



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TÂNIA MARIA COELHO

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS FOTOTÉRMICOS PARA O
ESTUDO DE MATERIAIS: FILMES POLIMÉRICOS,
CORANTES ALIMENTÍCIOS E HIDROXIAPATITA
NATURAL**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

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

Maringá, março de 2005.

Lista de Símbolos	IV
Resumo	V
Abstract	VI
Introdução	VII
CAPÍTULO I	13
1 Fenômenos Fototérmicos – Histórico	13
2 Teoria do Efeito Fotoacústico	17
2.1 Solução da Equação da Difusão no Modelo RG	17
2.2 Casos Especiais	21
2.3 Perfil de Profundidade	23
2.4 Amplitude e Fase	25
2.5 Separação de Multicomponentes	27
CAPÍTULO II	29
1 Interferometria de Ondas Térmicas	29
1.1 Introdução	29
1.2 Ondas Térmicas	29
1.3 Reflexão e Refração das Ondas Térmicas	31
1.4 Sinal (TWI)	34
CAPÍTULO III	42
1 Montagem experimental - PAS	42
1.1 Espectroscopia Fotoacústica	42
1.2 Célula Fotoacústica	45
2 Montagem Experimental - TWI	46
1.1 Interferometria de Ondas Térmicas	46
1.2 Detectores de Infravermelho	47
CAPÍTULO IV	55
Amostras	55
1 Filmes Acrílicos	56
1.1 Tintas	56
1.2 Composição das Tintas	57
1.3 Substrato de Aço Inox	58
1.4 Preparo do Substrato	59
1.5 Aplicação de Tintas no Aço Inox	60
2 Corantes Artificiais	63

2.1	As Cores	64
2.2	Algumas Conseqüências do Uso dos Corantes	65
2.3	Classificação dos Corantes	67
a.	Corantes Azóico (AZO)	67
b.	Corantes Trifenilmetanos	69
2.4	Espuma de Poliuretana – PUF	70
2.5	Extração de Compostos na PUF	71
2.6	Reagentes	72
2.7	Procedimento	72
3	Hidroxiapatita	74
3.1	Estrutura	74
3.2	Aplicações da Hidroxiapatita	76
3.3	Materiais e Procedimento	78
	CAPÍTULO V	79
	Resultados e Discussões	79
	<i>Seção I</i>	80
	Filmes Acrílicos	80
I.	Obtenção dos Dados	80
II.	Ajuste	82
III.	Resultados	92
	<i>Seção II</i>	94
	Corantes	94
I.	Análise Preliminar	94
II.	Análise Espectral das Multicomponentes	100
III.	Análise dos Corantes em Alimentos	105
IV.	Procedimento Químico de Extração dos Corantes	107
V.	Alimentos Industrializados	107
	<i>Seção III</i>	112
	Hidroxiapatita - HAp	112
I.	Experimentos	113
II.	Análise por – PAS – Absorção Espectral	114
III.	Análise – TWI – Difusividade Térmica	119
IV.	Resultados Ajustados	121
	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	127
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129



Tabela (1-I): Casos limites do Sinal PAS para o modelo RG _____	23
Tabela (1-II): Propriedades térmicas de alguns materiais _____	30
Tabela (1-IV): Tipos de resinas e solventes apropriados _____	57
Table (2-IV): Cores e espessuras das camadas dos filmes acrílicos _____	62
Tabela (3-IV): Propriedades térmicas do substrato de aço inox _____	62
Tabela (4-IV): Aplicação de corantes na indústria de alimentos _____	66
Tabela (5-IV): Propriedades físicas da PUF _____	71
Tabela (1-V.I): Espessuras das camadas do filme azul _____	82
Tabela (2-V.I): Fase média _____	83
Tabelas: (3-V.I): Espessuras dos filmes acrílicos _____	84
Tabela (4-V.I): Resultados do filme acrílico azul _____	87
Tabela (5-V.I): Valores de α e R e suas propagações de erros _____	92
Tabela (1-V.II): Corantes sintéticos retirados em PUF _____	94
Tabela (2-V.II): Bandas de absorção de corantes puros: ajuste gaussiano ____	98
Tabela (3-V.II): Corantes sintéticos binários retirados em PUF _____	100
Tabela (4-V.II): PUF impregnadas com corantes sintéticos _____	104
Tabela (5-V.II): Concentração de corantes: PAS e extração química _____	106
Tabela (6-V.II): Porcentagem de Corantes: por PAS e extraídos quimicamente _____	109
Tabela (7-V.II): Percentuais de corantes por regressão linear _____	110
Tabela (8-V.II): Concentração de corantes em produtos industrializados ____	110
Tabela (9-V.II): Concentração de corantes por PAS X HPLC _____	111
Tabela (1-V.III): HAp calcinada e moída _____	113
Tabela (2-V.III): HAp calcinadas e sinterizadas _____	119
Tabela (3-V.III): Propriedades térmicas de HAp em pastilhas _____	125



Lista de Símbolos

Definição	Unidades (CGS)
α - difusividade térmica (k/ρ_p)	cm^2 / s
μ - comprimento de difusão térmica $\sqrt{2\alpha/\omega}$	cm
β - coeficiente de absorção óptica	cm^{-1}
l_β - comprimento de absorção óptica ($1/\beta$)	cm
ω - frequência angular ($2\pi f$)	rad/s
c_p - calor específico	cal/gK
k - condutividade térmica	W/cmK
e - efusividade térmica ($\sqrt{k\rho c_p}$)	$\text{W(s)}^{1/2}/(\text{cm}^2 \text{ K})$
σ - coeficiente complexo de difusão térmica $(1+i)a$	cm^{-1}
a - coeficiente de difusão térmica ($\sqrt{\omega/2\alpha}$)	cm^{-1}
ρ - densidade de massa	g/cm^3
η - eficiência de conversão de radiação em calor	adimensional
$R \rightarrow$ coeficiente de reflexão $(1-b/1+b)$	adimensional
$T \rightarrow$ coeficiente de transmitância $(2b/1+b)$	adimensional
$b \rightarrow$ razão entre efusividades (e_1/e_2) para uma interface	adimensional

Resumo

Neste trabalho relatamos o uso de duas técnicas fototérmicas que partem do mesmo princípio, e têm a capacidade de determinar propriedades espectroscópicas, térmicas e ópticas de materiais, isto é, a aplicação da espectroscopia fotoacústica (PAS) e a Interferometria de ondas térmicas (TWI). Estas técnicas foram aplicadas ao estudo de filmes de pinturas spray, à quantificação de corantes em alimentos e ainda, na caracterização de hidroxiapatita natural de ossada de peixes. O interesse na investigação de camadas protetoras de materiais, como revestimentos e pinturas, se deve ao fato da importância que tem as pinturas e outros tipos de coberturas existentes nas superfícies de metais e em não metais. Usando este fato como primeira motivação de estudo, a TWI foi aplicada ao estudo de filmes acrílicos produzidos a partir de tinta spray comercial. Foram usados cinco cores do mesmo tipo de tinta, o azul, preto, verde, platina e a grafite. Usando esta técnica foi possível caracterizar esses filmes, medindo-se suas propriedades térmicas, entre elas a difusividade térmica, a efusividade, o coeficiente de reflexão da onda térmica na interface. A segunda motivação para o uso da PAS é a sua aplicação em alimentos que contêm corantes, e tendo por objetivo quantificar porcentagens de corantes sintéticos em alimentos comerciais. O método PAS foi testado em amostras de poliuretano (PUF) impregnadas por quatro tipos de corantes, empregados na industrialização de alimentos, tais como, gelatinas e sucos. O método mostrou-se eficiente e adequado para este tipo de análise. Forneceu-nos a quantidade de corantes existentes nos alimentos analisados com muita precisão, rapidez, limpeza e sensibilidade. Também pudemos testar compostos binários e determinar a existência e quantificar mais de um tipo de corante num mesmo produto. Na última aplicação, a PAS e a TWI foram usadas para caracterizar amostras de hidroxiapatita natural de peixe (HAp). Usando o espectro de absorção óptica para certos picos, correlacionamos suas intensidades ao efeito da moagem. As propriedades térmicas da HAp extraída de ossada de peixes de água doce foram medidas pela primeira vez. Com a TWI foi medida a difusividade térmica, efusividade térmica e condutividade térmica e essas propriedades foram correlacionadas ao grau de moagem e ao efeito da sinterização.

**Abstract**

In this work, we report the use of two photothermal techniques of similar principle to determine spectroscopic, thermal and optical properties of materials. The thermal wave interferometry (TWI) and the photoacoustic spectroscopy (PAS) were applied to spray paint, in the quantification of food colors in foods and to study the natural hydroxyapatite from fish bone. The commercial interest in the protective layers, such as, coatings and paintings, is due to the importance that paintings and other type of coatings have in the surfaces of metals and non-metals. Upon this, the TWI is applied to study acrylic films produced from commercial sprays. Five different colors of the same paint type were used: blue, black, green, metallic platinum and graphite. Using TWI, they were characterized by measuring their thermal properties, such as thermal diffusivity, effusivity and interface thermal wave coefficient of reflection. In the second aim, PAS method was used owing to analyze the amount of synthetic dyes in commercial foods. Tests were performed in polyurethane (PUF) samples impregnated with four types of dyes, which are used in food industrialization, such as, gelatin and juice. The method showed to be efficient and suitable for this type of food colors, presenting good precision, fastness and good sensitivity, providing the amount of dyes existent in the analyzed foods. Moreover, it was also applied to some foods having two food colors and its capability to identify them in the same product was verified. In the last application, PAS and TWI were used to characterize HAp. Using optic absorption spectra peaks, their intensities were correlated to the effect of milling time. The thermal properties of the HAp from fish bone were measured for the first time. Thermal diffusivity, thermal conductivity and thermal effusivity were measured and they were correlated to changes in the microstructure produced by the milling and sintering effects.

Introdução

A aplicação das técnicas fototérmicas vem se tomando fundamental para todas as áreas da ciência básica e aplicada. Alguns exemplos de trabalhos realizados pelo mundo foram exibidos na 13th ICPPP (International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena) realizada na cidade do Rio de Janeiro, Brasil, no ano de 2004. As ICPPP são reconhecidas como o principal ponto de encontro para a disseminação de resultados de pesquisas recentes e significativas na área, bem como as novas e emocionantes conseqüências deste campo nas interdisciplinaridades. Como exemplo, pode-se citar o trabalho premiado “*Surface Wave Photoacoustics on a Silicon Wafer*” que mostrou que a produção e detecção de ondas acústicas superficiais (SAWs) é útil para aplicações industriais (Maznev, A. 2004), e também o trabalho “*Classical and Non-classical Nonlinearities in Photoacoustic and Photothermal Phenomena*”, (Gusev, V. 2004), que está relacionado à característica de não linearidade dos fenômenos fototérmicos e fotoacústicos.

Nas áreas de: espectroscopia, química analítica e fotoquímica, são exibidos trabalhos utilizando fotoacústica (PAS), como por exemplo, a detecção de agentes químicos usados como armas (CWAs) (Patel, K.C.N. et. al - 2004), incluindo gases que atacam o sistema nervoso, gás mostarda e substâncias químicas industriais tóxicas TICs, estes temas estão se tornando mais comuns pela quantidade e diversidade de armas utilizadas em ataques terroristas e em situações em que atuam os militares. A PAS tem sido explorada para identificar e quantificar a presença de CWAs e TICs até níveis de parte por bilhão (ppb) ou menores.

O estudo de corantes da classe “acredinodione” tem grande interesse biológico e farmacológico, pois sua estrutura tem similaridades com diversas co-enzimas e compostos que agem em oposição ao cálcio, agentes anti-hipertensão e drogas antiinflamatórias. Cabanzo, R. e Bilmes G.M. (2004), utilizaram a PAS para estudar propriedades fotofísicas de cinco novos compostos desta família de corantes.

A espectroscopia fotoacústica foi utilizada em uma grande variedade de frutas e vegetais brasileiros que foram associadas a biomoléculas tipo



carotenóides e flavonóides. Agentes que protegem os seres humanos principalmente contra a ação de moléculas de radicais livres, entre outras funções. O trabalho de Lima, R.J.S., et. al (2004), teve o objetivo de detectar por PAS a presença desses agentes em frutas e vegetais. A técnica foi escolhida por ser rápida, sensível e não destrutiva na seleção de produtos alimentícios ricos em beta caroteno, licopeno e bioflavona, que são essenciais para uma boa qualidade de vida. Alguns dos produtos estudados foram: acerola, abóbora, alface, beterraba, etc.

Outra técnica fototérmica é a espectroscopia fotopiroelétrica (PPES) que apresenta grande utilidade para obter parâmetros térmicos de materiais sólidos, tais como: difusividade térmica (α), a condutividade térmica (k) e o calor específico (c_p). Também parâmetros ópticos, tais como coeficiente de absorção óptica, eficiência quântica de transição não radioativa entre outros podem ser detectados. Dentre os vários parâmetros físicos que podem ser medidos, a difusividade térmica é particularmente importante por que este parâmetro nos permite obter a condutividade térmica e o calor específico do material. Entretanto, a importância de conhecer a difusividade reside no fato de que, como o coeficiente de absorção óptico, α é única para cada material, com seu valor conhecido, podemos estudar processos de transferência de calor.

O sinal fotoacústico é o resultado da conversão da energia eletromagnética de amplitude modulada em energia térmica modulada, através do decaimento não-radioativo na matéria absorvente. O sinal depende das propriedades térmicas da amostra, como da difusividade, da efusividade e da condutividade térmica. Isto permite que pelas técnicas fotoacústicas e fototérmicas se possam estudar propriedades ópticas e térmicas de materiais sólidos.

A detecção fotoacústica tem sido usada para estudar materiais magnéticos, como a espectroscopia fotoacústica em semicondutores e fluidos magnéticos, entre outros. Acosta-Avalos, D. et. al (2004) exploraram a possível existência de contribuições magnéticas nas propriedades térmicas. Estudaram a ferrita magnética, analisando os efeitos do campo magnéticos externo ou das interações magnéticas no sinal fotoacústico.

Também há um grande interesse em propriedades luminescentes de polímeros dopados com terras raras, devido as suas aplicações óticas. Dias, D.T., et. al (2004) estudaram amostras de polímeros dopados com seis concentrações (zero, 1, 2, 4, 8 e 16%) de Eu^{3+} . A PAS é empregada com o intuito de identificar um ponto ótimo na luminescência das amostras e ainda através da Técnica de Célula Fotoacústica Aberta (OPC) se conseguiu determinar a influência das concentrações de Eu na difusividade térmica do material.

A porosidade intrínseca apresentada para o aço inox sinterizado (SS) mostra como os materiais mudam suas propriedades quando são fabricados por metalurgia de pó. Neste trabalho o alvo do estudo de Nogueira, E.S. et. al (2004), foi usar o método a OPC para medir a difusividade térmica e o método de interferometria de ondas térmicas (TWI) para examinar propriedades térmicas de pastilhados metálicos prensados. Para análise em sue trabalho utilizaram amostras de ferro puro em pó prensado, com um grau de pureza de 99,9%. Como a TWI só depende da geração do calor na amostra, foi possível determinar as propriedades de materiais porosos, mesmo que este tenha poros interligados que dificultam as medidas em determinadas técnicas fotoacústicas a qual dependem da vedação da célula, o que não é possível quando existem poros interligados.

No trabalho de Balderas-Lopez, J.A. e Mandelis, A. (2004), a técnica fotoacústica na configuração de transmissão de ondas térmicas é aplicada para medir difusividade térmica em líquidos. Foi realizada a solução analítica do problema de difusão de calor unidimensional envolvendo três camadas e assumindo somente a absorção superficial. Foi medida a difusividade térmica de três líquidos homogêneos: água destilada, glicol etileno e azeite.

As unhas humanas são polímeros naturais geralmente menosprezadas por clínicos, apesar de elas fornecerem informações valiosas considerando-se doenças dermatológicas e sistêmicas. Dias, D.T., et. al (2004) estudaram os parâmetros térmicos das unhas, que são pouco encontradas na literatura.

A técnica de lente térmica está sendo aplicada também no estudo de materiais transparentes. O objetivo de Mura, J., et. al (2004), foi o de trabalhar



com a técnica e com o método de interferometria convencional num estudo dinâmico de propriedades termo ópticas do poliálcool, que tem em sua composição óleo de mamona.

O estudo “in vivo” é motivado pelo fato da preocupação com doenças cutâneas provocadas pela exposição ao sol estar crescendo a cada dia, principalmente por estarmos mais expostos à radiação solar devido à diminuição da camada de ozônio que envolve a Terra. Pedrochi, F. et.al (2004), usaram o método fotoacústico para a comprovação da eficácia de três diferentes protetores solares, avaliando “in vivo” a taxa de propagação dos mesmos na pele humana.

Com a vasta utilização dos modelos fototérmicos experimentais, no decorrer dos anos, estas técnicas vêm se aprimorando devido às melhorias tecnológicas dos equipamentos utilizados para coleta de dados, como as fontes de luz, os transdutores, e inclusive programas para a aquisição e processamento destes dados.

Objetivando a obtenção de informações sobre propriedades ópticas e térmicas de materiais, a ciência Fototérmica (X-ICPPP, 2000) engloba um extenso conjunto de técnicas com o mesmo princípio básico que é a conversão da energia luminosa em calor. Embora existam várias técnicas fototérmicas, cada uma delas apresenta uma característica, que diferem das outras, obtendo-se assim uma técnica mais adequada pela sensibilidade em relação à propriedade particular que se quer medir ou pelo tipo de material a ser analisado. As técnicas que envolvem luz modulada são consideradas técnicas padrões para a medida da difusividade térmica de materiais sólidos (ASTM C714-72 , 1972).

Um dos objetos deste trabalho é a discussão do uso da técnica de interferometria de ondas térmicas (TWI) para medidas de propriedades térmicas em sólidos. O método é aplicado aqui para a determinação de propriedades térmicas de diversos tipos de amostras. A TWI tem seu princípio no conceito de interferência de ondas térmicas.

Essas ondas térmicas surgem em um dado material em decorrência da absorção da radiação eletromagnética. No processo de decaimento não-



radioativo ocorre a liberação de calor que parte dos pontos do material em que a luz foi absorvida. A propagação de calor faz surgir uma flutuação térmica superficial no material, esta flutuação é monitorada por um detector de infravermelho.

Apresentaremos o modelo da Interferometria de Ondas Térmicas (TWI) que foi desenvolvido para analisar a camada superficial e caracterizar defeitos em sua sub-superfície. É uma técnica derivada da Radiometria Fototérmica (PTR), que tem sido empregada extensivamente para avaliação de estrutura de duas camadas (filme e substrato) e apresenta como particularidade os seguintes aspectos: ser uma técnica não destrutiva, não necessitar de contato físico durante a aquisição de dados, a amostra não precisa ficar isolada em uma célula.

Uma análise detalhada na precisão e limitação da técnica foi discutida por Bento e Almond (Bento, A.C. et. al, 1995). O efeito do diâmetro do laser sobre a amostra também foi estudado, fornecendo uma relação entre o diâmetro do mesmo com a espessura da amostra (Fabbri, L., et. al, 1997).

A investigação de filmes e de seus defeitos tem sido de grande interesse porque pinturas e outros tipos de revestimentos são de grande importância para a proteção, durabilidade e resistência térmicas de determinados materiais.

Um dos principais objetivos do presente trabalho é a aplicação da técnica de interferometria de ondas térmicas para avaliação das propriedades térmicas de filmes finos depositados. Para a caracterização desses filmes, analisaremos camadas de pintura de diversas tintas comerciais, spray acrílica, sob substratos de aço inoxidável, a técnica TWI determinará a difusividade térmica das amostras para que possamos obter as propriedades e a qualidade de filmes espessos.

A espectroscopia fotoacústica também foi objeto de um segundo estudo aqui apresentado, tendo como objetivo mostrar análises em amostras contendo corantes alimentícios artificiais (Vettorazi G.,1988).

Foi realizado um estudo minucioso quantificando alguns tipos de corantes em alimentos industrializados. Este estudo foi realizado em conjunto com o departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, que



nos forneceram as amostras de corantes. A técnica PAS se mostrou eficiente para este tipo de medidas, com muita precisão e sensibilidade nos forneceu a porcentagem de corantes existentes nos alimentos.

Foi possível também determinar a existência de mais de um tipo de corante num mesmo produto (Machinski, M. Jr, 1998) e em qual porcentagem ele aparece, podendo, portanto saber se o fabricante está ou não obedecendo às normas (ABIA , 1990) reguladoras de quantidade máxima que pode ser utilizada na preparação de alimentos para que não tragam prejuízo à saúde dos consumidores. O controle dos níveis de corantes artificiais utilizados em alimentos não é um procedimento rotineiro, especialmente, pela falta de metodologia adequada capaz de responder a demanda do número de análises e determinações quantitativas nos mais variados tipos de alimentos, além de se tornar viável para implantação nos laboratórios de controle de nosso país. Visando ajudar a superar esse problema, utilizamos a PAS na tentativa de avaliar a quantidade de corante nos alimentos. Analisamos corantes retirados em espuma de poliuretana (PU), para depois aplicarmos em alimentos propriamente ditos. O exame inicial foi feito em amostras contendo um tipo de corante, e foi possível determinar sua concentração, depois disso foram analisadas as amostras de PU com a mistura dois diferentes de corantes, e com PAS separamos seus espectros que possibilitou a análise.

Em um terceiro estudo aplicamos alguns métodos de fotoacústica e TWI para estudos espectroscópicos e de propriedades térmicas em hidroxiapatita natural, extraída de ossos de peixes (Lima, W. M, et. al, 2003). Esses materiais são muito importantes para reparação de ossos e recuperação cirúrgica (Eanes, E. D. 1980) e por ser processado por método novo, necessitava a caracterização por técnica fototérmica, já que foi produzido em forma de nanopartículas da ordem de 0,5 μm e apresenta um grande apelo em aplicações biofísicas. Nesse estudo, tentou-se obter correlações entre o processo de sinterização e propriedades finais, comparando-se algumas bandas de absorção óptica com o tamanho dos cristalitos obtidos, e também a sua correlação com as propriedades térmicas, quando o material é sinterizado (Weinand, W. R., et. al, 2004).



Capítulo I

1 Fenômenos Fototérmicos – Histórico

As técnicas referentes a fenômenos envolvendo geração de calor causada pela absorção de uma radiação modulada ou pulsada são denominadas Ciências Fototérmicas. Este é o mais antigo entre os fenômenos fototérmicos datado de 1880, quando pela primeira vez se teve notícia do efeito fotoacústico.

A Espectroscopia Fotoacústica (em geral conhecida pela sigla PAS: **PhotoAcoustic Spectroscopy**) é uma técnica baseada no efeito do mesmo nome, descoberto por Alexander Graham Bell (Bell, 1880) em suas experiências com um fofone, que por intermédio dele podia transmitir a voz através de uma luz modulada, ao longo de uma distância de 213m. Bell empregou um feixe de luz solar modulado pela voz fazendo vibrar um espelho que prendera a um diafragma de um tubo de fala. A luz transmitida era focalizada usando um espelho parabólico, sobre uma célula de selênio conectada a um circuito elétrico de um telefone figura 1-1(Lima, J. A. P. 1999). A resistência do selênio era modulada pela luz que por sua vez era modulada pela voz, reproduzindo desta maneira a fala transmitida em um telefone receptor.

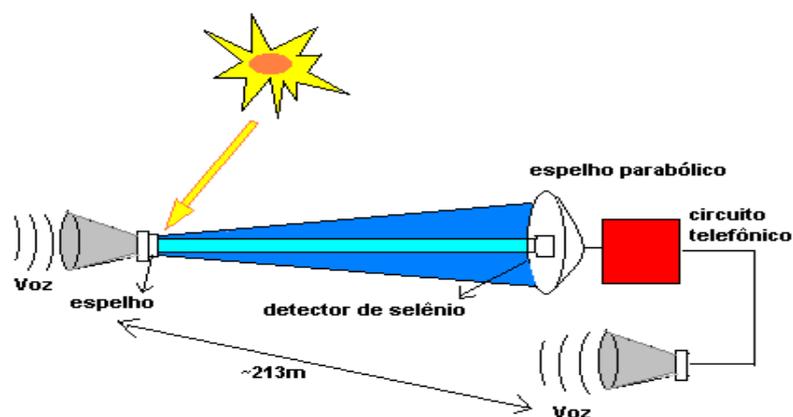


Figura (1-1): Fofone construído por Bell e utilizado para transmissão de voz através de um feixe de luz modulado.



Contudo, Bell constatou que o selênio emitia um sinal audível quando exposto ao feixe de luz modulado. Ele demonstrou que o selênio e outros sólidos, inclusive vidro transparente presos como diafragmas ao tubo de escuta, emitiam som quando expostos a uma intensa luz modulada. Usou este aparato para mostrar também que a intensidade do efeito dependia do comprimento de onda da luz empregada e atribuiu corretamente o efeito a um processo de absorção óptica e, por conseguinte providenciou a base para a espectroscopia fotoacústica.

Alguns dos mais importantes cientistas da época Rayleigh, Roentgen, Mercadier e Tyndall (Almond e Patel, 1996), se envolveram no estudo de Bell. Devido às limitações práticas com os “tubos de escuta” usados como detectores nos primeiros experimentos, o efeito fotoacústico se tornou uma mera curiosidade científica. Com o desenvolvimento da eletrônica, como microfones, amplificadores e com o surgimento do laser, no início dos anos 70 (Parker, 1973), o efeito fotoacústico foi redescoberto. A partir daí a técnica ganhou um grande impulso, sendo hoje considerada como uma das principais técnicas de análise e caracterização de materiais, sendo redenominada de fototérmica, devido às variações do sistema de detecção.

O arranjo experimental para o estudo fototérmico nos dias atuais é muito semelhante àquele utilizado por Bell figura 2-1 (Lima, J. A. P. 1999). Como fonte de radiação utiliza-se uma potente lâmpada ou laser e para modulá-los um modulador mecânico. A onda de pressão é detectada por um transdutor muito sensível e o sinal obtido é caracterizado através da medida da amplitude e da fase.

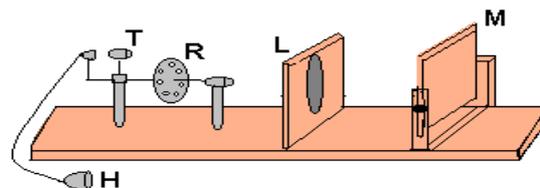


Figura (2-1): Fotofone feito por Bell. A luz do Sol refletia pelo espelho M sobre uma ampla lente L, que a focalizava sobre um disco rotativo R, com furos. As lentes T concentravam o feixe sobre a amostra e o som produzido era ouvido através do tubo de escuta H.



As técnicas fototérmicas são consideradas como meios instrumentais para investigação das propriedades físicas e caracterização dos materiais (Miranda, 1983; Chirtoc, 1992; Morikawa, 1995).

A introdução, na década de 70, de um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas exibido por Parker (Parker, 1973), Rosencwaig e Gersho (Rosencwaig e Gersho, 1975) conhecido como modelo RG, descreve o efeito fotoacústico e o conceito de ondas térmicas, conduzindo a um número extraordinariamente grande de novos esquemas de detecção e várias aplicações. Alguns exemplos destas técnicas são: Lente Térmica, Efeito Miragem, Efeito Fotoacústico, Detecção Piezoelétrica, Interferometria de Ondas Térmicas, etc. Todas elas baseadas na conversão da energia de excitação em calor, devido à absorção (Almond e Patel, 1996).

A energia de excitação é absorvida e eventualmente convertida em energia térmica por um enorme número de materiais sólidos, líquidos e gases. Embora a absorção inicial da energia possa ser muito seletiva (espectroscopia), é comum para estados eletrônicos excitados em átomos ou moléculas perderem sua energia de excitação por uma série de decaimentos não radiativos que resultam em um aquecimento do material.

A maior parte das aplicações do efeito fototérmico pode ser dividida em dois tipos distintos, ou seja, aplicações nas quais detalhes de um processo de absorção óptica são deduzidos pela monitoração do calor resultante, e outra na qual uma fonte óptica é utilizada apenas como uma forma conveniente e precisamente controlada de aquecimento.

A caracterização óptica ou térmica constitui-se direta ou indiretamente em uma ferramenta para interpretação ou correlação com outros fenômenos ou propriedades de interesse relacionadas a uma amostra. Portanto, a magnitude e a natureza do sinal fototérmico gerado depende de muitos parâmetros ou propriedades da amostra, dentre estas, o coeficiente de absorção óptica (β), a eficiência da conversão de radiação em calor (η) e das propriedades termofísicas, tais como a difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), efusividade térmica (e) e a capacitância térmica por unidade de volume (ρc_p) (Chirtoc, M., Mihailescu, 1992).

O desenvolvimento da teoria fotoacústica no modelo RG e os experimentos realizados demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica. O vasto conjunto de técnicas, englobado pela Ciência Fototérmica, e os fenômenos utilizados para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais, pressupõe o princípio básico que é a conversão da energia luminosa em calor. A medida da variação de temperatura (calorimetria, emissão infravermelha e radiometria fototérmica), pressão (espectroscopia fotoacústica), ou da densidade (lente térmica, interferometria, deflexão, refração, difração fototérmica e deflexão superficial), que pode ocorrer devido à absorção óptica, é o que chamamos de base dos métodos experimentais que compõem as técnicas fototérmicas.



2 Teoria do Efeito Fotoacústico

2.1 Solução da Equação da Difusão no Modelo RG

Na introdução nos referimos que o efeito fotoacústico foi redescoberto no início dos anos 70, e a introdução da teoria por Rosencwaig e Gersho foi sua mais perfeita descrição já estudada. Mostraremos passo a passo como foi desenvolvido por Rosencwaig e Gersho o modelo conhecido como modelo RG para uma célula PAS. O princípio deste efeito é a geração de um sinal acústico proveniente de ondas de pressão, que ocorrem dentro de uma célula fechada, estas ondas ocorrem na presença de gás, que geralmente é o ar, que fica em contato direto com a amostra. Estas ondas de pressão geradas é o que chamamos de sinal fotoacústico, que são provenientes da absorção (parcial ou total) de uma radiação modulada incidente sobre a amostra, que é mostrado no esquema da figura 3-1.

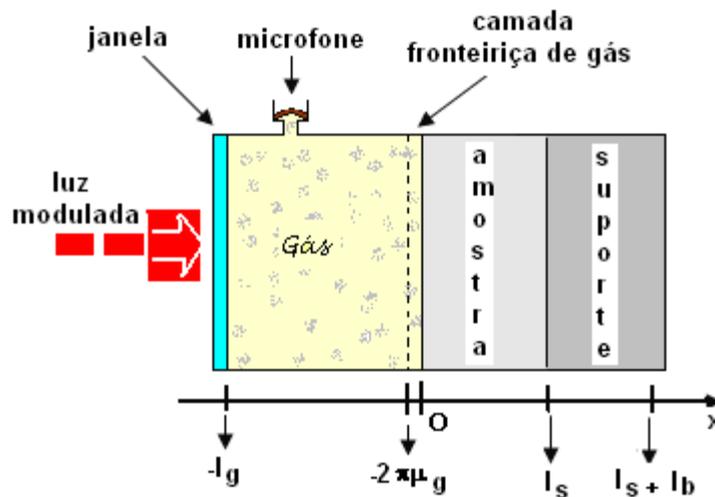


Figura (3-1): Geometria de uma célula fotoacústica convencional.

Esta absorção, total ou não, do feixe modulado, é a responsável pelo surgimento do sinal, podendo ser gerado por diversos mecanismos, como por exemplo, o mecanismo de difusão e expansão térmicas e a flexão termoelástica, figura 4-1.

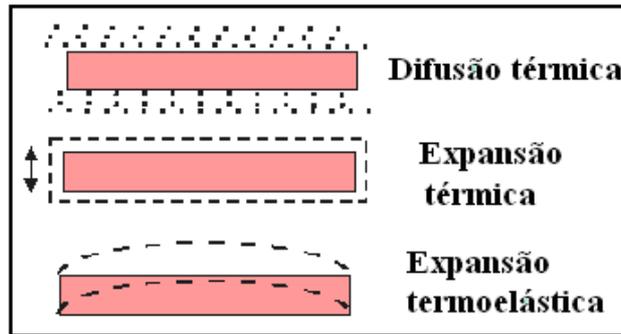


Figura (4-1): Mecanismos para a produção do sinal fotoacústico

No primeiro processo, existe um fluxo térmico desde a amostra até o gás circundante, provocando neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. No entanto, apenas uma fina camada de gás, nas vizinhanças da amostra, é que responde termicamente às flutuações de temperatura da amostra. Esta camada irá sofrer um processo cíclico de expansão/contração funcionando como um pistão vibratório sobre o resto da coluna de gás, gerando assim o sinal fotoacústico. Este sinal é detectado por um microfone alojado em uma câmara conectada à célula fotoacústica. Esta explanação para o fenômeno é devida a RG e conhecida como *modelo do pistão simples*.

No segundo processo a vibração mecânica, devida a expansão e contração da própria amostra, se soma à vibração daquela fina camada de gás, atuando sobre o resto da coluna de gás como um pistão. Este modelo, proposto por McDonald e Wetsel (*McDonald, F. A., Wetsel, 1978*) é também conhecido como *modelo do pistão composto*.

O terceiro mecanismo de geração do sinal é o da flexão termoelástica. Este fenômeno surge quando temos uma amostra presa em suas extremidades. A luz incidente sobre a amostra gera um gradiente de temperatura dentro dela, perpendicular à sua face de maior dimensão. Devido a este gradiente, a expansão térmica será dependente da profundidade, flexionando a amostra. Esta flexão periódica faz com que a superfície da amostra produza o sinal fotoacústico. Este mecanismo foi proposto originalmente por Rousset, Lepoutre e Bertrand (*Rousset, et al., 1983*).

Quando o feixe incidente alcança a amostra aquecendo-a, ocorre uma expansão e posterior contração da camada do gás que se encontra adjacente à



superfície da amostra, devido ao aquecimento, periódico, do material, esta é considerada a principal base de geração do sinal fotoacústico. Nesse processo de aquecimento ocorrem as ondas de pressão. Como podemos observar na figura 3.1 as ondas se propagam pelo gás e atingem o microfone acoplado na parede lateral da célula, local que estas ondas chegam como ondas de pressão e são convertidas em sinal fotoacústico.

O modelo RG foi deduzido para a célula da figura 3-1, l_s é a espessura da amostra, l_g é a espessura do gás (ar), l_b é a espessura do suporte e μ_g é o comprimento de difusão térmica.

Para o fechamento da parte frontal da célula é usada uma janela de quartzo e na parte superior da célula existe um microfone que se comunica com a câmara através de um pequeno ducto. O microfone figura como um elemento sensor das ondas de pressão que são induzidas no ar da câmara. Na dedução do modelo RG, a radiação incidente é considerada monocromática, sendo expressa por:

$$I(t) = \frac{I_0}{2} \left(1 + e^{-j\omega t} \right) \quad [1-1]$$

Sendo I_0 a intensidade do fluxo de luz (W/cm^2) e ω a freqüência angular de modulação. A parcela de luz que é absorvida pela amostra decresce exponencialmente em função da profundidade, como é previsto pela lei de Beer-Lambert:

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

Um parâmetro que indica o grau de maior ou menor absorção de uma amostra é o coeficiente de absorção óptica (β), sendo (l_β) o comprimento de absorção óptica, que representa a distância percorrida pelo feixe dentro da amostra até que sua intensidade seja reduzida de um fator $1/e$. Sendo assim, a radiação incidente absorvida provoca uma excitação eletrônica ou vibracional nos átomos ou moléculas do material, ocorrendo em seguida a desexcitação, podendo esta ser radiativa ou não, dependendo do tipo do material e do comprimento de onda da radiação incidente. O resultado do decaimento não radiativo é a geração de calor e um conseqüente aumento de temperatura da

amostra. Assim, o modelo RG considera apenas o decaimento não radiativo com único efeito que contribui para o sinal fotoacústico. Mediante tal consideração, pode-se escrever a densidade de calor por unidade de tempo em um ponto x da amostra como:

$$s(x,t) = -\frac{dI(x,t)}{dx} = \frac{\beta I_0}{2} e^{-\beta x} (1 + e^{-j\omega t}) \quad [2-1]$$

x variando de 0 a l_s , e $x=0$ é a posição da superfície da amostra posição em que incide a radiação modulada. O modelo RG resulta da solução da equação da difusão para a mostra, o gás e o suporte, mostrado na figura 3-1.

Aplicando-se a equação da difusão a estes três meios a serem analisados, teremos:

$$\text{Amostra} \quad \frac{\partial^2 \theta(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta(x,t)}{\partial t} + \frac{\beta}{2k} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) = 0 \quad 0 \leq x \leq l_s \quad [3-1]$$

$$\text{Gás (ar)} \quad \frac{\partial^2 \theta(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \theta(x,t)}{\partial t} = 0 \quad -l_g \leq x \leq 0 \quad [4-1]$$

$$\text{Suporte} \quad \frac{\partial^2 \theta(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \theta(x,t)}{\partial t} = 0 \quad l_s \leq x \leq l_s + l_b \quad [5-1]$$

Neste modelo proposto RG considera-se que não há absorção da radiação incidente nem pelo gás, nem pelo suporte, não sendo gerado calor nestes meios, o que mostram as equações [4-1] e [5-1]. Utilizando-se das equações acima e aplicando condições de contorno, em que estabelecemos a continuidade da temperatura e também do fluxo térmico nas camadas fronteiriças, obtemos:

$$T_g = \theta(0) e^{-\sigma |x|} e^{j\omega t} \quad [6-1]$$

Sendo $\theta(0)$ é a temperatura na fronteira amostra-gás e o coeficiente complexo de difusão térmica do gás é $\sigma_g = (1+i)a$, em que $a = (\sqrt{\omega/2\alpha})$ chamado de coeficiente de difusão térmica. A expressão que fornece $\theta(0)$ é:

$$\theta_s(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right) \quad [7-1]$$

$$r = \beta/\sigma_s \quad g = k_g \sigma_g / k_s \sigma_s \quad b = k_b \sigma_b / k_s \sigma_s \quad [8-1]$$

A intensidade das flutuações de temperatura no gás tende a zero para todos os pontos distantes da interface amostra-gás e sofre uma atenuação de $1/e$ a uma distância μ_g , esta constatação fica clara quando observando a equação [6-1]. A teoria hora estudada (RG) propõe que somente uma camada de gás com espessura $2\pi\mu_g$ próxima à superfície da amostra responde às flutuações de temperatura da superfície. Estas flutuações térmicas provocam no gás expansões e contrações periódicas que atuam como um pistão acústico sobre o restante do gás.

Se partirmos do pressuposto que se trata de um gás ideal e uma resposta adiabática à ação do pistão, encontramos uma expressão para a variação da pressão do gás sendo tomada apenas a parte real de:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad [9-1]$$

Sendo que $\gamma = c_p / c_v$ é a razão entre os calores específicos do gás, a pressão e a volume constante. P_0 e T_0 são, respectivamente, a pressão e a temperatura ambiente.

2.2 Casos Especiais

O sinal fotoacústico apresenta uma elevada complexidade para o tratamento de um caso geral, mas dependendo das propriedades ópticas e térmicas da amostra, significativas simplificações podem ser feitas. Estamos falando dos casos especiais que dependem de como as amostras podem ser classificadas. Sendo diferenciadas pelas características ópticas e térmicas. Opticamente as separamos comparando sua espessura l_s com o comprimento de absorção óptica l_β :

$l_s \gg l_\beta \rightarrow \textit{opaca}$

$l_s \cong l_\beta \rightarrow \textit{absorvedora (translúcida)}$

$l_s \ll l_\beta \rightarrow \textit{transparente}$

O comprimento de absorção óptica é definido como: $l_\beta = \frac{1}{\beta}$.

No caso da classificação térmica da amostra compara-se a espessura l_s com o comprimento de difusão térmica μ_s :

$l_s \gg \mu_s \rightarrow \textit{termicamente grossa}$

$l_s \ll \mu_s \rightarrow \textit{termicamente fina}$

A amostra é dita termicamente grossa quando sua espessura l_s é maior do que $2\pi\mu_s$, ($l_s \gg \mu_s$), de maneira que as propriedades térmicas do suporte não interferem no sinal fotoacústico. E será termicamente fina quando $l_s \ll \mu_s$, a ponto da atenuação da oscilação térmica ser desprezível para o calor gerado em qualquer ponto da amostra. O parâmetro μ depende da difusividade do material e da freqüência de modulação e, portanto não é uma propriedade intrínseca do material. Se submetermos uma mesma amostra a uma variação da freqüência de modulação ela pode se comportar tanto termicamente grossa como fina e a freqüência com que esta transição de comportamento se dá leva o nome de freqüência de corte (f_c), este fenômeno se dá no momento em que $\mu_s = l_s$, sendo então a expressão para a freqüência de corte:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2} \quad [11-1]$$

Com esta expressão podemos escolher a região de espessura térmica pela faixa de freqüência ou pela espessura da amostra, pois a freqüência de corte f_c está relacionada com estas duas grandezas pela equação [11-1].

Com base nesta classificação pode-se estabelecer a dependência do sinal fotoacústico em função das propriedades ópticas e térmicas e da freqüência de modulação da radiação incidente através do modelo de RG para os casos limites (Vargas e Miranda, 1988). A tabela 1-1 (Bento, A. C, 1987) apresenta os casos possíveis, de acordo com cada categoria de opacidade óptica.

Tabela (1-1): Casos limites do Sinal PAS para o modelo RG

TERMICAMENTE GROSSO			TERMICAMENTE FINO		
$l \gg \mu_s$			$l \ll \mu_s$		
transparente	opaco		Transparente	opaco	
$l_\beta \gg l \gg \mu_s$	$l \gg l_\beta \gg \mu_s$	$l \gg \mu_s \gg l_\beta$	$l \ll l_\beta \ll \mu_s$	$L \ll \mu_s \ll l_\beta$	$l_\beta \ll l \ll \mu_s$
$S_f \sim f^{-3/2}$		$S_f \sim f^{-1}$	$S_f \sim f^{-1}$		$S_f \sim f^{-1}$

A espectroscopia fotoacústica é baseada nos casos analisados, sendo estabelecida pelo modelo RG para uma célula convencional.

2.3 Perfil de Profundidade

A velocidade com que o calor se propaga num meio é denominada difusão térmica, a propriedade térmica que fornece seu valor é a grandeza física α (cm²/s), chamada de difusividade térmica do material. Esse parâmetro é afetado pelo grau de cristalinidade e imperfeições na estrutura da amostra (Ziegler e Hasselman, 1981). Podemos dizer que α caracteriza fisicamente o material, pois cada material tem o seu valor diferente dos outros (Korpiun et. al, 1983; Lachaine e Poulet 1984). E o parâmetro que está diretamente ligado com a difusão térmica, é a condutividade térmica k , que descrevendo processos estacionários nos dá o fluxo de calor em função do gradiente de temperatura experimentado pelo material.



A difusão de calor para um ponto da amostra, de acordo com a frequência de modulação da luz, $f = \omega/2\pi$, será na forma de ciclos. Somente os pontos da amostra dentro do comprimento da absorção óptica, l_β , geram calor, sendo que a análise dessa transmissão periódica de calor é feita pelo comprimento de difusão térmica $\mu_s = (2\alpha/\omega)^{1/2}$, este parâmetro é definido como sendo o ponto da amostra em que a magnitude da oscilação térmica se atenua a $1/e$.

Como já mencionamos anteriormente, somente a luz modulada absorvida dentro de uma profundidade μ_s na amostra contribui significativamente para a oscilação de temperatura na interface com o gás. Então, mesmo uma amostra opaca pode ter seu espectro resolvido, desde que $\mu_s < l_\beta$. E no caso de $\mu_s > l_\beta$ a amostra se diz saturada, o que indica que toda luz absorvida gera sinal acústico.

A saturação pode ser contornada diminuindo as dimensões da amostra (deixando de ser opaca), ou aumentando a frequência de modulação (a fim de reduzir μ_s). Como resultado deste aumento na frequência é selecionado o sinal de camadas cada vez mais superficiais e por causa desta dependência do comprimento de difusão μ_s com a frequência de modulação, pode-se efetuar um perfil de profundidade de um material, permitindo também uma análise detalhada de uma amostra com duas camadas e espectros distintos.

A dependência do comprimento de difusão térmica, μ_s , pela frequência de modulação possibilita sua variação quando variamos a frequência. Passando, a amostra, de termicamente fina para termicamente grossa, aumentando a frequência de modulação. A expressão que mostra a dependência é:

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad [12-I]$$

A frequência na qual ocorre a transição entre a amostra termicamente fina para a amostra termicamente grossa, é dada pela equação [11-I] que é a chamada frequência de corte. A oscilação térmica em um ponto do material só é sentida em outro ponto dentro do comprimento de difusão térmica.

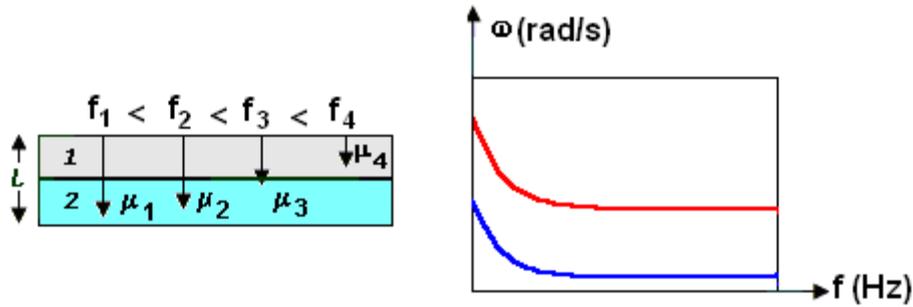


Figura (5-I): Perfil de profundidade por variação de frequência.

Para o caso de baixas frequências o comprimento de difusão é maior, e conforme a amostra pode-se penetrar em duas ou mais camadas do material, figura 5-I. Ao aumentarmos a frequência de modulação o comprimento de difusão diminui, podendo-se, então, selecionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais. O aumento na frequência diminui o comprimento de difusão, selecionando progressivamente o sinal da camada superior.

2.4 Amplitude e Fase

Dois dos parâmetros mais importantes que observamos experimentalmente são a amplitude e a fase do sinal fotoacústico. A intensidade do sinal depende linearmente da potência da luz e é proporcional ao perfil de temperatura na interface amostra-gás, obedece a uma relação direta com as propriedades de absorção, difusão e profundidade da amostra em que a radiação é absorvida, pois o perfil de temperatura depende da quantidade de radiação transformada em calor. A amplitude é conhecida pela expressão [R-G, 1976]:

$$S(\omega, \lambda) = \frac{\gamma P_0 \mu_g(\omega)}{\sqrt{2T_0 l_g}} \theta(\omega, \lambda) e^{j\phi}$$

Sendo que:

$$\theta(\omega, \lambda) = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b-1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right)$$

[13-I]

O sinal fotoacústico depende do comprimento de onda utilizado e da frequência de modulação da radiação. O sinal fotoacústico possui amplitude e fase. A fase independe da potência de iluminação, podendo ser explorada com vantagens sobre a medida da intensidade. Possíveis variações da potência modificam a intensidade, não influenciando na magnitude da fase do sinal. A fase é diferente para cada comprimento de difusão térmica μ , variando com a profundidade da amostra, local em que há geração de calor.

A espectroscopia fotoacústica é um método que permite a obtenção de espectros de absorção ótica de sólidos, semi-sólidos, líquidos e gases. É uma técnica versátil, que permite a análise de amostras tanto opticamente opacas quanto transparentes. Ademais, luz espalhada pela amostra, que constitui um sério problema nas demais técnicas de espectroscopia de transmissão ótica, não provoca nenhum problema relevante para a fotoacústica, uma vez que apenas luz absorvida pela amostra é convertida no sinal desejado. Por outro lado, esta técnica, na maioria dos casos, não exige uma preparação rigorosa da amostra. Mais ainda: por ser uma técnica não destrutiva, permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida a diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos, etc.

Os espectros de absorção fotoacústica fornecem elementos importantes no estudo das bandas de energia de um dado elemento, uma vez que permite a atribuição das transições óticas envolvidas. Ademais, pode oferecer algumas informações acerca do estado de coordenação de um dado íon alojado em uma matriz bem como de seu estado de oxidação. Empregando o *método da separação do espectro na fase do sinal fotoacústico*, podemos caracterizar e distinguir dois (ou mais) centros absorvedores presentes em uma mesma matriz (Nakamura, 1991). A PAS é empregada também na caracterização de propriedades térmicas da matéria, particularmente medida de difusividade α (Pessoa, 1986), efusividade e (Baldera, et al, 1995) e tempo de relaxação não radiativo (Abritta, et al, 1989). Estes parâmetros fornecem a medida de como o calor se propaga na amostra e tem um valor único para cada material. Daí sua importância, esta técnica é bastante promissora, uma vez que possibilita o estudo *in vivo*, deixando intactas as amostras.



2.5 Separação de Multicomponentes

Quando tratamos com material composto por mais de um componente em sua estrutura o grande desafio de analisar os seus espectros é que o espectro de absorção fotoacústico fornece uma única banda contendo todos os compostos juntos, então existe a necessidade da utilização de um método que analise este tipo de espectro.

Para resolver este problema existe um método que até certo tempo não era muito utilizado pelo fato de resultar erros de grandes proporções, mas com a modernização dos instrumentos e técnicas de ajustes de dados os resultados fornecidos ultimamente são mais exatos. Por esse motivo o uso deste método vem se tornando comum, e além de fornecer resultados com maior exatidão indica quando os mesmos estão incorretos. Este método é conhecido por “análise de multicomponentes”, usando o espectro UV e visível (Owen, 1996).

O princípio dos métodos de multicomponentes quantitativos está baseado no fato de que a absorvância em todo comprimento de onda de uma mistura é igual à soma da absorvância de cada componente na mistura nesse comprimento de onda.

Os comprimentos de onda usualmente escolhidos são aqueles de máxima absorvância de cada componente. Para a calibração, a absorvância de padrões de concentrações conhecidas, de componentes puros, é medida para determinar o coeficiente da subtração para cada componente em cada comprimento de onda selecionado.

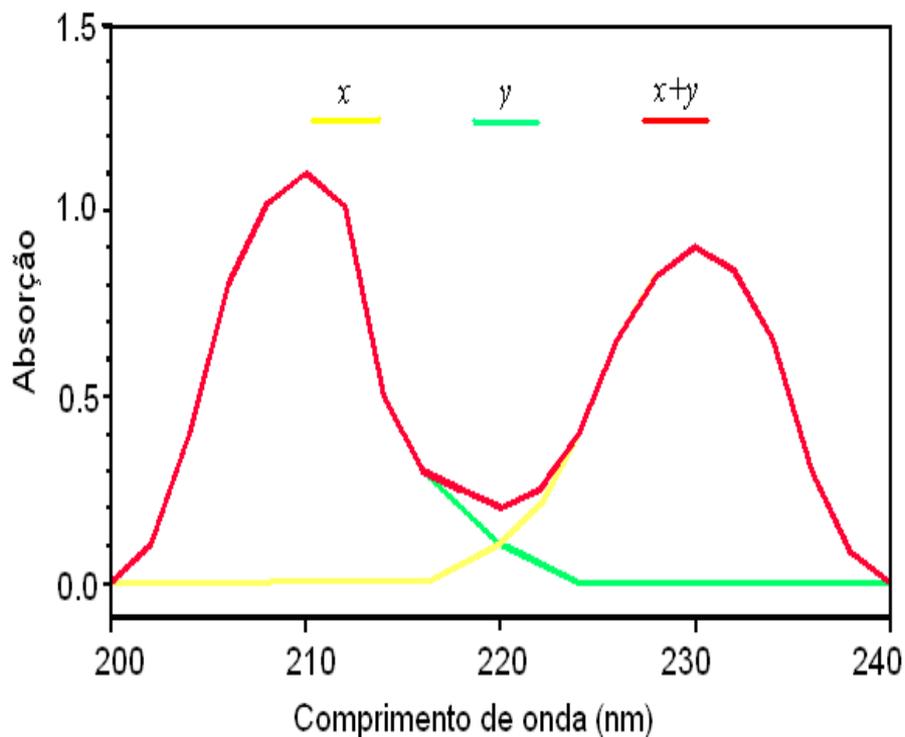
A absorvância da mistura em cada comprimento de onda é a soma da absorvância de cada componente nesse comprimento de onda, que depende por sua vez do coeficiente de subtração e da concentração de cada componente.

Os métodos de aumento de resolução se baseiam na separação dos picos que compõem a banda. Para cada pico, a forma da linha pode ser definida como Lorentziana, Gaussiana ou uma combinação das duas. Nossos espectros foram submetidos à análise de multicomponentes considerando o uso de bandas gaussianas, obtendo um conjunto de bandas bem definidas, e



foi possível efetuar a atribuição destas aos diferentes grupos e extrair informações dos espectros usando os picos individuais.

A figura 6-1 (Owen, 1996) mostra uma simulação no computador de uma mistura de dois componentes com duas bandas gaussianas, a teoria é usada para determinar a concentração de cada componente. Se as medidas fossem sempre perfeitas, os resultados exatos poderiam ser obtidos mesmo para misturas complexas dos componentes com espectros muito similares. Na prática, entretanto, sempre ocorrem erros de medida. Tais erros podem afetar significativamente a exatidão dos resultados. A figura mostra uma mistura simulada de dois componentes.



Figura(6-1): Simulação de uma mistura de dois componentes.

Uma tentativa de recuperar esse método é apresentada no capítulo V seção II, com a finalidade de quantificar corantes artificiais utilizados em alimentos pelas indústrias de: gelatinas, sucos, balas, etc.

Capítulo II

1 Interferometria de Ondas Térmicas

1.1 Introdução

A teoria que primeiro expôs a explicação para a TWI é baseada no efeito fotoacústico e foi proposta por Bennett e Patty (Bennett e Patty, 1982), que no trabalho “*Thermal Wave Interferometry: a potential application of the photoacoustic effect*”, reformularam a equação de RG para o sinal fotoacústico, passando a obtê-lo, de uma maneira direta, pelo método da interferência de onda térmica. Este novo modelo, com um formalismo diferenciado é usado para extrair informações técnicas a partir do sinal fotoacústico resultante da TWI.

O princípio básico da Interferometria de Ondas Térmicas é a interferência de ondas de calor que são geradas em um corpo composto por várias camadas, após a absorção de energia óptica. As ondas térmicas geradas a certa profundidade tem uma parte propagada na direção das interfaces, sendo refletida parcialmente, e outra parte que vai diretamente para a superfície. Quando essas duas contribuições emergem na superfície um padrão de interferência fica estabelecido. Esse padrão define a temperatura superficial da amostra e está intrinsecamente relacionado à estrutura e propriedades das camadas da mesma.

1.2 Ondas Térmicas

Quando uma superfície homogênea está sujeita a um aquecimento harmônico plano, a equação descrevendo a difusão de calor dentro do material aquecido tem a solução da equação da onda para a distribuição de temperatura dada por:



$$T(x,t) = \frac{I_0}{2\sqrt{\rho c k \omega}} \exp(-x/\mu) \exp j \left[\omega t - x/\mu - \frac{\pi}{4} \right] \quad [1-II]$$

T(x,t) é a distribuição de temperatura no sólido, I₀ a intensidade da fonte de luz, ω a frequência angular de modulação da fonte de calor, t o tempo e μ é o chamado comprimento de difusão térmico e é definido como:

$$\mu = (2\alpha/\omega)^{1/2}$$

Este parâmetro é controlado pela frequência de aquecimento e pela difusividade térmica α, sendo que;

$$\alpha = k/\rho c_p$$

Sendo k é a condutividade térmica, ρ é a densidade e c_p o calor específico.

O parâmetro μ é também conhecido como “skin depth”, em analogia ao caso da onda eletromagnética em um meio condutor, com um vetor de onda dado por 1/μ. O comprimento de difusão térmico tem uma extensão de cinco milímetros (mm) a baixas frequências de modulação até frações de mm a altas frequências de modulação. A tabela 1-II (Almond e Patel, 1996) mostra algumas propriedades térmicas e inclusive comprimentos de difusão térmicos para vários materiais.

Tabela (1-II): **Propriedades térmicas de alguns materiais**

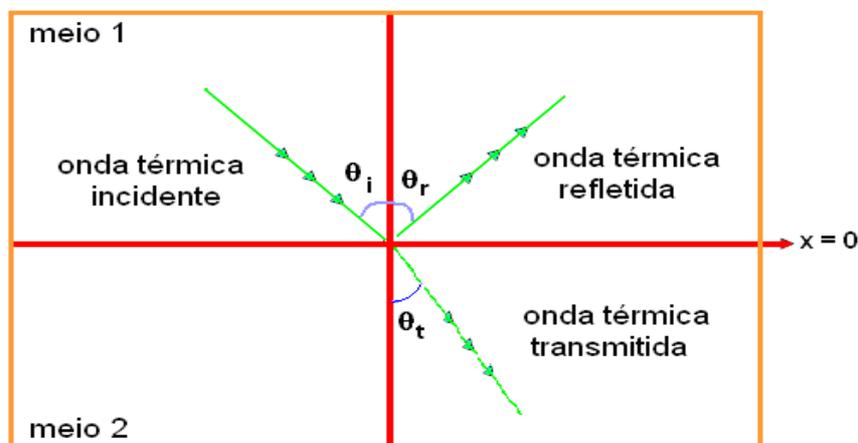
Material	Densidade (kg m ⁻³)	Calor específico (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Condutividade e térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Difusividade térmica X10 ⁻⁶ (m ² s ⁻¹)	Efusividade térmica (Ws ^{1/2} m ⁻² K ⁻¹)	Comprimento de difusão térmico		
						mm 1Hz	mm 25 Hz	mm 100Hz
Metais								
Alumínio	2700	945	238	93,28	24 642,59	5,4490	1,0898	0,5449
Aço AISI 1010	7832	434	63,9	18,80	14 737,77	2,4462	0,4892	0,2446
Aço inox 316	8238	468	13,4	3,48	7187,64	1,0518	0,2104	0,1052
Titânio	4500	522	21,9	9,32	7172,38	1,7227	0,3445	0,1723
Prata	10 500	235	429	173,86	32 535,48	7,4392	1,4878	0,7439
Ferro puro	7870	447	80,2	22,80	16 796,87	2,6938	0,5388	0,2694

1.3 Reflexão e Refração das Ondas Térmicas

Quando ondas térmicas são geradas numa amostra composta de duas camadas, elas se propagam até as interfaces, sendo parcialmente refletidas e retornam para produzirem o efeito de interferência na superfície. A interferência entre a onda térmica refletida e a que chega, conduz a variação na temperatura superficial. Assumindo um modelo de transferência de calor unidimensional e um aquecimento periódico, a temperatura no meio, obtida pela equação de Fourier pode ser representada por uma forma característica de onda fortemente amortecida. No caso de um material homogêneo semi-infinito, a temperatura numa profundidade x , logo abaixo da sua superfície pode ser representada por:

$$T(x,t) = T_0 e^{-x/\mu} e^{-i(\omega t - x/\mu)} \quad [2-II]$$

As ondas térmicas são refletidas e refratadas até a interface do mesmo modo que as ondas eletromagnéticas ou ondas acústicas. A equação da onda térmica pode ser usada para obter os coeficientes de reflexão e transmissão na fronteira térmica, entre camada-substrato e amostra-meio. Assumindo que a interface que separa os meios (1 e 2) é o plano $x=0$, e que a onda térmica plana incidente, refletida e transmitida forma ângulos θ_i , θ_r e θ_t em relação ao eixo x , como mostra a figura 1-II (Almond e Patel, 1996).



Figura(1-II): Incidência, reflexão e refração de ondas térmicas.



Podemos escrever as equações para as ondas térmicas planas incidentes, refletidas e transmitidas, T_i , T_r e T_t , como sendo:

$$\begin{aligned} T_i &= A \exp(-\sigma_1 x \cos \theta_i - \sigma_1 y \operatorname{sen} \theta_i + j\omega t) \\ T_r &= -A R \exp(\sigma_1 x \cos \theta_r - \sigma_1 y \operatorname{sen} \theta_r + j\omega t) \\ T_t &= A T \exp(-\sigma_2 x \cos \theta_t - \sigma_2 y \operatorname{sen} \theta_t + j\omega t) \end{aligned} \quad [3-II]$$

Sendo que A é a amplitude inicial da onda térmica incidente; R e T são a reflexão e transmissão da onda térmica na interface $x=0$ e σ é o número complexo de ondas térmicas. Da figura 1-II podemos dizer que, $t_i + t_r = t_t$ e pela continuidade da temperatura na interface $x=0$, as equações (II-3) poderão ser reescritas na forma:

$$A \exp(-\sigma_1 y \operatorname{sen} \theta_i) + A R \exp(-\sigma_1 y \operatorname{sen} \theta_r) = A T \exp(-\sigma_2 y \operatorname{sen} \theta_t) \quad [4-II]$$

Desde que esta condição seja verdadeira para toda posição y que corta a superfície plana, as exponenciais da equação (4-II) devem ser iguais. Assim temos que:

$$\sigma_1 y \operatorname{sen}(\theta_i) = \sigma_1 y \operatorname{sen}(\theta_r) = \sigma_2 y \operatorname{sen}(\theta_t) \quad [5-II]$$

Das leis da reflexão e refração segue:

$$\theta_i = \theta_r \quad \text{Lei de reflexão}$$

$$\sigma_1 \operatorname{sen} \theta_i = \sigma_2 \operatorname{sen} \theta_t \quad \text{Lei de Snell}$$

Para a continuidade do fluxo na interface a equação é obtida diferenciando cada componente da equação (1-II):

$$k_i \frac{d}{dx} t_i - k_r \frac{d}{dx} t_r = k_t \frac{d}{dx} t_t \quad \text{Equação da continuidade de fluxo}$$

Obtemos então:

$$k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i) - R k_1 \sigma_1 \cos(\theta_r) = T k_2 \sigma_2 \cos(\theta_t) \quad [6-II]$$

Como $\theta_i = \theta_r$ e $T = (1+R)$ (para $y=0$), da equação (4-II), os coeficientes de reflexão e de transmissão da onda térmica podem ser escritos como:

$$R = \frac{k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i) - k_2 \sigma_2 \cos(\theta_t)}{k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i) + k_2 \sigma_2 \cos(\theta_t)} = \frac{\cos(\theta_i) - b \cos(\theta_t)}{\cos(\theta_i) + b \cos(\theta_t)} \quad [7-II]$$

$$T = \frac{2k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i)}{k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i) + k_2 \sigma_2 \cos(\theta_t)} = \frac{2 \cos(\theta_i)}{\cos(\theta_i) + b \cos(\theta_t)} \quad [8-II]$$

$$b = \sigma_2 k_2 / \sigma_1 k_1 = \sqrt{k_2 \rho_2 c_2 / \sqrt{k_1 \rho_1 c_1}} \quad [9-II]$$

Sendo; $b = \frac{e_2}{e_1}$; $e_i = (k_i \rho_i C_i)^{1/2}$ (efusividade térmica).

Da incidência normal, $\theta_i = \theta_t = 0$, os coeficientes de reflexão e transmissão para $x=0$ reduzem para:

$$R = \frac{1-b}{1+b} \quad T = \frac{2}{1+b} \quad [10-II]$$

Assim, as expressões para os coeficientes de reflexão e de transmissão da onda térmica têm exatamente a mesma forma das expressões das ondas eletromagnéticas e acústicas. A grandeza $\sigma_s = (1+i)a_s$ é o número complexo de ondas térmicas e $a_s = (\omega/2\alpha)^{1/2}$ é o coeficiente de difusão térmica. A magnitude dos coeficientes R e T são determinadas pelo parâmetro b que é a razão da efusividade dos meios e que pode ser considerado como uma medida da combinação (ou casamento) térmica entre os dois meios.

É importante notar que os coeficientes de reflexão das ondas térmicas são reais e independentes da frequência de modulação.

1.4 Sinal (TWI)

Como já estabelecemos as propriedades básicas das ondas térmicas e suas interações na interface, figura 2-II(Almond, D.P., 1996), é possível analisar os efeitos das ondas térmicas.

Considere a propagação de ondas térmicas planas em um filme cuja camada tenha a espessura l .

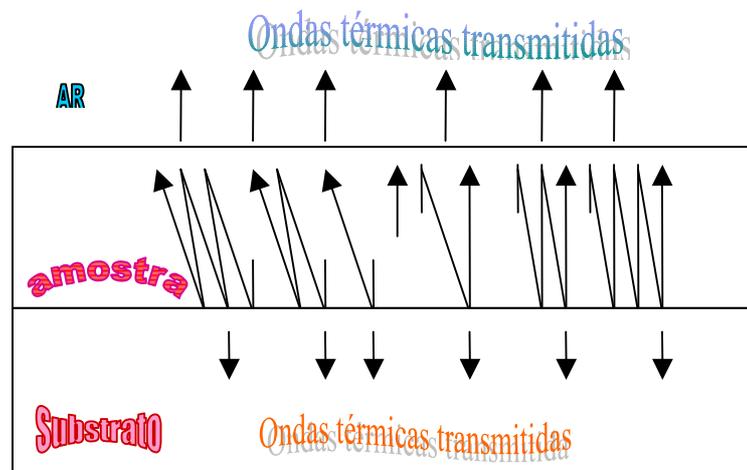


Figura (2-II): Origem da interferência de ondas térmicas.

Assumindo que as propriedades térmicas sejam homogêneas em qualquer local do meio afetado. O substrato é termicamente grosso, isto é, sua espessura é muito maior que o comprimento de difusão térmica (μ). A superfície é exposta ao ar e sobre ela se incide um feixe de luz com intensidade $\frac{I_0}{2} [1 + \exp(i\omega t)]$. No caso de o sinal poder ser captado por flutuações periódicas da temperatura, podemos omitir a parte não periódica do fluxo incidente, de modo que em algum ponto x na profundidade da amostra a luz absorvida será: x e $x+dx$, e seja dada por $\frac{I_0\beta}{2} \exp(-\beta x)$, e β é o coeficiente de absorção óptica da amostra, dado em cm^{-1} (Bennett, C. A. 1982).

Ondas térmicas são geradas na superfície da camada pela absorção da energia óptica periódica plana. Em geral ondas térmicas de amplitude A serão geradas a diferentes profundidades x abaixo da superfície. Parte da energia

incidente poderá ser difundida para o gás e a outra parte para o suporte. Conseqüentemente as ondas originadas pela luz absorvida entre x e $x+dx$ terão amplitudes iguais a $\frac{\beta I_0 \exp(-\beta x) dx}{4k_s \sigma_s}$, sendo k a condutividade térmica do meio. Os subscritos s , b e g serão usados para se referirem a amostra, substrato e gás, respectivamente.

Será assumido que as regiões do suporte e do gás sejam termicamente grossas, ou seja, que o seu comprimento de onda térmica ($2\pi\mu$) seja menor que suas espessuras. A camada superficial é exposta ao ar, nelas são geradas ondas térmicas, provenientes da absorção da energia óptica periódica. Em geral, ondas térmicas de amplitude A serão geradas a diferentes profundidades x abaixo da superfície da amostra. Se a amostra tiver uma espessura l menor do que o comprimento de onda térmica incidente, a onda poderá produzir dentro da amostra múltiplas reflexões entre os dois limites da amostra, ou seja, entre o suporte e o gás. E o resultado da interferência da onda térmica poderá afetar a amplitude da onda transmitida.

As ondas geradas perto da superfície serão propagadas em direção a interface amostra-substrato e voltarão em direção à camada superficial, como ilustrado na figura 2-II, as ondas térmicas serão transmitidas e refletidas nas interfaces. As interferências ocorrerão entre as ondas térmicas incidentes e as refletidas. A temperatura superficial é obtida pela soma de todas as ondas que chegam à superfície da amostra. Para ondas refletidas primeiro da interface camada-ar a contribuição é:

$$\begin{aligned}
 AT_g \left\{ 1 + R_g R_b \exp(-2\sigma_s l_s) + \dots + (R_g R_b)^n \exp(-2n\sigma_s l_s) \right\} \\
 = AT_g \sum_{n=0}^{n=\infty} (R_g R_b)^n \exp(-2n\sigma_s l_s) \\
 = \frac{AT_g}{1 - R_b R_g \exp(-2\sigma_s l_s)}
 \end{aligned}
 \tag{11-II}$$

R_b e R_g são os coeficientes de reflexão da onda térmica na interface amostra-substrato e amostra-gás, respectivamente, e T_g é o

coeficiente de transmissão da onda térmica na interface amostra-gás. Estes coeficientes são calculados a partir das equações (10-II). A amplitude A é dada pela expressão:

$$\frac{\beta I_0 \exp(-\beta x) dx}{4k_s \sigma_s}$$

A soma de dois termos originados do aquecimento superficial nos dá a expressão da interferência de onda térmica para a temperatura superficial da amostra:

$$T(x=0) = AT_g \left[\frac{1 + R_b \exp(-2\sigma_s l_s)}{1 - R_b R_g \exp(-2\sigma_s l_s)} \right]
 \tag{12-II}$$

Esta expressão para a interferência para ondas térmicas geradas superficialmente numa camada fina foi obtida por Bennett e Patty (Bennett, e Patty, 1982) e isto forma uma base para análises quantitativas dos efeitos de ondas térmicas em camadas finas absorvedoras ou opacas sobre substratos semi-infinito não absorvedores.

O parâmetro σ_s nesta expressão torna a temperatura na superfície uma grandeza complexa. Isto é resultado de que a temperatura alcançada na superfície pelo aquecimento aplicado é geralmente fora de fase em relação à fonte de aquecimento.

O sinal dependerá da geometria da coleta, fazendo com que exceda as dificuldades na variação da frequência da modulação e de extrair a informação a respeito da amostra de uma maneira sistemática. Entretanto, estes efeitos

podem ser removidos dos dados escolhendo uma amostra de referência apropriada. Desde que o sinal associado com uma amostra termicamente grossa não exiba nenhuma estrutura devido à interferência da onda térmica, a quantidade $|R(\omega)|$ pode ser escrita como:

$$|R(\omega)| = \frac{S}{S_r} \quad [13-II]$$

S e S_r são, respectivamente, o sinal da amostra e o sinal de referência para uma frequência de modulação ω , e dependem somente das propriedades térmicas e absorvedoras do material a ser estudado. Para simplificar nós supomos que a amostra de referência é termicamente grossa e opaca e o comprimento de onda da luz usada é tal que $\beta \gg |\sigma_s|$, acima do alcance de interesse da frequência de modulação, tal que $\exp(-\beta l) \approx 0$. Com estas considerações $R(\omega)$ torna-se:

$$R(\omega) = \frac{1 + R_b \exp(-2la_s) \exp(-2ia_s l)}{1 - R_b R_g \exp(-2la_s) \exp(-2ia_s l)} \quad [14-II]$$

Fazendo o módulo de $R(\omega)$ obtemos a equação fundamental para a TWI, ela nos fornece o sinal normalizado.

$$|R(\omega)| = \sqrt{\frac{(1 + R_b \exp(-2a_s l))^2 - \frac{F}{R_g} \text{sen}^2(a_s l)}{(1 - R_b R_g \exp(-2a_s l))^2}} \quad [15-II]$$

Sendo $F = \frac{R_b R_g \exp(-2la_s)}{(1 - R_b R_g \exp(-2la_s))^2}$ o fator de finesse.

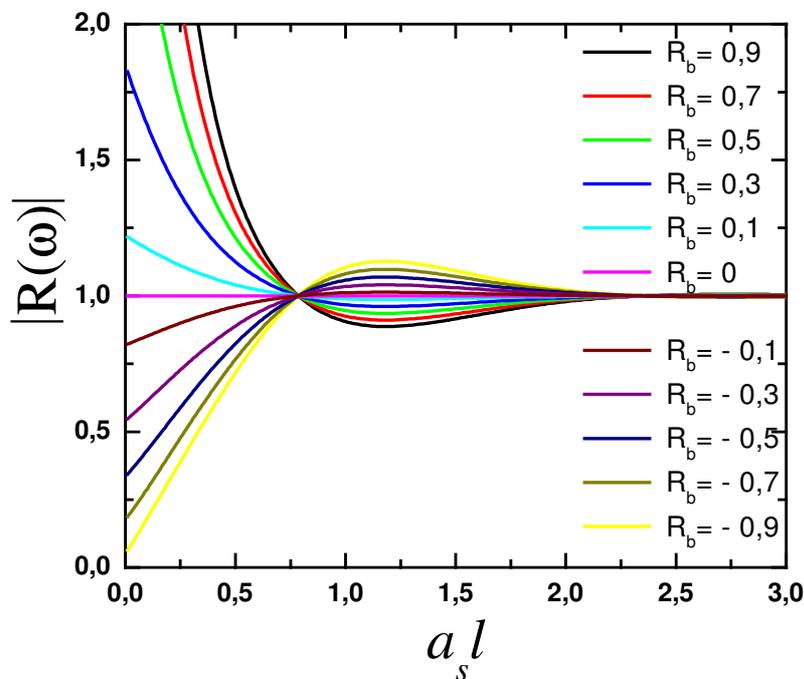
Para uma situação em que o regime é termicamente fino e $R_b R_g \cong 1$, o valor de F pode ser muito grande.

E a diferença de fase entre a amostra de referência e a amostra é dada por:

$$\Delta\phi = tg^{-1} \left\{ \frac{-R_b(1+R_g)\exp(-2a_s l)\text{sen}(2a_s l)}{1-R_g[R_b \exp(-2a_s l)]^2 + R_b(1-R_g)\cos(2a_s l)} \right\} \quad [16-II]$$

A dependência funcional das equações (15-II) e (16-II) são mostradas nas figuras 3-II e 4-II. Nestas figuras os efeitos da interferência de ondas

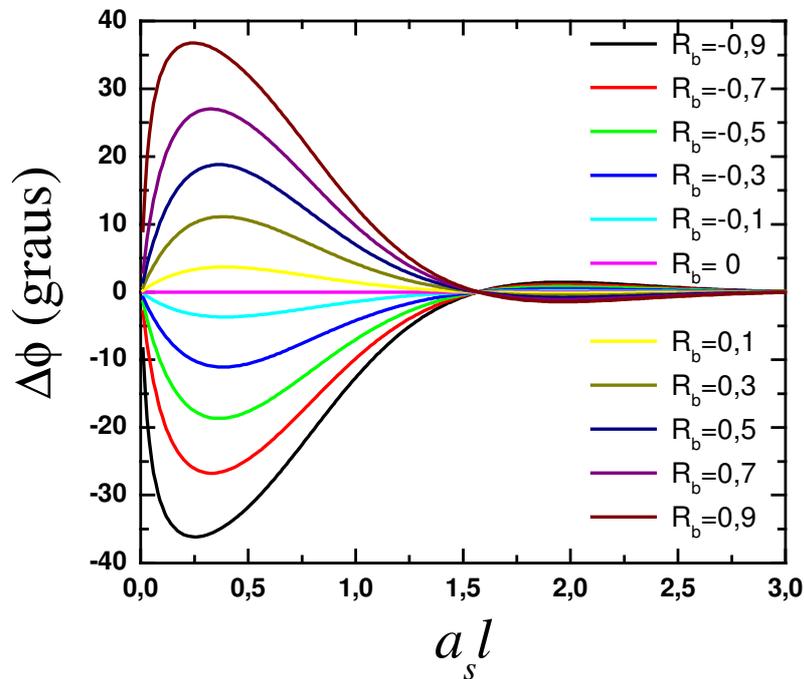
térmicas são ajustados contra a espessura da camada l_s/μ_s . Cada uma das figuras mostra um número de curvas diferentes, demonstrando a dependência dos efeitos sobre o coeficiente de reflexão camada-substrato. Os efeitos de interferência ocorrem quando a espessura da camada é menor do que o comprimento de difusão térmico (Almond e Patel, 1996).



Figura(3-II): ajuste da amplitude do sinal normalizado variando com a espessura da amostra para vários coeficientes de reflexão ($\pm 1; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3$ e $0,1$), para este ajuste foi utilizado a equação (15-II).

A figura 3-II mostra o gráfico de $|R(\omega)|$ versus a espessura térmica para vários valores de R_b . O valor de R_g foi arbitrado, sendo de 0,99. Se $R_b > 0$, as ondas térmicas refletidas da interface amostra-substrato chegam até a interface amostra-gás em fase com as ondas ali formadas quando a amostra é termicamente fina, resultando em interferência construtiva e um correspondente $|R(\omega)|$ maior que a unidade. Conforme a espessura térmica aumenta, as ondas térmicas na interface amostra-gás apresentam a

interferência destrutiva com $|R(\omega)| < 1,0$, e eventualmente $|R(\omega)|$ se aproxima da unidade enquanto a amostra se torna termicamente grossa. Inversamente, $R_b < 0$ resulta na interferência destrutiva na interface amostra-gás para as frequências de modulação mais baixas; então, a interferência construtiva ocorre com $|R(\omega)|$ aproximando-se da unidade por valores superiores a ela com a amostra se tornando termicamente grossa. Na figura 4-II a diferença de fase entre os sinais da amostra e da amostra de referência é traçada contra a espessura térmica para os mesmos valores de R_g e de R_b usados para figura 3-II.



Figura(4-II): Variação do ângulo de fase com a espessura térmica normalizada para as mesmas variações do coeficiente de reflexão usadas no ajuste do sinal, pela equação (II-14).

Está claro da equação 16-II que os dados da fase contêm informação térmica; um dos detalhes mais importantes a ser exposto é o fato de que o padrão de interferência na fase do sinal é seguido até $a_s l < 1,6$ ocorrendo um atraso na fase do sinal da amostra de referência em relação a da amostra

quando $R_b > 0$, e a fase do sinal da amostra referência precede ao da amostra quando $R_b < 0$.

A suposição que a amostra seja opaca não é uma suposição necessária; esta técnica é aplicável a uma extensa série de amostras espessas objetivando suas propriedades térmicas, sendo a única limitação que o alcance da frequência de modulação seja compatível com o sistema de detecção. Entretanto, deve-se mencionar que se uma amostra não opaca for depositada em um substrato refletor, ou seja, uma amostra transparente que deixe a luz refletir no substrato, a resposta adicional devido à luz refletida do substrato



Interferometria de Ondas Térmicas

TWI

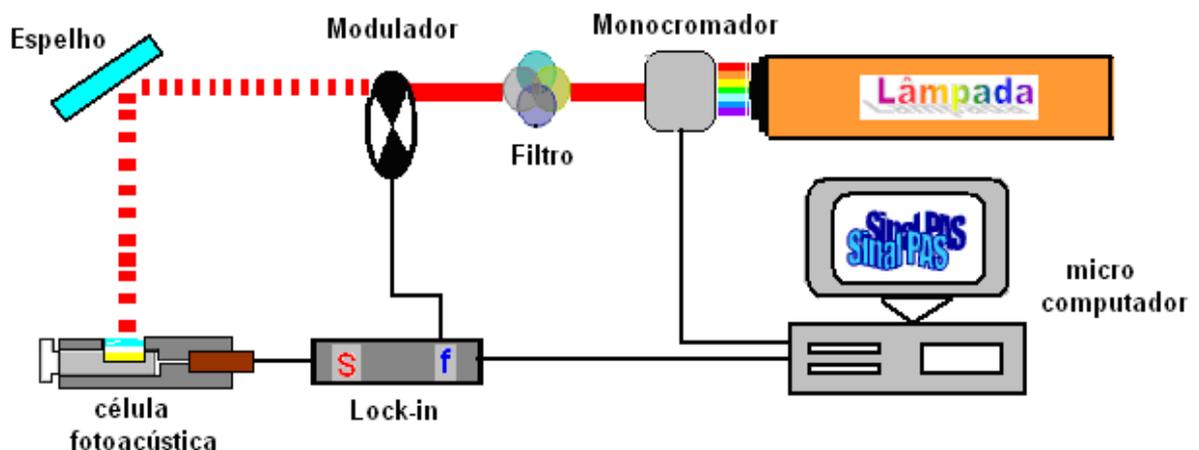
deve ser considerada. Então, se a existência de tais camadas perturba os dados, a teoria deve ser modificada conforme necessário.

Capítulo III

1 Montagem experimental - PAS

1.1 Espectroscopia Fotoacústica

Utilizamos a seguinte montagem experimental para caracterizar parte das amostras estudadas neste trabalho, figura 1-III. Esta montagem nos fornece o sinal fotoacústico para comprimentos de onda desejados.



Figura(1-III) - Montagem para medidas dos espectros de absorção.

Na técnica PAS o arranjo experimental se dá de tal forma que o aquecimento da amostra provém de pulsos de luz emitidos por uma lâmpada de arco Xenônio, da Oriel Corporation modelo 68820, de potência igual a 1000 Watts.

Primeiramente é necessário que a luz seja difratada, em um comprimento de onda selecionado, para isso o feixe passa por monocromador modelo 77250 da Oriel Instruments. O monocromador possui grades de difração. A finalidade deste componente é a de difratar a luz de modo que

diferentes comprimentos de onda irão incidir sobre a amostra permitindo que se determine sua absorvância em cada um destes comprimentos. Nosso equipamento possui grades de modelo Oriel 77296 para a região do visível, 77299 para o infravermelho próximo e 77300 para o infravermelho médio. Permitindo varrer as regiões nos comprimentos de ondas λ entre: 180-800 nm, 800 a 1600 nm e 1600 a 4000 nm, respectivamente. A faixa é opcional e escolhida pela troca destas grades de difração.

Como surgem ordens superiores de difração são utilizados filtros de banda que cortam os picos de segunda ordem. Então, já com somente o comprimento de onda desejado, a luz emitida passará por obturador eletromecânico (*chopper*). Os obturadores eletromecânicos têm a finalidade de alternar a passagem da radiação em certo caminho óptico, gerando ondas quadradas e pulsadas do feixe luminoso. Existem vários tipos destes obturadores e que são usados para modular o feixe luminoso em ondas quadradas com freqüências e larguras de pulso diferentes, dependendo da freqüência de operação que pode variar de cerca de 0,5 mHz (1 Hertz = 1 s^{-1}) a 200 MHz, dependendo da finalidade. Podem operar em freqüência fixa ou variável. O modelo utilizado na tese foi um SR 540 da Stanford Research Systems que contém uma pá que gira de maneira estável, gerando um sinal de referência na freqüência de modulação que vai para o canal de referência do amplificador sintonizado.

O feixe de luz é então colimado por meio de duas lentes de quartzo $f_1=100 \text{ mm}$ e $f_2=150 \text{ mm}$, e direcionado à célula fotoacústica. Antes de incidir na célula a luz passa por uma fenda de 3 mm de espessura, sendo direcionado a passar por uma janela de quartzo presente na célula, chegando finalmente à amostra, dentro da câmara, e aí será gerado o sinal fotoacústico.

Na célula foi acoplado um microfone da Brüel e Kjaer, modelo BK 2669 que está também conectado ao pré-amplificador Lock in modelo 5110 da EG & G Instruments. Os espectros são obtidos automaticamente através de um microcomputador que controla toda instrumentação. Os espectros fotoacústicos

foram adquiridos na frequência de 20 Hz e com a potência incidente de 800 Watts, em todo estudo realizado neste trabalho.

Pelo fato de a lâmpada não emitir igualmente em todos os comprimentos de onda na faixa de 180 nm a 4000 nm, os espectros fotoacústicos necessitam ser normalizados pelo espectro de emissão da lâmpada. Pode-se armazenar este espectro a partir do sinal fotoacústico de uma amostra que absorve toda radiação incidente dentro do comprimento de difusão térmica ($l_{\beta} < \mu_s < l$), na faixa de comprimentos de onda de interesse [Dias, D.T. 2001].

O espectro de emissão da lâmpada Xe, está representado pela figura 2-III, são os espectros de emissão utilizados para normalização, a amostra utilizada é um carvão puro especial. Para aplicar este método é necessário que seja feita antes a media dos espectros e a normalização, ou seja, dividir o espectro obtido pela amostra, pelo espectro do carvão.

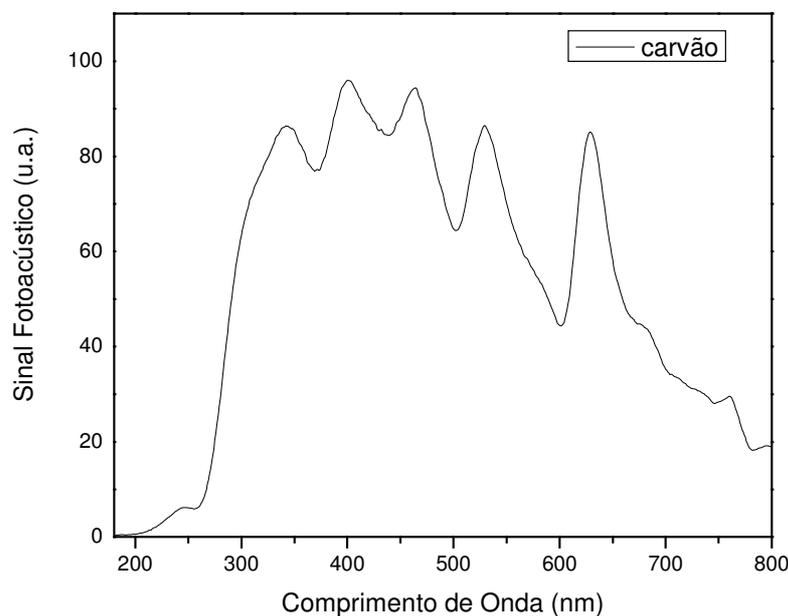


Figura (2- III) – Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio. 800W, 20Hz, fenda 3mm.

1.2 Célula Fotoacústica

A figura 3-III (Dias, D.T. 2000) mostra o modelo da célula fotoacústica utilizada para as medidas feitas em PAS.

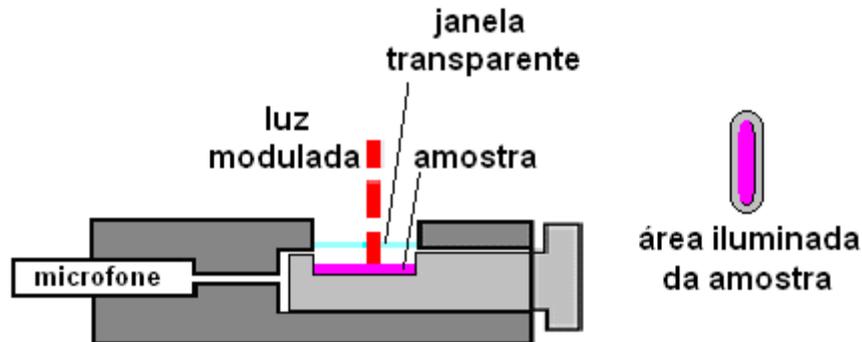


Figura (3- III) - Célula Fotoacústica

O feixe de luz que penetra na amostra é modulado, pois é necessário para geração de sinal um fluxo periódico.

As amostras foram pesadas numa quantidade adequada e colocadas na célula, foi tomado o cuidado de que a radiação incidisse somente na amostra, sem iluminar o alumínio da célula (suporte).

A luz modulada passa por uma janela transparente, de quartzo, presente na célula fotoacústica, seu objetivo é, simplesmente, uma janela para vedação da célula, não provocando nenhum tipo de variação no feixe modulado ao penetrar na célula.

O microfone acoplado na célula fotoacústica é da Brüel e Kjaer, modelo BK 2669, ele é conectado ao pré-amplificador Lock in, o aquecimento periódico do material gera uma onda de pressão no gás que será detectada pelo microfone. Esta variação de pressão dentro da câmara gera o Sinal Fotoacústico (sinal PA). Este microfone apresenta resposta em frequência linear até 8 kHz.

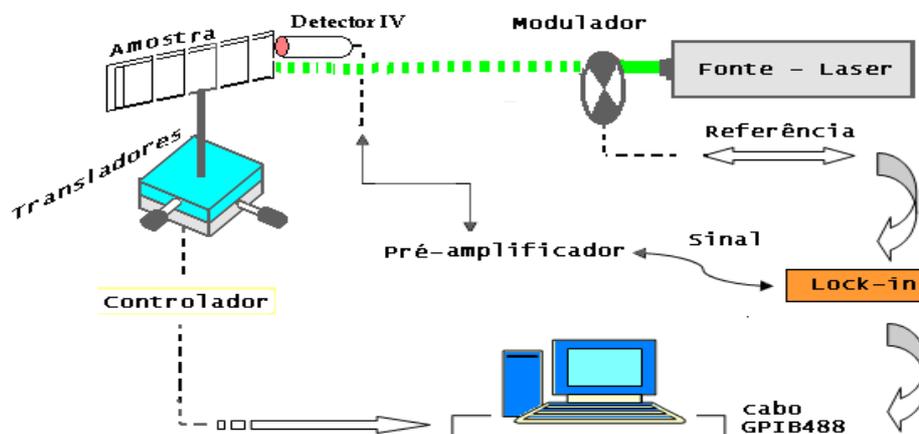


2 Montagem Experimental - TWI

1.1 Interferometria de Ondas Térmicas

Um estudo da figura 4-III mostra que existem essencialmente seis componentes básicos no arranjo experimental para medidas de ondas térmicas. Uma fonte laser, um modulador de feixe, um sensor infravermelho (IV), um analisador lock-in, um computador destinado para controles e uma amostra. As medidas mostradas neste trabalho foram realizadas usando um laser de Argônio (TEM_{00}) na faixa do visível de potência que varia de 1 mW até 2 W e comprimento de onda $\lambda=514$ nm, esta fonte tem por objetivo o aquecimento da amostra, e o feixe de aquecimento foi modulado por um “chopper” mecânico.

A emissão térmica proveniente da amostra foi detectada por um sensor térmico, Termo-pilha da Oriel, detalhado a seguir, estando conectado a um amplificador “lock-in” da EG&G, modelo 5110. Um micro computador controlou, através de uma interface GPIB, os dados obtidos e também o movimento da amostra na direção horizontal, acoplada a transladores conectados a motores de passos, controlados por um programa tipo “basic” (Nogueira, E. S, 2003). Este movimento é o que controla a posição da amostra a ser varrida pelo feixe. O detector foi disposto no banco óptico de forma que sua abertura frontal ficasse o mais próximo possível da superfície aquecida da amostra. Os valores de sinal e fase coletados são monitorados por um amplificador lock-in, o qual combina o sinal do com a referência do modulador.



Figura(4-III): Arranjo Experimental - TWI

1.2 Detectores de Infravermelho

Princípios e Caracterização

I – Introdução

O experimento pioneiro realizado por Sir William Herschel, por volta de 1800, revelou a existência do que hoje conhecemos como a banda do infravermelho do espectro eletromagnético, sendo primeiramente detectada através do uso de um termômetro. Durante muito tempo essa radiação desconhecida foi denominada de “raios invisíveis”, “espectro termométrico”, “raios que provocam calor” e “calor escuro”. O termo infravermelho só apareceu por volta de 1880 (*W. Herschel, 2004*).

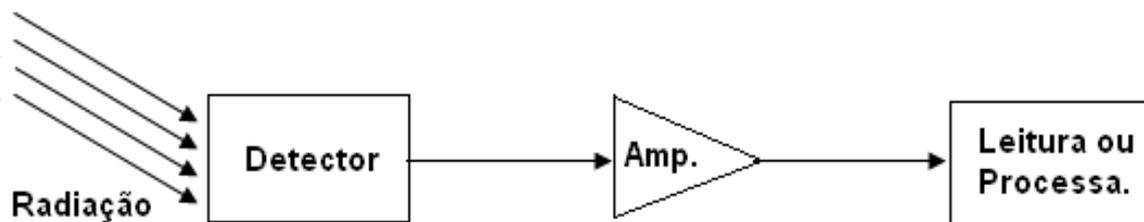
II - Linha do Tempo

- **Até 1830 – Termômetros de mercúrio** (Com auxílio de microscópio era possível perceber incremento de 0,1°C).
- **1829 – Nobili** desenvolve o primeiro termopar (O efeito termoelétrico foi descoberto por Seebeck em 1821).
- **1833 – Termopilha de Meloni** (São vários termopares ligados em série e apresentava-se 40 vezes mais sensível que os melhores termômetros da época).
- **1840 – John Herschel** faz protótipo de “Evaporagraph” (Espécie de imageador baseado na evaporação diferencial de um filme de óleo).
- **1843 – Becquerel** demonstra a fosforescência de certos materiais sob infravermelho bem como a sensibilidade de filmes fotográficos.
- **1883 – Abney** detecta 1,3 μm com filmes fotográficos especiais.
- **Década de 1880** surge o bolômetro de Langrey (30 vezes mais sensível que a termopilha de Melloni).
- **1917 – Case** desenvolve o primeiro fotocondutor de Sulfeto de Tálcio (Primeiro detector quântico).
- **Durante II Guerra Mundial** os Alemães desenvolvem vários fotocondutores e demonstram o ganho de sensibilidade com resfriamento.

- **Durante a Guerra Fria** houve grande desenvolvimento na área (Novos materiais, novas técnicas, grande aperfeiçoamento eletrônico etc.).

De modo geral, **radiação** é o único efeito observável em inúmeros eventos físicos que ocorrem em uma escala de tempo muito breve ou em uma escala de tamanho muito reduzido. É também o único aspecto observável e, portanto, fundamental, no estudo de eventos que ocorrem a distâncias muito grandes. Deste modo, os **detectores de radiação** têm um papel fundamental no progresso científico e tecnológico nos mais variados campos do conhecimento.

De modo geral, a radiação absorvida interage com o detector produzindo alguma forma de sinal elétrico que é processado por um circuito eletrônico associado figura 5-III. A sensibilidade do sistema (detector + eletrônica), isto é, o menor nível de intensidade de radiação incidente que pode ser detectado depende, basicamente, de fatores intrínsecos ao detector e de fatores intrínsecos à eletrônica associada.



Figura(5-III): Diagrama esquemático de um sistema sensor de radiação

III - Radiação de Corpo Negro

No princípio do século passado (por volta de 1900), já havia uma razoável compreensão da natureza macroscópica e microscópica da matéria. Sabia-se que o calor fazia com que os átomos e moléculas de um corpo sólido vibrassem, e que esses átomos e moléculas eram arranjos complexos de cargas elétricas. Sabia-se das equações de Maxwell que essa radiação



propagava-se com a velocidade da luz e, portanto, havia se chegado à conclusão que luz e a radiação dos corpos aquecidos estavam intimamente relacionados e eram ambas, radiação eletromagnética.

O grande problema era encontrar uma teoria que explicasse a distribuição da radiação de Corpo Negro pelas várias frequências ou comprimentos de onda observadas experimentalmente, figura 6-III (*Black Body Radiation*).

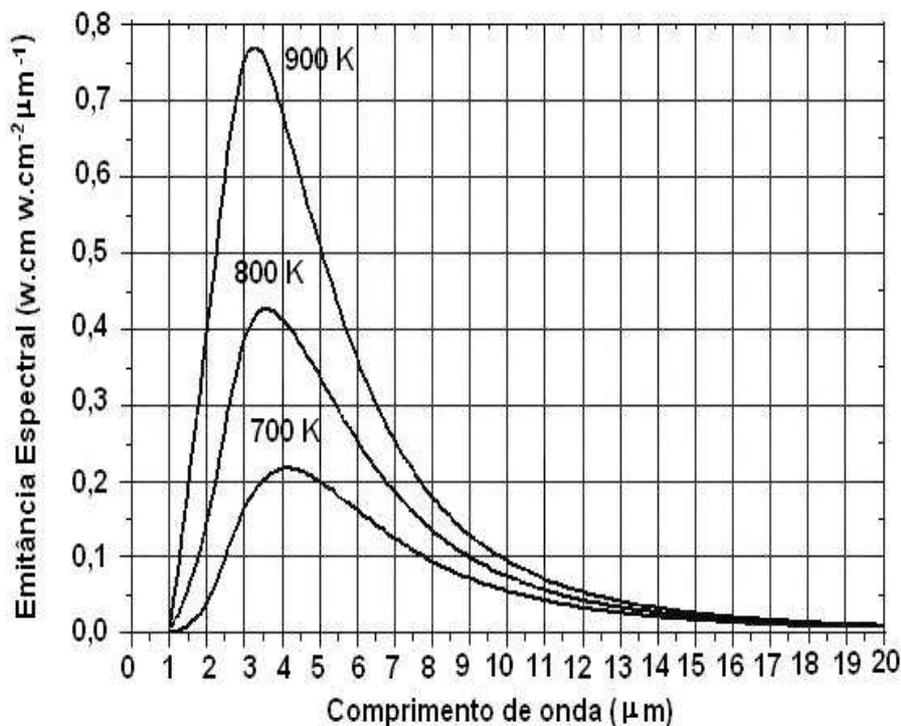


Figura (6-III): Espectro da Radiação de Corpo Negro

Foi Kirchhoff que em 1860 propôs o termo “Corpo Negro” referindo-se a um corpo capaz de absorver toda a radiação que incide sobre o mesmo e, conseqüentemente, seria também o melhor emissor de radiação, funcionando como um padrão de referência. Em 1879 Stefan deduziu o resultado final ficou conhecido como lei de Stefan-Boltzmann.

$$W = \sigma T^4 \quad (\sigma = 5,67 \times 10^{-12} \text{ W cm}^{-2} \text{ K}^{-4}) \quad [1-III]$$

Em 1894 Wien publicou sua “lei do Deslocamento” que procurava explicar a distribuição da radiação do Corpo Negro. Infelizmente, sua equação só concordava com os dados experimentais em baixas temperaturas e para pequenos comprimentos de onda. Apesar disso, uma consequência importante dos estudos de Wien e válido até hoje, é a relação entre a temperatura absoluta de um Corpo Negro e o comprimento de onda de máxima emissão ou comprimento de onda de pico.

$$\lambda_{max} T = 2897,8 \mu m K \quad [2-III]$$

Esses estudos deram subsidio para Planck assumir que todas as freqüências de osciladores fossem possíveis, mas com a idéia de que a amplitude da oscilação e, portanto, a energia irradiada só poderia variar de modo discreto de uma quantia dada por $h\nu$, hoje chamada de quantum de energia. A equação de Planck para a distribuição de radiação do Corpo Negro (Figura 7-III) é dada por:

$$W_{\lambda} = \frac{2 \pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{ch/\lambda kT} - 1} \quad [3-III]$$

W_{λ}	Emitância radiante espectral ($W \text{ cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)
λ	Comprimento de onda (μm)
h	Constante de Planck ($6,6256 \times 10^{-34} \text{ W s}^2$)
T	Temperatura absoluta
c	Velocidade da luz ($2,9979 \times 10^{10} \text{ cm/s}$)
k	Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ W s K}^{-1}$)

IV - Detectores de Infravermelho

O termo detector é bastante genérico podendo significar, dentre outras coisas, um filme fotográfico ou um termômetro. Para nossos propósitos, um detector ou sensor de radiação infravermelha é um transdutor de energia

eletromagnética, que converte a radiação em um sinal mensurável, geralmente, um sinal elétrico (*Radiation Detectors*).

V – Caracterização de Detectores *Térmicos*

Em termos de caracterização em laboratório, a radiação incidente sobre um detector de infravermelho é fornecida por um corpo negro calibrado, cuja radiação é modulada por uma retícula giratória que, alternadamente, deixa passar ou não a radiação incidente. Essas retículas ou moduladores mecânicos (*choppers*) permitem a modulação na faixa de frequências de áudio, desde alguns poucos Hz até vários KHz. No caso de detectores térmicos, a energia eletromagnética absorvida provoca o aquecimento do dispositivo. Isto provoca a alteração de alguma propriedade do material que é função da temperatura e pode ser mensurada por uma das seguintes formas:

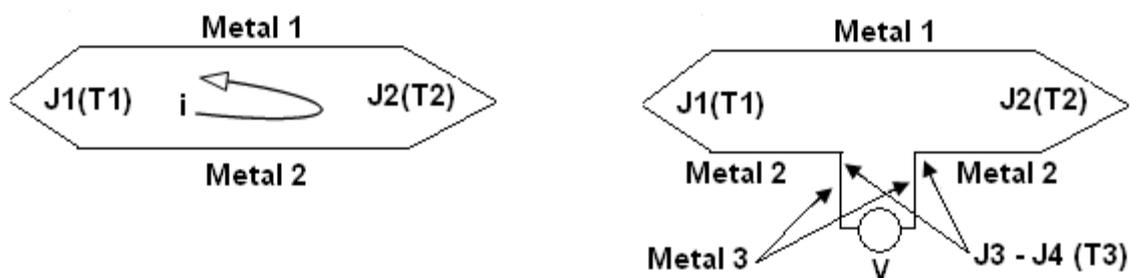
Medida direta da temperatura (calorimetria)	Um sinal de corrente ou tensão termoelétrica
Mudança na resistência elétrica do material	Alteração de Carga ou Capacitância do dispositivo

Este tipo de detector apresenta uma resposta proporcional à energia incidente, sendo praticamente independente do comprimento de onda da radiação. Devido à inércia térmica dos processos de absorção e troca de calor, este tipo de sensor apresenta-se com tempos de resposta relativamente longos ($>10\mu\text{s}$). Em geral esses detectores não precisam de refrigeração, facilitando o seu uso em diversas aplicações de campo com menor custo operacional. Os principais tipos de detectores térmicos são a Termopilha, o Detector Piroelétrico e o Bolômetro. Para o nosso estudo basta a explicação do detector tipo Termopilha.

Termopilha - Consiste de vários termopares ligados em série. Um termopar consiste na junção de dois materiais com coeficientes termoelétricos diferentes.



A figura 7-III ilustra, esquematicamente, o funcionamento de um termopar. Quando as duas junções estão a diferentes temperaturas, surge uma corrente proporcional à diferença de temperatura entre as duas junções. Esta corrente deve-se a diferenças no nível de Fermi nos metais e a dependência com a temperatura do nível de Fermi. Se uma terceira e quarta junção com um terceiro metal condutor (geralmente cobre) for introduzida e mantida ambas na mesma temperatura, o efeito dessas duas últimas se cancelam e a tensão medida corresponde à tensão efetiva entre as duas junções originais.



Figura(7-III): Princípio de funcionamento de uma termopilha

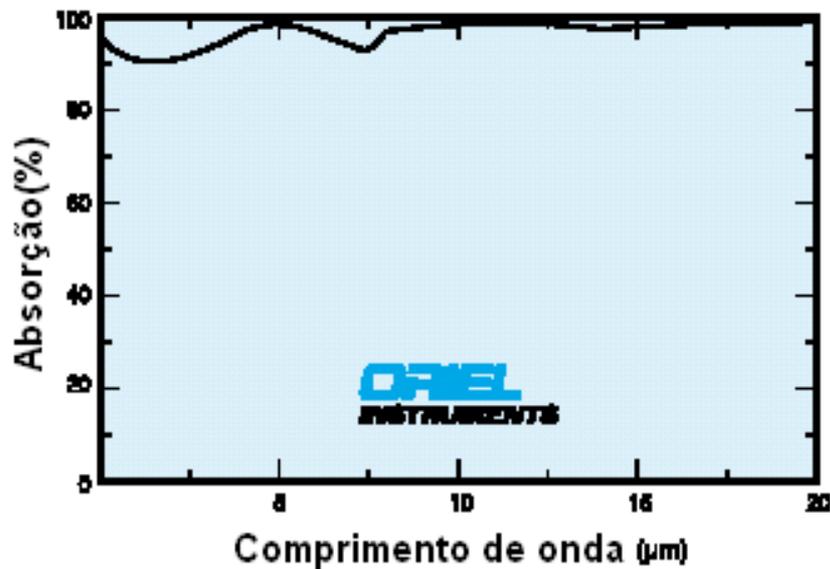
Nos dispositivos modernos, com cerca de 50 a 200 termopares em série, a termopilha é fabricada com técnicas de evaporação de filmes finos em alto-vácuo e sua geometria definida com recursos de fotolitografia. Um conjunto de junções é termicamente isolado e exposto à radiação incidente. O outro conjunto de junções é mantido em contato com uma massa metálica que funciona como uma espécie de dreno de calor (Heat Sink) e é mantido na temperatura de referência (temperatura ambiente).

A seleção de um detector se torna rápida e certa quando sabemos exatamente qual é seu objetivo, ou seja, o que realmente é necessário que ele observe e o que é imprescindível que não seja detectado. Para que isso seja possível algumas questões devem ser sanadas para a escolha correta, como por exemplo, se é necessário um tempo de resposta rápido, quais os tipos de radiação a serem selecionadas (UV, VIS-IR ou IR), qual a faixa de frequência a ser utilizada e a potência máxima que o detector precisa para responder de maneira linear. Conhecido isso podemos fazer uma boa escolha do tipo de detector a ser utilizado.

Para prevenir a geração de ruídos pela absorção de luz refletida e espalhada na janela do detector IV, utilizamos um detector que selecione somente os comprimentos de ondas infravermelhos e que evitem a possível detecção de reflexões do feixe de excitação, utilizado para o aquecimento da amostra.

O detector IV pode ser escolhido de acordo com suas características espectral, temporal e do ruído. Para a inspeção dos materiais em temperatura ambiente, 300K, a exigência espectral principal é que o elemento IV do detector seja sensível aos comprimentos de ondas maiores de 3 μm . As exigências temporais, especialmente para avaliar materiais com baixa difusividade, são que o dispositivo tenha um ruído elétrico baixo em baixas frequências (< 100 Hz). O detector IV deve também ter um tempo de resposta suficientemente rápido ($< 0,001$ segundos) de modo que o sinal do detector siga o sinal modulado da emissão. Um pré-amplificador de baixo ruído é uma exigência essencial de o detector IV. É importante, como já dissemos observar também quais são os níveis máximos de potência que o detector necessita para responder de maneira linear.

Os detectores térmicos de radiação eletromagnética operam-se absorvendo a radiação e medindo a ascensão subsequente da temperatura. As termopilhas pertencem à família térmica dos detectores, usaremos o sistema da termopilha da Oriel Corporation. Neste modelo o elemento ativo do detector é revestido com um filme preto. As propriedades espectrais, figura 8-III (*Catálogo da Oriel-corporation*), deste revestimento são modificadas pelas propriedades da transmissão das janelas usadas com eles.



Figura(8-III): Absorção de um Detector Termopilha

O detector IV foi escolhido de acordo com as necessidades do experimento, primeiramente era necessário o uso de um detector que selecionasse somente os comprimentos de ondas infravermelhos, evitando a possível detecção de reflexões do feixe de excitação. Os resultados do sinal e fase foram monitorados por meio de um detector IV termopilha ($2 \times 2 \text{ mm}^2$), figura 9-III (*Catálogo da Oriel-corporation*), que tem em sua entrada uma janela revestida de germânio, transmitindo em uma região de 8 até $14 \mu\text{m}$.

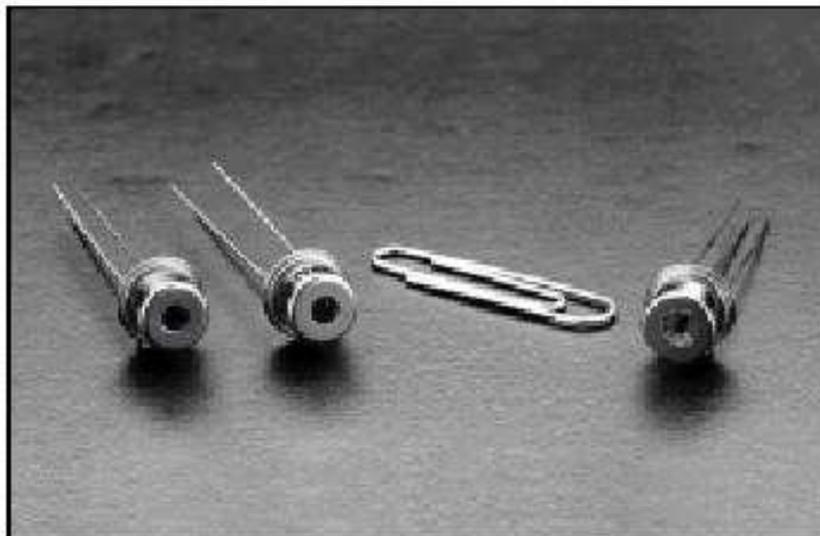


Figura (9-III): Detectores Termopilha



Capítulo IV

Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram de filmes finos de material acrílico, confeccionados manualmente no laboratório de Fototérmica da UEM, estes filmes foram preparados utilizando vários tipos de tinta acrílica spray comerciais.

Numa segunda etapa do trabalho estudamos materiais contendo corantes alimentícios artificiais, que são comercialmente utilizados. Estas amostras foram preparadas por E. C. Vidotti e M. C. E. Rollemberg do departamento de química da UEM.

Este capítulo se resume em mostrar a importância do estudo de alguns materiais, seu preparo e a forma de caracterização. Primeiramente trataremos dos filmes acrílicos e em segundo momento dos corantes artificiais. E por último do material biologicamente ativo, a hidroxiapatita.



1 Filmes Acrílicos

1.1 Tintas

Segundo a norma ISO 4618 tinta é um produto líquido ou em pó que quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca, com características protetoras decorativas ou técnicas particulares. A definição clássica diz que tinta é uma composição líquida que depois de aplicada sobre uma superfície, passa por um processo de secagem ou cura e se transforma em um filme sólido, fino, aderente, impermeável e flexível.

Entende-se por cura a última etapa do processo industrial de uma tinta, que ocorre após a aplicação, através de importantes fenômenos químicos e físicos; é durante a cura que ocorre a formação da película protetora sobre a superfície, evidenciando todas as propriedades desejadas da tinta; na maioria dos casos a cura é consequência de reações químicas que transformam a estrutura polimérica linear em estrutura polimérica tridimensional (*Fazenda, 1995*). Para o aço, a tinta é um produto que tem tanto a função protetiva como a decorativa (*Gnecco, et. al, 2003*).

Para o preparo dos filmes utilizados neste trabalho fizemos uso da tinta da marca “Colorgin Decor Spray”, figura 1-IV, em variadas cores, ela é composta por resinas acrílicas de secagem rápida.



Figura (1-IV): Colorgin Decor Spray

Para um melhor resultado foi necessário seguir as recomendações que os fabricantes de tintas recomendam na própria embalagem.

1.2 Composição das Tintas

As tintas são compostas por 4 grupos de matérias primas: solventes, resinas, pigmentos e aditivos.

Solventes: Os solventes utilizados nas diversas tintas para aplicação em aço são de diferentes naturezas químicas: hidrocarbonetos alifáticos (aguarrás e naftas leves), hidrocarbonetos aromáticos (xileno e tolueno), glicóis (etil glicol, butil glicol, acetato de etil glicol, acetato de butil glicol, acetatos (acetato de etila, acetato de butila, acetato de isopropila), cetonas (metil etil cetona-MEK, metil isobutil cetona-MIBK e ciclohexanona) e álcoois (álcool isopropílico e álcool butílico). Todos são compostos orgânicos 100% voláteis, que têm a função de dissolver a resina. O solvente tem a função de diminuir a viscosidade das tintas para facilitar a aplicação, de homogeneizar a película, de melhorar a aderência e atuar sobre a secagem.

Resinas: Das resinas dependem as propriedades de resistência das tintas e o comportamento frente ao meio agressivo e as condições de uso. As resinas são conhecidas também como ligante ou veículo fixo e são os componentes mais importantes das tintas, pois são responsáveis pelas propriedades de aderência, impermeabilidade e flexibilidade. As resinas hoje em dia são todas orgânicas, de natureza polimérica, exceto o silicato inorgânico de zinco que se trata de um veículo inorgânico à base de silicatos de: sódio, potássio ou de lítio. As resinas mais importantes das tintas para pintura de aço são: Alquídicas, Acrílicas, Epoxídicas, Poliuretânicas, Etil Silicato de Zinco e Silicone. Na tabela 1-IV, são apresentados alguns tipos de resinas e seus solventes mais comuns:

Tabela (1-IV): Tipos de resinas e solventes apropriados

Tipo de resina	Tipo de solvente mais usado
Alquídica	Aguarrás ou xileno ou misturas destes
Acrílica	Misturas de acetatos, xileno, cetonas e álcoois cíclicos
Epóxi	Misturas de MEK e MIBK com xileno e álcool butílico
Poliuretano	Acetato de etila, acetato de butila e misturas de MEK
Etil silicatode zinco	Álcool isopropílico e álcool butílico
Silicone	Xileno e tolueno



Pigmentos: São pós muito finos. Podem ser brancos, pretos, coloridos, incolores, metálicos, anticorrosivos e inertes. Os pigmentos anticorrosivos são capazes de proteger o aço contra a corrosão. Os inertes não possuem cor nem são anticorrosivos, mas são usados para conseguir propriedades, como: resistência à abrasão, lixabilidade, fosqueamento das tintas, etc. Exemplos de pigmentos: zarcão[$Pb_3 O_4$], fosfato de zinco[$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$], silicato de cálcio, óxido de ferro[Fe_2O_3], zinco metálico[Zn^0], mica, talco, caulim, etc.

Aditivos: São compostos adicionados em pequenas quantidades, da ordem de 0,1 a 1,0%, que são utilizados para melhorar o processo de fabricação, de estocagem e de aplicação das tintas. Existem vários tipos de aditivos, mas os principais são *dispersantes ou tensoativos/umectantes, espessantes, secantes, anti-bolhas e antinata*.

1.3 Substrato de Aço Inox

O aço é uma liga ferro-carbono contendo outros elementos tais como Manganês, Silício, Fósforo e Enxofre. Qualquer elemento diferente destes, mesmo se tratando de óxidos ou sais de Ferro sobre a superfície do aço é considerado um contaminante. Um exemplo de contaminante é o suor, que é um líquido produzido pelas glândulas sudoríparas, com PH 4,5 e 7,5 eliminado através dos poros da pele. Contém água, gorduras, ácidos e sais. O toque das mãos em superfícies a serem pintadas produz manchas que causam bolhas nas peças e aceleram a corrosão. As bolhas nas tintas se formam por causa da "OSMOSE", figura 2-IV, que é a passagem de água na forma de vapor através da película da tinta, do lado de menor concentração de compostos solúveis. Neste caso, a contaminação com sal está na superfície metálica e o vapor atravessa a película, se condensa e forma uma solução saturada de sais.

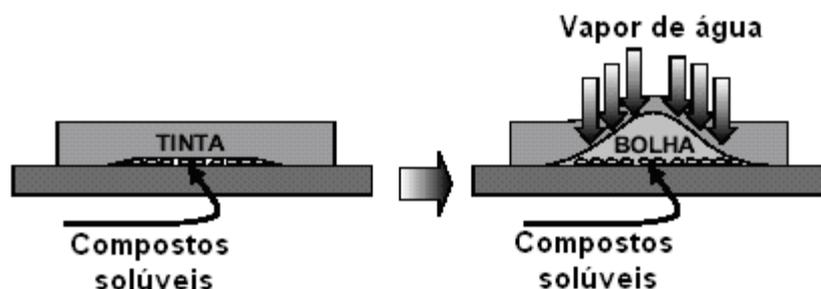


Figura (2-IV): Formação de bolhas por osmose



1.4 Preparo do Substrato

As tintas aderem aos metais por ligações físicas, químicas ou mecânicas. As duas primeiras ocorrem através de grupos de moléculas presentes nas resinas das tintas que interagem com grupos existentes nos metais. A ligação mecânica se dá sempre associada a uma das outras duas e implica na necessidade de uma rugosidade na superfície. Preparar a superfície do aço significa executar operações que permitem obter limpeza e rugosidade. A limpeza elimina os materiais estranhos, como contaminantes, oxidações, etc. a rugosidade aumenta a superfície de contato e também ajuda a melhorar esta aderência.

Lixamento Manual: As lixas mais usadas na pintura industrial são as de número 40, 60, 80, 100, 120, 180, 220 e 400. As de número mais altos, como 120 ou 180 servem para dar uma boa limpeza e produzem uma rugosidade ideal para a aderência das tintas.

Limpeza por Jateamento Abrasivo: A limpeza por jateamento abrasivo pode ser feita de duas maneiras: por ar comprimido ou por turbinas centrífugas. Os abrasivos mais usados em operações de jateamento são: areia, granalhas de aço e óxido de alumínio. As granalhas de aço feitas com um tipo especial de aço, de alta dureza e são apresentadas em dois formatos, esféricas (shot) e angulares (grit), figura 3-IV. As shot têm dureza Rockwell C de 40 a 50 e as grit de 55 a 60.

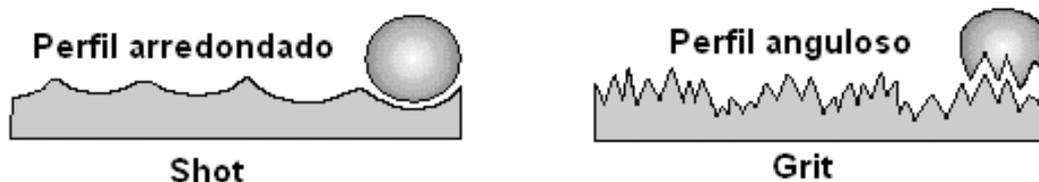


Figura (3-IV): Perfil obtido com cada formato de granalha

Perfil de Rugosidade: No impacto das partículas do abrasivo contra a superfície, a carepa de laminação é arrancada e parte do metal também. Este impacto provoca uma aspereza na superfície. A rugosidade provocada pelo abrasivo na superfície pode ser medida e é chamada de perfil de rugosidade ou



perfil de ancoragem, figura 4-IV. O perfil de rugosidade ideal é aquele entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{3}$ da espessura total da camada de tinta somada todas as demãos. Por exemplo, se a espessura é igual a $120\ \mu\text{m}$, o perfil deverá estar entre 30 e $40\ \mu\text{m}$.



Figura (4-IV): Comparação entre perfis de rugosidade

1.5 Aplicação de Tintas no Aço Inox

Materiais e Procedimento

Primeiramente preparamos o substrato utilizando uma chapa de aço inox seguindo os procedimentos e descritos anteriormente. Como foi mencionado para ocorrer aderência da tinta no metal existe a necessidade de uma rugosidade na sua superfície. Prepararmos a superfície do aço executando a operação de jateamento abrasivo, utilizando areia e granelhas de aço, que permitiu a obtenção de limpeza e rugosidade.

Posicionamos o jato a uma distância de aproximadamente $15\ \text{cm}$ do substrato e jateamos cada camada durante cerca de 10 segundos.



Figura(5-IV): Ilustração do procedimento de pintura do substrato de aço inox.

As espessuras foram rigorosamente medidas com o auxílio de micrômetro digital de precisão de 1 μm da marca Mitutoyo.

As camadas de tinta sobre o aço foram preparadas aplicando tintas spray de mesma marca e cinco cores diferentes: preto fosco (B), azul (Bl), grafite (Gp), platino metálico (Pt) e verde (Gr). Utilizamos um substrato de aço inox (SS, 1 mm de espessura).

Várias camadas de cada tinta foram depositadas sobre o aço para obter um melhor resultado. Cada uma delas é composta de cinco degraus com espessuras diferentes. Para isso “dividimos” o substrato em cinco partes, cada parte conterá uma espessura.

Primeiramente depositamos uma quantidade de tinta sobre o substrato, isso nos fornece a primeira espessura da amostra, ou seja, a primeira camada, figura 6-V.

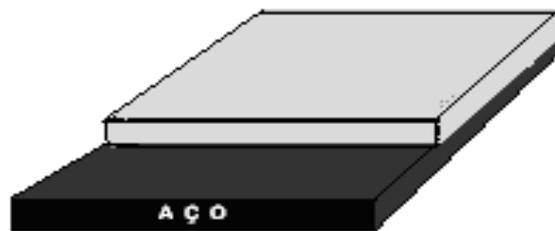
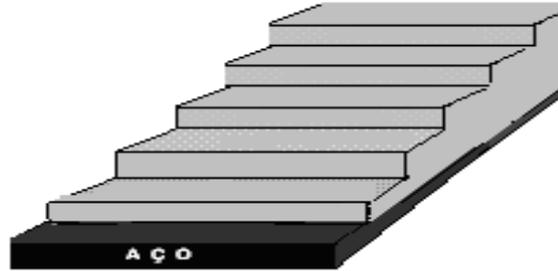


Figura (6-IV): formação da primeira camada de tinta.

Sobre a primeira camada não depositamos mais tinta, por isso o cuidado no momento de sua proteção é muito importante.

Após 24 horas, com a tinta já seca, cobrimos $1/5$ do substrato contendo a primeira camada e depositamos outra porção de tinta por cima dos outros $4/5$ restantes, isso nos fornece a segunda camada. Passados mais 24 horas, $1/4$ da segunda camada é coberta, e outra quantidade de tinta é pulverizada sobre o substrato, e assim obtendo a terceira camada, e assim seguimos sucessivamente até a quinta e última camada como mostra a figura 7-IV.



Figura(7-IV): lustração da uma amostra completa

Medindo cada degrau com o micrômetro (Mitutoyo), montamos a tabela 1-V, ela mostra as espessuras de uma série de filmes.

Table (2-IV): Cores e espessuras das camadas dos filmes acrílicos

Cores	Espessuras das camadas (μm)				
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
Azul (Bl)	9	12	21	28	40
Verde (Gr)	5	10	18	26	34
Preta (Pr)	13	37	54	65	70
Platino (Pl)	8	22	41	75	112
Grafite (Gr)	12	19	26	75	120

Os valores usados das propriedades físicas do substrato (*Stainless steel* AISI316L-SS) foram retirados da literatura (*Rosencwaig e Gersho, 1976; Almond e Patel 1996*) e estão na tabela a seguir:

Tabela (3-IV): Propriedades térmicas do substrato de aço inox

Aço inox (AISI316L. SS)	
e ($\text{W s}^{1/2}/\text{cm}^2 \text{k}$)	2,62
k ($\text{W}/\text{cm k}$)	0,503
α (cm^2/s)	$3,7 \times 10^{-2}$
ρ (g/cm^3)	7,5



2 Corantes Artificiais

Os corantes orgânicos sintéticos artificiais foram, progressivamente, substituindo os corantes naturais, devido à sua maior estabilidade, poder de coloração, maior faixa de coloração e menor preço, além de garantir a uniformidade dos alimentos produzidos em larga escala (*Sato ,et al, 1992*).

São denominados aditivos alimentares: Corantes, conservantes e emulsionantes que são usados para tornarem os alimentos mais agradáveis, mas podendo torná-los também menos saudáveis. Qualquer substância que é adicionada aos alimentos com o objetivo de conservá-los ou de melhorar a sua aceitação designa-se por aditivo alimentar. Contrariamente à convicção generalizada, nem todos os aditivos são artificiais - o açúcar e o sal são, provavelmente, os mais comuns. Aditivos alimentares também são aqueles que preservam os alimentos e afetam a sua conservação. Os que afetam a sua textura a aparência e o sabor e também os agentes que se destinam a aumentar o volume ou o brilho, antiaglutinantes, antiespumantes, etc.

Quando adicionamos os conservantes aos alimentos (como por exemplo, o nitrato de sódio) eles controlam o desenvolvimento de bactérias, fungos e fermentos, especialmente aqueles que podem contaminar os alimentos depois de terem saído da fábrica. Outros aditivos, tais como os antioxidantes, melhoram a conservação dos alimentos, evitando alterações. Os aditivos que melhoram a textura e a consistência dos alimentos incluem agentes emulsionantes, estabilizadores, espessantes e gelatinizantes. A lecitina, por exemplo, que aparece em todas as células animais e vegetais, é um emulsionante que é adicionado à margarina para manter a coesão dos seus componentes.

Para manter aparência e paladar dos alimentos são frequentemente usados corantes, aromatizantes e edulcorantes. Os corantes e aromatizantes são usados, principalmente, para compensar as perdas durante o processamento, para intensificar as cores e os aromas e para assegurar a normalidade dos produtos. Edulcorantes artificiais, tais como a sacarina, são

usados em vez do açúcar, especialmente em produtos destinados a diabéticos e para controlo do peso.

2.1 As Cores

Nem todas as substâncias orgânicas são coloridas; para tanto, são necessárias algumas particularidades estruturais da molécula. As cores dos corantes e pigmentos são devidas à absorção de radiação eletromagnética na faixa da luz visível pelos compostos.

A radiação eletromagnética é causada por fótons, e o espectro eletromagnético se expande numa longa faixa de comprimentos de onda possíveis, de cerca de 10^{10} m. Isto corresponde a uma faixa que vai desde as ondas longas de rádio (~10 quilômetros), até raio-X (~10 micrômetros) e raios gama. Nós somos aptos a detectar, com nosso corpo, figura 7-IV.a, uma estreita faixa desta radiação: com nossos olhos, detectamos a faixa de 400 a 700 nanômetros; com o tato, somos capazes de sentir a radiação na faixa do infravermelho e do micro-ondas, que provocam aquecimento da pele.

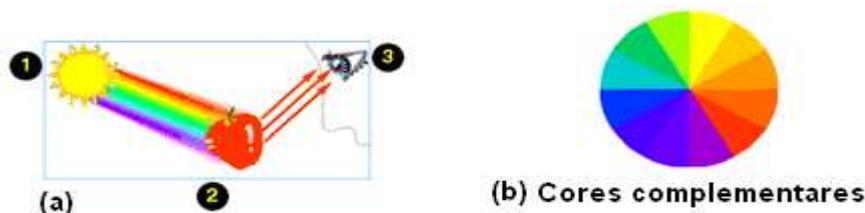


Figura (7-IV): Relação entre as cores absorvidas e transmitidas

As cores estão relacionadas com comprimentos de onda particulares. O vermelho, por exemplo, corresponde à faixa entre 480 a 530 nm, e o azul, de 600-700 nm. Os compostos orgânicos podem absorver radiação eletromagnética. É disso que se valem as técnicas de análise de infravermelho ou espectroscopia de ultravioleta. Entretanto, somente compostos com várias ligações duplas conjugadas na sua estrutura química é que são capazes de absorver radiação na faixa da luz visível. É a maneira e frequência onde ocorre



a absorção que define a cor do composto: a cor observada é a complementar à cor absorvida, figura 9-IV.b; os corantes pretos absorvem radiação em toda a faixa visível, enquanto que os brancos refletem toda a luz visível, e quanto mais estreita for a faixa de absorção, mais intensa e brilhante será a cor apresentada. Isto, sem dúvida, contribuiu para a popularidade dos corantes sintéticos, que absorvem em comprimentos de onda bem definidos. Os corantes naturais, em geral, resultavam em produtos com uma cor difusa e opaca.

2.2 Algumas Conseqüências do Uso dos Corantes

Todos os aditivos alimentares são cuidadosamente controlados e regulados, não existe qualquer prova de que aditivos de uso generalizado possam ser prejudiciais. No entanto, embora um aditivo possa ser inofensivo para muitas pessoas, pode induzir reações alérgicas em alguns indivíduos.

O mais conhecido intensificador de sabor, o glutamato monossódico, causa frequentemente, a "síndrome do restaurante chinês", que se caracterizam por cefaleias, náuseas tonturas e palpitações. Esta designação deve-se ao fato de o glutamato monossódico se encontrar naturalmente em alimentos como a soja e certos tipos de algas marinhas, muito comuns na gastronomia chinesa. As pessoas afetadas devem evitar os alimentos com glutamato. A tartrazina, produto largamente utilizado para corar os alimentos de amarelo, produz reação alérgica num pequeno número de indivíduos. Alimentos contendo nitritos e nitratos têm sido referidos como estando envolvidos como causa de certos tipos de cancro (por exemplo, o cancro do estômago).

Os corantes são extremamente comuns, já que a cor e a aparência têm um papel importantíssimo na aceitação dos produtos pelo consumidor. Uma gelatina de morango, por exemplo, que fosse transparente não faria sucesso. São encontrados na grande maioria dos produtos industrializados.

Sendo, então de grande importância comercial e podendo ser controlado não haveria motivos para sua proibição. Os aditivos são inofensivos à saúde desde que obedecendo aos percentuais máximos estabelecidos pela DINAL

(Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos) e/ou Codex Alimentarius. Que estabelecem para cada aditivo a quantidade diária aceitável de ingestão.

As recomendações, em relação à utilização de corantes sintéticos, estão vinculadas à definição da ingestão diária aceitável (IDA), que é definida como a quantidade de corante, expressa com base no peso corpóreo, que ser ingerida diariamente, durante toda a vida, sem oferecer risco à saúde. O valor da IDA só é atribuído às substâncias para as quais se possuem dados toxicológicos sobre a toxicidade a curto prazo e/ou informações bioquímicas do composto. Todos os corantes orgânicos permitidos no Brasil possuem seu valor de IDA estabelecido (*Prado, 1998*).

A tabela (4-IV) (*Sato, 1992*) apresenta alguns tipos de alimentos e os corantes adicionados a cada um deles.

Tabela (4-IV): **Aplicação de corantes na indústria de alimentos**

Alimentos		Corantes	
		Natural	Artificial
Hídricos	bebidas		♦
Açucarados	balas	♣	♦
	doces	♣	♦
	polpas	♣	♦
	frutas cristalizadas	♣	
	confeitos		♦
Farináceos	massas	♣	
	tortas	♣	♦
Lácteos	leites saborizados	♣	
	queijos	♣	
	iogurtes	♣	♦
	sobremesas	♣	♦
Gordurosos	margarinas	♣	
Salsas (desidratadas)		♣	

Seu controle é feito de forma rígida e sua fiscalização é feita em nível nacional e internacional. O comitê internacional de peritos da FAO/OMS em aditivos Alimentares (JECFA) recomenda que todos os pais verifiquem

periodicamente o consumo total de cada aditivo, com base em estudos de dieta, para se assegurar de que a ingestão total do aditivo não ultrapasse a IDA.

2.3 Classificação dos Corantes

Existem três tipos de corantes orgânicos, os orgânicos naturais e os sintéticos artificiais. Os orgânicos naturais são obtidos a partir de vegetal ou animal cujo princípio tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado. O corante orgânico sintético artificial é aquele obtido através por síntese orgânica, mediante o emprego de processo tecnológico adequado e não encontrado em produtos naturais. E o sintético idêntico ao natural é o corante cuja estrutura química é semelhante à do princípio isolado do corante orgânico natural.

O Ministério da Saúde permite no Brasil o uso de apenas oito corantes artificiais sendo: amaranço, vermelho eritrosina, vermelho 40, ponceau 4R, amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, azul de indigotina e azul brilhante.

Para o nosso trabalho foram utilizados quatro destes corantes o amaranço (Am), o amarelo crepúsculo (C), o amarelo tartrazina (T) e o azul brilhante (AB).

a. Corantes Azóico (AZO)

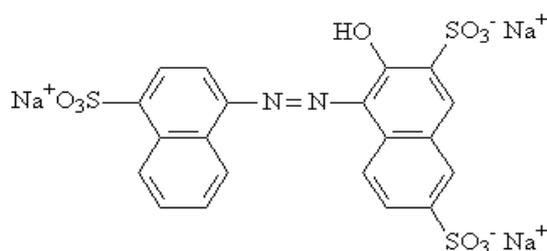
É um grupo de corante muito utilizado. Ele contém o grupo $-N=N-$, chamado "azo". A reação do ácido nitroso (HONO) com uma anilina $Ar-NH_2$ dá o íon diazônio $Ar-N=N^+$, que rapidamente reage com outras anilinas ou fenóis para formar compostos azóico.

Os corantes: amaranço, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina pertencem à classe dos corantes AZO (Coulson, 1980; Pyosa, 1997). Esta classe compreende vários compostos que apresenta um anel naftaleno ligado a

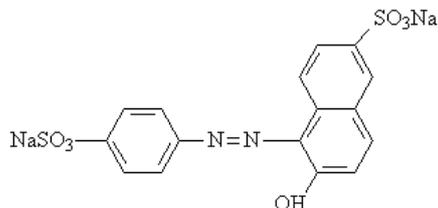


um segundo anel benzeno por uma ligação azo (N=N). Esses anéis podem conter um, dois ou três grupos sulfônicos (Drake, 1975). Esse grupo apresenta a classe de corantes sintéticos em alimentos mais importante e mais utilizada em cosméticos e medicamentos. Utilizamos os três corantes a seguir:

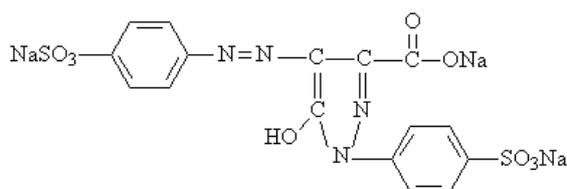
Amaranto: é um corante vermelho, da classe monoazo, também conhecido como Bordeaux S, C.I. Food Red S, FD&C Red n^o2 e C.I. Acid Red 27. É um sal trissódico do ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-3,6-disulfônico, com a seguinte estrutura:



Amarelo Crepúsculo: apresenta coloração alaranjada, também chamado de C.I. Food Yellow 3, FD&C Yellow n^o6 e Sunset Yellow FCF. É um sal dissódico do ácido 1-(4-sulfofenilazo)-2-naftol-6-sulfônico, apresenta a seguinte estrutura:



Tartrazina: é um corante amarelo da classe azopirrolizínicos, também conhecido como C.I. Food Yellow 4 e FD&C Yellow n^o5. Quimicamente é um sal trissódico do ácido 5-hidroxi-1-p-sulfofenil-4-(p-sulfofenilazo)-pirazol-3-carboxílico. Apresenta a seguinte estrutura:



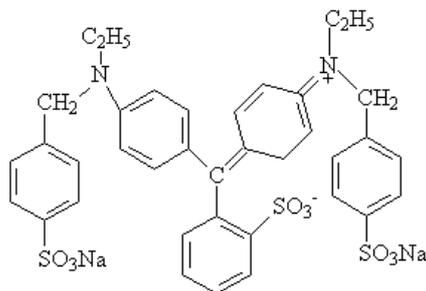


b. Corantes Trifenilmetanos

Esse é um dos grupos mais restritos de corantes, o único corante permitido pertencente a ele é o azul brilhante. Os trifenilmetanos apresentam estrutura básica de três radicais arila, em geral grupos fenílicos, ligados a um

átomo de carbono central e apresentam, ainda, grupos sulfônicos que lhes conferem alta solubilidade em água.

Azul brilhante: é de coloração azul, da classe triarilmetano, também conhecido por C.I. Food Blue 2, FD&C Blue n^o1 e Brilliant Blue FCF. Sua química é a de um sal dissódico 4-[4-(N-etil-p-sulfobenzilamino)-fenil]-(2-sulfoniofenil)-metileno[1-(N-etil-N-p-sulfobenzil)-delta-2,5-ciclohexadienimina], com a seguinte estrutura:

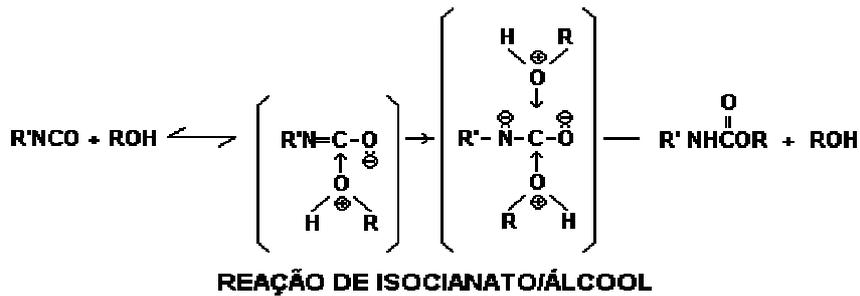




2.4 Espuma de Poliuretana – PUF

Eles são normalmente produzidos pela reação de poliadição de um poliisocianatos (no mínimo bifuncional) e um poliol ou outros reagentes, contendo dois ou mais grupos de hidrogênio reativos. Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Esta flexibilidade de escolha de reagentes permite obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo aos poliuretanos uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho.

Basicamente a reação de obtenção de poliuretano é:



O poliuretano é um produto sólido, com textura de espuma, e aparência entre a cortiça e o poliestireno expandido ("isopor"). É obtido a partir da reação química, que ocorre quase que instantaneamente, entre dois compostos químicos líquidos. Um dos compostos químicos é um ativador da reação (conhecido por MDI) e o outro é um composto químico conhecido como POLIOL.

Para dar a aparência de espuma ao produto resultante da reação, emprega-se um gás como agente expensor. Esse gás, que até então vem sendo utilizado, é o CFC que, infelizmente, tem um alto potencial de destruição da camada de ozônio.



Figura (8-IV): Reação química a partir da qual se obtém a PUF.

Algumas propriedades físicas da poliuretana são mostradas na tabela 5-IV (Revista Poliuretano, 2003):

Tabela (5-IV): **Propriedades físicas da PUF**

Propriedades físicas da espuma de poliuretano - $\rho = 35 / 40 \text{ Kg/m}^3$	
Condutividade térmica	69,735 W/mK
Resistência à tração	4,5 kg/cm ²
Resistência á compressão	3,0 kg/cm ²
Tensão de aderência	1,0 kgf/cm ²
Pesos específicos possíveis	20, 35, 40, 55 kg/m ³



Figura (9-IV): Amostras de espuma de Poliuretano.

2.5 Extração de Compostos na PUF

Desde sua origem, o poliuretano foi aplicado a uma variedade das tarefas. Em 1970, Bowen (*Bowen, 1970*) usou primeiramente o poliuretano espumado para a extração dos meios aquosos de uma variedade de espécies de metais tais como o mercúrio, o ouro, o ferro, o antimônio, o molibdênio,



urânio, tanto como o benzeno e o fenol. Por causa das capacidades grandes de sorver (0,5-1,5 mole/kg), Bowen deduziu que a extração não era um fenômeno superficial, mas que a absorção deveria ocorrer em todo poliuretano. O mecanismo da extração de compostos orgânicos pela espuma do poliuretano (SCHUMACK e CHOW, 1981) foi investigado com um estudo detalhado com os compostos aromáticos simples.

Trabalhos vêm sendo feitos a respeito da extração de compostos orgânicos usando a espuma do poliuretano desde a publicação de Bowen. Gesser et al (Gesser et al, 1971), extraíram pesticidas da água, usando a espuma colocada em uma coluna cromatográfica. Um estudo detalhado dos fatores que afetam a extração e a recuperação destes compostos foi feito por Musty e Nickless (Musty e Nickless, 1974) que a espuma sem revestimento confere melhor extração do que aquelas revestidas, indicando um mecanismo de absorção. Mais tarde, Gough e Gesser (Gough e Gesser, 1975) observaram a extração e a recuperação de ésteres dos meios aquosos.

2.6 Reagentes

Os corantes amarelo crepúsculo (INS 110) e amarelo tartrazina (INS 102) foram adquiridos através da indústria Duas Rodas (Santa Catarina, Brasil). Foram purificados (> 85% pureza) através de sucessivos processos de extrações com solventes orgânicos e secagem por 12 horas à temperatura de 60 °C. A solução estoque de trabalho (1000 mg/L) foi preparada com água destilada. Utilizou-se solução tampão acetato (pH 3,0) com concentração de 1,0 mol/L. Todos os solventes e reagentes utilizados foram de grau analítico. A espuma de poliuretana tipo poliéster ($d = 60 \text{ g/m}^3$) foi lavada com água e acetona, seca e triturada antes do uso.

2.7 Procedimento

Uma alíquota de 10,0 mL de solução (amostra) foi diluída em volume igual de CH_3COOH (2,0 mol/L), e o pH foi ajustado para pH 3,0 com NaOH (1,0 mol/L). A mistura de 150 mg de espuma de poliuretana e um volume de 10,0 mL da solução tamponada, foi agitada (agitador magnético) por um período de 20 minutos. Então a mistura foi filtrada e seca por 30 minutos, a uma



temperatura de 60 °C. A solução do branco contendo todos os reagentes exceto o analito e as soluções padrões foram preparadas e tratadas seguindo o mesmo procedimento das amostras.

Antes de depositarmos a amostra na célula fotoacústica, para realização das medidas, verificamos a quantidade de massa de cada amostra. Assim, podemos manter o mesmo padrão de uso para todas, pois a densidade do material é um fator de grande influência na teoria PAS, também como as amostras são coloridas não corremos o risco de, no momento da repetição das medidas em uma outra porção da mesma amostra, a quantidade colocada estar mais escura do que a primeira. Para todas usamos 0,020 g de massa.



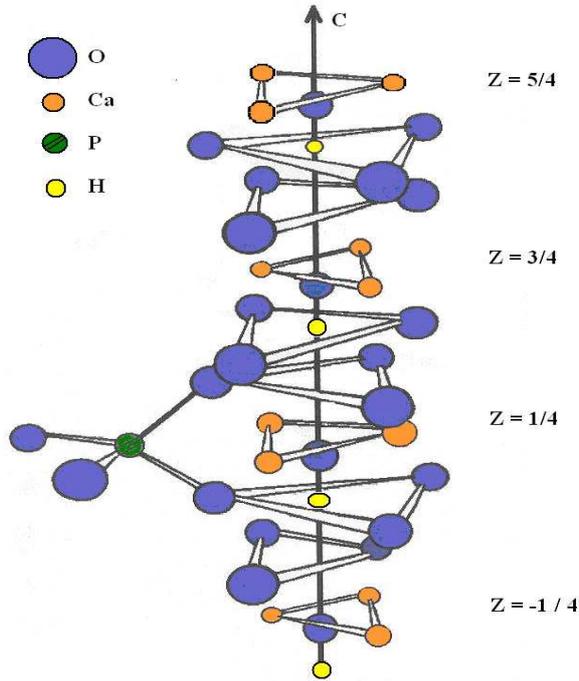
3 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é o constituinte mineral do osso natural representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes, e nos últimos anos vem sendo empregada para facilitar a reparação óssea, permitindo rápida osteogênese, osteoindução e osteocondução, este material tem se tornado uma nova opção na área cirúrgica para recuperação óssea.

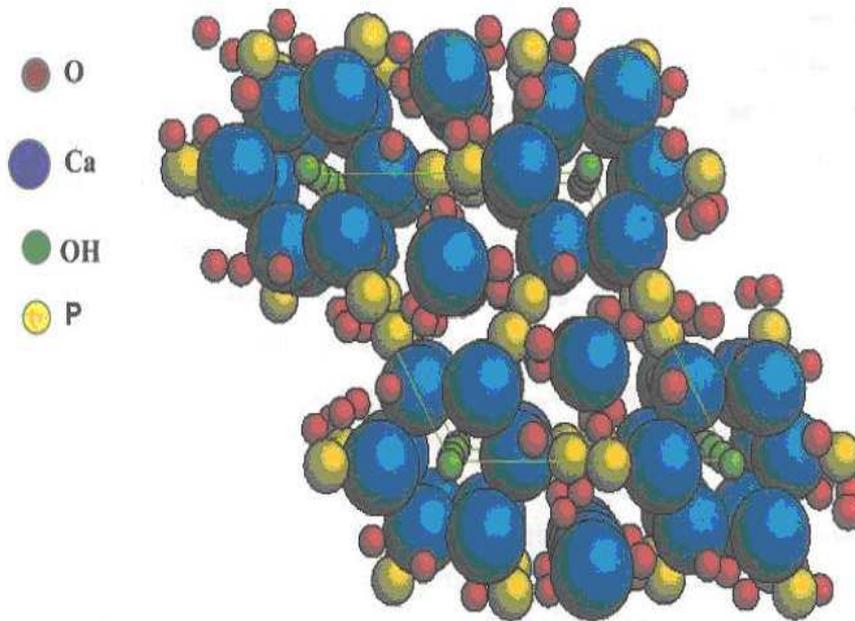
3.1 Estrutura

A célula unitária hexagonal da hidroxiapatita (*Kay, et al, 1964; Elliot, 1994*) contém 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I (Ca_I) e seis no sítio II (Ca_{II}). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção *c* da estrutura. Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4 e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para as hidroxiapatitas que contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza.

Os átomos de cálcio e fósforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo cristalino de mais alta simetria (eixo *c*, figura 10-IV). Colunas constituídas pelo empilhamento de triângulos equiláteros de íons óxidos (O^{2-}) e de íons cálcio (Ca^{2+}) estão ligados entre si por íons fosfato. Os átomos de oxigênio dos íons hidroxila estão situados a 0,9 Å abaixo do plano formado pelos triângulos de cálcio e a ligação O-H forma um ângulo de aproximadamente 30° com a direção *C* (figura 11-IV). Dos quatro átomos de oxigênio que constituem os grupos fosfatos, dois estão situados em planos perpendiculares à direção *c* e os outros dois são paralelos a esta direção.



Figura(10-IV): Estrutura da Hidroxiapatita ao longo do eixo *c* – (Elliot, 1994)



Figura(10-IV): Estrutura da Hidroxiapatita – célula unitária – (Kay et al, 1964).



Os tetraedros dos grupos PO_4 estão arranjados de tal forma que possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. O primeiro canal com diâmetro de 2 Å é paralelo aos eixos ternários e são ocupados por átomos de Ca(I). Em cada célula unitária, encontram-se 2 canais ocupados por íons Ca(I) que estão localizados em $z=0$ e $z=1/2$ do parâmetro cristalino. O segundo canal que tem diâmetro de 3,0 a 3,5 Å, é constituído por íons Ca(II) e estão localizados em $z=1/4$ e $z=3/4$. No interior desses canais dá-se a distinção entre a forma hexagonal e a monoclinica. Na estrutura hexagonal o grupo hidroxila ocupa apenas 50% das posições estatisticamente possíveis.

3.2 Aplicações da Hidroxiapatita

Geesink & Hoefnagels (*Geesink & Hoefnagels, 1995*), em implantes de hidroxiapatita colocados no fêmur de cães, observaram, após seis semanas de pós-operatório, membrana fibrosa e vascular que envolve os ossos, células embrionárias do tecido ósseo e célula óssea adulta em contato com a hidroxiapatita, sem interferência de tecido fibroso. Heikkila e seus colaboradores (*Heikkila et al, 1993*) observaram que em torno de três semanas havia fibrose ao redor do implante, e que de seis a 12 semanas havia osso lamelar recobrimo-o. Callan & Rohrer (*Callan & Rohrer, 1993*) acreditam que o tecido ósseo formado em contato com a hidroxiapatita seja originário do tecido fibroso circunvizinho às partículas de HAp.

Além da HAP natural existe a sintética que possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses, daí o grande interesse em sua produção. Estas propriedades somadas à sua alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas fazem da hidroxiapatita um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos, e também eficiente no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos (*Eanes, E. D. 1980*).

Biomateriais são novos materiais projetados para substituir partes do corpo e permitir a recuperação de funções biológicas afetadas por doenças ou



acidentes. Biocompatibilidade e biofuncionalidade são as principais características necessárias para que esses materiais exerçam essas funções. A biocompatibilidade é a aceitação do biomaterial pelo corpo, já a biofuncionalidade representa a habilidade do material desempenhar a função desejada.

A hidroxiapatita, por ser o principal constituinte da fase inorgânica do osso, tem sido muito estudada. Suas características químicas e estruturais possibilitam seu uso na área médica como material biocompatível em implantes e próteses (*Eanes, 1980*). Na ortopedia existe um particular interesse em usá-la como revestimento de próteses metálicas para promover a ligação interfacial estável entre o material implantado e o tecido vivo (*Fulmer, 1992*).

Na área odontológica a hidroxiapatita é utilizada para evitar perda óssea após a restauração ou extração de um dente. Pinos de titânio revestidos com hidroxiapatita são usados no implante para a substituição da raiz.

As aplicações da hidroxiapatita sintética não se restringem à área biomédica. Devido à sua grande afinidade por proteínas, a Hap tem sido aplicada como adsorvente em cromatografia líquida (*Akazawa e Kobayashi, 1996*). A capacidade de adsorção da Hap está relacionada à estrutura do poro e à natureza físico-química da superfície do sólido.

Na linha de controle ambiental, a hidroxiapatita vem sendo estudada como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial (*Nishikawa, 1992*). É um catalisador efetivo para desidratação e desidrogenação de álcoois primários para aldeídos e cetonas, a altas temperaturas (*Parris e Armor, 1991*). Ainda na área ambiental, a hidroxiapatita apresenta uma alta capacidade em remover metais pesados, não só de águas e solos contaminados, como também de dejetos industriais (*Ma, 1993*). Esta aplicação tem sido objeto de grandes investigações devido ao alto grau de toxidez proveniente desses metais, em especial o chumbo por ser mais difundido no meio ambiente, aliado ao fato da hidroxiapatita representar um material de baixo custo que poderia ser usado no controle da poluição ambiental.



3.3 Materiais e Procedimento

Inicialmente o osso de peixe foi minuciosamente limpo até a completa remoção de todo material orgânico, na tentativa de evitar um favorecimento a carbonização do material. Os ossos limpos foram então submetidos ao tratamento térmico num forno a 900 °C com um tempo de aquecimento na razão 7°C/min. Depois de calcinado, o material foi moído a 300 rpm em um moinho “Fritsch planetary” modelo “Pulverisette 6” – durante os tempos de 2h e 4h, respectivamente. Até sua completa redução a pó (Lima, et al, 2003).

Este pó obtido nesta primeira fase foi utilizado para análises espectroscópicas em PAS.

Os pós de Hap foram compactados a 350 Mpa (~ 2,8 Ton), numa prensa uniaxial, obtendo-se pastilhas cilíndricas com diâmetro de 10 mm e espessura de 1 mm.

As pastilhas foram sinterizadas, ou seja, submetidas a um tratamento térmico, a 100 °C, por 4 horas em atmosfera de ar.

Com este material sinterizado foi possível a realização de medidas pela técnica TWI e também para encontrarmos o valor do calor específico.

A densidade das pastilhas foi determinada pelo princípio de Arquimedes mediante a submersão das pastilhas sinterizadas em água destilada, utilizando-se uma balança (Bosch – S 2000) com quatro casas decimais para medida das massas.

As amostras foram preparadas no laboratório do DFI/UEM pelos professores Wilson e Walter do departamento de física. Que também encontraram o valor da densidade que usamos nesta tese.



Capítulo V

Resultados e Discussões

Este trabalho teve como objetivo o estudo experimental das propriedades ópticas e térmicas de materiais utilizando técnicas baseadas no efeito fotoacústico.

Para realizá-lo, foram obtidos espectros de absorção óptica, bem como medidas de varredura de frequência. A partir dos dados experimentais obtidos foi possível determinar o “gap” de energia, bem como, sob o ponto de vista térmico, a constante de difusividade térmica do material.

Para determinar o coeficiente de difusividade térmica das amostras de filmes acrílicos, foi feita uma varredura de frequência utilizando a técnica TWI. As medidas foram realizadas variando-se a frequência de modulação de 4 a 65 Hz.

As medidas de absorção óptica das amostras de corantes artificiais foram realizadas numa célula fotoacústica convencional na faixa de 200nm a 4000 nm, a uma frequência de modulação de 20 Hz.

As condições de medidas estão dispostas no capítulo III, usando uma lâmpada de arco Xenônio com potência de 800 W.

Com o objetivo de diminuir os erros associados às medidas, bem como aumentar a relação sinal/ruído, para cada amostra, inclusive o carvão, foi feita uma série de varreduras, sob as mesmas condições.

Serão mostrados numa primeira seção deste capítulo os resultados obtidos para as os filmes acrílicos e numa segunda seção os resultados adquiridos para os corantes alimentícios e por último o estudo da hidroxiapatita natural.



Seção I

Filmes Acrílicos

Analisando os filmes acrílicos com a técnica TWI, a primeira propriedade térmica obtida é a denominada *difusividade térmica* [α (cm^2 / s)] do material e a partir dessa grandeza calculamos outras propriedades relevantes, tais como: a condutividade térmica e a efusividade térmica.

Neste trabalho estudamos filmes acrílicos muito finos produzidos pela técnica spray manual. Um trabalho similar foi primeiramente proposto por Moxsin (*Moxsin e Almond, 1995*) e seguido por Nogueira (*Nogueira, 2003*), mas em todo caso, muitos dos sprays comerciais ainda não têm suas propriedades térmicas tabeladas. Por isso realizamos as medidas das propriedades térmicas de um conjunto de tintas, pintadas em camadas, sobre substrato de aço inoxidável.

I. Obtenção dos Dados

Para obtenção do sinal térmico e da fase, foram realizadas varreduras ao longo das amostras, iniciando pelo substrato e passando sobre a superfície de todas as cinco camadas sucessivamente, como é ilustrado na figura 1-V.I.

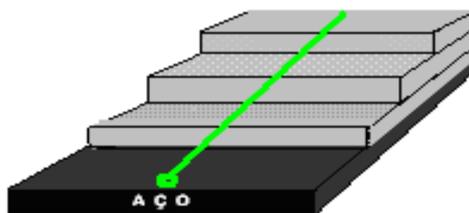


Figura (1-V.I): Desenho ilustrativo de varredura da amostra

Esta figura ilustra a varredura sendo realizada sobre a superfície do filme em função da posição da amostra, para diferentes frequências. Os resultados foram monitorados por um sensor de infravermelho ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) que usa uma janela coberta de Germânio e transmite numa região de 8 to 14 μm , mostrado no capítulo III. Os dados coletados oriundos das varreduras nas frequências de

modulação desejadas, tanto o sinal modulado como a fase em cada degrau da amostra, são monitorados por um amplificador lock-in e armazenados.

Um aspecto típico de varredura utilizando a técnica TWI é nítido nas figura 2-V.1(a) e (b). Tornando claro que tratamos de amostras com diferentes espessuras, possibilitando diferenciar a variação da fase e do sinal entre os substratos e cada uma das camadas. Neste exemplo utilizamos as frequências de 20, 30 e 45 Hz.

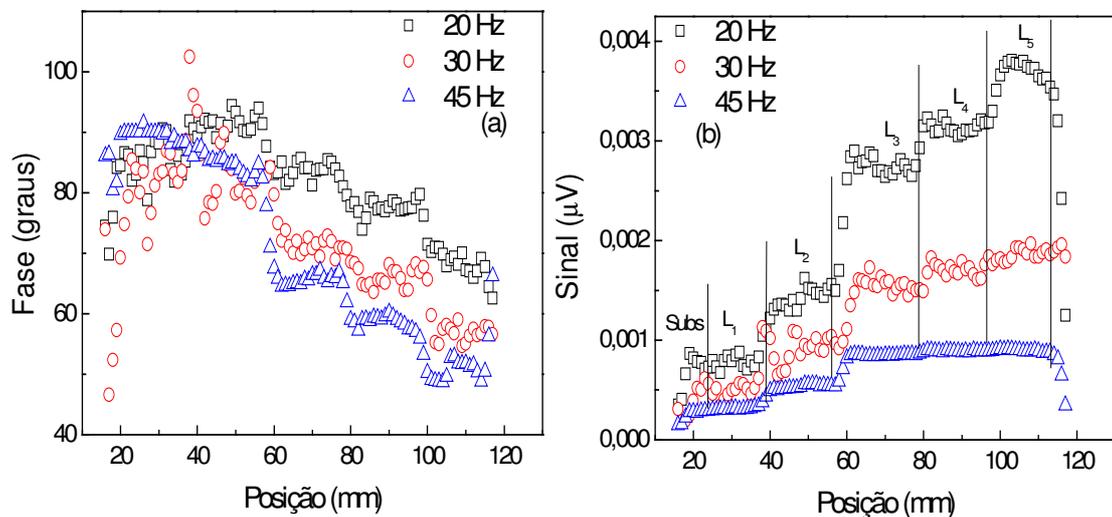


Figura (2-V.1): Varredura TWI obtida ao longo das diferentes espessuras, sinal em função da posição.(a) fase e (b) sinal, para amostra de tinta azul, com três valores de frequências.

Trabalhamos com amostras contendo cinco camadas, podendo defini-las com precisão ao observar os gráficos do sinal e da fase, e assim constatamos a alta sensibilidade da TWI para análises destes tipos de filmes. É notória a detecção do substrato e sucessivamente das camadas de tinta.

O espectro da fase mostra que há um decréscimo no seu valor conforme se aumenta a espessura das camadas, ocorrendo o inverso com relação ao sinal que tende a aumentar. Com isso concluímos que o valor do coeficiente de reflexão da onda térmica na interface amostra-substrato R_b é negativo.

II. Ajuste

Os ajustes dos dados foram realizados traçando os gráficos da espessura térmica normalizada la_s , ($a_s \propto (\omega)^{0,5}$), pela diferença de fase da amostra em relação ao substrato, e fizemos ajustes utilizando também os valores do sinal.

Para calcular a diferença de fase, tomamos como exemplo uma amostra de espessuras mostradas na tabela 1-V.I, fizemos a média dos valores da fase para cada camada, a figura 3-V.I nos mostra os pontos com os quais fizemos a média. Os resultados das médias para a frequência de 45 Hz estão na tabela 2-V.I e a curva destes valores traçada na figura 4-V.I.

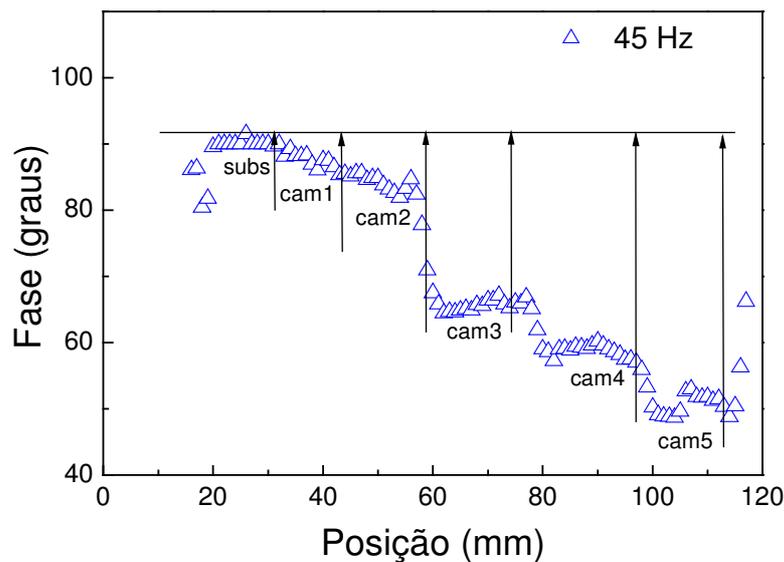


Figura (3-V.I): Diferença de fase em função da posição para $f=45$ Hz. Amostra azul.

Tabela (1-V.I): Espessuras das camadas do filme azul

Camadas	Espessura (mm)
Substrato	1,020
Cam1	0,005
Cam2	0,012
Cam3	0,023
Cam4	0,029
Cam5	0,044

Tabela (2-V.I): Fase média

Camadas	Média da Fase
Substrato	$86,9 \pm 0,7$
cam1	$89,5 \pm 0,2$
cam2	$82,9 \pm 0,7$
cam3	$65,6 \pm 0,1$
cam4	$58,5 \pm 0,2$
cam5	$50,6 \pm 0,3$

Estes valores são obtidos com a frequência de 45Hz, destes pontos temos o gráfico 4-V.I.

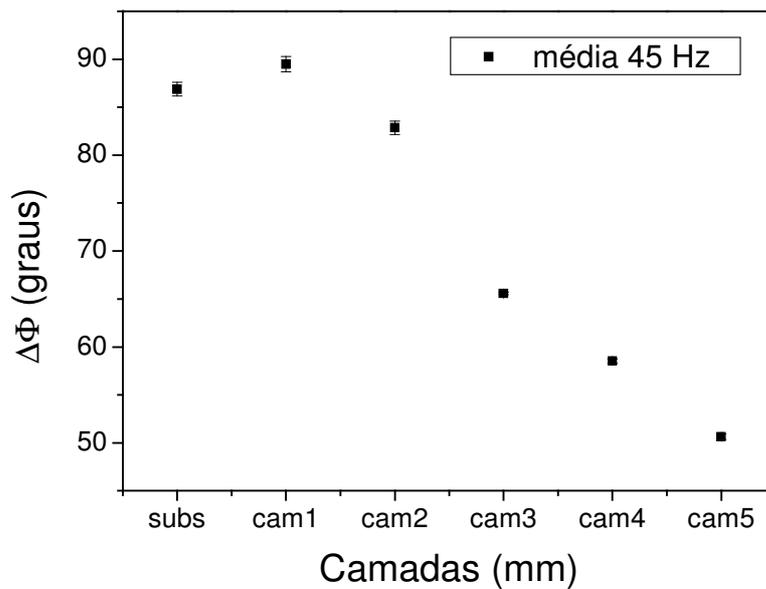


Figura (4-V.I): Gráfico da diferença de fase pela espessura das camadas ($f=45\text{Hz}$).

Neste caso temos seis pontos para traçar a curva, pois se trata de uma amostra com cinco camadas diferentes e mais o ponto referente ao substrato. Mas podemos obter mais pontos para o ajuste da difusividade térmica, para isso é necessário variar a frequência de modulação, conseqüentemente haverá uma mudança no comprimento de onda. Realizamos várias varreduras para as amostras com a frequência variando de 4 a 45 Hz.

Com a tinta de cor preta fizemos primeiramente duas amostras para serem testadas, depois que obtivemos resultados que estavam de acordo com a literatura adquirimos outras quatro cores diferentes, mas de mesma composição, mudando somente o pigmento.

Composição básica:

Cores lisas: resina acrílica, xileno, acetona, pigmentos orgânicos e inorgânicos, dióxido de titânio, gás (butano/propano).

Cores metálicas: resina acrílica, xileno, acetona, pigmentos orgânicos e inorgânicos, pigmento metálico, gás (butano/propano).

Para a primeira série preparamos três amostras de cada cor, na tabela 3-V.I estão as medidas das espessuras das camadas destas amostras. A espessura do substrato permaneceu sempre a mesma, $l = 1,020$ mm.

Tabelas: (3-V.I): **Espessuras dos filmes acrílicos**

Cor	Camadas	Espessura (mm)		
		P_{A1}	P_{B1}	P_{C1}
Preto Fosco	Cam1	0,013	0,012	0,016
	Cam2	0,037	0,025	0,028
	Cam3	0,054	0,040	0,042
	Cam4	0,065	0,055	0,050
	(a)	Cam5	0,070	0,066

Cor	Camadas	Espessura (mm)		
		A_{A1}	A_{B1}	A_{C1}
Azul	Cam1	0,005	0,009	0,008
	Cam2	0,012	0,028	0,023
	Cam3	0,023	0,032	0,028
	Cam4	0,029	0,040	0,034
	(b)	Cam5	0,044	0,045

Cor	Camadas	Espessura (mm)		
		PI_{A1}	PI_{B1}	PI_{C1}
Platino	Cam1	0,032	0,008	0,011
	Cam2	0,053	0,022	0,030
	Cam3	0,075	0,041	0,042
	Cam4	0,099	0,075	0,064
	(c)	Cam5	0,112	0,112

Cor	Camadas	Espessura (mm)		
		G_{A1}	G_{B1}	G_{C1}
Grafite	Cam1	0,006	0,007	0,006
	Cam2	0,014	0,011	0,010
	Cam3	0,018	0,016	0,013
	Cam4	0,024	0,022	0,023
	(d)	Cam5	0,036	0,034

Cor	Camadas	Espessura (mm)			
		V_{A1}	V_{B1}	V_{C1}	
Verde	Cam1	0,006	0,005	0,005	
	Cam2	0,012	0,010	0,010	
	Cam3	0,017	0,021	0,018	
	(e)	Cam4	0,024	0,030	0,026
	Cam5	0,033	0,039	0,034	

As figuras 5-V.I (a) e (b), ilustram os pontos obtidos fazendo varreduras da amostra azul - A_{A1} , tabela 3-V.I(b), para várias freqüências de modulação. São feitas as médias para cada curva. Neste exemplo a freqüência de modulação foi entre 3 e 45 Hz.

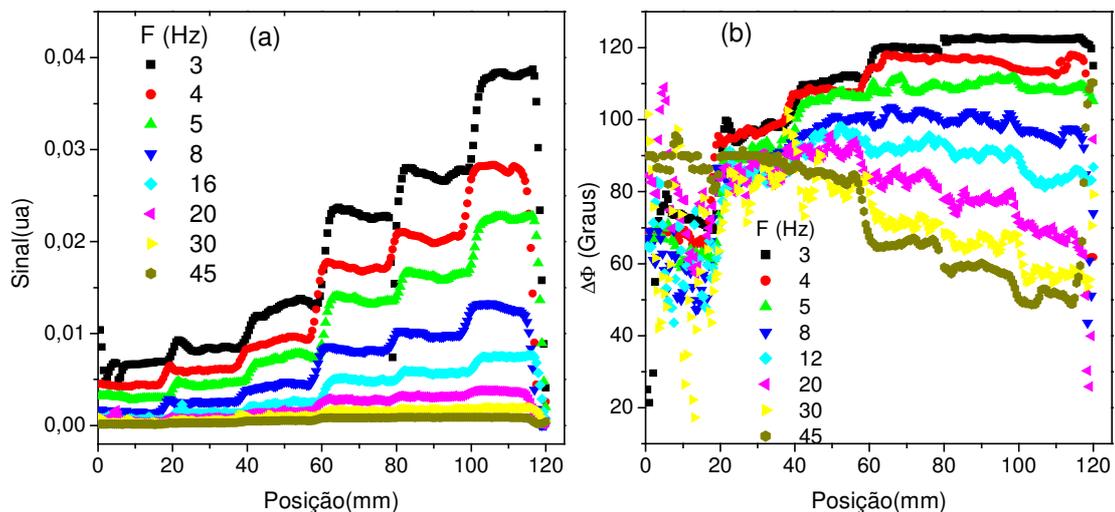


Figura (5-V.I): sinal (a) e fase (b) versus posição para várias freqüências de modulação.

É sempre possível converter a espessura térmica dentro de uma região, escolhendo uma frequência de modulação ω adequada. Assim os dados experimentais podem ser ajustados usando as equações 15-II e 16-II para obter as propriedades térmicas e ópticas, se as espessuras forem conhecidas.

A seguir obtivemos um valor para a difusividade térmica utilizando os dados da fase e ajustando a equação 16-II, pois são conhecidos os valores da frequência de modulação e as espessuras das camadas dos filmes, traçamos então o gráfico (6-V.I) $\Delta\Phi_x l\sqrt{f}$, pois temos que $a_s l = l\sqrt{f}\sqrt{\pi/\alpha}$, sendo $\sqrt{\pi/\alpha}$ uma constante. A linha sólida no gráfico é o ajuste para α e R.

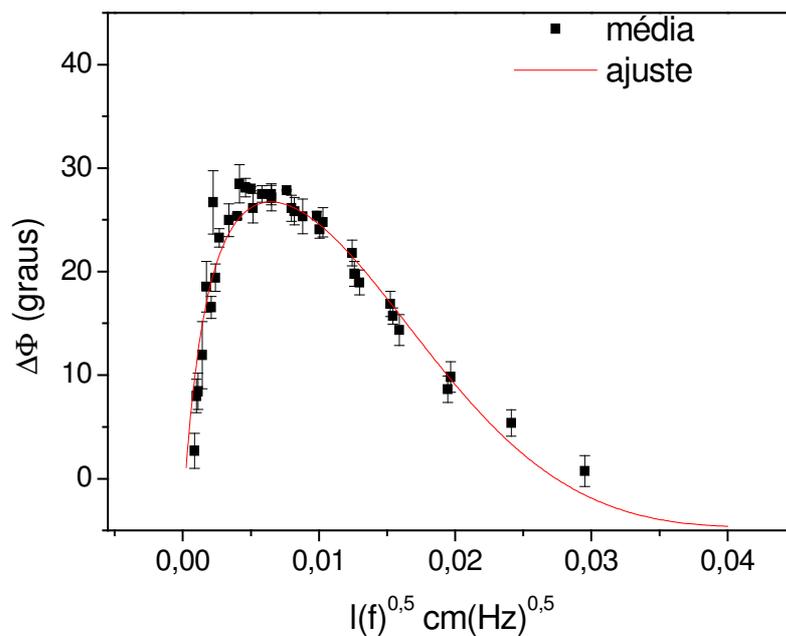


Figura (6-V.I): Ajuste de α e R - dados experimentais. Filme azul sobre substrato de aço inox.

A figura 6-V.I mostra o ajuste e os respectivos resultados obtidos em função dele. Este resultado se refere à amostra A_{A1} da tabela 3-V.I(b), mostremos nas figuras 7-V.I(a) e (b) os resultados de A_{B1} e A_{C1} da mesma série para compará-los. Para todas as amostras o procedimento de ajuste utilizado foi o mesmo.

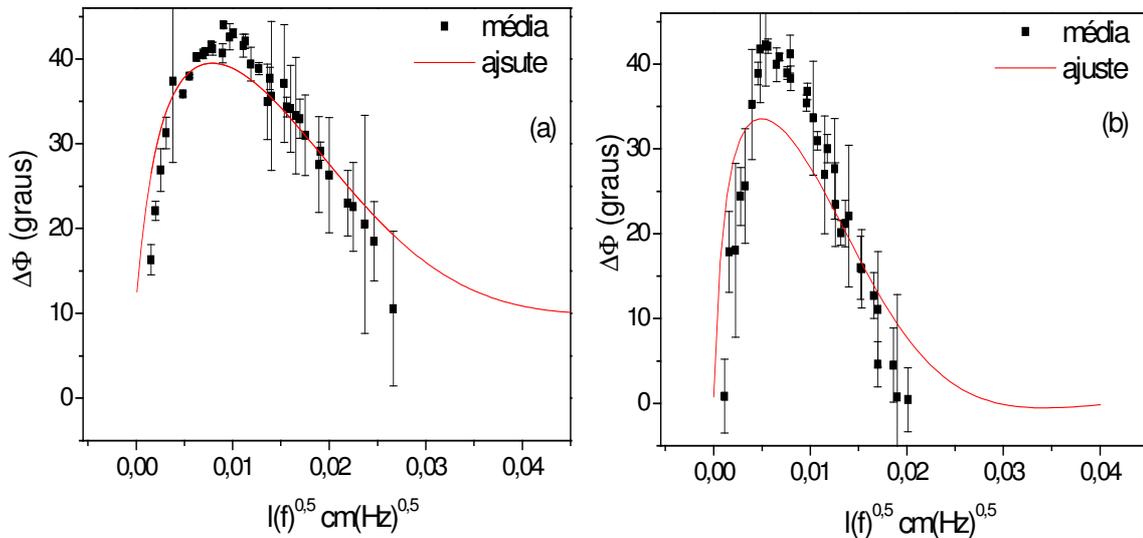


Figura (7-V.I): (a) A_{B1} e (b) A_{C1} , gráficos dos resultados experimentais para filmes azuis.

Ao tratarmos do sinal TWI no capítulo II, mencionamos que não é necessário traçar todo o intervalo la_s de 0 até 1,5 para obtermos a informação térmica. Isto fica claro na figura 7-V.I, pois ao ajustarmos os dados da fase para as duas amostras A_{B1} e A_{C1} notamos que há uma concordância nos valores de R e α destes materiais, mesmo não tendo pontos que tracem a curva até sua saturação completa. Pelos cálculos da freqüência de corte podemos garantir os dois regimes térmicos. Os ajustes observados na figura 6-V.I podem ser comparados com os ajustes das figuras 7-V.I(a) e (b), se referem aos três filmes de cor azul. Os valores a serem comparados estão na tabela 4-V.I.

Tabela (4-V.I): Resultados do filme acrílico azul

Azul		Parâmetros de ajuste	
Amostra	α (cm ² /s)	R	
A_{A1}	$0,0014 \pm 0,0002$	$-0,77 \pm 0,08$	
A_{B1}	$0,00193 \pm 0,0008$	$-0,73 \pm 0,24$	
A_{C1}	$0,00095 \pm 0,0006$	$-0,82 \pm 0,24$	

Os valores, tanto de R como da difusividade térmica α , praticamente se repetiram para as três amostras azuis. Isso significa que podemos garantir que a TWI realmente consegue com grande precisão fornecer propriedades térmicas deste tipo de material. As diferenças e erros que aparecem certas vezes mais acentuadas podem ser atribuídos à técnica de preparo, pois neste

momento existe uma grande dificuldade que é a de homogeneização das superfícies das amostras. Uma boa resposta das propriedades térmicas depende de a superfície ser a mais homogênea possível. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura para outro tipo de tinta e para os polímeros.

Num segundo momento uma quarta amostra de cor azul foi feita com a diferença de que as espessuras das últimas camadas serem maiores que as da primeira série, chegando até $l = 0,140$ mm. Seu ajuste e resultados podem ser vistos na figura 8-V.I:

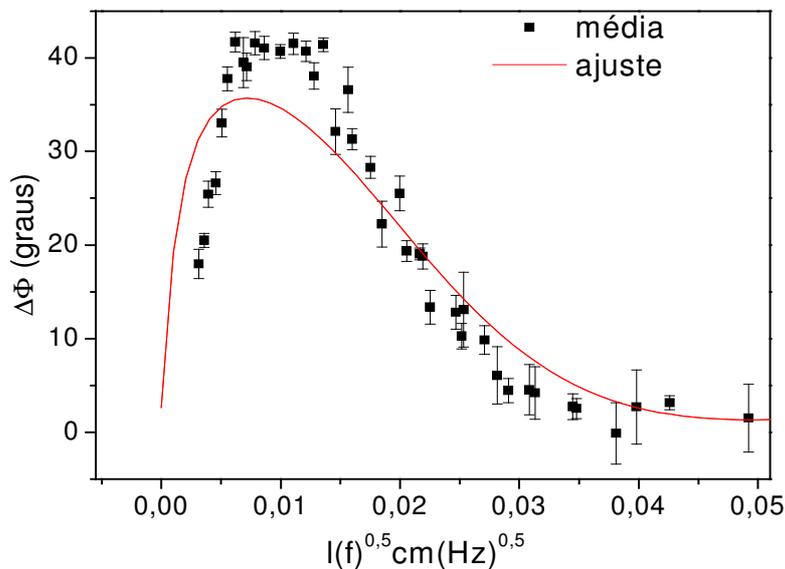


Figura (8-V.I): Fase normalizada foi plotada contra a espessura térmica $l f^{1/2}$ para o filme acrílico azul. A curva de ajuste dos dados foi obtida da Eq. (16-II). Os pontos foram coletados em 3, 4, 5, 6, 8, 12, 20 e 30 Hz.

Os valores encontrados para este filme foram equivalentes aos das primeiras amostras, sendo $R = -0,8 \pm 0,062$ e $\alpha = 0,00202 \pm 0,00036 \text{ cm}^2/\text{s}$. Para os filmes com cores, preto fosco, platino, grafite e verde foram realizados os mesmos procedimentos e a mesma quantidade de amostras foram preparadas. Nas várias amostras estudadas os resultados das propriedades térmicas foram reproduzidos com boa precisão. Apesar de a preparação ser manual pode ocorrer variações nos resultados pelo fato da não homogeneização das camadas como já mencionado. No entanto os resultados

foram praticamente similares como podemos observar nas figuras 7-V.I(a) e (b) e 8-V.I, elas mostram uma comparação de duas varreduras usando o filme acrílico de cor azul, expondo as dificuldades e confirmando a validade e sensibilidade da TWI para este tipo de estudo. Os resultados dos filmes acrílicos estão apresentados na figura 9-V.I, grafite (a), verde (b), platino (c) e preto fosco (d), respectivamente.

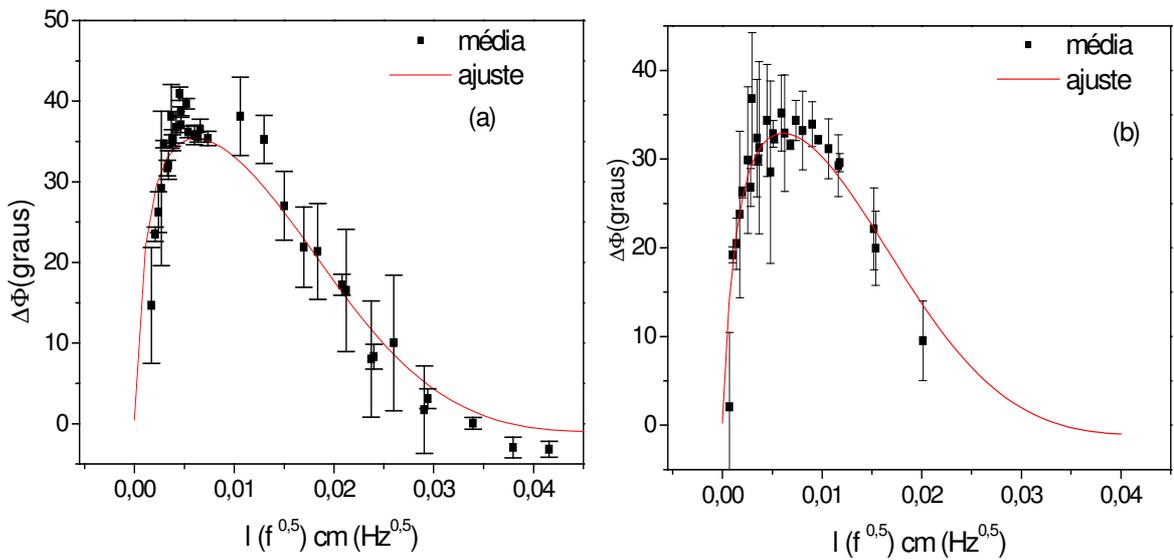


Figura (9-V.I): Grafite (a), Verde (b). Fase normalizada foi plotada contra a espessura térmica $l f^{1/2}$ para um conjunto de filmes acrílicos. A curva de ajuste dos dados foi obtida da Eq. (16-II). Os pontos foram coletados em 3, 4, 5, 6, 8, 12, 20 e 30 Hz.

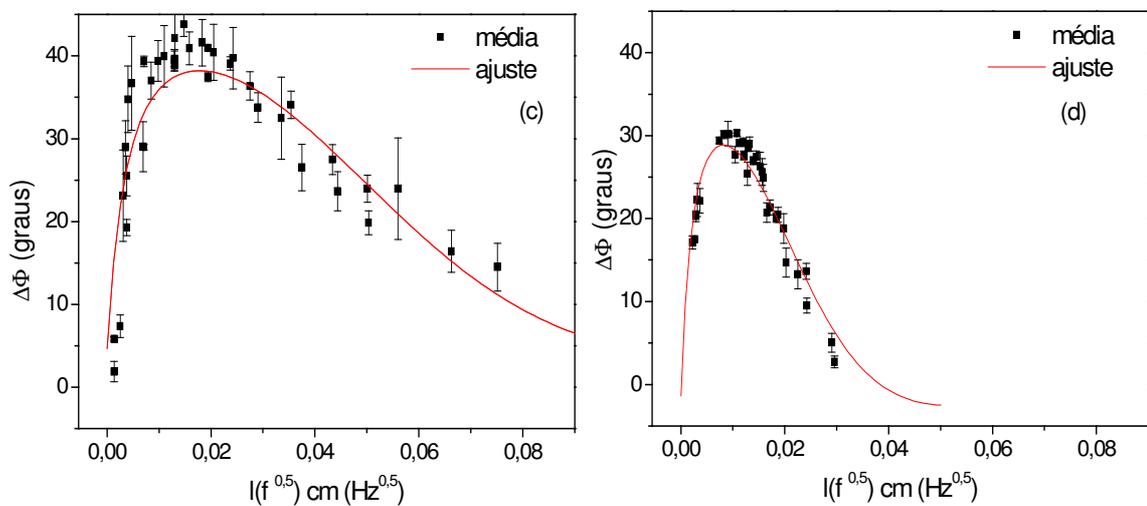


Figura (9-V.I): platino (c), preto fosco (d) : Fase normalizada foi plotada contra a espessura térmica $l f^{1/2}$ para um conjunto de filmes acrílicos. A curva de ajuste dos dados foi obtida da Eq. (16-II). Os pontos foram coletados em 3, 4, 5, 6, 8, 12, 20 e 30 Hz.

Uma vez que os valores de α e R são obtidos, usando as propriedades térmicas padrão do substrato, pode-se calcular a efusividade térmica e e a condutividade térmica k . A ordem de magnitude da difusividade térmica está de acordo como os valores geralmente encontrados na literatura para a maioria dos polímeros (Perondi e Miranda, 1987) os quais tem os valores de $1,0$ até $3,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e coeficiente de reflexão entre $-0,7$ e $-0,8$.

Geralmente se usa os dados da fase para fazer os ajustes porque a análise da amplitude do sinal é difícil de realizar com grande confiança devido à necessidade que existe de controle das condições da superfície da amostra.

Ainda assim, fizemos o ajuste com os dados do sinal para algumas amostras usando a equação 15-II. Nas figuras 10-V mostraremos os gráficos destes ajustes e valores encontrados para R e α dos filmes acrílicos. Temos respectivamente nas figuras 10-V.I (a) grafite, 10-V.II (b) verde e (c) platino, 10-V.III (d) preto fosco e (e) azul.

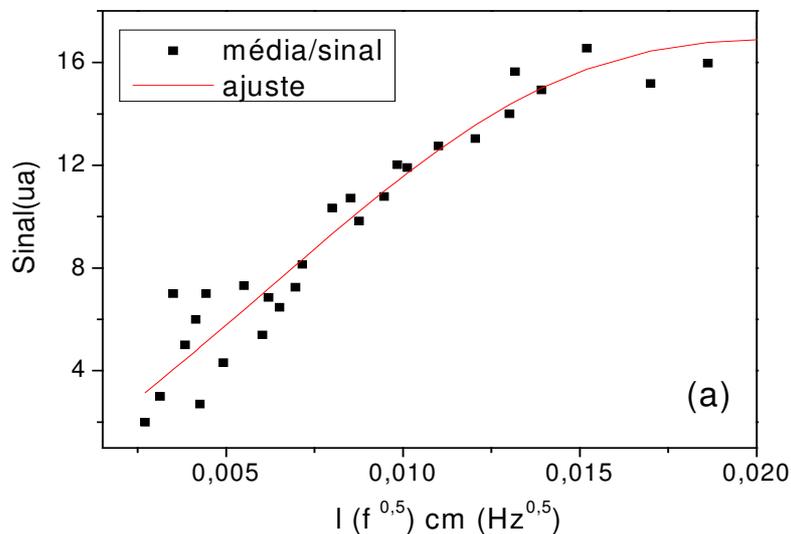


Figura (10-V.I): (a) Grafite: Sinal normalizado foi plotado contra a espessura térmica $l f^{1/2}$ para um conjunto de filmes acrílicos. A curva de ajuste dos dados foi obtida da Eq. (15-II). Os pontos foram coletados em 3, 4, 5, 6, 8, 12, 20 e 30 Hz..

O melhor método para se obter os resultados é pela utilização dos dados da fase, podemos fazer uma comparação entre as figuras 3-II e 4-II do capítulo II e observar que a região em que o fenômeno de interferência é mais significativo

em função de $l a_s$ ocorre no gráfico da fase. Mas podemos notar que pelo ajuste do sinal também obtivemos valores que condizem com os encontrados na literatura, e que ficaram de bom acordo quando comparados aos da fase.

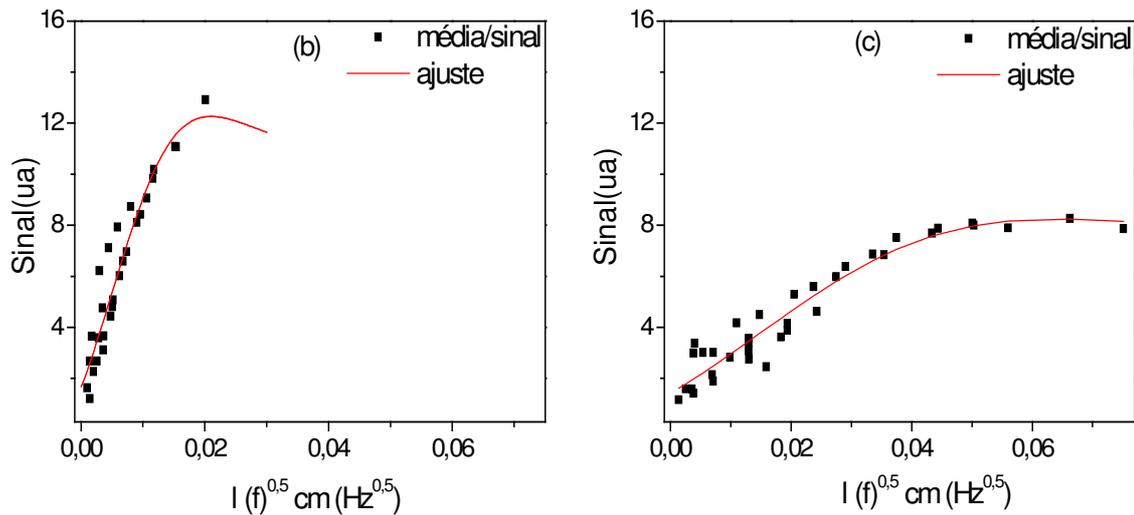


Figura (10-V.I): (b) verde e (c) platino: Sinal normalizado foi plotado contra a espessura térmica $l f^{1/2}$ para um conjunto de filmes acrílicos. A curva de ajuste dos dados foi obtida da Eq. (15-II). Os pontos foram coletados em 3, 4, 5, 6, 8, 12, 20 e 30 Hz.

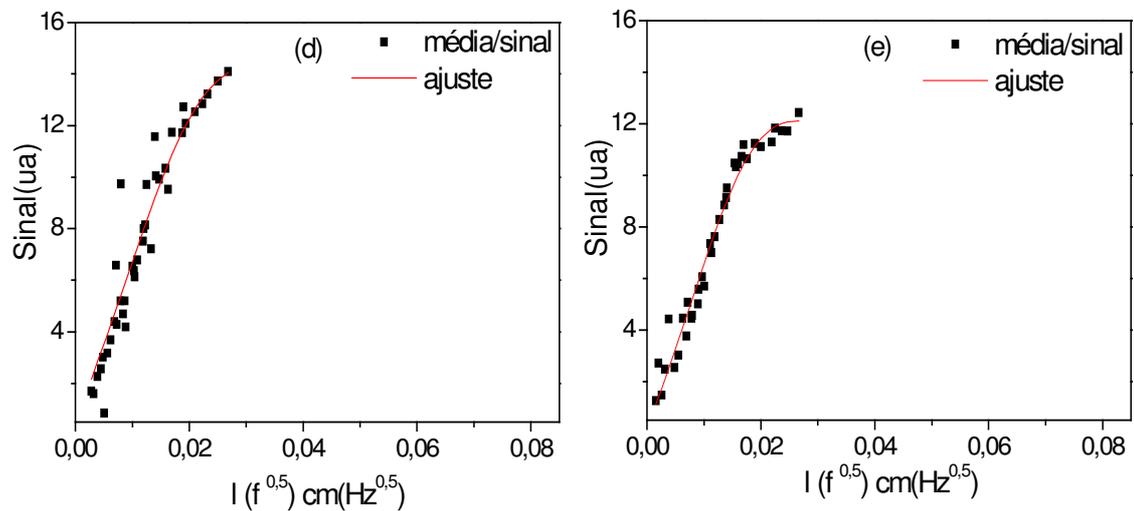


Figura (10-V.I): Sinal normalizado foi plotado contra a espessura térmica $l f^{1/2}$ para um conjunto de filmes acrílicos. A curva de ajuste dos dados foi obtida da Eq. (15-II). Os pontos foram coletados em 3, 4, 5, 6, 8, 12, 20 e 30 Hz. (d) preto fosco e (e) azul.

III. Resultados

Apesar de não ser o melhor método para o caso em questão, podendo ocorrer um aumento no erro, os valores ficaram em boa concordância com os dados da fase. A partir destes resultados foram calculados os valores da efusividade térmica e , que é uma função da densidade, do calor específico e da condutividade térmica. A medida da difusividade térmica e da efusividade possibilitam complementar a caracterização de materiais. Também se pode

calcular a condutividade térmica K . Sendo: $e_{amostra} = \frac{e_{substrato}}{b}$; $b = \frac{1-R}{1+R}$ e

$K = e\sqrt{\alpha}$. Os resultados podem ser vistos na tabela 5-V.I.

Tabela (5-V.I): Valores de α e R e suas propagações de erros

Amostra	Amplitude		Fase			
	$\alpha \cdot 10^{-3}$ (cm ² /s)	R	$\alpha \cdot 10^{-3}$ (cm ² /s)	R	e (Ws ^{-1/2} /cm ² K)	K (mW/cmK)
Azul	1,8 ± 0,2	-0,95 ± 0,05	1,4 ± 0,2	-0,77 ± 0,08	0,34 ± 0,13	12,7 ± 0,6
Grafite	1,1 ± 0,2	-0,95 ± 0,08	1,5 ± 0,3	-0,83 ± 0,05	0,26 ± 0,08	10,0 ± 4,0
Platino	10,6 ± 0,2	-0,70 ± 0,03	12 ± 5	-0,84 ± 0,13	0,23 ± 0,20	26 ± 27
Preto	2,7 ± 0,1	-0,90 ± 0,07	2,3 ± 0,6	-0,77 ± 0,13	0,34 ± 0,22	16,3 ± 1,3
Verde	1,1 ± 0,3	-0,73 ± 0,05	1,4 ± 0,5	-0,82 ± 0,16	0,26 ± 0,24	9,7 ± 1,1

Podemos concluir que por meio da varredura padrão sobre o sistema tinta-substrato/SS, as propriedades térmicas de cada filme acrílico foram obtidas: difusividade térmica (α), coeficiente de reflexão (R), efusividade térmica (e) e capacidade térmica volumétrica (ρc). A condutividade térmica (k) foi calculada utilizando estes parâmetros.

Como foi citado é preferível fazer uso dos dados da fase, a análise do sinal pode ser feita, mas com menor confiabilidade. Então, a maneira mais exata de ajuste dos dados é conseguida pela fase, pois ao observamos a figura 4-II, no capítulo II, vemos que os dados da fase se ajustam numa região de $la_s \cong 1,5$, enquanto o limite da amplitude somente chega até $la_s \cong 0,7$.

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

**Seção II****Corantes**

Métodos de análise fotoacústica foram utilizados neste trabalho para investigar a concentração de corantes impregnados em amostras de espuma poliuretano (PUF). A técnica também foi empregada em alguns tipos de alimentos industrializados.

Foram preparadas amostras com várias combinações de corantes possíveis. As figuras mostrarão a dependência do sinal fotoacústico com o comprimento de onda da luz para algumas amostras.

I. Análise Preliminar

A espuma de poliuretano depois de tratada foi dividida em partes e nelas retirados os corantes conforme capítulo IV, cada corante em uma parte de espuma. Primeiramente analisamos a amostra de espuma pura que chamamos de branco (Br), servindo como referência, ou seja, é a base pela qual subtraímos o espectro da amostra contendo o corante e assim obtendo somente a contribuição do produto. As primeiras amostras analisadas estão dispostas na tabela a seguir:

Tabela (1-V.II): Corantes sintéticos retirados em PUF

Amostras	Corante (%)
Branco (Br)	0
Azul Brilhante (AB)	100
Amarelo Tartrazina (Tz)	100
Amaranto (Am)	100
Amarelo Crepúsculo (C)	100

Cada amostra apresenta um tipo de corante, por isso dizemos que cada uma delas contém 100% do respectivo corante. Por exemplo, a amostra C 100% contém somente o corante amarelo crepúsculo. A figura 1-V.II mostra como são os espectros PA das amostras pura (Br) e as contendo um tipo de

corante, a figura (a) se refere ao corante amarelo crepúsculo 100% (C1), em (b) mostramos somente o corante já retirado a base. A figura (c) e (d) temos o tartrazina 100% (Tz1).

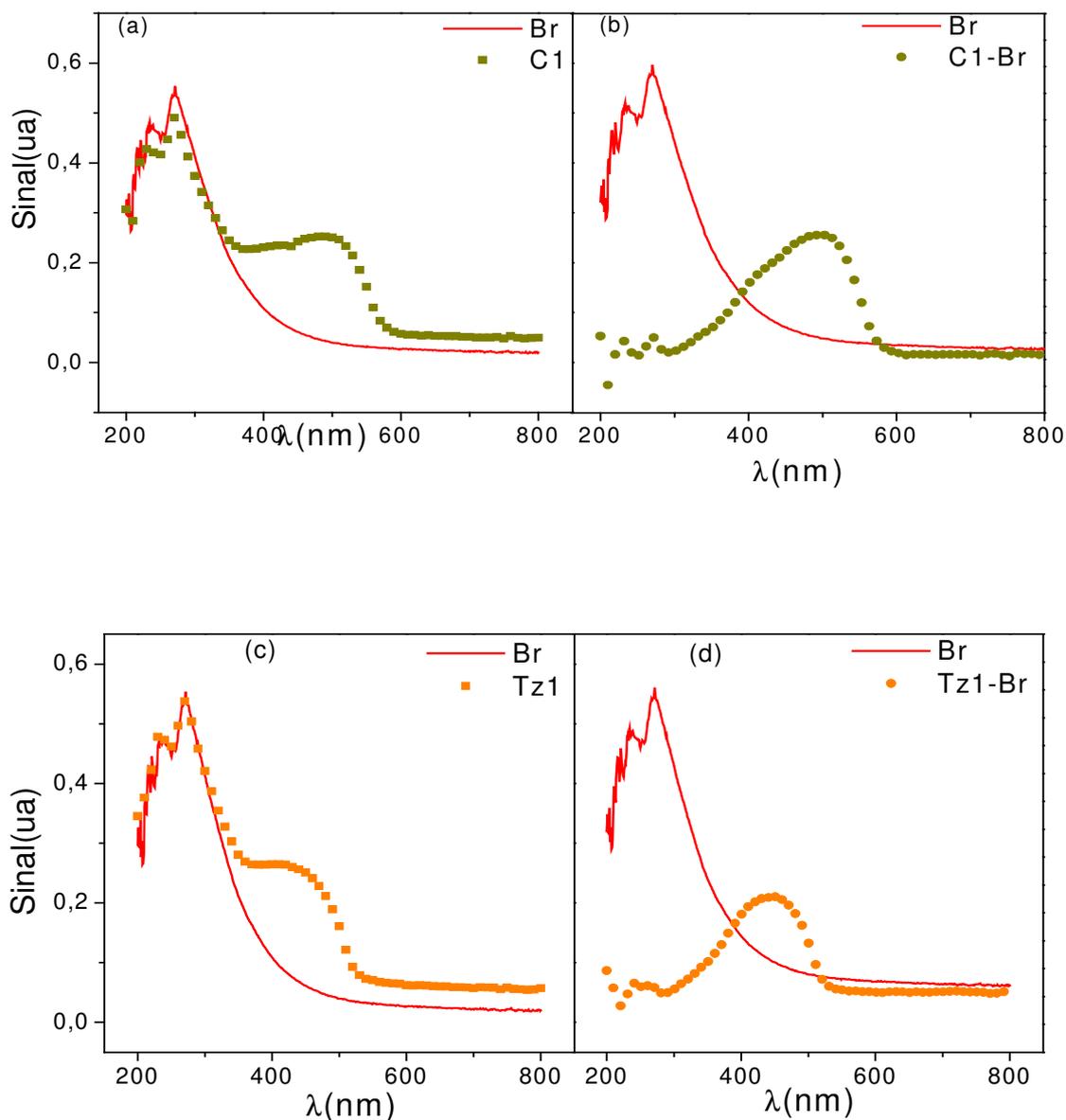


Figura (1-V.II): Espectros PAS das amostras originais de PA; (a) (—) branco e (●●●) crepúsculo (C) 1; (b) (●●●) C subtraído da base (Br). (c) (—) branco e (●●●) tartrazina (Tz) 1; (d) (●●●) Tz subtraído da base (Br).

Foram analisados quatro tipos de corantes utilizando este mesmo procedimento. Na figura 2-V.II estão dispostos os espectros dos quatro corantes, que correspondem aos gráficos que chamamos de 100% corante.

Temos em (a) o corante amarelo tartrazina (Tz1), em (b) o amaranto (Am 1), em (c) o azul brilhante (AB1) e em (d) o amarelo crepúsculo (C1);

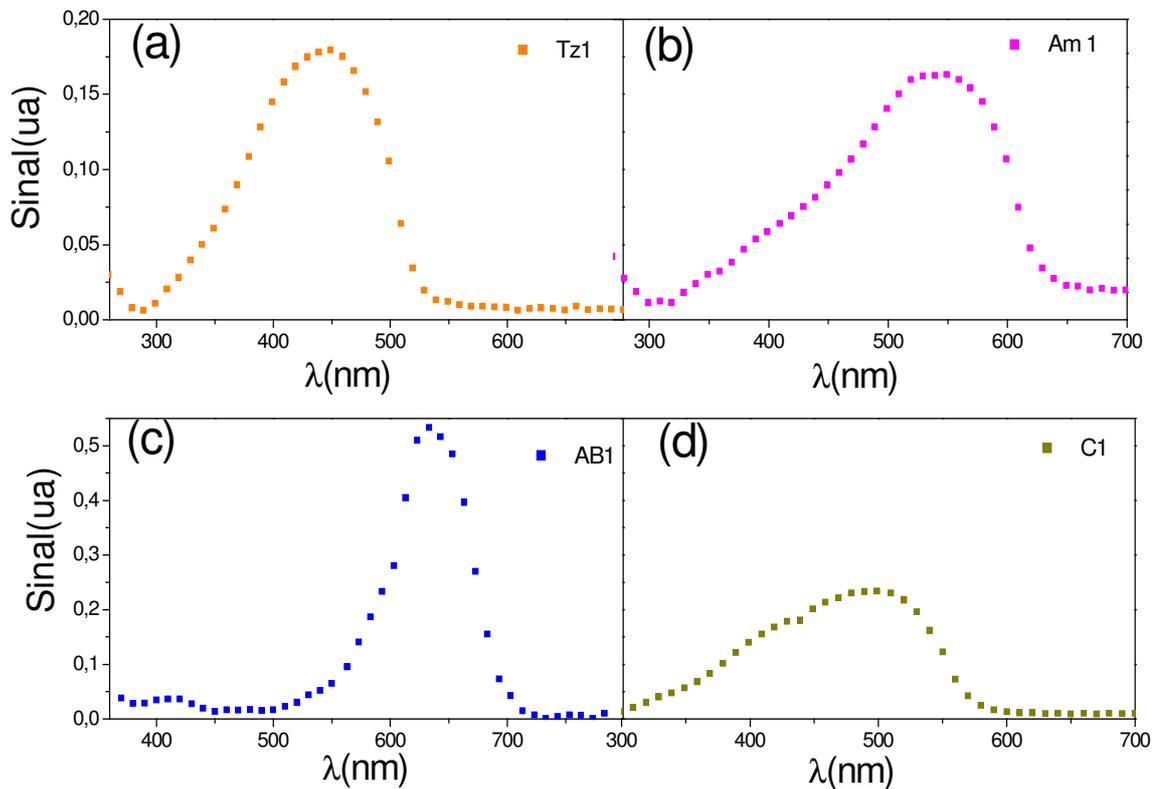


Figura (2-V.II): espectros PA dos corantes puros subtraídos da base(Br).

Os corantes apresentam suas bandas de absorção, em valores aproximados, em diferentes comprimentos de onda, a banda do amarelo tartrazina (Tz) é centrada no comprimento de onda 460 nm, no caso do amaranto (Am) está em 530 nm, o azul brilhante (AB) apresenta duas: uma em 413 e outra em 630 nm e a do amarelo crepúsculo (C) ocorre em 520 nm.

Com o objetivo de resolver misturas binárias de corantes sintéticos um simples método espectroscópico é descrito nesta tese. Com base nos espectros dos corantes individuais é usada a separação de multicomponentes. Para essa separação foi preciso conhecer de cada amostra 100% a quantidade de picos necessários para um melhor ajuste dos espectros. Fizemos isso pelo ajuste gaussiano utilizando um programa do *origin* chamado "Peak Fittingt

Module (PFM)”, que define automaticamente a quantidade de picos que fornece o melhor ajuste,

A figura 3-V.II mostra a separação dos componentes para os corantes 100% analisados.

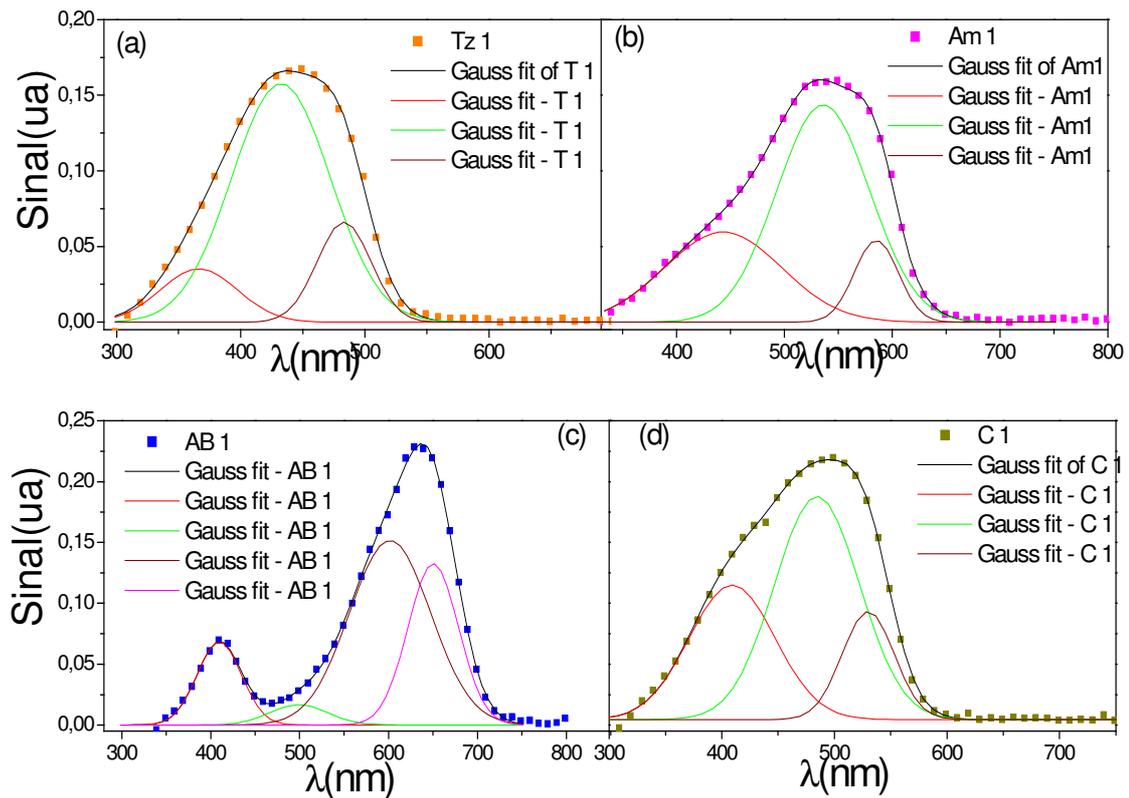


Figura (3-V.II)- Ajustes gaussianos dos corantes puros. (a) Tz1; (b) Am1; (c) AB1; (d) C1.

Observando a figura 3-V.II vemos que os espectros dos corantes puros, Tz1, Am1, AB1 e C1 apresentam bandas de absorção centradas (λ_c) nos comprimentos de ondas da tabela 2-V.II. Com o processo da separação espectral usando a função gaussiana encontramos também os valores das larguras (w) e áreas (A) destas bandas, os quais serão utilizados no momento da determinação da concentração dos corantes em amostras binárias. A função gaussiana será mostrada com os parâmetros das curvas detalhados no momento do estudo sobre a análise espectral.

Tabela (2-V.II): **Bandas de absorção de corantes puros: ajuste gaussiano**

Amostras	x_c Bandas de absorção (nm)	w Larguras das bandas	A Áreas das bandas
Tz 1	366	62,14	2,75
	432	79,40	15,70
	483	43,37	3,60
Am 1	443	108,45	8,09
	535	86,33	15,53
	585	40,78	2,76
AB 1	409	49,81	4,27
	498	65,19	1,36
	602	91,60	17,41
	650	56,93	9,46
C 1	409	76,26	10,56
	485	75,40	17,35
	530	46,16	5,15

A fração de cada um dos dois corantes é encontrada para amostras impregnadas numa quantidade entre 0,5 até 10 mg/L numa mistura binária. Na primeira tentativa usamos está região de concentração, obedecendo ao mesmo procedimento de preparo. As misturas foram feitas entre os corantes AB / Tz; C / Tz; AB / Am; AB/C; Am / Tz, nas concentrações de 0,2/0,8; 0,5/0,5 e 0,8/0,2.

Os resultados encontrados nas concentrações acima de 1,0 mg/L não foram satisfatórios, ou seja, não corresponderam à realidade, ou seja, os valores encontrados não equivalem à quantidade de corante impregnado pelo processo químico. Existe a necessidade de obedecer este limite na concentração, é preciso que exista uma linearidade entre a concentração do corante e o sinal fotoacústico, como mostra a figura 4-V.II. Na série de amostras com diferentes concentrações do corante AB podemos observar que com o aumento da concentração de corante há um acréscimo no sinal fotoacústico.

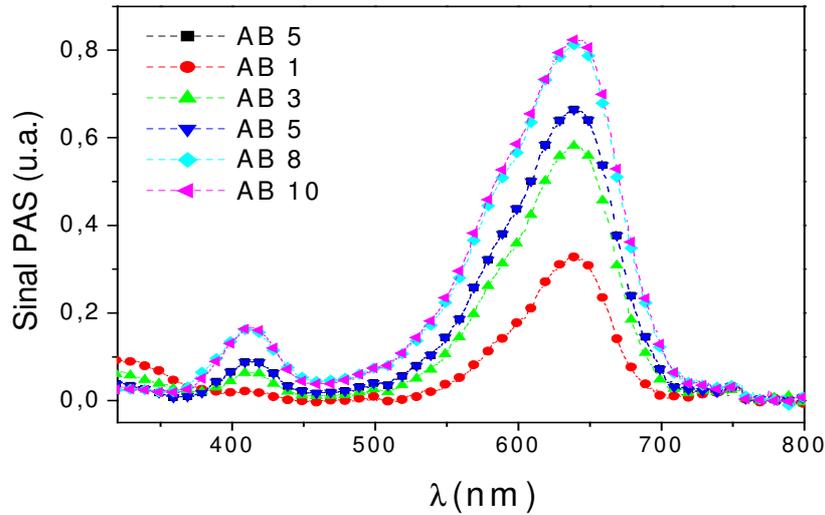


Figura (4-V.II): Gráficos da intensidade do sinal PAS em função da concentração de corante.

(a): concentrações de AB entre 0,5 e 10,0 mg/L. (b): não linearidade após 1,0 mg/L.

Freq=20 Hz, λ , entre 200 e 800 nm.

Entretanto, pela figura 5-V.II (a) vemos que a linearidade só existe entre 0 e 1,0 mg/L de produto, acima disso não mais podemos fazer uso do nosso método. Definida a concentração de interesse, nitidamente mostramos no gráfico 5-V.II (b) a área de concentração dos corantes utilizada para fabricação de nosso material.

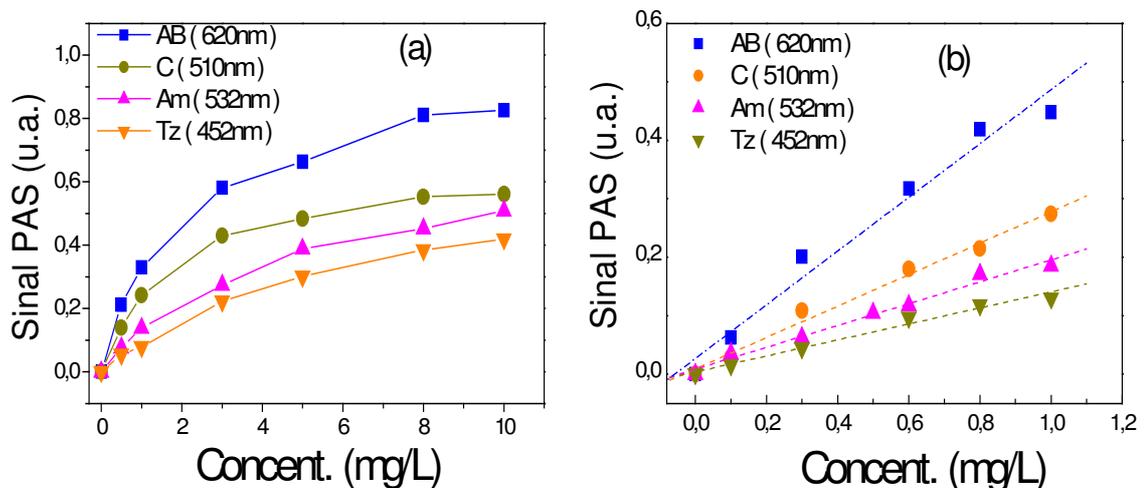


Figura (5-V.II): Gráficos da intensidade do sinal PAS em função da concentração de corante. Região de linearidade. Com Freq=20 Hz e λ , entre 200 e 800 nm.

A linearidade é importante por que a intensidade de absorção é diretamente proporcional à concentração do corante de interesse. Neste caso falta esta linearidade, o sinal PA não será proporcional à concentração e um erro na determinação em altas concentrações provavelmente acontecerá.

Mostraremos a seguir em detalhes os resultados que nos levaram a escolher a região abaixo de 1,0 mg/L de solução. Inclusive com simulações de resultados reais. Logo após os resultados em concentrações abaixo desta.

As amostras binárias foram preparadas segundo as concentrações da tabela (3-V.II):

Tabela (3-V.II): **Corantes sintéticos binários retirados em PUF**

Corantes	% (mg/L)		
C / Tz	0,2 / 0,8	0,5 / 0,5	0,8 / 0,2
AB / Tz	0,2 / 0,8	0,5 / 0,5	0,8 / 0,2
AB / Am	0,2 / 0,8	0,5 / 0,5	0,8 / 0,2
AB / C	0,2 / 0,8	0,5 / 0,5	0,8 / 0,2
Am / Tz	0,2 / 0,8	0,5 / 0,5	0,8 / 0,2

II. Análise Espectral das Multicomponentes

Primeiramente estudamos uma série de combinações para observar os resultados, foi utilizada a série AB/Tz. O procedimento empregado é o mesmo empregado às puras. Levantamos o espectro das amostras pela técnica fotoacústica e a estratégia de análise é aplicar a separação espectral de picos gaussianos usando os centros das primeiras substâncias individuais. Fixando os centros das bandas de absorção e vinculando seus valores de áreas para cada pico gaussiano ajustamos os espectros das amostras binárias com um simples processo. Usamos para o ajuste a função dada pela combinação do conjunto de gaussianas fornecido de cada componente, isto é,

$$Y(\lambda) = a\{\sum G_x(\lambda)\} + (1-a)\sum G_y(\lambda) \quad 1-V.II$$

Em que a é o parâmetro de balanço, $\sum G_x$ são as superposições dos picos gaussianos de um dos corantes e $\sum G_y$ são os picos do segundo corante.



A equação de Gauss é:

$$G_i(j) = y_{0i} + \frac{A_i}{\omega_i \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \frac{(x - x_{ic})^2}{w_i^2}}$$

Sendo que A_i é a área total dentro do pico, w_i é a largura e x_{ic} o centro.

Analizamos inicialmente amostras com concentrações entre 0,5 até 10 mg/L, usando o método descrito. As combinações usadas são as das tabelas 1-V.II e 2-V.II. Os resultados na figura 5-VII mostraram a não viabilidade do método proposto para amostras com concentrações acima de 1,0 mg/L como já mencionado.

Podemos observar isto nas figuras 6-V.II(a), (b) e (c), os valores reais, ou seja os que foram retirados na PUF em laboratório, não estão de acordo com os ajustados utilizando o método proposto. A linha pontilhada mostra os resultados experimentais, a azul a simulação de uma amostra real e a linha vermelha o ajuste utilizando a função (1-V.II). Na figura (a) temos a mistura dos corantes AB e C, a quantidade de corantes real retirado na amostra foi AB8/C2, 80% de azul brilhante e 20% de amarelo crepúsculo, mas o resultado obtido pelo método foi AB 88,8% e C 11,2%.

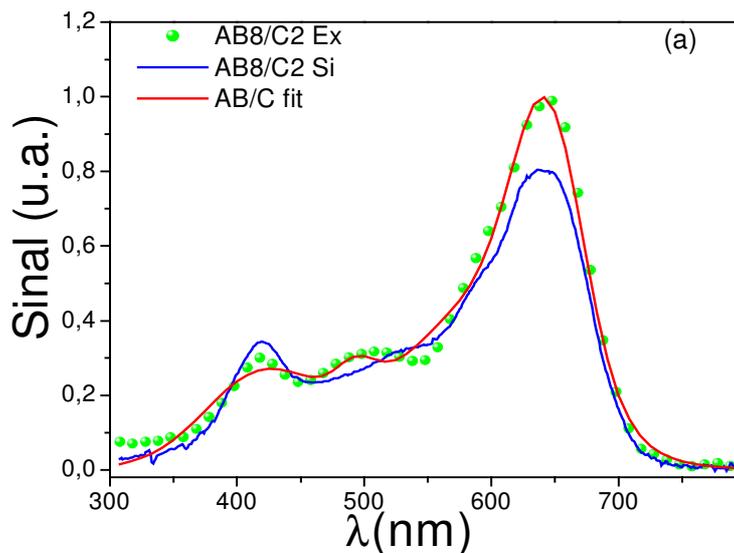


Figura (6-V-II): (a)- Espectros PA para misturas binárias com concentrações acima de 1,0 mg/L. AB8/C2.

Na figura(b) temos o espectro de uma mistura de C5/Tz5, 50% de amarelo crepúsculo e 50 % de tartrazina, e os valores obtidos não foram não foram satisfatórios, pois o ajuste nos forneceu 48 % de C e 52% de Tz.

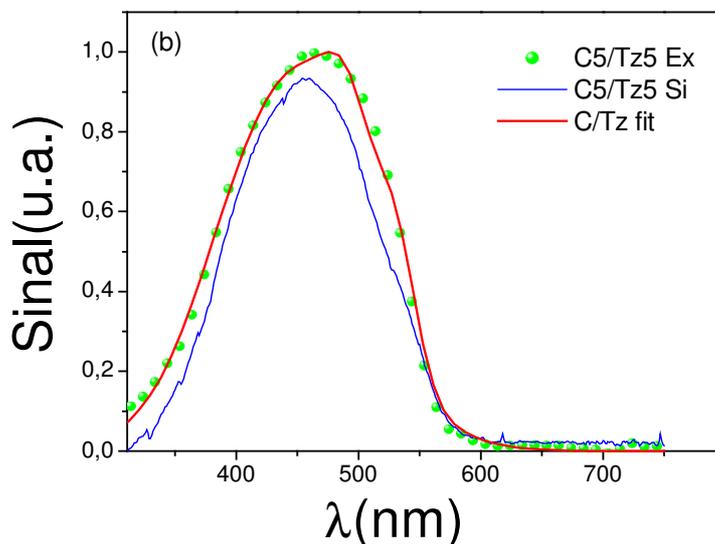


Figura (6-V-II):(b)- Espectros PA para misturas binárias com concentrações acima de 1,0 mg/L.C5Tz5 .

No caso (c) de uma amostra binária amarantho mais tartrazina na concentração 80% Am por 20% Tz, obtivemos 87,9% Am por 12,1% Tz.

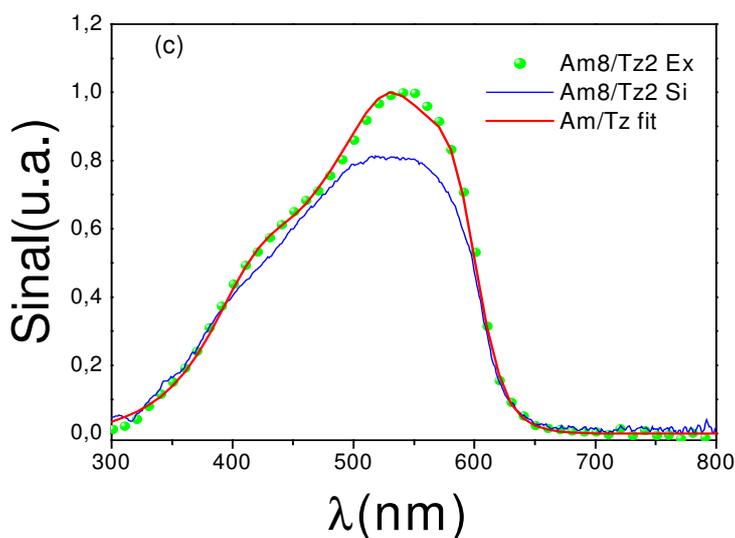


Figura 6-V-II:(c)- Espectros PA para misturas binárias com concentrações acima de 1,0 mg/L.

Simulamos valores reais para observação de qual seria o verdadeiro espectro. A figura 7-V.II mostra os valores simulados comparando com o experimental.

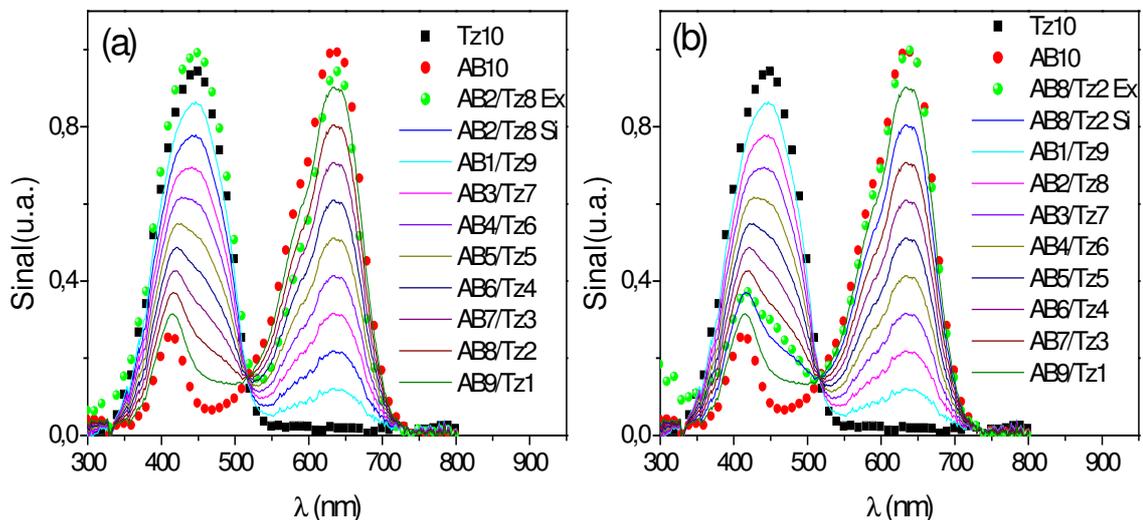


Figura (7-V.II): Simulação: altas concentrações - (a) AB2/Tz8; (b) AB8/Tz2.

Observamos pelos gráficos que realmente o ajuste não condiz com o resultado que deveria ser se o método resolvesse o espectro. No caso (a) os picos experimentais estão em total desacordo com os reais, não podendo atribuir confiabilidade na aplicação do método para estas concentrações. Observamos erros que chegam até 74% nos dados obtidos, podemos concluir então a não viabilidade da técnica para este limite de concentração.

Na tabela 4-V.II estão os valores obtidos de todas as amostras binárias com alta concentração estudadas, mostrando que os valores não são semelhantes aos que foram impregnados pelo processo químico.

Analisando os valores encontrados da tabela 4-V.II é importante observar os erros encontrados em cada conjunto de amostras. No caso da mistura AB/Am o erro no modelo está entre 5% e 74%, não dando nenhuma confiabilidade para o método nesta região de concentração. Da mesma forma as outras amostras também forneceram altos valores de erros. Na amostra com AB/C ficou na faixa de 11% a 67%. Na AB/Tz entre 0,6% a 60%. Para

AM/Tz o erro foi de 0,4 % a 50%. Por isso não utilizamos as amostras nesta faixa de concentração.

Tabela (4-V.II): **PUF impregnadas com corantes sintéticos**

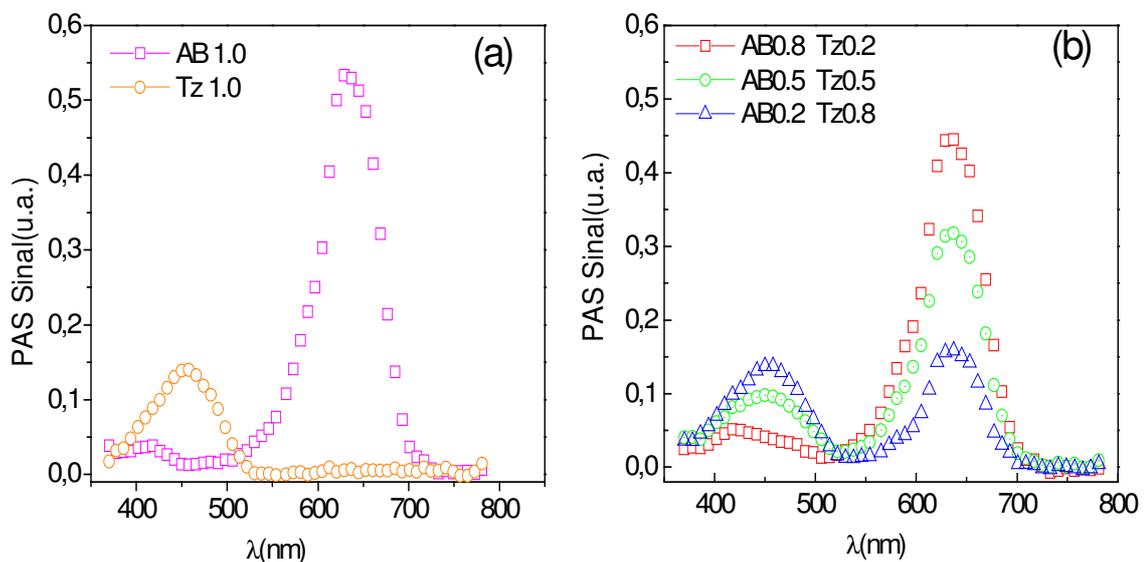
Amostra	% experimental	% ajustada
AB / Am		
AB/Am	20 / 80	34,8 / 65,2
AB /Am	50 / 50	69,0 / 31,0
AB /Am	80 / 20	84,1 / 15,9
AB / C		
AB/C	20 / 80	33,4 / 66,6
AB/C	50 / 50	64,8 / 35,2
AB/C	80 / 20	88,8 / 11,2
AB / Tz		
AB/Tz	20 / 80	31,9 / 68,1
AB/Tz	50 / 50	64,0 / 36,0
AB/Tz	80 / 20	79,5 / 20,5
Am / Tz		
Am /Tz	20 / 80	23,6 / 76,4
Am /Tz	50 / 50	43,7 / 56,3
Am /Tz	80 / 20	87,9 / 12,1
C / Tz		
C /Tz	20 / 80	30,0 / 70,0
C /Tz	50 / 50	48,0 / 52,0
C /Tz	80 / 20	79,7 / 20,3

O fato de a técnica não ser eficiente para concentrações acima de 1,0 mg/L do corante não invalida os resultados uma vez que a legislação brasileira, pela ABIA, estabelece o limite máximo permissível para o consumo humano de 0,01% (100 mg/L ou 100 mg/kg) de corantes alimentícios artificiais. No nosso caso trabalhamos com um valor igual a 10^{-4} % (1 mg/L ou 1 mg/kg).

Sendo assim, decidimos trabalhar com concentrações entre 0,0 e 1,0 mg/L que nesta região certamente existe linearidade nas concentrações, conforme mostrado na figura 5-V.II.

III. Análise dos Corantes em Alimentos

Lotes contendo dois corantes foram preparados e analisados por PAS. A seguir ilustraremos os ajustes dos espectros levantados da combinação AB/Tz de concentrações entre 0,0 e 1,0 mg/L. O espectro PAS para os corantes puros, AB1/Tz1, impregnados numa mesma porção de PUF é mostrado na figura 8-V.II(a).

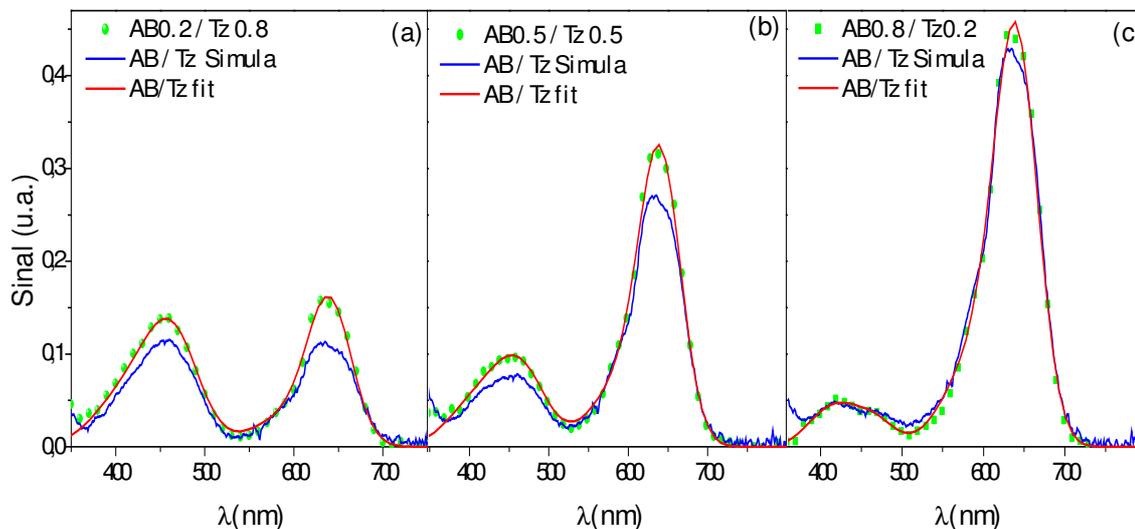


Figura(8-V.II): PAS espectro normalizado: a) corantes puros AB1,0 e Tz1,0, e b) PUF impregnada com 1,0 mg/L, combinando ambos AB_x e Tz.

O espectro Tz apresenta uma banda de absorção centrada em 455 nm, enquanto a amostra AB apresenta dois picos, um em 413 nm e outro em 630 nm. A figura (b) mostra, respectivamente, a combinação espectral de AB_{0,2} / Tz_{0,8}, AB_{0,5} / Tz_{0,5} e AB_{0,8} / Tz_{0,2}. Estes são os espectros característicos das misturas entre AB / Tz.

O espectro de AB apresenta quatro picos gaussianos e de Tz apresenta três, estes picos serão utilizados para o ajuste do espectro experimental da mistura. São ajustados com a adição da função $Y(\lambda)$ dada pela equação 1-V.II.

Na figura 9-V.II observamos os ajustes das amostras AB/Tz,



Figura(9-V.II): PAS ajuste do espectro normalizado para três amostras:
a) AB0,2 / Tz0,8; b) AB0,5 / Tz0,5 e c) AB0,8 / Tz0,2 mg/L.

Analisando a figura, em (a) temos o espectro de AB0,2 / Tz0,8, em (b) o espectro da amostra AB0,5 / Tz0,5 e em (c) o resultado de AB0,8 / Tz 0,2. Os resultados dos ajustes estão de bom acordo com o percentual original, comparado com a mistura original proposta tendo um desvio menor que 10%.

Para esta região de concentração podemos usar a técnica PAS e ajustar os dados de amostras com dois corantes impregnados com excelente precisão. Nós observamos um ótimo resultado, mostrando que a PAS está de acordo com a quantidade de corante observada também pelo método de extração química mostrados em resumo na tabela 5-V.II.

Tabela (5-V.II): Concentração de corantes: PAS e extração química

Corantes misturados (mg/L)	AB / Tz – preparado com	AB / Tz - Ajustado	AB / Tz produzido depois extraído quimicamente
AB / Tz	0,2 / 0,8	$(0,190 / 0,810) \pm 0,004$	$(0,1922 / 0,7591) \pm 0,0055$
AB / Tz	0,5 / 0,5	$(0,570 / 0,430) \pm 0,008$	$(0,4801 / 0,4684) \pm 0,0055$
AB / Tz	0,8 / 0,2	$(0,810 / 0,190) \pm 0,035$	AB = $(0,7846 \pm 0,0076)$ Tz = não detectado

A extração é feita por métodos químicos, no laboratório de química da UEM como segue no procedimento a seguir.

IV. Procedimento Químico de Extração dos Corantes

Uma alíquota de 10,0 mL de solução (amostra) foi diluída em volume igual de CH_3COOH (2,0 mol/L), e o pH foi ajustado para pH 3,0 com NaOH (1,0 mol/L). A mistura de 150 mg de espuma de poliuretana (EPU) e um volume de 10,0 mL da solução tamponada, foi agitada (agitador magnético) por um período de 20 minutos. Então a mistura foi filtrada e seca por 30 minutos, a uma temperatura de 60 °C. Após a secagem os corantes foram recuperados utilizando 20,0 mL do solvente orgânico *N,N*-dimetilformamida sob agitação (agitador magnético) por 20 minutos. Os corantes foram determinados como descritos abaixo. A solução do branco contendo todos os reagentes exceto o analito e as soluções padrões foram preparadas e tratadas seguindo o mesmo procedimento das amostras.

O solvente orgânico *N,N*-dimetilformamida apresentou resultados satisfatório tornando a recuperação dos corantes eficientes, sendo possível remover os corantes adsorvidos em um tempo de contato de 10 minutos, utilizando 20,0mL de solvente. Uma hipótese para o favorecimento da dessorção dos corantes é uma interação eletrostática entre o solvente orgânico e a carga positiva da molécula do corante. Fazendo a comparação dos resultados entre o método fotoacústico utilizado com a quantidade extraída pelo processo químico, podemos ver que o método PAS é confiável neste tipo de medida.

V. Alimentos Industrializados

Por estes resultados serem satisfatórios trabalhamos com algumas amostras de alimentos industrializados, neste momento ainda sendo as amostras preparadas da mesma forma, ou seja, retiradas em PUF.

Sabemos preliminarmente quais são os tipos de corantes existentes nos materiais a serem utilizados. O que nos falta é saber quanto de cada composto existe neles.

Para isso utilizamos o método PAS para quantificar estes aditivos. Na figura 10-V.II mostramos os resultados e ajustes dos espectros levantados. As

amostras preparadas são de gelatina de limão (Tz / AB), gelatina de pêssigo (Tz / C) e suco de frutas (Tz / C), produtos estes adquiridos no comércio.

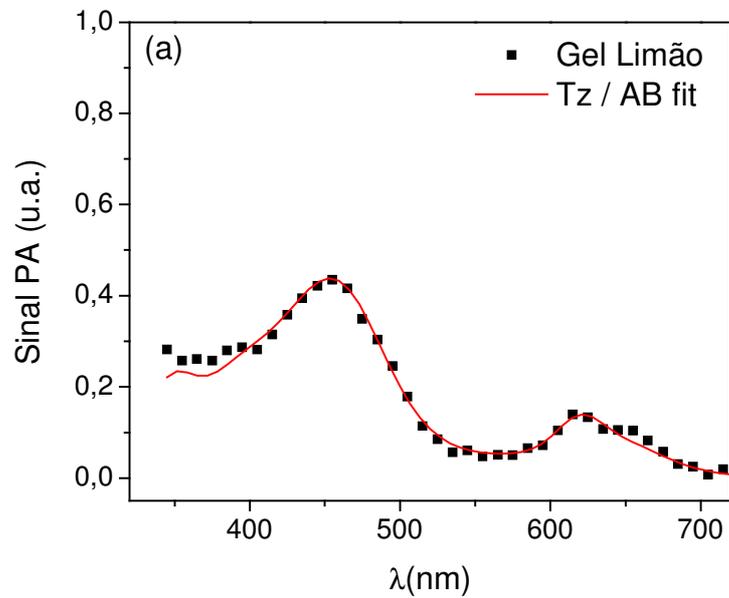


Figura (10-V.II):(a)- Espectro PAS - Gelatina de limão. $F= 20\text{Hz}$.

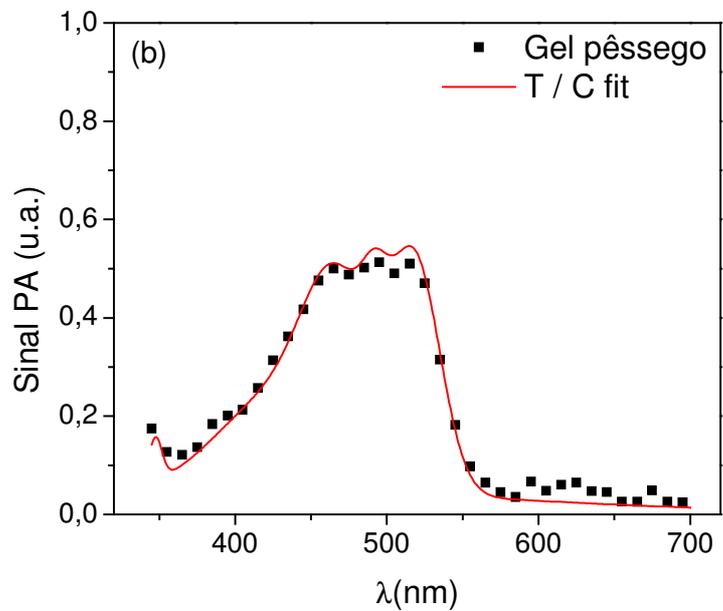


Figura (10-V.II): (b)-Espectros PAS - Gelatina de pêssigo. $F=20\text{Hz}$

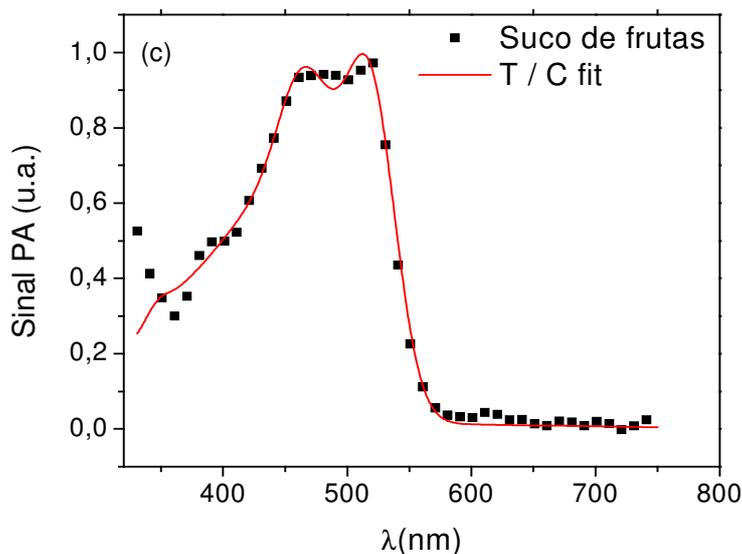


Figura (10-V.II):(c)- Espectros PAS – Suco de frutas. $F=20\text{Hz}$

Os produtos contêm os corantes indicados pela tabela 6-V.II, que mostra também os valores dos ajustes pelo método PÁS e por extração química. Os resultados mostraram estar em bom acordo, dando-nos maior garantia da certeza deste método.

Tabela (6-V.II): Porcentagem de Corantes: por PAS e extraídos quimicamente

Produtos alimentícios	Corantes	PAS	Extração
Gelatina de limão	Tz / AB	84,6 / 15,3	89,3 / 10,7
Gelatina de pêssego	Tz / C	38 / 62	37,65 / 62,34
Suco de frutas	Tz / C	44,66 / 55,33	44,41 / 55,59

Um outro método aplicado foi a utilização do maior sinal entre os picos encontrado utilizando o processo de separação de multicomponentes para traçar uma curva do sinal no maior pico para todas as concentrações. Cada corante tem seu maior pico em um comprimento de onda diferente, na gelatina de limão o do corante Tz tem o pico de maior intensidade em 460 nm e o de AB em 620 nm. Na gelatina de pêssego o pico de Tz está em 418 nm e o de C está em 518 nm e no suco de frutas o pico de Tz está em 418 nm e o de C em

518 nm. Utilizando os valores do coeficiente linear obtemos o percentual de cada corante existente no produto, tanto pelo método fotoacústico quanto por espectrofotometria. Os valores estão na tabela a seguir:

Tabela (7-V.II): **Percentuais de corantes por regressão linear**

Produto	Corantes	Fotoacústica	Espectrofotometria
Gelatina de Limão	Tz	2,14	2,02
	AB	0,24	0,27
Gelatina de pêssego	Tz	0,95	1,30
	C	1,47	1,51
Suco de Frutas	Tz	1,88	1,66
	C	2,95	2,96

Somando a contribuição dos dois corantes temos as concentrações finais em mg/g de cada um nas amostras, que se encontram tabelados a seguir:

Tabela (8-V.II): **Concentração de corantes em produtos industrializados**

Produto	Corantes	Fotoacústica (mg/g do produto)	Espectrofotometria (mg/g do produto)
Gelatina de limão	Tz	0,1014 ± 0,0011	0,0988 ± 0,0014
	AB	0,0106 ± 0,0027	0,0110 ± 0,0004
Gelatina de pêssego	Tz	0,0287 ± 0,0096	0,0300 ± 0,0002
	C	0,0348 ± 0,0010	0,0346 ± 0,0001
Suco de frutas	Tz	0,9463 ± 0,0659	0,8740 ± 0,0048
	C	1,6765 ± 0,0487	1,5673 ± 0,0056

O método fotoacústico pode ser considerado satisfatório para este tipo de estudo, apresentando vantagens sobre outros métodos já conhecidos, ele é de alta sensibilidade, é um método limpo e rápido. Com o PAS observamos quantidades pequenas de corantes que outros métodos não alcançam. Inclusive determinando concentrações simultâneas de corantes. Mas sempre em baixas concentrações.

Medidas recentes com HPLC (“High Performance Liquid Chromatography”) realizadas no departamento de química também confirmam os valores obtidos por PAS nas amostras de alguns tipos de alimentos industrializados, a comparação dos resultados de HPLC e PAS estão na tabela 9-V.II.

Tabela (9-V.II): **Concentração de corantes por PAS X HPLC**

Produto	Corantes	Fotoacústica (mg/g do produto)	HPLC (mg/g do produto)
Suco (gatorade) sabor frutas mistas	Tz	0,0045 ± 0,0007	0,00464 ± 0,00005
	AB	0,00056 ± 0,00002	X
Pó para gelatina sabor maçã verde	Tz	0,38 ± 0,023	0,39 ± 0,01
	AB	0,028 ± 0,004	0,028 ± 0,002
Pó para suco sabor frutas tropicais	Tz	0,53 ± 0,012	0,52 ± 0,02
	C	0,34 ± 0,01	0,38 ± 0,03
Pó para suco sabor pêssego	Tz	0,23 ± 0,01	0,26 ± 0,01
	C	0,18 ± 0,003	0,17 ± 0,02

Existe a necessidade de novos métodos espectroscópicos, que sejam não destrutivos, para obtenção de resultados comparativos aos métodos de química analítica. Pelo presente trabalho podemos concluir que a PAS pode auxiliar nesta análise e superando em alguns pontos alguns métodos destrutivos como os métodos cromatográficos e espectrofotométricos mencionados na literatura, como “Budget” e “Bar and Wurtzen-modified” (Machinski, M, 1997). Estas vantagens são referentes a: um menor custo para realização do processo, menor tempo de medida e o fato de que a amostra pode ser recuperada. A desvantagem da PAS é considerada nos casos em que os corantes possuem picos de absorção muito próximos, ou seja, a variação entre os λ centrais de cada material é menor que a largura w de toda banda, então é necessário que esta distância entre os λ seja da ordem de $\Delta\lambda \geq \Delta w$. Se isso não ocorre fica difícil ter precisão nas contribuições individuais através do método de análise de multicompetentes.

*Seção III***Hidroxiapatita - HAp**

Utilizamos a hidroxiapatita (HAp) natural calcinada em forma de pó e de pastilhas finas sinterizadas. Nesta seção III discutiremos como foi possível caracterizá-las encontrando algumas de suas propriedades térmicas, incluindo a difusividade térmica que desta calculamos a condutividade térmica. Realizamos medidas de calor específico e analisamos o espectro de absorção em função de diferentes tempos de moagem e tempos de calcinação.

Iniciamos a seção com a análise de resultados obtidos pela técnica PAS, objetivando determinar o tempo ótimo de moagem e calcinação.

Em um segundo momento será mostrado a análise pela técnica TWI do material em pó que foi sinterizado em forma de pastilhas finas, a técnica nos forneceu o valor de difusividade térmica da HAp.

E finalmente mostraremos valores do calor específico encontrados para o material sinterizado.

Todos os valores encontrados estão de acordo com os encontrados na literatura.

A preparação da HAp foi dividida em duas etapas, primeiramente nos foram fornecidas as amostras calcinadas em forma de pó, com estas realizamos medidas em PAS. Depois as amostras calcinadas foram também sinterizadas e compactadas na forma de pastilhas, com estas medimos as propriedades térmicas do material, difusividade térmica e calor específico.



I. Experimentos

Os resultados foram obtidos através da técnica PAS usando as amostras em forma de pó. Primeiramente mostraremos os espectros levantados por PAS, em que observamos as diferenças nos espectros de absorção óptico das amostras em pó por consequência da diferença entre os tempos de moagem e calcinação.

A tabelas 1-V.III mostra os detalhes das condições de preparação das amostras.

Tabela (1-V.III): **HAp calcinada e moída**

Temperatura de Calcinação = 900 °C		
Amostra	Tempo de Calcinação (h)	Tempo de Moinho (h)
HAp 1	4	2
HAp 2	4	4
HAp 3	6	2
HAp 4	6	4
HAp 5	8	2
HAp 6	8	4
HAp 7	10	2
HAp 8	10	4
HAp 9	12	2
HAp 10	12	4

II. Análise por – PAS – Absorção Espectral

Preliminarmente levantamos os espectros PAS de cada amostra, nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm e 1600 a 4000 nm, como mostram a figura 1-V.III (a) e (b), respectivamente.

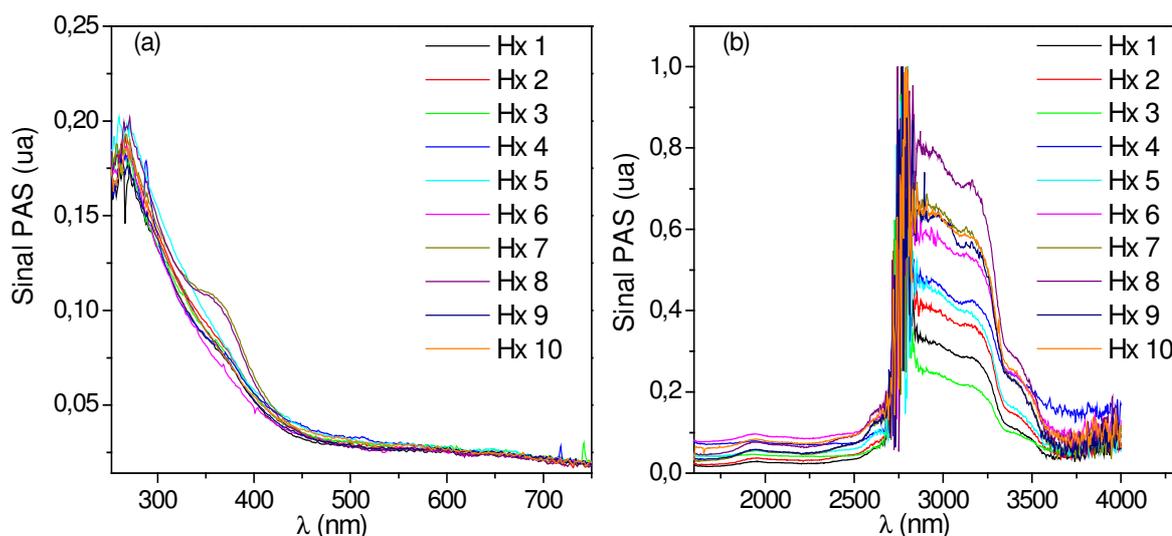


Figura (1-V.III): Espectros PAS das amostras de HAp da tabela 1-V.III;
(a) $\lambda = 200$ a 800 nm; (b) $\lambda = 1600$ a 4000 nm.

Nos espectros (a) e (b) observamos a formação mais acentuada de dois picos em (a) e três em (b) em diferentes comprimentos de ondas, para identificar estes picos em uma seqüência de amostras de interesse para o trabalho, separamos estas amostras em duas séries, a primeira é diferenciada pelo tempo de calcinação e a segunda pelo tempo de moagem.

A primeira serie é de amostras com o parâmetro tempo de moagem fixo em 2 h e 4 h, figura 2-V.III (a) e (b). Isto porque estamos interessados em observar as diferenças no sinal PAS de amostras com tempo de tratamento térmico diferentes.

Destes espectros escolhemos os comprimentos de onda cuja absorção seja máxima. Na figura (a) observamos picos mais acentuados nos comprimentos de onda 270 nm e 360 nm. No espectro (b) os picos ocorrem aproximadamente em 1950, 2614, 3160 e 3414 nm.

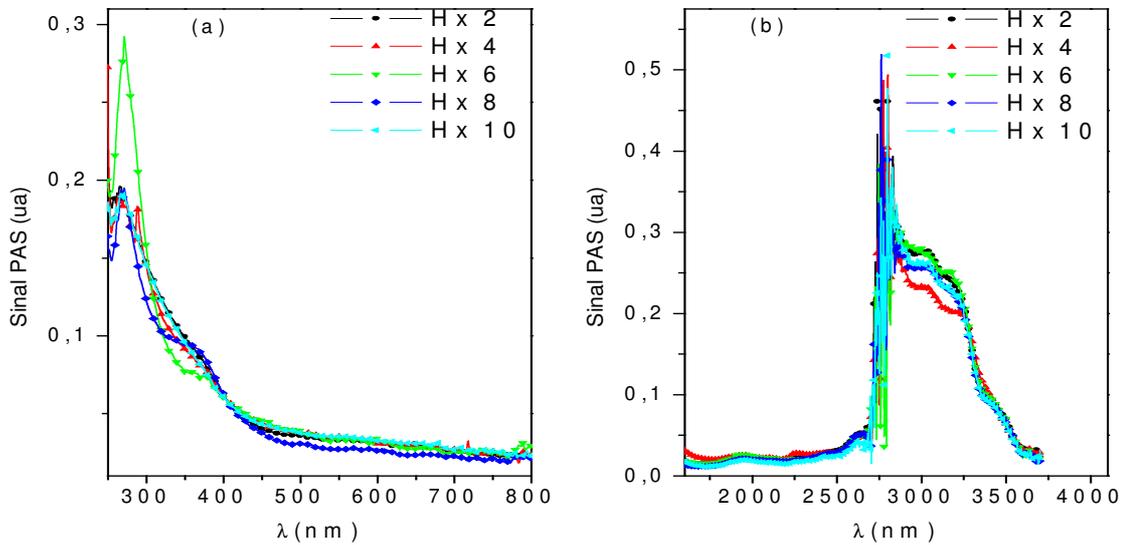


Figura (2-V.III): Espectros do sinal PAS X λ , das amostras de HAp com 4 h de moagem; (a) $\lambda = 200$ a 800 nm; (b) $\lambda = 1600$ a 4000 nm.

Analizamos os picos traçando gráficos de comprimentos de ondas em função da intensidade de sinal, isto é ilustrado na figura 3-V.III, λ varia de 200 a 4000 nm.

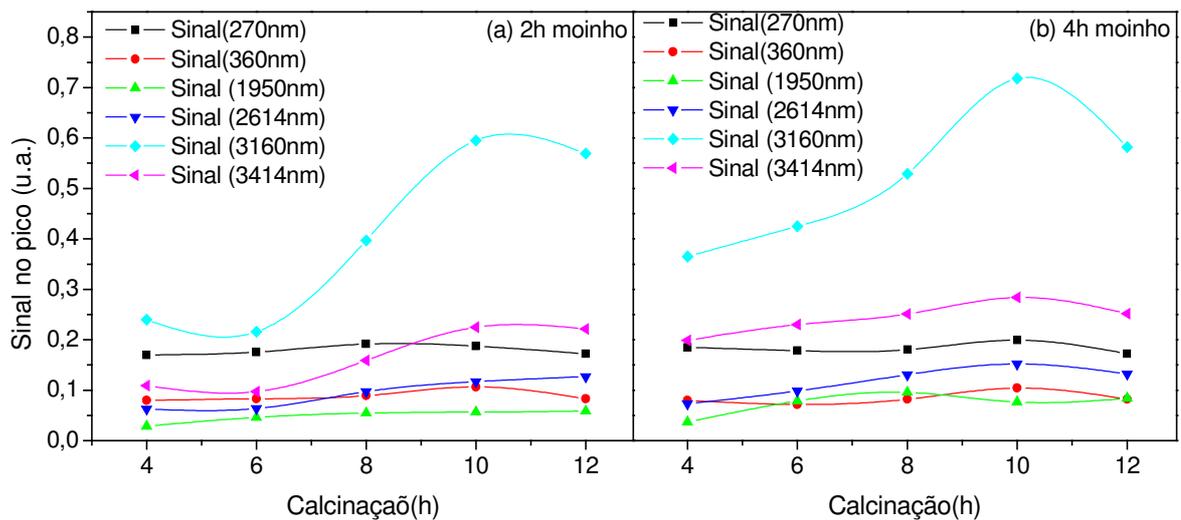


Figura (3-V.III): Gráficos da intensidade sinal versus tempo de calcinação (h); $\lambda = 200$ a 4000 nm. (a) amostra com 2 h de moagem e (b) 4h horas de moagem.

As curvas 3-V.III (a) e (b) mostram a variação da intensidade do sinal PA em função do tempo de calcinação do material. O mesmo comportamento foi

observado em ambas as figuras, ou seja, com o tempo de 2h ou 4h de moagem este material apresentou uma tendência de aumento do sinal em aproximadamente 8 h de calcinação.

Observa-se que a partir daí ocorre um rápido aumento na intensidade do sinal PA, tanto em 2h ou 4h de moagem, com maior intensidade no tempo de 4 h de moagem, atribuímos isso pelo fato de que o tamanho do cristalito diminui ao se aumentar o tempo de moagem aumentando assim o sinal PA. Até 8 h da calcinação o cristalito diminui, mas a partir daí pode-se aumentar o tempo de calcinação e de moagem que o cristalito permanece praticamente do mesmo tamanho. Por isso chega-se a conclusão de que o tempo em torno de 8h de calcinação é considerado o tempo suficiente para submeter o material ao tratamento térmico. Isso também foi mostrado na literatura (Lima, W. M, et. al, 2003) que foi analisada a relação tamanho do cristalito em função do tempo de calcinação e o resultado foi o mesmo. Não se observam vantagens de tratamentos térmicos maiores de 8 horas.

A segunda série é em função do tempo de moagem, e como o melhor tempo de calcinação já foi determinado como sendo de 8h, neste série manteve-se fixo este parâmetro. Também na literatura foram encontrados os resultados que indicam os percentuais de redução no tamanho do cristalito devido à variação no tempo de moagem (Weinand, 2004), procuramos então mudanças também no espectro de absorção deste pó. Uma amostra com 16h de moagem foi incorporada a esta série, que seu espectro PAS é mostrado na figura 4-V.III(a) e (b).

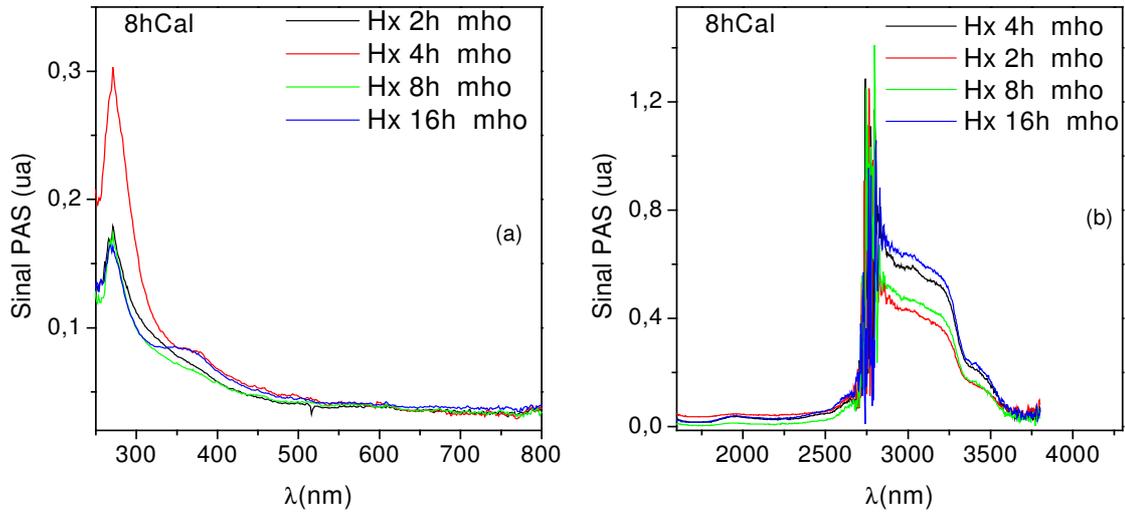


Figura (4-V.III): Espectros PAS X λ ; das amostras HA_p com 8 h de calcinação; (a) $\lambda = 200$ a 800 nm; (b) $\lambda = 1600$ a 4000 nm.

Da mesma forma traçamos os gráficos de intensidade de sinais nos picos, para amostras calcinadas por 8h, desta vez em função do tempo de moagem, como mostra a figura 5-V.III.

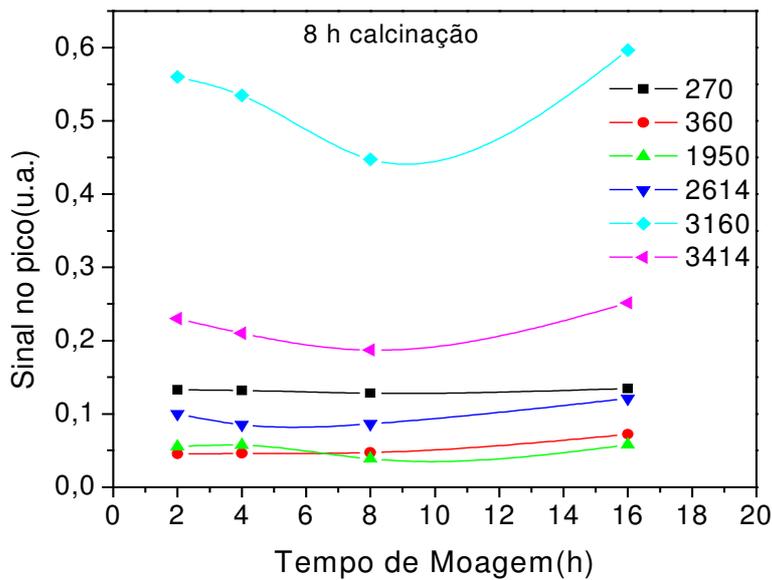


Figura (5-V.III): Gráfico da intensidade sinal versus tempo de moagem (h), amostras de HA_p com 8 h de calcinação. $\lambda = 200$ a 4000 nm.

O gráfico apresenta como o tempo que o material é moído modifica a intensidade do sinal PA. A figura indica que para maiores tempos de moagem o sinal tende a diminuir até aproximadamente 10 horas de moagem. Estudos realizados com esse contexto, como o trabalho de Weinand (*Weinand et al, 2004*), indicam que o tempo de moagem produz uma redução no tamanho do cristalito de 69,3% para até aproximadamente 16 horas de moagem. Após isto a tendência seria um pequeno aumento do cristalito, podemos dizer também, pelo gráfico 5-V.III, que é fácil observar isto, pois a tendência da intensidade do sinal que diminuía volta a aumentar. Outros trabalhos como (*Silva et al, 2002*) mostram que a tendência pode ser notada após 20 horas de moagem estes trabalhos atribuem o aumento ao favorecimento da formação de aglomerados no processo de moagem. Concluímos então que, para menores tempos de moagem, ou seja, maiores tamanhos do cristalito o sinal PA aparece como sendo mais intenso, enquanto que para menores cristalitos o sinal também tende a diminuir.



III. Análise – TWI – Difusividade Térmica

As amostras calcinadas foram também sinterizadas a uma temperatura de 1000 °C por 4 horas e submetida a uma pressão de 350 MPa (2,8 Ton) para compactação, com estas pastilhas medimos as propriedades térmicas da amostras, difusividade térmica e calor específico.

Tabela (2-V.III): HAp calcinadas e sinterizadas
Temperatura de Calcinação =900 °C por 8 horas
Sinterizada a 1000 °C por 4 horas sob 350 MPa

Amostra	Tempo de moinho (h)	Massa (mg)	Espessura $\times 10^3$ (μm)
HAp 0	0	20,6	1,19
HAp 5	2	22,1	0,97
HAp 6	4	19,0	1,11
HAp 15	8	25,6	1,27
HAp 16	16	21,4	1,05
HAp 24	24	21,9	1,13
HAp 32	32	23,0	1,14

As amostras foram coladas com uma camada bem fina ($\sim 10 \mu\text{m}$) de graxa de silicone sobre um substrato de aço inox. Para obtenção dos dados da fase, utilizamos a TWI, varrendo o feixe de laser sobre a superfície amostras em função da posição da mesma, iniciando pelo substrato e passando sobre a superfície de todas as sete pastilhas sucessivamente, como é ilustrado na figura a seguir.



As medidas foram realizadas em diferentes freqüências, variando de 3 até 25 Hz. Os resultados foram monitorados por um sensor de infravermelho ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) que usa uma janela coberta de Germânio e transmite numa região de 8 to 14 μm , mostrado no capítulo III. Os dados coletados são monitorados por um amplificador lock-in e armazenados.

Uma varredura típica da técnica TWI é mostrado na figura 6-V.III. Através deste podemos diferenciar a variação entre o valor da fase da amostra e da fase do substrato em cada uma das pastilhas. Foram realizadas medidas em diversas freqüências variando de 3 a 25 Hz.

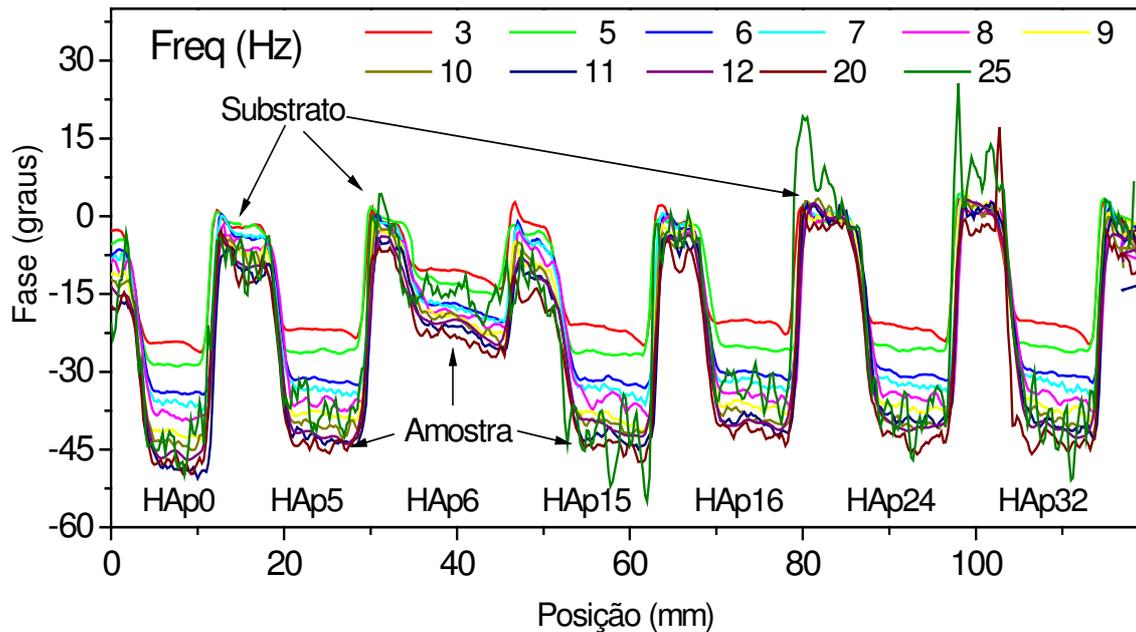


Figura (6-V-III): Gráfico TWI: HAp sinterizadas. Fase X posição. $F = 3; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 20; 25$ Hz.

A figura fornece a fase do sinal em função da posição da amostra, cada vale corresponde à superfície de uma amostra, cada pico ao seu correspondente substrato, por exemplo, a amostra HAp0 vai aproximadamente de 10 mm a 20 mm.

IV. Resultados Ajustados

a) Difusividade Térmica

A difusividade térmica α , é definida como a relação entre a condutividade térmica e o calor específico do produto multiplicado por sua massa específica; em termos físicos, dá uma medida de como a temperatura pode variar quando um material é submetido a uma situação de aquecimento ou resfriamento.

O ajuste foi realizado da mesma forma que mostramos na seção I para os filmes acrílicos. Para obtermos o valor de α para cada amostra, com tempo de moagem diferente, utilizamos os dados da fase e ajustamos a equação 16-II, são conhecidos os valores da frequência de modulação e as espessuras das pastilhas, traçamos então o gráfico 7-V.III (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g), que correspondem respectivamente as amostras HAp: 0, 5, 6, 15,16, 24 e 32. A linha sólida no gráfico é o ajuste para α e R. A figura 7-V.III(a) mostra o ajuste e os respectivos resultados obtidos em função dele. Esta figura se refere à amostra HAp0 este material foi triturado em cadinho de ágata manualmente.

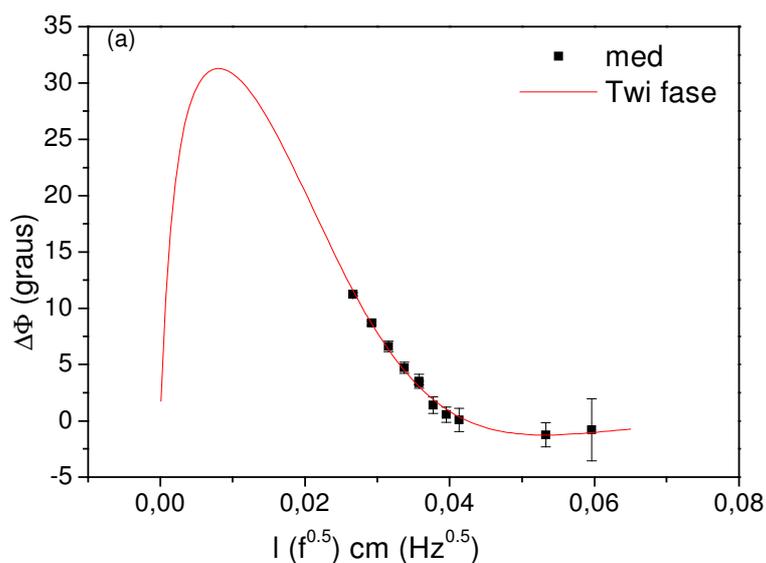


Figura (7-V.III):(a)- Ajuste de α e R - dados experimentais. HAp0 em aço inox. Freq.: 3 a 25 Hz.

Mostraremos nas figuras (b), (c), (d), (e), (f) e (g) os resultados de R e α para as pastilhas que foram para o moinho com as diferentes horas mostradas na tabela, estas amostras pertencem a uma mesma série com 8 horas de calcinação. Para todas as amostras o procedimento de ajuste utilizado foi o mesmo.

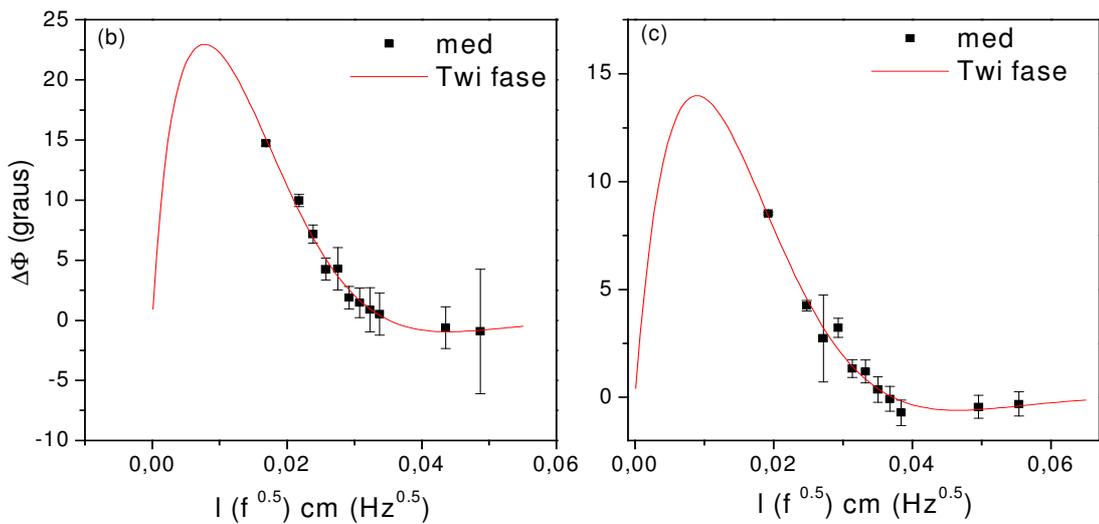


Figura (7-V.III): (b,c)- Ajuste de α e R . Filmes (b) HAp5 e (c) HAp6 em aço inox.

Freq: 3 a 25 Hz.

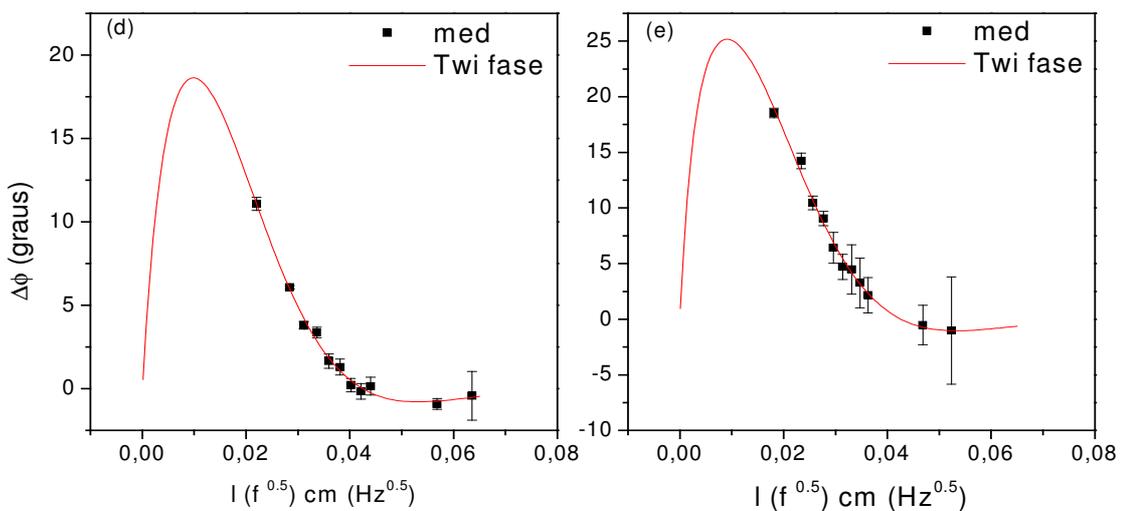


Figura (7-V.III): (d,e)- Ajuste de α e R . Filmes (c) HAp15 e (d) HAp16 em aço inox.

Freq.: 3 a 25 Hz.

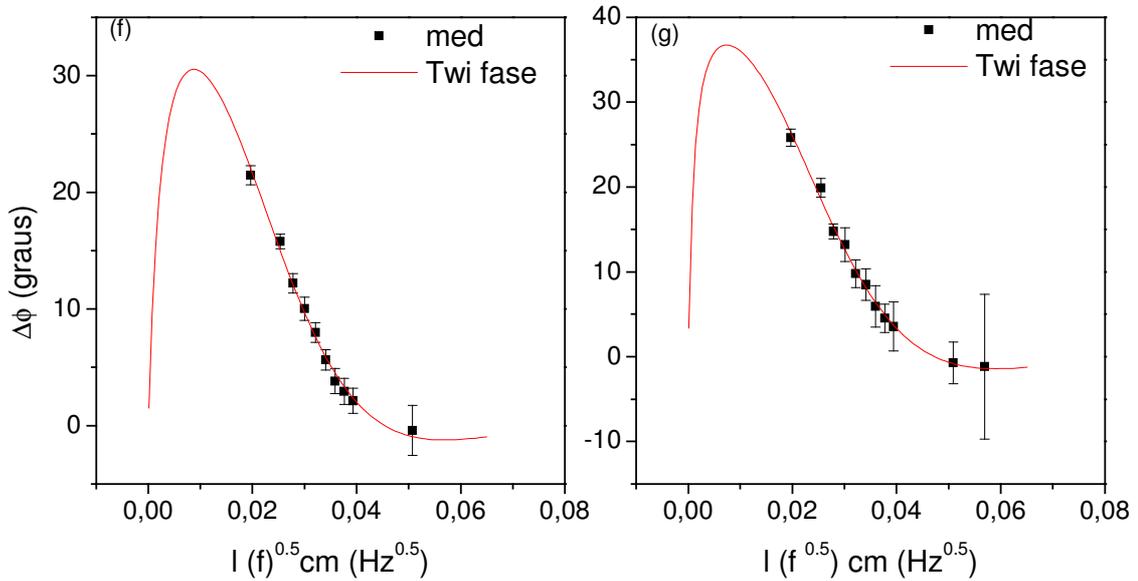


Figura (7-V.III): (f.g)- Ajuste de α e R. Filmes (f) HAp24 e (g) HAp32 em aço inox.
Freq: 3 a 25 Hz.

Para frequências acima de 20 Hz ($l\sqrt{f} = 0,04$) observa-se que nosso material se apresenta no regime termicamente grosso, com tendência de saturação no valor da diferença de fase em todas as amostras. Não havendo a necessidade da utilização de maiores frequências. Os valores das difusividades térmica das amostras obtidos destes ajustes estão na tabela 3-V.III.

b) Calor Específico

O calor específico c_p , cujo valor é significativamente afetado pela quantidade de água presente no material e pelo estado físico desta água, é entendido como a quantidade de calor necessária para alterar a temperatura de uma unidade de massa, sendo, portanto, fundamental para se determinar a quantidade de energia a ser adicionada ou removida nos processos de aquecimento e resfriamento. Quanto menor o calor específico da substância, mais facilmente ela pode sofrer variações em sua temperatura. Na literatura encontramos um valor de c_p para a HAp comercial de 0,77 J/gK (Tsui, 1998).

Como temos um material novo em mãos houve a medida de seu calor específico é uma medida auxiliar para sua caracterização térmica.

As medidas de calor específico c_p da HAp retirada do osso de peixe foram realizadas por Antonio Medina Neto e Alysso Steimacher no laboratório de fototérmica, em temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$) pelo Método de Relaxação Térmico (MTR) não adiabático (Azechi, L.S, et.al, 1995; Medina, A.N., et. al, 2002). Neste experimento a fonte fornecedora de potência foi um laser de diodo. As amostras analisadas foram as pastilhas sinterizadas de HAp descritas na tabela (2-V.III). Observamos um pequeno aumento ($\sim 10\%$) do calor específico com o aumento do tempo de moagem, como mostra a figura 8-V.III, como visto nesta seção (III-II) o tamanho do cristalito varia com a moagem. O valor médio de c_p obtido, de aproximadamente $0,69 \pm 0,02 \text{ J/gK}$, está de acordo com a literatura de $0,77 \text{ J/gK}$ (Tsui, 1998).

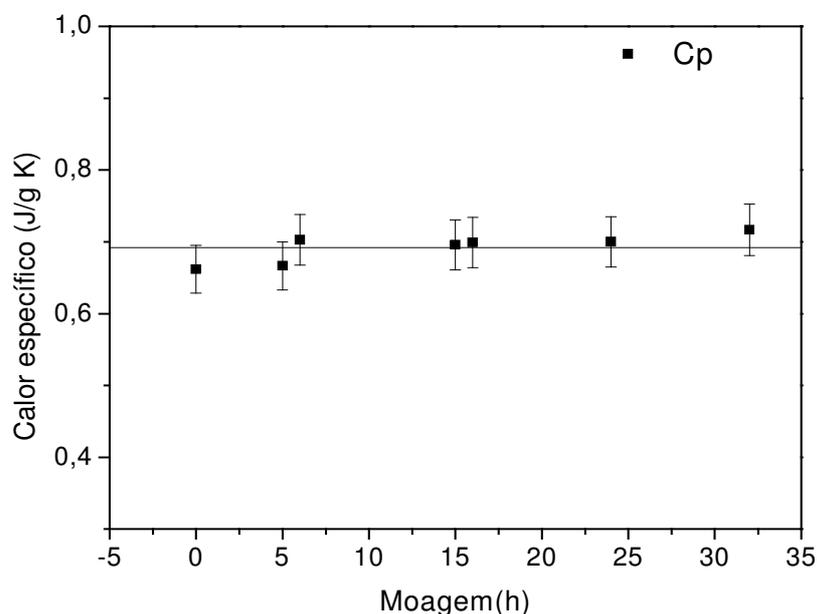


Figura (8-V-III): Gráfico c_p X tempo de moagem em temperatura ambiente: HAp sinterizadas.

c) Condutividade térmica

A condutividade térmica k depende principalmente da composição do material, incluindo a presença de espaços vazios e do grau de homogeneidade estrutural. Resumidamente podemos dizer que k é a medida da capacidade do material de conduzir calor. Por exemplo, uma baixa condutividade térmica é essencial para materiais usados como isolantes térmicos. Para o nosso material o valor de k foi calculado a partir da relação: $k = \alpha \rho c_p$. Todos os valores das propriedades térmicas encontram-se na tabela 3-V.III, e para o cálculo da condutividade térmica k foi utilizado o valor médio da densidade das pastilhas $\rho = 2,54 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$.

Tabela (3-V.III): **Propriedades térmicas de HAp em pastilhas**

Amostra / h moinho	Medidos por TWI		Calculado	Medido por MTR
	R	$\alpha \text{ (cm}^2\text{/s)}$ $\times 10^{-3}$	$k \text{ (W/cmK)}$ $\times 10^{-3}$	c_p (J/gK)
HAp / 0	$-0,79 \pm 0,048$	$2,30 \pm 0,10$	$3,85 \pm 0,42$	0,66
HAp / 2	$-0,60 \pm 0,033$	$1,57 \pm 0,09$	$2,67 \pm 0,32$	0,67
HAp / 4	$-0,38 \pm 0,032$	$1,76 \pm 0,14$	$3,13 \pm 0,43$	0,70
HAp / 8	$-0,49 \pm 0,022$	$2,30 \pm 0,09$	$4,09 \pm 0,40$	0,70
HAp / 16	$-0,66 \pm 0,025$	$2,32 \pm 0,12$	$4,13 \pm 0,45$	0,70
HAp / 24	$-0,78 \pm 0,027$	$2,62 \pm 0,15$	$4,66 \pm 0,54$	0,70
HAp / 32	$-0,89 \pm 0,029$	$2,85 \pm 0,13$	$5,21 \pm 0,53$	0,72

Nosso estudo teve como objetivo caracterizar o material em função do tempo de moagem e calcinação empregado na sua preparação. Procuramos observar possíveis modificações nos parâmetros de interesse analisando as amostras em função destes diferentes tempos. Com estes resultados podemos traçar os gráficos de difusividade e condutividade térmicas em função do tempo de moagem para podermos compará-los com a literatura (Weinand ,*et. al*, 2004) que trás o resultado de tamanho do cristalito também em função do tempo de moagem. A figura 9-V.III mostra estes gráficos.

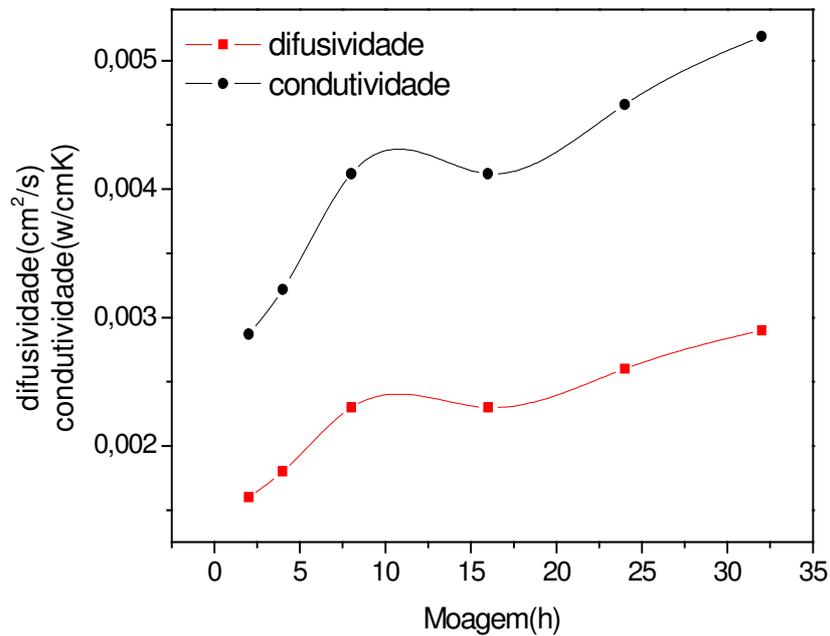


Figura (9-V-III): Gráfico de α e k em função do tempo de moagem; HAp obtido de PAS.

Observamos na figura que a tendência da difusividade e condutividade térmica é aumentar até 8h de moagem, saturando até próximo de 20h de moagem. Voltando a aumentar acima deste tempo. Este comportamento está associado à microestrutura do pó, evidenciado por resultados de raios-X que mostram o decréscimo no tamanho do cristalito até 16h, sendo que após este tempo dá-se início a uma aglomeração de grãos [Weinand, et. al, 2004] o que provoca um aumento no seu tamanho como comentado na seção (III.II).

Podemos dizer então que foi possível e com boa precisão encontrar os valores das propriedades térmicas do material. Estes parâmetros são importante na modelagem de processos de transporte térmico em materiais a base de HAp, como próteses ou materiais estruturais que visam a reposição cirúrgica de ossos (Geesink & Hoefnagels, 1995).

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi demonstrado que a utilização de dois métodos fototérmicos, a interferometria de ondas térmicas (TWI) e a espectroscopia fotoacústica (PAS), são capazes de determinar propriedades de materiais. No caso de propriedades térmicas de camadas de tintas acrílicas a TWI se mostrou eficiente; nos percentuais de corantes alimentícios sintéticos por PAS a análise foi satisfatória e para a análise espectral e de absorção óptica em função do tempo de moagem de hidroxiapatita natural, também por PAS, obtivemos ótimos resultados.

A **TWI** foi utilizada no trabalho para caracterização de amostras com diversas camadas. Foram estudados filmes de espessuras finas, e deles obtidos resultados satisfatórios de diversas propriedades térmicas comparados com a literatura. O material utilizado para análise foi tinta acrílica depositada sobre aço inox. A difusividade térmica (α), o coeficiente de reflexão térmico (R), a efusividade térmica (e) e a capacidade volumétrica térmica (ρc_p) foram obtidos. A condutividade térmica (K) foi calculada a partir destes parâmetros ajustados pela TWI. As análises de todo conjunto de tintas mostraram estar de bom acordo com a literatura quando comparados aos materiais poliméricos e a outros trabalhos que apresentam resultados semelhantes para a tinta preta. Somente a de cor platina mostrou ter difusividade térmica superior às outras, atribui-se esse fator a sua composição. Estes resultados podem ser usados agora para controle de espessuras de camadas de tintas, se pretende fazer a inspeção não destrutiva para cada tipo de tinta com a técnica TWI. Uma possibilidade que fica em aberto é a de usar tais parâmetros para avaliar espessura de camadas e o limite inferior para a técnica TWI.

A **PAS** se mostrou apta a estudar amostras com corantes impregnados em espuma poliuretano (PUF) e também em alguns tipos de alimentos industrializados. A sensibilidade do método para determinação de corantes mostrou-se importante quando utilizado para verificação da quantidade de dois



corantes existentes numa mesma amostra. Foi satisfatória e suficiente quando aplicado a para determinação simultânea de misturas de corantes com baixas concentrações. Este método é não destrutivo e apresenta uma boa sensibilidade. É rápido e limpo, não necessitando da destruir da amostra. Na determinação de corantes em altas concentrações, o PAS não obteve sucesso. Nesta aplicação fica em aberto a possibilidade de se analisar o grau de precisão em situações em que os corantes têm bandas de absorção muito próximos, o que pode validar mais a metodologia descrita.

No caso do estudo da HAp a PAS foi capaz de analisar o material por seus diferentes tempos de moagem e de calcinação. Os resultados, ainda que preliminares permitiram que via espectroscopia e via propriedades térmicas se fizesse uma correlação com a microestrutura final das amostras estudadas.

Perspectivas

- Estudar o limite da técnica TWI na análise de espessuras de camadas.
- Analisar outros produtos comerciais contendo corantes artificiais utilizando o método fotoacústico. Pretendemos utilizar outros alimentos e também produtos que utilizam polímeros em sua composição.
- Utilizar a técnica TWI e PAS para caracterizar propriedades térmicas de ligas de hidroxiapatita + titânio, e tentar correlacioná-las à sua biocompatibilidade e talvez às suas propriedade mecânicas.

**Referências Bibliográficas**

- ABIA – Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação – Compêndio da Legislação de Alimentos (1990): **Consolidação das Normas e Padrões de Alimentos**. 5 rev. São Paulo: ABIA V 1A.
- Abritta, T., Cella, N., Vargas, H. (1989). Chem.Phys.Lett., 161:62.
- Adams, M.J., Beadle, B.C.; King, A.A.; Kirkbright, G.F. (1976); Analyst, 101:553.
- Akazawa, T. e Kobayashi, M. (1996). J. of Mater. Sci. Lett. 15:1319-1320.
- Almond, D. P., Patel, P. M. (1996). **Photothermal Science. In: Photothermal Science and Techniques**. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1-6; 7-33; 63-99.
- Almond, D. P., Patel, P. M. (1985). **Thermal Wave testing of plasma-sprayed coatings and a comparison of the effects of coating microstructure on the propagation of thermal and ultrasonic – waves**. J. Mater. Sci. 3, Chapman & Hall, 955.
- Araújo, J.L., Queiroz, A.J.M., Figueiredo R.M.F. (2004). **Propriedades termofísicas da polpa do cupuaçu com diferentes teores de sólidos**. Ciência Agrotec. Lavras, v. 28, n. 1, p. 126-134.
- ASTM C714-72 (1972). **Standard test method for thermal diffusivity of carbon and graphite by a thermal pulse method**.
- Azechi, L S, da Costa R F, Medina A N e Gandra F.C.G. (1995). **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**. 10.
- Baesso, M.L., Bento, A.C., Souza, D.F., Sampaio, J.A. (06/Mar/2001). **BR Patent N. BR9903163-A**.
- Baldera-Lopez, J. A., Acosta-Avalos, D., Alvarado, J.J., Zelaya-Angel, Sánchez-Sinencio F., Falcony C., Cruz-Orea, A., Vargas H. (1995). *Meas.Sci. Technol.*, 6;1163.
- Bell, A. G., Am. (1880). Am. J. Sci. 20:305.
- Bennet, C. A. Jr., Patty, R. R. (1982). **Thermal Wave Interferometry: a potential application of the photoacoustic effect**. Appl. Opt. 21:49.



- Bento, A. C, (1987). ***Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica a Materiais Transparentes***. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP – Campinas-SP.
- Bento, A. C. Almond D. P. (1995). ***The accuracy of thermal wave interferometry for the evaluation of thermophysical properties of plasma-sprayed coatings***. Meas. Sci. Technol. 6:1022.
- Bowen, H. J. M. (1970). J. Chem. Sot. A, 1082.
- Callan, D.P., ROHRER, M.D. (1993). ***Use of bovine-derived hydroxyapatite in the treatment of edentulous defects: a human clinical and histologic case report***. J. Periodontol., v. 64:575-582.
- Capitán, F., Capitán-Vallvey, L.F., Fernández, M.D., Orbe, I., Avidad, R. (1996). ***Determination of colorant matters mixtures in foods by solid-phase spectrophotometry***. Anal. Chim. Acta, 331:141-148.
- Catálogo de Equipamentos da ORIEL**, 08/Mai/1997.
- Catálogo da Oriel-corporation: (1994). ***Light Sources; Monochromators & Spectrographs; Detectors & Detection Systems; Fiber Optics***. Vol II, Copyright- USA.
- Chen, G., Borca-Tasciuc, T. (1998). ***Applicability of photothermal radiometry for temperature measurement of semiconductors***. Int. J. Heat Mass Transfer. 41:15.
- Chirtoc, M., Bicanic, D., Dadarlat, D., Chirtoc (1992). ***New and versatile for thermophysical characterization of materials: the inverse photopyroelectric technique***. In: Springer Series in Optical Sciences: 69:85-87.
- Coulson, J. (1980). ***Synthetic Organic Colours for Food***. In: Developements in Food Colours–1- Walford, J.(Ed) Appl. Sc. Publ. Ltd, London.
- Dias, D.T (2000). ***Estudo da Reticulação do Polietileno Enxertado (PEBD+VTS) e do Copolímero de Etileno/Viniltrimetoxisilano (EVS) usando Métodos Fototérmicos***. Tese (Mestrado em Física) – Maringá-Pr, Universidade Estadual de Maringá - UEM.
- Drake, J.J.P. (1975). ***Food Colours – Harmeless Aesthetics or Epicurean Luxuries?***. Toxicology. 5:3-42,



- Eanes, E. D. (1980). *Prog. Crystal Growth Caract.* 3:3-15.
- El-Shahawi, M.S., Nassif, H.A. (2003). ***Kinetics and retention characteristics of some nitrophenols onto polyurethane foams.*** *Anal. Chim. Acta*: 487:249-259.
- Elliot, J. C., (1994). ***Structure and chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates.*** *Studies in inorganic chemistry* 18, Elsevier Science B.V.
- Fazenda, J.M.R (1995). ***Tintas e Vernizes – ciência e tecnologia.*** 2ª edição. Vol. 1. São Paulo: ABRAFATI.
- Fabbri, L. Cemuschi, F.. J. (1997). ***Finite laser beam size effects in thermal wave interferometry.*** *Appl. Phys* 82:11.
- Fulmer, M. T.; Martin, R. I.; Brown, P. W. (1992). ***Formation of Calcium deficient Hydroxyapatite at near-physiological temperature.*** *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* 3:299-305.
- Geesink, R.G.T., HOEFNAGELS, N.H.M. (1995). ***Six-year results of hydroxyapatite-coated total hip replacement.*** *J. Bone Joint Surg. Br.*, 77:534-547.
- Gesser, H.D.A., Chow F.C., Davis, J.F. (1971). *Uthe and J. Reinke.* *Anal. I.&* 4:883.
- Gnecco, C. Mariano, R. Fernandes, F. (2003). ***Tratamento de Superfície e Pintura. Manual de Construção em Aço – CBCA***(Centro Brasileiro de Construção em Aço). Apoio IBS(instituto Brasileiro de siderurgia) Rio de Janeiro.
- Gough, K. M. and Gesser, H.D. (1975). *ibid.* 115:383.
- Heikkila, J., AHO, A.J., YLI-URPO, A. et al. (1993). ***Bioactive glass versus hydroxylapatite in reconstruction of osteochondral defects in rabbit.*** *Acta Orthop. Scand.* 64:678-682.
- JIS R 1611: (1991). ***Testing methods of thermal diffusivity, specific heat capacity and thermal conductivity for high performance ceramics by laser flash method.*** Japanese Standards Association.
- Kanstad, S.O., Nordal, P.E. (1978) *Powder Technol.* 22.



- Kay, M. I. et al, (1964). ***Crystal Structure of Hydroxyapatite***. Nature. 204:1050-1055.
- Kenny, L.C., Atiken, R.J., Beaumon, G.T., Gorner, P. (2001). ***Aerosol***. J. Sci. 32:271.
- Korpiun, P.; Merté, B.; Fritsch, G.; Tilgner, R.; Lüscher, E. (1983). ***Photoacoustic method for measurement of the thermal diffusivity of drawn foils***. Colloid & Polymer Sci. 261; 4:312-318.
- Lachaine, A.; Poulet, P. (1984). ***Photoacoustic measurement of thermal properties of a thin polyester film***. Appl. Phys Lett. 45; 9:953-954.
- Lewis, M. J. (1993) ***Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado***. Zaragoza. Acribia, 494.
- Lima, G.A.R.; Baesso, M.L.; Arguello, Z.; Silva, E.C.; Vargas, H. e Miranda, L.C.M. (1987). ***Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy Application to Metallic-ion-doped glasses***. Phys. Rev. B. 36;18:9812.
- Lima, J.A.P., Marin, E., Correa, O., Silva, M.G., Cardoso, S.L., Gatts, C., Rezende, C.E., Vargas, H., Miranda, L.C.M. (2000). ***Measurement of the thermal properties of liquids using a thermal wave interferometer***. Meas. Sci. Technol., 11:1522-1526.
- Lima, J.A.P. (1999). ***Desenvolvimento e performance de detectores para o estudo das propriedades térmicas e ópticas de líquidos***. Tese (mestrado em ciências e engenharia de materiais). UENF, RJ.
- Lima, W.M., Weinand, W.R., Santos, O.A.A., Paesano Jr, A., Ortega, F.H.M. (2003). ***Effect of the calcinations time of fish bones in the synthesis of hydroxyapatite***. Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology–PTECH, Guarujá, Brasil. Anais PTECH. 1238 – 1243.
- Liu, Dean-Mo, (1997). ***Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity***. Journal of materials science: materials in medicine. 8:227-232.
- Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T.J. e Ryan J.A. (1993). Environ. Sci. Technol. 27:1803-1810.



- Machinski M. Jr. (1998). ***Estimates of maximum limits of food colours use in Brazil through the Danish Method and the Bar and Wurtzen-modified method.*** Foods Additives and Contaminants. 15; 4:481-486.
- Mandelis, A., Munidasa, M., Nicolaidis, L. (1999). ***Laser infrared photothermal radiometric depth profilometry of steels and its potential in rail track evaluation.*** NDT & E International. 32:437.
- Mandelis, A., Wang C. (2000). ***A Novel PVDF Thin-Film Photopyroelectric Thermal-Wave Interferometry.*** Ferroelectrics. 236:235-246.
- McDonald, F. A., Wetsel G.C. (1978). J. Appl. Phys., 49:2313.
- Medina, A.N., Caldeira, A.M.F., Bento, A.C., Baesso M.L., Sampaio, J.A., Catunda, T., Gandra, F.G. (2002). ***Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses.*** J. Non-Crystalline Solids, 304:299-305.
- Mercadier, M. E. e Hebd, C. R. (1881). Serv. Acad. Sci., 92:409.
- Miranda, L., Cella, N. (1983). ***Evaporation and contraction of a droplet that wets a surface monitored by photoacoustic detection.*** Phys. Rev.B. 47:3896-3903.
- Morikawa, J., Tan, J., Hashimoto, T. (1995). ***Study of change in thermal diffusivity of amorphous polymers during glass transition.*** Polymer. 36:4439-4443.
- Moksin, M. M., Almond D.P. (1995). ***Non-destructive examination of paint coatings using the thermal wave interferometry technique.*** J. Mater. Sci., 30:2251.
- Musty, P. R. and Nickless G. (1974). J. Chromatog 100:83.
- Nakamura, O. (1991). ***Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica ao Estudo de materiais Catalíticos.*** Tese (Doutorado) UNICAMP, Campinas, SP.
- Nevado, B.J.J., Cabanillas, G.C. (1992). ***Spectrophotometric resolution of ternary mixtures of salicylaldehyde, 3-hydroxybenzaldehyde by the derivative ratio spectrum-zero crossing method.*** Talanta, 39:547-553.
- Nevado, B.J.J., Flores, R.J., Llerena, V.M.J. (1993). ***Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow by derivative***



- spectrophotometry and ratio spectra derivative*. Talanta, 37:1391-1396.
- Nishikawa, H.(1992). **Shigen Kankyo Taisaku**, 28: 50:431-436.
- Nogueira, E.S., Pereira J.R.D., Baesso M.L. and Bento A.C. (2003). **Study of Layered and Defective Amorphous Solids By Means of Thermal Wave Method**. J. Non-Cryst. Solids 318:314-321.
- Nogueira, E.S., (2002). **Montagem da Inteferometria de Ondas Térmicas e sua Aplicação ao Estudo de Filmes Espessos e Detecção de Defeitos em Sólidos Amorphos**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá – UEM-Maringá -Pr.
- Özisik, M.N. (1977). **Basic heat transfer**. Tokyo: McGraw-Hill, 572.
- Owen, T. (1996). **Fundamentals of UV-visible spectroscopy - A primer**. Hewlett Packard, 29-30.
- Parker. J.G. (1973). **Optical Absorption in Glass: Investigation using an acoustic technique**. Appl. Opt., 12:2974.
- Parris, G.E. e Armor, J.N. (1991). **Catalytic Cracking of Organic Amides : I. Production of N-Vinylformamide**. Appl. Catal.78;1:45-64.
- Patel, M.P. (1988). **An Evaluation of the Technique of Photothermal Radiometry for the no-destructive testing and characterization of plasma-sprayed coatings**. Tese (doutorado) University of Bath..
- Pereira, A.C.; Neto, G.O.; Vargas, H.; Cella, N.; Miranda, L.C. M. (1994). **On the use of the open photoacoustic cell technique for studying photosynthetic O₂ evolution of undetached leaves: comparison with Clark-type O₂ electrode**. Rev. Sci. Instrum. 65:1512-1516.
- Perondi, L.F. Miranda L.C.M. (1987). **Minimal-volume photoacoustic cell photoacoustic radiation detector**. J. Appl. Phys. 62:2955.
- Prado, M.A. (1998). **Metodologia para Determinação de Corantes Artificiais em Alimentos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**. Tese (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Campinas-SP, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp – FEA.
- Pessoa, O., César, C.L., Patel, N.A., Vargas, H., Ghizoni, C.C., Miranda, L.C.M. (1986). **2-Beam Photoacoustic Phase Measurement Of The**



- Thermal-Diffusivity Of Solids.*** J. Appl. Phys., 59:1316-1318.
WOODBURY, NY.
- Pyosa, (1997). ***Coiores Para Alimentos*** – Certigrama^{MR} catálogo de especificações de corantes artificiais.
- Rao, M.A.; RIZVI, S.S.H. (1994). ***Engineering properties of foods.*** 2. ed. New York: Marcel Dekker, 531.
- Rayleigh, L. (1881). Nature, London, 23:274.
- Rodriguez, M.E., Mandelis, A., G. Pan, Garcia, J.A., Riopel, Y. (2000). ***Microelectronic circuit characterization via photothermal radiometry of scribeline recombination lifetine.*** Solid-State Electronics. 44:703.
- Rosencwaig, A., Gersho A. (1975). ***Photoacoustic Spectroscopy, a new tool for investigation of solids.*** 47:592.
- Rosencwaig, A.; Gersho, A.J. (1976). ***Theory of Photoacoustic Effect with Solids.*** J. App. Phys. 47:64-69.
- Rosencwaig A. (1980). ***Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy.*** J Wiley & Sons, New York.
- Rousset, G., Lepoutre, F., Bertrand, L. (1983), J. Appl. Phys., 54:2383.
- Santos, R. Miranda, L.C.M. (1981). J. Appl. Phys. 52.
- Sato, G.S.; Chabaribery, Y, D.; Maia, M.L.; Carvalho, F.C.; Neto, A.N. (1992). ***Agricultura em São Paulo: Tendências de Mercado para Corantes na Indústria de Alimentos.*** Marques, S.A. SP, 39(supl. 1):1-50.
- Sayar, S., Ozdemir, Y. (1997). ***First-derivative spectrophotometric determination of ponceau 4R, sunset yellow and tartrazina in confectionery products.*** Food Chemistry, 61:367-372
- Schumack, L., and CHOW, A. (1981). ***Extraction of aromatic organic compounds by polyurethane foam.*** Talanta 34-11:951-962.
- Tsui, Y.C., Doyle, C., Clyne, T.W. (1998). ***Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 1: Mechanical properties and residual stress levels.*** Biomaterials 19:2015-2029.
- Veingerov, M. L. (1938). ***Dokl. Akad. Nauk SSSR,*** 19:687.



- Ziegler, G.; Hasselman, D.P.H. (1981) ***Effect of phase composition and microstructure on the thermal of silicon nitide.*** Journal of Materials Science 16:495-503.
- Wang, C., Mandelis, A., Garcia, J.A. (1999). ***Pd/PVDF thin film hydrogen sensor system based on photopyroelectric purely-thermal-wave interference.*** Sensor and Actuators B 60:228-237.
- Weinand, W.R., Ortega, F.H.M., Gonçalves, F.F.R., Lima, W.M. (2004). ***Efeito do tempo de moagem na evolução microestrutural do hidroxiapatita obtido via calcinação de osso de peixe.*** Sulmat2004 (Congresso de ciência de Materiais do Mercosul). 14 a 17/09, Joinville/SC–Brasil.
- Whetsel, K.B. (1968) ***Near-Infrared Spectrophotometry.*** Applied Spectroscopy. Reviews 2:1.
- Werbowsky, R., Chow A. (1996). ***Extraction of azo dyes by polyurethane foam.*** Talanta 43:263-274.
- Yongnian, N., Xiaofeng, G. (1997). ***Simultaneous spectrophotometric determination of mixtures of food colorants.*** Anal. Chim. Acta, 354:163-171.
-
- BS7134: (1990). ***Method for the determination of thermal diffusivity by the laser flash (or heat pulse) method*** (British Standards Institution). Section 4.2.
- X-ICPPP – Book of abstracts (1998). ***International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena.*** Ed. Folco Scudieri, 23-27. Rome, Italy.
- 11th ICPPP – Book of abstracts (2000). ***International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena.*** Ed. T. Sawada, 25-29, Kyoto, Japan.

Sites Visitados

Black Body Radiation: www.phys.virginia.edu/CLASSES/252/blackbody_radiation.

Herschel, W. - <http://www.hao.ucar.edu/public/education/sp/images/herschel>.

Radiation Detectors – www-physics.lbl.gov/~spieler/Heidelberg_Notes.