



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**  
**NÍVEL MESTRADO**

---

**ODÓN ARÉSTEGUI SIERRA**

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DE POLÍMEROS EM FUNÇÃO  
DA TEMPERATURA VIA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA E  
ESPELHO TÉRMICO**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath**

**Co-orientador:**

**Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**

**ODÓN ARÉSTEGUI SIERRA**

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DE POLÍMEROS EM FUNÇÃO  
DA TEMPERATURA VIA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA E  
ESPELHO TÉRMICO**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath**

**Co-orientador:**

**Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

*Dedico este trabalho aos  
meus pais e irmãos, força  
e incentivo em todo o meu  
progresso.*

## AGRADECIMENTOS

Especialmente ao meu orientador, Professor Nelson Guilherme Castelli Astrath, pela amizade, paciência, contínuo estímulo e dedicação na edição e discussões dos resultados, fatores fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Professor Mauro Luciano Baesso pela amizade, contínuo incentivo e sugestões nos resultados, fatores fundamentais para o progresso deste trabalho.

Ao professor Antonio Carlos Bento, pela amizade, ajuda na procura de materiais poliméricos, sugestões e auxílios no desenvolver do mestrado.

Ao Professor Antonio Medina Neto, pela amizade, auxílios nas medidas no laboratório, e por ter sempre tempo para me dar inúmeras sugestões de grande importância.

Ao professor Luis Malacarne pela ajuda e sugestões nos ajustes de Lente e Espelho Térmico.

Ao professores Jurandir Hillmann pela contribuição no ensino de diversas técnicas nas primeiras medidas em laboratório.

Ao professor Adley Forti Rubira, e colaboradores Marcola e Marcos Kunita, do grupo de pesquisa de materiais Poliméricos e Compósitos do departamento de Química da UEM, pelo apoio no fornecimento e preparação de algumas amostras utilizadas nos testes iniciais.

Ao professor Pablo Guillermo Gonzáles Ormeño, por me incentivar em continuar os estudos de pós-graduação, por todo o apoio desinteressado e por sua amizade.

A Patrícia Poma Nuñez, principalmente pela importância que faz na minha vida. E as inúmeras ajudas nas diferentes medidas de laboratório e elaboração da dissertação, só você sabe o grande que foi a sua presença neste trabalho.

Ao Marcel Philippi Dorta, pela suas contribuições nas diferentes medidas realizadas no laboratório e edição da dissertação, mas principalmente pela amizade.

Aos companheiros de pós-graduação que participaram direta ou indiretamente em alguns resultados apresentados neste trabalho: Junior, Marcos Paulo, Giselly, Taiana, Marcelo, Rogério e Marcio.

Aos técnicos Marcio e Jurandir pela ajuda na elaboração de peças de laboratório.

Aos funcionários do DFI, especialmente a Akiko, pelo apoio e dedicação.

Ao CAPES pelo apoio financeiro.

## **Resumo**

Neste trabalho, as técnicas de lente térmica e espelho térmico resolvidas no tempo foram combinadas com a interferometria óptica, calorimetria de relaxação térmica, DSC e dilatometria para determinar propriedades físicas de polímeros em função da temperatura até a região de transição vítrea. Difusividade térmica, condutividade térmica, coeficiente linear de expansão térmica, e coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica foram determinados. Os resultados mostraram a habilidade de ambas as técnicas de espelho térmico e lente térmica e do método interferométrico como técnicas remotas para realizar medidas próximas às transições de fase. Diferentemente das técnicas calorimétricas, as técnicas fototérmicas fornecem valores absolutos para as quantidades físicas medidas, além de serem vantajosas quando taxas de aquecimento baixas são necessárias. Informações adicionais sobre os parâmetros físicos das amostras foram obtidas usando a combinação das técnicas de lente térmica e espelho térmico.

## **Abstract**

In this work the time resolved thermal lens and thermal mirror methods are combined with interferometric technique, the thermal relaxation calorimetry, DSC and dilatometry techniques to determine the thermo physical properties of polymers as a function of temperature up to the glass transition region. Thermal diffusivity, thermal conductivity, linear thermal expansion coefficient and thermal coefficient of electronic polarizability were determined. The results showed the ability of both the thermal lens and thermal mirror techniques and the interferometric method as remote techniques to perform the measurements very close to the phase transition region which unlike conventional calorimetric methods these techniques provide absolute values for the measured physical quantities and is advantageous when low temperature scanning rate is required. Additional information on the physical parameters of the samples was obtained by using the combination of the thermal lens and thermal mirror techniques.

## Lista de abreviaturas e siglas

$\theta_{LT}$	Amplitude do sinal de Lente térmica (rad)
$\theta_{ET}$	Amplitude do sinal de Espelho térmico ( $m^{-1}$ )
$\kappa$	Condutividade térmica (W/mK)
$D$	Difusividade térmica ( $cm^2/s$ )
$D_{LT}$	Difusividade térmica obtida pela técnica de Lente Térmica ( $cm^2/s$ )
$D_{ET}$	Difusividade térmica obtida pela técnica de Espelho Térmico ( $cm^2/s$ )
$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{IO}$	Coefficiente Térmico da variação do caminho óptico ( $K^{-1}$ ) obtido pela técnica de Interferometria
$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT}$	Coefficiente térmico da variação do caminho óptico ( $K^{-1}$ ) obtido pela técnica de Lente Térmica ( $K^{-1}$ )
$A_e$	Coefficiente de absorção óptica ( $cm^{-1}$ )
$t_c$	Tempo característico de formação da lente térmica (s)
$n$	Índice de refração
$\left(\frac{dn}{dT}\right)$	Coefficiente térmico do índice de refração ( $K^{-1}$ )
$\alpha$	Coefficiente de expansão térmica linear ( $K^{-1}$ )
$\Phi$	Coefficiente térmico de polarizabilidade eletrônica
$\varphi$	Fração de energia absorvida convertida em calor
$\lambda_p$	Comprimento de onda do feixe laser de prova
$c_p$	Calor específico (J/gK)
$\rho$	Densidade volumétrica ( $g/cm^3$ )
$\omega_{0e}$	Raio do feixe de excitação na posição da sua cintura (cm)
$\omega_{0p}$	Raio do feixe de prova na posição da sua cintura (cm)
$\omega_{1e}$	Raio do feixe de excitação na posição da amostra (cm)
$\omega_{1p}$	Raio do feixe de prova na posição da amostra (cm)
$\nu$	Razão de Poisson

$P_e$	Potência efetiva do laser de excitação
$P_n$	Potência nominal do laser de excitação
$P_{in}$	Potência incidente do laser de excitação
$P_{out}$	Potência refratada do laser de excitação
$m$	Quadrado da razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra
$z_1$	Distancia da amostra até a cintura do feixe de prova
$z_c$	Distancia Confocal dos feixes de excitação ou prova
$V$	Razão entre a distância da amostra até a cintura do feixe de prova e sua distância confocal



## SUMARIO

Resumo

Abstract

Lista de abreviaturas e siglas

<b>Capítulo 1 - Introdução.....</b>	<b>12</b>
<b>Capítulo 2 - Fundamentos dos Polímeros.....</b>	<b>14</b>
2.1 Polímeros.....	14
2.2 Polimerização.....	14
2.3 Classificações dos Polímeros.....	15
2.4 Cristalinidade.....	16
2.5 Aditivos.....	17
2.6 Amostras poliméricas empregadas.....	17
2.6.1 Policarbonato - (PC).....	17
2.6.2 Poli metilmetacrilato - (PMMA).....	19
<b>Capítulo 3 - Fundamentos Teóricos de Lente Térmica e Espelho Térmico.....</b>	<b>21</b>
3.1 Espectroscopia de lente térmica.....	21
3.1.1 Formação da lente térmica.....	22
3.1.2 Modelo Aberrante para a lente térmica no modo descasado.....	24
3.1.2.1 Determinação da variação da temperatura da amostra.....	25
3.1.2.2 Determinação do caminho óptico com a temperatura $(ds/dT)_{LT}$ .....	26
3.1.2.3 Determinação da propagação do feixe de prova.....	28
3.2 Espectroscopia de Espelho térmico.....	29
3.2.1 Modelo teórico para espelho térmico.....	31
3.2.1.2 Perfil de deformação ou deslocamento.....	32
3.2.1.3 Diferença de fase e propagação do feixe de prova.....	34

<b>Capítulo 4 - Fundamento Teórico das Medidas Complementares .....</b>	<b>36</b>
4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	36
4.2 Calor Específico ( $c_p$ ).....	37
4.2.1 Calorímetro de relaxação térmica .....	38
4.3 Interferometria Óptica ( $ds/dT$ ) <sub>10</sub> .....	41
4.3.1 Interferometria dos feixes numa placa paralela .....	42
4.3.2 Coeficiente térmico de índice de refração ( $dn/dT$ ) .....	44
4.4 Coeficiente de dilatação térmica linear ( $\alpha$ ).....	46
4.5 Coeficiente de Absorção Óptica .....	47
4.6 Índice de refração ( $n$ ).....	49
4.6.1 Interferômetro de Michelson:.....	49
4.7 Densidade de massa volumétrica ( $\rho$ ) .....	52
<b>Capítulo 5 - Experimental.....</b>	<b>53</b>
5.1 Espectroscopias de Lente Térmica e Espelho Térmico .....	53
5.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	57
5.3 Calor Específico ( $c_p$ ).....	57
5.4 Interferometria Óptica ( $ds/dT$ ) <sub>10</sub> .....	58
5.5 Coeficiente de dilatação térmica linear ( $\alpha$ ).....	59
5.6 Índice de refração ( $n$ ).....	59
5.7 Densidade de massa volumétrica ( $\rho$ ) .....	60
<b>Capítulo 6 - Resultados e Discussão.....</b>	<b>61</b>
6.1 Medidas complementares .....	61
6.1.1 Calorimetria de varredura Diferencial (DSC).....	61
6.1.2 Calor específico ( $c_p$ ).....	62
6.1.3 Interferometria Óptica( $ds/dT$ ) <sub>10</sub> .....	63
6.1.4 Coeficiente de dilatação térmica linear ( $\alpha$ ).....	65
6.1.5 Índice de refração ( $n$ ).....	66
6.1.6 Densidade de massa volumétrica ( $\rho$ ) .....	66

6.2 Espectroscopia de Lente Térmica.....	67
6.2.1 <i>Lente Térmica em temperatura ambiente</i> .....	67
6.2.2 <i>Lente Térmica em função da temperatura</i> .....	69
6.3 Espectroscopia de Espelho térmico .....	71
6.3.1 <i>Espelho Térmico a temperatura ambiente</i> .....	72
6.3.2 <i>Espelho Térmico em função da temperatura</i> .....	74
6.4 Discussão.....	76
<b>Capítulo 7 – Conclusões e perspectivas .....</b>	<b>81</b>
<b>Referencias Bibliográficas .....</b>	<b>82</b>

## Capítulo 1

### Introdução

A ciência fototérmica bem como suas técnicas tem contribuído enormemente para os avanços científicos nas áreas de caracterização de materiais e análises químicas [1, 2]. Os métodos fototérmicos consistem em detectar ondas térmicas que se propagam em uma amostra depois que a mesma gerou calor após absorver radiação eletromagnética. Neste processo, tanto as propriedades de difusão de calor, que determinam a carga térmica induzida no material, quanto o comportamento óptico e mecânico do mesmo, podem ser avaliados simultaneamente fornecendo informações que são decisivas em termos da aplicação e caracterização do referido material.

As diferentes técnicas fototérmicas se distinguem pelo tipo de detecção empregada. Atualmente existem métodos para a investigação de materiais opacos e transparentes, sólidos, líquidos e gasosos [3, 4, 5]. Dentre esses métodos a espectroscopia de lente térmica (LT) tem sido amplamente utilizada no estudo de materiais sólidos e líquidos transparentes. Com características similares às da LT, a técnica de espelho térmico (ET) foi recentemente desenvolvida [6] para a caracterização óptica, térmica e mecânica de materiais opticamente transparentes e opacos. Essa técnica permite a determinação de deformações nanométricas em sólidos [4, 6].

O efeito de lente térmica foi descoberto em 1964 três anos após o desenvolvimento do primeiro laser. Estudando o comportamento de substâncias orgânicas e de vidros inseridos em uma cavidade de um laser He-Ne, um grupo de pesquisadores da Bell Laboratories (EUA), entre eles os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto e o Prof. Dr. Rogério C. Cerqueira Leite, observou que a presença destas amostras gerava um transiente no sinal detectado no osciloscópio, provocado pela divergência do feixe do laser. Foi observado que a energia do feixe do laser ao ser absorvida pela amostra induzia um perfil de índice de refração semelhante à distribuição da intensidade de luz do feixe. Este efeito foi denominado “efeito de lente térmica”. Em 1970 esse efeito foi observado em amostras posicionadas fora da cavidade do laser.

O uso de feixes de lasers focados na superfície de amostras gera vários fenômenos que podem ser explorados como técnicas para a caracterização de materiais, como por exemplo, a deformação da superfície de um sólido [7, 8]. Esse efeito é criado quando um feixe de laser (feixe de excitação) é focado sobre uma superfície de um sólido e a radiação absorvida é convertida em calor, induzindo a expansão da superfície na região iluminada – efeito de espelho térmico (ET). Essa deformação da superfície pode ser um problema em alguns sistemas ópticos principalmente aqueles submetidos a altas potências laser, gerando inclusive, desalinhamento do sistema óptico. Entretanto, a deformação fototérmica pode ser usada para a caracterização de materiais, podendo ser empregada para determinar propriedades térmicas, ópticas e mecânicas de sólidos.

Nos últimos anos, a espectroscopia de lente térmica (LT) vem sendo utilizada como uma técnica altamente sensível com características atrativas como a de ser uma técnica remota (não exigindo contato entre a amostra e o detector), não-destrutiva e rápida, mediante o laser de excitação gera-se um aquecimento da ordem de  $10^{-2}^{\circ}\text{C}$ , a obtenção de dados é mediante transientes de poucos milissegundos [7]. Quando operado no modo transiente, o método permite reduzir a transferência de calor se comparado com as técnicas de estado estacionário. Esse método foi usado recentemente para obter propriedades térmicas e ópticas de diversos tipos de materiais durante suas mudanças de fase, incluindo vidros [9], polímeros [2], cristais líquidos [10], cristais e cerâmicas ferroelétricas transparentes [11]. Nos trabalhos citados, as propriedades termo-ópticas das amostras foram investigadas em função da temperatura na região entre 4 K e 800 K. Entretanto, a técnica de ET foi empregada apenas na determinação de propriedades físicas de sólidos em temperatura ambiente. De fato, a utilização dessa técnica combinada com a LT em experimentos em função da temperatura traria informação na caracterização de materiais.

Portanto, o objetivo deste trabalho é utilizar as técnicas de espelho térmico e de lente térmica para a determinação de propriedades termo-ópticas e mecânicas de polímeros semitransparentes em função da temperatura [12, 13]. Polímeros comerciais como o Policarbonato (PC) e o Polimetilmetacrilato (PMMA) foram utilizados nos experimentos de temperatura ambiente até  $190^{\circ}\text{C}$ . Propriedades físicas adicionais foram determinadas com as técnicas de interferometria óptica, dilatométrica, calorimetria diferencial de varredura (DSC), calorimetria de relaxação térmica e índice de refração.

## Capítulo 2

### Fundamentos dos Polímeros

#### 2.1 Polímeros

Há mil anos o homem utiliza polímeros naturais, como a seda, algodão, linho, madeiras, etc. A revolução nos materiais poliméricos começou aproximadamente 170 anos atrás, sendo desenvolvidos até a atualidade. Dentre esses materiais destacam-se: polimetacrilatos, poliamidas, polipropilenos, etc. [14, 15]

Os polímeros são compostos de origem natural ou sintética com massa molar da ordem de  $10^4$  a  $10^6$  [16]. Diferencia-se de uma macromolécula devido à complexidade molecular de tamanho elevado, uma vez que nos polímeros a alta massa molar é proveniente da repetição de unidades estruturais simples [16, 17]. Na maioria de casos, a unidade repetitiva é quase equivalente ao monômero que originou o polímero.

Nos polímeros, os átomos são mantidos unidos por meio de ligações covalentes fortes. Cada molécula nele caracteriza-se por suas ligações primárias fortes. A grande quantidade de cadeias poliméricas longas misturadas ajuda a manter juntas tais cadeias, uma vez que as ligações atômicas são mais significativas fazendo com que a ligação entre macromoléculas numa massa deva-se às forças de Van der Waals e a outras ligações secundárias. Por tanto o material polimérico mantém-se unido por forças que são substancialmente mais fracas que as ligações primárias. Isto explica a razão pela que os plásticos em geral não sejam muito rígidos e fortes quanto os metais ou materiais cerâmicos [14].

#### 2.2 Polimerização

A síntese dos polímeros é um processo químico que pode ser efetuado por passos, ou condensação e por adição. Na polimerização por passos são unidos dois monômeros reagentes para formar uma nova molécula do composto, na maioria dos processos de polimerização por passos produz-se um subproduto da reação “água” a qual se condensa de onde vem o nome de polimerização de condensação.

A polimerização por adição ou “polimerização em cadeias”, como mostra a Figura 2.1, inicia-se mediante um catalisador químico (iniciador) o qual abre as ligações duplas do carbono em alguns dos monômeros. Tais monômeros tornam-se altamente reativos devido a seus elétrons livres, capturando outros monômeros para começar a formar cadeias reativas, as quais se propagam para capturar outros monômeros, um por vez até produzir grandes moléculas [14]. Neste tipo de polimerização é característico obter o mero que se repete e o monômero inicial com a mesma fórmula, por exemplo, o polipropileno.

A maioria dos polímeros de adição são termoplásticos, a exceção da “borracha natural” que mesmo formada por adição é um elastômeros [15, 18].

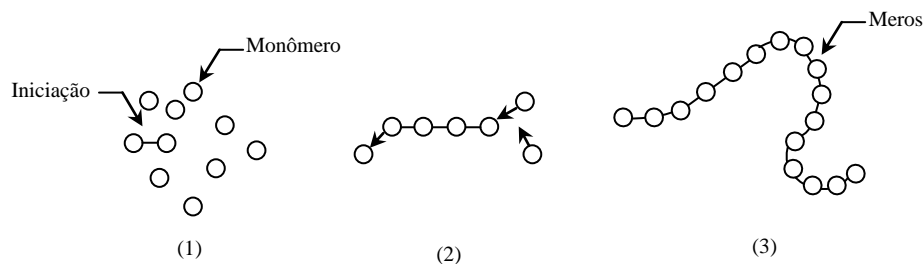


Figura 2. 1– Modelo de polimerização por adição (cadeia): (1) iniciação, (2) adição rápida de monômeros e (3) molécula resultante do polímero de cadeia longa com  $n$  meros ao final da reação.

### 2.3 Classificações dos Polímeros

Usualmente os polímeros podem ser classificados em termoplásticos, termofixos e elastômeros.

Os termoplásticos, depois de serem aquecidos desde o estado sólido até o estado líquido viscoso e se resfriarem voltam a ter o estado sólido inicial, sendo possível repetir este ciclo de aquecimento-resfriamento muitas vezes sem degradá-lo.

Os termofixos se distinguem por sua estrutura tridimensional de alto encadeamento transversal que formam ligações covalentes tridimensionais termicamente estáveis, eles são sempre amorfos e não mostram temperatura de transição vítrea [18].

Os elastômeros consistem em moléculas de cadeia longa transversalmente unida (como os polímeros termofixos). Sua propriedade elástica deve-se à combinação de duas

propriedades características: moléculas longas retorcidas e grau de encadeamento transversal baixo. Têm capacidade de sofrer grandes deformações elásticas quando são submetidos a esforços relativamente baixos. Suportando extensões de até 500% ou mais de sua estrutura inicial, e retornando a sua forma original, por exemplo, a borracha [18, 19].

## 2.4 Cristalinidade

Os polímeros podem ter duas estruturas, amorfas ou cristalinas, embora a tendência a cristalizar seja muito menor que para os metais ou cerâmicas não vítreas. No primeiro caso, ocorre uma disposição desordenada das moléculas, no segundo, há uma ordenação tridimensional, isto é, existe cristalinidade. Nem todos os polímeros podem formar cristais. Para aqueles que podem, o grau de cristalinidade (proporção de material cristalizado por massa) é sempre menor que 100%. Conforme se aumenta a cristalinidade também se aumenta a densidade, rigidez, tenacidade, resistência elétrica e o calor. Se o polímero é transparente no estado amorfo se converte em opaco quando cristaliza parcialmente. Numerosos polímeros são transparentes, tendo em vista que para possuir esta propriedade devem estar em seu estado amorfo (vítreo) [14, 20]. A Figura 2.2 ilustra a estrutura cristalina e amorfa nos polímeros.

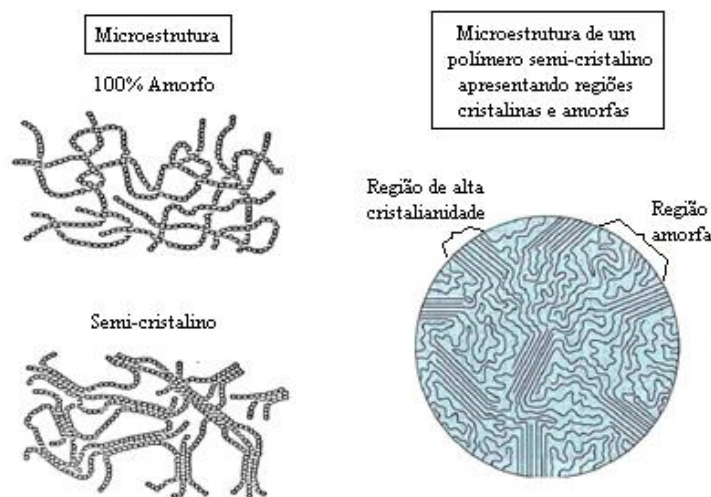


Figura 2.2 – Estrutura cristalina de polímeros [14]



## 2.5 Aditivos

Às vezes podem ser melhoradas as propriedades de um polímero mediante sua mistura com aditivos. Os aditivos alteram a estrutura molecular do polímero ou adicionam uma segunda fase a ela, transformando o polímero em um material composto. Então os aditivos podem ser classificados por sua função, como: recheados, plastificantes, colorantes, lubrificantes, retardadores de flama, filtros de luz ultravioleta, agentes encadeamento transversal e antioxidante [21].

Dentro dos diversos aditivos, os de maior importância para este trabalho foram os plastificantes e os corantes. Os plastificantes são definidos como produtos químicos que ao serem adicionados a um polímero o tornam mais leve e flexíveis, melhorando suas características de fluidez durante sua formação e reduzindo sua temperatura de transição vítrea, é dizer é reduzida a temperatura onde o polímero muda de um estado rígido para um estado mais flexível [17, 18].

Os corantes são utilizados para obter diversas cores eliminando a necessidade de uso de recobrimentos, se distribuindo de forma homogênea. Usualmente o corante é muito utilizado para colorir plásticos transparentes como o acrílico [18].

## 2.6 Amostras poliméricas empregadas neste trabalho

### 2.6.1 Policarbonato – (PC)

No ano de 1898, A. Einhorn iniciou tentativas de preparação de carbonatos cíclicos, mediante reações químicas, resultando produtos infusíveis e insolúveis, possivelmente os precursores dos policarbonatos fabricados na atualidade. Pesquisas feitas nos Estados Unidos e na Alemanha (1956) chegaram à conclusão de que os policarbonatos poderiam ser polímeros úteis. A produção no Brasil começou em 1985 [17, 18].

O policarbonato de Bisfenol A, mais comercialmente usado leva seu nome devido aos grupos carbonato em sua cadeia principal, ao ser elaborado a partir de bisfenol A e o fosgênio, como mostrado na Figura 2.3.

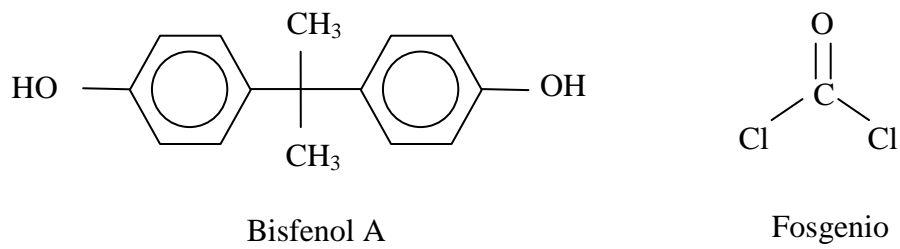


Figura 2.3 – Estrutura do Bisfenol A e o Fosgenio

Da reação de polimerização por condensação, obtemos um policarbonato, cuja fórmula química é  $(C_3H_6(C_6H_4)_2CO_3)_n$  como representado na Figura 2.4, com grau de cristalinidade predominantemente amorfo [17].

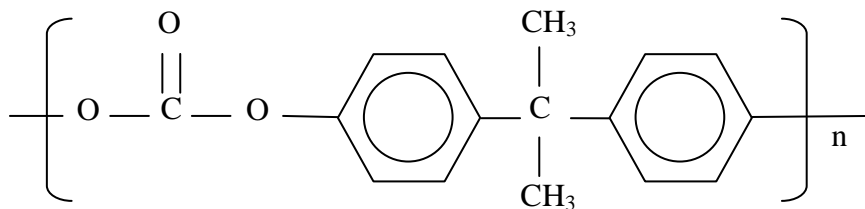


Figura 2.4 – Estrutura repetitiva do policarbonato

Na Figura 2.5, mostra-se o Policarbonato (PC) comercial utilizado no nosso trabalho, só similar em aparência com o Poli metilmetacrilato conhecido também como (PMMA).



Figura 2.5 – Foto das amostras de Policarbonato utilizado no trabalho

Na Tabela 2.1, temos os parâmetros obtidos na literatura:

Tabela 2.1 – Propriedades termo-ópticas do Policarbonato (PC).

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidades	Referência
Difusividade térmica	$D$	1,4	$10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	[22]
Condutividade térmica	$\kappa$	0,19 - 0,22	W/mk	[22, 23]
Densidade volumétrica	$\rho$	1,2	$\text{g}/\text{cm}^3$	[23]
Coefficiente térmico de variação do índice de refração	$dn/dT$	-1,07 - (-1,43)	$10^{-4} \text{ K}^{-1}$	[22, 24]
Coefficiente de expansão térmica linear	$\alpha$	6,5 - 7,0	$10^{-5} \text{ K}^{-1}$	[22, 24]
Calor específico	$c_p$	1,2	J/gK	[22]
Temperatura de transição vítrea	$T_g$	150 - 156	°C	[23]
Temperatura de transição cristalina	$T_m$	267	°C	[23]
Índice de refração	$n$	1,584 - 1,586	-	[22, 23]
Relação de Poisson	$\nu$	0,409	-	[24]
Número de Abbe	-	34	-	[25]
Transparência	-	90%	-	[25]
Coefficiente térmico da variação do caminho óptico	$dS/dT$	-5,28	$10^{-5} \text{ K}^{-1}$	[24]

### 2.6.2 Poli metilmetacrilato – (PMMA)

Os acrílicos são polímeros derivados do ácido acrílico ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ) e de seus compostos. Entre os termoplásticos mais importantes no grupo acrílico é o Poli metilmetacrilato (PMMA), é resultado de uma polimerização por adição, resultando um polímero linear e amorfo com excelente transparência, propriedade principal que faz dele competitivo com o vidro em aplicações ópticas, mas limitado devido a ter pouca resistência aos riscos [14, 17, 18]. Alguns polímeros apresentam a mesma configuração estrutural que o mero que o originou, como mostrado na Figura 2.6.

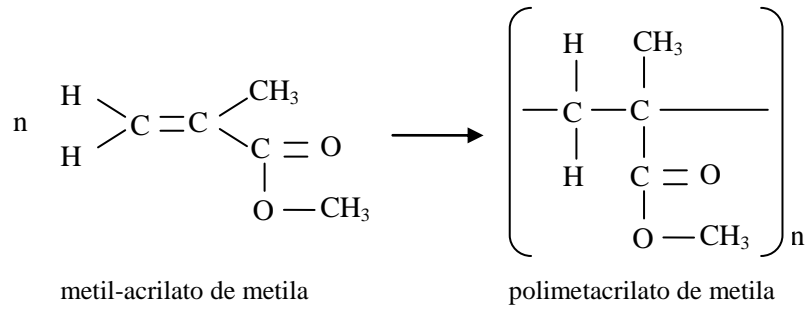


Figura 2.6 – Estrutura metil-acrilato de metila e polimetacrilato de metila.

Na Tabela 2.2, temos os parâmetros obtidos na literatura para o (PMMA).

Tabela 2.2 – Propriedades termo-óptico do (PMMA)

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidades	Referência
Difusividade térmica	$D$	1,3	$10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	[22]
Condutividade térmica	$\kappa$	0,21	W/mk	[22, 28]
Densidade volumétrica	$\rho$	1,19	$\text{g}/\text{cm}^3$	[23, 26]
Coefficiente térmico de variação do índice de refração	$dn/dT$	- 85	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[22]
Coefficiente de expansão térmica linear	$\alpha$	72	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[22]
Calor específico	$c_p$	1,4	J/gK	[22]
Temperatura de transição vítrea	$T_g$	105	°C	[14, 28]
Índice de refração	$n$	1,49	-	[27]
Transparência	-	93%	-	[27]

## Capítulo 3

### Fundamentos Teóricos de Lente Térmica e Espelho Térmico

Os efeitos fototérmicos são causados quando um feixe luminoso incide num material, sendo parte da energia luminosa absorvida e convertida em calor. O feixe luminoso aquece a amostra produzindo uma mudança de temperatura devido à energia absorvida, podendo mudar diversas propriedades da amostra, como calor específico, densidade, condutividade térmica, difusividade térmica, coeficiente de absorção óptica, índice de refração, etc. [4, 7].

No decorrer deste trabalho serão apresentados os métodos fototérmicos de lente térmica e espelho térmico e seu modo de utilização, tendo em vista que são as principais técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

#### 3.1 Espectroscopia de lente térmica

A primeira publicação sobre o efeito fototérmico conhecido como Lente térmica foi feita por Gordon e colaboradores (1964), eles observaram acidentalmente que o sinal de um laser de He-Ne sofria variações no tempo, quando uma amostra de corante era colocada dentro da cavidade do laser. Aconteciam alterações não lineares na divergência do feixe, mudanças no modo da cavidade e oscilações na intensidade constante no tempo, da ordem de milissegundos. Após o decaimento do transiente, o diâmetro final do feixe foi maior do que o anterior. O alto valor da constante de tempo deste transiente sugeria que este efeito era de origem térmica (existência de um fenômeno térmico). Concluiu-se que o aquecimento da amostra criava uma lente que convergia ou divergia o feixe laser [7].

Posteriormente foram criados arranjos experimentais com a amostra fora da cavidade laser - utilizando apenas um laser. Algum tempo depois foi desenvolvido um arranjo experimental com dois feixes, um de excitação, de maior diâmetro e outro de menor, como laser de prova. Ou seja, raios dos feixes de excitação e prova diferentes, configuração conhecida como modo descasado. Sendo este último arranjo muito sensível na medida de caracterização óptica e térmica de diversos materiais.

Nos trabalhos de R. D. Snook e colaboradores foi apresentada a teoria do efeito transiente de lente térmica de modo descasado, com a qual se conseguiu obter uma expressão analítica da intensidade do feixe de prova para um campo distante, em função do tempo. Esta expressão envolve uma dependência de parâmetros experimentais e dos parâmetros de ajuste [29].

### 3.1.1 Formação da lente térmica

Na espectroscopia de lente térmica são utilizados lasers que possuem perfil de intensidade gaussiana (modo TEM<sub>00</sub> - *Transverse Electromagnetic Modes*), pelo fato de ter densidade de fluxo numa secção transversal. Além disso, a fase do campo elétrico não tem discontinuidades, como acontece com outros modos, garantindo-se a coerência espacial, isto somado a sua alta energia e ao fato de ter envolvidas operações matemáticas simples, facilitando assim, o entendimento dos experimentos [30]. Na Figura 3.1(a) observa-se o perfil gaussiano modo TEM<sub>00</sub> e na Figura 3.1(b) é mostrada a propagação radial do calor em uma amostra ao ser bombeada pelo feixe gaussiano.

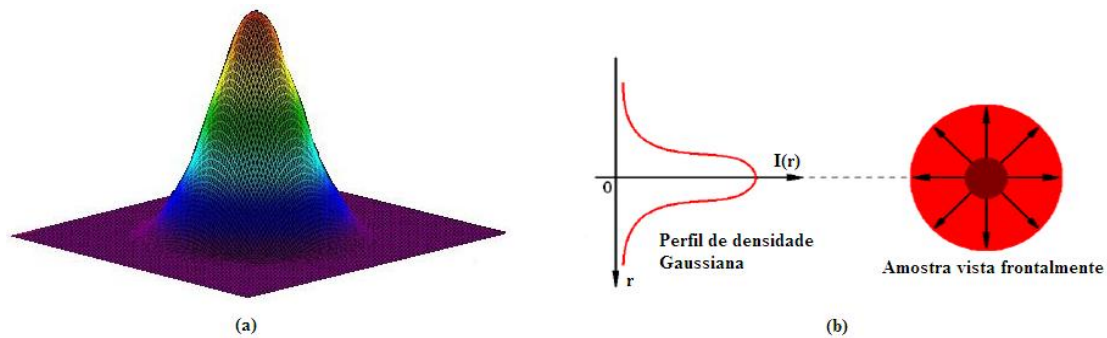


Figura 3.1 – (a) Perfil gaussiano Modo TEM<sub>00</sub> e (b) Perfil de um feixe gaussiano e a amostra vista frontalmente, com a propagação radial do calor

Considerando o perfil de intensidade  $I(r,z)$  do laser em coordenadas cilíndricas, temos:

$$I(r,z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} e^{-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}} \quad (3.1)$$

Sendo  $P$  a potência do laser e  $\omega(z)$  o raio do feixe ao longo do eixo de propagação [31].

Quando um feixe de perfil gaussiano incide numa amostra, parte da radiação eletromagnética é absorvida e convertida em calor. Isso produz uma variação radial de temperatura na amostra como mostrado anteriormente na Figura 3.1(b). Esta propagação radial de calor produz uma mudança no índice de refração na região iluminada gerando uma mudança do caminho óptico, conhecido como “Efeito de lente térmica”.

Este efeito faz com que a amostra apresente um comportamento localizado do tipo lente térmica convergente ou divergente, enquanto é bombeada por um feixe de excitação. Por exemplo, para vidros LSCAS o sinal obtido é do tipo convergente e no polímero Policarbonato é divergente [2, 32].

Cabe ressaltar que a variação de caminho óptico com a temperatura ( $ds/dT$ ) própria do material, será negativo ou positivo segundo o comportamento da lente formada, ou seja, divergente ou convergente, respectivamente. Nas Figuras 3.2 (a) e 3.2 (b) é ilustrado o sinal e os transientes, conforme explicado anteriormente.

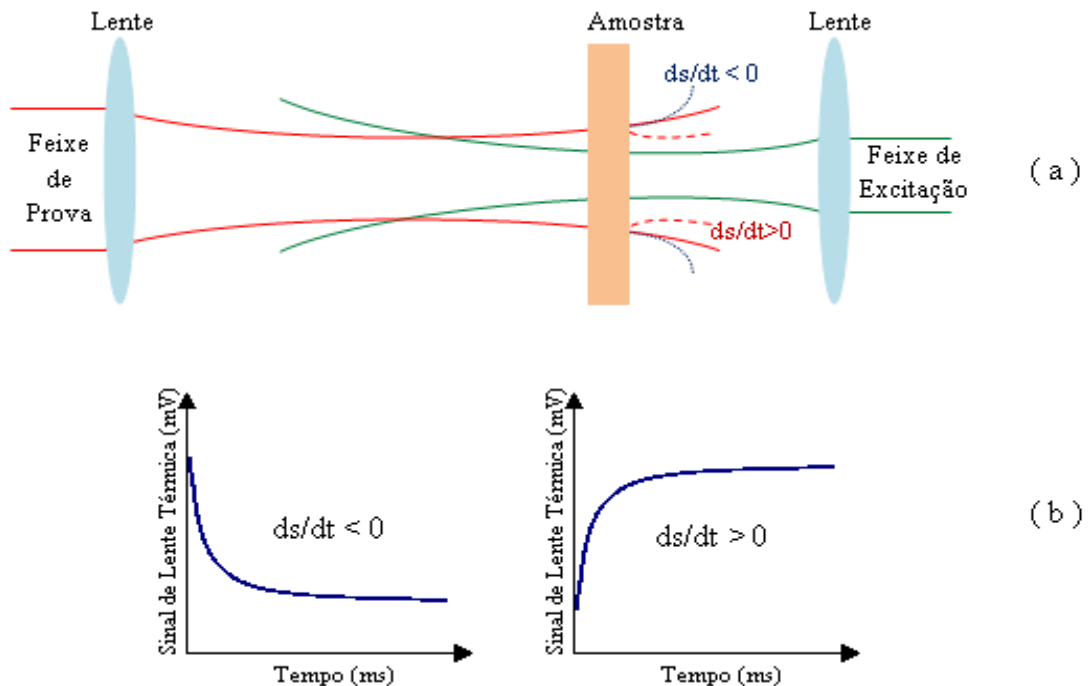


Figura 3.2 – (a) Divergência e convergência do feixe de prova e (b) Transientes de Lente Térmica divergente e convergente.

### 3.1.2 Modelo Aberrante para a lente térmica no modo descasado

Dentre os modelos teóricos desenvolvidos para o fenômeno de lente térmica, temos o modelo parabólico e o modelo aberrante como os mais utilizados.

O modelo usado atualmente para a análise de lente térmica em configuração descasada é conhecido como modelo aberrante. No modelo aberrante é considerada a difração de Fresnel, que gera os anéis de interferência sobre o padrão do laser ao passar pela lente térmica. Por tanto, este modelo leva em consideração a aberração esférica durante a formação da lente térmica e dá a diferença de fase do feixe de prova induzida por ela, que esta relacionada com os parâmetros térmicos e ópticos da amostra, tais como: difusividade térmica ( $D$ ), condutividade térmica ( $k$ ), coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ) e coeficiente térmico de variação do caminho óptico ( $ds/dT$ ) [2, 33, 34].

Na configuração de modo descasado são incididos, na amostra, dois feixes laser, como mostrado na Figura 3.3.

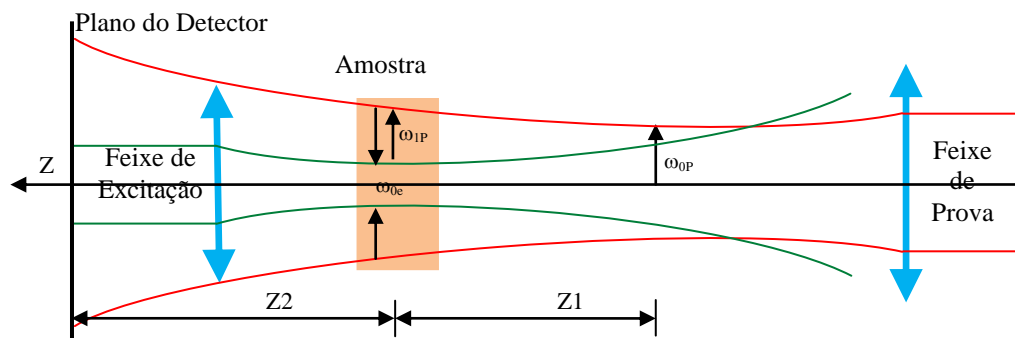


Figura 3.3 – Arranjo experimental de dois feixes na forma descasada

Para obter maior densidade de potência na amostra, o feixe de excitação é focalizado nela através de uma lente. Isto gera um aquecimento devido à energia absorvida que é convertida em calor. Devido a isso a mudança no índice de refração com a temperatura apresenta um perfil radial semelhante a uma lente.

A sensibilidade do experimento depende do acréscimo da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação, fazendo com que a propagação do laser de prova através da lente térmica, induzida pelo feixe de excitação, resulte em uma variação de sua intensidade para um campo distante.



A posição da cintura do feixe de prova é tomada como origem ao longo do eixo  $z$ , enquanto a amostra é posicionada em  $z_1$ . O plano do detector é posicionado em  $z_1 + z_2$ .

O raio do feixe de prova na cintura é definido como  $\omega_{op}$ , sendo  $\omega_{lp}$  o raio do feixe de prova na amostra ( $z_1$ ) e  $\omega_{oe}$  o raio do feixe de excitação e também a cintura do feixe de excitação.

Devem ser consideradas no modelo as seguintes condições necessárias para garantir o efeito:

- a) A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra;
- b) A dimensão radial da amostra deve ser maior do que o raio do feixe de excitação e de prova, para evitar efeitos de borda;
- c) A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção (no caso de amostras líquidas) e distorção no caso de amostras sólidas.
- d) O  $dn/dT$  não deve variar no interior da amostra durante a excitação com o laser;
- e) A potência de laser de prova deve ser pequena comparada com o laser de excitação, de modo que não gere efeito de lente térmica adicional na amostra. [2, 35, 36].

### 3.1.2.1 Determinação da variação da temperatura da amostra

O calor induzido na amostra devido à absorção parcial do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo, no intervalo entre  $r$  e  $r+dr$ , pode ser representado por  $Q(r,t)$ , tal que [7]:

$$Q(r,t)dr=2\pi A_e I(r)rdr \quad (3.2)$$

$A_e$  é o coeficiente de absorção óptica da amostra em  $\text{cm}^{-1}$ , no comprimento de onda do laser de excitação.

A equação de difusão do calor é expressa por [37]:

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r,t)] = Q(r,t) \quad (3.3)$$

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

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

- $\Delta T(r,0)=0$ , ou seja, não há mudança de temperatura na amostra no instante de disparo do laser de excitação.
- $\Delta T(\infty, t)=0, (t > 0)$ , ou seja, neste limite radial, o calor gerado na amostra pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado.

Desta maneira, a solução da equação (3.3), dada por [38]:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{c_p \pi \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1+(2t/t_c)} \exp \left\{ -\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2 [1+(2t/t_c)]} \right\} dt \quad (3.4)$$

$t_c$  é a constante de tempo característica que governa a formação da lente térmica e pode ser expressa por  $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D$ ,  $D$  é a difusividade térmica da amostra e pode ser expressa por  $D = k / c_p \rho$  e  $P_e$  é a potência do laser de excitação [39].

### 3.1.2.2 Determinação do caminho óptico com a temperatura $(ds/dT)_{LT}$

Para o caso de amostras sólidas, a diferença de caminho óptico induzido pelo aquecimento, gerado pelo laser, deve considerar a mudança de espessura o que produz um cilindro de calor o qual é bem menor do que o diâmetro da amostra, onde temos a convergência ou divergência da LT por meio da variação do caminho óptico [29], conforme ilustra a Figura 3.4.

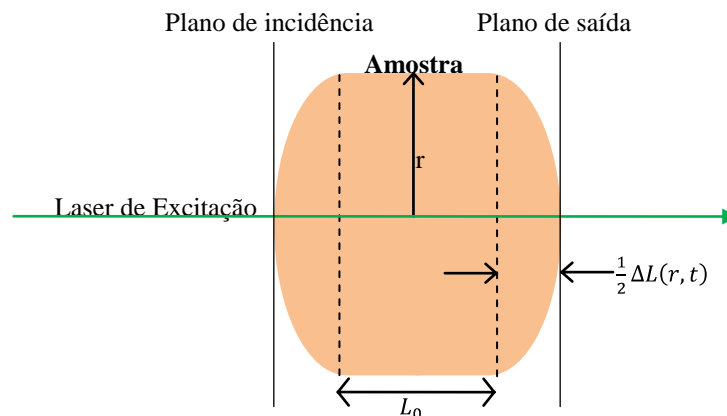


Figura 3.4 – Representação da mudança do caminho óptico aos planos de incidência e saída após a formação da LT

A variação do caminho óptico  $s(r, t)$ , com a temperatura  $T(r, t)$  induzida pela LT, pode se escrita pela relação:

$$\Delta s(r, t) = n(r, t)L(r, t) + [\Delta L(0, t) - \Delta L(r, t)] - n(0, t)L(0, t) \quad (3.5)$$

Expandindo em serie de Taylor, obtemos o  $ds/dT$

$$\Delta s(r, t) = L \left[ \frac{n_0 - 1}{L} \left( \frac{dL}{dT} \right)_{LT} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_{LT} \right] [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (3.6)$$

O termo entre colchetes é o coeficiente térmico da variação do caminho óptico da amostra, ou seja:

$$\left( \frac{ds}{dT} \right)_T = \frac{n_0 - 1}{L} \left( \frac{dL}{dT} \right)_{LT} + \left( \frac{dn}{dT} \right)_{LT} \quad (3.7)$$

Em que:  $n_0$  é o índice de refração da amostra e  $L$  é a espessura da amostra.

O feixe de prova ao se propagar pela LT sofre uma leve distorção na sua onda, que pode ser escrita como uma diferença de fase adicional, a qual é relacionada com a mudança no caminho óptico em relação ao eixo, ou seja:

$$\phi_{LT}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \Delta s(r, t) \quad (3.8)$$

Substituindo a equação (3.6) em (3.8) temos:

$$\phi_{LT}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \left( \frac{ds}{dT} \right)_{LT} (\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)) \quad (3.9)$$

$\phi_{LT}(r, t)$  é a diferença de fase induzida no feixe de prova, quando este atravessa a LT,  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova. Substituindo a equação (3.4) em (3.9), temos:

$$\phi_{LT}(r, t) = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t/t_c)} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2 [1 + (2t/t_c)]} \right\} \right] dt \quad (3.10)$$

Em que,

$$\theta_{LT} = -\frac{P_e A_e L}{\kappa \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right)_{LT} \varphi \quad (3.11)$$

Sendo o parâmetro termo-óptico  $\theta_{LT}$  proporcional a diferencia de fase do feixe de prova entre  $r = 0$  e  $r = \sqrt{2}\omega_{0e}$  induzida pela lente térmica, que fornece informação sobre características térmicas e ópticas da amostra.

O parâmetro  $\theta_{LT}$  é dependente do coeficiente de absorção óptica ( $A_e$ ), da potência incidente do feixe de excitação ( $P_e$ ), da condutividade térmica ( $\kappa$ ), do comprimento de onda do feixe de prova ( $\lambda_p$ ), da espessura da amostra ( $L$ ), da fração de energia absorvida convertida em calor ( $\varphi$ ) e do coeficiente térmico da variação de caminho óptico  $\left(\frac{ds}{dT}\right)$ .

### 3.1.2.3 Determinação da propagação do feixe de prova

A amplitude complexa do feixe de prova apresenta uma diferença de fase  $\phi_{LT}(r, t)$  devido à formação da lente térmica, e pode ser expressa como [29]:

$$U(z_1 + z_2, t) = C_1 \int_0^\infty e^{(iV-1)g - i\phi_{LT}(g, t)} dg \quad (3.12)$$

Com

$$g = r^2 / \omega_{1P}^2, \quad C_1 = \frac{1}{\omega_{1P}} \sqrt{\frac{2P_e}{\pi}} e^{-2i\pi z_1 / \lambda_p} \left[ i\pi \omega_{1P}^2 / \lambda_p z_2 \right]^{-2i\pi z_2 / \lambda_p}$$

e

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[ 1 + \left( \frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.13)$$

Para simplificar esta integração, se considera que a variação da fase seja pequena. Assim a expansão em primeira ordem da exponencial  $e^{-i\phi_{LT}} \approx 1 - i\phi_{LT}$ , e a equação (3.12) pode ser expressa como:

$$U(z_1 + z_2, t) = C_1 \int_0^\infty (1 - i\phi_{LT}) e^{(iV-1)g} dg \quad (3.14)$$

Definindo

$$m = \left( \frac{\omega_{1P}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (3.15)$$

Em que, o termo “m” é o quadrado da razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra.

Assim a equação (3.10), depende de  $\theta_{LT}$  e de  $t_c$ , e pode ser expressa como:

$$\phi_{LT}(r, t) = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t/t_c)} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{2mg}{1 + (2t/t_c)} \right\} \right] dt \quad (3.16)$$

Substituindo a equação (3.16) em (3.14), e integrando em  $g$ , e em seguida em  $t$ , obtemos o campo elétrico  $U(z_1 + z_2, t)$  com defasagem, e a distribuição de intensidade do centro do feixe de prova no plano do detector  $I(t) = |U(z_1 + z_2, t)|^2$ , ficará expressa:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta_{LT}}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.17)$$

Em que,  $I(0) = |C_1/1 + iV|^2$  é o valor de  $I(t)$  quando  $t$  ou  $\theta_{LT}$  é igual a zero.

A equação (3,17) é uma equação analítica que descreve a variação temporal do sinal de LT no detector, esta é usada como equação de ajuste para os dados experimentais de LT na configuração descasada, sendo  $\theta_{LT}$  e  $t_c$  parâmetros ajustáveis [39, 40].

### 3.2 Espectroscopia de Espelho térmico

A espectroscopia de espelho térmico é uma técnica que vem sendo aperfeiçoada no nosso grupo de pesquisa GEF (grupo de estudos de fenômenos fototérmicos) da UEM. Esta técnica tem como referencia no seu desenvolvimento estudos já feitos sobre a deformação superficial em materiais sólidos, devido a efeitos fototérmicos. Mediante a técnica de espelho térmico tem se desenvolvido caracterizações de diversos materiais sólidos, opacos e transparentes [40].

Entre os trabalhos predecessores referentes a estudos sobre deformação superficial, temos a primeira publicação feita por Kuo e Munidasa (1990) [4, 6]. Nela foi utilizado um feixe de prova mais longo e não focado para detectar a deformação fototérmica inferior que o diâmetro do feixe de excitação. Deste modo o alinhamento tornou-se mais simples (feixe de excitação focado para ter  $15\mu\text{m}$  e de prova com  $800\mu\text{m}$ , ambos de comportamento gaussiano) baseando-se no método interferométrico.

Usou-se um feixe de excitação para produzir deformação na superfície da amostra. O feixe de prova, por ter um diâmetro maior, incide na parte deformada e não deformada, fazendo com que a frente de onda do feixe de prova apresente uma distorção, produzindo uma superposição de frentes de onda distorcida e não distorcida, Gerando uma figura de interferência.

Num trabalho posterior feito por Saito e colaboradores (1992) [41], foi desenvolvida uma técnica conhecida como divergência fototérmica (PTD), onde também foi usado dois lasers de comportamento gaussiano, sendo o feixe de prova não focado e com tamanho maior que o de excitação.

Ao incidir apenas o feixe de prova na amostra, esta se comporta como espelho plano. Ao se incidir o feixe de excitação, este gera uma deformação na superfície da amostra, fazendo com que esta se comporte como um espelho convergente ou divergente.

Outro modelo resolvido no tempo, esta no trabalho desenvolvido pelo B. C Li. Nele temos um feixe laser que é refletido pela amostra, e outro laser é de excitação pulsada que cria deformações em curto espaço de tempo. Neste modelo é resolvida a equação termoelástica e a de difusão de calor [4, 6].

Tomando como referencia os diversos estudos desenvolvidos referentes a efeitos fototérmicos, o modelo de espelho térmico desenvolvido no nosso grupo (GEFF) tem semelhança com o trabalho feito por B. C. Li, porem com o feixe de excitação contínuo.

A técnica de espelho térmico é produzida ao focalizar um feixe laser de excitação em uma amostra, isto faz com que em uma amostra parte da energia incidente seja convertida em calor, conseqüentemente gera se uma deformação local (divergente ou convergente) similar a um espelho, como mostra a Figura 3.5(a), onde também se tem um segundo feixe incidente que será refletido e deformado, distorcendo sua frente de onda (alteração de sua fase), devido ao fato de atingir a área deformada pelo feixe de excitação. Tal feixe apresenta uma característica típica de distorção segundo a natureza do material, divergente quando o espelho térmico for côncavo ou convergente quando for convexo [6], como mostrado na Figura 3.5(b).

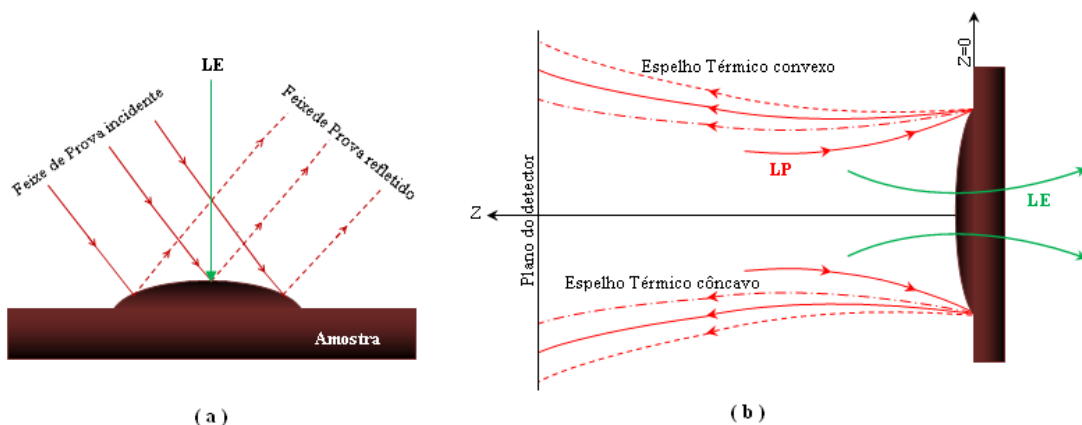


Figura 3.5 – (a) Incidência do feixe de excitação (LE), gerando formação do efeito de Espelho Térmico na amostra por tanto a distorção no sinal refletido do feixe de prova e (b) formação de efeito térmico na superfície da amostra, com possíveis características da distorção do feixe divergente ou convergente

### 3.2.1 Modelo teórico para espelho térmico

Já definido o modelo para lente, agora é importante definir um modelo teórico para espelho térmico. Sendo os arranjos experimentais similares, o princípio físico e teórico tem algumas diferenças definidas, isto é devido ao modo como é gerada a perturbação do feixe de prova. No caso da lente térmica a perturbação do feixe de prova é causada pela variação de caminho óptico, mas no caso do espelho térmico a densidade de energia do feixe de prova muda devido à deformação superficial da amostra.

Então para o modelo teórico do espelho térmico descreveremos os cálculos do perfil de temperatura e de deformação ou deslocamento, assim como também a descrição da diferença de fase induzida na frente do feixe de prova refletido pela superfície deformada.

Dentro dos modelos teóricos proposto para o espelho térmico temos: O BLM (Beer's Law Model), chamado modelo da lei de Beer - que considera a atenuação da luz quando passa pela amostra. Esse modelo pode ser dividido nos modelos equivalentes para limites de alta e baixa absorção óptica, que são HAM (High Absorption Model) e LAM (Low Absorption Model) respectivamente [6].

O modelo de baixa absorção (LAM) foi usado neste trabalho, através do modelo finito de espelho térmico (amostras finas). As diversas medidas experimentais com vidros desenvolvidas para fins de comparação usando o modelo semi-infinito e finito, indicam a dependência do sinal com a espessura da amostra (transientes de espelho térmico). As vantagens deste modelo é podermos aplicá-lo em amostras de baixa absorção e de espessuras muito finas (filmes), na escala de micrometros [12].

Nesta seção descreveremos a distribuição de temperatura numa região da amostra em função do tempo, considerando para isto amostras finas.

Representando o perfil de temperatura dentro da amostra mediante a equação de difusão em coordenadas cilíndricas, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, z, t) - \frac{\kappa}{c\rho} \nabla^2 T(r, z, t) = Q(r, z) \quad (3.18)$$

$\kappa$  é condutividade térmica,  $c$  o calor específico,  $\rho$  a densidade de massa volumétrica e  $T(r, z, t)$  é o aumento de temperatura na amostra.  $Q(r, z)$  é a dependência do termo de fonte em  $z$ .

Escolhendo a posição  $z = 0$  na superfície da amostra onde é atingida pelo laser gerando aquecimento superficial, como mostrado na Figura 3.6

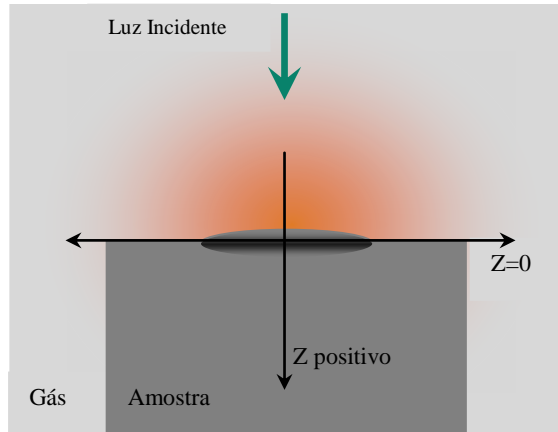


Figura 3.6 – Deformação superficial da amostra, devido ao feixe de excitação

Com isto podemos definir as seguintes condições de contorno:

- A temperatura da amostra seja homogênea e no tempo inicial  $t = 0$  não termos mudança na temperatura  $T(r, z, 0) = 0$  .
- A condição de borda  $T(\infty, z, t) = 0$  , onde o aquecimento na direção radial nunca atinge a borda, quer dizer as dimensões da amostra tem que ser maiores que as dimensões radiais da fonte de calor (feixe laser).
- Condição de fluxo de calor nulo entre amostra e ar  $\partial T(r, z, t)|_{z=0} / \partial t = 0$  , isto é devido ao fato de termos dois meios diferentes, amostra e ar, cujas respectivas condutividades térmicas ( $\kappa$ ) são diferentes, sendo  $\kappa_{ar}$  muito inferior que  $\kappa_{amostra}$

### 3.2.1.2 Perfil de deformação ou deslocamento

Ao gerar o aquecimento da amostra através do feixe de excitação, produzimos uma deformação superficial, por isso o nome perfil de deformação. Considerando o sistema em coordenadas cilíndricas, na aproximação quase-estática, a equação termo elástica associada para este perfil de deformação é:

$$(1 - 2\nu)\nabla^2 \bar{u} + \nabla(\nabla \cdot \bar{u}) = 2(1 + \nu)\alpha_T \nabla T(r, z, t) \quad (3.19)$$



O termo  $(\bar{u})$  é o vetor de deslocamento, o  $\alpha_T$  o coeficiente de expansão térmica linear e  $\nu$  a razão de Poisson. A solução da equação (3.19) pode ser escrita em coordenadas cilíndricas, introduzindo o potencial de deslocamento escalar,  $\Psi(r, z, t)$  que é a solução de Poisson, e a função Love,  $\psi$  pode ser obtida [42]:

$$\nabla^2 \Psi(r, z, t) = \alpha_T \frac{1+\nu}{1-\nu} T(r, z, t) \quad (3.20)$$

Sendo  $r$  coordenada radial e  $t$  o tempo. Por médio da equação biharmônica, que é:

$$\nabla^2 \nabla^2 \psi(r, z, t) = 0 \quad (3.21)$$

Os componentes  $r$  e  $z$  dos vetores deslocamento  $u_r$  e  $u_z$  e os componentes de tensão perpendiculares à superfície da amostra  $\sigma_{zz}$  e  $\sigma_{rz}$  (componente normal de stress) podem ser obtidos para  $\Psi(r, z, t)$  e a função Love  $\psi(r, z, t)$  pelas relações para os vetores deslocamento consideradas anteriormente obtemos:

$$u_i(r, z, t) = \partial_i \Psi(r, z, t) + \frac{1}{1-2\nu} \left[ 2(1-\nu) \delta_i \nabla^2 - \partial_{zi} \right] \psi(r, z, t) \quad (3.22)$$

e

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = & 2\mu \left[ \partial_{ij} - \delta_{ij} \nabla^2 \right] \Psi(r, z, t) + \\ & + \frac{2\mu}{1-2\nu} \left[ \partial_z (\nu \delta_{ij} \nabla^2 - \partial_{ij}) + (1-\nu) \nabla^2 (\delta_{iz} \partial_j + \delta_{iz} \partial_i) \right] \psi(r, z, t) \end{aligned} \quad (3.23)$$

$\mu = E/2 + 2\nu$ ,  $E$  é modulo de Young,  $\partial_{ij}$  derivada em relação a  $i = r, z$  e  $j = r, z$ , e  $\delta_{ij}$  é a função delta de Kronecker.

A solução da equação de Poisson (3.20) e a equação biharmônica (3.21), podem ser escritas em termos da transformada da distribuição de temperatura no espaço de Hankel Fourier  $T(r, z, t)$ ,  $T(\alpha, \lambda, t)$  como:

$$\Psi(r, z, t) = -\alpha_T \frac{1+\nu}{1-\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \cos(\lambda) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda \quad (3.24)$$

e

$$\psi(r, z, t) = \int_0^\infty \left[ (C + \alpha z G) e^{\alpha z} + (C + \alpha z G) e^{-\alpha z} \right] \alpha^{-2} J_0(\alpha r) d\alpha \quad (3.25)$$

Sendo  $J_0(\alpha r)$  a função de Bessel de primeiro tipo. Assumindo a condição stress na borda da superfície  $z = 0$  e  $z = l$  e  $\sigma_{rz}|_{z=0,l} = 0$ ,  $\sigma_{zz}|_{z=0,l} = 0$ , as constantes  $A, B, F$  e  $G$  podem ser derivadas.

O deslocamento da superfície da amostra em  $z = 0$  é dada por

$$u_r(r, 0, t) = \int_0^\infty \frac{2\alpha_T(1+\nu)\alpha^2 \mathcal{G}(\alpha, t) J_0(\alpha r)}{1 + 2l^2\alpha^2 - \cosh(2l\alpha)} d\alpha, \quad (3.26)$$

com

$$\mathcal{G}(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} \left\{ [2l\alpha + \sinh(2l\alpha)] - 2[2l\alpha \cosh(l\alpha) + \sinh(l\alpha)] \cos(\lambda l) - [2l \sinh(l\alpha)] \lambda \sin(\lambda l) \right\} d\lambda \quad (3.27)$$

A distribuição de temperatura no espaço de Hankel Fourier, para este caso e dado por

$$T(\alpha, \lambda, t) = \sqrt{2\pi} \frac{Q_0}{c\rho} \delta(\lambda) \frac{\omega^2}{4} e^{-\frac{\omega^2 \alpha^2}{8}} \int_0^t e^{-D\alpha^2 \tau} d\tau, \quad (3.28)$$

o fator de densidade de fonte é  $Q_0 = 2P_e A_e \varphi / \pi \omega^2$ ,  $\delta(\lambda)$  é a função delta de Dirac, e  $D = \omega^2 / 4t_c$ , difusividade térmica. Substituindo a equação (3.28) em (3.26), o deslocamento fica escrito como

$$u_z(g, 0, t) = -\frac{P_e A_e \alpha_T (1+\nu)}{\lambda_p \kappa} \varphi \frac{\lambda_p \omega^2}{4\pi t_c} \int_0^\infty \left[ \frac{\cosh(l\alpha) - 1}{l\alpha + \sinh(l\alpha)} \right] \left( \int_0^\infty e^{-\frac{\omega^2}{8}(1+2t/t_c)\alpha^2} d\tau \right) J_0(\alpha \omega \sqrt{mg}) d\alpha \quad (3.29)$$

Com:  $g = r^2 / \omega_{1p}^2$  e  $m = (\omega_{1p} / \omega_{0e})^2$ , é o grau de sensibilidade, dado pela relação entre feixe de prova e excitação ao quadrado. Note que os parâmetros geométricos definidos no ET são os mesmo definidos anteriormente para a LT. O termo entre colchetes representa a correção para o modelo de amostra finita. Sem esse termo, a solução para o deslocamento fica a mesma obtida para o modelo semi-infinito [43].

### 3.2.1.3 Diferença de fase e propagação do feixe de prova

Para definirmos a diferença de fase e a propagação do feixe de prova, temos que ter em vista que devido à espessura das amostras finas consideraremos o modelo finito.

Na diferença de fase da frente de onda do feixe refletido acontece uma pequena perturbação na forma de um atraso de fase adicional [44, 45].

$$\phi_{ET}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2[u_z(g, 0, t) - u_z(0, 0, t)] \quad (3.30)$$

Da mesma forma que na lente térmica, também assumiremos que a energia absorvida do feixe de prova é insignificante, se comparada a aquela absorvida pelo feixe de excitação.

A potência do feixe de prova é da ordem de 1mW e no caso do feixe de excitação uma potência muito maior.

Substituindo a equação (3.29) em (3.30) obtemos a diferença de fase  $\phi_{ET}(r,t)$ , temos:

$$\phi_{ET}(r,t) = \frac{4\pi}{\lambda_p} \left[ \theta_{ET} \frac{\lambda_p \omega^2}{4\pi t_c} \int_0^\infty \frac{\cosh(l\alpha) - 1}{l\alpha + \sinh(l\alpha)} \left( \int_0^\infty e^{-\frac{\omega^2}{8}(1+2t/t_c)\alpha^2} d\tau \right) J_0(\alpha\omega\sqrt{mg}) d\alpha \right] \quad (3.31)$$

O parâmetro  $\theta_{ET}$  esta correlacionado com as propriedades térmicas, ópticas e mecânicas da amostra e é dado por:

$$\theta_{ET} = -\frac{P_e A_e \alpha_T (1+\nu)}{\lambda_p \kappa} \varphi \quad (3.32)$$

Usando a teoria de Fresnel, podemos obter a amplitude complexa do feixe de prova no plano do fotodetector, uma vez que neste modelo utilizamos apenas o ponto central do feixe de prova. Logo podemos expressar a amplitude, em coordenadas cilíndricas, como:

$$U(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty e^{-(1+iV)g - \phi_{ET}(g,t)} dg \quad (3.33)$$

com as constantes

$$C = \frac{1}{\omega_{1P}} \sqrt{\frac{2P_e}{\pi}} e^{-2i\pi z_1/\lambda_p} \left[ i\pi\omega_{1P}^2/\lambda_p z_2 \right]^{-2i\pi z_2/\lambda_p}$$

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[ 1 + \left( \frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right]$$

Substituindo a equação (3.31) em (3.33), e integrando numericamente sobre  $g$ , a intensidade  $I(t)$  do feixe de prova no detector pode se calculada por [12]:

$$I(t) = |U(z_1 + z_2, t)|^2 \quad (3.34)$$

Sendo  $I(t)$ :

$$I(t) = \left| C_1 \int_0^\infty \exp \left\{ (iV - 1)g - i \left[ \frac{4\pi}{\lambda_p} \left[ \theta_{ET} \frac{\lambda_p \omega^2}{4\pi t_c} dg \times \int_0^\infty \frac{\cosh(l\alpha) - 1}{l\alpha + \sinh(l\alpha)} \left( \int_0^\infty e^{-\frac{\omega^2}{8}(1+2t/t_c)\alpha^2} d\tau \right) J_0(\alpha\omega\sqrt{mg}) d\alpha \right] \right] \right\} dg \right|^2 \quad (3.35)$$

## Capítulo 4

### Fundamento Teórico das Medidas Complementares

As respectivas equações finais das técnicas de espectroscopia de lente térmica e espelho térmico, tem parâmetros relacionados com as propriedades ópticas e térmicas da amostra, tais como difusividade, calor específico, coeficiente de absorção, etc. Por esta razão torna-se importante fazermos um estudo das demais técnicas para uma caracterização mais completa.

#### 4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O calorímetro diferencial de varredura - DSC (Differential Scanning Calorimeter) foi desenvolvido por Perkin-Elmer Co em (1964). Através dele é possível o estudo dos processos nos quais se produzem uma mudança na entalpia com o calor específico, pontos de ebulição e fusão, pureza de compostos, determinação de transições de primeira e segunda ordem, etc. Os tipos de DSC conhecidos são de compensação de energia e de fluxo de calor, o tipo de DSC utilizado para a realização das medidas foi o de fluxo de calor [46].

O DSC de fluxo de calor é um equipamento que possui só um forno para o aquecimento, tem um transportador de amostra com base de platina altamente condutora, no qual irão os cadinhos (panelinhas de platina ou alumina). Nele ambos os cadinhos (amostra e referencia) são aquecidos por um único sistema de aquecimento. No processo de aquecimento a amostra reage endotermicamente ou isotermicamente, quer dizer, mede a quantidade de calor absorvido ou eliminado durante processo produzindo se um fluxo de calor entre os cadinhos através da base de platina. Este fluxo é medido através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo-se um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referencia. Os dados obtidos são da forma de potencial elétrico ( $\mu V$ ), correspondentes a ambos os cadinhos no interior do forno. O aumento é linear e simétrico, assim pode ser obtida uma curva de potencial elétrico versus tempo [46, 47]. Na Figura 4.1 temos o equipamento e esquema do DSC de fluxo de calor usado nas medidas.

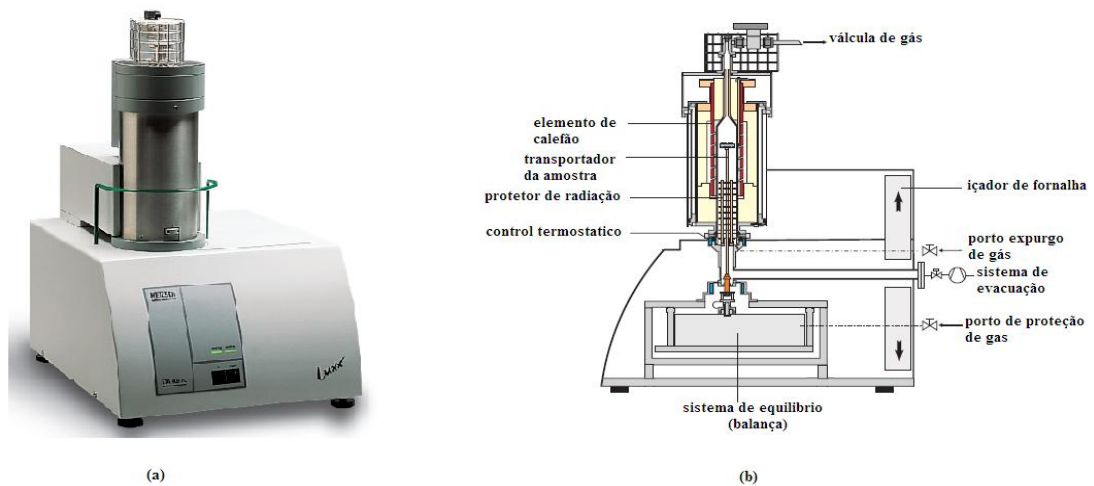


Figura 4.1 – (a) Equipamento utilizado para o DSC e (b) Esquema das partes principais do DSC

O análise de DSC também pode ser usada para determinar mudanças de fase como transição vítrea ( $T_g$ ), que se apresentam quando, ao aumentar a temperatura de um sólido amorfo aparecem transições como uma alteração (ou degrau) na linha base do sinal registrado.

#### 4.2 Calor Específico ( $c_p$ )

O calor específico, ou capacidade calorífica específica, é definido como quantidade de energia em calorias, que deve ser fornecida a cada grama de uma substância para que sua temperatura se eleve em  $1^\circ\text{C}$ .

A quantidade de energia trocada ( $Q$ ) é dada por:

$$Q = mc\Delta T \quad (4.1)$$

Em que:

$m$  é massa do corpo,  $c$  o calor específico do corpo e  $\Delta T$  a variação de temperatura do corpo.

O calor específico a pressão constante é denotado por  $c_p$ . A relação entre calor específico a pressão constante e capacidade calorífica, é dada por:

$$c_p = \frac{C}{m} \quad (4.2)$$

Sabendo que  $C = Q/\Delta T = c.m$  é a capacidade calorífica, que é definida como a quantidade de calor necessária para aumentarmos em uma unidade a temperatura de determinada substancia [22].

#### 4.2.1 Calorímetro de relaxação térmica

Em 1972, Bachmann e colaboradores desenvolveram um novo método denominado calorimetria de relaxação térmica, o qual possibilita o estudo da capacidade calorífica específica “Calor específico” [48].

Este método nos possibilita controlar o tempo de relaxação interna da amostra, determinando o calor específico a partir da análise do tempo de relaxação térmica da amostra. Onde podemos fazer medidas tanto em temperatura ambiente como em intervalos de temperaturas maiores [32].

Para a realização das medidas de calor específico ( $c_p$ ), foi utilizado um calorímetro baseado neste método, feito em nosso grupo GEF. Para os ajustes de dados obtidos, foi usado o programa de aquisição de dados também desenvolvido pelo nosso grupo. Este equipamento tem como princípio de funcionamento a análise de variação de temperatura em função do tempo. Na Figura 4.2 é mostrado o esquema do reservatório térmico e as partes principais do calorímetro.

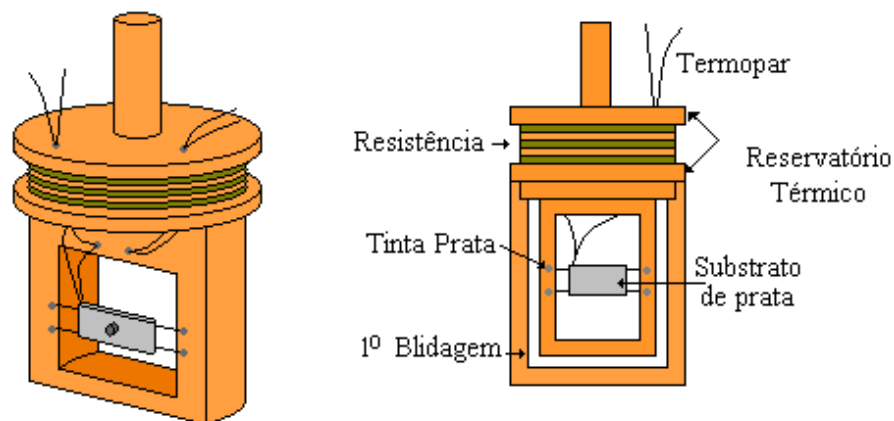


Figura 4.2 – Desenho do reservatório térmico do calorímetro de relaxação térmica, e suas partes principais

Para melhorar a uniformidade da temperatura e evitar convecção térmica na amostra e no suporte, foi utilizada uma primeira blindagem térmica de cobre com janela que permite a passagem do feixe laser, e uma segunda blindagem de aço inox com janela, o qual faz o isolamento externo, minimizando mais ainda as flutuações de temperatura e o ar do ambiente.

Na montagem o sistema térmico e substrato estão a uma mesma temperatura inicial  $T_0$ . Ao incidir o laser de diodo no substrato gera-se um pulso de calor. Parte desse pulso é absorvido pelo substrato aquecendo-o, e gerando uma diferença de temperatura entre o reservatório e o substrato. Outra parte é transferida para o reservatório através dos fios de cobre e para o ar circundante no interior do sistema.

O método de relaxação térmica foi utilizado em várias configurações de calorímetro. Essencialmente, o método consiste na análise da variação da temperatura da amostra em função do tempo, após um pulso de calor ser aplicado ao substrato, onde está fixada a amostra, o qual está sustentado pôr fios presos ao reservatório térmico [49].

Primeiro, consideremos o sistema, reservatório térmico + substrato, a uma temperatura  $T_0$ . Fornecendo potência com o laser, parte da energia será absorvida pelo substrato aquecendo-o, ocasionando uma diferença de temperatura entre o sistema. Parte dessa energia será transferida para o reservatório por meio dos fios que sustenta o substrato, do ar que envolve o mesmo e ainda através da radiação térmica. Assim teremos:

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K_e \Delta T. \quad (4.3)$$

$P$  é a potência total absorvida,  $C$  é a capacidade térmica do sistema,  $K_e$  é a condutância efetiva total do sistema e  $\Delta T$  é a diferença de temperatura entre o substrato e reservatório térmico.

Com a absorção de energia pelo substrato, há também um aumento da diferença de temperatura  $\Delta T$  e, conseqüentemente, um aumento da quantidade de energia térmica transferida para o reservatório térmico. Após um tempo longo, o sistema entra em um regime estacionário, no qual a energia fornecida ao substrato é transferida ao reservatório e a partir deste instante a diferença de temperatura ficará estável, de forma que

$$P = K_e \Delta T_{\max}. \quad (4.4)$$

Se nesse instante a incidência de luz (potência) for interrompida, os fios conduzirão apenas a energia que ficou acumulada ( $C\Delta T$ ) no substrato. Considerando  $P = 0$  na equação (4.3), temos:

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T = 0. \quad (4.5)$$

Conforme os fios conduzem calor a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui gradativamente, até chegar  $T(t) = T_0$  seguindo a equação:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \quad (4.6)$$

Definindo o tempo de relaxação como  $\tau = C/K$ . Assim, conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo a diferença de temperatura máxima  $\Delta T_{\max}$ , obtemos a condutância térmica efetiva ( $K_e$ ) usando a equação (4.4). Pelo ajuste da curva de decaimento  $\Delta T(t) \times t$  podemos determinar o valor do tempo  $\tau$ . Usando as equações (4.4) e o tempo de relaxação podemos determinar a capacidade térmica ( $C$ ) do substrato, dada pôr:

$$C = \tau K_e = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}} \quad (4.7)$$

Fixando a amostra no substrato (com pasta térmica), a capacidade térmica do sistema e conseqüentemente o tempo de relaxação aumentarão. Curvas características de decaimento térmico do substrato e da amostra mais substrato são mostradas na Figura 4.3.

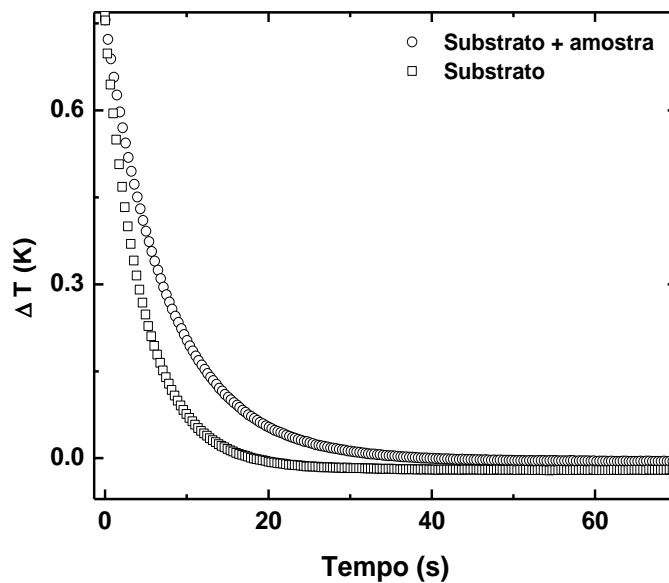


Figura 4.3 – Curvas características do decaimento térmico. Nesse caso o alumínio foi usado para calibrar o sistema.



Com a curva de decaimento da temperatura do sistema (amostra + substrato) calculamos os parâmetros  $\Delta T_{sistema}$  e  $\tau_{sistema}$ . Com esses parâmetros e conhecendo a capacidade térmica do substrato determinamos o calor específico da amostra usando a equação:

$$c_{p\_amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} = \frac{\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}}{Massa_{amostra}} \quad (4.8)$$

Para obtermos a potência absorvida realizamos uma medida com uma amostra padrão de alumínio, usando a equação (4.7) obtemos:

$$P = C_{padrão} \left/ \left( \frac{\tau_{total}}{\Delta T_{total}} - \frac{\tau_{subs}}{\Delta T_{subs}} \right) \right. \quad (4.9)$$

Conhecendo a potência absorvida pelo substrato, de posse das curvas de decaimento e da massa da amostra, por meio da equação (4.8) determinamos o calor específico para a amostra.

### 4.3 Interferometria Óptica $(ds/dT)_{10}$

No século XVII a teoria corpuscular da luz dada por Isaac Newton (1642-1727) definia que a luz consistia na emissão de corpúsculos por fontes luminosas, onde tais corpúsculos seriam emitidos em trajetórias retilíneas podendo atravessar corpos transparentes e serem refletidos por corpos opacos [50, 51].

Em 1801 foi aceito a teoria ondulatória da luz pela comunidade científica devido a Young que enunciou o princípio de Interferometria e a explicação para as cores nos filmes finos (conhecido com anéis de Newton). Em 1827, as experiências de Young e Fresnel mostravam a existência de fenômenos ópticos [36, 51].

A interferência de ondas é muito utilizada em diversos campos da ciência, sendo a interferometria uma ferramenta muito importante no estudo de materiais transparentes, determinando-se assim algumas propriedades físicas, tais como: coeficiente de dilatação ( $\alpha$ ), índice de refração ( $n$ ), coeficiente térmico de índice de refração ( $dn/dT$ ), o coeficiente térmico de caminho óptico ( $ds/dT$ ), etc. por tal razão esta técnica é de interesse para o nosso estudo [50].

### 4.3.1 Interferometria dos feixes numa placa paralela

Ao usarmos um feixe laser como fonte de calor na amostra, produzimos calor somente num ponto, fazendo com que o material sofra aquecimento não uniforme dependendo do perfil do laser, produzindo stress óptico, o qual deve ser incluído no cálculo da variação do caminho óptico ( $ds/dT$ ). Porém quando o aquecimento for uniforme e o material consegue se expandir livremente, o stress óptico não será considerado [9, 52].

O  $ds/dT$ , é um parâmetro que descreve a variação da frente de onda da radiação eletromagnética ao passar por um meio submetido a uma variação de temperatura [53], e pode ser medido por diversas técnicas, tais como interferometria óptica e espectroscopia de lente térmica [52].

O valor  $(ds/dT)_{10}$  de interferometria é obtido a partir do aquecimento homogêneo da amostra num forno resistivo e o valor de  $(ds/dT)$  da lente térmica descreve a mudança no caminho óptico induzido por um feixe laser com perfil de intensidade gaussiano, de modo que provoca aquecimento não homogêneo na amostra [54, 55].

A técnica interferométrica desenvolvida em nosso grupo (GEFF) consiste no princípio das múltiplas reflexões numa placa paralela, esta técnica é aplicada para medidas de  $(dn/dT)$  nos líquidos,  $(ds/dT)_{10}$  de vidros, cristais ópticos e em nosso estudo caso para  $(ds/dT)_{10}$  em um polímero [3, 36, 56].

Consideremos uma placa de faces paralelas, transparente, isotrópica e com índice de refração uniforme, que é iluminada por um feixe de luz monocromático (S), como mostrado na Figura 4.4.

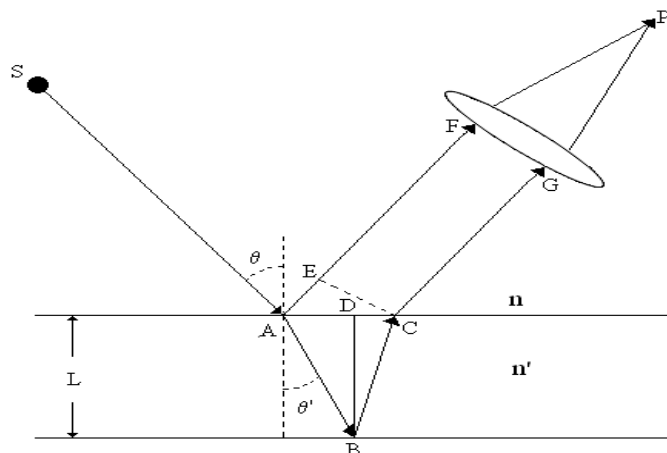


Figura 4.4 – Placa plana e paralela, com um feixe de luz monocromático refletindo-se nela gerando-se franjas de interferência em um ponto P.

Da Figura 4.4, temos que  $\theta$  é o ângulo de incidência da luz na amostra,  $\theta'$  ângulo de refração em relação à normal,  $n$  índices de refração do ar,  $n'$  índice de refração da amostra em estudo e  $L$  a espessura da amostra.

A diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos na primeira e segunda superfície da amostra é dada por:

$$(\Delta S)_{10} = n'(\overline{AB} + \overline{BC}) - n\overline{AE} \quad (4.10)$$

Podemos definir:

$$\overline{AB} = \overline{BC} = \frac{L}{\cos \theta'} \quad (4.11)$$

e

$$\overline{AE} = \overline{AC} \sin \theta = 2L \tan \theta' \sin \theta \quad (4.12)$$

Utilizando a Lei de Snell-Descartes, que estabelece a relação entre o feixe incidente e refratado  $n' \sin \theta' = n \sin \theta$ , juntamente com as equações (4.10), (4.11) e (4.12) obtemos:

$$\Delta S = 2nL \cos \theta \quad (4.13)$$

A variação da intensidade no padrão das franjas para o caso de máximos e mínimos de intensidade pode ser expressa, por:

$$2nL \cos \theta = m\lambda_0 \quad (4.14)$$

Onde  $m$  é o número de ordem das franjas de interferência sendo  $m = 0, 1, 2, \dots$  para máximos e

$m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$  para mínimos e  $\lambda$  o comprimento de onda do laser que é  $\approx \Delta S$  [6, 32, 36].

Considerando o ângulo de incidência  $\theta$  é muito pequeno tal que  $\cos \theta \approx 1$ , a diferença de caminho óptico é igual a um número inteiro ( $m$ ), então a equação (4.14) fica:

$$\Delta S = 2nL = \lambda m \quad (4.15)$$

Em que  $S = \Delta S/2$ , o caminho óptico fica:

$$S = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad (4.16)$$

Ao derivar a equação (4.15) em função da temperatura, obtemos [54]:

$$\frac{ds}{dT} = L \frac{dn}{dT} + n \frac{dL}{dT} = \frac{\lambda}{2} \left( \frac{dm}{dT} \right) \quad (4.17)$$

Em que  $dm$  é o número de franjas que passam pelo detector no intervalo de temperatura  $dT$ .

Dividindo a equação (4.17) pela espessura  $L$  obtemos:

$$\frac{1}{L} \frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + n \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} = \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) \quad (4.18)$$

Considerando que:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \left( \frac{ds}{dT} \right) = \left( \frac{dS}{dT} \right)_{io} \quad (4.19)$$

Dizendo que:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (4.20)$$

Onde  $\alpha$  é coeficiente térmico de expansão linear na direção do feixe de laser incidente.

Substituindo as equações (4.19) e (4.20) em (4.18), teremos:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) \quad (4.21)$$

Onde é evidenciado que a variação no comprimento do caminho óptico  $\left( \frac{dS}{dT} \right)$  induzida por uma variação térmica do sistema depende do índice de refração  $n$ , do coeficiente de expansão térmica  $\alpha$ , e do coeficiente térmico do índice de refração  $\left( \frac{dn}{dT} \right)$  [54, 57].

Através das equações (4.19) e (4.21) podemos expressar a seguinte relação

$$\frac{1}{L} \left( \frac{ds}{dT} \right) = \left( \frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) = \left( \frac{dS}{dT} \right)_{io} \quad (4.22)$$

### 4.3.2 Coeficiente térmico de índice de refração $(dn/dT)$

Ao variarmos a temperatura de uma substancia, alteramos seu volume e consequentemente sofre mudanças em seu índice de refração [53].

Ao produzir uma variação na temperatura, o índice de refração passa a ser controlado por dois fatores:

1. Espaçamento inter-atômico: Ao produzir aquecimento, terá um aumento no espaço inter-atômico das moléculas quer dizer, a expansão produzirá uma reordenação dos momentos dipolares individuais resultando uma polarização media menor, por tanto um decréscimo no índice de refração.

2. Volume molar: Se o volume molar diminui, haverá diminuição do espaço inter-atômico, levando ao reordenamento direcional dos momentos dipolares induzidos, o qual gera uma diminuição no tamanho e haverá um aumento no número de dipolos ocasionando que a polarizabilidade individual muda em função da temperatura, o que gera um aumento do índice de refração [3, 58, 59].

Para gases, líquidos e sólidos isotrópicos, temos uma relação linear entre o volume do meio e o índice de refração.

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{R}{V} \quad (4.23)$$

Onde  $R$  é a refratividade da substância,  $V$  o volume do material, e  $n$  o índice de refração

Da relação de Lorentz-Lorenz teremos a equação do índice de refração:

$$\frac{R}{V} \Rightarrow n^2 = \frac{V + 2R}{V - R} \quad (4.24)$$

Diferenciando esta equação em relação à  $n$ , temos:

$$2ndn = \frac{3VdR - 3RdV}{(V - R)^2} = \frac{3VR}{(V - R)^2} \left[ \frac{dR}{R} - \frac{dV}{V} \right] \quad (4.25)$$

O segundo fator da equação (4.25) pode ser escrito em termos de  $n$ , usando a equação (4.23), da seguinte forma:

$$\frac{3VR}{(V - R)^2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \quad (4.26)$$

Substituindo a equação (5.26) na equação (5.25) e derivando em relação a  $T$ , temos

$$2n \frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \left[ \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right] \quad (4.27)$$

considerando que

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \text{ e } \Phi = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \quad (4.28)$$

$\beta$  é o coeficiente de expansão volumétrica com a temperatura,  $P$  a polarização que é proporcional a  $R$  e  $\Phi$  é o coeficiente de temperatura da variação da polarizabilidade eletrônica.

Substituímos as equações (4.28) em (4.27), teremos:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} [\Phi - \beta] \quad (4.29)$$

Da equação (4.29) temos que  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  é dominado por  $\beta$  e  $\Phi$ , da seguinte maneira:

- Quando  $\varphi > \beta$ , o valor de  $\frac{dn}{dT} > 0$ , e o sinal formada na lente térmica será convergente.
- Para  $\varphi < \beta$ , o valor de  $\frac{dn}{dT} < 0$ , e o sinal formada na lente térmica será divergente [3, 53].

#### 4.4 Coeficiente de dilatação térmica linear ( $\alpha$ )

O coeficiente de dilatação térmica linear de um material mede a variação unitária da grandeza de uma das dimensões de uma substancia a cada variação de 1°C para um determinado comprimento inicial. A variação das dimensões não ocorre somente no comprimento, tendo em vista que um material também sofre variações superficiais e volumétricas, chamados de coeficiente de dilatação superficial e volumétrica respectivamente [60].

Pela técnica de dilatometria é possível medir a mudança nas dimensões de uma amostra em função da temperatura, ao ser submetido a uma programação controlada de aquecimento.

A mudança de comprimento da amostra é proporcional ao comprimento inicial, sendo expresso por:

$$\frac{(L_T - L_0)}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4.30)$$

$L_T$  é o comprimento à temperatura  $T$ , e  $L_0$  é o comprimento à temperatura inicial ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).

Temos que o coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  em certa temperatura é expresso por:

$$\alpha = \left[ \frac{(\Delta L/L_0)}{\Delta T} \right] \quad (4.31)$$

O equipamento do dilatômetro mostrado na Figura 4.5 é composto basicamente por uma cavidade cilíndrica envolta por uma serie de indutores, onde um núcleo, ligado à haste de alumina do dilatômetro, tem livre movimentação horizontal.

O aquecimento é gerado basicamente por um forno, LVDT ou Linear Voltage Differential Transformer, “transdutor” (conversor de medida física em uma sinal elétrica), a medida da temperatura no contorno da haste mediante um termopar [46, 47].

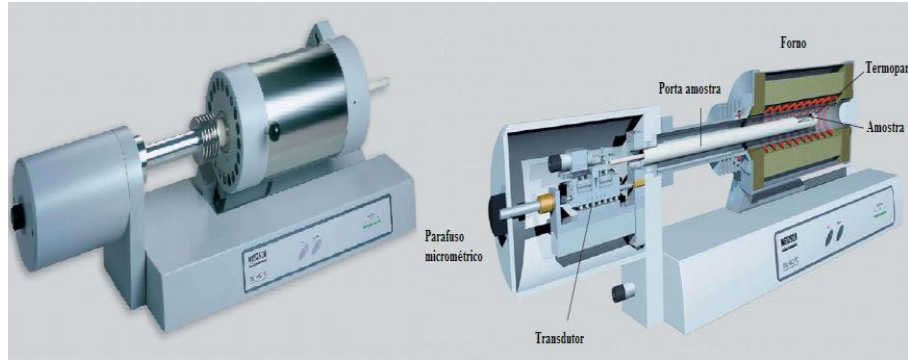


Figura 4.5 – (a) Equipamento para medida de dilatometria e (b) Esquema das partes principais do Dilatômetro

#### 4.5 Coeficiente de Absorção Óptica

Quando incidimos radiação eletromagnética sobre um material transparente, esta radiação pode ser refletida, refratada, espalhada, ou até mesmo ser absorvida pelo material. Disso resulta que só uma parte da radiação incidente é transmitida através do material.

A Figura 4.6, representa esquematicamente o que pode acontecer com a radiação quando atinge um material transparente [61].

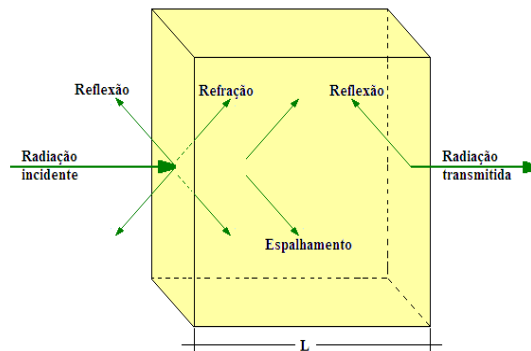


Figura 4.6 – Feixe de luz incidindo, refletindo e refratando num material transparente

Na Figura 4.6 temos uma radiação que incide perpendicularmente na amostra com intensidade  $I_0$  e uma radiação que é transmitida pela amostra com intensidade ( $I_t$ ). A radiação ao penetrar a amostra decai exponencialmente com o aumento do caminho percorrido. Este fenômeno é conhecido como lei de Lambert - Beer, onde são desprezados os efeitos de reflexão, refração e espalhamento.

Então podemos expressar a lei de Lambert – Beer da seguinte forma:

$$I_t = I_0 e^{-A} \quad (4.32)$$

Onde a absorvância  $A = A_e Lc$ , sendo  $A_e$  o coeficiente de absorção óptica,  $L$  é a espessura da amostra e  $c$  a concentração da amostra.

A grandeza que medimos experimentalmente é a transmitância  $T$ , representada por a razão entre a intensidade incidente e a transmitida, como mostra a seguinte equação:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (4.33)$$

Relacionando a Lei de Lambert Beer com a transmitância obtemos a absorvância  $A$ , expressada como:

$$A = \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.34)$$

Se dividirmos (4.34) pela espessura da amostra, obtemos a expressão [62, 63]:

$$A_e = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.35)$$

O coeficiente de Absorção óptica ( $A_e$ ) é um parâmetro muito crítico a ser medido pelo experimento de lente térmica, quando a amostra em estudo é muito transparente [64]. Neste método é medida a intensidade do laser de excitação antes ( $I_{in}$ ) e depois ( $I_{out}$ ) de atravessar uma amostra transparente e homogênea. Segundo a lei de Lambert - Beer, o feixe no interior de uma amostra sofre um decaimento exponencial à medida que a distancia aumenta, isto pode ser expresso pela equação:

$$\frac{I_{out}}{I_{in}} = T = (1 - R)^2 e^{-A_e L} \quad (4.36)$$

$L$  é a espessura de uma amostra,  $n$  é o índice de refração e  $R$  a fração das reflexões nas superfícies representadas pela equação (4.37).

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (4.37)$$

A equação (4.36) pode ser expressa em função do coeficiente de absorção óptica como:

$$A_e = \frac{1}{L} \text{Ln} \left[ \frac{T}{(1-R)^2} \right] \quad (4.38)$$



#### 4.6 Índice de refração ( $n$ )

As ondas de luz propagam-se com velocidade “ $c$ ” no vácuo igual a (299 792 458 m/s), no entanto elas reduzem a velocidade ao atravessar materiais transparentes como água, ar, vidro, etc. Tal desaceleração é consequência das interações entre o campo eletromagnético da onda e os elétrons do material.

A luz ao passar de um meio menos denso como o ar, para um meio óptico mais denso como, por exemplo, água ou vidro reduz a sua velocidade.

O índice refração  $n$  de um material é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz ao atravessar outro meio qualquer ( $v$ ) [65].

$$n = \frac{c}{v} \quad (4.39)$$

##### 4.6.1 Interferômetro de Michelson:

O interferômetro de Michelson foi inventado no ano 1880 pelo físico estadunidense Albert Abrahan Michelson (1852-1931) [65]. É um dispositivo que faz uso pratico da interferência, onde um feixe luminoso é dividido em duas ondas iguais de amplitudes menores para depois se recombinar e formar um padrão de interferência [66]. O experimento, por ter uma excelente sensibilidade para pequenas mudanças no caminho óptico, pode ser usado para medir o índice de refração de diversos materiais transparentes [66, 67].

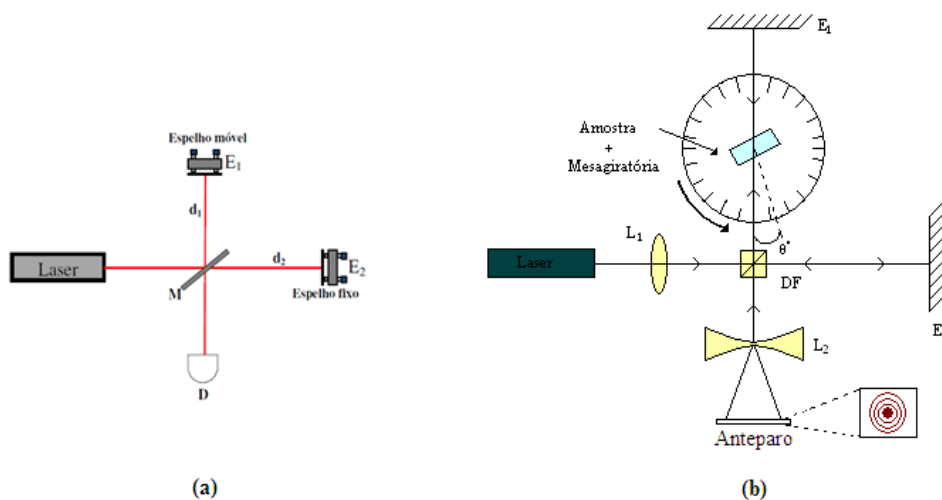


Figura 4.7 – (a) Esquema básico do interferômetro e (b) esquema real do montagem com uma amostra inserida no caminho do feixe.

Para explicar o modelo matemático consideremos o arranjo experimental básico dado na Figura 4.7 (a), nele temos que associar uma equação matemática que descreva as franjas de interferência que surgem através da interferência entre o feixe que percorre a distância  $d_1$  e o feixe que percorre a distância  $d_2$ .

Numa interferência construtiva, a diferença de caminho óptico ( $\Delta S$ ) é dada pela equação:

$$\Delta S = m\lambda \quad (4.40)$$

Onde  $m$  representa os pontos de máximos e mínimos, sendo necessário para isso ser um número inteiro  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz [66].

O experimento é montado conforme o arranjo mostrado na Figura 4.7 (b), onde colocamos uma amostra transparente em uma mesa giratória no caminho do feixe entre o divisor e o espelho  $E_1$ . Para determinarmos o índice de refração da amostra a giramos um ângulo  $\theta$  com relação a um ponto de referencia ( $\theta = 0$ ), isto produz uma diferença de caminho óptico que pode ser observado pela variação no padrão de franjas de interferência, dado pela equação seguinte:

$$\Delta S_\theta - \Delta S_0 = \Delta m \cdot \lambda \quad (4.41)$$

$\Delta S_\theta$  é a variação do caminho óptico (relação ao ar) para um ângulo  $\theta$  de incidência com relação à normal,  $\Delta S_0$  é a variação do caminho óptico (relação ao ar)  $\theta = 0$  com relação à normal e  $\Delta m = N$ , numero de franjas.

Então determinando  $\Delta S_\theta$  na equação (4.41), ao girar a amostra num ângulo  $\theta$ , é dado pela diferença de caminho óptico da amostra com relação ao caminho óptico na ausência da amostra (Caminho óptico de referencia), tal fato é expresso pela equação:

$$\Delta S_\theta = \Delta S_{Amostra} - \Delta S_{Referencia} \quad (4.42)$$

Na Figura 4.8 (a) temos a vista superior de uma cubeta com conteúdo, que ao ser incidido por um feixe laser num ângulo  $\theta$  com relação à normal, pode-se deduzir que:

$$\Delta S_\theta = [2nC + 2n_c(a_1 + a_2)] - [2n_0B + 2n_0(b_1 + b_2)] \quad (4.43)$$

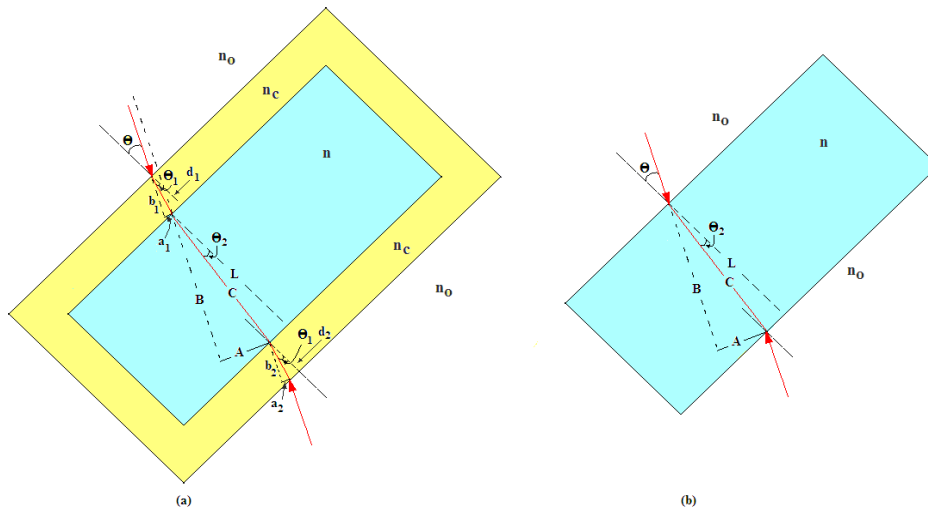


Figura 4.8 – (a) vista superior de um feixe incidindo numa cubeta contendo uma amostra qualquer, e (b) vista superior de feixe incidindo numa amostra solida.

Considerando que a nossa amostra é solida, devemos eliminar a cubeta, quer dizer  $d_1 = d_2 = 0$ , por tanto  $n_c$ , ficando só a amostra como mostra na Figura 4.8 (b), fazendo estes ajustes na equação (4.43) termos:

$$\Delta S_\theta = [2nC] - [2n_oB] \quad (4.44)$$

em que

$$C = \frac{L}{\cos(\theta_2)} \text{ e } B = \frac{L \cos(\theta - \theta_1)}{\cos(\theta_2)} \quad (4.45)$$

Para uma amostra solida temos a incidência do feixe laser em um ângulo  $\theta$  com relação à normal, substituindo os termos da equação (4.45) em (4.44), e considerando o índice de refração do ar  $n_o = 1$  e fazendo algumas simplificações, temos:

$$\Delta S_\theta = \frac{2L}{\cos \theta_2} [n - \cos(\theta - \theta_2)] \quad (4.46)$$

Retirando a amostra do caminho do feixe, teríamos:  $\Delta S_\theta = \Delta S_0$  e  $\theta = \theta_2 = 0$ . Logo a equação (4.46), fica:

$$\Delta S_0 = 2L(n - 1) \quad (4.47)$$

Substituindo as equações (4.46) e (4.47) em (4.41) temos:

$$N\lambda = \Delta m\lambda = \frac{2L}{\cos \theta_2} [n - \cos(\theta - \theta_2)] - 2L \cdot [n - 1] \quad (4.48)$$

Usando a lei de Snell,  $n_0 \sin \theta = n \sin \theta_2$  com  $n_0 = 1$  e utilizando algumas propriedades trigonométricas na equação (4.48), obtemos uma equação de ajuste que representa o número de franjas deslocadas ( $N$ ) em função do ângulo  $\theta$ . Esta equação pode ser usada para os cálculos de índice de refração em materiais sólidos, como mostra a equação (4.49). [32, 66, 68].

$$N = \frac{2.L}{\lambda} \left[ \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} - \cos \theta - n + 1 \right] \quad (4.49)$$

#### 4.7 Densidade de massa volumétrica ( $\rho$ )

Para a medida da densidade realizada neste trabalho foi usado o princípio de Arquimedes. Este princípio diz que "todo corpo mergulhado num fluido em repouso sofre, por parte do fluido, uma força vertical para cima, cuja intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo". Essa força que o fluido exerce é denominada empuxo ( $E$ ), e sua intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo. Portanto, temos que [66]:

$$P_{Aparente} = P_{Real} - E \quad (4.50)$$

Onde  $P_{Aparente}$  é o peso da amostra submersa,  $P_{Real}$  é o peso da amostra no ar e  $E$  é o empuxo, que pode ser definido por:

$$E = \rho_{sub} V_{sub} g \quad (4.51)$$

Lembrando da definição de densidade, que diz que:

$$\rho = \frac{m}{V} \left( \frac{Kg}{m^3} \right) \quad (4.52)$$

Temos que o peso pode ser definido, como:

$$P = \rho V g \quad (4.53)$$

Substituindo as equações (4.53) e (4.51) em (4.50), e fazendo algumas manipulações matemáticas, temos:

$$\rho_{ar} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{liq}} \rho_{liq} \quad (4.54)$$

$m_{ar}$  é a massa do corpo fora da água e  $m_{liq}$  a massa do corpo submerso no líquido,  $\rho_{liq}$  é densidade do liquido e  $\rho_{ar}$  é densidade do corpo fora da água.

## Capítulo 5

### Experimental

As amostras comerciais de Policarbonato (PC) e (PMMA) utilizadas neste trabalho foram cortadas em um tamanho adequado para cada uma das técnicas experimentais. Estas amostras foram adquiridas da empresa Diamond.

#### 5.1 Espectroscopias de Lente Térmica e Espelho Térmico

Os experimentos com as técnicas de LT e de ET foram realizados com arranjo experimental no modo descasado, representado abaixo pelas Figuras 5.1 e 5.2. Foram utilizados um laser de Argônio (Coherent, modelo Innova 90 Plus, 6 Watts) como laser de excitação, e um laser de He-Ne (Uniphase, 2 mV) como laser de prova. Foram utilizados fotodiodos que possuem resposta linear para a variação de intensidade de luz com tempo de resposta da escala de microssegundos. Os dados foram armazenados em um osciloscópio (Tektronics, modelo TDS1001B). O fotodiodo  $F_2$  foi usado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação da LT ou do ET.

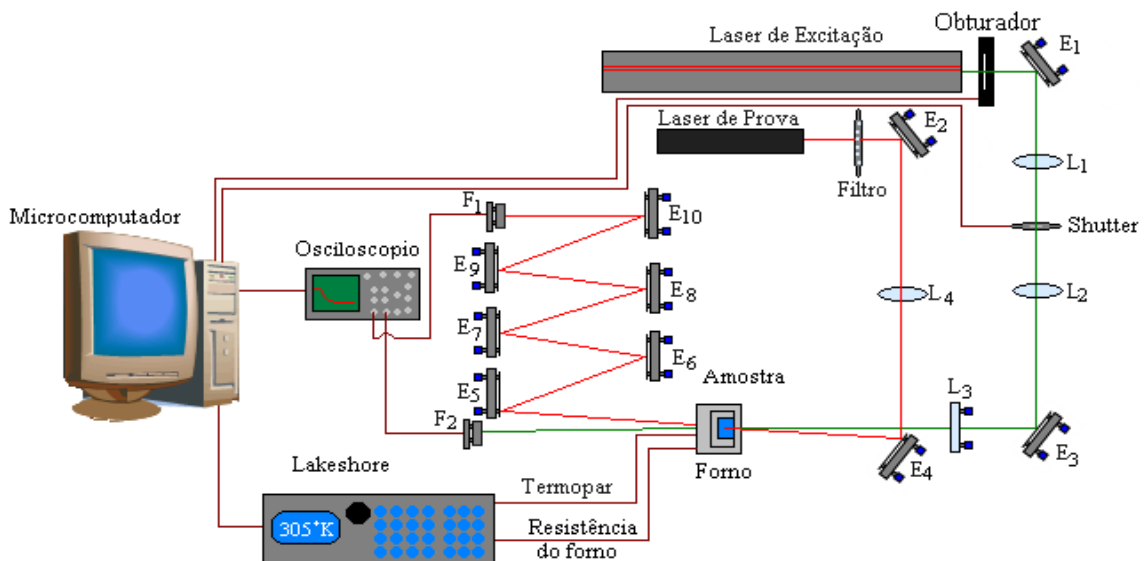


Figura 5.1 – Arranjo experimental da Lente Térmica:  $F_1$  e  $F_2$  são os fotodiodos.  $L_1$ ( $f=10\text{cm}$ ),  $L_2$ ( $f=10\text{cm}$ ),  $L_3$ ( $20\text{cm}$ ) e  $L_4$ ( $35\text{cm}$ ) lentes convergentes.  $E_1$ ,  $E_3$ ,  $E_4$ ,  $E_5$ ,  $E_6$ ,  $E_7$ ,  $E_8$ ,  $E_9$  e  $E_{10}$  são espelhos

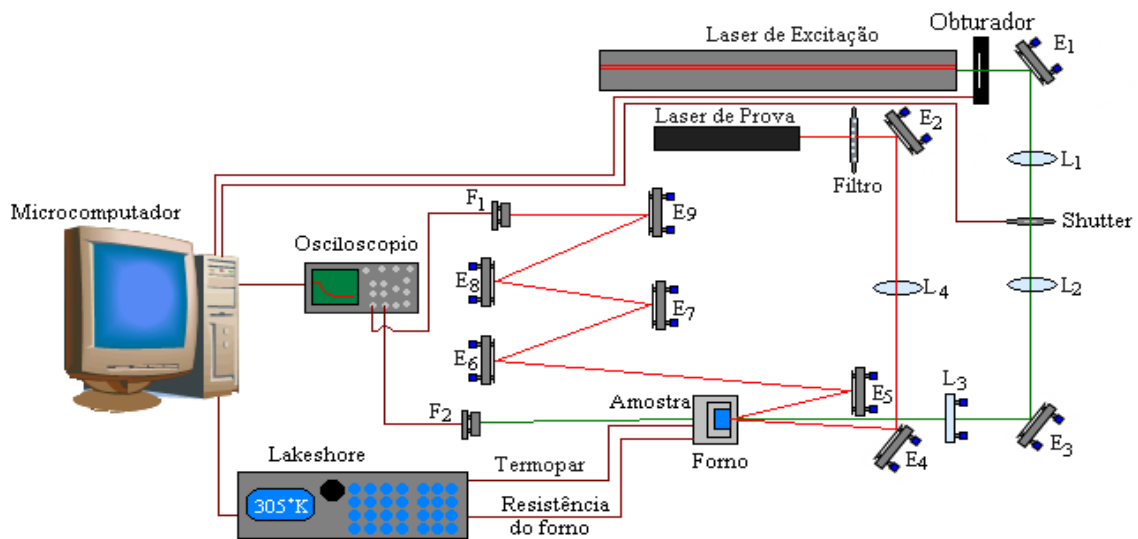


Figura 5.2 – Arranjo experimental Espelho Térmico:  $F_1$  e  $F_2$  são os fotodiodos.  $L_1$ ( $f=10\text{cm}$ ),  $L_2$  ( $f=10\text{cm}$ ),  $L_3$ ( $20\text{cm}$ ) e  $L_4$  ( $35\text{cm}$ ) lentes convergentes.  $E_1, E_3, E_4, E_5, E_6, E_7, E_8$  e  $E_9$  espelhos

As amostras foram colocadas em uma unidade de aquecimento elétrico utilizando resistores, para medida em altas temperaturas. A variação de temperatura na amostra foi monitorada por um controlador de temperatura (LakeShore 340). As lentes  $L_3$  e  $L_4$  são montadas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo o sistema foi montado sobre uma mesa óptica (Melles Griot). A incidência do laser de excitação sobre a amostra foi controlada por um obturador mecânico (Melles Griot), acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador. O sistema de aquisição utilizado foi uma placa de comunicação GPIB (Ziathec, padrão IEEE488), comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows.

Para a realização dos experimentos de LT e ET, as seguintes instruções foram adotadas: a amostra é posicionada na cintura do feixe de laser de excitação e a aproximadamente  $10\text{cm}$  da cintura do feixe do laser de prova. Em seguida, por meio dos espelhos  $E_5$  ao  $E_{10}$  realizou-se o alinhamento de modo que o centro do feixe do laser de prova transmitido (LT) ou refletido (ET) passe pela abertura circular colocada em frente ao fotodiodo  $F_1$ . Maximiza-se então o sinal no detector, ajustando os espelhos  $E_{10}$  (LT) e  $E_9$  (ET). Durante este processo, o feixe do laser de excitação fica interrompido devido a um obturador (shutter). O próximo passo a ser seguido é fazer com que o feixe do laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento, a lente  $L_3$  é ajustada de modo que o feixe do laser de excitação passe pelo feixe do laser de prova na amostra.

Nesta fase, duas situações podem ocorrer para os experimentos de LT: se a amostra apresentar um  $ds/dT$  negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao passar pela lente térmica da amostra e, portanto, o sinal no fotodiodo  $F_1$  diminui; caso contrário, ou seja, para  $ds/dT$  positivo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no detector. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando  $ds/dT$  for negativo, ou maximizá-lo, se  $ds/dT$  for positivo. Por outro lado, duas situações podem ocorrer para os experimentos de ET: se a amostra apresentar um  $\alpha$  positivo, o laser de prova torna-se mais divergente ao ser refletido pela deformação induzida na superfície da amostra e, portanto, o sinal no fotodiodo  $F_1$  diminui; caso contrário, ou seja, para  $\alpha$  negativo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no detector.

Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente, com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e, assim, uma curva transiente característica do tempo de formação da LT ou do ET é transferida para o computador. Um cuidado a ser tomado é no sentido de minimizar o possível atraso na geração do sinal, devido à velocidade de abertura do obturador. Isto pode interferir nos valores dos dados do início do transiente, que é a região mais importante para o ajuste teórico dos dados obtidos. O obturador utilizado é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente e, assim, é possível observar se o laser está centralizado no ponto de convergência das lâminas.

Para o desenvolvimento teórico da LT e do ET, é necessária a determinação dos parâmetros geométricos, tais como  $\omega_{1p}$ ,  $\omega_{0e}$ ,  $z_c$ ,  $z_1$ ,  $m$  e  $V$ , estes dois últimos parâmetros são constantes e usados nas equações para ajustar os dados experimentais aos teóricos.

Para a medida dos parâmetros geométricos dos feixes do laser de prova e de excitação utilizamos um medidor de perfil (Thorlabs Instrumentation) e o software Beam Profiler para aquisição dos dados. Colocamos o medidor de perfil no trilho na frente da lente  $L_3$  ou  $L_4$ , dependendo do feixe a ser medido. Paralelo ao medidor de perfil é colocado uma régua, com origem na lente para medirmos o raio do feixe em varias posições. Depois de concluído a coleta de dados, calcula-se o raio  $\omega_0$ , e em seguida se faz o gráfico do quadrado dos valores de  $\omega(z)$  em função da posição  $z$ , que será ajustado pela equação de uma parábola  $(y = A + Bz + Cz^2)$ , obtendo-se os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Definindo o centro da parábola como a posição do menor raio do feixe, temos:

$$z_0 = \frac{-B}{2C} \quad (5.1)$$

Para determinarmos os valores do parâmetro confocal,  $z_c$ , diminuimos os valores das abscissas e os valores das posições da cintura do feixe,  $z_0$ . Fazendo um novo ajuste parabólico obtemos:

$$z_c = \sqrt{\frac{A}{C}} \quad (5.2)$$

Podemos calcular a cintura do feixe pela equação:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{z_0 \lambda}{\pi}} \quad (5.3)$$

Onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe. Com estes resultados podemos resolver as equações (3.13) e (3.15), para obtermos os parâmetros  $m$  e  $V$ . A Figura 5.3 mostra os gráficos de ajuste da cintura de feixe de prova e excitação calculado para fazer as medidas.

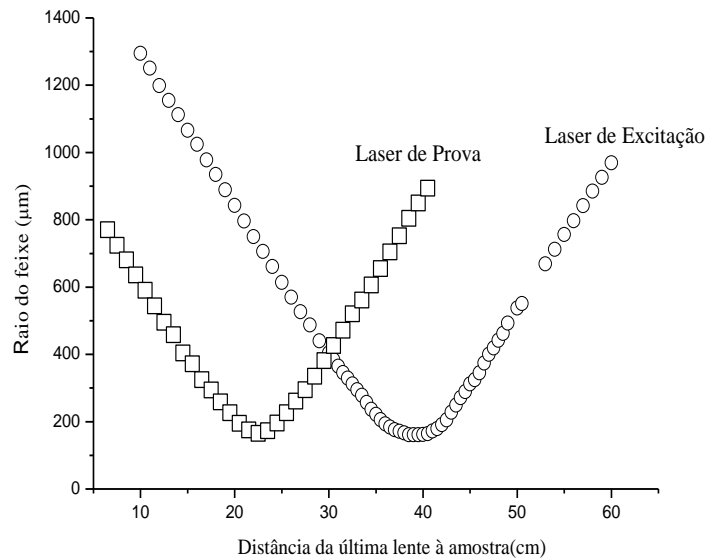


Figura 5.3 – Ajustes de cintura dos feixes de prova e de excitação.

Os parâmetros utilizados para as medidas com a técnica de LT e ET nas amostras analisadas neste trabalho são  $z_0 = 39,5$  cm,  $\omega_{0e} = 79 \mu\text{m}$  para o laser de excitação ( $\lambda = 514$  nm) e  $\omega_{1p} = 481 \mu\text{m}$  para o de prova ( $\lambda = 632,8$  nm), levando a  $m = 42,46$  e  $V = 5,98$ .



## 5.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento DSC por fluxo de calor (NETZSCH-STA 409 Luxx) com cadinhos de alumínio. As amostras poliméricas foram preparadas com dimensões de aproximadamente 5mm de diâmetro com massa de aproximadamente 10mg. Uma medida de referencia é realizada usando apenas o cadinho vazio. O sistema opera com uma rampa de 5K/min entre 15°C e 250°C. Os dados obtidos foram corrigidos com a medida de referência e pela massa da amostra, na qual obtermos uma curva de fluxo calórico em função da temperatura ou tempo.

## 5.3 Calor Específico ( $c_p$ )

As medidas de calor específico foram realizadas utilizando-se um calorímetro de relaxação térmica. Esse calorímetro é de fabricação própria de nosso grupo (GEFF – Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos), assim como o programa utilizado para a aquisição de dados. Um desenho esquemático da montagem experimental é apresentado na Figura 5.4.

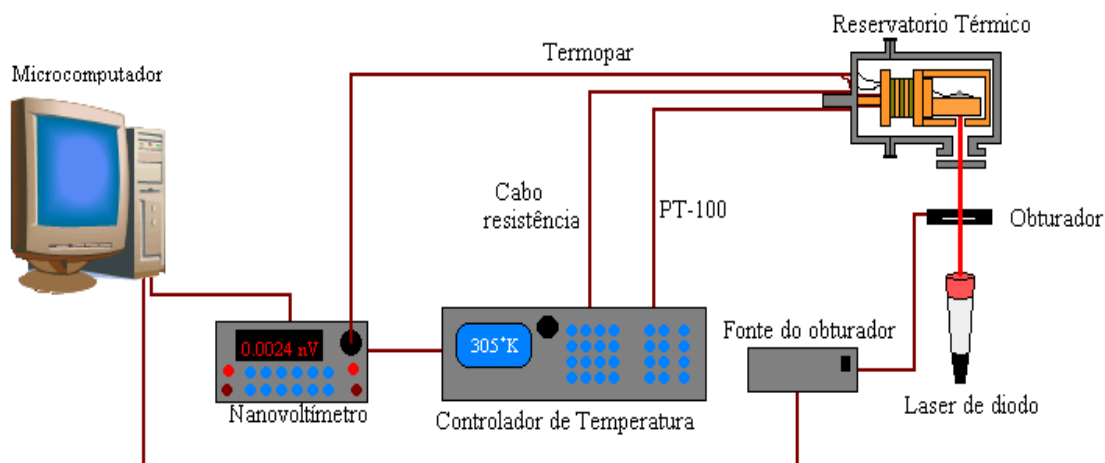


Figura 5.4 – Diagrama esquemático da montagem experimental do Calorímetro de relaxação térmica

Como fonte de calor para o sistema, utilizamos um laser de diodo (Coherent, 31-1050) com potência variável até 10mW. O funcionamento do experimento é como segue: um feixe de luz laser incide no substrato que absorve parte de sua energia e transfere para a amostra gerando uma diferença de temperatura  $\Delta T$  entre o sistema amostra-substrato e o reservatório.

Essa diferença de temperatura é medida em configuração diferencial entre o reservatório térmico e o substrato por um termopar que está conectado a um nanovoltímetro (Keithley, 2182). Todo o processo é controlado pelo microcomputador.

Como podemos observar na Figura 5.4 o feixe de laser passa por uma janela óptica e atinge o substrato, provocando um aquecimento do mesmo. Neste processo há uma perda considerável ( $\sim 20\%$ ) de intensidade da luz devido às reflexões que ocorrem tanto na janela de quartzo, quanto no substrato. Para corrigir essa perda, uma medida de calibração é realizada com uma amostra padrão, determinando-se assim a potência real incidente na amostra, utilizando as equações descritas na seção 4.2.

### 5.4 Interferometria Óptica $(ds/dT)_{INT}$

Utilizamos a interferometria óptica para a determinação do coeficiente térmico da diferença de caminho óptico  $(ds/dT)_{INT}$  em função da temperatura para as amostras de polímeros. Os valores obtidos para o  $(ds/dT)_{INT}$  permitem a comparação com os valores do  $(ds/dT)_{LT}$  determinados pela técnica de lente térmica. O  $(ds/dT)_{INT}$  difere do medido pela técnica de lente térmica porque leva em conta toda a mudança do comprimento do caminho óptico, incluindo a possibilidade de ocorrência da “calota” na superfície da amostra como consequência da excitação localizada por um feixe gaussiano. Na interferometria o aquecimento da amostra é homogêneo.

O arranjo experimental para as medidas interferométricas está mostrado na Figura 5.5.

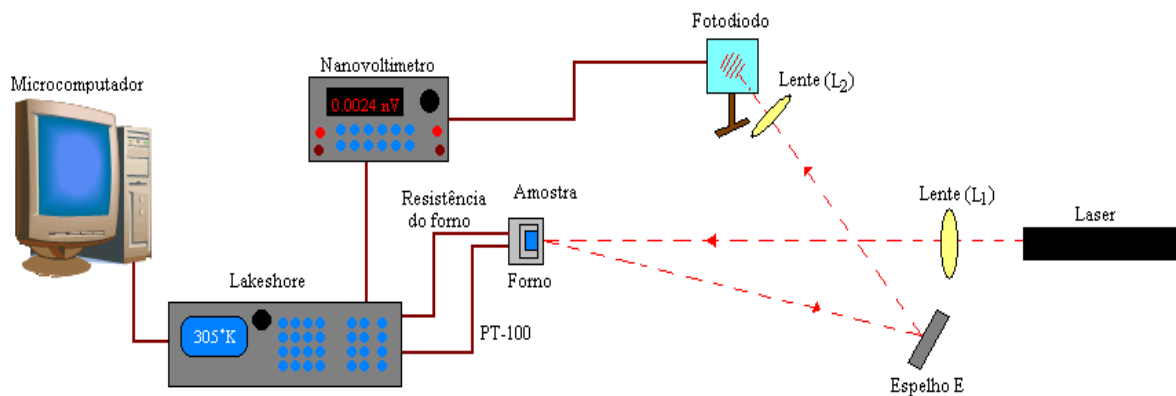


Figura 5.5 – Diagrama esquemático da montagem experimental para as medidas de Interferometria.  $L_1$  ( $f=10\text{cm}$ ) e  $L_2$  ( $f=3\text{cm}$ ) são lentes.

Um laser de He-Ne ( $\lambda = 632,8\text{nm}$  e potência de  $2,5\text{mW}$ ) passa por uma lente divergente (comprimento focal de  $25\text{cm}$ ) e então é refletido pelas superfícies da mesma, incidindo com um ângulo de aproximadamente  $\theta \approx 0,8^\circ$ . A amostra tem as duas superfícies polidas opticamente, as quais atuam como um interferômetro de Fabri-Perot. As múltiplas reflexões sofridas pelo feixe laser irão formar franjas de interferência. Uma segunda lente, de distância focal de  $2,5\text{cm}$ , cuja distância do fotodiodo é de  $20\text{cm}$ , é usada para expandir o feixe do laser. Nessa condição, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é da ordem de  $5\text{mm}$ , o qual tem um diâmetro de  $3\text{mm}$ . A amostra é colocada em um forno resistivo, controlado por um controlador de temperatura (Lake-Shore, 340) usando um sensor calibrado PT-100. Os experimentos foram feitos no intervalo de temperatura entre  $20^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ , com uma taxa de variação da temperatura de  $2^\circ\text{C}$  por minuto, a mesma utilizada nas medidas realizadas na lente térmica, no mesmo intervalo de temperatura. O aquecimento da amostra causa uma mudança no padrão das franjas, e essa mudança na intensidade é detectada pelo fotodiodo. A variação do sinal é medida por um nano-voltímetro (Keithley, 2182) e armazenada em um microcomputador para análise.

### 5.5 Coeficiente de dilatação térmica linear ( $\alpha$ )

Utilizamos um dilatômetro (NETZSCH dil402PC) com fluxo nitrogênio com refrigeração  $100\text{cc}/\text{min}$ . Para as medidas, as amostras foram cortadas e preparadas segundo o padrão de sugerido para o equipamento – dimensões  $3 \times 4 \times 25\text{mm}$ . Inicialmente fazemos uma medida base com uma amostra padrão de alumina. Uma vez terminada a medida base resfriamos o sistema para podermos fazer as medidas das amostras em estudo. As medidas das amostras são analisadas e corrigidas com a medida base.

### 5.6 Índice de refração ( $n$ )

Nesta montagem o laser é posicionado paralelo à mesa de trabalho, fazendo com que feixe incida no espelho  $E_0$ . O feixe é focalizado perpendicularmente no divisor de feixe utilizando a lente ( $L_1$ ). Os feixes refratados em  $M$  são refletidos por  $E_1$  e  $E_2$  voltando a incidir em  $M$  formando um padrão de interferência na tela de visualização.

A amostra é colocada sobre o suporte giratório, e o alinhamento é realizado de modo que a amostra seja colocada com a face perpendicular ao espelho  $E_1$ . Ao alinharmos o sistema com a amostra, fazemos a medida girando o suporte utilizando o micrometro, fazendo com que amostra gire sobre seu eixo “ $x$ ” partindo de uma posição inicial  $0^\circ$ . Isto gera mudança no caminho óptico sobre a amostra, alterando o padrão de interferência. Utilizando a equação (4.49), o índice de refração do material é determinado.

A Figura 5.6 mostra o esquema experimental para as medidas do índice de refração.

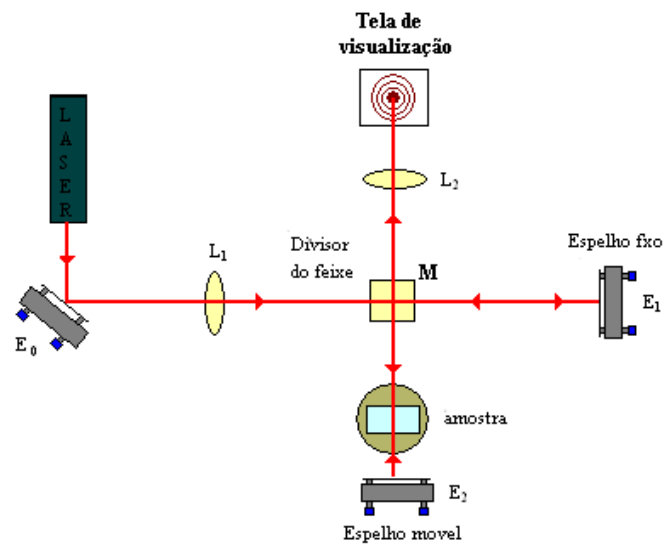


Figura 5.6 – Esquema da montagem experimental do interferômetro de Michelson modificado

### 5.7 Densidade de massa volumétrica ( $\rho$ )

Para a medida de densidade, as amostras foram preparadas previamente em tamanhos grandes com massa muito maior que a do fio, de forma que podemos desprezar sua massa. A balança é calibrada com o fio de cobre segurado na sua parte inferior. Medimos a massa da amostra no ar e em seguida na água Mili-Q. Finalmente se obtemos a densidade da amostra pela equação (4.54), com incerteza estimada de  $0,01\text{g/cm}^3$ .

## Capítulo 6

### Resultados e Discussão

Neste capítulo analisaremos inicialmente os resultados das medidas complementares, para em seguida darmos um enfoque maior nos resultados de lente térmica e espelho térmico, assim como seus parâmetros e equações associadas, para, por fim, podermos realizar uma caracterização completa da amostra polimérica.

#### 6.1 Medidas complementares

##### 6.1.1 Calorimetria de varredura Diferencial (DSC)

Através da técnica de DSC foi possível determinar a mudança de fase e qualidade (pureza) de diversas amostras poliméricas utilizadas (amostras com aditivos, Aldrich e Diamond). Isto foi de muita importância devido ao desconhecimento da qualidade e procedência das diferentes amostras usadas. Os polímeros comerciais da empresa Diamond apresentaram melhor qualidade e dimensões apropriadas para a realização das medidas, por isso é que foram utilizadas para o desenvolvimento das medidas neste trabalho. Ao longo deste trabalho serão utilizados e chamados como (PC) o Policarbonato, e (PMMA) o Polimetilmetacrilato.

As medidas de DSC no (PC) e no (PMMA) foram realizadas no intervalo de temperatura de 15°C até 170°C, com uma taxa de aquecimento de 5 K/min. As massas utilizadas foram de aproximadamente 10 mg. A temperatura de transição vítrea medida foi  $T_g = (149 \pm 2)^\circ\text{C}$  para o (PC) e  $T_g = (84 \pm 2)^\circ\text{C}$  para o (PMMA), como mostram as Figuras 7.1 (a) e (b) respectivamente. No (PC), verificamos que a transição está no intervalo típico do  $T_g$  encontrado na literatura [23] (150°C–156°C). Já no (PMMA), o valor do  $T_g$  na literatura [14, 28] é aproximadamente 105°C.

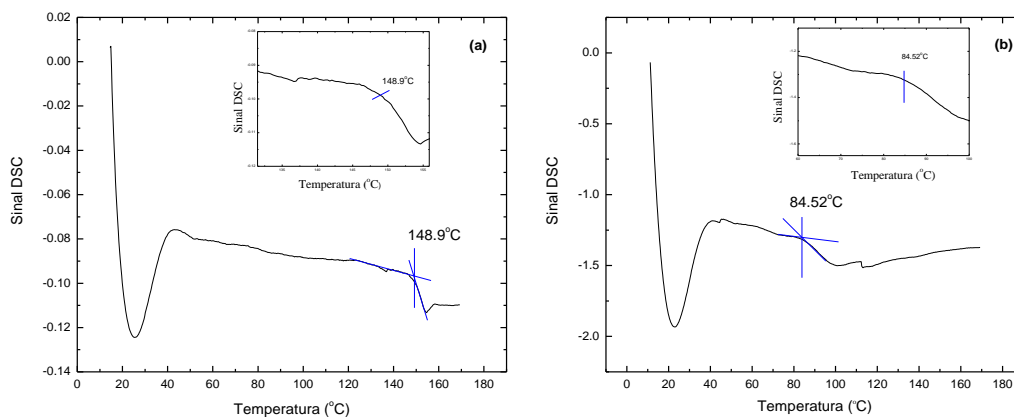


Figura 6.1 – Curva do sinal DSC para o (PC). No detalhe a queda do sinal de DSC indica o  $T_g$  (a) e curva do sinal de DSC para o (PMMA). No detalhe, a queda do sinal mostra a região do  $T_g$  (b)

### 6.1.2 Calor específico ( $c_p$ )

As medidas de calor específico foram feitas com amostras de espessura de aproximadamente 1mm à temperatura fixa de  $32^\circ\text{C} \approx 305\text{K}$ . Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Resultados de calor específico para o (PMMA) e diversos Policarbonatos.

Amostras	Massa (mg)	Calor específico (J/gK)	
		Literatura	Experimental
(PC) Diamond	10,9	1,2 [22]	$1,28 \pm 0,03$
PC Aldrich	17,0	1,2 [69]	$1,32 \pm 0,03$
PC com aditivos	16,98	1,2 [22]	$1,40 \pm 0,03$
(PMMA) Diamond	13,6	1,4 [22]	$1,48 \pm 0,03$

Os resultados encontrados para o (PC) e (PMMA) da empresa Diamond, estão bem próximos dos reportados na literatura, como mostra a Tabela 6.1. A variação observada pode estar relacionada com flutuações de temperatura no reservatório, estrutura amorfa cristalina da amostra, método de fabricação, etc.

Na Figura 6.2, os dados do calor específico das amostras são mostrados em função da temperatura de 30°C até 130°C no (PMMA) e no (PC) de 30°C até 180°C. Como observado, o calor específico em função da temperatura exibe uma variação linear de aproximadamente 20% de 1,3J/gK e 1,6J/gK em temperatura ambiente, para próximo da temperatura de transição, para as amostras (PC) e (PMMA), respectivamente.

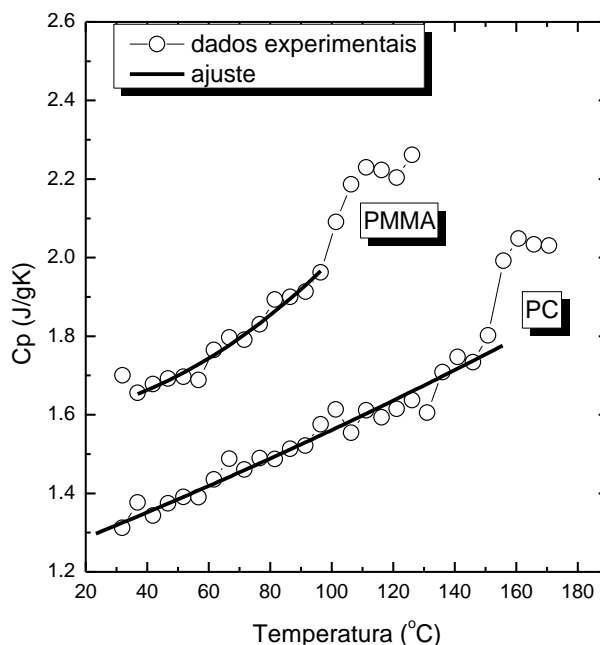


Figura 6.2 – Curva de variação do calor específico com a temperatura e o ajuste respectivo entorno dos intervalos de temperatura 30°C–155°C para o (PC) e 30°C–85°C para o (PMMA).

### 6.1.3 Interferometria Óptica $(ds/dT)_{10}$

A técnica de interferometria óptica foi utilizada para determinar a dependência com a temperatura do parâmetro  $(ds/dT)_{10}$ . O método está descrito com mais detalhes na seção 4.3 e 5.4. Neste método, um aquecimento induz uma variação pequena e uniforme de temperatura em toda a amostra. Como consequência, o  $(ds/dT)_{10}$  obtido pela interferometria é diferente do medido pela técnica de lente térmica, na qual a amostra é aquecida por um feixe de laser com perfil de intensidade gaussiano. O  $(ds/dT)_{LT}$  medido pela técnica de LT leva em conta toda a mudança do comprimento do caminho óptico, incluindo a possibilidade de ocorrência

da “calota” na superfície da amostra como consequência da excitação localizada, como pode ser visto na Figura 6.3 (a).

Para comparação, a Figura 6.3 (b) mostra a unidade de aquecimento para as medidas de interferometria óptica, que aquece uniformemente a amostra. A relação matemática entre  $(ds/dT)_{LT}$  e  $(ds/dT)_{IO}$  será apresentada mais adiante na seção (6.4)

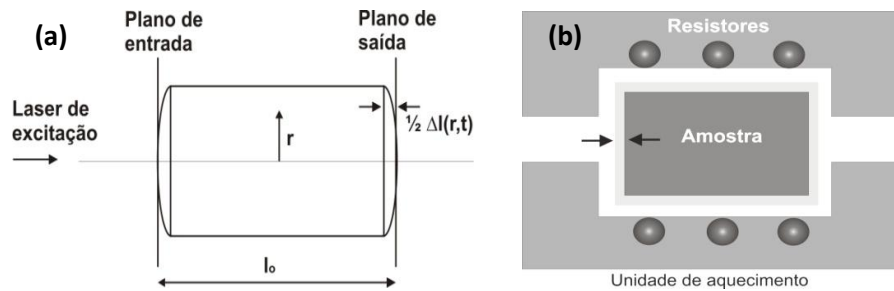


Figura 6.3– Comparação entre  $(ds/dT)_{LT}$  e  $(ds/dT)_{IO}$ . a) lente térmica, aquecimento do laser como uma linha de calor; b) interferometria óptica, aquecimento homogêneo.

Na Figura 6.4, os valores do  $(ds/dT)_{IO}$  da amostra (PC) são mostrados em função da temperatura. O inset mostra o interferograma obtido para essa amostra. Esta medida não foi feita para o (PMMA) pelo fato de não apresentar pureza apropriada.

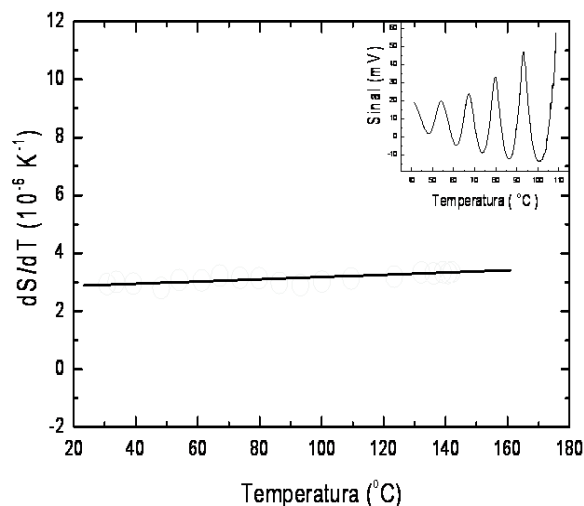


Figura 6.4 –Linha representa o ajuste  $(ds/dT)_{IO}$  para (PC). O detalhe mostra o interferograma no intervalo de temperatura 30°C até 110°C.



### 6.1.4 Coeficiente de dilatação térmica linear ( $\alpha$ )

A Figura 6.5, mostra o coeficiente de dilatação linear para a amostra (PC) em função da temperatura, de 40°C à 130°C. As dimensões da amostra analisada foram 3×4×25 mm e a taxa de aquecimento de 3K/min. Nos resultados se tem uma resposta estável a partir dos 40°C até aproximadamente 135°C onde começa o amolecimento da amostra antes da transição (150°C).

Isso devido à força (25cN) que efetua o sistema de medição na amostra, o qual perto da temperatura de transição vítrea produz uma deformação.

É por isto que no intervalo de melhor confiabilidade (40°C até 130°C), onde é feito um ajuste polinomial, reproduzindo os resultados sem as oscilações, garantindo que os resultados sejam os mais apropriados.

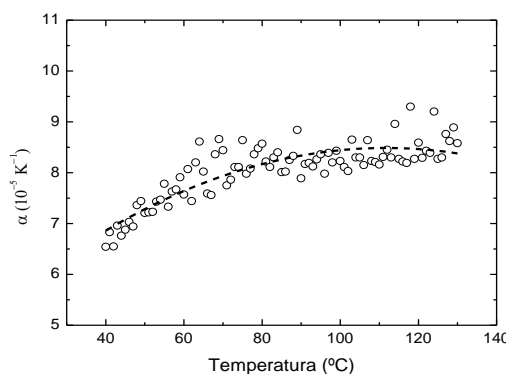


Figura 6.5 – Curva dilatométrica para o (PC) com presença de flutuações (círculos) nela o ajuste é representado pela linha entorno das temperaturas (40°C–130°C)

$\alpha$  muda de  $6,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  em 40°C até aproximadamente  $8,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  em 130°C. Os valores medidos em temperatura ambiente estão de acordo com os resultados encontrados na literatura,  $(6,5 - 7,0) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Para o (PMMA), mesmo não sendo mostrados os resultados por ser similares aos do (PC), a medida foi feita no intervalo de temperaturas de 20°C até 89°C com rampa de 3K/min. Os valores confiáveis mais estáveis ficaram em torno das temperaturas 32°C até próximo a 60°C, neste intervalo são garantidos os resultados mais apropriados para cada temperatura. O valor  $\alpha$  da literatura ( $7,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) comparado com o obtido no dilatômetro  $\alpha = (7,2 \pm 0,02) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  na temperatura de 31,5°C, está em boa concordância.

### 6.1.5 Índice de refração ( $n$ )

O resultado de índice de refração mediante o interferômetro de Michelson deu  $n = 1,584 \pm 0,001$ , mediante a equação de ajuste (4.49), a curva experimental do índice de refração para o (PC) é mostrada na Figura 6.6.

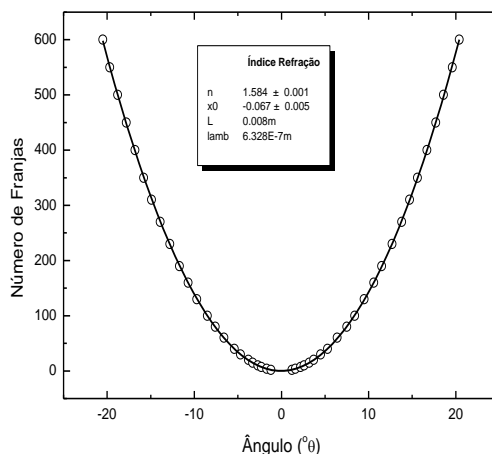


Figura 6.6 – Curva experimental do índice de refração para o (PC)

O resultado obtido foi comparado com o valor de índice de refração das referências do fabricante e a literatura  $n = 1,585$ .

A discrepância entre o experimental e o dado na literatura é de  $5 \times 10^{-4}$ , de isto concluímos que o resultado obtido é aceitável, devido à concordância com a referência do fabricante [69] e mesmo com a literatura [22, 23].

A figura do ajuste para (PMMA) não é preciso ser mostrada devido à semelhança com a figura 6.6, mas o resultado medido foi 1,48 e na literatura 1,49 [27], podemos observar resultados próximos.

### 6.1.6 Densidade de massa volumétrica ( $\rho$ )

Para o (PC), usando o princípio de Arquimedes obtivemos  $\rho = (1,201 \pm 0,004) \text{ g/cm}^3$  indicando um bom resultado, quase idêntico com a literatura,  $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$ . Para o (PMMA),  $\rho = (1,198 \pm 0,004) \text{ g/cm}^3$ , o que concorda com a literatura,  $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$ .

## 6.2 Espectroscopia de Lente Térmica

As medidas de espectroscopia de lente térmica em temperatura ambiente e em função da temperatura foram realizadas em amostras de várias espessuras. Os parâmetros utilizados para os ajustes foram definidos na seção (5.1). Os experimentos de lente térmica (LT) foram realizados na configuração do modo descasado [2, 36], como mostrado esquematicamente na Figura 5.1 e discutido no capítulo 3.1.

Neste estudo utilizamos um laser de excitação ( $\text{Ar}^+$ ) em 514,5 nm e um laser de prova (He-Ne) em 632,8 nm. Para a realização das medidas em função da temperatura foi usado um forno resistivo alimentado e estabilizado por um controlador Lake-Shore, modelo 340. A taxa de aquecimento utilizada foi de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . A aquisição de cada transiente consecutivo foi obtida em um intervalo de tempo de 30 segundos permitindo a completa relaxação da lente térmica antes do evento subsequente, então conforme aumenta a temperatura é aberto o obturador controlado mediante a programação no computador.

### 6.2.1 Lente Térmica em temperatura ambiente

A Figura 6.7 (a) mostra exemplos típicos de transientes de LT normalizados,  $I(t)/I(0)$ , em temperatura ambiente ( $30^\circ\text{C}$ ) para a amostra de (PC) de espessura  $L = 1,0\text{ mm}$  com várias potências efetivas do laser de excitação.

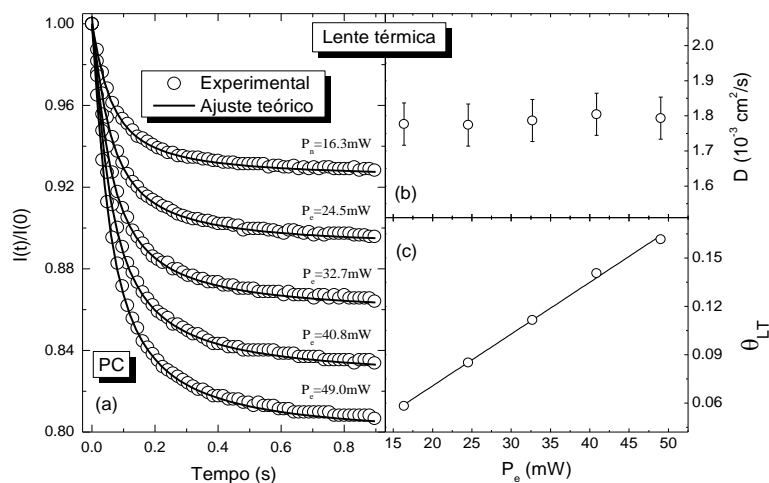


Figura 6.7 – (a) Transientes de LT para a amostra (PC); (b) difusividade térmica  $D$  e (c)  $\theta_{LT}$  em função da potência  $P_e$ .

Os ajustes da equação (3.17) sobre os transientes (linhas contínuas) levam ao valor médio do tempo característico de formação da lente térmica  $t_c$  de  $(8,73 \pm 0,06)$ ms. Os valores da difusividade térmica obtidos com a equação  $D = \omega_e^2 / 4t_c$  para as várias potências estão mostrados na Figura 6.7 (b). O valor médio obtido para a difusividade térmica foi de  $D = (1,79 \pm 0,05) \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s. A Figura 6.7 (c) mostra o comportamento do parâmetro  $\theta_{LT}$  com a potência  $P_e$ . O valor de  $\theta_{LT} / P_e = (3,2 \pm 0,2)$  W<sup>-1</sup>.

Na Figura 6.8 (a) transientes típicos de LT normalizados,  $I(t)/I(0)$ , em temperatura ambiente são mostrados para a amostra de (PMMA) de espessura ( $L = 1,82$ mm) em função da potência do laser de excitação.

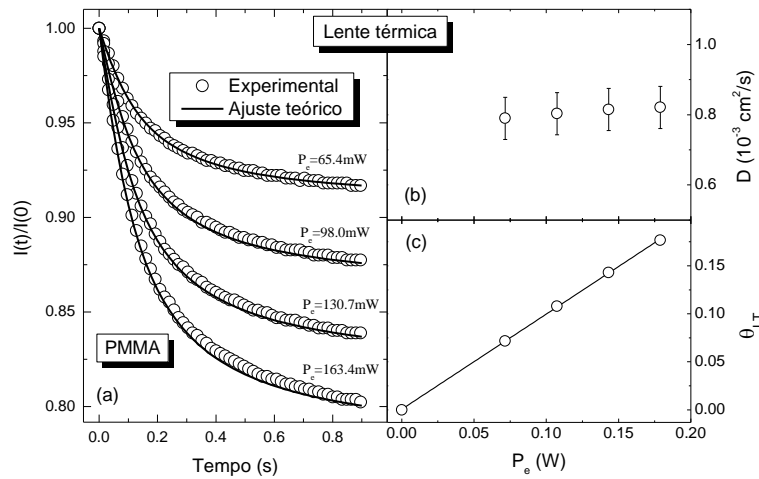


Figura 6.8 – (a) Transientes de LT para a amostra (PMMA); (b) difusividade térmica  $D$  e (c)  $\theta_{LT}$  em função da potência  $P_e$ .

Os ajustes da equação (3.17) sobre os transientes (linhas contínuas) levam ao valor médio da difusividade térmica de  $D = (0,81 \pm 0,05) \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s. Esse valor é menor que o encontrado na literatura para o (PMMA) puro ( $D = 1,3 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s). Isso se deve provavelmente ao fato da amostra estar com aditivos ou ao processo de fabricação diferente, como mostra as medidas complementares apresentadas anteriormente, principalmente os resultados da temperatura de transição vítrea. As Figuras 6.8 (b) e (c) mostram o comportamento dos parâmetros  $D$  e  $\theta_{LT}$  com a potência  $P_e$ . O valor de  $\theta_{LT} / P_e = (0,98 \pm 0,01)$  W<sup>-1</sup>.

### 6.2.2 Lente Térmica em função da temperatura

A dependência dos parâmetros com a temperatura é obtida fazendo a aquisição das curvas de  $I(t)$  em função da temperatura com uma rampa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Dessa maneira, é possível obter um transiente de 450ms a cada espera de 30 segundos, implicando uma medida a cada  $0,5^\circ\text{C}$ . O cálculo da difusividade térmica é feito por meio dos valores de  $t_c$ , usando a equação  $D = \omega_e^2 / 4t_c$ .

A Figura 6.9 (a) mostra os valores da difusividade térmica  $D$  dos polímeros (PC) e (PMMA) em função da temperatura. Pode-se observar que os valores de  $D$  em função da temperatura decrescem com a temperatura até aproximadamente  $145^\circ\text{C}$  para a amostra (PC) e  $90^\circ\text{C}$  para o (PMMA). No entanto, em temperaturas mais altas as propriedades térmicas desses polímeros apresentaram características comuns a sistemas sob mudança de fase. No intervalo entre  $145^\circ\text{C}$  e  $165^\circ\text{C}$  para o (PC) e  $90^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$  para o (PMMA), as amostras passam pelas transições vítreas.

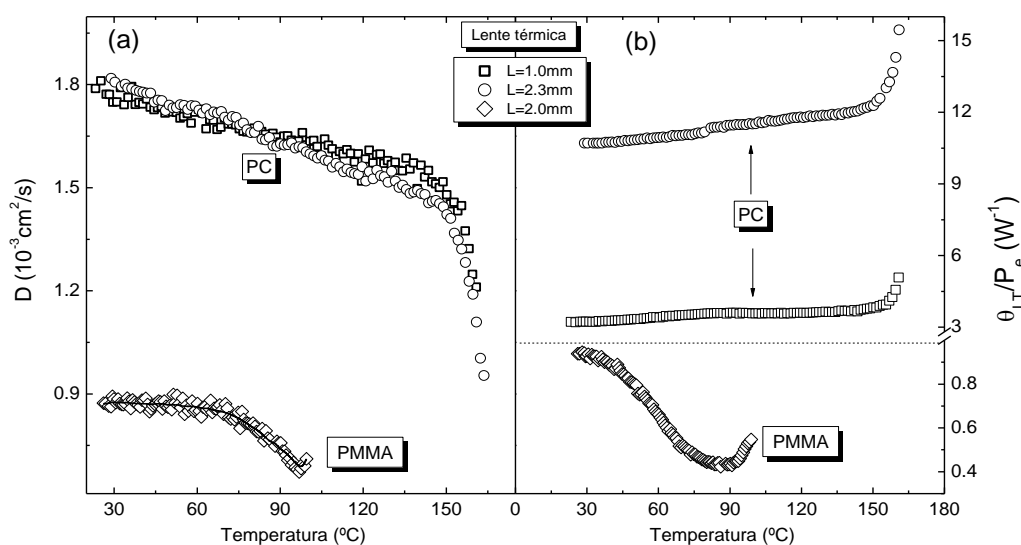


Figura 6.9 – (a) Difusividade térmica  $D$  dos polímeros (PC) e (PMMA) em função da temperatura e (b) Sinal de LT normalizado pela potência em função da temperatura para amostras de (PC) de duas espessuras (1,0 e 2,3mm) e (PMMA) de 2,0mm.

O decréscimo da difusividade térmica próximo da transição vítrea será discutido depois. Os valores de difusividade térmica  $D$  na temperatura ambiente das amostras (PC) de 1mm e (PMMA) 2mm foram de  $1,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $0,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , respectivamente.

A quantificação de parâmetros próximos de transições de fase é sempre complicada. No caso de propriedades térmicas há sempre uma variação rápida nos valores medidos quando a temperatura aumenta. O problema experimental, no caso da técnica de LT, é definir se a aproximação teórica do modelo sustenta a dinâmica nas regiões de transições. Até próximo da transição, por exemplo, 140°C para a amostra (PC), a difusividade térmica decresce linearmente com a temperatura.

À medida que a temperatura aumenta, o polímero passa por mudanças estruturais, principalmente devido aos vários grupos poliméricos diferentes na rede, alterando o espaçamento interatômico. Em primeira aproximação, para altas temperaturas, o modelo de Debye para sólidos cristalinos pode ser adotado para descrever a condutividade térmica de materiais amorfos em termos de  $\rho c_p$  como  $\kappa = v_s \ell \rho c_p / 3$  [54]. Aqui,  $v_s$  é a velocidade média do som, e  $\ell$  é o livre caminho médio dos fônons. Comparando essa equação com a definição da difusividade térmica, que é,  $D = \kappa / \rho c_p$ , segue que  $D = v_s \ell / 3$ . Ou seja, o comportamento da difusividade térmica com a temperatura depende de  $v_s(T)$  e  $\ell(T)$ . Assim, como a velocidade do som tem uma variação muito pequena com aumento da temperatura e o livre caminho médio é proporcional ao espaçamento interatômico, a diminuição na difusividade pode ser devido à variação de  $\ell(T)$ .

A Figura 6.10 mostra os transientes de LT obtidos para o (PC) para as temperaturas de 60°C e 150°C.

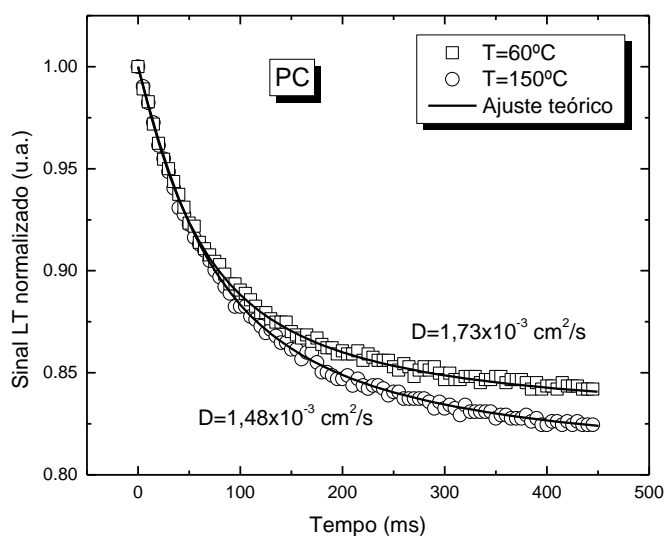


Figura 6.10 – Transientes de LT para a amostra de (PC), em duas temperaturas diferentes, a intensidade do sinal aumenta com a temperatura

Note que o tempo de formação da LT evidentemente aumenta quando a temperatura aumenta como a curvatura do transiente mostra. Este fato já caracteriza a diminuição na difusividade térmica. O problema é que em temperaturas próximas da transição vítrea o próprio feixe do laser, que é localizado na amostra, pode induzir um aquecimento adicional, levando aquela região da amostra a atingir um estágio mais avançado na transição. Esse problema é evitado excitando a amostra com baixas potências, principalmente na região em que a transição vítrea ocorre.

A complexa variação de  $D$  próximo da região de transição pode ser notada também no parâmetro  $\theta_{LT} / P_e$ . A Figura 6.9 (b) exibe a dependência com a temperatura do parâmetro  $\theta_{LT}$  medido para os dois (PC's) e para o (PMMA).

Os coeficientes de absorção óptica,  $A_e = (6,3 \pm 0,5) \text{m}^{-1}$  e  $A_e = (3,0 \pm 0,3) \text{m}^{-1}$ , foram obtidos com as medidas de transmitância no comprimento de onda do feixe do laser de excitação (514,5 nm) para o (PC) e para o (PMMA), respectivamente, no mesmo intervalo de temperatura em que a lente térmica foi realizada. É importante ressaltar que a variação na transmitância com o aumento da temperatura está dentro da estimativa do erro para as medidas ( $\pm 5\%$ ). Dessa forma, consideramos os valores da transmitância dos vidros constantes em função da temperatura. Essa consideração é seguramente válida para temperaturas menores do que aquelas da transição vítrea do material.

### 6.3 Espectroscopia de Espelho Térmico

As medidas de espectroscopia de espelho térmico em temperatura ambiente e em função da temperatura foram realizadas em amostras de várias espessuras, como as utilizadas nos experimentos de lente térmica. Os parâmetros utilizados para os ajustes foram definidos na seção (5.1).

Os experimentos de ET foram realizados na configuração do modo descasado [4, 6], como mostrado esquematicamente na Figura 5.2, e discutido na seção 3.2. A montagem experimental usada é a mesma utilizada nos experimentos de LT. Neste estudo utilizamos um laser de  $\text{Ar}^+$  como laser de excitação em 514,5 nm e um laser de He-Ne em 632,8 nm como laser de prova.

Para a realização das medidas em função da temperatura foi usado um forno resistivo alimentado e estabilizado por um controlador Lake-Shore, modelo 340. A taxa de aquecimento utilizada foi de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Cada transiente consecutivo foi obtido em um intervalo de tempo de 30 segundos, condição suficiente para permitir a completa relaxação da lente térmica antes do evento subsequente.

### 6.3.1 Espelho Térmico a temperatura ambiente

A Figura 6.11 (a) mostra exemplos típicos de transientes de ET normalizados,  $I(t)/I(0)$ , em temperatura ambiente para a amostra de (PC) de espessura  $L=1,0\text{mm}$  com várias potências do laser de excitação.

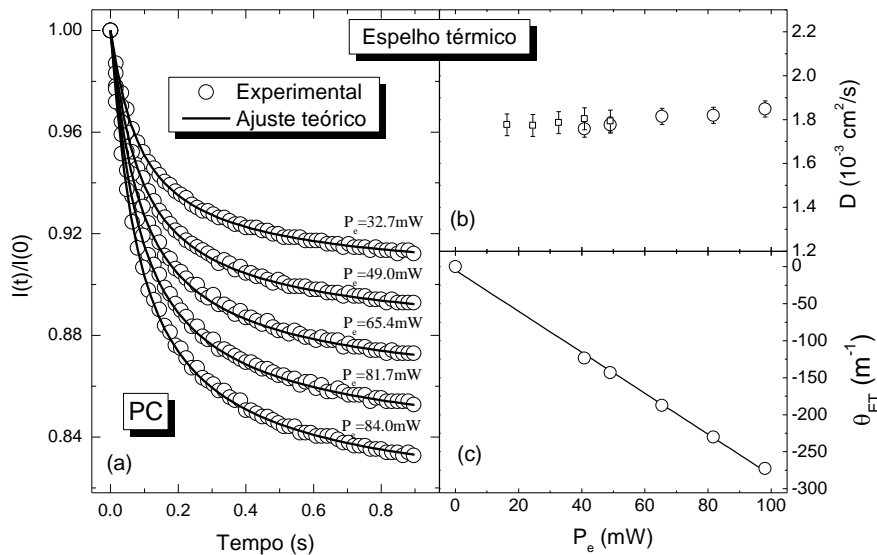


Figura 6. 11 – (a) Transientes de ET para a amostra (PC); (b) Difusividade térmica LT e ET e (c)  $\theta_{ET}$  em função da potência  $P_e$ . A difusividade térmica obtida pela LT também é mostrada em (b).

Os ajustes da equação (3.35) sobre os transientes (linhas contínuas) levam ao valor médio do tempo característico de formação da espelho térmico  $t_c$  de  $(9,1 \pm 0,1)\text{ms}$ . Os valores da difusividade térmica obtidos com a equação  $D = \omega_e^2 / 4t_c$  para as várias potências estão mostrados na Figura 6.11 (b), onde são mostrados para comparação os resultados obtidos da difusividade térmica para (PC) obtida pela lente térmica (quadrados) e a Difusividade térmica



obtida pelo espelho térmico (círculos) da amostra (PC) de espessura  $L = 1,0\text{ mm}$ . O valor médio obtido para a difusividade térmica foi de  $D = (1,80 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

A Figura 6.11 (c) mostra o comportamento do parâmetro  $\theta_{ET}$  com a potência  $P_e$ . O valor obtido para  $\theta_{ET} / P_e = -(2,8 \pm 0,1) \times 10^3 \text{ W}^{-1}\text{m}^{-1}$ .

A Figura 6.12 (a) mostra os transientes para a amostra (PMMA) de espessura  $L = 5,20\text{ mm}$  em varias potência  $P_e$ .

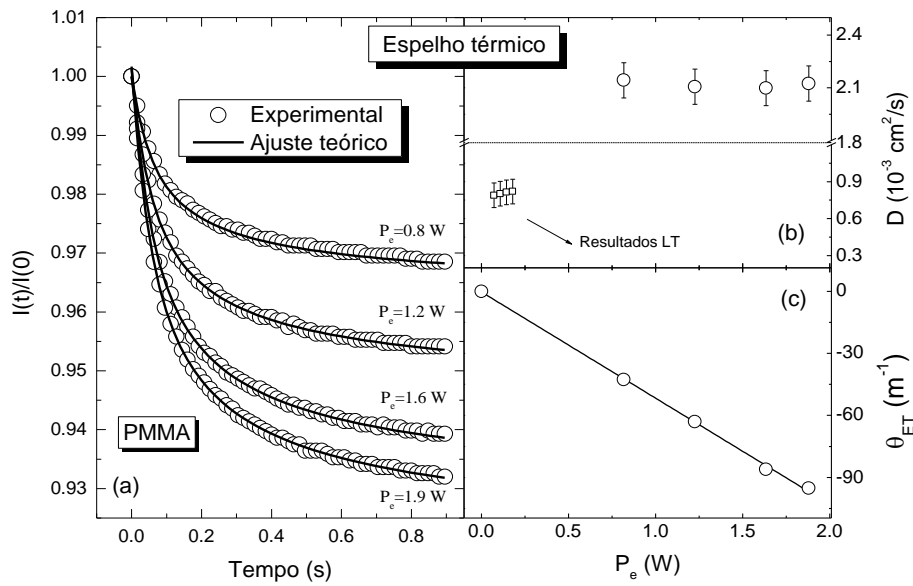


Figura 6.12 – (a) Transientes de ET para a amostra (PMMA); (b) difusividade térmica e (c)  $\theta_{TL}$  em função da potência  $P_e$ . A difusividade térmica obtida pela LT também é mostrada em (b).

Os ajustes da equação (3.35) sobre os transientes de ET (linhas contínuas) levam ao valor médio da difusividade térmica de  $D = (2,1 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Esse valor é bem diferente do valor determinado pela LT,  $D = (0,81 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Esse desvio observada na difusividade  $D$  pode ser explicado como segue. A amostra de (PMMA) tem um baixo coeficiente de absorção óptica, o que não é um problema para a LT, uma vez que o valor do  $ds/dT$  desse material é muito alto. Por outro lado, o calor depositado na amostra durante a excitação no ET não é suficiente para gerar um sinal com grande variação, como demonstram os transientes na Figura 6.12 (a).

Note que para potências maiores que 2 W a variação no sinal é de apenas 5%. Embora o sinal de ET seja pequeno com excitações de até 2,3 W, a LT formada dentro do material deve distorcer o feixe de excitação de tal forma que seu raio é alterado substancialmente. A mudança no raio do feixe do laser de excitação dentro da amostra durante o experimento altera os valores dos tempos de formação do espelho térmico e conseqüentemente da difusividade térmica.

Portanto, a discrepância entre os dados da difusividade térmica obtidos pela LT e pelo ET para o (PMMA) pode ser interpretada como um problema experimental. Ainda assim, o comportamento dos parâmetros  $D$  e  $\theta_{ET}$  em função da temperatura, que serão mostrados mais adiante, pode ainda ser utilizado para a identificação qualitativa da transição nesse material. As Figuras 6.12 (b) e (c) mostram o comportamento dos parâmetros  $D$  e  $\theta_{LT}$  com a potência  $P_e$ . O valor de  $\theta_{ET}/P_e = -(51 \pm 1) \times 10^3 \text{ W}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

### 6.3.2 Espelho Térmico em função da temperatura

A dependência dos parâmetros com a temperatura é obtida fazendo a aquisição das curvas de  $I(t)$  em função da temperatura com uma rampa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , como descrito anteriormente para a LT.

A Figura 6.13 (a) mostra os valores da difusividade térmica  $D$  dos polímeros (PC) de espessura  $L = 2,0 \text{ mm}$  e (PMMA) de espessura  $L = 5,20 \text{ mm}$  em função da temperatura.

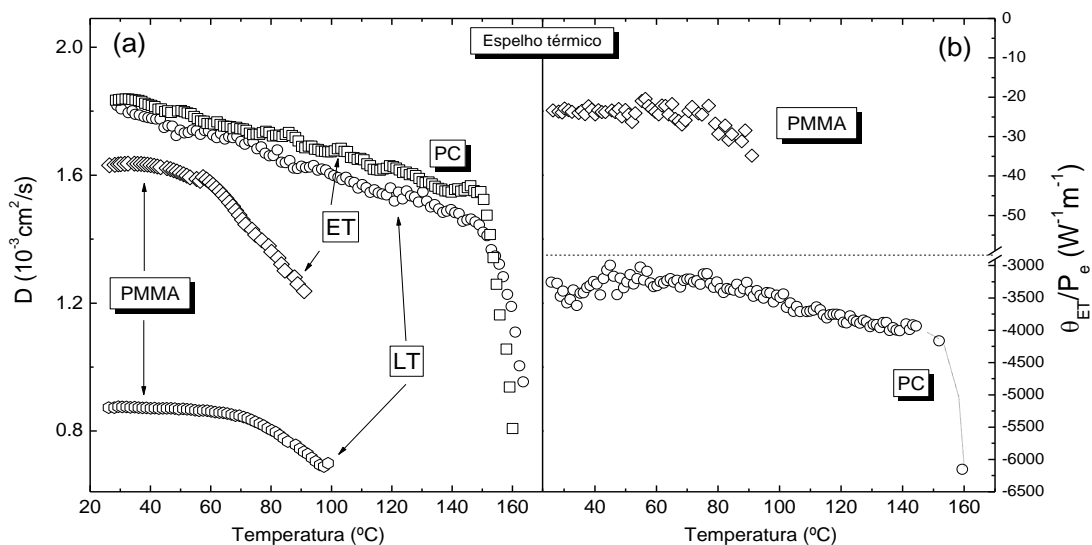


Figura 6.13 – (a) Difusividade térmica para (PC) e (PMMA) e (b)  $\theta_{ET}/P_e$  em função da temperatura para as amostras de (PC) e (PMMA). Os dados para difusividade obtida pela LT também são mostrados em (a).

Para comparação na figura 6.13 (a), são mostrados os dados obtidos para a difusividade térmica pela LT no (PC) e no (PMMA). Pode-se observar que os valores de  $D$  em função da temperatura decrescem com a temperatura da mesma maneira que discutido anteriormente, mostrando a região de transição dos materiais entorno de  $145^{\circ}\text{C}$  para (PC) e  $90^{\circ}\text{C}$  para (PMMA). A Figura 6.13 (b) mostra o comportamento decrescente de  $\theta_{LT} / P_e$  em função da temperatura para os polímeros (PC) e (PMMA).

A Figura 6.14 mostra os transientes de ET obtidos para o (PC) para as temperaturas de  $61^{\circ}\text{C}$  e  $158^{\circ}\text{C}$ . Assim como os resultados obtidos pela LT, o tempo de formação do ET evidentemente aumenta quando a temperatura aumenta como a curvatura do transiente mostra. Este fato já caracteriza a diminuição na difusividade térmica.

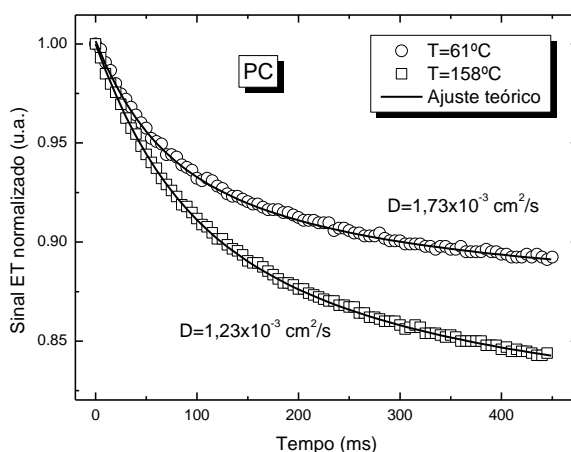


Figura 6.14 – Transientes de ET para a amostra de (PC), em duas temperaturas diferentes, a intensidade do sinal aumenta com a temperatura

Como mostraram os resultados de LT e ET para o (PMMA) à temperatura ambiente e em função da temperatura, este polímero apresentou alguns inconvenientes devido a sua alta transparência, baixo coeficiente de absorção, alto  $ds/dT$  e apresentar alguns aditivos desconhecidos. De fato, os resultados de LT não concordam com os do ET. Ainda assim, ambas as técnicas LT e ET podem ser utilizadas para investigar a região da transição, obtendo-se resultados qualitativos. Este é o motivo pelo qual os resultados para o (PMMA) neste trabalho, só serão considerados de modo qualitativos.

## 6.4 Discussão

Com os valores de  $c_p(T)$  e  $D(T)$  (apresentados nas seções 6.1.2 e 6.2.2 respectivamente) em função da temperatura, é possível determinar a condutividade térmica dos polímeros,  $\kappa(T)$ , usando a relação  $\kappa = D\rho c_p$ , sendo  $\rho$  a densidade de massa. Para tal, os valores de  $\rho(T)$  são necessários. Considerando que os valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica ( $\beta$ ) dos polímeros são da ordem de  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$  em temperatura ambiente, e com uma variação de aproximadamente 10% em altas temperaturas, as variações dos volumes das amostras no intervalo de temperatura considerado, 25°C até 150°C para o (PC) e 25°C até 90°C para o (PMMA), são menores que 2%. Então, a densidade de massa  $\rho(T)$  pode ser considerada constante em nossos cálculos. Os valores das densidades dos polímeros estão indicados na seção 6.1.6. Portanto, tendo  $D(T)$  e  $c_p(T)$ ,  $\kappa(T)$  foi calculado e os resultados são indicados na Figura 6.15.

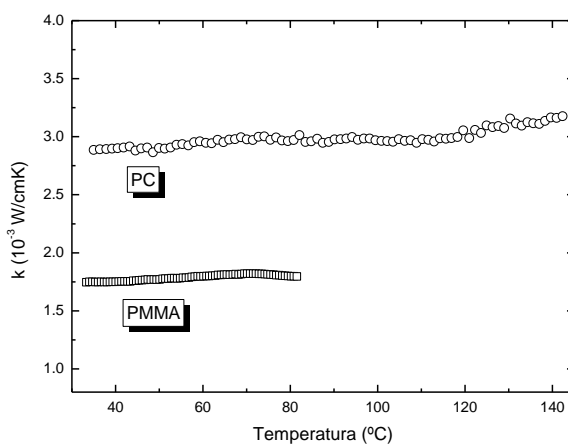


Figura 6.15 – Condutividade térmica obtida com a LT em função da temperatura para (PC) e (PMMA).

O valor da condutividade térmica do (PC) variou de aproximadamente  $2,8 \times 10^{-3} \text{ W/cmK}$  em temperatura ambiente para  $3,2 \times 10^{-3} \text{ W/cmK}$  em 140°C. Essa variação, de aproximadamente 10%, também foi observada no (PMMA), o qual teve um comportamento com a temperatura bastante similar. Os valores de  $k$  em temperatura ambiente são mostrados na Tabela 6.2.

Tabela 6. 2 – Valores obtidos mediante medidas ou calculados, em temperatura ambiente

Parâmetros	(PC)		(PMMA)	
	Literatura [22, 23]	Calculados ou medidos	Literatura [22, 23]	Calculados ou medidos
$D(10^{-3}\text{cm}^2/\text{s})$	1,4	$1,79 \pm 0,05$	1,3	$0,81 \pm 0,05$
$\kappa(10^{-3}\text{W}/\text{cmK})$	2,0	$2,7 \pm 0,1$	2,1	$1,4 \pm 0,1$
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,2	$1,201 \pm 0,004$	1,19	$1,198 \pm 0,004$
$\alpha(10^{-5} \text{K}^{-1})$	6,55	$6,6 \pm 0,5$	7,2	$7,2 \pm 0,5$
$c_p(\text{J}/\text{gK})$	1,2	$1,28 \pm 0,03$	1,4	$1,48 \pm 0,03$
$n$	1,585	$1,584 \pm 0,001$	1,49	$1,480 \pm 0,001$

Tabela 6. 3 – Valores de vários parâmetros calculados e medidos neste trabalho, em temperatura ambiente.

	(PC)	(PMMA)
$T_g(\text{°C}) - \text{LT}$	$150 \pm 2$	$83 \pm 2$
$T_g(\text{°C}) - \text{DSC}$	$148 \pm 2$	$84 \pm 2$
$c_p(\text{J}/\text{gK})$	$1,28 \pm 0,03$	$1,48 \pm 0,03$
$D(10^{-3}\text{cm}^2/\text{s})$	$1,79 \pm 0,05$	$0,81 \pm 0,05$
$\kappa(10^{-3}\text{W}/\text{cmK})$	$2,7 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$
$A_e(\text{m}^{-1}) - 514,5 \text{ nm}$	6,3	3,0
$\nu$	0,409	-
$n$	$1,584 \pm 0,001$	$1,480 \pm 0,001$
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	$1,201 \pm 0,004$	$1,198 \pm 0,004$
$(ds/dT)_{INT}(10^{-6}\text{K}^{-1})$	$-2,92 \pm 0,01$	-
$(ds/dT)_{LT}(10^{-5}\text{K}^{-1}) - \text{LT}$	$-9,5 \pm 0,1$	$-2,1 \pm 0,1$
$(ds/dT)_{LT}(10^{-5}\text{K}^{-1}) - \text{LT/ET}$	$-8,7 \pm 0,4$	-
$dn/dT(10^{-5}\text{K}^{-1})$	$-9,7 \pm 0,6$	$-6,9 \pm 0,4$
$\alpha(10^{-5} \text{K}^{-1})(\pm 15\%)$	6,6	7,2
$\Phi(10^{-5}\text{K}^{-1})(\pm 15\%)$	6,2	9,3

Com os valores de  $k$ ,  $\theta_{LT}/P_e$  e  $\theta_{ET}/P_e$  determinados em temperatura ambiente e em função da temperatura, e assumindo que toda energia absorvida durante a excitação da amostra nos experimentos de ET e LT seja convertida em calor, ou seja,  $\varphi = 1$ , é possível determinar o valor do  $(ds/dT)_{LT}$  da LT e do coeficiente de expansão linear  $\alpha$ , a partir dos parâmetros  $\theta_{LT}$  e  $\theta_{ET}$  dados anteriormente.

$$\theta_{LT} = -\frac{P_e A_e L}{K \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right)_{LT} \quad (6.1)$$

$$\theta_{ET} = -\frac{P_e A_e}{K \lambda_p} (1 + \nu) \alpha \quad (6.2)$$

Os valores calculados em temperatura ambiente estão mostrados na Tabela 6.3, e os valores desses parâmetros em função da temperatura nas Figuras 6.16 (a) e 6.16 (b).

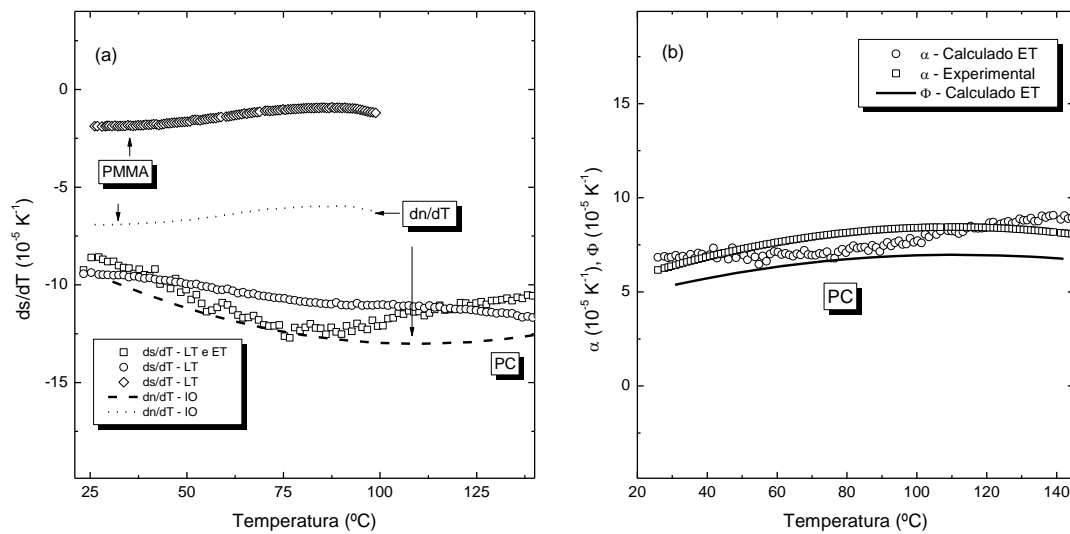


Figura 6. 16 – (a)  $ds/dT$  obtido por ET e LT e  $dn/dT$  calculado pelos resultados da interferometria óptica (IO) para as amostras de (PC) e (PMMA). (b)  $\alpha$  e  $\Phi$  em função da temperatura para o (PC).

Uma das vantagens em se utilizar as técnicas de ET e LT combinadas esta relacionada ao fato das amplitudes dos sinais tanto de LT ( $\theta_{LT}$ ) quanto de ET ( $\theta_{ET}$ ) estarem interligadas por propriedades termo-ópticas.

Reescrevendo as equações 6.1 e 6.2 acima em termos dos parâmetros comuns, pode-se correlacionar  $\alpha$  e  $(ds/dT)_{LT}$  como segue:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} = \frac{(1+\nu)\alpha}{L} \left(\frac{\theta_{LT}/P_e}{\theta_{ET}/P_e}\right) \quad (6.3)$$

Utilizando os valores medidos de  $\alpha$  pela dilatometria, o  $(ds/dT)_{LT}$  da LT foi calculado para o (PC) e o resultado está mostrado na Figura 6.16 (b).

Como mencionado anteriormente, o valor do  $(ds/dT)_{INT}$  obtido pela interferometria é diferente do medido pela técnica de lente térmica  $(ds/dT)_{LT}$ . Como descrito nas Referências [12, 56], o  $(ds/dT)_{LT}$  e o da  $(ds/dT)_{INT}$  podem ser relacionados como segue:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)_{LT} - \left(\frac{ds}{dT}\right)_{INT} = \alpha(n\nu - 1 - \nu) + \Delta_{SO} \quad (6.4)$$

Nessa equação,  $n$  é o índice de refração na temperatura inicial,  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica linear, e  $\nu$  é a constante de Poisson. O último termo na equação (6.4),  $\Delta_{SO} = n^3 Y \alpha (q_{\parallel} + q_{\perp}) / 4$  está relacionado aos parâmetros de stress óptico e este é pequeno quando comparado com o primeiro termo da equação nas condições de medida em que a amostra tem uma razão muito pequena entre a sua espessura e seu comprimento, como foi em nosso experimento [53]. No termo  $\Delta_{SO}$  em (6.4),  $Y$  é o módulo de Young,  $q_{\parallel}$  e  $q_{\perp}$  são os coeficientes de stress óptico paralelo e perpendicular, respectivamente. Assim, a diferença entre os dois  $ds/dT$ 's é dominada pelo coeficiente  $\alpha$ . Dessa forma, utilizando os valores do  $(ds/dT)_{LT}$  calculado pela LT e os medidos pela interferometria (seção 6.1.3 e 6.4) juntamente com os valores de  $n$  e  $\nu$  (Tabelas 2.1 e 2.2) e  $\alpha(T)$  para o (PC) e (PMMA), podemos estimar, a partir da equação 6.4, o valor do termo de stress óptico como sendo  $\Delta_{SO} \approx 4 \times 10^{-5} K^{-1}$  para o (PC).

De acordo com Prod'homme [70], o  $dn/dT$ , ou seja, variação do índice de refração com a temperatura é dado por:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\Phi - 3\alpha). \quad (6.5)$$

Aqui,  $\Phi$  é o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica. Lembrando que  $dn/dT$  pode ser escrito em termos de  $(ds/dT)_{INT}$  calculado a partir da interferometria  $(dn/dT = (ds/dT)_{INT} - n\alpha)$  [54], podemos rearranjar as equações acima de modo a obtermos  $\Phi$  na forma:

$$\Phi(T) = 3\alpha(T) + \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \left[ \left( \frac{ds}{dT} \right)_{INT}(T) - n\alpha(T) \right]. \quad (6.6)$$

Assim, considerando os valores de  $n$  para o (PC), como mostrados na Tabela (6.3), e as variações de  $\alpha(T)$  e  $(ds/dT)_{INT}$  estabelecidas, podemos determinar a variação com a temperatura do parâmetro  $\Phi$ , como mostrado na Figura 6.16 (b). A partir dos valores de  $\Phi$  e de  $\alpha$  podemos verificar que o sinal de  $dn/dT$  é negativo em todo o intervalo de temperatura analisado para o (PC). Isso é verdade, pois o termo da expansão térmica na equação (6.5) é dominante.



## Capítulo 7

### Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, estendemos a capacidade da espectroscopia de lente térmica e de espelho térmico para quantificar a difusividade térmica, condutividade térmica e coeficiente térmico da diferença de caminho óptico  $(ds/dT)_{LT}$  de dois sistemas poliméricos, (PC) e (PMMA), em função da temperatura, no intervalo entre 25°C e 160°C. Para realizar os experimentos foi utilizado um dispositivo de aquecimento. A técnica de espelho térmico foi utilizada pela primeira vez juntamente com a lente térmica para medir os valores absolutos das propriedades termo-ópticas desses materiais em altas temperaturas, na região em que a transição de fase é esperada para esses materiais. O  $(ds/dT)_{INT}$  e o coeficiente linear de expansão térmica também foram medidos através da técnica de interferometria óptica e dilatometria, respectivamente. Os dados foram analisados próximos das transições vítreas. Neste caso, o calor específico foi medido por um calorímetro de relaxação térmica no mesmo intervalo de temperatura e as curvas de DSC foram utilizadas para a determinação da temperatura de transição vítrea, juntamente com os resultados da lente térmica e do espelho térmico. Nesse mesmo intervalo de temperatura foram calculadas a condutividade térmica, o coeficiente de expansão térmica linear e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica dos materiais. Os resultados mostraram a habilidade das técnicas de lente térmica e espelho térmico resolvidas no tempo para determinar propriedades termo-ópticas na região de altas temperaturas, trazendo informações relevantes para a caracterização de sólidos.

Como perspectiva está planejada Utilizar a técnica de Espelho Térmico na caracterização de sólidos não cristalinos em baixas temperaturas ( $T < 10K$ ) e em altas temperaturas ( $T > 700K$ ).

**Referencias Bibliográficas**

1. R. A. Cruz, *Espectroscopia de lente térmica de alta sensibilidade*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, USP-SC, 2008).
2. J. H. Rohling, *Lente térmica diferencial: um novo método para análise da transição vítrea de polímeros*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2001).
3. R. Constantino, *Aplicação de espectroscopia de lente térmica e de técnicas convencionais no estudo do biodiesel de mamona em função da temperatura*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2006).
4. M. P. Belancon, *Análise das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para o estudo de materiais semitransparentes*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2009).
5. F. Sato, *Estudo da bebida do café utilizando a espectroscopia de lente térmica e a interferometria óptica*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2005).
6. F. Sato, *Desenvolvimento da técnica de espelho térmico*, (Dissertação Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2009).
7. J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, J. R. Whinnery, J. R. Bull. Am. Phys. Soc. **9**, 501 (1964).
8. R. A. Cruz, *Espectroscopia de lente térmica de alta sensibilidade*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, USP-SC, 2008).
9. O. A. Sakai, *Estudo das propriedades termo-ópticas de materiais vítreos e monocristalinos em função da temperatura*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departemaento de Física, UEM, 2008).
10. J. R. Dias Pereira, *Estudo da polarizabilidade eletrônica e da difusividade térmica em cristais líquidos liotrópicos através do efeito de lente térmica*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, IFGW, Campinas, SP, 2001).
11. E. A. Falcão, *Utilização da espectroscopia de lente térmica e da calorimetria de relaxação térmica para o estudo de materiais eletro-ópticos em função da temperatura*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2002).

12. N. G. C. Astrath , A. Steimacher, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, C. Jacinto, T. Catunda, S. M. Lima, B. Karthikeyan, *Optics Express*, **16**, 21255, 2008.
13. S. E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, (Ed. J. D. Winefordner, John Wiley & Sons, New York, 1996).
14. M. P. Groover, *Fundamentos de manufactura moderna, materiales, procesos y sistemas*, (1ª ed., printed México, 1997).
15. INDAC, *Instituto nacional para desenvolvimento do acrílico, Acrílico do começo ao fim. (2010)*.
16. L. Akcelrud, *Fundamentos da ciência dos polímeros*, (Ed. Manole Ltda., 1raª Edição, Brasil, 2007).
17. J. M. G. Cowie *Polimers: chemistry&Physics of modern materials*, (2nd edition, nelson Thornes. 2007).
18. D. C. Miles, J. H. Briston, *Tecnologia dos polímeros*, (Ed. USP, Editora Poligon o S.A., biblioteca central UEM 668.42-M643-X5-ex.1).
19. F. W. Billmeyer, Jr. *Ciencia de los polímeros*, (Editorial Reverte, impreso en España, 2004).
20. R. B. Seymour, *Introducción a la química de los polímeros*, (Ed. Reverte S. A., 2ª reimpresión, 2002).
21. M. C. Vincent, S. Álvarez, J. L. Zaragoza, *Ingeniería química y nuclear, ciencia y tecnología de polímeros*. (Ed.1 Universidad Politecnica de Valencia, Madrid, 2006).
22. S. Baumer, Wiley-VCH, *Handbook of plastic optics*, ( 2ª Ed., Germany, 2010).
23. S. A. Clariant, *Química de polímeros, division CP,( modulo 3, 2010)*.
24. A. Salazar, M. Gateshki, G. Gutierrez - Juárez e A. Sánchez - Lavega, *Analytical Sciences*, **17**, s95-98, 2001.
25. J. G. Speight, N. A. Lange, *Lange's handbook of chemistry*, (McGraw-Hill, ed.16, 2005)
26. S. Aldabe, P. Aramendia, C. Bonazzola, L. Lacreu, *QUIMICA 2: Química em Accion*, (Ed. Colihue, Buenos Aires: Colihue, 2004).
27. E. F. Lucas, B. G. Soares, E. E. C. Monteiro, *Caracterização de polímeros, determinação de peso molecular e análise térmica*, (E-paper, Rio de janeiro, 2001).
28. T. A. Geissman *Princípios de química organica*, (Ed. Reeverte S.A., Espanha, 1974).
29. J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snok, *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992).
30. E. Hecht, *Óptica*, (segunda edição, 2002).

31. R. Silva, *Geometria otimizada para a espectroscopia de lente térmica: Aplicação em óleos vegetais e líquidos transparentes*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, Universidade de Pariba, 2010).
32. A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros alumino silicatos de cálcio dopados com Nd<sup>3+</sup>*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2008).
33. M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook., *Chem. Phys. Let.*, **197**, 255 (1992).
34. J. Shen, *Theoretical Modeling of Photothermal lens Spectrometry and its Experimental Applications*, (Tese de Doutorado, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Manchester, UK, 1993).
35. A. da Costa Assafrão, *Determinação de parâmetros térmicos do carbeto de silício via espectroscopia de lente térmica*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, Universidade Federal Juiz de Fora, 2008).
36. J. Moura, *Espectroscopia de lente térmica e técnicas convencionais aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da temperatura*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2005).
37. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, (Ed. Clarendon, Oxford, 1959).
38. S. J. Sheldon, L. V. Knight, L. V. Thorne, *J. M. Appl. Opt.*, **21**, 1663 (1982).
39. E. A. Falcão, J. A. Eiras, D. Garcia, A. N. Medina, M. L. Baesso, *Cerâmica* **55**, 337-340 (2009).
40. N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, M. L. Baesso and Shen, *Applied Physics Letters*, **91**.(2007).
41. H. Saito, M. Irikura, M. Haraguchi, M. Fukui, *Applied Optics* **31** (1992).
42. W. Nowacki, *In Thermoelasticity*. (Pergamon: Oxford, Cambridge, 1982).
43. N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, V. S. Zanuto, M. P. Belancon, R. S. Mendes, M. L. Baesso, C. Jacinto, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **28**, 1735-1740, (2011).
44. L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, M. P. Belancon, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath and J. Shen, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008).
45. P. R. B. Pedreira, *Desenvolvimento de um prototipo de lente resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2005).

46. P. A. P. Wendhausen, G. V Rodrigues, O. Marcheto, *Análises térmicas*, (Departamento de Engenharia de Materiais Caracterização de Materiais III, Universidade Federal de Santa Catarina).
47. www.netzsch-thermal-analysis.com, Guia de especificações de equipamentos NETZSCH, acesso na data 14/03/2011.
48. R. B. Schawall, R.E. Thomas, H. U. Zubeck, R. B. King, C.N. Kirsh, H. C. F. J. Disalvo, T.H Geballe., K. N. Lee, R. E. Grene, *Rev.Instrum.* **43**, 205 (1972).
49. L. S. Azechi, R. F. da Costa, A. N. Medina e F. C. G. Granda, *revista de física aplicada e instrumentação*, **10**, 70-75, (1995).
50. M. Born, E. Wolf, *Principles of optics*, (Pergamon: Oxford, Cambridge,1984).
51. A. Efron, *El mundo de la luz* (Ed. S. A. Editorial Bell, México, biblioteca UEM, 1971).
52. M. L. Baesso, J. Shen R. D. Snook, *Journal. Appl. Phys.*,**75**,3732, (1994).
53. A. Steimacher, *Determinação de propriedades termo- ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado-sólido utilizando técnicas de interferometria óptica*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2004).
54. N. G. C. Astrath, *Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2006).
55. J. H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro alumino silicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2004).
56. K. C. Silva, O. A. Sakai, A. Stemaicher, F. Pedrochi, M. L. Baesso, A. C. Bento, A. N. Medina, S. M. Lima, R. C. Oliveira, J. C. S. Moraes, K. Yukimitu, E. B. Araujo, M. Petrovich, D. W. Hewak, *Journal of Applied Physics*, **102**, 073507 (2007).
57. T. Y. Fanm, J. L. Daneu, *Applied Optics*, **37**, 1635 (1998).
58. W. A. Mannheimer, *Microscopia dos materiais uma Introdução*, (Ed. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. E-papers Serviços editoriais, 2002).
59. L. Prod'Homme. *Physics and Chemistry of Glasses*, **1, 4**. 119-122 (1960).
60. T. D. Z. Atvars, C. Martelli, *Espectroscopia eletrônica de absorção*, (Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2002).
61. G. R. Fowles , *Introduction to modern optics* ( Ed. United States of America, biblioteca central UEM).

62. S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence of solids*. (Department of Physic, Oklahoma Staté University, 1983).
63. T. Filho, *Laboratório integrado de física geral*, (UEL, 2009).
64. J. A. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, (Dissertação de Doutorado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, USP-IFSC-SBI, 2001).
65. S. C. Zilio, *Óptica moderna fundamentos e aplicações*, (IFSC-USP, 2001).
66. D. Kinight, *Termodinâmica óptica*, (Ed. Randall, Porto Alegre, 2009).
67. R. A. Serway, J. W. Jewett, *Física para Ciências e Engenharia Tomo II*, (6 Ed. Thomson, 2005).
68. J. R. Silva, *Estudo de lente térmica e ganho óptico nos vidros alumino silicatos de cálcio dopados com TiO<sub>2</sub>*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2009).
69. SIGMA – ALDRICH Brasil Ltda., Safety Data Sheet: Poly(bisphenol A Carbonate), Product number 181625.
70. L. Prod'Homme. Physics and Chemistry of Glasses, **1**, 119 (1962).