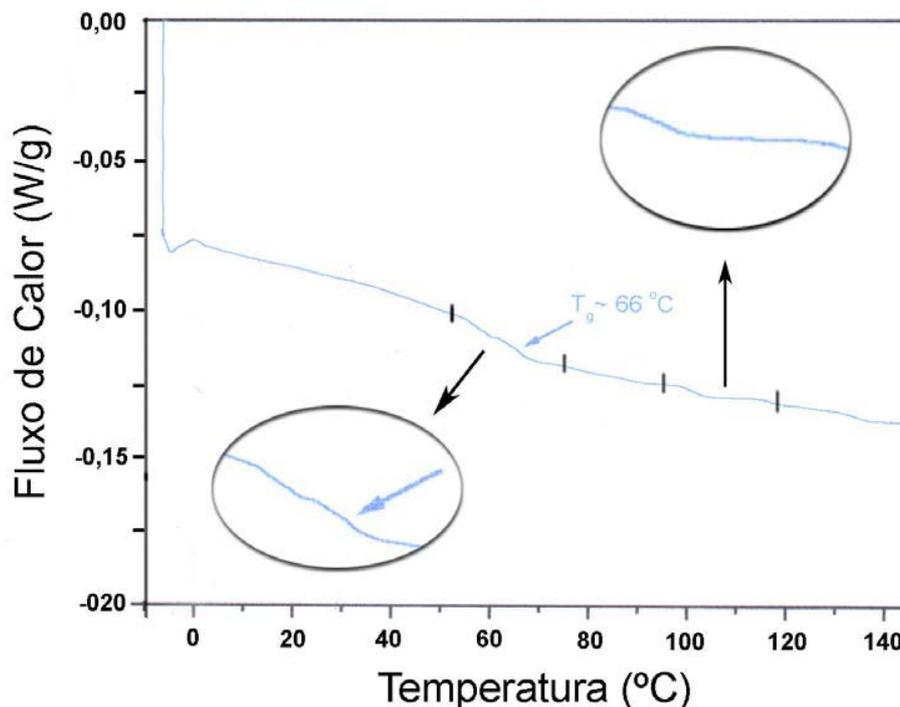


Figura IV.19 - Termograma de DSC para o PU 10/05, conforme [fig.15, pg.34] da dissertação de mestrado(2)

Os círculos na figura IV.19, mostram as regiões onde ocorreram as transições. A primeira se situa no intervalo entre 50 a 75°C, com valor médio em torno de 66°C, sendo uma transição vítrea segundo Andrade, e a segunda entre 95 a 120°C, com valor médio em torno de 107°C, regiões que estão em concordância com as obtidas pela técnica de ELT. Andrade [2], relaciona a primeira região à relaxação dipolar (polarização dipolar ou de orientação) como consequência da reorientação dos dipolos em função da temperatura e a

segunda, às cargas espaciais acumuladas ao longo do processo de medida (polarização interfacial ou por cargas espaciais). Só que as técnicas TSDC e DMTA utilizadas por Andrade, não conseguiram identificar os segundos picos para baixas concentrações de polioliol (abaixo de 10/10), conforme consta da tabela 1, de sua dissertação de mestrado, às páginas 33 (2).

A figura IV.20 refere-se à difusividade térmica e calor específico, em função da temperatura, para o filme em questão. As regiões onde ocorreram as transições estão especificadas entre barras. A primeira transição ocorreu entre as temperaturas de 52 a 66°C, com valor médio em torno de 60°C, enquanto que a segunda transição pode ser visualizada entre as temperaturas de 113 a 130°C, com valor médio em torno de 120°C. As regiões especificadas nas figuras IV.18, IV.19 e IV.20, estão em boa concordância nas regiões correspondentes. Os picos em torno de 80 e 107°C não estão contemplados na curva do calor específico, mas que, muito provavelmente podem estar associados a algum(s) complexo(s) intermediário(s) decorrente(s) de polimerização incompleta, ou talvez aos outros óleos graxos que compõem o óleo de mamona em quantidades menores (e que também integram a substância polioliol) mas que não foram possíveis de identificação pela técnica calorimétrica, ou ainda, por impurezas ou solventes residuais.

É provável que a LT, por ser uma técnica sensível, conseguiu obter os outros picos adicionais, não visualizados pela técnica calorimétrica. A LT é uma técnica que caracteriza-se por realizar medidas locais, com a região de ensaio determinada pelos valores dos raios dos lasers na amostra, da ordem de 200 µm para o maior deles, que é o laser de prova, enquanto que o C_p refere-se à amostra como um todo.

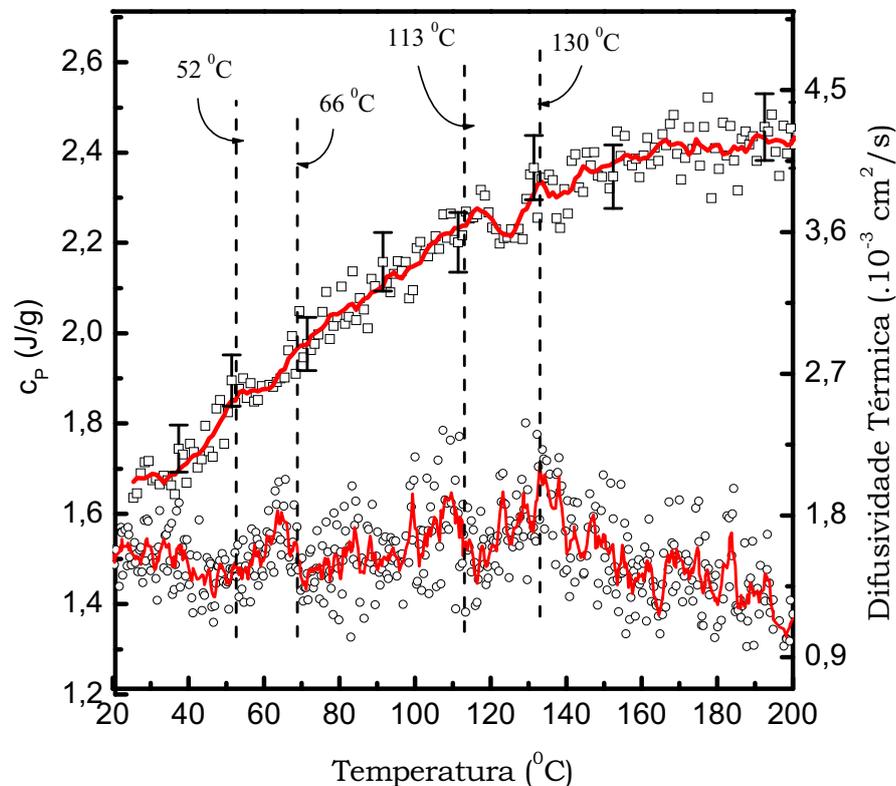


Figura IV.20 - Calor específico e difusividade térmica em função da temperatura para o filme PU 10/05

A margem de erro para o calor específico é de aproximadamente 10%, conforme barra de erro constante da figura IV.20. Para a difusividade, a margem de erro é maior do que 10%, não sendo identificado para não sobrecarregar a figura. Tais margens de erro também se aplicam aos outros filmes. Entre as dificuldades encontradas para a realização das medidas de $C_p(T)$, a espessura dos filmes é um fator limitante. Sendo muito finos, foi necessário adicionar duas ou três lâminas de filme para se obter a massa mínima necessária para se realizar as medidas. Isto pode dificultar o contato térmico entre a amostra e o reservatório. Conforme pode ser visualizado nas

regiões de pico, a difusividade térmica cresce pelas mesmas razões já discutidas no filme PU 10/07.

A figura IV.21 a seguir, mostra o produto $[D \cdot (\theta/P_e)](T)$ em função da temperatura, para o filme PU 10/05. Novamente, em torno de 180°C ocorrem variações na curva que podem estar associadas ao início do processo de degradação térmica do filme. Apesar da difusividade térmica aumentar, a curva continua apresentando picos pouco salientes para baixo, indicando que também existem contribuições dos efeitos ópticos na região de temperaturas abaixo de 140°C. Tais picos são visualizados com mais clareza no detalhe.

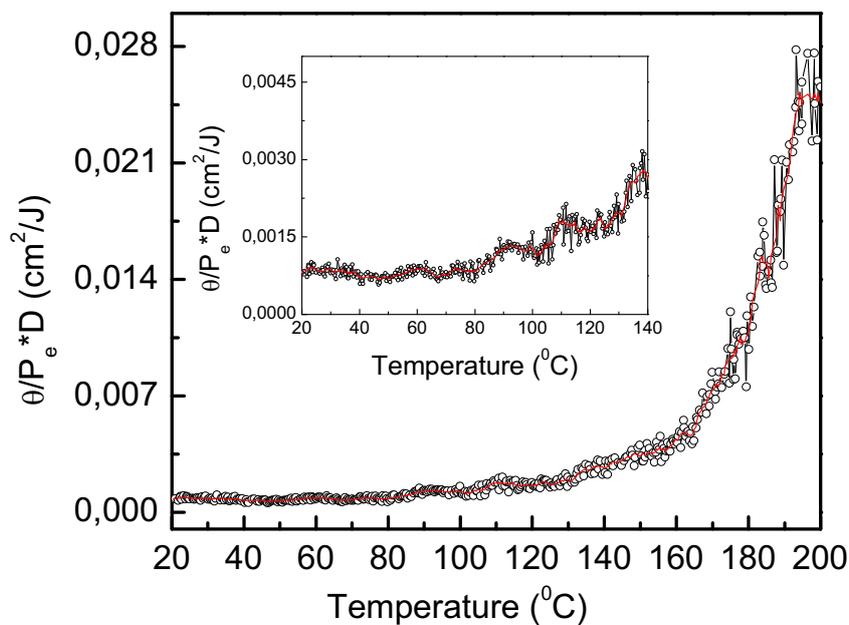


Figura IV.21 - Produto da difusividade térmica pela razão θ/P_e em função da temperatura, para o filme PU 10/05

A figura IV.22 a seguir, mostra a razão $[\theta/P_e](T)$ e a difusividade térmica $D(T)$ para o PU 10/03, com espessura de 63 μm , submetido a uma taxa de aquecimento de 0,8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. e potência inicial de 80 mW. Nas proximidades da temperatura final ($\sim 200^{\circ}\text{C}$), a potência foi reduzida para 5 mW, em função do aumento de mais de 15 vezes na intensidade do sinal.

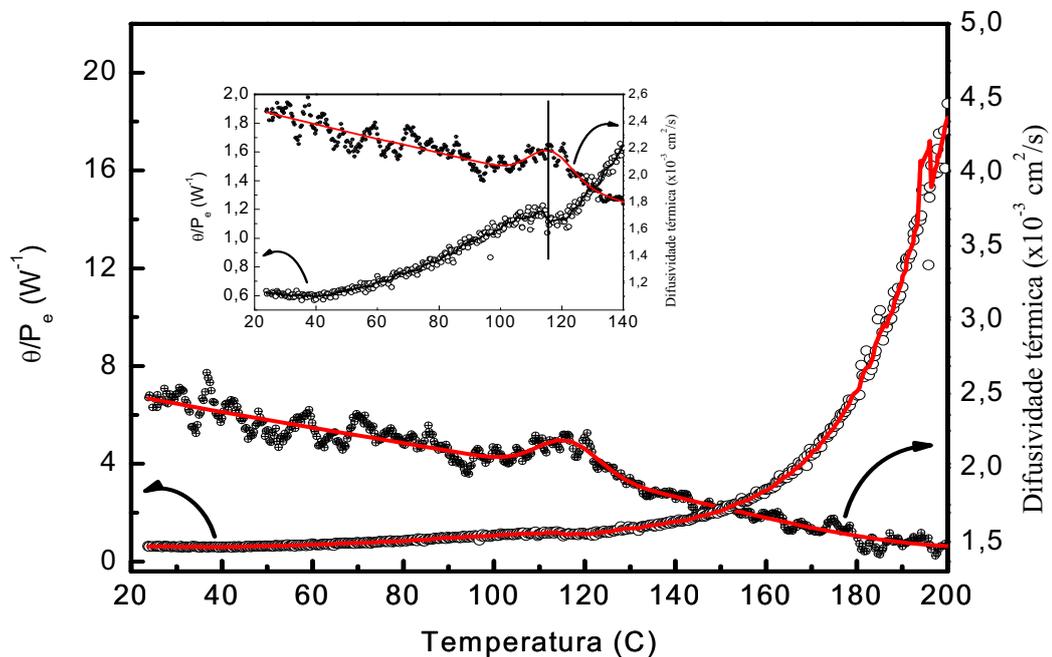


Figura IV.22 - Razão $[\theta/P_e](T)$ e $D(T)$ para o filme PU 10/03

Analisando o detalhe da figura IV.22, é possível perceber, tanto em $D(T)$ como em $[\theta/P_e](T)$, que somente um pico de transição, em torno de 118°C , tornou-se visível, não existindo o pico na região entre 40 a 60°C , como havia nos filmes anteriores. Uma das possíveis razões é que a baixa concentração de polioliol, responsável pelos picos de baixa temperatura, não foi suficiente para causar um pico saliente para baixo. Também, no detalhe, parece que há um pico largo, mas pouco pronunciado, em torno de 40°C , na curva de $[\theta/P_e](T)$, mas como a resolução é muito baixa, não se pode afirmar que seja uma transição. A região de transição está definida entre 100 e 130°C , com valor médio em torno de 118°C .

A difusividade térmica é decrescente com a temperatura, mas na região de transição apresenta um pico para cima. A partir de 190°C , as oscilações na curva $[\theta/P_e](T)$ tornam-se evidentes

A figura IV.23 a seguir, apresenta o produto da difusividade térmica pela razão $[\theta/P_e](T)$, para o filme em questão. Nota-se que a curva apresenta pequenas oscilações até em torno de 130°C, mas praticamente não evidencia saliências pronunciadas para baixo como as outras já analisadas, apesar de ser possível visualizar uma pequena saliência em torno de 120°C no detalhe, concordando com a constatada na figura IV.22. Contudo, para temperaturas acima de 190°C, o pico associado ao início do processo de degradação térmica é visível.

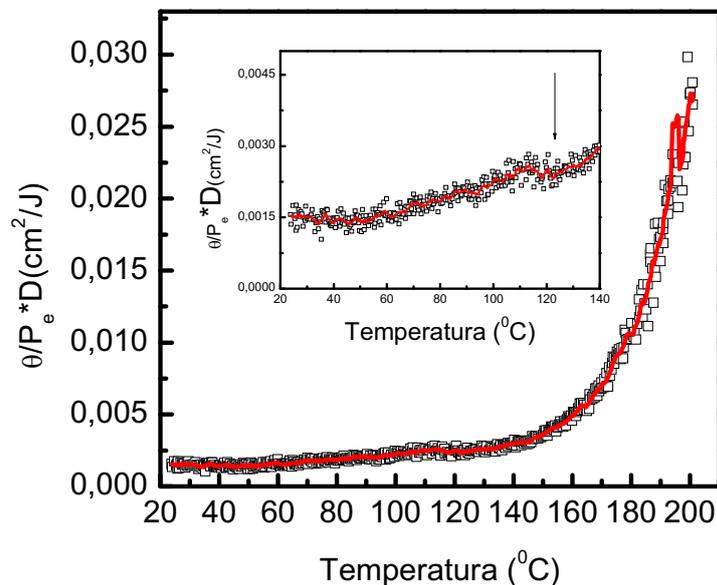


Figura IV.23 - Produto $[[\theta/P_e].D](T)$ para o filme PU 10/03

Andrade [2], nada comenta a respeito do filme PU 10/03, muito provavelmente porque as técnicas utilizadas não tiveram sensibilidade suficiente para detectar a transição em torno de 120°C. A técnica de ELT demonstra claramente que há um pico de transição na temperatura considerada, confirmando assim sua excelente sensibilidade para revelar a ocorrência de mudanças tênues.

Um dado importante é que a transição em baixa temperatura, normalmente associada ao polioli, não se pronunciou. Como o filme possui uma baixa concentração de polioli, não ficou evidente qualquer pico na região em torno de 40°C, como era de se esperar.

O passo seguinte é a análise do filme PU 10/09, como mostra a figura IV.24, cujo lote foi fabricado em 15/02/2002. A espessura do filme é de 70 µm e a potência inicial foi de 150 mW, com taxa de aquecimento 0,6 °C/min.. A figura em questão mostra um pico em torno 33°C, um outro em torno de 55°C, um terceiro em torno de 83°C. Na curva da difusividade térmica, os dois primeiros picos estão bem definidos, enquanto que o terceiro apresenta-se com oscilações nos valores medidos. No detalhe, os picos visíveis apresentam-se mais pronunciados.

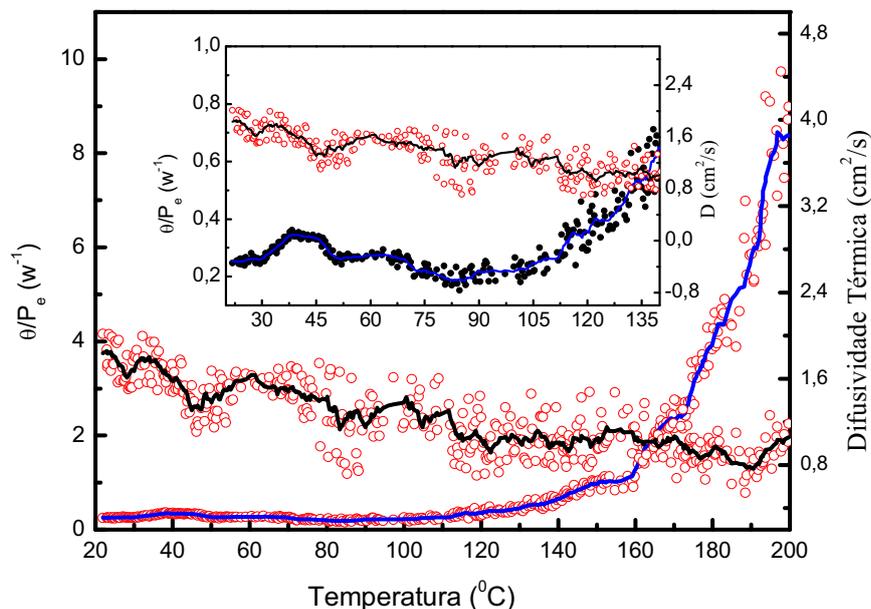


Figura IV.24 - Razão $[\theta/P_e](T)$ e $D(T)$ para o filme PU 10/09.

A figura IV.25 a seguir, mostra o produto $[[\theta/P_e].[D]](T)$, a difusividade térmica e a razão $[\theta/P_e](T)$, para o filme 10/09. Na região ampliada do produto $[(\theta/P_e).(D)(T)]$ nota-se a presença de picos, mas que não se apresentam nas

mesmas regiões, havendo uma pequena defasagem na temperatura. Os picos para o produto estão localizados nas proximidades dos 30°C, 60°C, 85°C, não diferindo muito daqueles visto na figura IV.24. Neste caso, é possível dizer que, mesmo em baixa temperatura, o parâmetro $[ds/dT](T)$ deve estar contribuindo um pouco mais para a ocorrência da transição, além da contribuição da difusividade térmica.

Como era de se esperar, a difusividade térmica diminui com a temperatura e, acima de 180°C, a curva apresenta-se oscilante, conforme visualizado na figura IV.24.

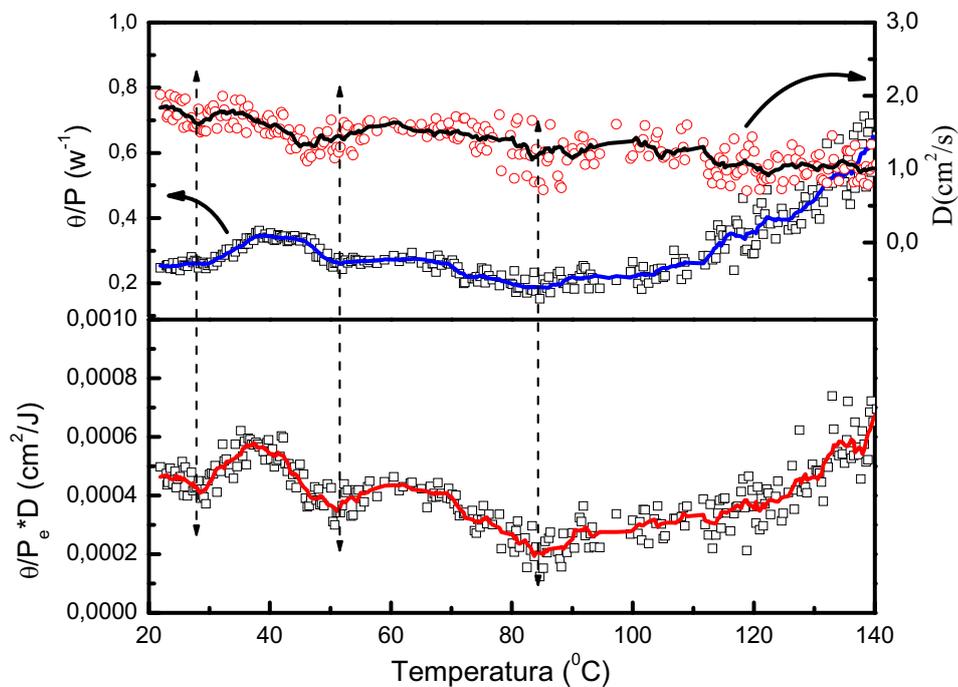


Figura IV.25 - Razão $[\theta/P_e](T)$, $D(T)$ e o produto $[\theta/P_e * D](T)$, para o filme PU 10/09

A figura IV.26 se refere ao filme PU 10/10, onde as concentrações do pré-polímero e do poliál são as mesmas, ou seja, 1:1. A espessura do filme é de 50 μm e a potência inicial aplicada foi de 100 mW, com taxa de aquecimento de

1,2°C/min. A transparência dos filmes aumenta com o aumento da concentração do poliols (1,2). O filme 10/10 é bem transparente.

A figura em questão, apesar da difusividade térmica não apresentar boa resolução, é possível a identificação de três picos para baixo na curva da razão $[\theta/P_e](T)$, localizados em torno de 62, 85 e 100°C. Acima de 180°C, novamente aparece a saliência para baixo. Segundo Andrade [2], a composição 10/10 apresenta todo o isocianato absorvido, boa flexibilidade e transparência, sendo uma composição adequada para a confecção de utensílios domésticos, compósitos, blendas etc. Filmes que apresentam composições diferentes possuem em excesso -NCO (abaixo de 10/10) ou excesso de OH⁻ (acima de 10/10).

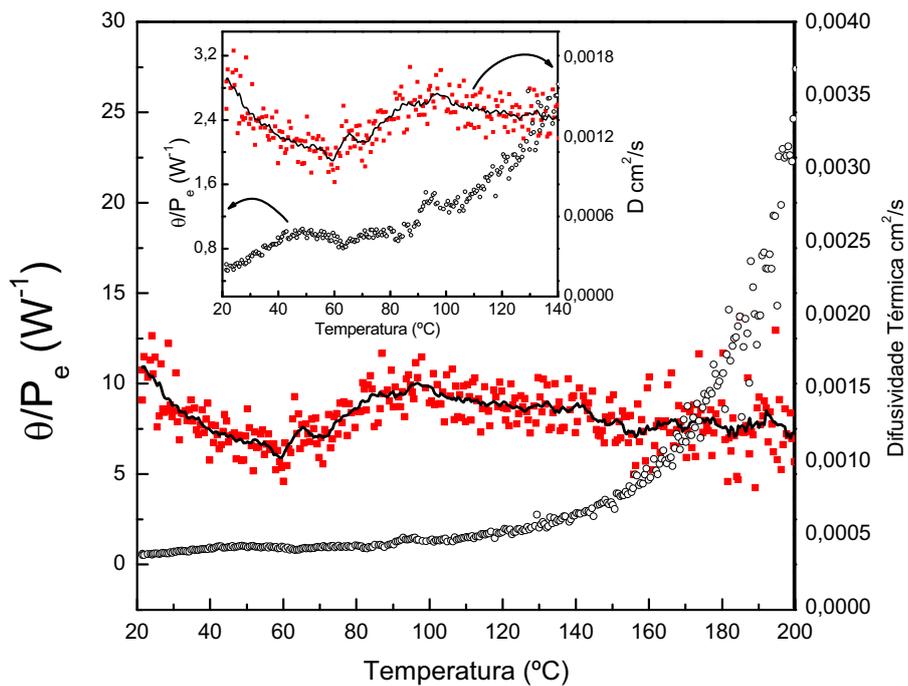


Figura IV.26 - $D(T)$ e razão $[\theta/P_e](T)$ para o filme PU 10/10.

A figura IV.27 a seguir, apresenta a razão $[\theta/P_e](T)$, a difusividade térmica e o produto $[(\theta/P_e) \cdot D](T)$, para o filme 10/10. Pode-se verificar na curva do produto, que o pico em torno de 62°C permaneceu, apesar de apresentar-se

deslocado para 60°C, muito provavelmente devido à não coincidência entre as variações nos valores da difusividade térmica e da razão $[\theta/P_e](T)$. O pico em torno de 85°C não se mostrou pronunciado, mas o pico em torno de 100°C aparece um pouco deslocado (~105°C), pelos mesmos motivos da não coincidência.

Andrade [2], relata dois picos para a técnica TSDC (39 e 70°C), um ao usar a técnica DSC (35°C), e outro ao utilizar a técnica DMTA (38,5°C). Os picos de menor temperatura muito provavelmente são os mesmos, mas obtidos por técnicas diferentes. O pico em torno de 35/39°C não foi detectado pela técnica de ELT, conforme pode ser visualizado na figura IV.27, provavelmente por se deslocar para temperaturas mais baixas, ou seja, localizar-se abaixo de 20°C, devido à concentração do polioliol ser maior, mas é possível visualizar-se um pequeno pico para baixo, em torno de 25°C, na curva do produto de $[(\theta/P_e).(D)](T)$, que poderia ser associado à transição de baixa temperatura.

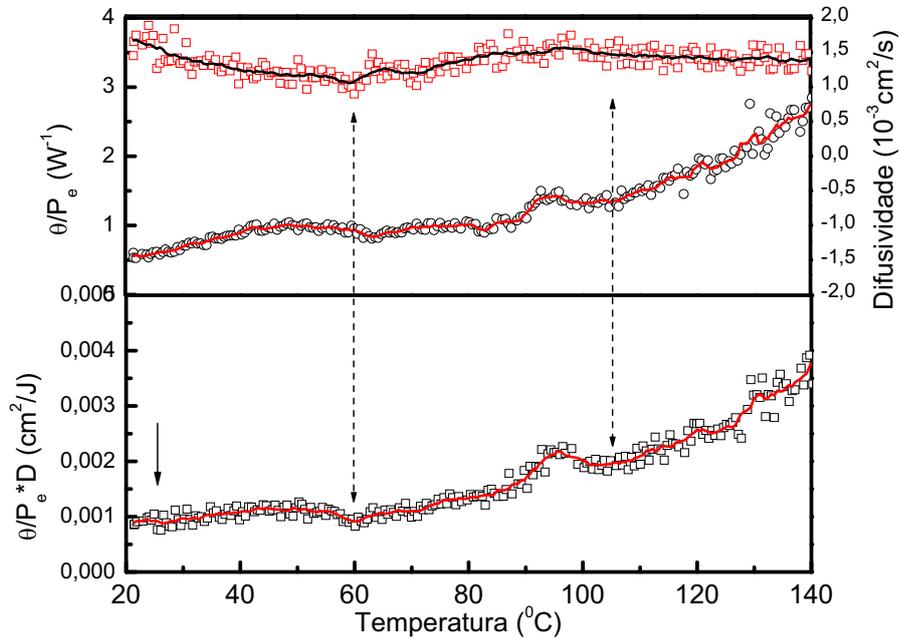


Figura IV.27 - Razão $[\theta/P_e](T)$, $D(T)$ e o produto $[\theta/P_e \cdot D](T)$ para o filme PU 10/10

O próximo filme a ser analisado é o PU 10/11, conforme pode ser visto na figura IV.28. Este filme apresenta na sua composição, uma concentração maior de polioliol, portanto, há excesso de OH⁻. A espessura do filme é de 63 μm, a taxa de aquecimento foi de 2°C/min e a potência inicial de 30 mW. O filme apresenta-se bem transparente e flexível, apesar disso, o sinal de lente térmica torna-se detectável em baixa potência. Um problema existente neste filme e no filme PU 10/12, que será analisado a seguir, é que devido terem uma concentração maior de polioliol, a homogeneização não é boa. O laser de prova, após passar pela amostra, apresentava regiões escuras e claras facilmente visíveis. A focalização foi feita nas regiões mais claras, pois o sinal nas regiões mais escuras era difícil de ser obtido.

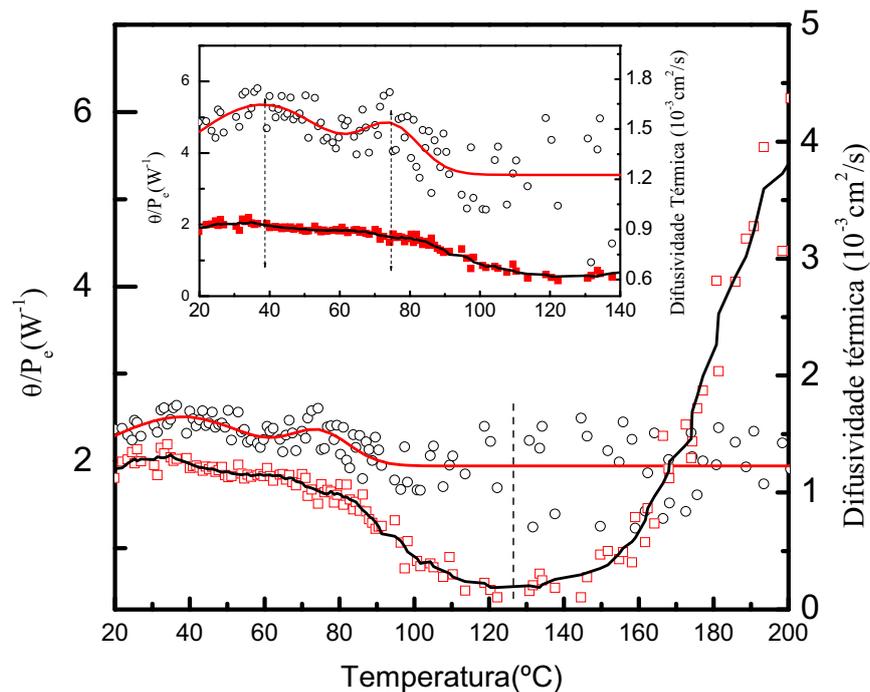


Figura IV.28 - Razão $[\theta/P_e](T)$ e $D(T)$ para o filme PU 10/11.

A figura IV.28 não permite uma boa localização dos dois picos iniciais na curva de $[\theta/P_e](T)$, picos observados nas outras amostras. No entanto, a

difusividade térmica, mostra duas transições em torno de 40°C e 75°C. O pico largo em torno de 123°C ficou bem definido na curva da razão $[\theta/P_e](T)$ e sem resolução na curva da difusividade.

A figura IV.29 a seguir, mostra as curvas da razão $[\theta/P_e](T)$ $D(T)$, e do produto $[\theta/P_e \cdot D](T)$, para o filme 10/11..

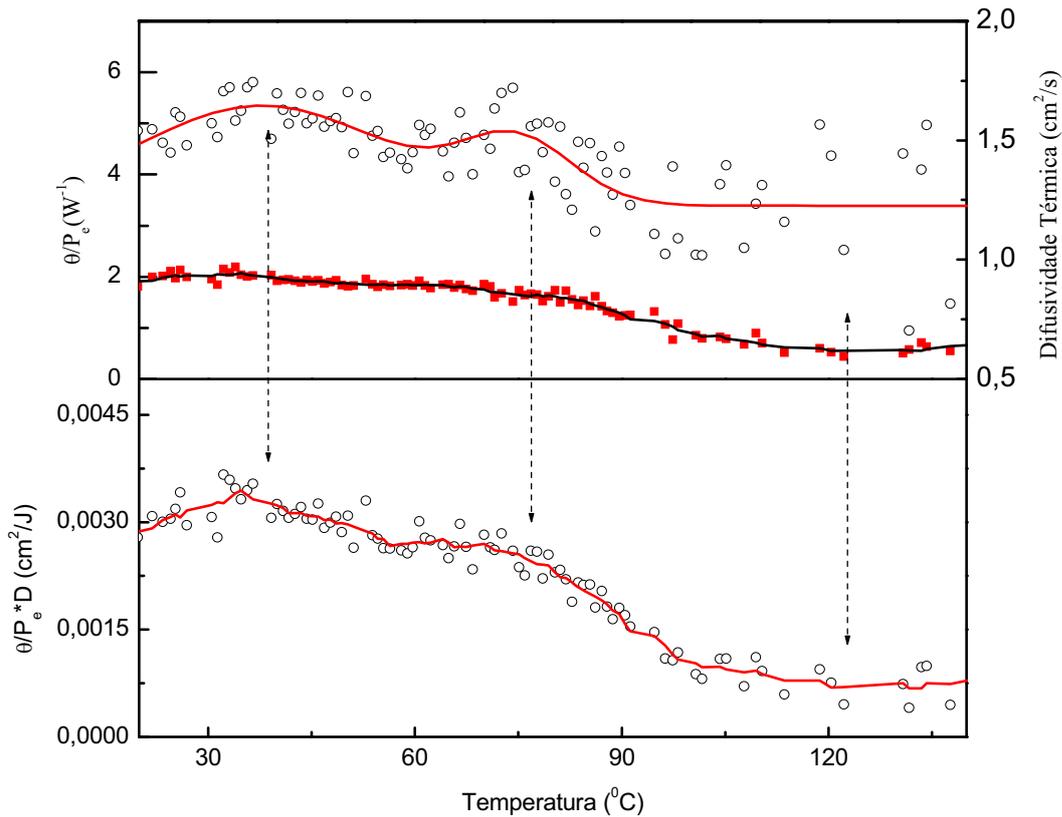


Figura IV.29 - $D(T)$, razão $[\theta/P_e](T)$ e o produto $[\theta/P_e \cdot D](T)$ para o filme PU 10/11

Na curva $[(\theta/P_e) \cdot D](T)$, não fica bem definido os dois primeiros picos. O pico largo em torno de 123°C é visível mas pouco pronunciado.

A ultima análise está relacionada ao filme PU 10/12, conforme figura IV.30 a seguir. Este filme apresentou grandes dificuldades para o alinhamento dos lasers. Apesar das dificuldades, as curvas obtidas apresentaram boa definição e os picos estão claramente posicionados. O filme, fabricado em

15/02/02, é um pouco mais novo que os outros analisados, mas os picos encontrados estão em concordância. A potência utilizada foi de 150 mW, a espessura do filme de 70 μm e a taxa de aquecimento foi de 0,6 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, a mais baixa utilizada para os filmes PU's.

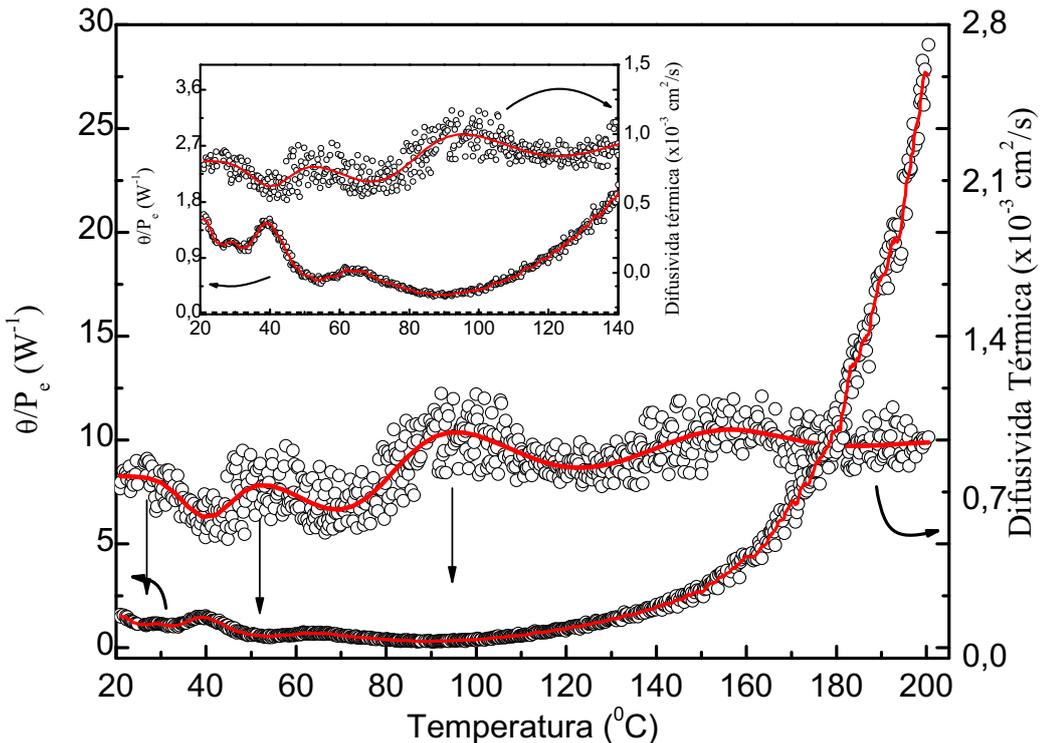


Figura IV.30 - Razão $[\theta/P_e](T)$ e $D(T)$ para o filme PU 10/12.

A figura IV.30 acima, mostra claramente três picos, tanto na curva da razão $[\theta/P_e](T)$ quanto na curva da difusividade térmica. Tais picos se localizam em torno de 30 $^{\circ}\text{C}$, 53 $^{\circ}\text{C}$ e 95 $^{\circ}\text{C}$. Em torno de 180 $^{\circ}\text{C}$, ocorre a descontinuidade no comportamento dos dois parâmetros, já constatada nos filmes anteriores, só que neste filme, com menor intensidade. É provável que devido ao aquecimento mais lento e concentração alta de polioli, as várias transições pronunciaram-se com mais nitidez.

Andrade [2] detecta duas transições localizadas em 28 e 60°C, ao usar a técnica TSDC. Não há referências sobre outras técnicas aplicadas neste filme por parte do citado autor. É importante ressaltar que o pico largo existente na região que vai de 90 a 130 °C, está presente em todos os filmes analisados, o que pode ser uma característica do poliuretano fabricado com base no óleo de mamona, e uma outra observação, já comentada anteriormente, de que a transição que ocorre para a temperatura mais baixa, pode estar associada ao polioli, uma vez que o mesmo apresenta possível quebra de ligação nesta região de temperatura, conforme mostrado anteriormente ao tratar do assunto relativo ao polioli.

Para finalizar a parte relativa a aplicação das técnicas calorimétricas e espectrométricas, a figura IV.31 abaixo, mostra com mais intensidade os picos já verificados na figura anterior, para o filme 10/12.

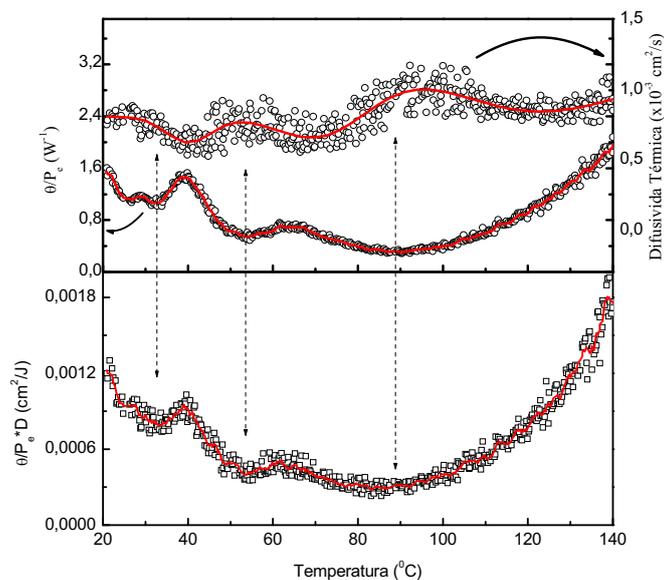


Figura IV.31 - Razão $[\theta/P_e](T)$, $D(T)$ e o produto $[\theta/P_e * D](T)$ para o filme PU 10/12.

Esta última análise será feita levando-se em consideração os espectros no IV para dois filmes escolhidos aleatoriamente. A figura IV.32 abaixo, mostra

os espectros no IV para os filmes PU 10/03 e PU 10/07. A banda em 2270 cm^{-1} refere-se ao -NCO . Observa-se que para concentração menor de polioliol (PU 10/03), a banda relativa ao -NCO se apresenta intensa, o que indica que existem inúmeros grupos isocianato que não reagiram. Para o filme PU 10/07, a banda do -NCO apresenta intensidade menor, o que indica um grau de reação maior com as moléculas do polioliol (OH-), sobrando menos radicais -NCO para reagirem, mesmo depois do filme apresentar-se curado.

A banda relativa ao OH- (3420 cm^{-1}), para o filme PU 10/07 apresenta-se um pouco mais estreita do que para o filme PU 10/03, implicando dizer que a reação com os grupamentos -NCO foi maior. Seguindo essa análise, somente para filmes com concentração igual ou superior 10/10, a banda do -NCO desapareceria, o que implica dizer que o filme apresentar-se-ia completamente curado, pois a banda do -NCO parou de reagir, conforme verificou Andrade [2].

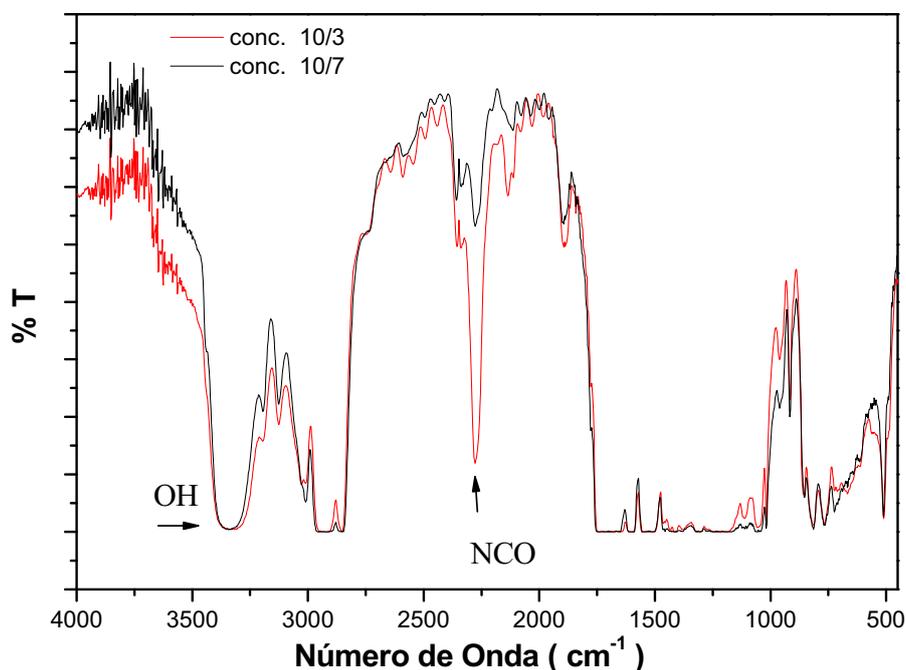


Figura IV.32 - FT-IR dos filmes de PU nas concentrações 10/03 e 10/07.

Em todos os filme analisados, transições vítreas foram observadas com maior ou menor intensidade, tanto pela técnica de ELT, quanto pela técnica calorimétrica. Tais técnicas mostraram-se mais resolutivas do que as analisadas por Andrade [2], pelo fato de apresentarem mais regiões de transição. O pico largo existente na região entre 100 e 120°C, parece ser uma característica dos filmes PU's analisados. Também, acima de 180°C, todos os filme apresentaram descontinuidades estreitas, provavelmente havendo um aumento gradativo na cristalização e a possível decomposição do polímero em unidades poliméricas menores, menos ramificadas e entrecruzadas. A transição em torno de 40°C, muito provavelmente pode estar associada ao polioliol, que apresentou uma transição estreita em torno de 43°C, e que representa a parte flexível do PU em estudo.

Um outro dado que deve ser comentado é que somente no filme de concentração 10/03 não foi constatada transições abaixo de 100°C, havendo só uma em torno de 120°C. Pode ser que algumas das transições constatadas nos outros filmes não sejam transições propriamente ditas, mas consequências de impurezas, defeitos na fabricação dos filmes, etc. Com certeza, duas transições de 2ª ordem sempre estiveram presentes nos vários filmes, com exceção do filme 10/03 devido á baixa concentração do polioliol.

A técnica de ELT apresenta certa vantagem em relação á técnica calorimétrica, devido à sua sensibilidade na detecção de transições, por mais estreitas que sejam. A técnica calorimétrica constatou as transições mais proeminentes detectadas pela ELT, sendo por isso muito importante seu uso quando se trabalha com polímeros. As deficiências de ambas as técnicas estão associadas ao fato de que não se sabe qual, ou quais são os fatores responsáveis pela ocorrência de tais transições, mas mesmo assim, elas indicam se são transições de primeira ou segunda ordem, conforme a largura dos picos nas regiões de transição.

A espectroscopia no infravermelho demonstrou que dependendo da concentração dos componentes nos filmes, bandas de -NCO ou de OH- estavam presentes com maior ou menor quantidade e que tais concentrações, além de

determinarem a transparência e rigidez dos filmes, também influenciam na homogeneidade, que é fator importante na focalização e obtenção do sinal de LT.

A análise seguinte será realizada nos filmes de álcool polivinílico (PVA), utilizando as mesmas técnicas.

IV.3 Álcool polivinílico

Conforme mencionado no capítulo III, o poli(álcool vinílico) (PVA) é uma resina sintética solúvel em água, obtida pela primeira vez em 1924 por Herrman e Haehnel [10], pela hidrólise do poli(acetato de vinila), sendo até a presente data o único método comercial de obtê-la. O PVA é um polímero polihidroxilado, cujo monômero teórico “álcool vinílico” [$\text{CH}_2=\text{CHOH}$], não existe no estado livre. É um dos poucos polímeros comerciais de alto peso molecular que é solúvel em água [1,3,11,12]. Sendo um polímero semicristalino e altamente hidrofílico, suas propriedades físicas são muito afetadas pela absorção de água. Com aumento no conteúdo de água, a temperatura de transição vítrea do polímero anidro muda de seu valor típico, em torno de 85°C, para valores inferiores [12,13].

As propriedades físicas e químicas do PVA dependem de seu peso molecular, do grau de hidrólise e do grau de polimerização, que podem ser controlados de forma independente durante seu processo de obtenção, de tal maneira que uma matriz do produto foi gradualmente desenvolvida envolvendo as duas primeiras variáveis, permitindo assim fazer um balanço das propriedades de acordo com as necessidades. Um aumento no peso molecular ou no grau de entrecruzamentos provoca um aumento na transição vítrea [11]. Sendo um polímero semicristalino, regiões cristalinas coexistem com regiões amorfas, inclusive existindo macromoléculas que possuem ambas as estruturas..

A solubilidade em água depende do grau de hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução. Para o PVA completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas (grupos hidrofílicos) conduz a formação de ligações de hidrogênio fortes entre os grupos de hidroxilas inter e intramoleculares, impedindo sua solubilidade em água fria. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado

são essencialmente hidrófobos enfraquecendo as ligações inter e intramoleculares dos grupos hidroxila vizinhos, favorecendo a entrada de água nos novelos poliméricos, e dessa forma aumentando a solubilidade em água, a frio. A solubilização do PVA 100% hidrolisado em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina [14].

A literatura estabelece que um aumento de temperatura pode provocar alterações na estrutura espacial das moléculas, rompimento de ligações duplas, reações químicas, quebra molecular, formação de novos compostos, rotação em torno de ligações simples, coloração da amostra com aumento da absorção óptica, diminuição da flexibilidade, cristalização, denaturação, degradação térmica e decomposição química [12,15].

O efeito da temperatura na solubilidade está vinculado à quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Assim, com o aumento da temperatura, as ligações são rompidas com mais facilidade, diminuindo as forças inter e intramoleculares e aumentando a solubilidade. Por outro lado, aumentando a temperatura pode ocorrer a quebra de pontes de hidrogênio com a água, levando a uma diminuição na solubilidade. Após a dissolução em água, o PVA mantém-se estável, mesmo em temperatura ambiente [12]

Em relação à temperatura de transição vítrea, esta aumenta com o aumento da massa molecular. A água ligada (adsorção química) contida nos filmes e aquela decorrente da umidade (adsorção física) podem atuar como plasticizante. Neste caso, ocorre uma diminuição na transição vítrea, porque o material tornar-se mais flexível e macio

A decomposição do PVA depende do grau de hidrólise e sua estabilidade térmica passa por fases. Acima de 100°C inicia-se um lento processo de degradação que vai aumentando com a temperatura. Em torno de 130°C mudanças estruturais provocam aumento na cristalinidade do polímero. Acima de 200°C ocorre a decomposição, sendo que em torno de

228°C tem-se a temperatura de fusão (T_m) associada à sua fração cristalina [12]. Para o PVA parcialmente hidrolisado (7% em moles de grupos acetílicos residuais - PVAc) sua T_m diminui para 170°C, em média. [11]. Segundo Plepis [1], a despolimerização, que consiste na liberação sucessiva de unidades monômeras do final da cadeia ou decorrente da quebra de ligações mais fracas, é o processo dominante de degradação térmica que ocorre em polímeros vinílicos. Tal fenômeno, próximo dos 200 °C, será verificado ao se analisar os filmes de PVA.

Com relação à taticidade (estereoquímica), três configurações espaciais para a macromolécula do PVA são possíveis [10,11,12], configurações estas que estão diretamente relacionadas com o grau de cristalinidade do polímero e que despertam interesse industrial no produto. A temperatura de fusão cristalina do PVA geralmente obedece a seguinte ordem: sindiotática (230-267°C) > atática (228-240°C) > isotática (212-235°C [12]).

O PVA anidro (nominados de PVA 88%; PVA 87/89%; PVA 98% e PVA 99+%), foi adquirido das empresas Hoescht e Aldrich, onde a percentagem indica o número de moles de PVAc (acetato polivinílico) convertidos em PVA. O PVA 99%+ indica que existe pouco menos de 1% (em moles) de resíduo de PVAc no composto anidro, ou seja, mais de 99% de PVAc foi hidrolisado. Este é o material mais puro que foi utilizado na produção dos filmes. As massas moleculares (PVA anidro) são: PVA 88% - $M_w \geq 127.000$ g/mol; PVA 98% - $M_w = 13.000/26.000$ g/mol e PVA 99%+ - $M_w = 124.000/186.000$ g/mol.

A figura IV.33 seguinte mostra a relação entre o sinal de lente térmica θ em função da potência aplicada para uma temperatura constante, e também a relação entre a difusividade térmica e a potência aplicada, nas mesmas condições experimentais anterior. Até 600 mW, a curva $[\theta \times P]$ se comporta de forma retilínea, ou seja, há uma correspondência linear entre sinal e potência, conforme prevê a equação 2.21. É em decorrência desta linearidade que todas as medidas efetuadas

não ultrapassaram 500 mW. A linearidade no sinal e também o fato de que a difusividade térmica se manteve razoavelmente constante, são indicativos de que o calor flui pelo filme sem que haja carga térmica na amostra durante a incidência do laser de excitação.

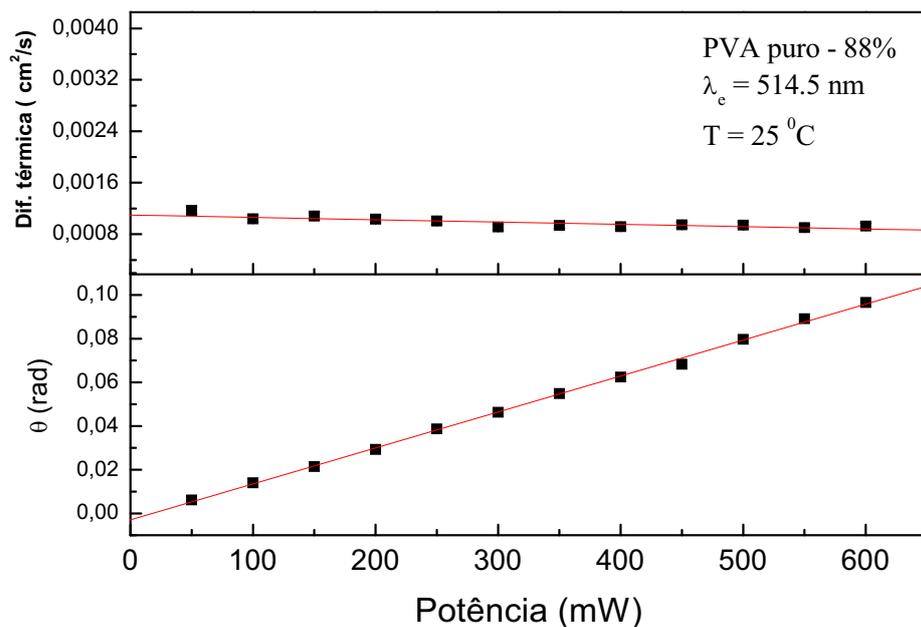


Figura IV.33 - Difusividade térmica e sinal de LT em função da potência, para a temperatura de 25°C

A figura IV.34 a seguir, mostra o sinal de LT normalizado pela potência em função da temperatura, para o PVA 88%, com taxa de aquecimento de 1°C/min. e potência inicial de 100mW. No detalhe, dois transientes para T=35,8°C e T=74,4°C são mostrados. O transiente relativo à temperatura menor pertence a uma região de transição do PVA, enquanto o transiente para a temperatura maior está localizado fora da região de transição. Para a temperatura menor, a difusividade térmica vale $[(1,92 \pm 0,05) \times 10^{-3}] \text{cm}^2/\text{s}$, enquanto que para a temperatura maior, a difusividade térmica adquire o valor de $[(1,47 \pm 0,05) \times 10^{-3}] \text{cm}^2/\text{s}$.

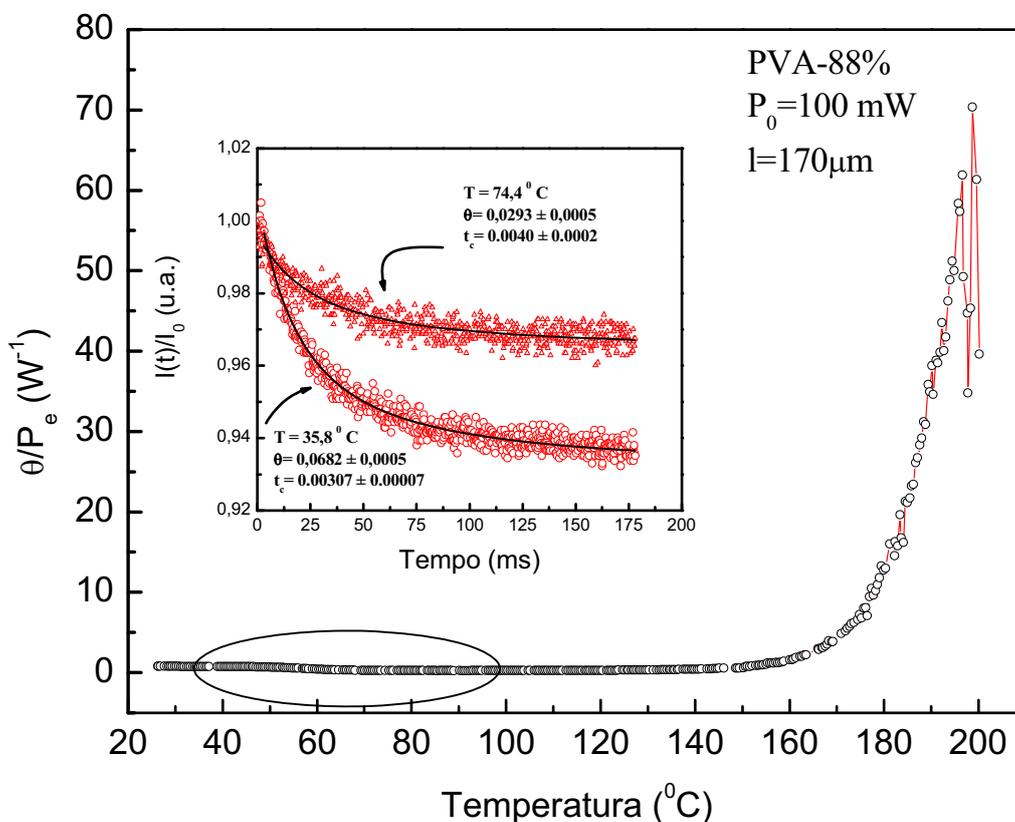


Figura IV.34 - Gráfico de θ/P_e em função da temperatura para o PVA puro 88% hidrolisado. No detalhe, transientes para duas temperaturas distintas são mostrados

A curva $[\theta/P_e](T)$ acima, por questão de escala, aparentemente mostra um comportamento constante até em torno de 150°C . Porém, ela apresenta picos de transição, que serão objeto de análise mais à frente. Em torno de 190°C , a curva apresenta uma descontinuidade, que pode ser uma transição de primeira ordem se os produtos de decomposição forem voláteis. Tal temperatura está associada aos processos degradativos da amostra, devido à perda de água, impurezas, solventes residuais, etc. Aos poucos, as regiões amorfas vão se transformando em regiões cristalinas e o polímero torna-se rígido e quebradiço. Segundo a literatura [11], o ponto

de fusão associado ao estado cristalino, T_m , para o PVA totalmente hidrolisado, se situa em torno de 228°C, mas esta temperatura se reduz à medida que diminui o grau de hidrólise, o conteúdo de água, o tempo de armazenamento, etc. Acima de 100°C inicia-se o processo de degradação, acelerando-se até atingir 200°C, quando o polímero já se encontra praticamente cristalizado, decompondo-se no ponto de fusão.

As temperaturas de transição vítrea do estado amorfo " T_g " (segunda ordem) e a temperatura de fusão do estado cristalino " T_m " (primeira ordem) possuem um grande interesse prático. A transição de segunda ordem depende muito da técnica usada para medi-la, mas parece não depender muito da taticidade e nem do grau de polimerização. Ao contrário, a estrutura do PVA leva a complicações para as análises em altas temperaturas porque a temperatura de fusão do estado cristalino depende da taticidade. Além disso, o grau de pureza do polímero é medido em função da quantidade de acetato polivinílico ainda não hidrolisado e do conteúdo de 1.2 glicol presente na cadeia polimérica [12]. A presença de grupos acetato provoca decréscimo na cristalinidade do filme, portanto, o PVA 88% hidrolisado, é o mais amorfo de todos os filmes que serão analisados.

A figura IV.35, para o intervalo de temperatura entre 20 e 150°C, mostra claramente a região de transição vítrea, que fica bem definida na curva da difusividade térmica em torno 35°C, e razoavelmente definida na curva do sinal normalizado. Na curva do sinal normalizado pela potência há uma enorme depressão que se inicia em torno de 50°C (região em detalhe na fig. IV-34) e na curva da difusividade térmica, um pico fino para cima é observado. Estes podem estar diretamente relacionados à perda de massa da amostra e a uma transição estrutural [12] que aumenta a cristalinidade do polímero à medida que a temperatura aumenta.

Filmes de PVA são macios e resistentes para umidades elevadas (grande adsorção física), mas perdem sua maciez e se tornam quebradiços e fáceis de se romper quando a umidade fica menor do que 40% [12].

Portanto, a água (ligada e superficial) funciona como um plastificante nos filmes de PVA. O teor de água ligada é grande nos filmes em análise (em torno de 40%) e a umidade relativa no laboratório variava entre 60 a 80%, o que pode ter contribuído para a diminuição da temperatura de transição vítrea, para algo em torno de 35°C (figura IV.35). Nas curvas do calor específico e nas demais curvas do sinal normalizado que serão inseridas mais à frente, será possível a visualização das transições de primeira e segunda ordem, além da transição estrutural.

Com relação à perda de massa (volatilização), dois pontos devem ser destacados. O primeiro ponto se refere a água. A água adsorvida pode ser encontrada superficialmente devido à umidade relativa do ambiente laboratorial (adsorção física). A água adsorvida quimicamente está agregada às cadeias poliméricas que integram as pontes de hidrogênio, ou até mesmo, como água livre. A primeira a evaporar-se (temperatura baixa) é a água superficial, sendo que a água ligada e a livre evaporaram-se para temperaturas acima de 100°C. O segundo ponto, com contribuição provavelmente menor do que o primeiro, ocorre quando há conversão de PVAc em PVA (hidrólise parcial), devido ao aumento na temperatura do filme durante o experimento, liberando ácido acético, que se evapora em torno de 118°C, e de outras impurezas químicas.

Com relação à transição estrutural, estudos de difração de raios-X revelam que esta transição envolve expansão térmica nas distâncias interplanares nos cristalites de PVA, o que resulta em mudanças descontínuas na densidade volumétrica, no coeficiente de temperatura do calor específico e mudanças nas propriedades mecânicas. Também, espectros no IV e de ressonância magnética nuclear têm demonstrado que o movimento molecular dos cristalites se torna mais intenso acima de 130°C. O aumento na mobilidade, que é o resultado da relaxação das pontes de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupos hidroxilas do PVA, permite rápida cristalização da parte não cristalina da resina. A temperatura de transição estrutural dos cristalites parece não depender

muito da taticidade do PVA, mas é fortemente afetada pela quantidade de água presente na amostra [12].

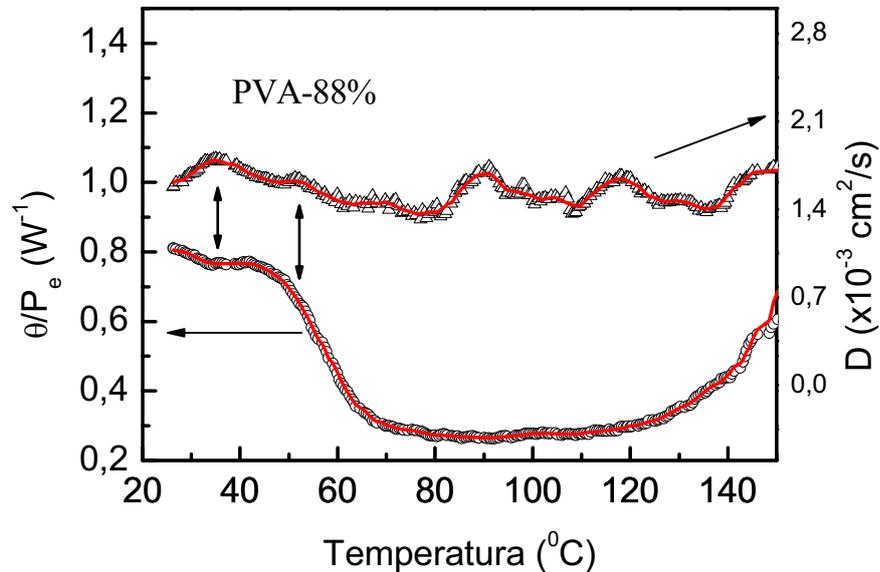


Figura IV.35 - Razão $(\theta/P_e)(T)$ e difusividade térmica em função da temperatura para o PVA puro 88% hidrolisado.

Em torno de 35°C, existe uma região de transição de segunda ordem relacionada à fração amorfa do filme, que por sua vez, tem seu valor diminuído em decorrência da água adsorvida que atua como plastificante. A temperatura de transição vítrea diminui sensivelmente com o aumento da umidade relativa, tal que se a temperatura ambiente for menor do que a T_g do filme, as moléculas do PVA se encontram num estado ordenado, onde os movimentos de segmentos de cadeia são atenuados e a difusão, bem como a permeabilidade ao oxigênio, são pequenas [12].

Na curva da difusividade (figura IV.35), após 80°C, uma série de picos irregulares aparecem e como já foi comentado anteriormente, podem estar associados à perda de massa devido à água adsorvida, à transição estrutural, às impurezas, à conversão em PVA de parte do PVAc que não estava hidrolisado e que a temperatura acelerou o processo, liberando

ácido acético ($T_f=118^\circ\text{C}$). Isto aumenta o número de monômeros de PVA, a liberação de resíduos de solventes e a degradação térmica resultante da perda de água ligada se inicia e se acelera à medida que a temperatura cresce (acima de 180°C), etc.

A comprovação de que ocorre perda de massa já no início do processo de aquecimento pode ser observado nas curvas de TGA, mostradas na figura IV.36, para os PVAs 88% e 99%, hidrolisados. A perda substancial de massa (água) inicia-se próximo dos 40°C e prolonga-se até em torno de 130°C . Também é possível perceber que as duas curvas não se sobrepõem, havendo um pequeno deslocamento entre elas. É possível que tal defasagem esteja associada à conversão de PVAc em PVA, com liberação de ácido acético, onde para o PVA 88%, a conversão é maior do que para o PVA 99%+. As inclinações das duas curvas são diferentes. Apesar de não ter sido realizado os TGAs dos outros filmes, é provável que a perda de massa seja característica para todos os filmes em análise.

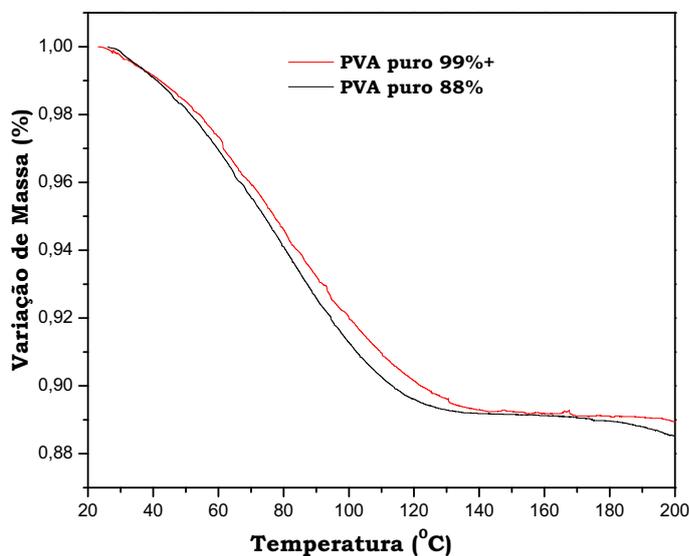


Figura IV.36 - TGA dos filmes de PVA 88% e PVA 99%+ hidrolisados.

De acordo com a curva de distribuição de velocidades de Maxwell, muitas moléculas que se localizam no final da distribuição gaussiana, adquirem velocidade suficiente e escapam do líquido, mesmo em temperatura ambiente. Os filmes de PVA possuem muita água ligada e água adsorvida superficialmente e, à medida que o filme é aquecido, muitas moléculas de ácido acético resultante da hidrólise e de água, adquirem velocidades suficientes e escapam do filme, causando uma perda de massa, que pode ser visualizada nas curvas da análise termogravimétrica, nas do sinal de LT normalizado e no calor específico, que será apresentada a seguir. Tal perda (sinal de LT normalizado e calor específico) aparece como uma depressão acentuada, que começa em torno de 50°C. Ao ultrapassar 100°C, a curva do sinal de LT normalizado começa a subir rapidamente decorrente do processo de degradação térmica, acelerado devido às impurezas químicas, à perda de toda água adsorvida superficialmente, da água ligada e das transições estruturais, até degradar-se em torno de 190°C, conforme visualizado na figura IV.34, já comentada anteriormente.

Devido à presença de água, que pode atuar como plastificante, bem como ao tempo de armazenamento que propicia a formação de picos de relaxação entálpicos [13], a temperatura de transição vítrea do polímero anidro, que segundo a literatura ocorre entre 75 a 85°C (dependendo do tipo de amostra, e que pode variar conforme o grau residual de acetato, água adsorvida e também do método utilizado para medir), desloca-se para valores menores [12]. Sarti [13] mostra que a temperatura de transição vítrea encontrada para a parte amorfa do filme de PVA foi de 42°C, valor bem menor do que o estabelecido na literatura, devido ao tempo de armazenamento em atmosfera com umidade relativa controlada e do efeito plastificante da água. Quando a referida autora (13) fez um choque térmico e um reaquecimento, a T_g encontrada para o PVA anidro foi de 80°C, portanto, dentro da região estabelecida na literatura.

A Tabela IV.3 mostra a temperatura de transição vítrea para o PVA totalmente hidrolisado, métodos utilizados para medi-la e tipos de amostra utilizada.

Tabela IV.3 - Valores da T_g para o PVA, métodos experimentais e tipos de amostra [12].

Método experimental	T_g (°C)	Amostra
Densidade específica	71 ± 2	Pó seco (vácuo)
Densidade específica	65 ± 3	Filme estirado - $1^\circ\text{C}/\text{min.}$
Calor específico	70-80	Várias
Relaxação dielétrica	70	Filme
Relaxação mecânica	70	Filme
Propriedades elásticas	87	Nada consta
IR polarizado	80	Filme
Ress. mag. nuclear	60-70	Fibra

A figura IV.37 a seguir, mostra o calor específico para o PVA puro 88% hidrolisado. A parte decrescente da curva, até em torno de 70°C , pode ser entendida se for considerada a perda de massa que ocorre devido ao aquecimento, onde além da transformação de parte do resíduo de PVAc não hidrolisado em PVA, liberando ácido acético, há também a água adsorvida superficialmente devido à umidade no laboratório, que vai sendo liberada durante o aquecimento. Este decréscimo inicial na curva do C_p é, na verdade, ocasionado por uma dificuldade metodológica de não permitir a determinação da variação da massa da amostra durante as medidas calorimétricas. Com a capacidade térmica medida sem se corrigir a massa, obtém-se valores menores para o calor específico.

Entre 36 e 40°C , há um leve aumento no $C_p(T)$, indicando uma transição de fase, que pode ser associada à transição vítrea da fração amorfa do polímero, onde a água adsorvida atua com plastificante, reduzindo a T_g da parte amorfa do PVA anidro. Considerando o ponto médio da subida, a temperatura de transição vítrea se situa em torno de 38°C , ligeiramente superior à obtida para o sinal de LT normalizado e

difusividade térmica, mas dentro do previsto porque as medidas do calor específico são realizadas com taxas de aquecimento menores do que as outras, ou seja, da ordem de $[1/15]^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, enquanto que as medidas de LT foram realizadas com taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$

Acima de 100°C inicia-se o processo de decomposição e de transição estrutural, que vai aumentando as regiões cristalinas do filme. A água estrutural ligada também começa a ser liberada e o processo de degradação se intensifica até em torno de 180°C , quando começa a decomposição do polímero, que já se encontra bastante cristalizado. Em torno de 180°C tem-se a temperatura de fusão, situando-se abaixo do valor estabelecido pela literatura (em torno de 228°C) [12] para o PVA anidro, devido ao fato da água ligada atuar como plastificante. Os dados relativos ao calor específico estão em concordância com os obtidos para o sinal normalizado conforme podem ser visualizados nas figuras IV.34 e IV.37.

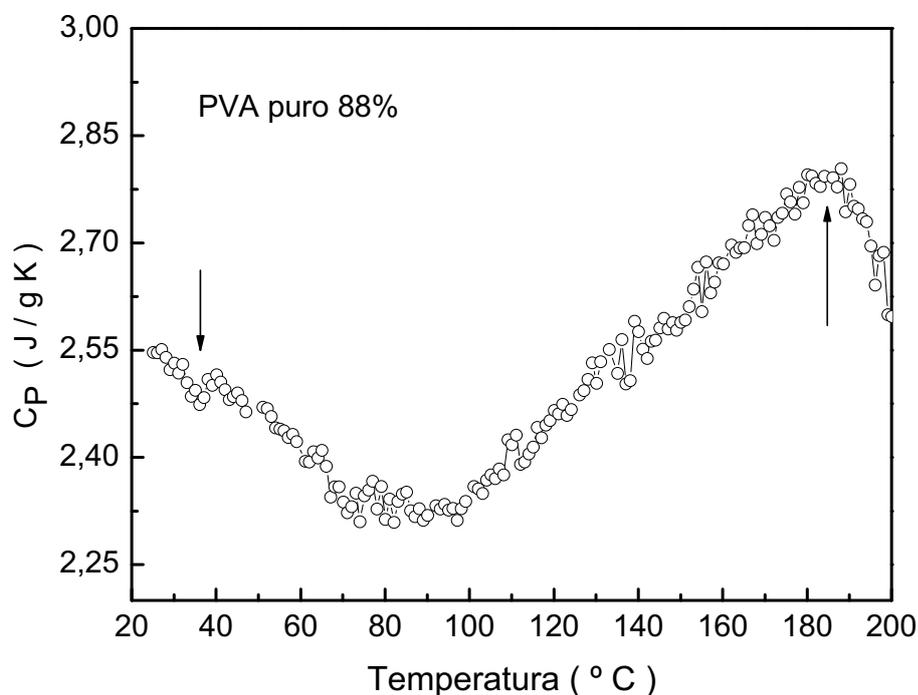


Figura IV.37 - $C_p(T)$ para o PVA puro 88% hidrolisado.

A figura IV.38 adiante, mostra a curva de $[\theta/P_e](T)$ em função da temperatura, para o PVA puro 98% hidrolisado, com taxa de aquecimento de $1,2^\circ\text{C}/\text{min.}$ e potência inicial de 100mW. É possível visualizar uma depressão na curva a partir de 55°C, associada ao início da perda de água. O detalhe representa uma ampliação da região onde se situa a transição vítrea, na curva do calor específico. Entre 30 e 45°C há um crescimento na curva do $C_p(T),$ que pode ser associada à transição vítrea da fração amorfa do filme, com valor médio em torno de 40°C. Neste caso, assim como nos outros, a T_g foi deslocada para temperaturas menores do que aquelas da literatura (12). Como já foi colocado anteriormente, a umidade adsorvida superficialmente pelo filme desempenha papel fundamental na diminuição da temperatura vítrea ao funcionar como plastificante. Como o

filme é muito hidrolisado, a conversão de PVAc em PVA, com a liberação de ácido acético, é mínima, contribuindo muito pouco para a perda de massa.

Também, pode-se notar que a partir de 100°C a curva começa a subir, o que é um indicativo de que processos degradativos começam a ocorrer. Acima de 110°C, há uma subida rápida, onde, além do processo de perda de água ligada, também transições estruturais adquirem força, atuando no sentido de aumentar as áreas cristalinas do filme. Em torno de 190°C, há uma descontinuidade na curva ascendente que pode ser interpretada como sendo o início do processo de decomposição das cadeias poliméricas, com a expulsão em grande parte da água ligada e com o filme já bastante cristalizado. Novamente, a água ligada desempenha o papel de reduzir a temperatura de fusão da parte cristalina do filme, para algo em torno de 190°C.

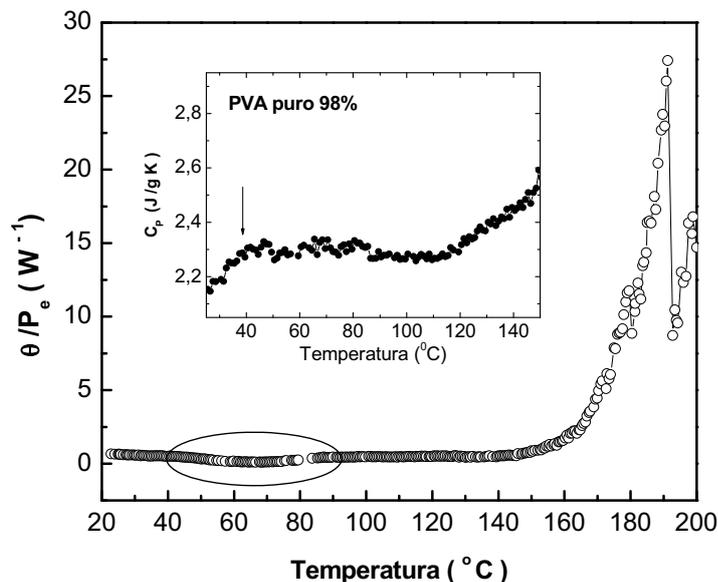


Figura IV.38 - Sinal de LT normalizado pela potência em função da temperatura e $C_p(T)$ para o PVA puro 98% hidrolisado.

À figura IV.39 a seguir, mostra detalhes da difusividade térmica, do sinal normalizado pela potência e da razão da condutividade térmica

pela densidade, para o PVA 98% hidrolisado, em função da temperatura. Como pode ser observado, em torno de 40°C, as três curvas apresentam um valor médio para a transição vítrea, já comentada na figura anterior e uma que brusca iniciada em torno de 50°C que pode ser associada à perda de umidade. Em torno de 125°C poder ser visualizada uma ligeira depressão, que pode ser associada às mudanças estruturais do polímero e que levam a um aumento de suas áreas cristalinas e, posteriormente, para sua decomposição.

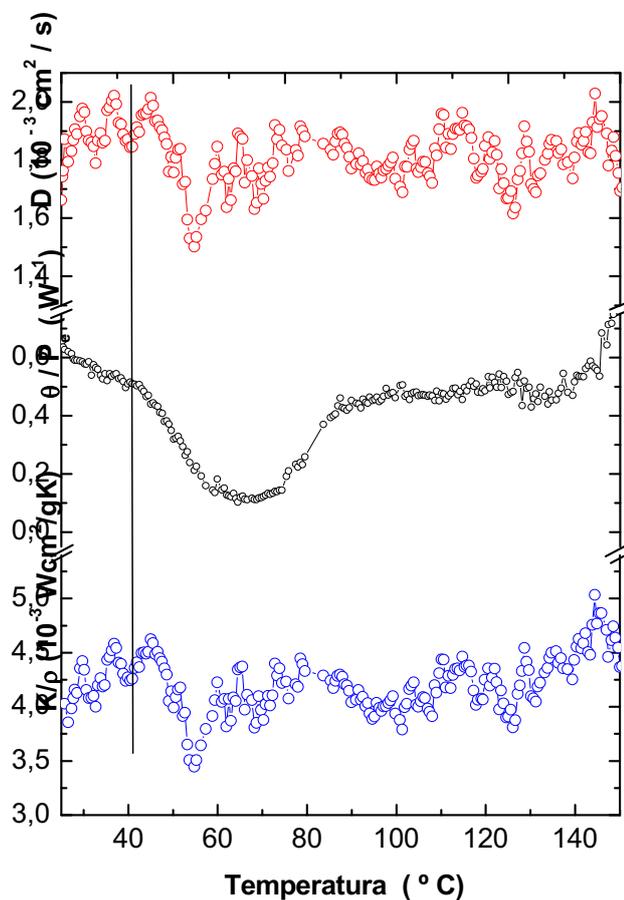


Figura IV.39 - $D(T)$, $[\theta/P_e](T)$ e razão $[K/\rho](T)$, para o PVA puro 98% hidrolisado.

A Figura IV.40 a seguir, mostra o calor específico para o PVA puro 98% hidrolisado. Duas medidas foram feitas em dias separados e em

pedaços diferentes do mesmo filme, mostrando uma boa concordância, principalmente na região de transição vítrea, cuja temperatura se situa em torno de 40°C, concordando com a temperatura vítrea da figura IV.39, para o mesmo filme. Apesar de uma das medidas ter sido realizada até em torno de 170°C, e a outra medida realizada até 200°C, as curvas não demonstraram o início do processo de decomposição, nem a temperatura de fusão das áreas cristalinas. Nota-se que a partir de 110°C, as curvas iniciam uma rápida subida, demonstrando o início dos processos degradativos e das transições estruturais.

Uma observação que deve ser feita, está relacionada com a depressão na curva do calor específico para o PVA 88% hidrolisado (figura IV.37) e que não está tão acentuada para o PVA 98% hidrolisado. Este fato pode ser associado ao grau de hidrólise dos filmes em questão que, ao sofrerem aquecimento, perdem massas diferentes com relação à conversão de PVAc em PVA, liberando ácido acético. Quanto maior a perda de massa, mais acentuada a depressão na curva do calor específico, que ocorre pela limitação do método, já citado anteriormente quando da análise da figura IV.37.

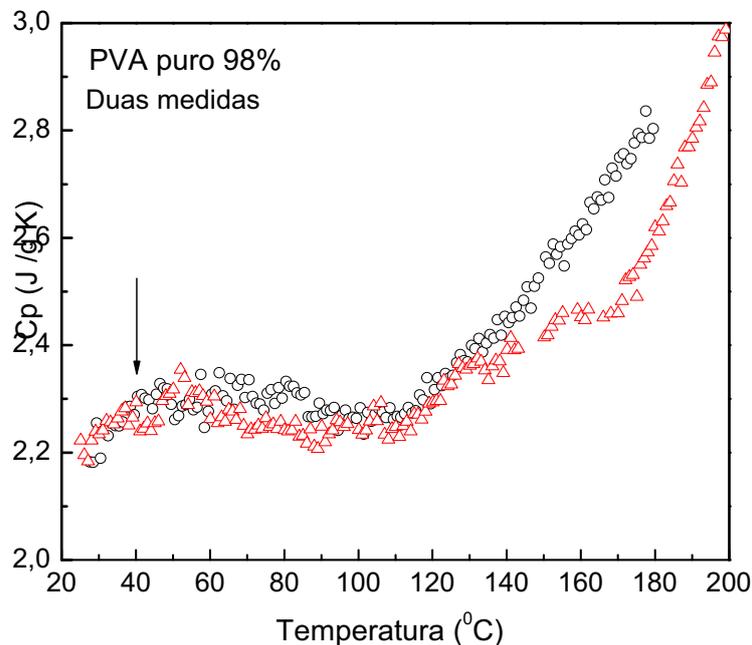


Figura IV.40 - $C_p(T)$ (duas medidas) para o PVA puro 98% hidrolisado

Para finalizar as análises relativas ao PVA puro, as curvas a seguir se referem ao PVA 99%+ hidrolisado. O filme foi submetido a uma taxa de aquecimento de $1,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. e potência inicial de 60mW. Na curva da difusividade térmica (figura IV.41), fica claro que em torno de 34°C há uma região de transição associada à fração amorfa do filme, que teve forte deslocamento para menor devido a atuação da água ligada e da água superficial, atuando como plastificantes. A partir da transição até em torno de 80°C , a curva da difusividade térmica apresenta uma queda, que pode estar associada à perda de massa devida à água adsorvida superficialmente e que evapora com o aumento da temperatura, mas que ao atuar como plastificante, reduz a T_g . A partir de 80°C , a curva apresenta vários picos ascendentes e descendentes que podem estar associados à perda de massa, às transições estruturais que vão cristalizando o filme, às impurezas, etc.

Em torno de 190°C, é visível uma descontinuidade acentuada na curva do sinal normalizado pela potência, normalmente associada à temperatura de fusão da parte cristalina do polímero, como já foi anteriormente analisado.

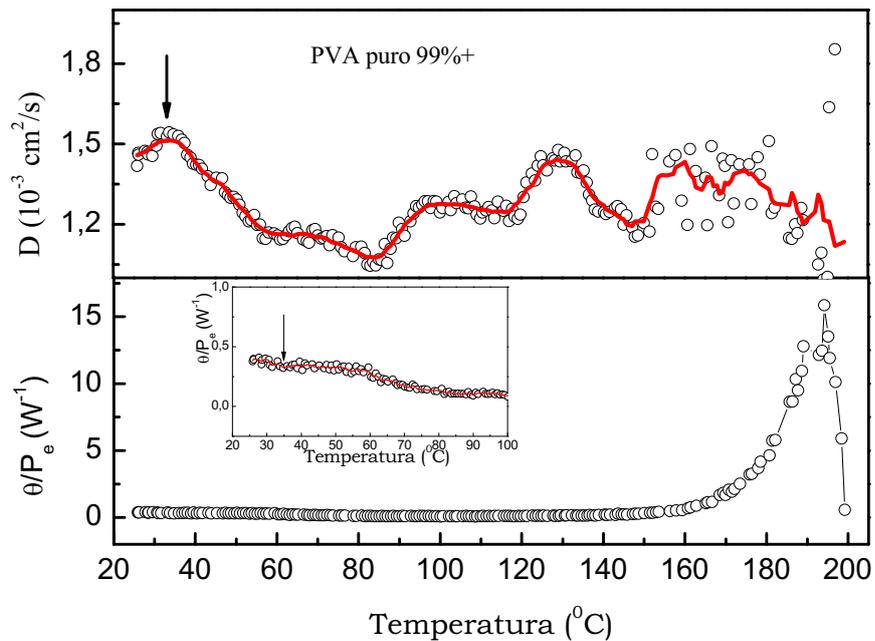


Figura IV.41 - Difusividade térmica e sinal de LT normalizado pela potência, em função da temperatura, para o PVA puro 99%+ hidrolisado

A figura IV.42 seguinte, refere ao $C_p(T)$ (duas medidas) para o PVA puro 99%+ hidrolisado. Apesar de uma das medidas não estar completa, é possível perceber uma concordância dos dados experimentais das duas curvas. Tomando a transição como o ponto médio da parte ascendente das curvas, a temperatura de transição vítrea localiza-se em torno de 40°C. Novamente, o valor obtido está bem abaixo do valor estabelecido na literatura para o PVA anidro, devido ao efeito plastificante da água adsorvida superficialmente.

Com a perda de massa, principalmente da umidade depositada na superfície do filme, há uma ligeira queda na curva do calor específico até em torno de 100°C, quando se inicia o processo de degradação térmica e transições estruturais, em que a água ligada vai saindo da cadeia e o polímero vai se tornando cada vez mais cristalino, até atingir a temperatura de 190°C, que é a temperatura de fusão da parte cristalina do filme, com sua conseqüente decomposição química.

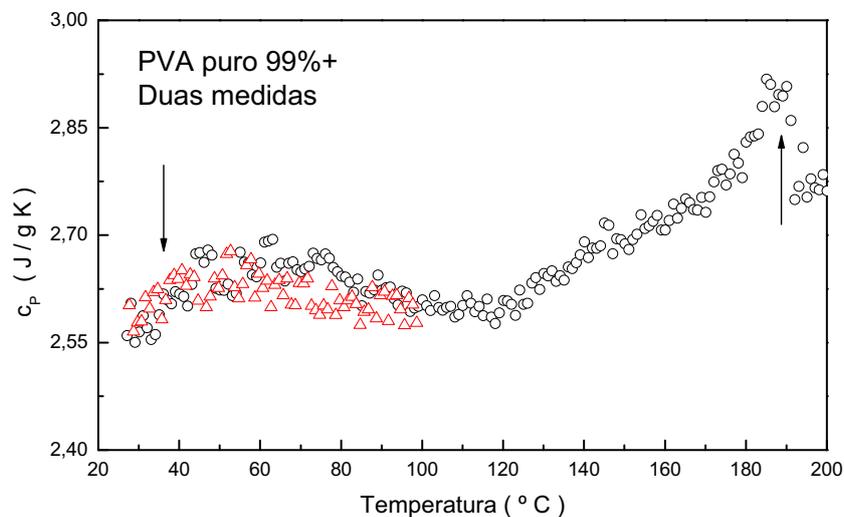


Figura IV.42 - $C_p(T)$ para o PVA puro 99%+ hidrolisado (duas medidas)

A partir deste ponto passar-se-á a análise dos filmes de PVA composto, ou seja, PVA puro mais o corante azul marinho dianix, já descrito anteriormente, que serão nominados de PVA azul 88%; PVA azul 87/89%; PVA azul 98% e PVA azul 99%+. Os filmes, com leve coloração em azul, foram manufacturados nas mesmas condições dos filmes de PVA puro, mas devido a uma absorção óptica maior, a potência inicial utilizada para a obtenção do sinal de LT sempre foi menor do que a utilizada para os filmes de PVA puro. Enquanto que para os filmes de PVA puro a potência inicial situava-se em torno de 100 mW, para o PVA azul a potência inicial

era bem menor, situando-se em torno de 10 mW. O corante se dispersa totalmente nos filmes, de tal forma que não se percebe diferenças entre regiões distintas, podendo assim, considerá-los como filmes homogêneos. O corante foi dissolvido numa solução aquosa na concentração de 5×10^{-5} mol/l. A massa molar do corante é de 624,9 g/mol. A massa do corante nos filmes é da ordem de miligramas.

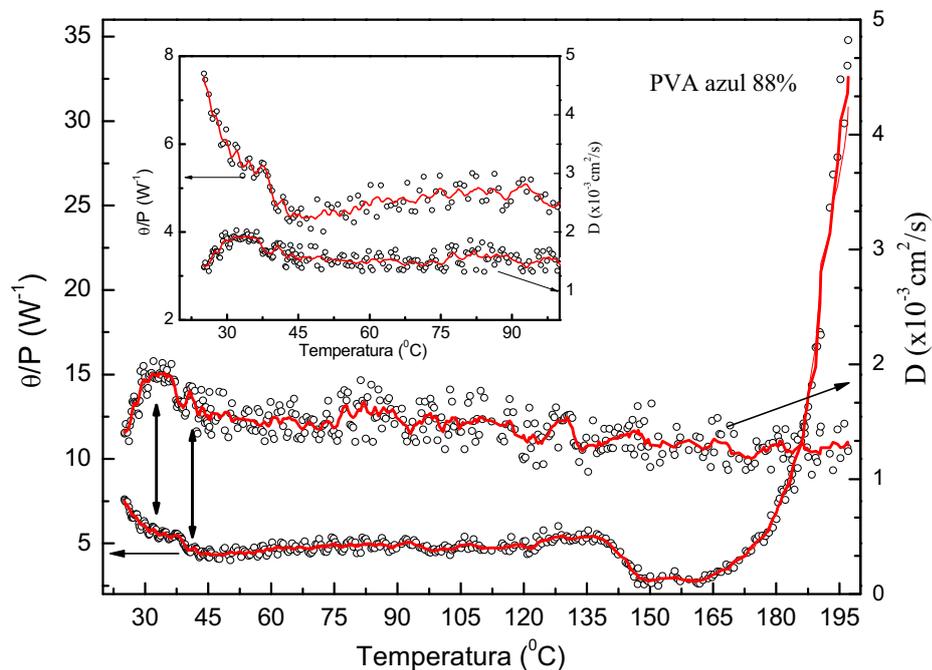


Figura IV.43 - Difusividade térmica e sinal de LT normalizado pela potência, em função da temperatura para o PVA azul 88% hidrolisado.

A figura IV.43 mostra a difusividade térmica e o sinal normalizado pela potência, em função da temperatura, para o PVA azul 88% hidrolisado. Uma transição vítrea em torno de 32 $^{\circ}\text{C}$ é observada na curva da difusividade térmica, ficando razoavelmente resolvida na curva de θ/P_e . Tal transição está associada à fração amorfa do polímero. A queda inicial na curva do sinal de LT normalizado, pode ser interpretada como uma

perda de massa decorrente da saída da água adsorvida superficialmente e da hidrólise da fração do PVAc em PVA, com a conseqüente liberação de ácido acético. Na análise do PVA puro 88% (figura IV.35) o ponto de transição vítrea se situa em torno de 35°C, enquanto que para o PVA azul 88%, o ponto se localiza em torno de 32°C. Apesar da diferença entre as temperaturas ser pequena, é possível supor que o corante, associado com a água adsorvida, atuou como plastificante, contribuindo para diminuir a T_g . Como era de se esperar, a curva da difusividade cai com o aumento da temperatura, o que é um comportamento comum aos materiais amorfos.

Na curva do sinal normalizado pela potência, de 135°C até em torno de 150°C, há uma diminuição em seus valores, que atinge um patamar mínimo, para logo em seguida, crescer rapidamente. A queda pode estar associada ao início da perda de massa (água ligada) e a transformações estruturais que aos poucos vão aumentando as áreas cristalinas do polímero. Esperava-se que, em torno de 190°C, uma descontinuidade brusca na curva ascendente deveria ocorrer e que estaria associada ao processo de decomposição química do polímero, mas tal fato não ocorreu. As várias medidas realizadas, das quais a figura acima é representativa delas, não apresentaram tal ponto de quebra, podendo significar que o corante ajudou a elevar o ponto de fusão para valores acima de 200°C, que é o limite superior de temperatura utilizado no experimento. É possível que o corante tenha diminuído a quantidade de água ligada ao ocupar ligações que anteriormente eram feitas com a hidroxila, contribuindo para elevar o valor da T_m . Esta observação também acontece nas demais amostras do PVA azul.

A figura IV.44 abaixo mostra a difusividade térmica e o sinal normalizado pela potência, em função da temperatura, para o PVA azul 98% hidrolisado. A curva da difusividade térmica permite a visualização da região de transição, cujo ponto médio se situa em torno de 36°C, que é sua temperatura de transição vítrea. Comparando com a T_g do PVA puro 98% (figuras IV.38 e IV.39), localizado em torno de 40°C, houve uma pequena

diminuição no valor da temperatura de transição vítrea para o mesmo grau de hidrólise. Nos dois casos há a atuação, como plastificante, da água adsorvida devido à umidade relativa, mas a diferença de aproximadamente 20°C, pode estar associada à atuação do corante, que também agiu como plastificante, fazendo diminuir ainda mais a temperatura vítrea.

Na curva de $[\theta/P_e](T)$, em torno de 50°C, há um pico para baixo que pode ser associado com a perda de umidade do filme à medida que a temperatura aumenta.

A queda na curva do sinal de LT normalizado, até em torno de 120°C, pode ser atribuída à perda de massa, decorrente da evaporação da água adsorvida superficialmente. A partir de 120°C há uma leve ascensão da curva, até em torno de 160°C, que pode ser associada ao início da perda de água estrutural e também de transformações estruturais que atuam no sentido de aumentar as áreas cristalinas. Após 160°C, a curva tem uma rápida subida mas não apresenta a descontinuidade em torno de 190°C decorrente da temperatura de fusão da parte cristalina, o que implica dizer que tal temperatura somente será atingida para valores superiores a 200°C. Nesse caso, parece que o corante atuou no sentido de elevar a temperatura de fusão do polímero.

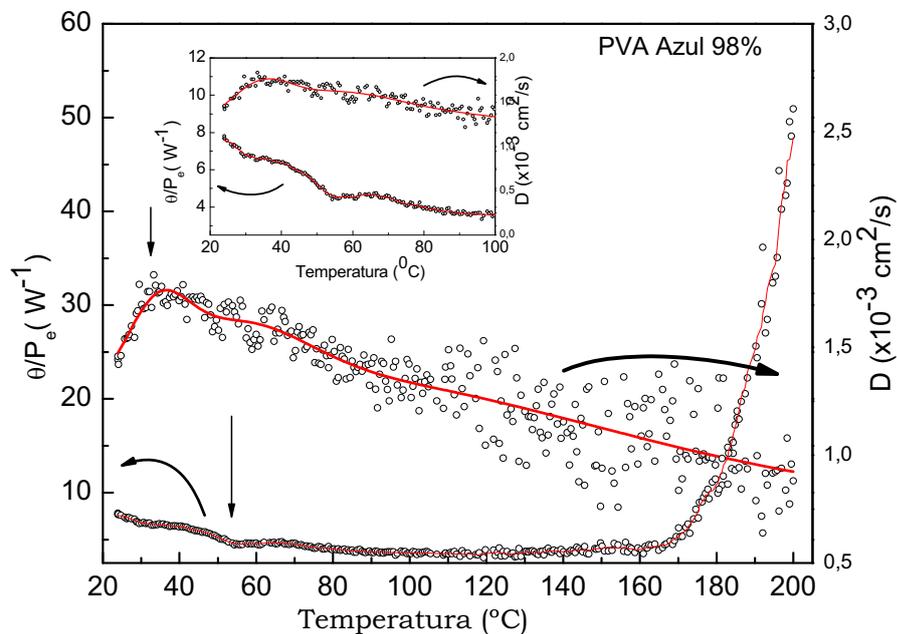


Figura IV.44 - $D(T)$ e razão $[\theta/P_e](T)$ para o PVA azul 98% hidrolisado

A figura IV.45 a seguir, se refere ao calor específico para o PVA azul 98% hidrolisado. Entre 40 e 50°C a curva mostra um ligeiro crescimento nos valores do $C_p(T)$, com valor médio situado em torno de 45 °C, portanto, havendo uma concordância com a temperatura de transição vítrea relativa à curva do calor específico para o PVA puro 98% (figura IV.40). A queda brusca na curva do calor específico até em torno de 100°C, pode estar associada à perda de massa, fundamentalmente à perda de água adsorvida superficialmente (umidade relativa). Após 100°C, inicia-se os processos de degradação e transformação estrutural que atuam no sentido de aumentar as áreas cristalinas. Novamente, a temperatura de fusão da parte cristalina não foi atingida, visto não haver descontinuidade no crescimento da curva, o que pode significar que o corante atuou no sentido de elevar a temperatura de fusão para valores maiores do que os do experimento.

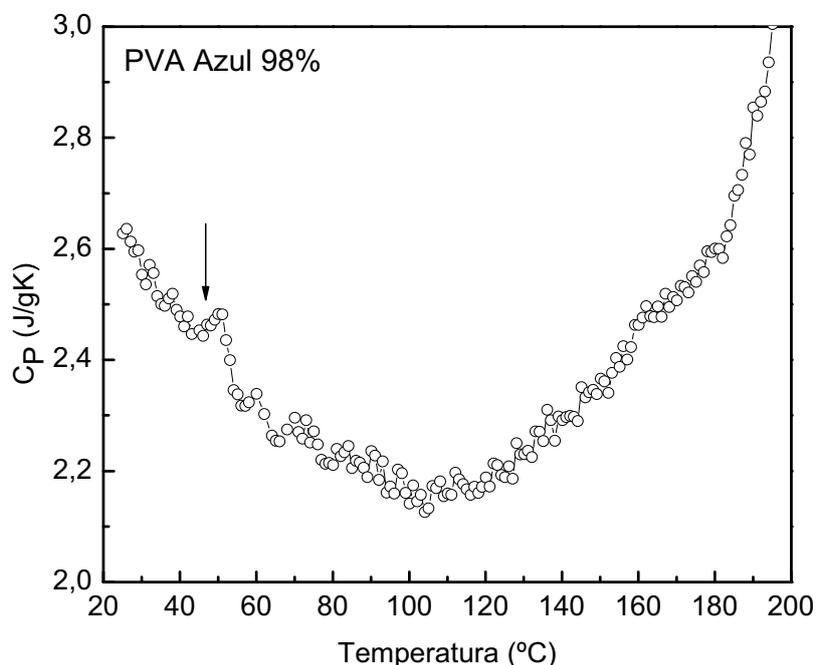


Figura IV.45 - $C_p(T)$ para o PVA azul 98% hidrolisado.

A figura IV.46 a seguir refere-se á difusividade térmica e ao sinal normalizado pela potência para o PVA azul 99%+ hidrolisado. Pode-se ver que a temperatura de transição vítrea, para a curva da difusividade térmica, se situa em torno de 30°C, ligeiramente inferior do que a temperatura vítrea para o PVA puro 99%+ (figura IV.41), o que pode ser atribuído ao corante que atuou, juntamente com a água adsorvida superficialmente, como plastificante, diminuindo a T_g .

A partir de 50°C, os dados apresentam muitas oscilações, com pequenos picos ascendentes e descendentes que podem ser associados com a perda de água adsorvida superficialmente, impurezas, etc, o que se confirmará com a análise da curva do calor específico mais adiante. É importante salientar que as oscilações citadas acima também estão presentes na curva do PVA puro 99%+ hidrolisado, conforme figura IV.41. Após 100°C, as oscilações se tornam maiores como resultado do início da

degradação e das transformações estruturais. Acima de 150°C, a curva cresce rapidamente como consequência do aumento da degradação e do aumento das áreas cristalinas. Novamente, não há a descontinuidade em torno de 190°C associada à temperatura de fusão da parte cristalina pelas mesmas razões expostas anteriormente.

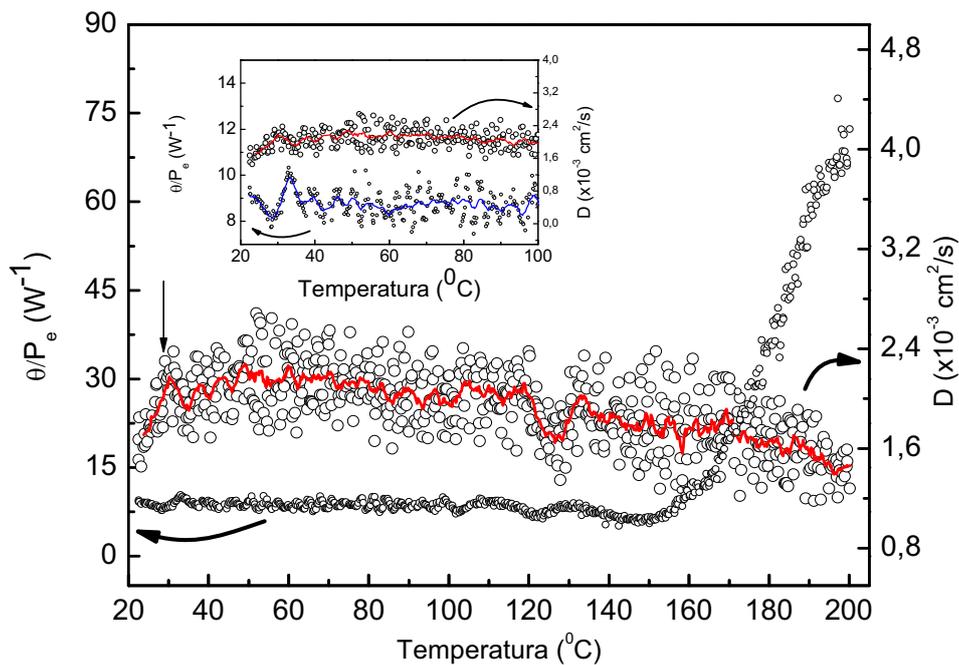


Figura IV.46 - Difusividade térmica e sinal de LT normalizado pela potência, em função da temperatura, para o PVA azul 99%+ hidrolisado.

A figura IV.47 seguinte mostra o $C_p(T)$ para o filme de PVA azul 99%+ hidrolisado. O valor médio para a T_g da parte ascendente do início da curva, se situa em torno de 36°C, diferindo em torno de 4°C da temperatura vítrea encontrada para o PVA puro 99%+ (figura IV.42), mas concordante com o valor obtido para a curva da difusividade térmica do mesmo polímero (figura IV.41). O valor menor relativo à curva do calor específico, pode estar associado ao efeito plastificante do corante, que para

a T_g contribui no sentido de diminuir seu valor em relação ao PVA puro, e que para a T_m contribui no sentido de elevá-la. Após 50°C, até em torno de 90°C, oscilações são visíveis, fato que pode estar associado à perda de água superficial. Acima de 100°C, a curva cresce rapidamente devido a processos degradativos decorrentes da perda de água ligada e também aos efeitos de transições estruturais que contribuem para aumentar a área cristalina da amostra. Também não ocorre a descontinuidade brusca da curva, em torno de 190°C, como ocorreu com a amostra pura (figura IV.42), o que pode ser atribuído, mais uma vez, ao efeito plastificante do corante que eleva o valor da temperatura de fusão da parte cristalina do filme para valores maiores do que 200°C.

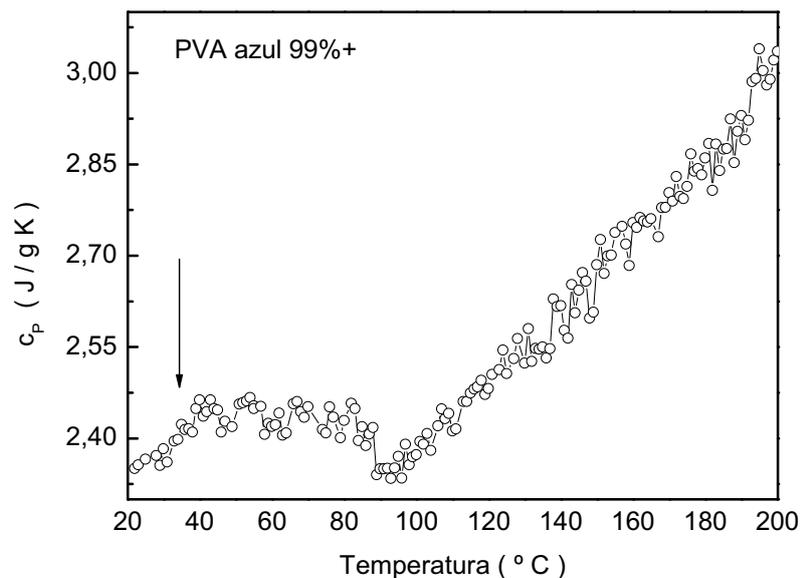


Figura IV.47 - $C_p(T)$ para o PVA azul 99%+ hidrolisado.

Encerrando a parte relativa ao álcool polivinílico, é possível dizer que há uma concordância razoável entre os dados obtidos para a temperatura de transição vítrea dos filmes de PVA puro e com corante, obtidos pelas técnicas de ELT e calorimétrica. Como técnicas distintas, era

de se esperar uma certa diferença entre os valores encontrados, conforme estabelece a literatura [11,12]. Isto pode ocorrer, tanto em função da taxa de aquecimento que o método permite para as medidas, como dos parâmetros físicos e químicos que cada técnica fornece.

Concluindo este trabalho, pode-se dizer que ao se produzir filmes de PVA, uma massa razoável de água ligada (adsorção química) permeia todo o volume polimérico. Além disso, a umidade relativa (adsorção física) existente no laboratório onde os experimentos foram realizados, também integra o filme. Ao longo do experimento, a água decorrente da umidade do ambiente, é a primeira a evaporar-se com o aumento da temperatura, mas contribui fundamentalmente para diminuir a temperatura de transição vítrea da parte amorfa do PVA [12,13], e também para a redução da massa do filme, fato observado em todas as análises realizadas nesta parte, principalmente nas curvas relativas ao calor específico.

A água ligada é mais difícil de sair do filme pois integra as pontes de hidrogênio, que só serão desfeitas em temperaturas mais elevadas. Tal fato foi observado para temperaturas acima de 130 °C, quando também se iniciam processos de transformação estrutural [12]. Os dois mecanismos contribuem para aumentar as áreas cristalinas do filme, e também para reduzir o ponto de fusão, conforme pode ser visualizado nas figuras apresentadas. Pode-se concluir então que a água, de uma forma geral, atua como plastificante, reduzindo os valores da T_g e da T_m .

As medidas realizadas nos filmes de PVA azul, com vários graus de hidrólise, demonstraram que o corante provavelmente atua no sentido de potencializar o efeito plastificante, ora diminuindo a temperatura de transição vítrea associada à fração amorfa, ora aumentando a temperatura de fusão associada à parte cristalina. Assim, é possível que para baixas temperaturas, o corante torna o polímero mais flexível e para altas temperaturas ajuda na cristalização tornando-o mais rígido.

IV.4 Referências Bibliográficas

- [1] Plepis, A.M.G., “Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas do óleo de mamona”. Tese de doutorado. IFQSC/USP. (1991).
- [2] Andrade, F.A., “Preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado do óleo de mamona”. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP. (2002).
- [3] Kirk-Othmer., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 5, 3^a Ed. John Wiley. NY (1979)
- [4] Prod'homme, L., A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses. Phys. Chem. of Glasses, **1** 4 (1960).
- [5] Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wave lengths. J. Appl. Phys., **75** 8 (1994).
- [6] Bueno, W.A., Manual de Espectroscopia Vibracional. McGraw-Hill. SP. (1989).
- [7] Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Introduction to Spectroscopy 3^a Ed. Harcourt Inc.. Fl (2001)
- [8] Pouchert C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, 3^a Ed. Aldrich Chemical Company Inc. WI/USA. (1981).
- [9] Villar W.D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos, 2^a Ed. Vilar Cons. Técnica Ltda . RJ. (1999).
- [10] Kirk-Otmer., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.23, 3^a Ed., John Wiley, NY, (1983).
- [11] Bikoles N.M. Encyclopedia of Polimer Science and Technology, Vol. 3; 14. Wiley & Sons, NY. (1971).

- [12] Finch C.A., Polyvinyl Alcohol – Properties and Applications. Wiley & Sons. London. UK. (1973).
- [13] Sarti B. and Scandola M., Viscoelastic and thermal properties of collagen/poly(vinyl alcohol) blends. *Biomaterials* **16** 785 (1995).
- [14] Aranha I.B. e Lucas E.F., Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **11**(4) 174 (2001).
- [15] Kim J.P. The glass Transition from the point of view of DSC measurements; part 2: information for the characterization of materials., *Material Characterization by Thermal Analysis.*, JpKim3 @chol.com www.imta.co.kr, pg 1-13 (2004).

-

CAPÍTULO V

Conclusão

Conforme estabelecido nos objetivos deste trabalho, a determinação de parâmetros termo-ópticos de materiais poliméricos, foi realizada através de técnicas que permitiram obter valores para a temperatura de transição vítrea, determinar as regiões em que ocorrem transições de fase e verificar a temperatura de fusão da parte cristalina. Para os poliuretanos e para o PVA, os valores obtidos são compatíveis com aqueles encontrados na literatura e técnicas específicas.

Demonstrou-se que o uso da técnica de espectroscopia de lente térmica é uma poderosa ferramenta para se obter valores da T_g de materiais poliméricos e regiões de transição de fase, permitindo que as mesmas sejam analisadas para uma gama imensa de materiais e em intervalos de temperatura os mais variados possíveis. Seu uso no polioli foi fundamental para a verificação de mudança de fase que ocorre no polímero, nas proximidades de 43°C, transição esta que aparentemente indica quebra de ligação química e que até onde se sabe, não está descrito na literatura corrente.

Ficou demonstrado a partir das técnicas utilizadas neste trabalho, como já era conhecido na literatura, que a água desempenha papel importante em materiais poliméricos porque, ao atuar como plasticizante, provoca a diminuição dos valores encontrados para a T_g , em relação aos valores do material anidro, como verificado no polímero PVA.

Também ficou patente, que a utilização das técnicas de calorimetria de relaxação térmica e interferometria óptica no estudo de materiais poliméricos, e que tais técnicas, além de possuírem um potencial

próprio, são de imensa valia como técnicas auxiliares para a certificação dos valores obtidos pela técnica ELT.

As análises demonstraram que as técnicas utilizadas possuem limitações e, que dependendo da taxa de aquecimento utilizada, os valores encontrados não são iguais, mas se situam dentro de intervalos de temperatura compatíveis. Como exemplo, podem-se citar as medidas de calor específico no polioli, que mostraram a transição estreita, em torno de 43°C, detectada pela LT e pela interferometria óptica. Finalmente, as técnicas complementares foram importantes para corroborar as informações obtidas e auxiliar na interpretação dos dados experimentais.

Como o polioli possui óleo de mamona em sua constituição, pode-se supor que o pico de baixa temperatura pode estar relacionado com o referido óleo, o que desperta interesse em aplicar as mesmas técnicas no óleo de mamona puro, para ver se o pico de baixa temperatura é uma característica do óleo. Por outro lado, como o óleo de mamona possui, aproximadamente 90% do ácido ricinoleico na sua composição molecular, será que é o ácido ricinoleico o responsável pela transição de baixa temperatura? É uma pergunta que poderá ser respondida em trabalhos posteriores.

A partir dos dados obtidos e de suas análises, é possível propor novos trabalhos nessa área. Óleos de outras plantas (babaçu, palma, dendê, soja, milho, etc), polímeros condutores e polímeros biocompatíveis, são fortes candidatos ao estudo e caracterização, principalmente óleos utilizados como biodiesel e polímeros usados em próteses médico-odontológicas. Filmes poliméricos, coloridos com os mais diversos corantes, também podem ser estudados pela técnica ELT, visando sua caracterização térmica e limites para suas utilizações.

Apêndice A

FATORES QUE AFETAM O COEFICIENTE DE TEMPERATURA DO COMPRIMENTO DO CAMINHO ÓPTICO PARA MEIOS ISOTRÓPICOS

Índice

Parte I	
A fórmula de Lorentz-Lorenz e o coeficiente térmico do índice de refração	160
Capítulo 1 - Polarizabilidade molecular e a fórmula de Lorentz-Lorenz. - Introdução	161
1.1 Os dielétricos e os mecanismos de polarização moleculares	162
1.2 O campo efetivo local	164
1.3 A polarizabilidade molecular média e a fórmula de Lorentz-Lorenz	165
Capítulo 2 - A variação do índice de refração com a temperatura	171
2.1 Introdução	171
2.2 Fatores que afetam o índice de refração	172
2.3 Consequências da competição entre os coeficientes β e φ	174
Parte II	
Determinação da variação do comprimento do caminho óptico com a temperatura	177
Capítulo 3 - Variação do comprimento do caminho óptico com a temperatura	178
3.1 Introdução	178
3.2 O coeficiente de temperatura e a diferença de fase	179
Capítulo 4 - Modelos cilíndricos para o estresse térmico	183
4.1 Modelos plane-stress/plane-strain	183
Capítulo 5 - Variações da espessura e do índice de refração com a temperatura	185
5.1 As variações da espessura e do índice de refração com a temperatura	185
5.2 Considerações sobre os modelos	191
5.3 Relação entre os coeficientes de estresse-óptico e elasto-óptico	192

5.4 Conclusão	193
Capítulo 6 - Referências bibliográficas	194

Parte I

**A FÓRMULA DE
LORENTZ-LORENZ E O
COEFICIENTE TÉRMICO
DO ÍNDICE DE
REFRAÇÃO**

Capítulo 1

POLARIZABILIDADE MOLECULAR E A FÓRMULA DE LORENTZ-LORENZ

INTRODUÇÃO

Antes de definir o coeficiente de temperatura do índice de refração “ dn/dT ”, através da derivação do índice de refração da equação de Lorentz-Lorenz [3], far-se-á uma retomada de conceitos e deduções para se entender como foi possível chegar à compreensão de que o índice de refração de um meio depende da temperatura em que está sendo medido, além de outras grandezas físicas envolvidas.

Para atingir tal objetivo utilizar-se-á das relações entre propriedades moleculares e a susceptibilidade dielétrica do meio “ η ” (parâmetro macroscópico). A discussão proposta será feita em termos clássicos das propriedades moleculares, porque as propriedades mais simples dos materiais dielétricos podem ser abordadas pela análise clássica de forma satisfatória, embora o tratamento conveniente deve envolver, necessariamente, considerações de natureza quântica.

Para finalizar, os meios materiais envolvidos são os dielétricos isotrópicos (polarização paralela ao campo externo) submetidos a campos macroscópicos não muito intensos, onde a resposta do meio ao campo aplicado seja linear (exclui a ferroeletricidade). Também supõem-se que o meio seja uniforme, ou seja, a constante dielétrica relativa ou permissividade elétrica relativa “ ϵ ” independe da posição.

1.1 OS DIELÉTRICOS E OS MECANISMOS DE POLARIZAÇÃO MOLECULARES

A matéria consiste de núcleos atômicos positivos envolvidos por nuvens eletrônicas negativas. Certos materiais, chamados de dielétricos, exibem a propriedade de que seus elétrons não possuem a liberdade de se moverem livremente pelo interior quando sob a influência de um campo elétrico externo, mas podem deslocar seus centros de carga (distorção das distribuições de carga) e em decorrência disso, apresentam uma polarização induzida em cada molécula ou átomo e, em materiais polares, alinham parcialmente seus momentos de dipolo permanentes na direção do campo, como, por exemplo, a molécula de água. Assim, pode-se distinguir os mecanismos básicos de polarização quando se aplica um campo macroscópico a um dielétrico em repouso, ou seja:

a) - Quando o campo externo atua sobre a nuvem eletrônica, ocorre uma distorção da mesma em relação ao núcleo, resultando no aparecimento de momentos de dipolo induzidos que causam a polarização eletrônica, caracterizada pelo parâmetro microscópico " α_e " (polarizabilidade eletrônica);

b) - Quando átomos de diferentes tipos formam moléculas, normalmente não repartem seus elétrons simetricamente e, as nuvens eletrônicas se deslocam de forma excêntrica em torno dos átomos que possuem maior poder de polarização. Dessa forma, átomos adquirem cargas de polaridades opostas que, quando sob a ação de um campo externo, provoca uma mudança nas posições de equilíbrio dos próprios átomos. Em decorrência do deslocamento de átomos carregados, um segundo tipo de momento de dipolo induzido é criado, representando a polarização atômica ou iônica do material, caracterizada pelo parâmetro microscópico " α_a " (polarizabilidade atômica ou iônica);

c) - Por outro lado, a distribuição assimétrica de cargas entre átomos distintos que constituem as moléculas, proporciona o surgimento de momentos de dipolo permanentes aleatórios, mesmo na ausência de campo externo. Quando se aplica um campo macroscópico, tais momentos experimentam torques que tendem a orientá-los na direção do campo externo, originando polarizações dipolares induzidas, caracterizadas pelo parâmetro microscópico " α_d " (polarizabilidade dipolar).

Estes três mecanismos de polarização decorrem de cargas ligadas localmente nos átomos, nas moléculas ou nas estruturas de sólidos e líquidos. Além disso, existem portadores de cargas que podem migrar de um ponto a outro dentro do material. Quando tais portadores são impedidos de se deslocarem por ficarem presos na estrutura do material ou nas interfaces, ou mesmo porque não conseguem livremente se descarregar ou serem repostos nos eletrodos, tem-se então o

surgimento de cargas espaciais ou interfaciais que provocam uma distorção do campo médio macroscópico, aumentando a capacitância do material, como por exemplo, nos capacitores. Assim, deve-se somar às polarizações anteriores, um quarto mecanismo, denominado de polarização interfacial ou polarização por cargas espaciais, caracterizada pelo parâmetro microscópico “ α_s ” (polarizabilidade interfacial ou por cargas espaciais). Os quatro mecanismos podem ser visualizados na figura 1.

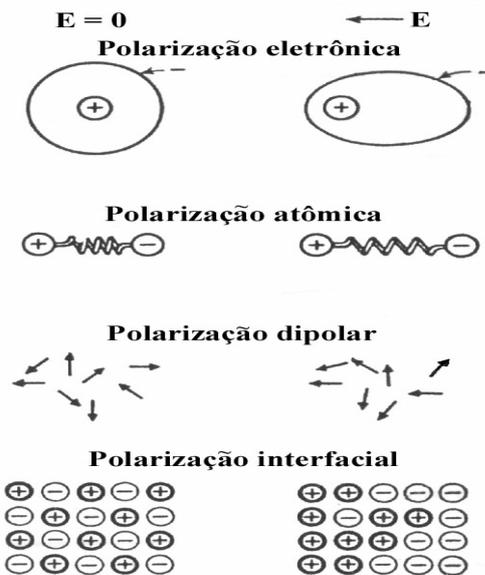


Figura 1 - Mecanismos de polarização

Como cada mecanismo descrito atua de forma independente, pode-se definir a polarizabilidade do meio como uma soma dos quatro parâmetros, a qual denominar-se-á de polarizabilidade molecular induzida média do meio, caracterizada pelo parâmetro microscópico “ α ”, isto é:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_s \quad (1.1)$$

O parâmetro “ α ” contém informações fundamentais sobre os portadores de carga elétrica e suas ações polarizadoras. Para os cálculos subsequentes, somente os dois primeiros termos da equação 1 serão considerados. A posteriori comentar-se-á sobre a polarização dipolar.

Quando se aplica um campo externo num meio constituído por um número muito grande de átomos ou moléculas apolares, as cargas ligadas a cada entidade responderão ao campo e executarão movimentos

oscilatórios em relação às suas posições normais e, no geral, a densidade de carga atômico-molecular será distorcida. Os momentos de multipolo de cada molécula ou átomo serão diferentes dos existentes na ausência do campo macroscópico, sendo que o multipolo dominante será o momento de dipolo elétrico “ \vec{p} ”. Assim, provoca-se no meio uma polarização elétrica “ \vec{P} ” (momento de dipolo por unidade de volume) dado por:

$$\vec{P}(x) = \sum_i N_i \langle \vec{p}_i \rangle \quad (1.2)$$

onde “ p_i ” é o módulo do momento de dipolo induzido da i -ésima espécie molecular do meio, sendo que a média é formada sobre um pequeno volume centrado na posição “ x ”, e “ N ” é o número médio de moléculas por unidade de volume do tipo “ i ” na posição “ x ”.

1.2 O CAMPO EFETIVO LOCAL

Continuando a examinar as propriedades particulares das moléculas, deve-se fazer uma distinção entre campos internos que agem sobre átomos e moléculas no interior do meio e o campo macroscópico médio.

Num meio rarefeito (gás), onde a separação entre os constituintes é grande quando comparada com o tamanho de átomos e moléculas, há uma pequena diferença entre o campo macroscópico (\vec{E}) e o campo interno (\vec{E}_i) que age sobre qualquer constituinte ou grupo de constituintes. Em um meio denso, como os constituintes estão estreitamente agrupados, a polarização provocada pelas moléculas vizinhas sobre uma molécula de referência provoca um campo interno que se sobrepõe ao campo externo, de tal modo que o campo molecular local (campo elétrico efetivo local) sobre a molécula de referência será dado por:

$$\vec{E} + \vec{E}_i = \vec{E}_{ef}. \quad (1.3)$$

Para se determinar o campo interno considerar-se uma pequena esfera em torno da molécula de referência, grande do ponto de vista microscópico, mas pequena do ponto de vista macroscópico, de tal forma que a polarização produzida pelas cargas externas à esfera (meio tratado como contínuo) pode ser considerada uniforme através do volume da esfera. Assim, o vetor campo elétrico no centro da esfera (em módulo) é paralelo ao vetor de polarização, e dado por [6, 11]:

$$\vec{E}_i = \oint_{\text{esfera}} k \frac{P \cos^2 \theta}{r^2} dS \quad (1.4)$$

em que $dS = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$. Utilizando o sistema CGS-Gaussiano ($k=1$) e integrando sobre θ tem-se :

$$\vec{E}_i = \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (1.5)$$

Ocorre que no interior da esfera também existem cargas elétricas e suas polarizações contribuem para o campo efetivo local. Em 1850, Mossotti propôs que para constituintes sem dipolo permanente e com carga total nula, ou com distribuição de cargas altamente simétricas ou mesmo distribuídas ao acaso (e que foi posteriormente demonstrado por Lorentz), as contribuições ao campo interno, dentro da esfera, anulam-se mutuamente. Atualmente, tal entendimento já é aplicado para distribuições com simetria aproximadamente cúbica e até para substâncias amorfas [4]. Dessa forma, o campo molecular efetivo (em módulo), também chamado de campo local de Mossotti, torna-se:

$$E_{ef.} = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (1.6)$$

1.3 A POLARIZABILIDADE MOLECULAR MÉDIA E A FÓRMULA DE LORENTZ-LORENZ

Ao se reportar à teoria atômica da matéria, considera-se a mesma composta por partículas interagentes, envoltas no vácuo, e que podem ser polarizadas pela ação de um campo externo. Em uma primeira aproximação, assume-se que as componentes dos momentos de dipolo induzidos são funções lineares das componentes do campo macroscópico, afirmação válida para sistemas isotrópicos, apolares e não-magnéticas. Dessa forma, e para cada molécula, o momento de dipolo " \vec{p} " que surge em decorrência da aplicação do campo é diretamente proporcional ao campo molecular efetivo local, tal que:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{ef.} \quad (1.7)$$

Como o interesse é somente no efeito médio sobre todas as orientações possíveis dos momentos induzidos dos constituintes, não

há a obrigatoriedade que cada molécula seja isotrópica, mas que o meio o seja, assim, o parâmetro “ α ” pode ser considerado como representativo da polarizabilidade molecular induzida média, doravante denominada de “ α_{mol} ”, com dimensões de cm^3 . A polarizabilidade molecular é, em princípio, uma função do campo elétrico mas, para um amplo domínio de intensidades do campo externo, é uma constante que caracteriza a resposta das moléculas ao campo aplicado, ou seja, a polarizabilidade é a tendência do meio de tornar-se polarizado quando um campo elétrico é aplicado [5].

Para N moléculas por unidade de volume, o vetor momento elétrico total “ \vec{P} ” será dado por :

$$\vec{P} = N\alpha_{mol} \cdot \vec{E}_{ef}. \quad (1.8)$$

Experimentalmente, observa-se que para uma grande classe de materiais, a polarização induzida total é proporcional ao campo aplicado (para valores do campo não muito elevados). Assim, podemos verificar que $\vec{P} = \eta \vec{E}$, onde “ η ” é a susceptibilidade dielétrica do meio [11]. Sabe-se também que o vetor deslocamento é igual a $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$, então, pode-se reescrever o vetor deslocamento como:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\eta \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (1.9)$$

em que define-se a constante dielétrica relativa do meio ou permissividade relativa do meio como sendo igual a $\epsilon = \epsilon_{meio}/\epsilon_{v\u00e1cuo} = 1 + 4\pi\eta$. Caso o vetor campo elétrico e o vetor deslocamento não forem colineares a constante dielétrica será um tensor de ordem 2. Se o meio for linear e homogêneo, a constante dielétrica independe da posição, sendo igual a unidade para o vácuo clássico. Para o caso em questão, a constante dielétrica é um escalar.

Substituindo o campo efetivo (equação 1.6) na equação da polarização induzida média (equação 1.8), e sabendo-se que $\vec{P} = \eta \vec{E}$, obtém-se uma expressão explícita para a susceptibilidade dielétrica do meio (parâmetro macroscópico), donde:

$$\eta = \frac{N\alpha_{mol}}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha_{mol}} \quad (1.10)$$

Expressando a relação 1.10 em termos da constante dielétrica através da relação $\epsilon = 1 + 4\pi\eta$ tem-se:

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}N\alpha_{mol}}{1 - \frac{4\pi}{3}N\alpha_{mol}} \quad (1.11)$$

Por outro lado, pode-se expressar a polarizabilidade molecular em termos da constante dielétrica e do número de moléculas da amostra. Assim:

$$\alpha_{mol.} = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \quad (1.12)$$

A relação 1.12 é denominada de equação de *Clausius-Mossotti*, visto que Mossotti (1850), e de forma independente, Clausius (1879), estabeleceram a mesma relação. A equação em questão se verifica melhor nas substâncias gasosas, enquanto que para líquidos e sólidas ela é aproximadamente válida, especialmente se a constante dielétrica for grande. Segundo Maxwell, o índice de refração absoluto de um meio é igual a $n = c/v$, e a velocidade de propagação de ondas eletromagnéticas em meios homogêneos é dada por $v = c/\sqrt{\epsilon\mu}$, onde μ é a permeabilidade magnética do meio. Assim, o índice de refração torna-se igual a $n = \sqrt{\mu\epsilon}$. Para substâncias não magnéticas $\mu = 1$, assim, a relação de Maxwell para frequências óticas fica :

$$\epsilon = n^2 \quad (1.13)$$

em que “ n ” é a parte isotrópica do índice de refração. Para sistemas anisotrópicos, o índice de refração torna-se dependente da orientação dipolar e o meio será birrefringente. Substituindo a relação de Maxwell na equação de Clausius-Mossotti, obtém-se a equação de *Lorentz-Lorenz* (1880), ou seja:

$$\alpha_{mol.} = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (1.14)$$

Por uma notável coincidência, a fórmula de Lorentz-Lorenz foi descoberta, de forma independente, pelo Holandês H. A. Lorentz (1880) e pelo Dinamarquês L. Lorenz (1881), sendo que a equação 1.14, faz a conexão da teoria fenomenológica de Maxwell com a teoria atomística da matéria do grego Leucippus de Abdera e discípulos.

O número de moléculas por mol de uma substância ($N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) está relacionado com o número de moléculas de uma amostra pela razão $N_A/N = W/\rho$, onde W é o peso molecular da substância em g/mol . e ρ é a densidade ou massa específica, dada em g/cm^3 . Substituindo a grandeza N na equação de Lorentz-Lorenz fica-se com:

$$\frac{4\pi}{3} N_A \alpha_{mol.} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(\frac{W}{\rho} \right) = R \quad (1.15)$$

em que a grandeza “ R ” é chamada de *refratividade específica, refratividade molar ou molecular* do meio e, por muito tempo, foi entendida como não dependente da temperatura. Caso a substância seja monoatômica a grandeza R é denominada de refratividade atômica.

As equações de Clausius-Mossotti (equação 1.12) e de Lorentz-Lorenz (equação 1.14), são idênticas, mas não são equações gerais porque em ambas, a polarizabilidade molecular é uma grandeza real. Caso o campo aplicado for alternado (p.ex. campo senoidal), a polarizabilidade molecular será uma grandeza complexa, assim como a constante dielétrica e o índice de refração. Nesse caso, a relação matemática para a refratividade molar será dada por:

$$R^* = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_{mol}^* = \left(\frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2} \right) \frac{W}{\rho} = \left(\frac{(n^*)^2 - 1}{(n^*)^2 + 2} \right) \frac{W}{\rho} \quad (1.16)$$

A equação 1.16 é conhecida como equação de *Clausius-Mossotti-Lorentz-Lorenz* [6]. Deve-se salientar que, as equações de Clausius-Mossotti e de Lorentz-Lorenz adquirem as formulações simples (equações 1.12 e 1.14), e sendo sómente válidas quando se assume que o campo elétrico interno, causado pelas moléculas vizinhas dentro da esfera, sobre a molécula de referência, seja nulo. Caso contrário, pode-se tirar conclusões erradas a respeito da polarizabilidade molecular. Obedecidas as condições da Lei de Boyle, o volume molar é dado pela relação $V_m = W/\rho = N_A/N = RT/p$. Assim, a refratividade específica (equação 1.15) pode ser reescrita como:

$$R = \frac{W}{\rho} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{RT}{p} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = V_m \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (1.17)$$

A relação 1.17 informa que a refratividade molecular possui dimensão de cm^3 sendo da ordem do volume molar da substância. Indica a dependência explícita do índice de refração em relação à densidade da substância, para qualquer comprimento de onda em particular, e continuará válida mesmo quando houver variação sensível da densidade, desde que a isotropia seja mantida [7].

Para gases sob baixa pressão ($\vec{E}_i \simeq \vec{E}$), onde $n^2 - 1 \ll 1$, tem-se consequentemente que $n^2 + 2 \simeq 3$. Assim, a polarizabilidade molecular torna-se igual a:

$$\alpha_{mol.} = \frac{n^2 - 1}{4\pi N} \quad (1.18)$$

A relação 1.18 é conhecida como equação de *Drude*, e como consequência, a refratividade molar fica:

$$R \simeq \frac{W}{\rho} \left(\frac{n^2 - 1}{3} \right) \simeq \frac{RT}{p} \left(\frac{n^2 - 1}{3} \right) \quad (1.19)$$

Na equação 1.19, para gases sob baixa pressão, os termos $n^2 - 1$ e ρ são proporcionalmente muito próximos, mas mesmo sob alta pressão,

quando o índice de refração difere apreciavelmente da unidade, a refratividade molar permanece praticamente constante, o mesmo ocorrendo quando o gás se liquefaz.

Da equação 1.17 tem-se que, se dois líquidos, com refratividades molares A_1 e A_2 , e com volume molar unitário para cada líquido, contendo N_1 e N_2 moléculas, respectivamente, a refratividade molar da mistura será dada por:

$$A = \frac{N_1 A_1 + N_2 A_2}{N_1 + N_2} \quad (1.20)$$

No caso de uma molécula conter N_1 átomos, com refratividade específica A_1 , e N_2 átomos com refratividade específica A_2 , então, a refratividade molecular será dada por:

$$A = N_1 A_1 + N_2 A_2 \quad (1.21)$$

As polarizabilidades tratadas até aqui foram as relativas às polarizações eletrônica e atômica (ou iônica). O terceiro mecanismo de polarização induzida que nos interessa é provocada pela reorientação parcial dos momentos de dipolo permanentes devido a ação do campo externo. Esta polarização de orientação, caracterizada pelo parâmetro microscópico " α_d " (polarizabilidade dipolar ou de orientação), é importante nas substâncias polares, como o HCl , CO e H_2O , e foi tratada pela primeira vez por Debye em 1912. Em meios sólidos, o campo externo deve ser razoavelmente intenso para produzir efeito sensível na orientação dipolar.

Por hipótese, todas as moléculas, mesmo na ausência de campo externo, possuem um momento de dipolo permanente \vec{p}_0 . Devido a agitação térmica, o momento resultante é nulo. Aplicado um campo macroscópico, a tendência é de alinhamento parcial dos dipolos ao longo do campo, na configuração de menor energia, resultando num momento de dipolo induzido médio. A Hamiltoniana da molécula é dada por:

$$H = H_0 - \vec{p}_0 \cdot \vec{E} \quad (1.22)$$

em que H_0 é uma função apenas das coordenadas "internas" da molécula. Através do fator de Boltzmann, o momento de dipolo induzido médio pode ser escrito como:

$$\langle p_{mol.} \rangle = \frac{\int p_0 \cos \theta \left(e^{\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}} \right) d\Omega}{\int e^{\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}} d\Omega} \quad (1.23)$$

O campo \vec{E} é escolhido ao longo do eixo z e as integrais são resolvidas sobre todas as variáveis envolvidas, mas somente aquela em

que \vec{p}_0 é paralelo ao campo é diferente de zero. Em geral, o termo $(p_0 E/kT) \lll 1$, exceto para temperaturas baixas, e por isso, pode-se expandir as exponenciais e obter um resultado aproximado dado por:

$$\langle p_{mol.} \rangle = \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{kT} E \quad (1.24)$$

A equação 1.24 informa que a polarização dipolar induzida varia inversamente com a temperatura, o que era de se esperar de um efeito em que o campo aplicado deve superar a oposição da agitação térmica para que haja um momento de dipolo molecular induzido médio. No geral, as polarizações induzidas (eletrônica, atômica e de orientação) estão sempre presentes, e a forma completa da polarizabilidade molecular é dada por:

$$\alpha_{mol.} \simeq \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) + \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{kT} \quad (1.25)$$

A equação 1.25 exibe uma dependência da polarizabilidade molecular com a temperatura do tipo $Y = A + B/T$, o que permite a separação experimental dos mecanismos de polarização envolvidos e que podem ser visualizados na representação gráfica (fig. 2) a seguir [4].

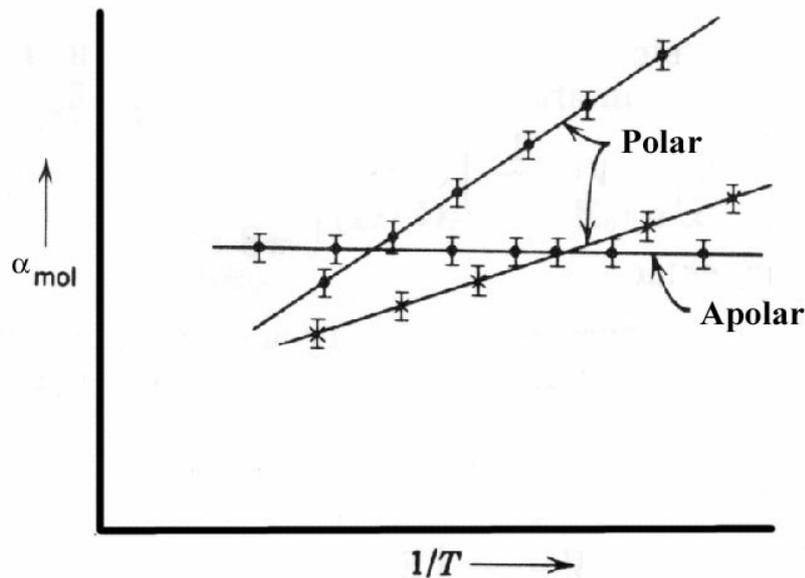


Figura 2 - Variação da polarizabilidade molecular com a temperatura para substâncias polares e apolares.

Capítulo 2

A VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COM A TEMPERATURA

2.1 INTRODUÇÃO

O conceito de invariância do índice de refração introduzido por Gladstone para gases e, posteriormente estendido para líquidos e sólidos por Lorentz-Lorenz (1880), postula a existência de uma relação linear entre o volume molar (ou volume específico) de um meio e uma função definida de seu índice de refração $f(n)$, tal que:

$$f(n)V = R = Cte \quad (2.1)$$

em que $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$. A constante R , denominada de refratividade específica ou molar é uma medida da polarização molecular de uma substância.

Por um certo período de tempo e em primeira aproximação, pensava-se que tal polarização (distorção da nuvem eletrônica da molécula) seria independente da temperatura [3]. Atualmente a refratividade específica é entendida como dependente da temperatura, e que em geral, quando há uma variação de temperatura também existe uma variação moderada da refratividade, cuja variação parece não ser muito afetada por uma transformação de fase. A dependência do índice de refração com a temperatura tem importância fundamental na construção de sistemas ópticos que normalmente operam em temperaturas elevadas e inconstantes.

Com o advento dos lasers, telescópios, satélites, etc., o coeficiente térmico do índice de refração “ dn/dT ” assumiu grande importância prática em função da grande intensidade de energia com que operam,

ou que recebem e, que é parcialmente absorvida pelos sistemas ópticos transparentes, provocando um aumento de temperatura no material, e conseqüentemente, uma mudança no índice de refração, mudança essa que ocasiona uma variação no comprimento do caminho ótico da luz (ds/dT) através do material, causando aberrações ópticas e deslocamento da posição focal, inclusive determinando o aparecimento do efeito de lente térmica.

2.2 FATORES QUE AFETAM O ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Supõe-se como referência, numa dada temperatura T, que um determinado volume V de uma substância que contenha N constituintes, quando submetidos a ação de um campo externo, tenha uma polarização induzida total " \vec{P} " e índice de refração igual a " n ". Ao variar a temperatura, a mudança no índice de refração passa a ser controlada por dois fatores que, normalmente, concorrem entre si e que são [3, 9]:

a)- se ocorrer um aumento do volume devido a um aumento de temperatura, haverá um distanciamento maior entre os constituintes em relação à situação de referência, acarretando um reordenamento dos momentos dipolares individuais, resultando numa polarização induzida média menor e, conseqüentemente, a um decréscimo no índice de refração.

b)- se ocorrer uma diminuição do volume decorrente de um aumento de temperatura, haverá uma diminuição do espaçamento entre os constituintes, levando a um reordenamento direcional dos momentos dipolares induzidos. Essa situação fará com que um conjunto de constituintes se dissocie, diminuindo de tamanho e, à medida que a estrutura interna caminha para a estabilidade, haverá um aumento no número de dipolos mais organizados, acarretando um aumento gradual da polarização induzida total, que resultará numa variação positiva do índice de refração.

A influência dos dois mecanismos sobre o índice de refração pode ser examinada, através da derivação do índice de refração, a partir da equação de Lorentz-Lorenz [3]. Assim, a equação 17 fica:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R}{V} \implies \implies n^2 = \frac{V + 2R}{V - R} \quad (2.2)$$

derivando obtém-se:

$$2ndn = \frac{3RV}{(V - R)^2} \left[\frac{dR}{R} - \frac{dV}{V} \right] \quad (2.3)$$

Dividindo o primeiro termo do segundo membro da equação 2.3 por " V^2 " e substituindo a equação 2.2 (1ª parte) na equação 2.3

resultante, tem-se:

$$2ndn = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \left[\frac{dR}{R} - \frac{dV}{V} \right] \quad (2.4)$$

Diferenciando em relação à temperatura, resulta em:

$$2n \frac{dn}{dT} = \left[\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \right] \left[\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right] \quad (2.5)$$

Na equação 2.5, pode-se introduzir dois coeficientes de temperatura a saber:

1)- coeficiente de temperatura da expansão volumétrica

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (2.6)$$

2)- coeficiente de temperatura da variação da refração específica

$$\varphi = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (2.7)$$

Tem-se que a polarização “ $P \propto \alpha_{mol}$ ”, e que “ $R \propto \alpha_{mol}$ ”, portanto, “ $P \propto R$ ”. Dessa forma, a refração específica representa uma medida da polarização do material, logo:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \propto \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \varphi \quad (2.8)$$

Assim, pode-se escrever o coeficiente térmico do índice de refração como sendo dado por:

$$\frac{dn}{dT} = \left[\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \right] (\varphi - \beta) \quad (2.9)$$

A despeito do termo aproximadamente constante envolvendo o índice de refração, a equação 2.9 evidencia que o coeficiente de temperatura do índice de refração depende da contribuição dos coeficientes anteriormente definidos. Se o meio for isotrópico, $\beta = 3\alpha$, onde α é o coeficiente térmico de expansão linear ($d \ln r / dT$). Assim, tem-se com [13, 12]:

$$\frac{dn}{dT} = \left[\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\varphi - 3\alpha) \right] \quad (2.10)$$

Em líquidos, dn/dT é usualmente negativo devido a predominância do coeficiente de expansão volumétrica sobre a polarizabilidade.

2.3 CONSEQUÊNCIAS DA COMPETIÇÃO ENTRE OS COEFICIENTES β e φ

Dois casos podem ser analisados envolvendo o coeficiente térmico do índice de refração.

1º caso - se " $dn/dT \ll 0$ ", então o coeficiente $\beta > \varphi$. Neste caso, o coeficiente de expansão volumétrica é alto, com a expansão do volume sendo predominante no cálculo do coeficiente térmico do índice de refração. Normalmente ocorre em substâncias com ligações mais fracas entre seus constituintes e o efeito de lente térmica corresponde a uma lente divergente como consequência da diminuição do índice de refração. Estão compreendidos neste caso os líquidos, vidros orgânicos, vidros metacrilatos, vidros de poliestirene e muitos vidros boratos, fosfatos e fluorzirconatos, conforme figura 3 [10].

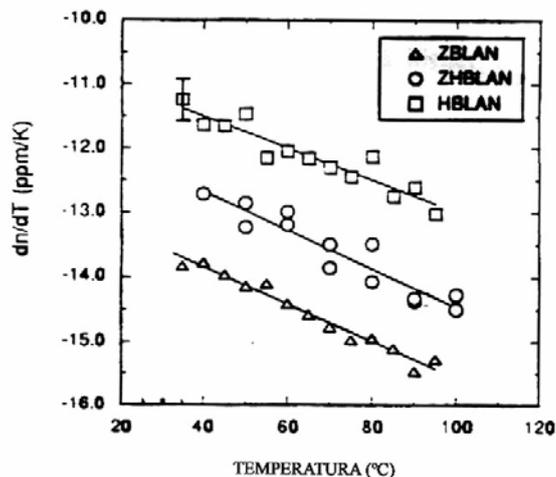


Figura 3 - Variação do coeficiente termo-óptico com a temperatura

2º caso - Se " $dn/dT \gg 0$ ", então o coeficiente $\beta < \varphi$. Este caso ocorre em substâncias com ligação forte entre seus constituintes, isto é, onde a expansão volumétrica é baixa. Assim o fenômeno da polarização se torna predominante no cálculo do coeficiente térmico do índice de refração, com o efeito de lente térmica correspondendo ao de uma lente convergente como consequência do aumento do índice de refração. Neste quadro se enquadram os vidros óxidos (silicatos, aluminatos), alguns vidros boratos, fosfatos. Vide figura 4, relativo ao vidro sódio-aluminossilicato [9].

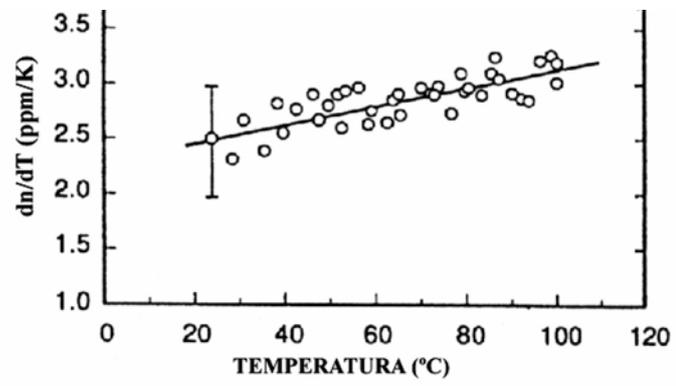


Figura 4 - Variação do coeficiente termo-óptico com a temperatura

CONCLUSÃO

Concluindo esta parte, tem-se que a partir do sinal de " dn/dT ", pode-se investigar o comportamento da micro-estrutura, o efeito da composição do material e de outras propriedades em termos da análise dos coeficientes de expansão volumétrica e de polarização. Modificações na composição da amostra e, conseqüentemente, na relação $\varphi - \beta$, pode minimizar o coeficiente de temperatura " dn/dT ". Como o coeficiente de temperatura é um dos membros que integram a equação de " ds/dT ", ao se minimizar o coeficiente térmico obtém-se valores menores para " ds/dT ", produzindo, no caso de vidros, um produto menos sensível à variação de temperatura, aproximando-se da meta ideal que é a produção de vidros atêrmicos com enormes aplicações tecnológicas e científicas.

Parte II

**DETERMINAÇÃO DA
VARIAÇÃO DO
COMPRIMENTO DO
CAMINHO ÓPTICO COM
A TEMPERATURA**

Capítulo 3

VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DO CAMINHO ÓPTICO COM A TEMPERATURA

3.1 INTRODUÇÃO

Em um meio dielétrico sólido, homogêneo, contínuo, transparente, isotrópico, e submetido a um campo elétrico externo pouco intenso, ao absorver energia e convertê-la parcialmente em calor, uma variação espacial de temperatura é induzida provocando variação radial de sua espessura e de seu índice de refração com formato espacial de uma lente. Tal efeito é chamado de “lente térmica” e pode ser observado em sólidos, líquidos e gases, mesmo quando estes materiais são extremamente transparentes. Neste processo de interação de luz com a matéria, as propriedades ópticas e térmicas são perturbadas e, conseqüentemente, podem ser estudadas.

O melhor tratamento físico que reflete a realidade do fenômeno deve levar em consideração a variação de comprimento do caminho óptico $S(r, t)$ decorrente da variação de temperatura ou seja [13]:

$$S(T) = n(T)l(T) \quad (3.1)$$

em que $T = f(r, t)$ é a temperatura num ponto “ $P(r, t) = P(\rho, z, \varphi, t)$ ” no interior do fio de calor num certo tempo “ t ”. O fio de calor provocado pela luz laser no interior da amostra e paralela ao eixo longitudinal “ z ” pode ser visualizada na fig.(1).

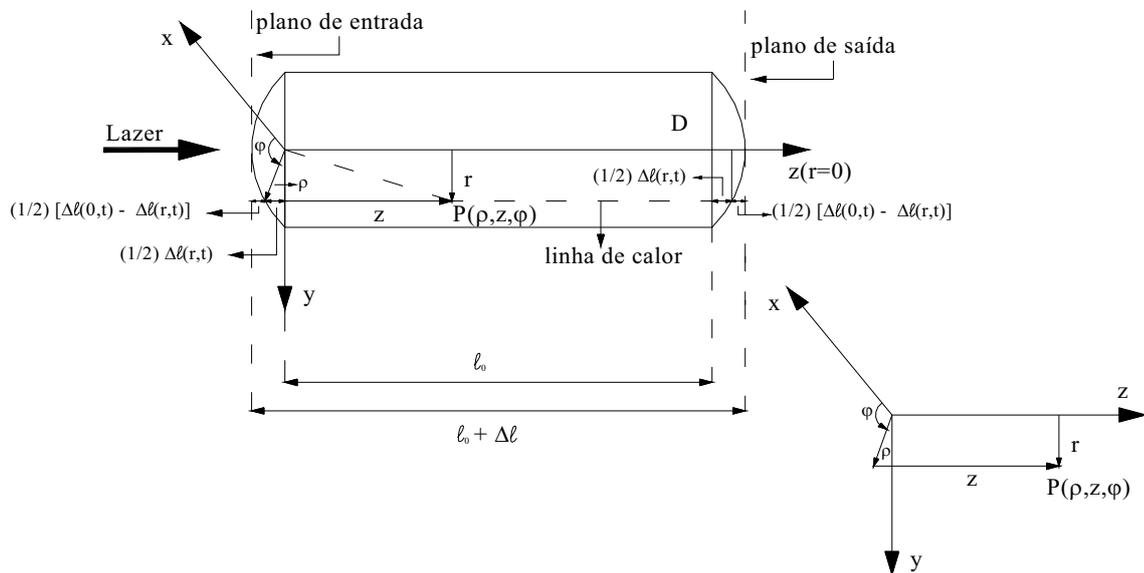


Figura 5 - Variação do caminho óptico com a temperatura induzida por laser

3.2 O COEFICIENTE DE TEMPERATURA E A DIFERENÇA DE FASE

Na posição “r”, no interior do fio de calor, o caminho óptico é dado por:

$$S(r, t) = n(r, t)l(r, t) \quad (3.2)$$

Expandindo o caminho óptico (em relação à temperatura) em série de Taylor, ao longo da reta paralela ao eixo central e que passa pelo ponto $P(r, t)$, tem-se que, o comprimento do caminho óptico para o laser de prova, entre os planos de incidência e emergência, após a absorção de energia do laser de excitação, e formação da lente térmica, será dado por:

$$S(r, t) = n_0 l_0 + \left[n_0 \frac{\partial l}{\partial T} + l_0 \frac{\partial n}{\partial T} \right]_{T_0} \Delta T(r, t) + [\Delta l(0, t) - \Delta l(r, t)] \quad (3.3)$$

em que $\Delta l(r, t) = \left[\frac{\partial l}{\partial T} \right]_{T_0} \Delta T(r, t)$. Os parâmetros “ n_0 ”, “ l_0 ” e “ T_0 ” são o índice de refração, a espessura da amostra e a temperatura inicial,

respectivamente, . O termo $[\Delta l(0, t) - \Delta l(r, t)]$ é o comprimento do caminho óptico através do ar nas calotas incidente e emergente (na direção do ponto $P(r, t)$), conforme mostra a fig.(5). Substituindo a relação de $\Delta l(r, t)$ na eq.(3.3) fica-se com:

$$S(r, t) = n_0 l_0 + \left[(n_0 - 1) \frac{\partial l}{\partial T} + l_0 \frac{\partial n}{\partial T} \right]_{T_0} \Delta T(r, t) + \Delta l(0, t) \quad (3.4)$$

Expandindo novamente a eq.(3.2) em relação ao eixo central ($r = 0$), tem-se:

$$S(0, t) = n_0 l_0 + \left[n_0 \frac{\partial l}{\partial T} + l_0 \frac{\partial n}{\partial T} \right]_{T_0} \Delta T(0, t) + [\Delta l(0, t) - \Delta l'(r, t)] \quad (3.5)$$

em que $\Delta l'(r, t) = \left[\frac{\partial l}{\partial T} \right]_{T_0} \Delta T(0, t)$. Substituindo $\Delta l'(0, t)$ na eq.(3.5), obtém-se:

$$S(0, t) = n_0 l_0 + \left[(n_0 - 1) \frac{\partial l}{\partial T} + l_0 \frac{\partial n}{\partial T} \right]_{T_0} \Delta T(0, t) + \Delta l(0, t) \quad (3.6)$$

Sabendo que a variação do comprimento do caminho óptico é dada por:

$$\Delta S(r, t) = S(r, t) - S(0, t) \quad (3.7)$$

então $\Delta S(r, t)$ fica igual a:

$$\frac{\Delta S(r, t)}{l_0} = \left[\left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \right) \frac{\partial l}{\partial T} + \frac{\partial n}{\partial T} \right]_{T_0} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (3.8)$$

Define-se o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico normalizado como sendo igual a $\left(\frac{ds(r, t)}{dT} = l_0^{-1} \frac{dS(r, t)}{dT} \right)$, com dimensão de "K" [14, 15], então:

$$\left[l_0^{-1} \frac{\partial S(r, t)}{\partial T} \right]_{T_0} = \left[\left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \right) \frac{\partial l(r, t)}{\partial T} + \frac{\partial n(r, t)}{\partial T} \right]_{T_0} = \frac{\partial s(r, t)}{\partial T} \quad (3.9)$$

ou, usando derivada total, como:

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \right) \frac{dl}{dT} + \frac{dn}{dT} \quad (3.10)$$

Na eq.3.10, o primeiro termo do segundo membro, refere-se à variação de espessura da amostra, enquanto que o segundo termo está relacionado com a variação do índice de refração, ambos após ocorrer o fenômeno da lente térmica. Dessa forma, a variação do comprimento do caminho óptico decorrente da variação da temperatura fica:

$$\Delta S(r, t) = l_0 \frac{ds(r, t)}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (3.11)$$

Como consequência da variação do comprimento, provocado pelo aquecimento oriundo do laser de excitação, a frente de onda do feixe de prova, ao passar pela lente (em cada ponto), sofrerá uma leve perturbação que será percebida na forma de um atraso (avanço) adicional no termo de fase, dependendo se $ds(r, t)/dT$ for positivo ou negativo, visualizada na representação pictórica da figura 6.

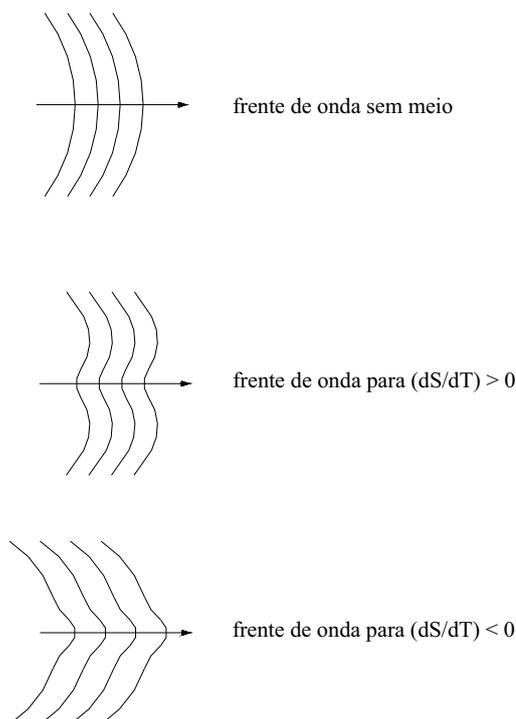


Figura 6 - Deslocamento de fase do feixe de prova após passar pela lente térmica.

Tal distorção pode ser entendida se considerarmos o problema do ponto de vista do caminho óptico percorrido pelo feixe de prova no interior do meio, onde a diferença de fase adicional $\delta(r, t)$ de cada fóton do feixe está diretamente relacionada com a variação do caminho óptico e dada pela relação [1]:

$$S(r, t) = n(r, t) l(r, t) = \frac{\lambda_p}{2\pi} \delta(r, t) \quad (3.12)$$

em que o parâmetro “ λ_p ” é o comprimento de onda do feixe de prova no plano do detetor (no ar). Assim, para duas posições radiais es-

pecíficas, sendo a primeira ao longo do eixo longitudinal:

$$S(0, t) = \frac{\lambda_p}{2\pi} \delta(0, t) \quad (3.13)$$

e a segunda no interior do fio de calor:

$$S(r, t) = \frac{\lambda_p}{2\pi} \delta(r, t) \quad (3.14)$$

e, como a variação de caminho óptico é dado pela diferença das duas posições radiais, tem-se então que:

$$\Delta S(r, t) = \frac{\lambda_p}{2\pi} [\delta(r, t) - \delta(0, t)] \quad (3.15)$$

em que a diferença de fase adicional da frente de onda do feixe de prova é dada pelo termo $\phi(r, t) = [\delta(r, t) - \delta(0, t)]$. Assim, a variação de caminho óptico fica:

$$\Delta S(r, t) = \frac{\lambda_p}{2\pi} \phi(r, t) \quad (3.16)$$

e a diferença de fase introduzida no feixe de prova quando passa pela lente térmica, em função do coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico, é dada por:

$$\phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} l_0 \frac{ds(r, t)}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (3.17)$$

Para amostras líquidas, a variação na espessura da amostra não é considerada, isto é, faz-se $dl/dT = 0$ [16], resultando que:

$$\left[\frac{ds(r, t)}{dT} \right] = \left[\frac{dn(r, t)}{dT} \right] \quad (3.18)$$

O perfil de temperatura radialmente induzido pelo laser de excitação (perfil gaussiano) provoca alterações no caminho óptico que é “sentida” pelo laser de prova como se fosse uma lente térmica, tal que [17]:

$$\left[\frac{ds(r, t)}{dT} \right]_{T_0} = \left[\left(\frac{n_0 - 1}{l_0} \right) \frac{dl(r, t)}{dT} + \frac{dn(r, t)}{dT} \right]_{T_0} \quad (3.19)$$

É importante ressaltar que, tanto a variação na espessura da amostra quanto a variação em seu índice de refração, dependem da temperatura local, assim como do estresse térmico que a amostra for submetida.

Capítulo 4

MODELOS CILÍNDRICOS PARA O ESTRESSE TÉRMICO

4.1 MODELOS PLANE-STRESS E PLANE-STRAIN

Antes de analisar as variações de espessura e do índice de refração sofridos pelo meio, é necessário discutir o estresse que ocorre em um meio sólido, elástico e isotrópico, não submetido a forças externas, e com uma distribuição de temperatura axialmente simétrica. Nestas condições, dois modelos para estresse térmico são propostos, a saber:

a) - Modelo para forma geométrica de disco (plane-stress model)

Este modelo simplificado é aplicado em geometrias onde a espessura da amostra é bem menor que seu diâmetro, ou seja, $l_0 / (\frac{D}{2}) \lesssim 0,5$ [14, 18]. Nestas condições, tem-se que a variação na espessura da amostra é desprezível, o que implica dizer que a componente do tensor de estresse axial não é computado, isto é, “ $\sigma_{zz} = 0$ ”, onde a grandeza macroscópica “ σ ” [(*dyna/cm²*) ou *Pa*] representa a componente do tensor de estresse na direção subscrita. Assim, o estresse sofrido pela amostra se localiza nas direções radial ($\sigma_{\rho\rho}$) e azimutal ($\sigma_{\varphi\varphi}$).

A componente do tensor de estresse para a direção radial é dada por [14, 18, 19, 20]:

$$\sigma_{\rho\rho} = \alpha E \left[\frac{4}{D^2} \int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} \Delta T \rho d\rho - \frac{1}{\rho^2} \int_{-\rho}^{\rho} \Delta T \rho' d\rho' \right] \quad (4.1)$$

e para a direção azimutal é dada por:

$$\sigma_{\varphi\varphi} = \alpha E \left[\frac{4}{D^2} \int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} \Delta T \rho d\rho + \frac{1}{\rho^2} \int_{-\rho}^{\rho} \Delta T \rho' d\rho' - \Delta T \right] \quad (4.2)$$

onde α [$^{\circ}C^{-1}$] é o coeficiente de expansão linear e E [(dyna/cm²) ou P_a] é o módulo de Young.

b) - Modelo para forma geométrica de cilindro longo(plane-strain model)

Este modelo completo é válido quando a espessura da amostra é maior que seu diâmetro, ou seja, $l_0/\frac{D}{2} \gtrsim 2$ [14, 18]. Neste caso, tem-se as três componentes do tensor de estresse, ou seja [18, 19]:

$$\sigma_{zz} = \sigma_{\rho\rho} + \sigma_{\varphi\varphi} \quad (4.3)$$

Em cada componente do tensor de estresse, deve-se multiplicar o fator “ αE ” das integrais do modelo anterior pelo termo $1/1-\nu$, [19, 20] onde ν é a razão de Poisson. Com relação à componente do tensor de estresse axial, duas situações podem ocorrer. A primeira surge quando a componente do tensor de deformação (strain) axial for nula, isto é, $\epsilon_{zz} = 0$ Assim fica-se com [19]:

$$\sigma_{zz} = \frac{\alpha E}{1-\nu} \left[\frac{8\nu}{D^2} \int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} \Delta T \rho d\rho - \Delta T \right] \quad (4.4)$$

Caso a força externa resultante na direção axial seja nula, isto é, $F_{zz} = 0$ tem-se que [19]:

$$\sigma_{zz} = \frac{\alpha E}{1-\nu} \left[\frac{8}{D^2} \int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} \Delta T \rho dp - \Delta T \right] \quad (4.5)$$

Capítulo 5

VARIAÇÕES DA ESPESSURA E DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COM A TEMPERATURA

5.1 c

Discutidos os dois modelos cilíndricos para o estresse térmico, deve-se analisar nesse momento, as variações que ocorrem na espessura e no índice de refração da amostra, decorrentes do aquecimento térmico provocado pelo laser de excitação. Assim, tem-se que:

a) - variação de espessura $\Delta l(r, t)$

Com relação à variação no comprimento da amostra, existem duas contribuições independentes, mas que ao final se somam.

A primeira está relacionada ao campo térmico que a amostra fica submetida. Tal campo provoca a dilatação linear na direção axial, a qual denominar-se-á de $[\Delta l(r, t) / \Delta T]_{temp.} = \alpha l_0$.

A segunda está relacionada com o estresse térmico, decorrente do fato de que as camadas internas mais aquecidas encontrarem fortes resistências às suas expansões radiais devido às camadas mais externas que estão menos aquecidas, gerando assim, o estresse térmico na amostra. Tal resistência à expansão radial provoca o aparecimento de calotas nos extremos axiais, pois são as zonas livres para a dilatação. A expansão devido ao estresse térmico, será denominada de $[\Delta l(r, t) / \Delta T]$, e se somará à dilatação térmica linear, resultando num aumento do caminho óptico percorrido, e que, no experimento de

lente térmica, será “percebido” pelo laser de prova. Assim, tem-se que:

$$\Delta l(r, t) = \left[\frac{\Delta l(r, t)}{\Delta T} \right]_{temp.} \Delta T + \left[\frac{\Delta l(r, t)}{\Delta T} \right]_{str.} \Delta T \quad (5.1)$$

O tensor de strain na direção axial é dado por:

$$\epsilon_{zz} = \frac{\Delta l(r, t)}{l_0} \quad (5.2)$$

De acordo com a lei de Hooke[14, 20], o tensor de deformação está diretamente relacionado com o campo de temperatura e com o estresse térmico pela relação:

$$\epsilon_{zz} = \alpha \Delta T + \frac{\sigma_{zz}}{E} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{\rho\rho} + \sigma_{\varphi\varphi}) = \frac{\Delta l(r, t)}{l_0} \quad (5.3)$$

Assim, $\Delta l(r, t)$ fica[13]:

$$\Delta l(r, t) = \alpha l_0 \Delta T + l_0 \left[\frac{\sigma_{zz}}{E} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{\rho\rho} + \sigma_{\varphi\varphi}) \right] \quad (5.4)$$

em que $[\Delta l(r, t) / \Delta T]_{temp} = \alpha l_0$, e que $[\Delta l(r, t) / \Delta T]_{str} = l_0 \left[\frac{\sigma_{zz}}{E} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{\rho\rho} + \sigma_{\varphi\varphi}) \right]$. Adotando o modelo para geometria de disco e fazendo uso dos valores das componentes do tensor de estresse em cada direção (equações 4.1, 4.2 e 4.3), tem-se que:

$$\sigma_{zz} = 0 ; \sigma_{\rho\rho} = 0 ; \sigma_{\varphi\varphi} = -\alpha E \Delta T \quad (5.5)$$

Desta forma, $\Delta l(r, t)$ fica igual a:

$$\Delta l(r, t) = \alpha l_0 \Delta T (1 + \nu) \quad (5.6)$$

ou seja,

$$\frac{\Delta l(r, t)}{\Delta T} = \alpha l_0 (1 + \nu) \quad (5.7)$$

No limite, quando $\Delta T \rightarrow 0$ tem-se que:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta l(r, t)}{\Delta T} = \left[\frac{\partial l(r, t)}{\partial T} \right]_{T_0} \quad (5.8)$$

Assim, a variação de espessura da amostra é dada por:

$$\left[\frac{\partial l(r, t)}{\partial T} \right] = \alpha l_0 (1 + \nu) \quad (5.9)$$

b) - variação do índice de refração $\Delta n(r, t)$

Com relação ao segundo termo do coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico, também tem-se duas contribuições independentes, que ao final se somam, tal que a variação de “n”, depende tanto do campo térmico quanto do efeito fotoelástico induzido pelo estresse térmico, ou seja [18, 21]:

$$\Delta n(r, t) = \left[\frac{\Delta n(r, t)}{\Delta T} \right]_{temp.} \Delta T + \left[\frac{\Delta n(r, t)}{\Delta T} \right]_{str.} \Delta T \quad (5.10)$$

O efeito do campo térmico sobre o índice de refração pode ser entendido ao se considerar que “n” tenha uma variação mais ou menos linear dentro de um intervalo de temperatura considerado. Considerando esta aproximação, pode-se escrever a primeira parte do segundo membro da eq. 5.10 como sendo:

$$\left[\frac{\Delta n(r, t)}{\Delta T} \right]_{temp.} \cong \left[\frac{\partial n}{\partial T} \right]_{temp.} \quad (5.11)$$

mas, sabendo-se que no limite quando $\Delta T \rightarrow 0$ tem-se:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta n(r, t)}{\Delta T} \right]_{temp.} = \left[\frac{\partial n}{\partial T} \right]_{temp.} = \left[\frac{dn}{dT} \right]_{T_0} = \left[\frac{dn}{dT} \right]_{\sigma=0} \quad (5.12)$$

sendo o termo $[dn/dT]_{\sigma=0}$, é o coeficiente termo-óptico do índice de refração da amostra na temperatura de referência [13], ou seja, quando não há estresse presente no meio ($\sigma = 0$).

A segunda contribuição para o índice de refração, causado pelo estresse térmico, envolve considerações relativas ao efeito fotoelástico, que depende da direção de polarização do meio, radial e azimutal. O primeiro a reportar-se ao efeito fotoelástico, foi D. Brewster (1815) quando estudava a ação de esforço mecânico em materiais isotrópico-transparentes.

Na literatura, encontra-se as variações do índice de refração decorrentes do estresse térmico expressas, tanto em relação aos coeficientes elasto-ópticos de Pockels (1906) [22] “ P_{11} e P_{12} ” (adimensional), também chamados de coeficientes de deformação ópticas [14], quanto em relação aos coeficientes de estresse-ópticos “ $q_{||}$ e q_{\perp} ”, também chamados de constantes piezo-ópticas do material, $[(cm^2/dyna)^{-1}$ ou P_a^{-1}][18].

Assim, a variação do índice de refração pode ser expressa em termos do tensor de deformação [14], onde tem-se:

$$n_{\rho}^{-2} - n_0^{-2} = P_{11}\epsilon_{\rho\rho} + P_{12}(\epsilon_{\varphi\varphi} + \epsilon_{zz}) \quad (5.13)$$

$$n_{\varphi}^{-2} - n_0^{-2} = P_{11}\epsilon_{\varphi\varphi} + P_{12}(\epsilon_{\rho\rho} + \epsilon_{zz}) \quad (5.14)$$

em que “ n_ρ e n_φ ” são os índices de refração para as ondas planas com polarizações radial e azimutal, respectivamente; “ n_0 ” é o índice de refração para deformação nula (ou na temperatura de referência T_0), e “ ϵ_{zz} , $\epsilon_{\rho\rho}$ e $\epsilon_{\varphi\varphi}$ ” são as componentes do tensor de deformação nas direções axial, radial e azimutal, respectivamente. Por outro lado, pode-se expressar a variação do índice de refração em termos do tensor de estresse [18], ficando com:

$$n_{||}^{-2} - n_0^{-2} = q_{||}\sigma_{\rho\rho} + q_{\perp}(\sigma_{\varphi\varphi} + \sigma_{zz}) \quad (5.15)$$

$$n_{\perp}^{-2} - n_0^{-2} = q_{||}\sigma_{\varphi\varphi} + q_{\perp}(\sigma_{\rho\rho} + \sigma_{zz}) \quad (5.16)$$

em que a primeira relação envolve ondas planas polarizadas ao longo da direção radial, enquanto que a segunda envolve ondas planas polarizadas ao longo da direção azimutal, e “ $q_{||}$ e q_{\perp} ” são os coeficientes de estresse-ópticos para estresses aplicados paralelo e perpendicular ao eixo de polarização ou, orientação paralela e perpendicular relativa ao laser de excitação, linearmente polarizado nas direções radial e azimutal.

Como os fatores do lado direito das equações 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 são muito menores que “ $1/n_0^2$ ”, ou seja, “ $n_\rho \cong n_0$ ” e “ $n_\varphi \cong n_0$ ” ou, “ $n_{||} \cong n_0$ ” e “ $n_{\perp} \cong n_0$ ”, pode-se fazer uma aproximação, tal que [14]:

$$\frac{1}{n_\rho^2} - \frac{1}{n_0^2} = \frac{n_0^2 - n_\rho^2}{n_\rho^2 \cdot n_0^2} = \frac{(n_0 + n_\rho)(n_0 - n_\rho)}{n_\rho^2 \cdot n_0^2} = -\frac{2(n_\rho - n_0)}{n_0^3} \quad (5.17)$$

a mesma valendo também para as relações envolvendo “ n_φ , $n_{||}$ e n_{\perp} ”. Portanto, reescrevendo as equações 5.13 e 5.14 [14], tem-se que:

$$n_\rho - n_0 = -\frac{n_0^3}{2} [P_{11}\epsilon_{\rho\rho} + P_{12}(\epsilon_{\varphi\varphi} + \epsilon_{zz})] \quad (5.18)$$

$$n_\varphi - n_0 = -\frac{n_0^3}{2} [P_{11}\epsilon_{\varphi\varphi} + P_{12}(\epsilon_{\rho\rho} + \epsilon_{zz})] \quad (5.19)$$

e, para as equações 5.15 e 5.16 [18], para ondas polarizadas nas direções radial e azimutal, tem-se que:

$$[\Delta n(r, t)]_{str.rad.} = -\frac{n_0^3}{2} [q_{||}\sigma_{\rho\rho} + q_{\perp}(\sigma_{\varphi\varphi} + \sigma_{zz})] \quad (5.20)$$

$$[\Delta n(r, t)]_{str.azim.} = -\frac{n_0^3}{2} [q_{||}\sigma_{\varphi\varphi} + q_{\perp}(\sigma_{\rho\rho} + \sigma_{zz})] \quad (5.21)$$

As relações a seguir, envolvendo deformações ópticas, podem ser convertidas em relações de estresse-ópticos, de acordo com as seguintes

equações [18, 19]:

$$\epsilon_{\rho\rho} - \alpha\Delta T = \frac{1}{E} [\sigma_{\rho\rho} - \nu(\sigma_{\varphi\varphi} + \sigma_{zz})] \quad (5.22)$$

$$\epsilon_{\varphi\varphi} - \alpha\Delta T = \frac{1}{E} [\sigma_{\rho\rho} - \nu(\sigma_{\rho\rho} + \sigma_{zz})] \quad (5.23)$$

$$\epsilon_{zz} - \alpha\Delta T = \frac{1}{E} [\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{\rho\rho} + \sigma_{\varphi\varphi})] \quad (5.24)$$

Substituindo as equações 5.22, 5.23 e 5.24 nas equações 5.13 e 5.14 fica-se com[14]:

$$n_{\rho} = n_0 - \frac{n_0^3}{2}(P_{11} + 2P_{12})\alpha\Delta T - B_{\parallel}\sigma_{\rho\rho} - B_{\perp}(\sigma_{\varphi\varphi} + \sigma_{zz}) \quad (5.25)$$

$$n_{\varphi} = n_0 - \frac{n_0^3}{2}(P_{11} + 2P_{12})\alpha\Delta T - B_{\parallel}\sigma_{\varphi\varphi} - B_{\perp}(\sigma_{\rho\rho} + \sigma_{zz}) \quad (5.26)$$

em que as grandezas “ B_{\parallel} e B_{\perp} ”, são os coeficientes de estresse-ópticos expressos em termos dos coeficientes elasto-ópticos de Pockels, e definidos por:

$$B_{\parallel} = \frac{n_0^3}{2E}(P_{11} - 2\nu P_{12}) \quad (5.27)$$

$$B_{\perp} = \frac{n_0^3}{2E}[(1 - \nu)P_{12} - \nu P_{11}] \quad (5.28)$$

Por outro lado, fazendo a diferença entre os índices de refração radial e azimutal fica-se com[1]:

$$n_{\rho} - n_{\varphi} = -(B_{\parallel} - B_{\perp})(\sigma_{\rho\rho} - \sigma_{\varphi\varphi}) \quad (5.29)$$

Aplicando o modelo para geometria de disco nas equações 5.20 e 5.21 juntamente com os valores das componentes do tensor de estresse fica-se com:

$$[\Delta n_{\parallel}]_{str.rad.} = \frac{n_0^3}{2}\alpha E q_{\perp} \Delta T \quad (5.30)$$

$$[\Delta n_{\perp}]_{str.azim.} = \frac{n_0^3}{2}\alpha E q_{\parallel} \Delta T \quad (5.31)$$

Definindo o valor médio da variação do índice de refração causado pelo estresse térmico como sendo:

$$\Delta n(r, t) = \frac{1}{2}(\Delta n_{\parallel} + \Delta n_{\perp}) \quad (5.32)$$

então, a variação do índice de refração com a temperatura devido ao estresse térmico fica:

$$\left[\frac{\Delta n(r, t)}{\Delta T} \right]_{str.} = \frac{n_0^3}{4} \alpha E (q_{||} + q_{\perp}) \quad (5.33)$$

Mas, no limite quando $\Delta T \rightarrow 0$, tem-se:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta n(r, t)}{\Delta T} \right]_{str.} = \left[\frac{\partial n(r, t)}{\partial T} \right]_{str.} = \frac{n_0^3}{4} \alpha E (q_{||} + q_{\perp}) \quad (5.34)$$

Assim, reunindo as equações 3.9, 5.9, 5.12 e 5.34, chega-se à expressão para o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico normalizado, ou seja [15, 18]:

$$\frac{ds(r, t)}{dT} = \frac{dn(r, t)}{dT} + \alpha (n_o - 1) (1 + \nu) + \frac{n_0^3}{4} \alpha E (q_{||} + q_{\perp}) \quad (5.35)$$

Prod'homme [3], através da derivação do índice de refração, a partir da fórmula de Lorentz-Lorenz, estabeleceu que o coeficiente termo-óptico do índice de refração dn/dT é dado por:

$$\frac{dn(r, t)}{dT} = \left[\frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0} \right] (\varphi - \beta) \quad (5.36)$$

em que o coeficiente de temperatura da variação da refratividade específica φ é dado por:

$$\varphi = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \propto \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \quad (5.37)$$

sendo R a refratividade específica ou molar do meio e P a polarização induzida média e, o coeficiente de temperatura da expansão volumétrica β é dado por:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (5.38)$$

Dessa forma, pode-se reescrever a relação geral para o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico normalizado como sendo:

$$\frac{ds(r, t)}{dT} = \left[\frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0} \right] (\varphi - \beta) + \alpha (n_o - 1) (1 + \nu) + \frac{n_0^3}{4} \alpha E (q_{||} + q_{\perp}) \quad (5.39)$$

Assim, contribuem para $ds(r, t)/dT$, três mecanismos distintos e específicos, que são: a contribuição da variação do índice de refração do meio devido à temperatura $dn(r, t)/dT$; a contribuição devido às calotas formadas nas faces opostas da amostra $(n_0 - 1)\alpha(1 + \nu)$ e a contribuição do valor médio do efeito fotoelástico relativo às duas polarizações $\frac{n_0^3}{4}\alpha E(q_{||} + q_{\perp})$, cuja diferença entre os índices de refração produzem o fenômeno da birrefringência induzido pelo estresse.

5.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MODELOS

Por outro lado, para o modelo completo (plane-strain model), a componente do tensor de estresse na direção axial não é nula, ou seja: $\sigma_{zz} = -\alpha E \Delta T$, o que ocasiona uma variação na espessura (equação 5.4) igual a $\Delta l(r, t) = \alpha \nu l_0 \Delta T$. Assim, a componente do tensor de deformação na direção axial fica igual a $\epsilon_{zz} = \Delta l(r, t)/l_0 = \alpha \nu \Delta T$. Segundo Klein [18], este modelo é válido para $l_0 \geq 2R$, então, $\Delta l(r, t)/l_0 = \epsilon_{zz} \rightarrow 0$, o que implica dizer que a componente do tensor de deformação na direção axial é desprezível. Assim, a variação na espessura da amostra (calotas) com a temperatura, é praticamente nula, isto é, $[\partial l(r, t)/\partial T]_{T_0} \simeq 0$. Dessa maneira, a expressão para o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico fica [18]:

$$\frac{ds(r, t)}{dT} = \frac{dn(r, t)}{dT} + \frac{1}{4} \frac{\alpha E n_0^3}{1 - \nu} (q_{||} + 3q_{\perp}) \quad (5.40)$$

em que $dn(r, t)/dT$ é dado pela eq.5.36. Caso não se despreze a contribuição da dilatação das calotas da amostra e, em primeira aproximação, tem-se que:

$$\left[\frac{\partial l(r, t)}{\partial T} \right]_{T_0} = \alpha \nu \frac{(n_0 - 1)}{1 - \nu} \simeq \alpha \nu (n_0 - 1) \quad (5.41)$$

Então, o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico será dado por:

$$\frac{ds(r, t)}{dT} = \frac{dn(r, t)}{dT} + \alpha \nu (n_0 - 1) + \frac{1}{4} \frac{\alpha n_0^3 E}{1 - \nu} (q_{||} + 3q_{\perp}) \quad (5.42)$$

Um caso específico ocorre quando a temperatura é uniforme. Nesse caso, não há gradiente térmico entre as camadas cilíndricas da amostra e, conseqüentemente, não há geração de estresse térmico. Assim, o valor do coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico assume a expressão simplificada, dado por [13]:

$$\frac{ds(r, t)}{dT} = \frac{dn(r, t)}{dT} + \alpha (n_0 - 1) \quad (5.43)$$

5.3 RELAÇÃO ENTRE OS COEFICIENTES DE ESTRESSE-ÓPTICO E ELASTO-ÓPTICO

Para estabelecer a relação entre os coeficientes de estresse-ópticos “ q_{\parallel} e q_{\perp} ” e os coeficientes elasto-ópticos de Pockels “ P_{11} e P_{12} ”, deve-se reportar às equações 5.20, 5.21 e 5.29, ou seja:

$$[\Delta n]_{str.rad.} = -\frac{n_0^3}{2} [q_{\parallel} \sigma_{\rho\rho} + q_{\perp} (\sigma_{\varphi\varphi} + \sigma_{zz})] = n_{\rho} - n_0 \quad (5.44)$$

$$[\Delta n]_{str.azim.} = -\frac{n_0^3}{2} [q_{\parallel} \sigma_{\varphi\varphi} + q_{\perp} (\sigma_{\rho\rho} + \sigma_{zz})] = n_{\varphi} - n_0 \quad (5.45)$$

$$n_{\rho} - n_{\varphi} = -(B_{\parallel} - B_{\perp}) (\sigma_{\rho\rho} - \sigma_{\varphi\varphi}) \quad (5.46)$$

Fazendo a diferença entre as equações 5.20 e 5.21, fica-se com:

$$n_{\rho} - n_{\varphi} = -\frac{n_0^3}{2} [(q_{\parallel} - q_{\perp}) (\sigma_{\rho\rho} - \sigma_{\varphi\varphi})] \quad (5.47)$$

em que, os coeficientes de estresse-ópticos são dados por[1]:

$$B_{\parallel} = \frac{n_0^3}{2} q_{\parallel} \implies q_{\parallel} = \frac{2}{n_0^3} B_{\parallel} \quad (5.48)$$

$$B_{\perp} = \frac{n_0^3}{2} q_{\perp} \implies q_{\perp} = \frac{2}{n_0^3} B_{\perp} \quad (5.49)$$

Substituindo os valores de “ B_{\parallel} e B_{\perp} ” obtidos acima, nas equações 5.27 e 5.28, fica-se com[2]:

$$q_{\parallel} = \frac{(P_{11} - 2\nu P_{12})}{E} \quad (5.50)$$

$$q_{\perp} = \frac{[(1 - \nu) P_{12} - \nu P_{11}]}{E} \quad (5.51)$$

Desta forma, tem-se os coeficientes de estresse-ópticos expressos em termos dos coeficientes elasto-ópticos de Pockels, para meios com isotropia fotoelástica.[18].

5.4 CONCLUSÃO

Em conclusão, nesta parte apresentou-se uma descrição dos possíveis fenômenos físicos que influenciam na propagação de um laser de perfil gaussiano em um meio transparente, homogêneo e isotrópico. A descrição apresentada torna uniforme a nomenclatura até então adotada, para os termos que descrevem ds/dT , o que poderá ser útil em futuros estudos que pretendam avaliar a variação do comprimento do caminho óptico de materiais transparentes.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bibliografia

- [1] M. Born and E. Wolf, in *Principles of Optics*, ed. Pergamon Press 5^a ed. (Oxford - 1975), Cap. 14.
- [2] C.A. Klein, *Infrared Physics*, 17 (1977), 343-357.
- [3] L. Prod'homme, *Physics and Chemistry of Glasses*, 1 N^o 4, (1960),119-122.
- [4] J.D.Jackson, in *Eletrodinâmica Clássica*. ed. Guanabara Dois, 2^a ed. (RJ, 1983), Cap. 4.
- [5] R.G. Larson, in *Structure and Rheology of Complex Fluids*. ed. Oxford Univ. Press (NY,1999), Cap 1.
- [6] E.U. Condon and H. Odishaw, in *Handbook of Physics*. ed. McGraw-Hill (NY, 1958), Cap. 4.
- [7] M.Born and E.Wolf, in *Principles of Optics*. ed. Pergamon Press, 5^a ed.(Oxford, 1975). Cap. 2.
- [8] R. M. Waxler and G. W. Cleek. *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S.)*. 77A (Phys. and Chem.). N^o 6 (1973) 755-763.
- [9] J. M. Jewell. *J. Non-Crist. Solids*. 146 (1992) 145-153, North Holland.
- [10] J. M. Jewell and J. D. Aggarwal, *J. Non-Crist. Solids*, 142 (1992), 260-268, North Holland.
- [11] J. Frenkel, in *Princípios de Eletrodinâmica Clássica*, ed. USP, (SP, 1996), Cap. 1
- [12] T. Izumitani and H. Toratani, *J. Non-Crist. Solids*, 40 (1980), 611-619.
- [13] S. M .Lima et al. *J. Non-Crist. Solids*, 273 (2000), 215-227.
- [14] M. Sparks, *J. Appl. Phys.*, 42 N^o 12, (1971), 5029-5046.

- [15] M. L. Baeso, J. Shen and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 3732-3738.
- [16] J. Shen, A. J. Soroka and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.*, 78 N° 2. (1995), 700-708.
- [17] A. C .Bento et al. *Physical Review B*, 60 N° 22, (1999), 15173-15178.
- [18] C. A. Klein, *Optical Engineering* 29. N° 4, (1990), 343-350.
- [19] S. P. Timoshenko and J. N. Goodier, in *Theory of Elasticity*, ed. McGraw-Hill-Kōgakusha, 3^a ed. (Tokyo, 1970), Cap.13.
- [20] A. B. Bruno and J. H. Weiner, in *Theory of Thermal Stresses*, ed. J. W. & Sons, (NY, 1960), Cap. 9.
- [21] B. Bendow and P. D. Gianino, *Appl. Physics*, 2 (1973), 1-10.
- [22] J. Nye, in *Physical Properties of Crystals*, ed. Oxford Univ. Press, (U.K.- 1957).