



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E TÉRMICAS DAS BLENDA  
DE POLIESTIRENO COM ÁCIDO OLÉICO E POLIESTIRENO  
COM BETACAROTENO**

UFPA/ICEN/FF  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO GUAMÁ  
66.075-110-BELÉM-PARÁ BRASIL

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E TÉRMICAS DAS BLENDA  
DE POLIESTIRENO COM ÁCIDO OLÉICO E POLIETIRENO  
COM BETACAROTENO**

Por

EZEQUIEL DE ANDRADE BELO

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

Orientador

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Co-orientador

Banca Examinadora

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Orientador-UFPA)

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios (Co-orientador-UFPA)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Avaliador externo-UFC)

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À AVALIAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA  
COMO PRÉ REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
FÍSICA NA ÁREA DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 – Representação esquemática de um capacitor de placas planas e paralelas	7
Fig. 2.2 – Gráficos de $L(a)$ e $a/3$	17
Fig. 2.3 – Representação dos modelos teóricos para polarização elétrica	21
Fig. 2.4 - Esquema do sensor piroelétrico com superfícies metalizadas	29
Fig. 2.5 - Geometria unidimensional do modelo de Mandelis e Zver	32
Fig. 3.1 - Monômero do poliestireno	42
Fig. 3.2 - Molécula de ácido oléico na forma cis (cis-9-ácido octadecanóico)	44
Fig. 3.3 - Molécula de ácido oléico na forma trans (trans-9-ácido octadecanóico)	44
Fig. 3.4 - Molécula de betacaroteno na forma trans	46
Fig. 3.5 – Esquema de preparação das blendas PS/AO e PS/BC	47
Fig. 3.6 – Fotografia da blenda PS/AO: acima o capacitor fabricado com a blenda	48
Fig. 3.7 – Arranjo experimental para medidas de capacitância	49
Fig. 3.8 – Arranjo experimental para medidas da difusividade térmica	51
Fig. 3.9 – Esquema experimental da técnica fotopiroelétrica: (1) Laser DPSS modulado, (2) Espelho, (3) Câmara de Alumínio e porta amostra	51
Fig. 3.10- Detalhes da câmara de alumínio	52
Fig. 3.11 – Controlador de Temperatura	53
Fig. 3.12 – medidor RCL usado nas medidas de capacitância	54

Fig. 3.13 – <i>Lock-in amplifier</i> usado para medidas de difusividade térmica	54
Fig. 4.1 – Constante dielétrica versus a temperatura (entre 0°C e 40°) para a blenda PS/AO	56
Fig. 4.2 – Constante dielétrica versus temperatura (0°C a 40°C) para o PS	57
Fig. 4.3 – Constante dielétrica versus temperatura (-30°C a 30°C) para o AO	57
Fig. 4.4 - Constante dielétrica versus temperatura (entre 0°C e 40°C) para a blenda PS/BC	58
Fig. 4.5 - Constante dielétrica versus temperatura (entre 0°C e 40°) para as blendas PS/AO, PS/BC e PS	59
Fig. 4.6 – Polarização molar versus inverso da temperatura absoluta para blenda PS/AO (modelo Debye)	60
Fig. 4.7 - Polarização molar versus inverso da temperatura absoluta para blenda PS/AO (modelo Onsager)	61
Fig. 4.8 - Polarização molar versus inverso da temperatura absoluta para blenda PS/AO (modelo Kirkwood)	62
Fig. 4.9 - Sinal piroelétrico versus frequência de modulação do laser para blenda PS/AO a 25°C	64
Fig. 4.10 - Sinal piroelétrico versus frequência de modulação do laser para blenda PS/BC a 25°C	65
Fig. 4.11 – Difusividade térmica versus temperatura (0°C e 25°C) para as blendas PS/AO e PS/BC entre 0°C e 25°C	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Função $L(a)$ comparada com $a/3$	18
Tabela 3.1 – Propriedades Físicas do Poliestireno	43
Tabela 3.2 – Propriedades Físicas do Ácido Oléico	45
Tabela. 3.3 – Propriedades físicas do Betacaroteno	46
Tabela 4.1: Valores do momento de dipolo para blenda PS/AO nos modelos de Debye, Onsager e Kirkwood	63

# SUMÁRIO

Lista de figuras	
Lista de tabelas	
Resumo	
Abstract	
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	6
2.1. Capacitância e Constante dielétrica	6
2.2. Polarização Elétrica	9
2.3. Dipolo Elétrico	10
2.4. Polarizabilidade e a Equação de Clausius-Mosotti	13
2.5. Modelos	21
2.5.1. Modelo de Debye	21
2.5.2. Modelo de Onsager	23
2.5.3. Modelo de Kirkwood	27
2.6. Efeito fotopiroelétrico	28
2.6.1. Modelo de Mandelis e Zver	32
2.6.2. Caso particular	36
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	42
3.1. Poliestireno	42
3.2. Ácido oléico	44
3.3. Betacaroteno	46

3.4. Blenda PS/AO	48
3.5. Descrição experimental	49
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	56
4.1. Propriedades Dielétricas	56
4.2. Propriedade Térmicas	65
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	68
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE	75

## RESUMO

As propriedades térmicas, dielétricas e ópticas de óleos vegetais vêm sendo estudadas pelo Grupo de Física de Materiais da Amazônia (GFMA) desde 1996 no Departamento de Física da UFPA. Recentemente uma interação com o laboratório de físico-química de polímeros do instituto de química da UnB possibilitou o estudo desses óleos e seus constituintes na forma de blendas poliméricas. Neste trabalho procuramos dar nossa contribuição a este estudo e investigamos propriedades térmicas e dielétricas das blendas de poliestireno (PS) com ácido oléico (AO) e betacaroteno (BC) em função da temperatura, foram realizadas medidas da constante dielétrica e da difusividade térmica utilizando-se capacitores planos de placas paralelas e a técnica fotopiroelétrica, respectivamente. Foi calculado o momento de dipolo associado à blenda PS/AO utilizando os modelos teóricos de Debye, Onsager e Kirkwood para ajuste linear dos dados experimentais. Os resultados encontrados mostram que a transição de fase do AO se mantém e que ela encontra-se deslocado para temperaturas mais elevadas.

## **ABSTRACT**

The thermal, dielectrics and optics properties of vegetable oils have been studied by Amazonian Materials Physic Group since 1996 in the Department of Physic of UFPA. Recently collaboration with Physical-chemistry of polymer Laboratory in the Chemistry Institute of UnB allowed studying these oils and its components as polymeric blends. In this work, we search to contribute for this study and we explore thermal and dielectric properties as temperature dependence of blends: Polystyrene (PS) modified with Oleic Acid (OA) and polystyrene modified with Beta-Carotene (BC). We performed dielectric constant and thermal diffusivity measurements resorting Capacitance Bridge and photopyroelectric technical, respectively. We estimate moment of dipole for PS/OA blend in the Debye, Onsager and Kirkwood theoretical models and fitting linear regression of experimental data. The results show the phase transition of OA persists in the blend and it is displacement for high temperature.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Os polímeros são compostos orgânicos que possuem uma unidade fundamental, chamada monômero, repetida várias vezes o que atribui a eles propriedades físicas únicas. Entre elas destacam-se suas propriedades mecânicas (flexibilidade), a fabricação (simples e de baixo custo), entre outras. Esses materiais chamam atenção para possíveis aplicações tecnológicas.

Esses materiais já estão presentes em nossas vidas como copos descartáveis, isopor, garrafas, etc. Parecem ser insignificantes em nosso dia a dia, mas quando esses materiais são modificados pela adição de algumas substâncias eles tornam-se extremamente interessantes para pesquisa científica e para prováveis aplicações tecnológicas.

Vários trabalhos científicos nesse campo têm mostrado o potencial para aplicação dos polímeros nas mais diversas áreas. Podemos citar o emprego de polímeros em micro máquinas eletromecânicas, também conhecido como *MEMs*, dispositivos eletrônicos como circuitos integrados, células fotovoltaicas, telas de TV e computador, etc. Na grande maioria desses estudos os polímeros usados são denominados conjugados [1] (alternância de ligações dupla e simples ao longo da cadeia polimérica) que confere a eles propriedades ópticas e elétricas similares a dos semicondutores convencionais [2].

Porém, de forma pioneira, utilizamos em nossas pesquisas polímeros não conjugados (são isolantes térmicos e elétricos) que foram modificados pela inserção de

óleos vegetais provenientes de frutas ou amêndoas da nossa região. Esses polímeros modificados ou blendas poliméricas por sua vez apresentam algumas vezes propriedades físicas similares aquelas de polímeros conjugados. Essas blendas poliméricas são um novo tipo de material biodegradável com propriedades únicas que precisam ser investigadas de maneira profunda e sistemática, iniciando-se por seus agentes modificadores aos quais suas propriedades estão intrinsecamente relacionadas.

Na Amazônia encontramos a maior biodiversidade do planeta, porém pouco se sabe ou se pesquisa sobre as plantas e animais da região, por essa razão o Grupo de Física de Materiais da Amazônia (GFMA) começou a desenvolver um estudo [3,4] sobre algumas substâncias (óleos vegetais) encontradas em certas frutas (Buriti, Andiroba, Copaíba, etc.) típicas da região.

Após estudos preliminares iniciou-se uma pesquisa sistemática sobre alguns componentes [5] desses óleos vegetais e através de uma cooperação com o Laboratório de Polímeros do Instituto de Química (IQ) da UnB eles foram adicionados à matriz polimérica a fim de modificar suas propriedades físicas [6]. Foram utilizados polímeros de uso bastante comum como poliestireno (PS) e polimetacrilato de metila (PMAM) como matrizes e foram modificados pela inserção de óleo de buriti (OB). Foram realizadas medidas de propriedades ópticas, térmicas, elétricas tendo sido encontrado que essas blendas possuem alguns efeitos que não eram observados no óleo *in natura* como, por exemplo, curva corrente x tensão similar a de um semicondutor [7].

Durães e colaboradores [8] mostraram que OB apresenta uma forte luminescência na região do visível (~540 nm), ou seja, ele absorve no UV e emite no visível do espectro eletromagnético; esta mesma característica óptica é apresentada por suas blendas [9]. Esses resultados levaram à fabricação do primeiro dispositivo

eletroluminescente com as blendas, que rendeu uma patente (nº). Além disso, possíveis aplicações a sistemas fotoprotetores e detectores de radiação ultravioleta e células solares são promissoras.

O OB é uma substância de composição complexa sendo formada em sua maioria por ácidos graxos e carotenóides [10,11]. Informações sobre as propriedades físicas dos principais constituintes do OB seria extremamente importante para elucidar os mecanismos responsáveis pelos efeitos observados tanto *in natura* quanto em blendas poliméricas.

Os constituintes encontrados em grandes concentrações no OB são: ácido oléico (AO) e betacaroteno (BC). Investigações realizadas pelo GFMA sobre propriedades ópticas do AO e BC separadamente e em uma mistura deles, em várias concentrações, mostra que o primeiro é responsável pela absorção de radiação UV e o segundo pela cor vermelho-alaranjada do OB [5]. Outro fato importante é que se aumentarmos a concentração de BC a fotoluminescência exibida pelo sistema AO + BC diminui proporcionalmente devido à absorção do BC entre 500 nm e 550 nm (verde-amarelo) [5,9].

Simulações computacionais também foram realizadas com sistema AO-BC isolados e em misturas com resultados corroborando as observações experimentais feitas acima [5]. Esses resultados são relevantes em explicar as propriedades moleculares do AO e do BC além das interações que ocorrem entre eles dentro do OB, bem como seu comportamento em blendas poliméricas com PS e PMAM.

Estudos adicionais foram realizados, principalmente com AO *in natura*, como, por exemplo, propriedades dielétricas variando-se a temperatura [12] para monitorar

alguma transição de fase, já que é conhecido da literatura [13] que OB tem uma transição de fase (líquido-sólido) em torno de 13°C (ponto de fusão). Os resultados mostram que esta transição de fase do OB está fortemente ligada à presença de AO e que há um momento de dipolo associado à molécula do mesmo [12]. Mas ainda pouco se sabe sobre a influência do BC nesta transição de fase por isso este ponto será explorado neste trabalho.

O resumo até aqui apresentado contém as informações mais relevantes, porém ainda não são suficientes para elucidar de forma satisfatória o mecanismo de transporte de carga na blenda de PS com OB. Algumas tentativas de resolver este problema seria usar a teoria de tunelamento, fazendo uma análise da curva tensão x corrente da blenda encontramos uma resistência diferencial negativa que é típica do efeito de tunelamento, no entanto esta teoria ainda não foi desenvolvida completamente [7].

Neste trabalho propomos caracterizar dielétrica e termicamente blendas de PS que contenham os componentes AO e BC que denominaremos aqui da seguinte forma PS/AO e PS/BC. Elas foram produzidas pelo Laboratório de Físico-química de Polímeros da UnB, em diferentes concentrações, e submetidos às técnicas experimentais no Laboratório da Matéria Condensada (LMC) da UFPA.

Na primeira parte abordamos os modelos teóricos que concernem às técnicas experimentais deste trabalho. A teoria eletromagnética clássica de materiais dielétricos será abordada no capítulo 2 com ênfase aos modelos de Debye, Onsager e Kirkwood que relacionam a variação da constante dielétrica com a temperatura ao momento de dipolo do material.

Após trataremos da metodologia usada para desenvolver a investigação proposta, descrevendo os materiais e amostras, além de um detalhamento das técnicas experimentais usadas nesta pesquisa. A fabricação de pequenos capacitores de placas planas e paralelas com as blendas PS/AO e PS/BC e a montagem experimental para realização das medidas de capacitância serão abordados no capítulo 3, bem como os equipamentos necessários para desenvolver este trabalho.

Em seguida, apresentamos os resultados obtidos discutindo e destacando os principais, além de justificar os aspectos essenciais para entendimento dos resultados. As grandezas medidas e suas implicações no trabalho, as curvas experimentais e seus ajustes através dos modelos teóricos serão o conteúdo do capítulo 4.

E finalmente o trabalho será finalizado com as conclusões referentes à parte de resultados, e suas implicações para estudos futuros além de sugestões pertinentes que possam agregar valor ao trabalho.

## **CAPÍTULO 2**

### **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

Neste capítulo trataremos da teoria na qual se fundamentam as técnicas experimentais utilizadas em nosso trabalho. Serão apresentados e discutidos os principais aspectos das teorias sobre constante dielétrica e difusividade térmica, pois, estão no foco desta dissertação. Portanto usaremos a teoria eletromagnética e a teoria da difusão do calor para chegar às equações que serão necessárias para fazer os ajustes dos dados experimentais e assim obter os parâmetros que desejamos. Para tanto, iremos nos basear em livros textos e artigos científicos sobre tais assuntos e que estão devidamente referenciados por todo capítulo.

#### **2.1. Capacitância e Constante dielétrica**

Os capacitores são dispositivos elétricos muito utilizados tanto em alta quanto em baixa potencia (eletrônica) como elementos que armazenam energia através da acumulação de cargas elétricas. Um capacitor é constituído de dois eletrodos carregados eletricamente com cargas de sinais opostos e entre eles pode estar algum material ou simplesmente o vácuo (ar). Os eletrodos podem estar dispostos como esferas ou cilindros concêntricos ou também em placas planas e paralelas, como mostrado na figura (2.1). Este último será utilizado neste trabalho.

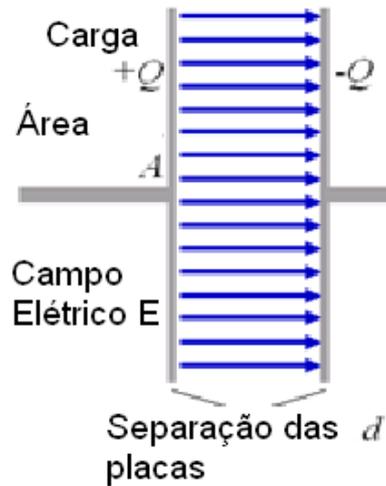


Fig. 2.1 – Representação esquemática de um capacitor de placas planas e paralelas.

Quando duas placas condutoras planas e paralelas são carregadas eletricamente, com cargas iguais e de sinais opostos  $+Q$  e  $-Q$ , e separadas entre si por uma distância bem definida  $d$  (fig. 2.1), será estabelecida uma diferença de potencial entre elas que será proporcional à carga nas placas. Logo podemos escrever que:

$$V \propto Q \quad (2.1)$$

A constante de proporcionalidade inversa para (2.1) é chamada de capacitância ( $C$ ) e descreve quão eficiente será o acúmulo de carga nas placas do capacitor, além disso, a grandeza depende da geometria do capacitor bem como do material que está entre as placas. Portanto, temos que:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.2)$$

No Sistema Internacional (SI) a capacitância é medida em Coulomb por Volt também conhecida como Farad (F) em homenagem ao físico britânico Michel Faraday. Observando (2.2) somos capazes de calcular a capacitância em termos de parâmetros

conhecidos fazendo uso das equações integrais de Maxwell no vácuo [14] que são as seguintes:

$$\oiint \vec{E} \cdot \hat{n} dS = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (2.3)$$

$$\int \vec{E} \cdot d\vec{l} = V \quad (2.4)$$

Devido à geometria extremamente simples do capacitor plano podemos resolver as equações integrais (2.3) e (2.4) facilmente [14,15] e substituindo o resultado em (2.2); encontramos:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.5)$$

Onde  $A$  é área das placas planas,  $d$  a distância que as separa e  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F/m é a permissividade elétrica do vácuo (ou do ar). De (2.5) temos que para um capacitor plano de 1 F de capacitância a razão entre  $A/d$  teria que ser da ordem de  $10^{12}$  m, o que é absurdo e impraticável. Portanto o Farad, em aplicações práticas, é uma grandeza muito grande e por essa razão utilizamos o picoFarad (pF) que é igual a  $10^{-12}$  F. Além disso podemos aumentar a capacitância inserindo entre as placas do capacitor algum meio material. Este meio material deve ser um isolante elétrico ou também conhecido como dielétrico, o efeito será um aumento da capacitância e conseqüente diminuição da magnitude do campo elétrico entre as placas. Esta redução será uma fração daquele campo elétrico na ausência do material dielétrico e este fator de redução está ligado às propriedades intrínsecas de cada material, que é conhecida como permissividade elétrica relativa. A equação (2.5) teria de ser modificada para um capacitor com meio dielétrico para:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (2.6)$$

Sendo  $\varepsilon$  maior que  $\varepsilon_0$  por um fator  $K$  conhecido como constante dielétrica, esta grandeza é adimensional, positiva sempre maior que a unidade, logo:

$$K = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.7)$$

O termo constante dielétrica foi cunhado por Michel Faraday em 1837 [16]. Na ocasião, ele imaginava que essa grandeza era absoluta, o que é errôneo porque a “constante” dielétrica se altera com a mudança de certas condições imposta ao material como concentração, pressão e temperatura. As mudanças de  $K$  com a temperatura serão discutidas neste trabalho [4,13].

## 2.2. Polarização Elétrica

Os efeitos causados por um campo elétrico aplicado a um meio dielétrico são completamente descritos pelas equações de Maxwell em meio material [17]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_L \quad (2.8)$$

$$\nabla \times \vec{E} = 0 \quad (2.9)$$

Onde  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico,  $\vec{D}$  o vetor deslocamento elétrico e  $\rho_L$  é definido como a densidade de cargas livres, cargas que se encontram nas placas condutoras do capacitor plano. Porém, em um dielétrico é conveniente separar a carga total  $\rho_T$  em duas contribuições que são  $\rho_L$ , já definida, e  $\rho_P$  que é a densidade de cargas de polarização, que estão ligadas ao meio dielétrico. As cargas de polarização são aquelas geradas pelas cargas livres e essas podem ser definidas como:

$$-\nabla \cdot \vec{P} = \rho_P \quad (2.10)$$

Onde  $\vec{P}$  é o vetor polarização elétrica do meio e de (2.10) vemos que não haverá cargas de polarização quando  $\vec{P}$  for uniforme pois  $\nabla \cdot \vec{P} = 0$ . Podemos ainda mostrar a existência de uma relação entre  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$  e  $\vec{P}$  usando (2.3) em sua forma diferencial [14]:

$$\nabla \cdot \epsilon_0 \vec{E} = \rho_T = \rho_L + \rho_P \quad (2.11),$$

Usando (2.10) vemos que:

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_L \quad (2.12),$$

Devido à (2.8):

$$\vec{D} = (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \quad (2.13).$$

Além disso, para um meio homogêneo e linear temos:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.14)$$

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.15)$$

Onde  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica do meio que fornece a informação de quão polarizável é o material e possui a mesma unidade da permissividade elétrica, o que pode ser visto usando (2.13) e (2.14):

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi \quad (2.15)$$

É importante ressaltar que as grandezas  $\epsilon$  e  $\chi$  são tratadas como escalares admitindo-se a homogeneidade e linearidade do material e também campos elétricos pouco intensos. Se alguma dessas condições não for cumprida (anisotropia e efeitos não lineares),  $\epsilon$  e  $\chi$  devem ser tratadas como tensores e passam a depender da direção e da intensidade do campo elétrico que é aplicado [17].

### 2.3. Dipolo Elétrico

Uma entidade extremamente importante no estudo de meios dielétricos é o dipolo elétrico. Um dipolo elétrico é formado por duas cargas iguais e de sinais opostos separadas por uma distancia  $\vec{d}$  (pequena do ponto de vista macroscópico) e a ele está associado uma grandeza chamada momento de dipolo elétrico que é definida, matematicamente, como:

$$\vec{\mu} = q\vec{d} \quad (2.16)$$

O vetor momento de dipolo elétrico está sempre orientado no sentido da carga negativa para carga positiva. A unidade comumente usada para  $\vec{\mu}$  é o Debye (D) que é uma homenagem a Peter J. W. Debye, físico americano de origem holandesa que muito contribui para o entendimento dos materiais dielétricos [18]. No S.I. 1 D é aproximadamente  $3,335 \times 10^{-30}$  C.m, considerando-se a carga elementar  $1,6 \times 10^{-19}$  C e separação entre as cargas de  $10^{-10}$  m (1 angstrom) .

O campo elétrico produzido por um dipolo está profundamente ligado ao seu momento de dipolo  $\vec{\mu}$  através da expressão [19]:

$$\vec{E}_\mu = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}}{r^3} \right] \quad (2.17)$$

A equação (2.17) mostra que o campo de um dipolo cai muito rapidamente quando  $r$  cresce devido a termos de  $r^{-5}$  (interação de curta distância) e, ainda, que o campo dipolar é máximo se  $\vec{r}$  é paralelo ao eixo do dipolo. A equação (2.17) pode ser escrita de uma forma mais compacta usando-se notação tensorial, segue que [19]:

$$\vec{E}_\mu = -\mathbf{T} \cdot \vec{\mu} \quad (2.18)$$

Sendo o tensor  $\mathbf{T}$  conhecido como tensor interação dipolo-dipolo dado por:

$$\mathbf{T} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left[ \mathbf{I} - \frac{3\vec{r}\vec{r}}{r^2} \right] \quad (2.19).$$

Onde  $\mathbf{I}$  é a matriz identidade 3x3. A equação (2.19) será importante quando se trata de meios dielétricos polares. O conceito de dielétrico polar ou apolar tem a ver com a constituição microscópica do material e como ele reage a campos elétricos aplicados externamente. No primeiro caso as moléculas que compõem o material possuem  $\vec{\mu} \neq 0$  (porém macroscopicamente não há campo efetivo) e quando da aplicação de um campo externo estes dipolos microscópicos (moléculas polares) tendem a se alinhar com esse campo [20]. No segundo caso as moléculas do material tem  $\vec{\mu} = 0$  (moléculas apolares) e se a elas é aplicado um campo elétrico haverá uma deformação da mesma surgindo assim um momento de dipolo induzido que será alinhado com o campo externo [20].

Quando um campo elétrico externo é aplicado a um dipolo seja ele induzido ou permanente um torque é submetido a ele a fim de alinhar-se com campo. O torque sofrido por um dipolo é dado por:

$$\tau = \vec{\mu} \times \vec{E} \quad (2.20),$$

Que será máximo quando  $\vec{\mu}$  e  $\vec{E}$  estiver orientado perpendicular um ao outro.

O trabalho necessário para que  $\vec{\mu}$  alinhe-se com  $\vec{E}$  é definido como:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (2.21)$$

É importante notar de (2.21) que, e pela definição de produto escalar, a energia de interação do dipolo e o campo externo dependem de  $\cos\theta$ , ou seja, o ângulo de orientação  $\theta$  é fundamental para o conhecimento da polarização efetiva do dielétrico, mais precisamente a distribuição (ensemble) dessas orientações será a chave para

entender o comportamento de um dielétrico em um campo externo aplicado [19,20,21]. Essa discussão será realizada posteriormente.

A energia vai ser mínima quando  $\theta = 0$  (paralela) e será máxima quando  $\theta = \pi$  (antiparalela) além do que a agitação térmica tem um papel importante no sentido de que ela minimiza os efeitos de alinhamento com o campo externo. Isto cria pequenos domínios de volume  $\Delta V$  (microscópico) em que a polarização média  $\langle \vec{P} \rangle$  é diferente de zero, devido a uns poucos dipolos alinhados  $\langle \Delta \vec{\mu} \rangle$ , e pode ser definida como:

$$\langle \vec{P} \rangle = \frac{\langle \Delta \vec{\mu} \rangle}{\Delta V} \quad (2.22),$$

Onde  $\langle \vec{P} \rangle$  é a densidade média de dipolos que estão orientados com o campo exterior. É importante salientar que essa discussão se aplica tanto a dielétricos polares (dipolos permanentes) quanto a apolares (dipolos induzidos).

Para finalizar esta análise macroscópica dos dielétricos definimos o campo local ou interno  $\vec{E}_{loc}$ . O campo resultante da soma vetorial  $\vec{E}_{\mu}$  de todos os campos dipolares que estão alinhados com o campo exterior produzirá um campo macroscópico. De acordo com (2.17) e (2.18) esse campo dipolar  $\vec{E}_{\mu}$  é mais intenso próximo ao dipolo e tem sentido oposto ao do vetor momento de dipolo  $\vec{\mu}$  o que resulta em um campo de sentido contrário aquele do campo externo. O campo macroscópico resultante  $\vec{E}_{loc}$  no interior do dielétrico será menor que o campo aplicado e será dado por:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_{\mu} \quad (2.23)$$

## 2.4. Polarizabilidade e a Equação de Clausius-Mosotti

Na seção anterior foram discutidos os principais aspectos do ponto de vista macroscópico sobre a polarização de um meio dielétrico. Nesta presente seção abordamos uma descrição microscópica do material dielétrico.

Para investigar a dependência da polarização em suas quantidades moleculares (microscópicas) vamos nos remeter a (2.13) e (2.14) [19] e ao fato de que  $K = \epsilon/\epsilon_0$  para poder escrever a polarização  $\vec{P}$  em termos apenas do campo elétrico  $\vec{E}$ , isto é:

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0)\vec{E} = (K - 1)\epsilon_0\vec{E} \quad (2.24)$$

Para campos elétricos moderados aplicados a densidade de dipolo pode-se gerar dois efeitos diferentes:

1. Efeitos de translação (deformação): a) os elétrons são deslocados em relação às cargas positivas (polarização eletrônica); b) os átomos ou grupo de átomos são deslocados um em relação ao outro (polarização atômica).
2. Efeitos de rotação (orientação): o campo elétrico tende a direcionar os dipolos elétricos permanentes.

O efeito 2 é minimizado pela agitação térmica da molécula e portanto altamente dependente da temperatura. Em contrapartida, o efeito 1 depende ligeiramente da temperatura devido ao seu caráter intramolecular. Portanto, é conveniente assumir a polarização dividida em duas partes: uma polarização induzida  $\vec{P}_\alpha$  causada pela deformação (efeitos de translação) e a polarização dipolar  $\vec{P}_\mu$  devido à orientação dos dipolos permanentes. A equação (2.24) pode ser escrita então:

$$(K-1)\epsilon_0\vec{E} = \vec{P}_\mu + \vec{P}_\alpha \quad (2.25)$$

Existem duas maneiras para se calcular as polarizações acima. A primeira é considerar o campo  $\vec{E}$  atuando sobre uma única molécula e, ainda, que esta molécula seja um contínuo com as propriedades macroscópicas do dielétrico [21]. A densidade de dipolo é calculada do momento de dipolo médio  $\langle \Delta\vec{\mu} \rangle$  e da densidade  $N/V$  da molécula. A segunda é utilizar a mecânica estatística [19] que fornece informações sobre interações moleculares específicas, e é computacionalmente trabalhosa. Vamos nos deter ao primeiro método conhecido como abordagem do contínuo [21].

Vamos analisar a dependência da polarização pelo campo elétrico atuando em uma molécula, para a polarização induzida  $\vec{P}_\alpha$  podemos escrever:

$$\vec{P}_\alpha = \sum_k N_k \alpha_k \vec{E}_i^k \quad (2.26)$$

Onde  $N$  é o numero de partículas por  $\text{cm}^3$ ,  $\alpha$  é a polarizabilidade de uma partícula e  $\vec{E}_i$  o campo médio ( $\vec{E}_{loc}$ ) agindo sobre uma partícula. O cálculo de  $\vec{E}_i$  é um dos problemas mais importantes na teoria da polarização elétrica, e pode ser realizado tanto na abordagem do contínuo quanto na abordagem estatística [19].

A polarização por orientação pode ser escrita como:

$$\vec{P}_\mu = \sum_k N_k \langle \vec{\mu}_k \rangle \quad (2.27)$$

Onde  $\langle \Delta \vec{\mu}_k \rangle$  é o valor médio do vetor momento de dipolo sobre todas as orientações possíveis,  $\langle \Delta \vec{\mu}_k \rangle$  pode ser calculado da energia de um dipolo permanente em campo elétrico pela equação (2.21), então:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_d = -\mu E_d \cos \theta \quad (2.28),$$

Onde  $\vec{E}_d$  é a parte do campo elétrico responsável por direcionar os dipolos permanentes e  $\theta$  é o ângulo entre as direções de  $\vec{E}_d$  e  $\vec{\mu}$ . Note que  $\vec{E}_d \neq \vec{E}_i$ , exceto em gases a baixa pressão [18], esta diferença será discutida nesta seção. Desde que a energia  $U$  depende unicamente da orientação do dipolo, a probabilidade das várias orientações possíveis do dipolo será dada pela lei de distribuição de Boltzmann [19]. Se  $\vec{E}_d$  não existe temos  $U = 0$  para todo  $\theta$  e logo todas as direções de  $\vec{\mu}$  têm a mesma probabilidade ( $\langle \vec{P} \rangle = 0$ ). A probabilidade  $p(\theta) d\theta$  de um dipolo ter a inclinação do seu eixo, em relação ao eixo  $z$ , entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  é igual a:

$$p(\theta)d\theta = \frac{2\pi r^2 \sin\theta d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \quad (2.29)$$

Quando  $\vec{E}_d$  está presente o fator  $e^{-\frac{U}{kT}}$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta, da lei de distribuição de Boltzmann, deve ser introduzido e a probabilidade total é:

$$p(\theta)d\theta = A e^{-\frac{\mu E_d \cos\theta}{kT}} \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \quad (2.30),$$

Onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade que pode ser encontrada da condição de normalização:

$$\int_0^\pi p(\theta) d\theta = 1 \quad (2.31)$$

Para determinar quais dipolos estão sendo direcionado pelo campo  $\vec{E}_d$  devemos calcular o valor médio de  $\langle \cos \theta \rangle$  que a partir de (2.30) e (2.31) resulta em:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{\frac{\mu E_d \cos \theta}{kT}} \frac{1}{2} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu E_d \cos \theta}{kT}} \frac{1}{2} \sin \theta d\theta} \quad (2.32)$$

Realizando uma mudança de variável tal que  $x = a \cos \theta$ , onde  $a = \mu E_d / kT$  e mudando os limites  $(\pi, 0)$  para  $(a, -a)$ , obtemos:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{a} \frac{\int_{-a}^a x e^x dx}{\int_{-a}^a e^x dx} = \frac{1}{a} \frac{[x e^x - e^x]_{-a}^{+a}}{[e^x]_{-a}^{+a}} \quad (2.33)$$

Substituindo o limite superior e inferior na equação (2.33) chegamos a uma expressão conhecida como função de Langevin  $L(a)$  que é dada por [19]:

$$L(a) = \coth a - \frac{1}{a} \quad (2.34)$$

A função de Langevin tem um valor limite igual a 1, o que era esperado desde que é o máximo da função  $\cos \theta$ . Além do que para  $a \ll 1$  podemos expandir (2.34) em uma série; obtemos:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{1}{45}a^3 + O(a^5) \cong \frac{a}{3} \quad (2.35)$$

Os gráficos de  $L(a)$  e  $a/3$  contra  $a$  são mostrados na fig. 2.2 além de uma tabela para efeito de comparação dessas funções para alguns valores de  $a$ .

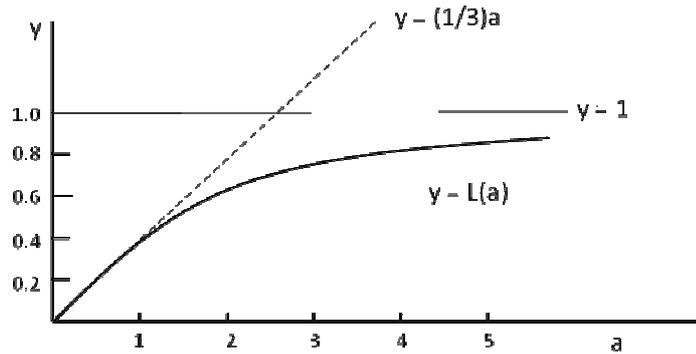


Fig. 2.2 – Gráficos de  $L(a)$  e  $a/3$ .

Tabela 2.1 – Função  $L(a)$  comparada com  $a/3$ .

$a$	$L(a)$	$a/3$
0.1	0.0333	0.0333
0.2	0.0665	0.0667
0.5	0.1640	0.1667
1.0	0.3130	0.3333
2.0	0.5373	0.6667

Pela tabela a aproximação (2.35) é altamente recomendada quando  $a = \mu E_d / kT < 0.1$ , que para um dipolo de  $\mu = 4 D$  à temperatura ambiente ( $T = 300 K$ ), temos que:

$$E_d < \frac{0.1kT}{\mu} = 3 \times 10^5 \text{ volts/cm}$$

Em medidas dielétricas usuais  $E_d$  é muito menor que  $3 \times 10^5$  volts/cm, mesmo para valores de  $\mu$  menores que  $4D$ . Portanto (2.35) pode ser usada com boa aproximação e a partir de (2.33) encontramos que:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu E_d}{3kT} \quad (2.36)$$

Substituindo em (2.27) obtemos:

$$\vec{P}_\mu = \sum_k N_k \langle \vec{\mu} \rangle_k = \sum_k N_k \frac{\mu_k^2}{3kT} (\vec{E}_d)_k \quad (2.37)$$

A equação (2.25) pode ser reescrita substituindo (2.26) e (2.37) o que dá então:

$$(K-1)\epsilon_0 \vec{E} = \sum_k N_k \left[ \alpha_k (\vec{E}_i)_k + \frac{\mu_k^2}{3kT} (\vec{E}_d)_k \right] \quad (2.38)$$

Esta é a equação fundamental para a constante dielétrica de um sistema de partículas a uma temperatura  $T$ , porém ainda não temos qualquer informação sobre o campo local  $\vec{E}_i$ . A relação entre  $\vec{E}_i$  e  $\vec{E}$  (campo externo) tem sido assunto de muitas discussões [19,20,21], e o cálculo deste campo sempre foi um dos maiores problemas da teoria de polarização elétrica. Para dielétricos não polares bons resultados têm sido obtidos quando utilizamos a expressão de Lorentz [22] para o campo local. Para chegar a esta expressão Lorentz tomou o campo interno de um meio dielétrico polarizado homogeneamente como sendo o campo de uma cavidade esférica virtual. A diferença entre uma cavidade esférica real e uma virtual está na homogeneidade do campo; na primeira a polarização é não homogênea (apêndice) enquanto que na segunda a polarização permanece homogênea.

O campo na cavidade virtual ou campo de Lorentz  $\vec{E}_i$  será a soma de duas contribuições:

1. O campo  $\vec{E}$  causado por cargas externas e por cargas aparentes na superfície exterior do dielétrico;
2. O campo  $\vec{E}_{esf}$  induzido pelas cargas aparentes na vizinhança da cavidade.

$\vec{E}_{esf}$  deve ser escrito em termos da polarização  $\vec{P}$ , no apêndice deste trabalho encontram-se os cálculos para o campo elétrico em cavidades esférica virtual e real, que é dado por:

$$\vec{E}_{esf} = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.39)$$

O campo de Lorentz  $\vec{E}_i$  será escrito, de acordo com (2.39):

$$\vec{E}_i = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.40)$$

Usando (2.24) a expressão final para (2.40) será:

$$\vec{E}_i = \frac{(K+2)}{3} \vec{E} \quad (2.41)$$

O campo  $\vec{E}_i$  pode ser substituído em (2.38) e lembrando que nossa discussão anterior limitou-se a sistemas dielétricos não polares o segundo termo entre as chaves em (2.38) pode ser desprezado [19], ou seja, estamos lidando apenas com os dipolos induzidos no meio dielétrico, portanto:

$$\sum_k N_k \alpha_k = 3\epsilon_0 \frac{(K-1)}{(K+2)} \quad (2.42)$$

Esta relação é conhecida como equação de Clausius-Mosotti e para uma substância pura reduz-se a:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \frac{(K-1)}{(K+2)} \quad (2.43)$$

Esta equação representa o primeiro passo para o entendimento da polarização elétrica em materiais. Apesar de ser limitada sua aplicabilidade a sistemas diluídos como gases e líquidos existem algumas aplicações a sistemas sólidos [23]. É importante notar de (2.43), o que é um avanço notável, que podemos determinar uma grandeza microscópica como a polarizabilidade pelo conhecimento de grandezas macroscópicas como a constante dielétrica  $K$  e a densidade  $\rho$  do meio, usando a relação:

$$N = \frac{N_A \rho}{M} \quad (2.44)$$

Onde  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  é o número de Avogadro,  $M$  a massa molar em g/mol e a densidade  $\rho$  em g/cm<sup>3</sup>.

## 2.5 Modelos

A partir da equação fundamental (2.38) podemos desenvolver três modelos bastante conhecidos para descrever a polarização elétrica em um meio dielétrico. Esses modelos fundamentam-se na representação de cavidades esféricas dentro do dielétrico dentro da qual pode ou não haver moléculas interagindo com o campo local ou até mesmo entre si. Essas teorias carregam o nome de seus idealizadores Debye, Onsager e

Kirkwood, cada qual com uma contribuição fundamental para a teoria da polarização elétrica.

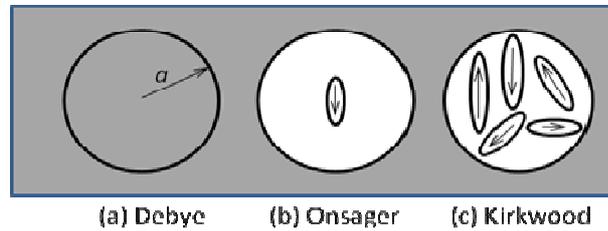


Fig. 2.3 – Representação dos modelos teóricos para a polarização elétrica.

### 2.5.1 Modelo de Debye

O primeiro modelo desenvolvido para polarização dielétrica é devido a P. Debye [18] e aplica-se muito bem a um sistema altamente diluído (gás). Em seu modelo Debye considerou que os campos  $\vec{E}_i$  e  $\vec{E}_d$  eram equivalentes e que ambos eram iguais ao campo de Lorentz (cavidade esférica virtual) (2.41), logo não haveria qualquer interação entre as moléculas que constituem o meio. Por meio de (2.38) e  $\vec{E}_i = \vec{E}_d$  temos que:

$$\frac{K-1}{K+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_k N_k \left[ \alpha_k + \frac{\mu_k^2}{3kT} \right] \quad (2.45)$$

Esta é geralmente conhecida como equação de Debye [24].

Lembrando que a polarização molar para uma substância pura pode ser escrita em termos da densidade e da massa molar e usando (2.44), obtemos:

$$P_D = \frac{K-1}{K+2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left[ \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right] \quad (2.46)$$

A polarização molar será dada no S.I em  $\text{m}^3/\text{mol}$ . Se a constante dielétrica for medida em função da temperatura, a equação (2.46) pode ser escrita como uma função linear da polarização molar com inverso da temperatura absoluta, sendo possível obter valores para a polarizabilidade média e o momento de dipolo através dos coeficientes linear e angular da equação de ajuste, respectivamente, portanto:

$$P_D = A + BT^{-1} \quad (2.47)$$

Onde

$$A = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} \quad (2.48)$$

$$B = \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 k} \quad (2.49)$$

Este método é aplicável apenas a temperaturas acima de transições de fase [25,26], pois, para temperaturas abaixo da temperatura de transição a constante dielétrica depende de forma mais complicada com a temperatura.

### 2.5.2. Modelo de Onsager

Como foi comentado na seção anterior o modelo de Debye aplica-se bem para gases, estender esse modelo para líquidos e sólidos foi uma contribuição dada por L. Onsager [27]. No modelo anterior Debye considerava  $\vec{E}_i$  e  $\vec{E}_d$  equivalentes e iguais ao campo de Lorentz. Onsager mostrou, contudo, que isto não é possível devido ao modo como o campo de Lorentz é construído [28]. Para moléculas polares  $\vec{E}_i$  pode ser construído do campo da cavidade esférica e o campo de reação  $\vec{R}$  causado pelo

momento de dipolo total da molécula na cavidade. O campo  $\vec{R}$  tem a mesma direção do momento de dipolo da molécula em consideração, porém não influencia na direção do mesmo, portanto, não contribui para o campo  $\vec{E}_d$ . Por outro lado,  $\vec{R}$  contribui para  $\vec{E}_i$  porque ele polariza a molécula, como resultado, encontramos que:

$$\vec{E}_i - \vec{E}_d = \vec{R} \quad (2.50)$$

O campo  $\vec{E}_c$  (A.17) dentro de uma cavidade esférica em um meio dielétrico devido a um campo elétrico externo  $\vec{E}$  será:

$$\vec{E}_c = \frac{3K}{2K+1} \vec{E} \quad (2.51)$$

Este campo é importante para o cálculo de  $\vec{E}_d$ . Como  $\vec{E}_d$  induz um dipolo  $\alpha\vec{E}_d$  na vizinhança da cavidade, que terá um campo de reação proporcional ao momento de dipolo induzido, dado por:

$$\vec{R} = f\vec{\mu} = f\alpha\vec{E}_d \quad (2.52)$$

Onde  $f$  é o fator de campo de reação, assim o campo  $\vec{E}_d$  será dado pela equação:

$$\vec{E}_d = \vec{E}_c + f\alpha\vec{E}_d \quad (2.53)$$

Ou

$$\vec{E}_d = \frac{1}{1-f\alpha} \vec{E}_c \quad (2.54)$$

Combinando (2.51) com (2.54), temos:

$$\vec{E}_d = \frac{1}{1-f\alpha} \frac{3K}{2K+1} \vec{E} \quad (2.55)$$

O fator de campo de reação será [19]:

$$f = \frac{1}{a^3} \frac{2(K-1)}{2K+1} \quad (2.56)$$

Sendo  $a$  o raio da cavidade esférica que pode ser encontrado pela aproximação de Onsager [27]  $(4/3)\pi Na^3 = 1$ , que implica que o volume da cavidade é igual ao volume disponível para cada molécula. Em muitos casos é conveniente tomar para  $a$  um valor aproximadamente igual ao raio molecular.

O campo interno  $\vec{E}_i$  pode ser encontrado usando as equações (2.50) e (2.55) e notando que  $\vec{R}$  está conectado com a parte permanente do momento de dipolo  $\vec{E}_d$ . Este vai ser dado pela expressão para o campo de reação de um dipolo pontual polarizável [19,20]:

$$\vec{R} = \frac{f}{1-f\alpha} \langle \vec{\mu} \rangle \quad (2.57)$$

Onde  $\langle \vec{\mu} \rangle$  é o valor médio de  $\vec{\mu}$  sobre todas as direções, e é dado pela equação

(2.37) ( $\mu E_d \ll kT$ ):

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\mu^2}{3kT} \vec{E}_d \quad (2.58)$$

Combinando com (2.57) e substituindo em (2.50) juntamente com (2.55) encontramos que:

$$\vec{E}_i = \left( 1 + \frac{f}{1-f\alpha} \frac{\mu^2}{3kT} \right) \frac{1}{1-f\alpha} \frac{3K}{2K+1} \vec{E} \quad (2.59)$$

Dessa forma podemos escrever a equação fundamental (2.38) em termos dos novos campos  $\vec{E}_i$  e  $\vec{E}_d$  (equações (2.59) e (2.55)) no modelo de Onsager, então obtemos:

$$\frac{(K-1)(2K+1)}{3K} = \frac{N}{\epsilon_0} \frac{1}{1-f\alpha} \left( \alpha + \frac{1}{1-f\alpha} \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2.60)$$

É importante notar que a diferença entre o modelo de Debye (2.45) e a equação (2.60) está no fator  $1/(1-f\alpha)$  que altera os valores de  $\alpha$  e  $\mu$  de forma que:

$$\frac{(K-1)(2K+1)}{3K} = \frac{N}{\epsilon_0} \left( \alpha^* + \frac{(\mu^*)^2}{3kT} \right) \quad (2.61)$$

Onde,

$$\frac{\alpha^*}{\alpha} = \frac{\mu^*}{\mu} = \frac{1}{1-f\alpha} \quad (2.62)$$

Utilizando a expressão (2.56) para o fator de campo de reação, a aproximação de Onsager para o raio da cavidade esférica e a equação de Lorenz-Lorentz [17], segue que:

$$\frac{\alpha}{a^3} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

$$\frac{1}{1 - f\alpha} = \frac{(n^2 + 2)(2K + 1)}{3(2K + n^2)} \quad (2.63a \text{ e } 2.63b)$$

Onde  $n$  é o índice de refração do meio, substituindo (2.63a) e (2.63b) em (2.60) e com um pouco de manipulação algébrica obtemos:

$$\frac{(K + n^2)(2K + n^2)}{3K} = \frac{N}{\epsilon_0} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu^2}{3kT} \quad (2.64)$$

A polarização molar em função da temperatura, com ajuda de (2.44), será dada por:

$$P_{Ons} = \frac{(K + n^2)(2K + n^2)}{3K} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu^2}{3kT}$$

(2.65)

A expressão (2.65) pode ser escrita como a equação de uma reta em termos do inverso da temperatura absoluta, porém apenas o coeficiente angular estará presente como é mostrado a seguir:

$$P_{Ons} = CT^{-1} \quad (2.66)$$

$$C = \frac{N_A}{\epsilon_0} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu^2}{3k} \quad (2.67)$$

É importante destacar que no modelo proposto por Onsager a polarização molar não depende de forma explícita da polarizabilidade média das moléculas. De fato,

esta dependência é implícita já que o índice de refração do meio está conectado à polarizabilidade média através da equação de Lorenz-Lorentz (2.63a). A (2.65) é conhecida como equação de Onsager e com ela é possível calcular o momento de dipolo permanente de uma molécula pela medida da constante dielétrica em função da temperatura.

### 1.5.1 Modelo de Kirkwood

O modelo Onsager é o ponto de partida para a proposta de Kirkwood. Este modelo leva em conta interações entre o dipolo de Onsager  $\mu_0$  e os de dipolos das moléculas vizinhas mais próximas dentro da cavidade e está todo baseado em cálculos estatísticos [29]. Partindo da equação de Onsager (2.65):

$$\frac{(K - n^2)(2K + n^2)}{K(n^2 + 2)^2} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \frac{\bar{\mu}_0 \bar{\mu}^*}{9kT} \quad (2.68)$$

Onde  $\bar{\mu}^*$  é o vetor soma do momento de dipolo central, numa direção fixa, e a média da soma de todos os momentos dos primeiros vizinhos. O momento médio de  $\bar{\mu}^*$  é uma função apenas da posição e da orientação dos vizinhos mais próximos, portanto:

$$\bar{\mu}_0 \bar{\mu}^* = \bar{\mu}_0 (\bar{\mu}_0 + \bar{\mu}_0 z \langle \cos \gamma \rangle) \quad (2.69)$$

Onde  $z$  é o numero de vizinhos mais próximos e  $\langle \cos \gamma \rangle$  é a média da orientação entre um par de moléculas vizinhas. A equação (2.68) pode ser escrita como:

$$\frac{(K - n^2)(2K + n^2)}{K(n^2 + 2)^2} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \frac{\mu_0^2}{9kT} (1 + z \langle \cos \gamma \rangle) \quad (2.70)$$

A contribuição devido às interações com os vizinhos mais próximos está contida no termo  $z\langle \cos \gamma \rangle$ , pois, sem esse termo (2.70) recairia na equação de Onsager. A expressão entre parênteses no lado direito de (2.70) é conhecida como fator de correlação de Kirkwood e é geralmente denotado por  $g_k$  [19,29]. A informação relevante no valor de  $g_k$  está no sinal de  $\langle \cos \gamma \rangle$ , se  $\langle \cos \gamma \rangle > 0$  então  $g_k > 1$  que quer dizer que as moléculas da vizinhança estão alinhando-se na mesma direção aumentando  $\mu_0^2$ , por outro lado,  $\langle \cos \gamma \rangle < 0$  então  $g_k < 1$  e, conseqüentemente, os dipolos dos vizinhos mais próximos estão alinhando-se em direções opostas decrescendo  $\mu_0^2$ .

Além da equação (2.70) a polarização molar pode ser escrita, usando (2.44), apenas em função da constante dielétrica [19]:

$$P_{Kirk} = \frac{(K-1)(2K+1)}{3K} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \left[ \alpha + \frac{(\mu^\bullet)^2}{3kT} \right] \quad (2.71)$$

Onde  $\mu^\bullet = \sqrt{g_k} \mu$  é o momento de dipolo aparente, e (2.71) deve ser colocada na forma de (2.47) e o coeficiente linear e angular serão dados por:

$$A = \frac{N_A \alpha}{\epsilon_0} \quad (2.72)$$

$$B = \frac{N_A (\mu^\bullet)^2}{3\epsilon_0 k} \quad (2.73)$$

## 2.6. Efeito Piroelétrico

O efeito piroelétrico ocorre em materiais não centrossimétricos, existem 32 classes cristalográficas, sendo que 21 não apresentam centro de simetria e 20 delas apresentam efeito piezelétrico [30]. Dentro deste último grupo existe um subgrupo com 10 classes cristalográficas que possuem um único eixo polar, ou seja, um único momento de dipolo. Esses cristais além de gerar cargas através de tensões mecânicas podem gerar cargas elétricas por aquecimento uniforme o que está ligado a mudanças na magnitude dos dipolos elétricos devido à temperatura. Este efeito é conhecido como Piroeletricidade. Um material que apresenta este efeito é um forte candidato a transdutor de temperatura, mas devem-se observar as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas do material. A geometria também irá influenciar no desempenho do sensor [32].

Todas essas exigências estão vinculadas ao tipo de excitação e ao modo de aplicação. Os modos de aplicação são: termométrico e calorimétrico. No modo termométrico o sensor deve suportar bem as mudanças de temperatura, enquanto que no modo calorimétrico para certa quantidade de calor absorvida o sensor deve obter a máxima variação de temperatura. É importante que o sensor tenha coeficiente piroelétrico alto, para que o maior número de cargas elétricas seja gerada devido ao incremento de temperatura. Além disso, o material a ser usado como sensor deve possuir baixa condutividade elétrica para que não haja perda de cargas elétricas e uma constante dielétrica pequena para que as cargas geradas induzam uma tensão alta.

Este conjunto de propriedades elétricas e térmicas do sensor piroelétrico é o que conhecemos por “figura de mérito” do sensor [30,34].



Fig. 2.4 - Esquema do sensor piroelétrico com superfícies metalizadas.

A geração do sinal em um material piroelétrico está associada ao seu coeficiente piroelétrico  $p(r, t)$ , onde  $r$  e  $t$  são as dependências da posição e do tempo, respectivamente. Quando o material sofre uma variação na distribuição de temperatura  $\theta(r, t)$  em relação a uma temperatura de referência  $T_0(r, t_0)$ , temos:

$$\theta(r, t) = T(r, t) - T_0(r, t_0) \quad (2.74)$$

Sendo assim a polarização do material também irá sofrer variações, ou seja, as cargas livres na superfície serão alteradas devido à variação de temperatura. Se este piroelétrico possuir uma espessura  $l$  e ambas as faces estiverem metalizadas, a carga será dada por:

$$q(t) = \frac{1}{l} \int p(r, t) \theta(r, t) dr \quad (2.75)$$

Esta equação pode ser simplificada admitindo-se que o coeficiente piroelétrico não dependa da temperatura, portanto:

$$q(t) = \frac{p}{l} \int \theta(r, t) dr \quad (2.76)$$

Desse modo, a variação de cargas elétricas será proporcional à variação média de temperatura no sensor. Isto quer dizer que o material piroelétrico pode ser usado como termômetro. A resposta temporal estará vinculada ao tempo necessário para que o

sistema amostra - sensor entre em equilíbrio térmico, quando esta condição for alcançada o sinal será o mais alto possível. Certa variação de temperatura está associada a uma variação de energia  $\Delta u(t)$  dada pela seguinte relação:

$$\Delta u(t) = \int \rho c \theta(r, t) dr \quad (2.77)$$

Onde  $\rho$  e  $c$  são a densidade e o calor específico do material, respectivamente. Se admitirmos que o sensor piroelétrico seja homogêneo e que suas propriedades térmicas sejam independentes da temperatura [33]:

$$\frac{\Delta u}{\rho c} = \int \theta(r, t) dr \quad (2.78)$$

Substituindo esta expressão em (2.76) temos:

$$q(t) = \left( \frac{P}{\rho c l} \right) \Delta u(t) \quad (2.79)$$

Se não houver perdas de calor consideráveis para a vizinhança o dispositivo comporta-se como um calorímetro. Nesta configuração, o tempo de resposta do sensor está atrelado ao tempo necessário em se converter energia térmica em variações de polarização. Este tempo é da ordem de nanosegundos para materiais piroelétricos típicos [30]. Definimos como  $\tau_t$  o tempo de propagação térmica da amostra para o sensor piroelétrico. Em um modelo de fluxo de calor unidimensional, para uma amostra com espessura  $l_s$ , o tempo de propagação térmico é dado por:

$$\tau_t = \frac{l_s^2}{2\alpha} \quad (2.80)$$

Onde  $\alpha$  é a difusividade térmica da amostra em questão. Observamos que para amostras finas quase todo calor absorvido pela amostra transfere-se para o detector piroelétrico, ocasionando um sinal rápido e alto. Devido a essas características o modo calorimétrico é mais aplicado do que o modo termométrico.

Existe uma ligação íntima entre piroeletricidade e piezeletricidade, todos os materiais que apresentam o efeito piroelétrico devem ser necessariamente piezelétricos [35]. Logo a suposição de que os parâmetros térmicos do detector piroelétrico sejam independentes da temperatura está comprometida, pois materiais assim sofrem variações de suas propriedades térmicas quando aquecidos próximo a temperatura crítica  $T_c$  (temperatura de Curie). Para o modelo usado aqui devemos trabalhar em regime de temperatura abaixo de  $T_c$  ou então teremos que considerar os seus efeitos.

### 2.6.1 Modelo de Mandelis e Zver

Mandelis e Zver [31] publicaram um modelo matemático compreensivo do sinal PPE resultante de uma fonte óptica senoidal irradiando uma célula contendo gás (g), amostra (s), detector piroelétrico (p) e suporte (b). O esquema deste arranjo e o circuito equivalente são mostrados na figura (2.5):

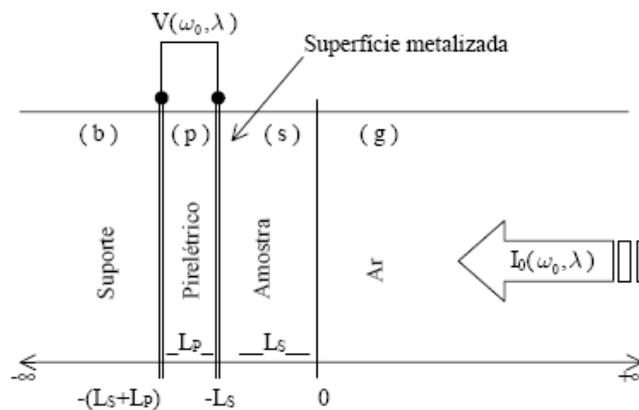


Fig. 2.5 - Geometria unidimensional do modelo de Mandelis e Zver.

Uma mudança na temperatura induz uma polarização do material piroelétrico (MPE) produzindo uma mudança no momento de dipolo elétrico na direção do gradiente de temperatura. Isto gera uma carga dada por:

$$Q = p\Delta T \quad (2.81),$$

Onde  $p$  é o coeficiente piroelétrico.

A voltagem média que atravessa o MPE resultante da carga média  $\langle Q \rangle$  é:

$$\langle V \rangle = \frac{\langle Q \rangle}{C} \quad (2.82)$$

Onde  $C$  é a capacitância por unidade de área do piroelétrico.

Resolvendo  $\Delta T$  para um campo de temperatura oscilando de forma senoidal induzido por uma fonte de luz modulada [30,36], a voltagem pode ser expressa como:

$$V(\omega_0) = \left[ \frac{pL_p \theta_p(\omega_0)}{K\epsilon_0} \right] \exp(i\omega_0 t) \quad (2.83)$$

Onde,

$$\theta_p(\omega_0) = \frac{1}{L_p} \int_{L_p} T_p(\omega_0, x) dx \quad (2.84)$$

Para calcular essa integral devemos resolver a equação de difusão do calor unidimensional para as interfaces gás, amostra, detector piroelétrico e “backing” (suporte). Essas são equações diferenciais acopladas nos quatro planos:

(1)  $x > 0$ , meio acima da amostra,

$$\frac{d^2 T_g(\omega_0, x)}{dx^2} - \frac{i\omega_0}{\alpha_g} T_g(\omega_0, x) = 0 \quad (2.85)$$

(2)  $-L_s > x > 0$ , no interior da amostra,

$$\frac{d^2 T_s(\omega_0, x)}{dx^2} - \frac{i\omega_0}{\alpha_s} T_s(\omega_0, x) = \frac{1}{2k_s} I_0 \beta_s \eta_s e^{\beta_s x} \quad (2.86)$$

(3)  $-(L_s+L_p) > x > -L_s$ , no interior do sensor,

$$\frac{d^2 T_p(\omega_0, x)}{dx^2} - \frac{i\omega_0}{\alpha_p} T_p(\omega_0, x) = \frac{1}{2k_p} (I_0 \beta_p \eta_p e^{-\beta_s L_s}) e^{\beta_p(x+L_s)} \quad (2.87)$$

(4)  $x > -(L_s+L_p)$ , no suporte,

$$\frac{d^2 T_b(\omega_0, x)}{dx^2} - \frac{i\omega_0}{\alpha_b} T_b(\omega_0, x) = 0 \quad (2.88)$$

Onde:

$I_0$ , irradiância da luz incidente na superfície da amostra;

$\alpha_s$ , difusividade térmica da amostra;

$\beta_s$ , coeficiente de absorção óptica da amostra;

$\eta_s$ , eficiência de conversão térmica não radiativa da amostra;

$k_s$ , condutividade térmica da amostra;

$\alpha_p$ , difusividade térmica do piroelétrico;

$\beta_p$ , coeficiente de absorção óptica do piroelétrico;

$\eta_p$ , eficiência de conversão térmica não radiativa do piroelétrico;

$k_p$ , condutividade térmica do piroelétrico;

Aplicando as condições de contorno abaixo,

$$\begin{aligned} T_s(-L_s) &= T_p(-L_s) \\ T_p[-(L_s + L_p)] &= T_b[-(L_s + L_p)] \\ -k_s \frac{dT_s}{dx} \Big|_{x=-L_s} &= -k_p \frac{dT_p}{dx} \Big|_{x=-L_s} \\ -k_p \frac{dT_p}{dx} \Big|_{x=-(L_s+L_p)} &= -k_b \frac{dT_b}{dx} \Big|_{x=-(L_s+L_p)} \end{aligned}$$

E exigindo ainda que as soluções sejam todas finitas quando  $x \rightarrow \pm\infty$ , desta forma encontramos:

$$\begin{aligned} T_g(\omega_0, x) &= C_1 e^{-\sigma_g x} \\ T_s(\omega_0, x) &= \frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} e^{\beta_s x} + C_2 e^{\sigma_s x} + C_3 e^{-\sigma_s x} \\ T_p(\omega_0, x) &= \frac{I_0 \beta_p \eta_p}{2k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{-\beta_s L_s} e^{\beta_p (x+L_s)} + C_4 e^{\sigma_p x} + C_5 e^{-\sigma_p x} \\ T_b(\omega_0, x) &= C_6 e^{-\sigma_b x} \end{aligned}$$

Resolvendo esse sistema de equações e substituindo na equação de campo térmico (2.84) vamos obter:

$$\theta_p(\omega_0) = \left( \frac{I_0}{2\sigma_p L_p} \right) Z \quad (2.89)$$

Onde Z é definido como,

Os parâmetros presentes na expressão acima estão definidos desta maneira,

$j, m$  (g, s, p, b) – índice referente à interface.

$\sigma_j = (1+i)a_j$  – coeficiente complexo de difusão.

$a_j = (\omega/2\alpha_j)^{-1/2}$  - coeficiente de difusão térmica do material.

$r_j = \beta_j/\sigma_j$  – parâmetro de acoplamento óptico-térmico.

$b_{jm} = k_j \sigma_j / k_m \sigma_m$  - parâmetro de acoplamento térmico.

$\alpha_j$  – difusividade térmica do material.

$k_j$  – condutividade térmica do material.

A voltagem PPE é obtida substituindo-se a equação de campo térmico (2.89) na expressão da tensão (2.83), então encontramos a fórmula para o sinal PPE. A expressão para a tensão tem uma parte real, onde esta contém a informação sobre a amplitude do sinal, e uma imaginária, que fornece a fase do sinal. Existe uma variedade de análises que pode ser feita a partir de considerações de amostra e/ou piroelétrico serem termicamente grossos ou finos e opticamente opacos ou transparentes [30]. Vamos abordar apenas a configuração usada neste trabalho.

### **2.6.2 Caso Particular**

Nesta secção usaremos a seguinte notação:

TG - termicamente grosso

TF – termicamente fino

OO – opticamente opaco

OT – opticamente transparente

### Piroelétrico TG e OO

Este caso ocorre quando as frequências de modulação da luz são altas ou quando a espessura do piroelétrico é maior que seu comprimento de difusão e muito maior que seu comprimento de absorção óptica, ou seja,  $L_p > \mu_p$  e  $L_p \gg \mu_{\beta p}$  de modo que  $\mu_p > \mu_{\beta p}$ . Nesse limite teremos  $e^{-\beta_p L_p} \approx 0$  e  $e^{-\sigma_p L_p} \approx 0$  e  $|r_p| > 1$ . Considerando essas aproximações a equação da tensão complexa ficará:

$$\begin{aligned}
 V(\omega_0, \beta) = & \left( \frac{pI_0}{2k\epsilon_0} \right) \left[ \left( \frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2) \sigma_p} \right) \{ 2(b_{sg} r_s + 1) - [(r_s + 1)(b_{sg} + 1)e^{\sigma_s L_s} \right. \\
 & + (r_s - 1)(b_{sg} - 1)e^{-\sigma_s L_s}] e^{-\beta_s L_s} \} \\
 & + \left( \frac{\eta_p e^{-\beta_s L_s}}{k_p \beta_p \sigma_p} \right) \{ (b_{sg} + 1)(b_{ps} r_p + 1)e^{\sigma_s L_s} + (b_{sg} - 1)(b_{ps} r_p - 1)e^{-\sigma_s L_s} \} \\
 & \div [(b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (b_{sg} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_s L_s}]
 \end{aligned}
 \tag{2.90}$$

Toda discussão no restante desta secção será considerando um sensor piroelétrico com estas características, com as aproximações todas contidas na equação (2.90). O caso de interesse para este trabalho é estudar amostras opticamente opacas e termicamente grossas.

### Amostra OO e TG

Existem duas situações a se considerar:

1- A aproximação para amostra TG  $L_s > \mu_s$ ,  $\mu_s > \mu_{\beta S}$  e  $|r_s| > 1$ , supondo ainda que

$|r_s| > b_{gs}$  temos que:

$$V(\omega_0) = A \left[ \frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) \omega_0} \right] e^{-(\omega_0 / 2\alpha_s)^{1/2} L_s} \quad (2.91)$$

$$\phi(\omega_0) = -\left[ \frac{\pi}{2} + (\omega_0 / 2\alpha_s)^{1/2} L_s \right] \quad (2.92)$$

A equação para tensão fotopiroelétrica independe do coeficiente de absorção óptica da amostra  $\beta_s$  e conseqüentemente a tensão fotopiroelétrica dependerá apenas das propriedades térmicas da amostra. As equações acima têm enorme utilidade prática, conhecendo-se a espessura da amostra  $L_s$  é possível determinar a difusividade térmica da mesma [31].

2 – Aproximação para amostra TG  $L_s \gg \mu_s$ ,  $\mu_s < \mu_{\beta S}$  e  $|r_s| < 1$ , podemos considerar duas possibilidades:

Caso 1 -  $|r_s| < b_{gs} < 1$ :

$$V(\omega_0, \beta_s) = A \left[ \frac{\eta_s b_{sg} \alpha_s \sqrt{\alpha_p}}{k_p (1 + b_{sp}) \sqrt{\omega_0}} \beta_s \right] e^{-(\omega_0 / 2\alpha_s)^{1/2} L_s} \quad (2.93)$$

$$\phi(\omega_0) = -\left[ (\omega_0 / 2\alpha_s)^{1/2} L_s - \frac{\pi}{4} \right] \quad (2.94)$$

Neste caso, a equação da tensão fotopiroelétrica exhibe uma dependência linear com o coeficiente de absorção óptica da amostra, porém a equação para fase do sinal

depende apenas de propriedades térmicas da amostra (difusividade térmica). Logo esta configuração pode ser usada para determinar tanto propriedades térmicas quanto propriedades ópticas da amostra, conhecida como espectroscopia de transmissão térmica. Embora a amostra seja opticamente opaca e termicamente grossa seu comprimento de difusão térmica é menor do que o comprimento de absorção óptica. Isto quer dizer que mesmo a amostra sendo opticamente opaca, ela é fotopiroeletricamente transparente. Os resultados obtidos desta maneira são equivalentes a espectroscopia de absorção óptica.

Caso 2 -  $b_{gs} < |r_s| < 1$

$$V(\omega_0, \beta_s) = A \left[ \frac{\eta_s \alpha_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) \omega_0^2} \beta_s^2 \right] e^{-(\omega_0 / 2\alpha_s)^{1/2} L_s} \quad (2.95)$$

$$\phi(\omega_0) = -(\omega_0 / 2\alpha_s)^{1/2} L_s \quad (2.96)$$

No caso 2 observamos que a equação para a tensão fotopiroelétrica depende de forma não-linear do coeficiente de absorção do material, o que do ponto de vista prático distorce a amplitude do sinal fotopiroelétrico. Outro ponto fraco desta configuração é a dependência com  $\omega_0^{-2}$  restringindo a técnica a baixas frequências. Mesmo com as limitações acima ainda é possível determinar propriedades térmicas tanto pela expressão da tensão como pela fase.

Os valores de amplitude e fase das equações SPPE (2.93) e (2.94) podem ser escritas na forma:

$$V(\omega) = A \exp(-B\sqrt{f}) \quad (2.97)$$

$$\phi(\omega) = \phi_0 + B\sqrt{f} \quad (2.98)$$

Onde  $\phi_0$ , A e B são parâmetros de ajustes, com o parâmetro B dado por,

$$B = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} L_s \quad (2.99)$$

Para calcular a difusividade térmica podemos ajustar uma das equações (2.97) e (2.98), aos dados experimentais, para determinar o parâmetro de ajuste  $B$ . Dessa forma conhecendo-se a espessura  $L_s$  facilmente calcula-se a difusividade térmica  $\alpha_s$ .

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL**

Neste capítulo serão descritos os materiais e as técnicas experimentais utilizados para realizar o trabalho. Os materiais que são alvos deste estudo são poliestireno, ácido oléico e betacaroteno formando blendas poliméricas. As amostras analisadas são de poliestireno (PS), um polímero convencional encontrado em quase todos os objetos plásticos, e o ácido oléico (AO) componente majoritário de grande parte dos óleos vegetais e o betacaroteno. As técnicas usadas para estudar as blendas PS/AO e PS/BC fornece informações a respeito das características dielétricas e térmicas das amostras e como elas mudam em função da temperatura.

#### **3.1. Poliestireno**

Polímeros são longas cadeias em que uma molécula (monômero) se repete inúmeras vezes originando uma macromolécula com alto peso molecular, este ainda pode ser sintética ou natural. Os polímeros naturais são encontrados na maioria dos seres vivos na forma de proteínas ou até mesmo em um fio de cabelo. Os polímeros sintéticos são fabricados pelo homem e estão por toda parte sendo usados desde garrafas a aparelhos eletrônicos.

As propriedades físicas dos polímeros são representadas por valores médios devido às longas cadeias estarem dispostas aleatoriamente. Outras características peculiares como elasticidade, resistência a abrasão, flexibilidade e transparência estão intimamente ligadas ao tamanho e disposição dessas cadeias [38].

Para este trabalho obtemos o PS a partir do seu monômero estireno, contendo 10-15 ppm de 4-*terc*-butilcatecol, que foi destilado sob pressão reduzida, em banho de óleo, para remoção do inibidor de polimerização [6].

O poliestireno (PS) é um dos polímeros sintéticos mais antigos (e utilizados) fabricado pelo homem, sua descoberta data de 1831 [9] e logo depois teve sua utilidade prática verificada. Porém, sua produção em escala comercial esbarrava em problemas tecnológicos da época como obtenção do monômero estireno, estocagem, transporte, etc. A unidade fundamental do PS é mostrada abaixo:

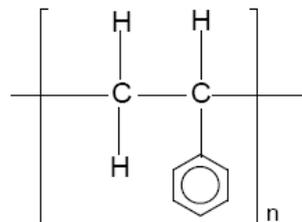


Fig. 3.1 - Monômero do poliestireno.

O poliestireno tem inúmeras aplicações, principalmente por causa de suas propriedades mecânicas únicas [37], além do baixo custo e do fácil processamento. A ampla área de aplicação do PS que vai desde embalagens, revestimentos térmicos a fabricação de micro peças, torna-o um dos materiais mais versáteis que existe. Algumas propriedades físicas do PS são listadas na tabela (3.1).

Tabela 3.1 – Propriedades Físicas do Poliestireno [37].

Constante Dielétrica	2.4 a 3.0
Densidade	1.05 g/cm <sup>3</sup>
Resistência ao UV	Ruim
Índice de Refração	1.59 – 1.60
Coefficiente de Expansão Térmica	30 a 210 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Calor Específico	1200 J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
Condutividade Térmica	0.1 a 0.13 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Difusividade Térmica	0.1 a 0.13 cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Máx. Temperatura de trabalho	50 a 95 °C

### 3.2. Ácido Oléico

O ácido oléico é um ácido graxo mono insaturado (possui uma dupla ligação) encontrado em grande quantidade (> 40%) na maioria dos óleos vegetais como óleo de buriti, andiroba, babaçu, etc. O AO ocorre naturalmente na forma *cis* e sua cadeia carbônica é longa, contendo 18 átomos de carbono, sendo que entre o nono e o décimo átomo de carbono existe uma ligação dupla por isso o AO também é conhecido como *cis*-9-ácido octadecanóico ou de forma abreviada C18:1[6,38]. Além disso, a molécula de AO apresenta no primeiro carbono uma ligação dupla com oxigênio (=O) e uma ligação simples com a hidroxila (OH), esta última responsável pelo caráter polar da molécula de AO [12].

Na configuração *cis* a molécula de AO encontra-se em forma de “V” com sua dupla ligação (C=C) no vértice e oito átomos de carbono para cada lado [5,12]. Esta configuração torna a molécula de AO indiferente à presença das outras moléculas, devido ao débil rearranjo molecular (interação do tipo van der Waals). Por esta razão, à

temperatura ambiente, o AO está na fase líquida [39]. A figura (3.2) mostra a forma mais comum do AO:

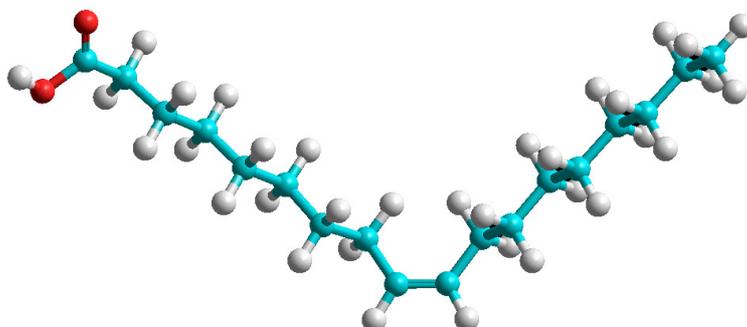


Fig. 3.2 - Molécula de ácido oléico na forma *cis* (cis-9-ácido octadecanóico).

O AO também possui um isômero *trans* que pode ser obtido através de um processo de hidrogenação, a molécula adquire então a forma linear. Este processo é usado pela indústria alimentícia para dar consistência aos ácidos graxos, todavia, os ácidos graxos *trans* (gordura *trans*) são prejudiciais à saúde podendo ocasionar doenças do coração, câncer, diabetes entre outras. A figura (3.3) mostra a forma *trans* do AO:

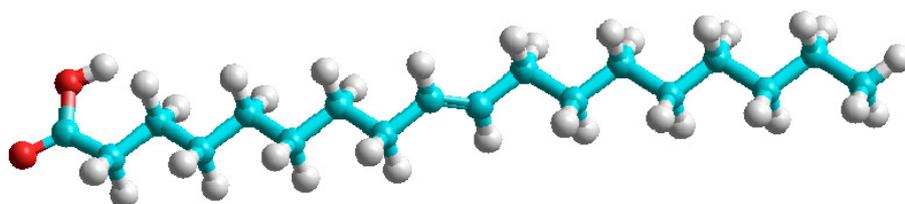


Fig. 3.3 - Molécula de ácido oléico na forma *trans* (trans-9-ácido octadecanóico).

O ácido oléico utilizado na preparação das amostras para este trabalho estava na forma *cis* e foi adquirido da Sigma-Aldrich possuindo 99% de pureza, sendo usado sem qualquer purificação adicional ou tratamento físico-químico. Algumas propriedades físicas do ácido oléico são mostradas na tabela (3.2):

Tabela 3.2 – Propriedades Físicas do Ácido Oléico [12].

Fórmula Molecular	$C_{18}H_{34}O_2$
Massa Molar	282.47 g/mol
Densidade	0.891 g/cm <sup>3</sup>
Índice de Refração	1.4595
Ponto de Fusão	13.4 °C
Ponto de Ebulição	286 °C

### 3.3. Betacaroteno

Os carotenóides são pigmentos orgânicos que ocorrem naturalmente em plantas e em alguns organismos fotossintéticos. Existem cerca de 600 carotenóides conhecidos que estão divididos em duas classes: xantofilas e carotenos [40]. Os carotenóides têm dois papéis fundamentais nas plantas: absorver a luz necessária ao processo de fotossíntese e proteger a clorofila de danos causados pela radiação [41]. Para os seres humanos o carotenóide mais importante é o BC que é precursor da vitamina A, pigmento essencial para boa visão, além de agir como antioxidante.

O BC é um caroteno não oxigenado, ou seja, formado apenas por átomos de carbono e hidrogênio, a maioria dos carotenóides apresentam-se nesta forma exceto as xantofilas. Com 40 átomos de carbono e altamente conjugado, BC é lipofílico. O BC tem uma cor vermelho-alaranjada que está diretamente ligada à sua estrutura química, as duplas ligações carbono-carbono (C=C) interagem uma com a outra por um processo chamado conjugação, que permite que elétrons movam-se livremente pela cadeia

carbônica da molécula. Quando o número de duplas ligações aumenta, os elétrons associados ao sistema conjugado têm mais mobilidade o que exige menos energia para um elétron mudar de estado esta é a causa da cor característica do BC [42]. A figura (3.4) mostra a estrutura química do BC:

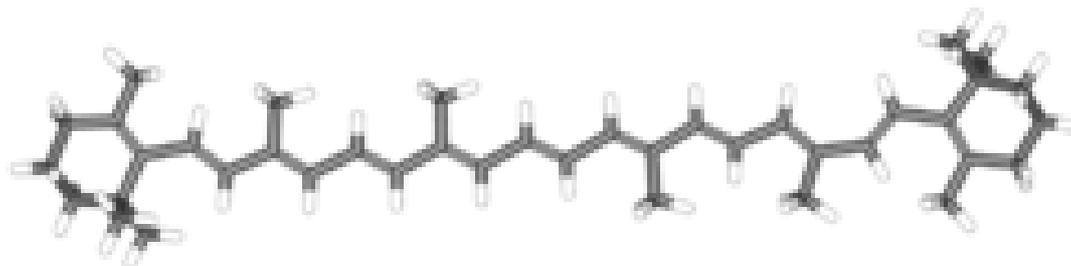


Fig. 3.4 - Molécula de betacaroteno na forma trans.

O BC utilizado para preparação das blendas foi adquirido da Rexall Sundown Inc. em cápsulas com 10.000 UI (~0.03g) [38] e foram usados sem qualquer purificação adicional ou tratamento físico-químico. Algumas propriedades físicas do BC são mostradas na tabela 3.3.

Tabela. 3.3 – Propriedades físicas do Betacaroteno [38,40].

Fórmula Molecular	$C_{40}H_{56}$
Massa Molar	536.873 g/mol
Densidade	0.941 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de Fusão	180-182 °C
Solubilidade	Insolúvel em água, solúvel em CHCl <sub>3</sub>

### 3.4. Blendas PS/AO

Para este trabalho as amostras foram todas preparadas no Laboratório de Físico-Química de Polímeros da Universidade de Brasília. O PS e o AO foram dissolvidos numa solução de clorofórmio, em diferentes concentrações, sob agitação mecânica durante 4 h a temperatura ambiente e em seguida a solução foi transferida para uma placa de Petri, para secagem a vácuo para retirada do solvente restante. A figura (3.5) mostra o esquema de preparação das amostras de PS modificadas com AO ou com BC.

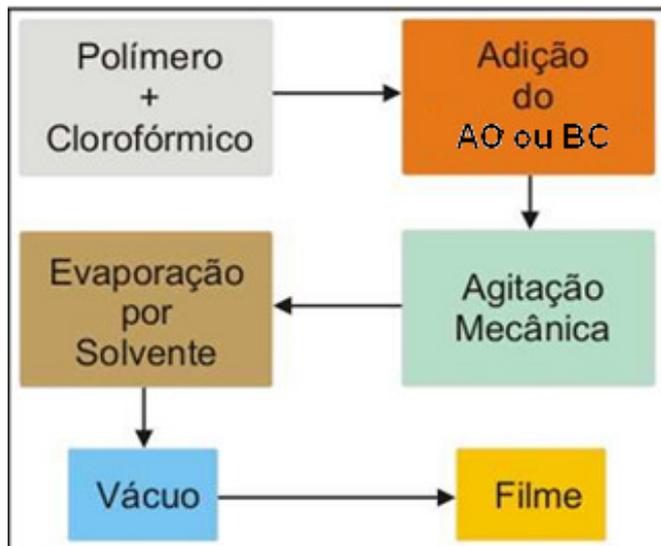


Fig. 3.5 – Esquema de preparação das blendas PS/AO e PS/BC [6].

As amostras são folhas com espessuras menores que 1 cm e de coloração esbranquiçada. A figura (3.6) apresenta uma fotografia das amostras:

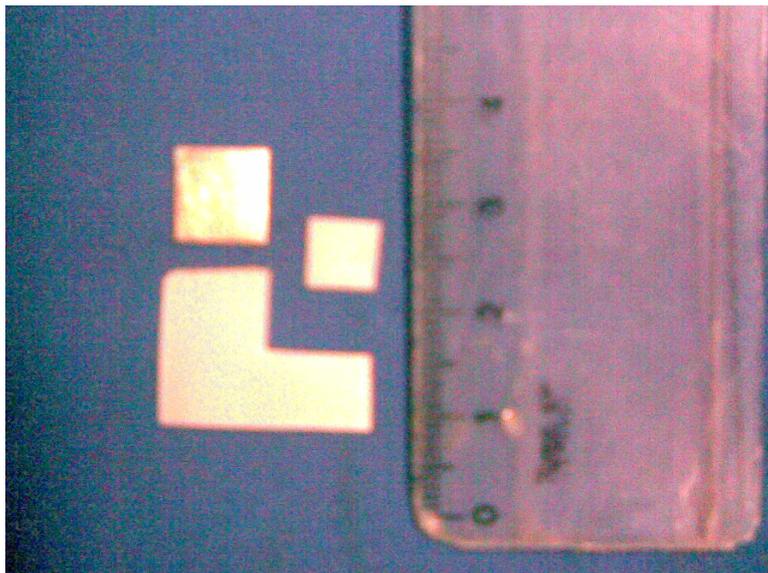


Fig. 3.6 – Fotografia da blenda PS/AO: acima o capacitor fabricado com a blenda.

Após o processo de fabricação as amostras foram mantidas no laboratório, numa temperatura entre 22°C e 25°C, protegidas da luz enroladas em papel alumínio. As folhas das blendas PS/AO foram recortadas cuidadosamente na forma de pequenos retângulos para confecção dos capacitores, então, ambos os lados foram pintados com tinta prata condutora (fig. 3.6), adquirida da Joint Metal. Logo após a aplicação da metalização, os capacitores foram colocados para secar em uma estufa para evitar infiltração da tinta em alguma porosidade da blenda.

### **3.5. Descrição Experimental**

O objetivo deste trabalho foi medir as propriedades térmicas e dielétricas das blendas PS/AO e PS/BC, mais especificamente a sua difusividade térmica e a constante dielétrica. Para tanto fizemos uso de uma técnica fototérmica denominada fotopiroelétrica para encontrar a difusividade térmica e utilizamos capacitores de placas planas e paralelas para calcular a constante dielétrica das amostras.

Os experimentos para medir a constante dielétrica foram todos realizados no Laboratório de Física da Matéria Condensada da Universidade Federal do Pará (UFPA). O arranjo experimental para estudo das propriedades dielétricas das blendas PS/AO e PS/BC consistia dos seguintes equipamentos: RCL meter modelo PM6304 da Fluke, um controlador de temperatura modelo LFI-3751 fabricado pela Wavelength Electronics e uma câmara de alumínio com conectores BNC, elemento Peltier e suporte para os capacitores. A figura (3.7) apresenta detalhes do arranjo experimental:

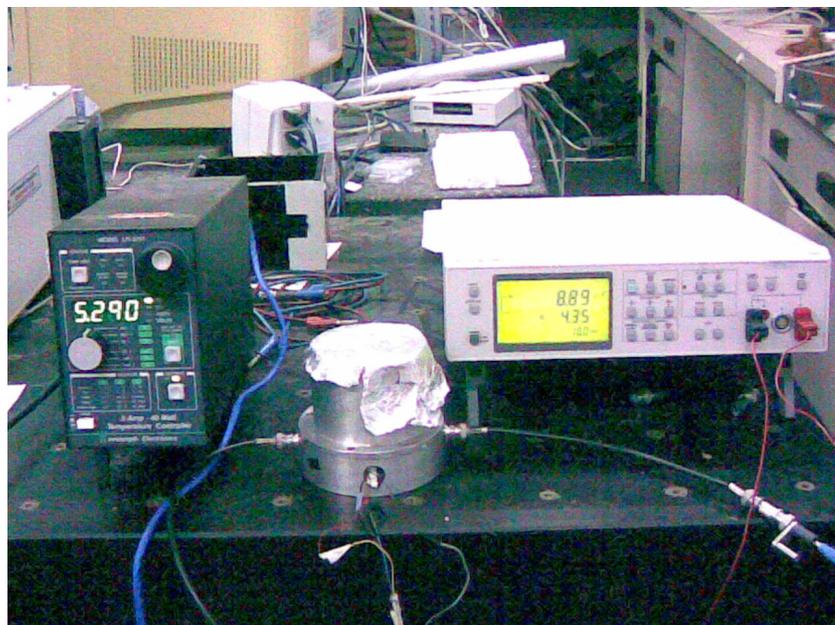


Fig. 3.7 – Arranjo experimental para medidas de capacitância.

A câmara de alumínio blindava o capacitor de ruídos elétricos ou térmicos proveniente do exterior, além de estar aterrada à rede elétrica do laboratório. Dois conectores e dois cabos BNC (uma para cada placa do capacitor) foram responsáveis por interligar os capacitores ao RCL meter.

A teoria de dielétricos é aplicável para campos estáticos alternantes que não ultrapassem o valor crítico de frequência da ordem de 3 MHz [19]. Foram realizadas

medidas onde foi aplicado campos oscilantes de 1.0 V de amplitude e frequência de 10 kHz variando a temperatura entre 0 a 40 °C.

Para os estudos das propriedades térmicas foi utilizada a técnica fotopiroelétrica que consistia de um laser DPSS (*diode pumped solid state*) trabalhando na linha 532 nm com 120 mW de potência, um Lock-in Amplifier EG&G modelo 5302 da Princeton Applied Research, um sensor piroelétrico (PVDF) com ambas as faces metalizadas e a câmara de alumínio com suporte para sensor e amostras e conector BNC, já citada anteriormente.

O arranjo para estes experimentos é conhecido como SPPE (*standard photopyroelectric*) [30], neste método o sensor, com ambas as faces metalizadas, foi colocado em contato com o suporte e sua outra face em contato com uma das superfícies das blendas, na superfície oposta desta foi colocado uma papel alumínio pintado de preto com 10 µm de espessura para que a maior quantidade possível de radiação laser fosse absorvida pelas blendas. Além disso, com o intuito de melhorar o contato térmico e a condução de calor foi usada uma pasta térmica da Implastec Votorantim nas interfaces sensor/blenda e blenda/papel alumínio. O sensor piroelétrico usado nas medidas eram folhas retangulares de PVDF com espessura de 100 µm e aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> de área. O contato elétrico entre as partes metalizadas do sensor foi feito através de pressão entre uma máscara de metal e o suporte. O sinal proveniente do sensor era coletado por fios condutores de cobre até o conector BNC e deste até o Lock-in por meio de um cabo coaxial, as figuras (3.8) e (3.9) ilustram o arranjo.

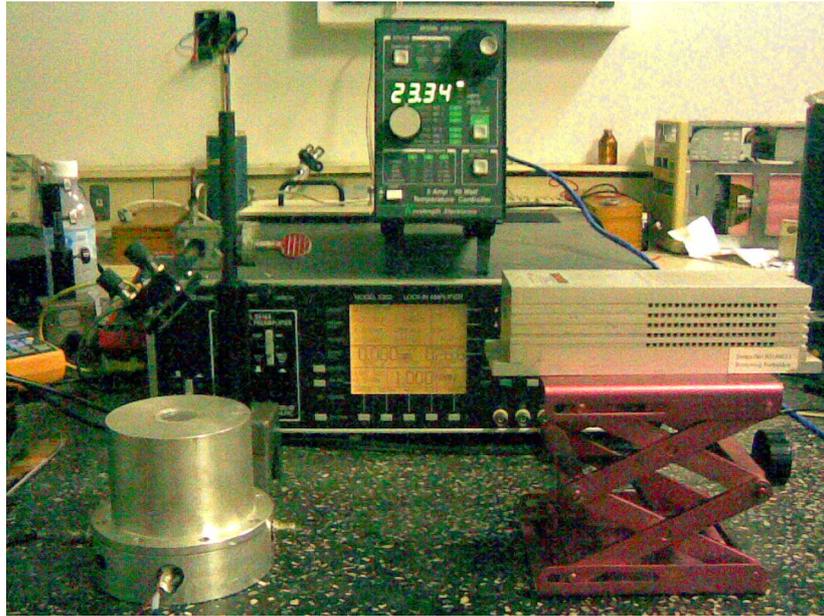


Fig. 3.8 – Arranjo experimental para medidas da difusividade térmica.

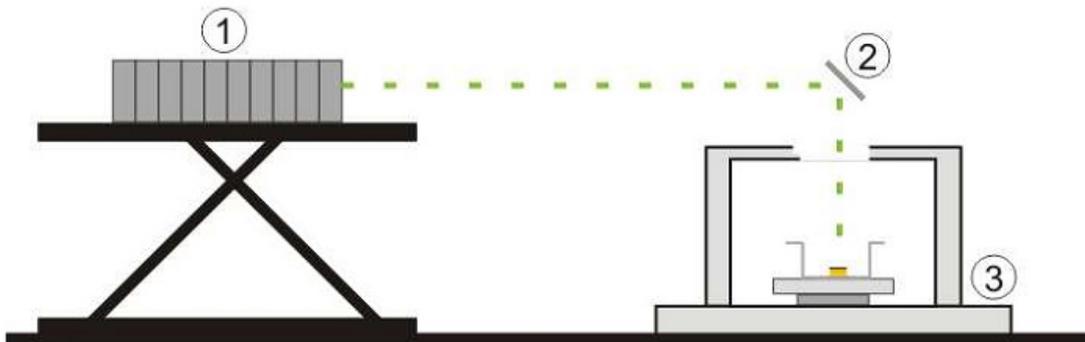


Fig. 3.9 – Esquema experimental da técnica fotopiroelétrica: (1) Laser DPSS modulado, (2) Espelho, (3) Câmara de Alumínio e porta amostra.

(a) Câmara de Alumínio

A câmara foi confeccionada a partir de um cilindro de alumínio e é formada basicamente de duas partes: tampa e a base sólida. A tampa possui no seu topo uma janela de quartzo que permite a entrada do feixe laser de excitação. A tampa foi fabricada a fim de se evitar flutuações de temperatura no interior da câmara, o que facilita o trabalho do elemento Peltier na estabilização da temperatura além de blindá-la

contra ruídos térmicos e elétricos. Na parte interna da base encontramos suporte de amostras que está fixado no elemento Peltier e no seu exterior encontram-se os conectores BNC, a figura (3.10) mostra detalhes da câmara.

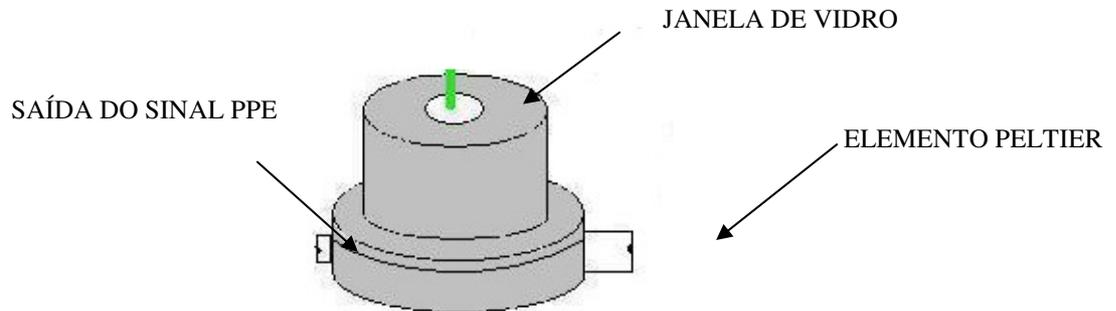


Fig. 3.10- Detalhes da câmara de alumínio.

#### (b) Controle de temperatura

O controle de temperatura, tanto para as medidas de difusividade térmica quanto para as de constante dielétrica, foi feito através do *feedback* de um termistor, acoplado ao suporte dos capacitores, que era enviado ao controlador de temperatura para manter (inverter) o sentido da corrente aplicada ao elemento Peltier, a fim de aumentar (diminuir) a temperatura do suporte. Diferente de outros tipos de sistemas de temperatura, este equipamento permite que processos de aquecimento/resfriamento sejam realizados de forma bastante simples e eficiente. Neste sistema o elemento Peltier trabalha como uma “bomba de calor”, dependendo do sentido da corrente, ele pode fornecer calor retirando-o da base da câmara alumínio e aquecendo a amostra ou retirando calor da amostra e transferindo-o para a base, resfriando a mesma [30]. O sistema podia ser controlado de 0°C a 60°C com precisão de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ ; em nossas medidas as temperaturas variavam de 0°C a 40°C o que proporcionou uma ótima resolução quando medidas com variação de temperatura foram realizadas.



Fig. 3.11 – Controlador de Temperatura.

(c) Lock-in e RCL meter

O *Lock-in* é um dispositivo capaz de medir pequenas voltagens alternadas com grande precisão. Devido a essa característica este aparelho foi extremamente importante nas medidas de difusividade térmica haja vista que o sinal gerado pelo sensor piroelétrico é da ordem de alguns milivolts (mV). Na montagem experimental para o estudo de propriedades térmicas as funções do *Lock-in* eram: coletar o sinal do sensor e, através de um oscilador interno, modular a frequência do pulso da luz laser. A precisão do equipamento é de até  $1 \mu\text{V}$  na aquisição de sinal e de 0.01 Hz na modulação do pulso do laser.

O RCL *meter* PM6304 da Fluke é um equipamento multímetro, ou seja, possibilita medir vários parâmetros tais como capacitância, impedância, fator de qualidade e dissipação, etc. Este equipamento tem precisão de 0.1% (uma parte em mil) em medidas de capacitância e pode-se variar a frequência de trabalho de 50 Hz a 100 kHz. No arranjo experimental para medidas de propriedades dielétricas o RCL meter

estava ajustado para medir capacitância, em picoFaraday, e o fator de qualidade (Q) dos capacitores fabricados com as blendas PS/AO e PS/BC. A figura (3.12) e (3.13) mostra os equipamentos acima descritos.



Fig. 3.12 – medidor RCL usado nas medidas de capacitância.



Fig. 3.13 – *Lock-in amplifier* usado para medidas de difusividade térmica.

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo apresentamos todos os resultados encontrados e discutimos suas principais implicações para o trabalho. Resultados sobre propriedades dielétricas e térmicas das blendas PS/AO e PS/BC, com ênfase na primeira, são mostradas e analisadas em seus aspectos relevantes, utilizando como base teórica o capítulo 2 desta dissertação. Ainda neste capítulo, a constante dielétrica e a difusividade térmica das blendas estudadas são plotadas contra temperatura em conjunto com seus ajustes teóricos, realizamos também o cálculo do momento de dipolo da blenda PS/AO.

### **4.1 Propriedades Dielétricas**

A figura 4.1 apresenta a dependência da constante dielétrica, como descrito no capítulo 3, da blenda PS/AO com a temperatura para a concentração 15% de AO. Foi observado um comportamento anômalo (um pico) na faixa entre 5°C e 25°C com valor máximo ( $\epsilon = 5.10$ ) em 17° C, que possivelmente é devido a transição de fase líquido-sólido do AO, já conhecida na literatura e reportada por Kobayashi *et al* [43]. No AO puro a mudança de fase acontece em torno de 12° C e na nossa amostra em 17° C. Isso pode ser explicado pelas forças de tensão existentes entre cada micro-gota de AO e o meio sólido ao seu redor que é a matriz, deslocando para temperaturas mais elevadas o ponto de fusão [12]. Como a blenda é constituída pelo plástico e o ácido oléico, o comportamento apresentado por ela deve expressar o comportamento dos constituintes de forma independente e mais uma possível interação entre eles.

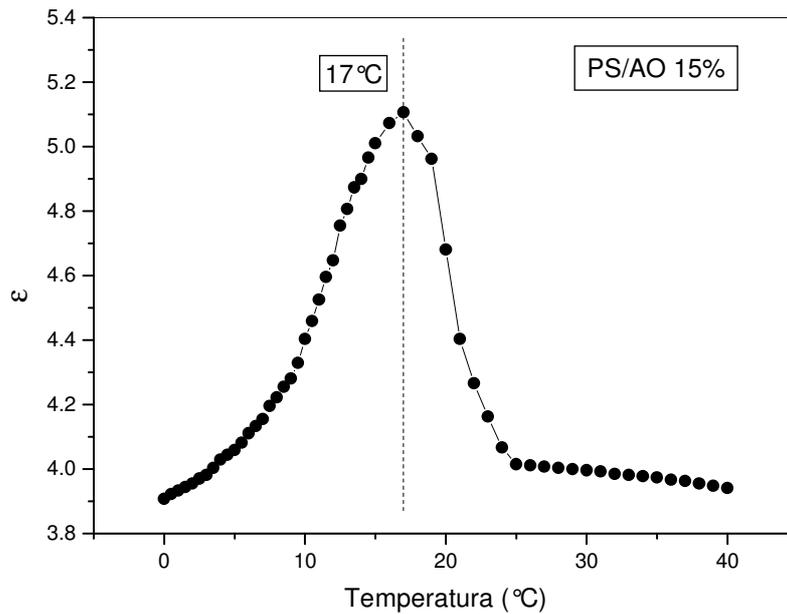


Fig. 4.1 – Constante dielétrica versus temperatura (entre 0°C e 40°) para a blenda PS/AO.

Nas figuras 4.2 e 4.3 mostramos, independentemente, para o PS e para o AO o comportamento da constante dielétrica versus a temperatura, respectivamente. É importante observar que  $\epsilon$  para o PS pouco se modifica na faixa de temperatura estudada como mostra a figura 4.2 e como é reportado na literatura [37], enquanto que a constante dielétrica para o AO tem comportamento característico com uma descontinuidade em 12°C que define sua transição de fase (líquido-sólido), figura 4.3, porém com uma estrutura diferente da apresentada pelo AO dentro da matriz polimérica que não apresenta uma descontinuidade, mas uma alteração suave na inclinação da curva  $\epsilon \times T$  em uma larga faixa de temperatura. Esta diferença pode ser explicada considerando que as gotículas de AO dentro da matriz não possuem, todas, as mesmas dimensões logo sofrem tensões diferentes e, por conseguinte congelam em diferentes temperaturas dando origem a um pico largo da figura 4.1.

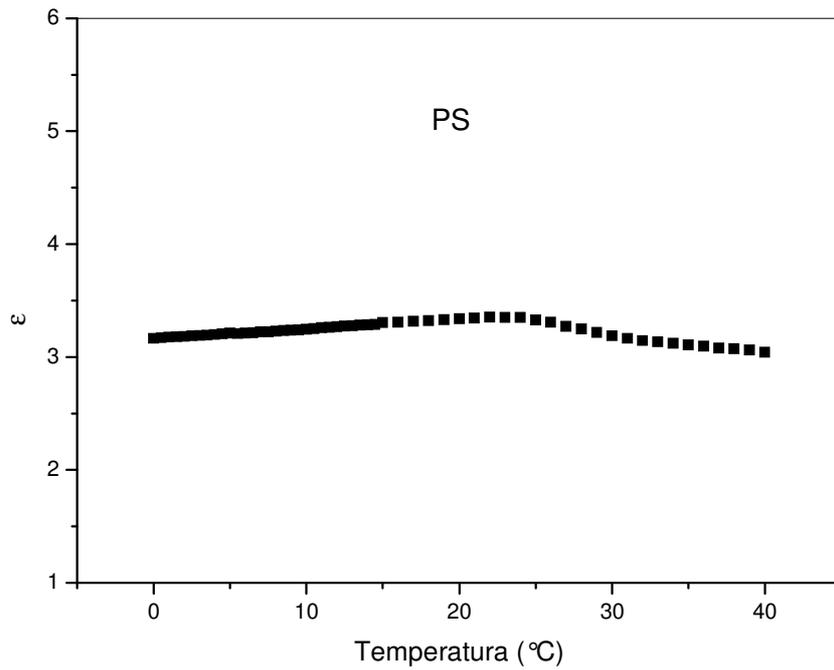


Fig. 4.2 – Constante dieléctrica versus temperatura (0°C a 40°C) para o PS.

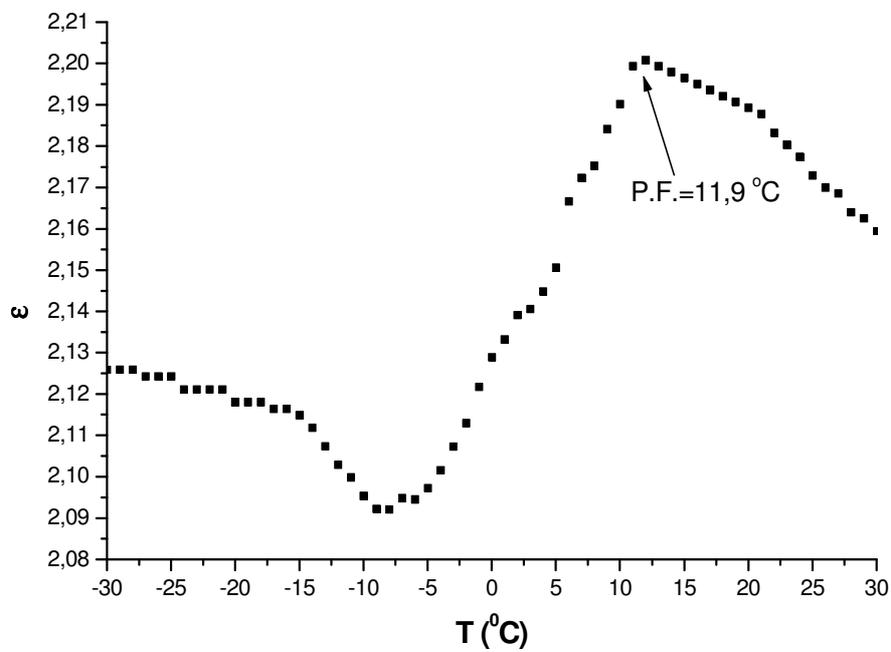


Fig. 4.3 – Constante dieléctrica versus temperatura (-30°C a 30°C) para AO [12].

A figura 4.4 apresenta a dependência da constante dielétrica da blenda PS/BC com a temperatura, os valores da constante dielétrica são menores para esta blenda do que para blenda PS/AO e o próprio PS na mesma faixa de temperatura, e apresenta valor máximo ( $\epsilon = 2.80$ ) em torno de 15°C diferente do ponto de máximo para blenda PS/AO.

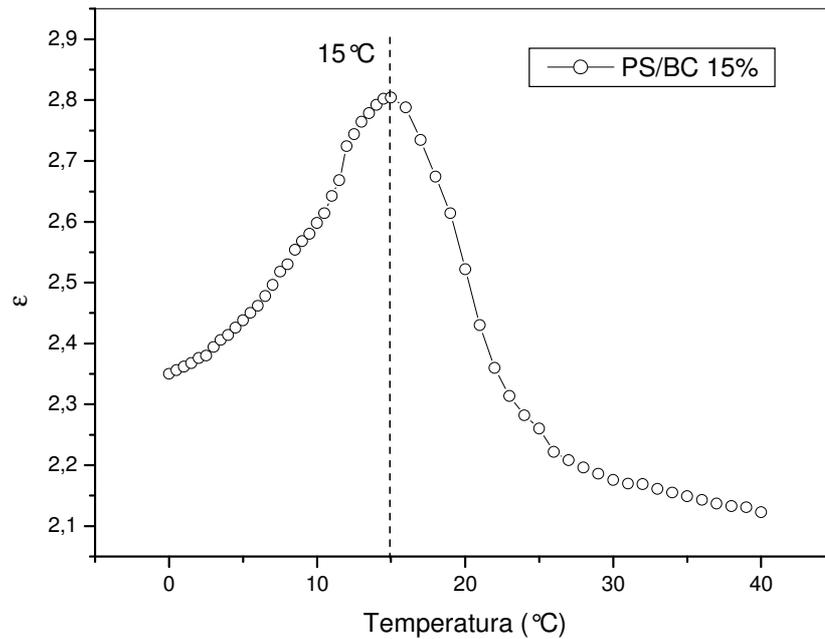


Fig. 4.4 - Constante dielétrica versus temperatura (entre 0°C e 40°C) para blenda PS/BC.

Esta última observação é intrigante, pois não existem dados na literatura sobre transição de fase ou relaxação térmica do BC ou PS nesta faixa de temperatura. Para este resultado observado que é sempre reprodutivo não encontramos um argumento que pudesse justificá-lo. Para efeito de comparação, a figura 4.5 mostra um gráfico da constante dielétrica com a temperatura para as duas blendas e o OS. De acordo com a literatura [37] a constante dielétrica do PS pode variar entre 2.8 e 3.1 próximo a temperatura ambiente o que concorda com os resultados experimentais por nós observados, porém a presença de AO ou BC altera de forma significativa as propriedades

dielétricas do PS, sendo que o primeiro eleva a constante dielétrica principalmente devido à molécula de AO possuir um caráter polar e uma transição de fase em torno de 12 °C [12], enquanto que o segundo reduz o valor de  $\epsilon$  (da amostra) para o PS, que deve estar ligado às características apolares da molécula de BC [41] e possíveis interações com as cadeias do polímero. No caso do AO que apresenta momento de dipolo este interage com o meio (poliestireno) gerando um acréscimo na constante dielétrica.

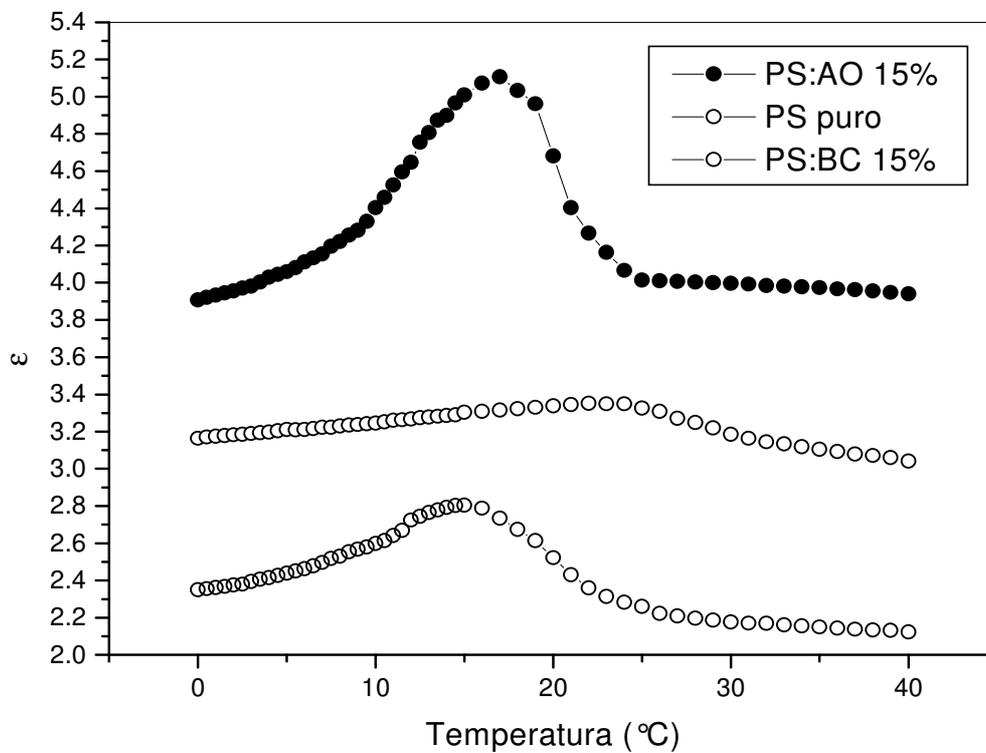


Fig. 4.5 - Constante dielétrica versus temperatura (entre 0°C e 40°) para as blendas PS/AO, PS/BC e PS.

Com o resultado da figura 4.1 calculamos o momento de dipolo da blenda PS/AO usando os modelos de polarização tratados no capítulo 2. Coletando-se os valores da constante dielétrica a partir de 25 °C [25,26] e substituindo nas equações 2.46, 2.65 e 2.71 foi possível obter os gráficos da polarização molar (P) em função do

inverso da temperatura absoluta ( $T^{-1}$ ) e através de um ajuste linear encontrar o momento de dipolo ( $\mu$ ). O gráfico para polarização de Debye é apresentado na figura 4.6:

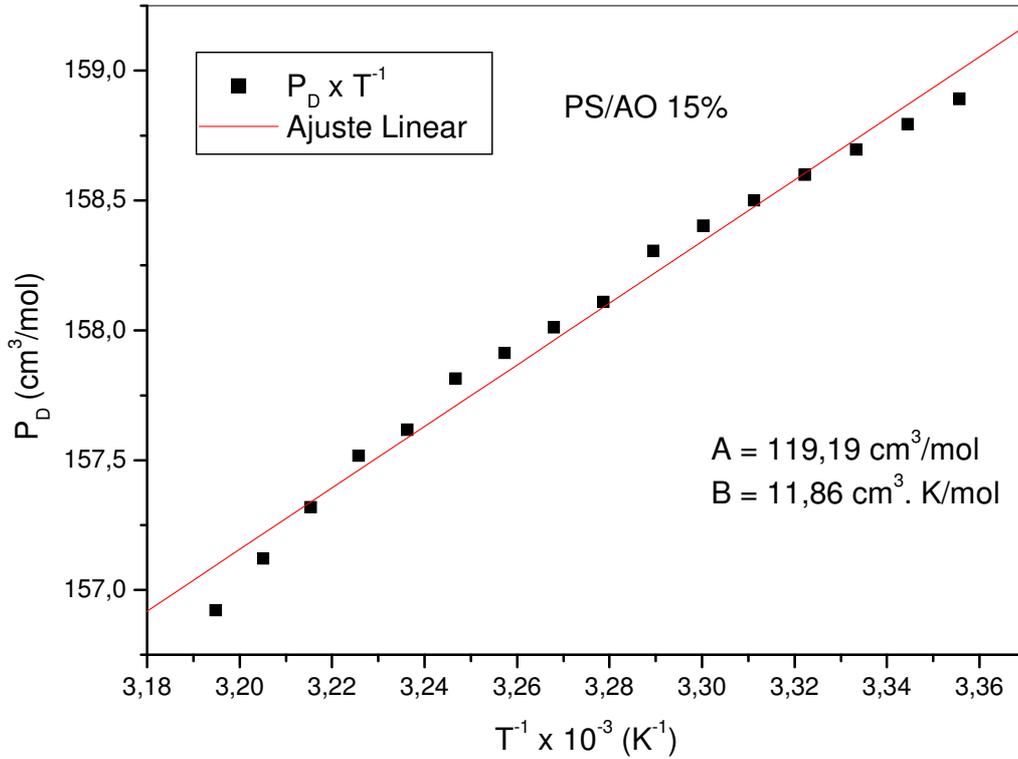


Fig. 4.6 – Polarização molar versus inverso da temperatura absoluta para blenda PS/AO (modelo Debye).

Para encontrar o valor do momento de dipolo devemos igualar o valor numérico do coeficiente angular do ajuste linear, por exemplo, na eq. (2.49):

$$11,86 \times 10^{-3} = \frac{N_A \mu^2}{9 \epsilon_0 k_B} \quad (4.1)$$

Usando os valores conhecidos de  $N_A$ ,  $\epsilon_0$  e  $k_B$  e a relação dada no capítulo 2 que  $1D = 3,335 \times 10^{-30} \text{ C.m}$ , encontramos que o momento de dipolo para blenda PS/AO no modelo de Debye é  $\mu = 0,04D$ . De forma similar calculamos o valor do momento de

dipolo para blenda PS/AO nas curvas das figuras (4.7) e (4.8) para os modelos de polarização de Onsager e Kirkwood:

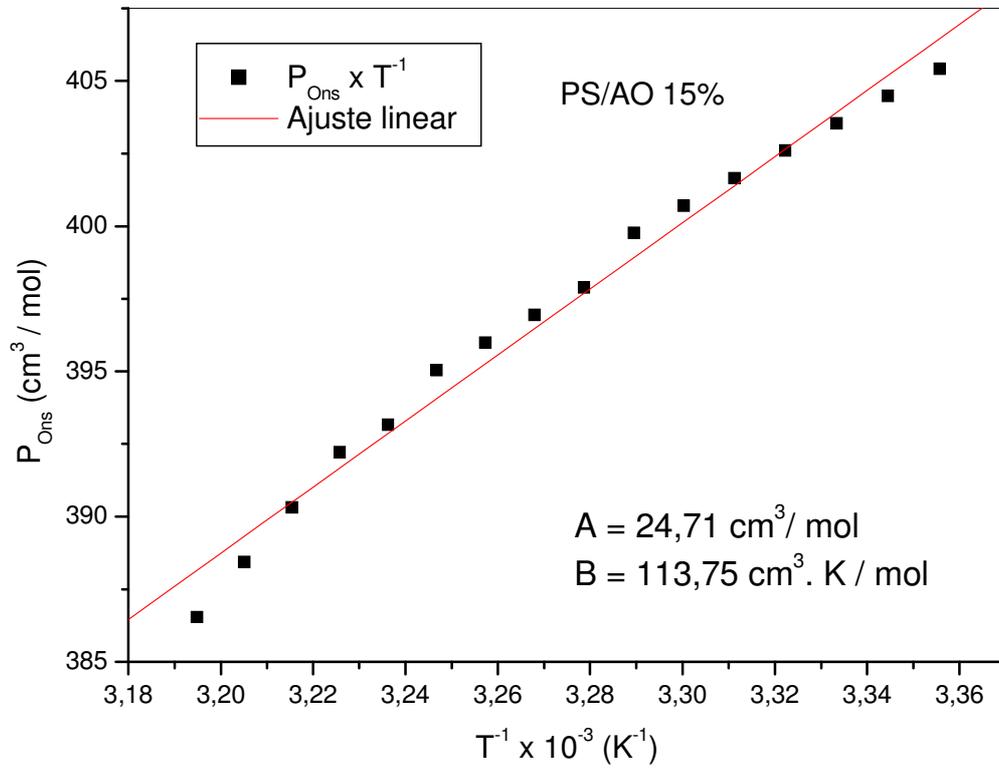


Fig. 4.7 - Polarização molar versus inverso da temperatura absoluta para blenda PS/AO (modelo Onsager).

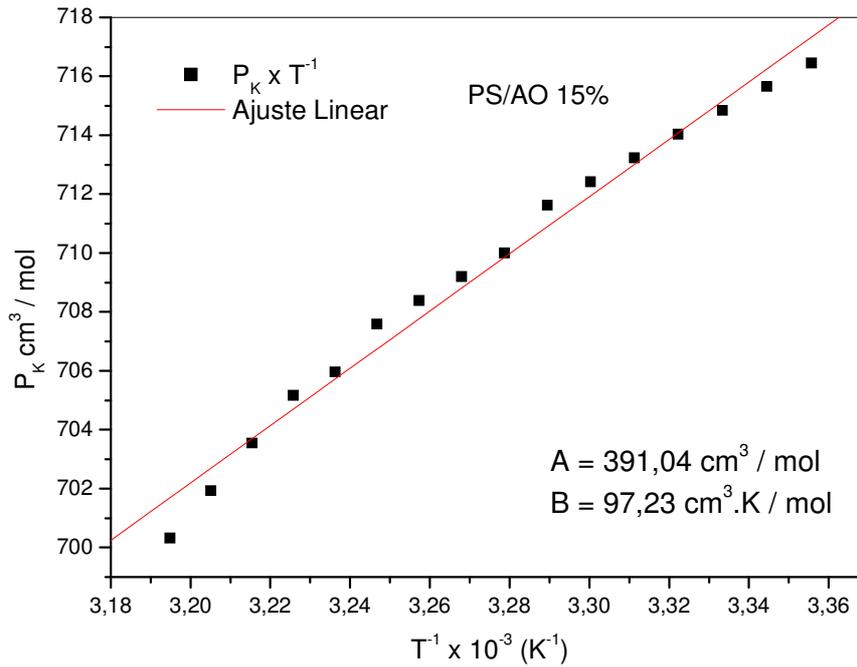


Fig. 4.8 - Polarização molar versus inverso da temperatura absoluta para blenda PS/AO (modelo Kirkwood).

Usando as equações (2.67) e (2.73), respectivamente, temos:

$$113,75 \times 10^{-3} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu^2}{3k_B} \quad (4.2)$$

$$97,23 \times 10^{-3} = \frac{N_A (\mu^*)^2}{3\epsilon_0 k_B} \quad (4.3)$$

Na equação (4.2)  $n$  é o índice de refração da blenda PS/AO cujo valor está entre 1,45-1,60 dependendo da concentração de AO na matriz polimérica, na equação (4.3),  $\mu^* = \sqrt{g_k} \mu$  é o momento de dipolo aparente e  $g_k$  é o fator de Kirkwood [29].

A tabela 4.1 apresenta os valores do momento de dipolo calculados nos modelos abordados. Os valores de  $\mu$  para blenda PS/AO são duas ordens de grandeza menor comparada ao do AO puro que tem valor entre 1,80-2,27 D [12], de acordo com o modelo de polarização. Isso se deve ao fato de que o AO encontra-se como gotas micrométricas distribuídas pela matriz o que diminui efeitos coletivos na interação molecular AO-AO. Como consequência micro domínios isolados são formados em cada gota com as moléculas de AO orientadas no campo elétrico que resulta em um valor do momento de dipolo menor que o do AO líquido.

Tabela 4.1: Valores do momento de dipolo para blenda PS/AO nos modelos de Debye, Onsager e Kirkwood.

	Debye	Onsager	Kirkwood
PS/AO	$\mu = 0.04 \text{ D}$	$\mu = 0.05 \text{ D}$	$\mu = 0.07 \text{ D}$

## 4.2 Propriedades Térmicas

Nesta seção discutimos os resultados que concernem às propriedades térmicas especificamente a difusividade térmica. A figura 4.9 mostra um gráfico do sinal do sensor piroelétrico contra a frequência de modulação do laser para a blenda PS/AO a temperatura de 25 °C, os quadrados pretos representam os pontos experimentais e a linha contínua o ajuste feito a partir do modelo de Madelis-Zver [31]. O valor da difusividade térmica para blenda PS/AO encontrada a partir da equação de ajuste (2.97) foi  $\alpha = 7.05 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , que é maior que o valor da difusividade térmica para o PS, que é de  $\alpha = 1.33 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  [37].

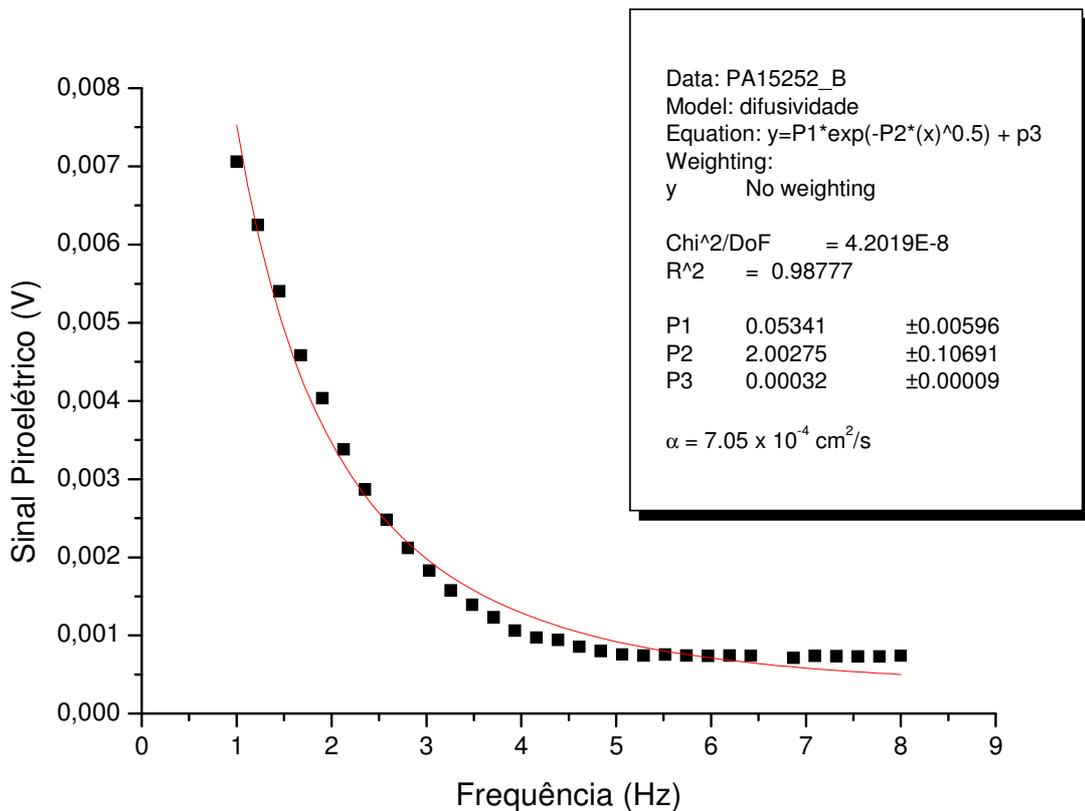


Fig. 4.9: Sinal piroelétrico versus frequência de modulação do laser para blenda PS/AO a 25°C.

Na figura 4.10 temos um gráfico, semelhante ao da figura 4.9, para blenda PS/BC. O valor encontrado para difusividade térmica foi  $\alpha = 1.75 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , bem menor que o valor encontrado para blenda PS/AO e muito próximo ao valor conhecido para o PS.

A presença de AO na matriz altera profundamente a difusividade térmica do PS; ao contrario a presença de BC é quase imperceptível do ponto de vista térmico, diferentemente dos resultados anteriores onde as propriedades dielétricas eram modificadas tanto pela presença do AO quanto pelo BC.

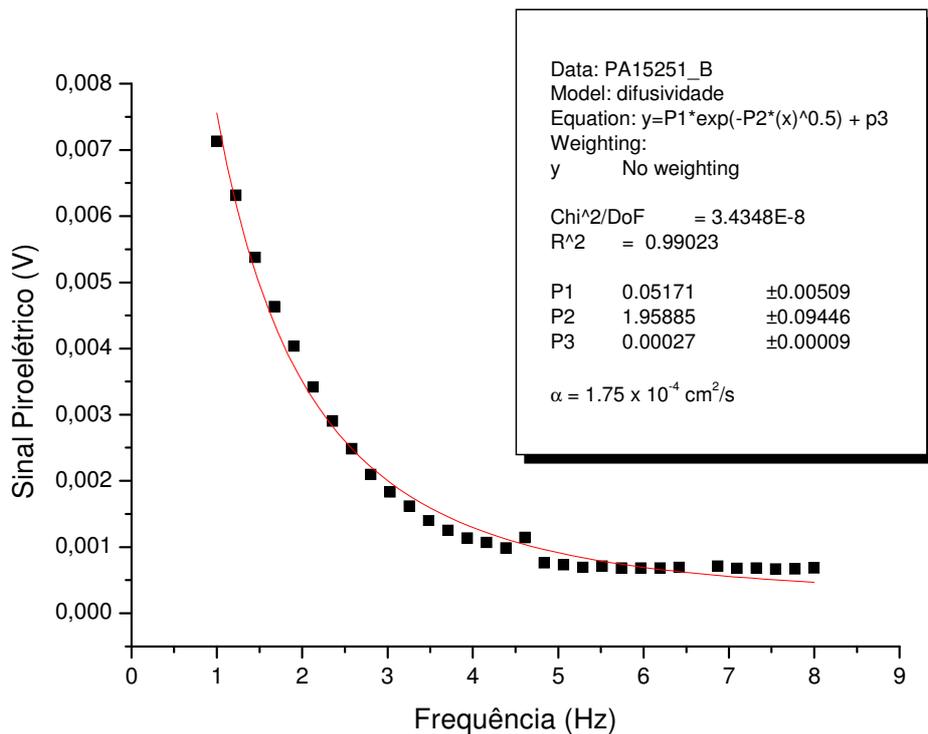


Fig. 4.10: Sinal piroelétrico versus frequência de modulação do laser para blenda PS/BC a 25°C.

A difusividade térmica de ambas as blendas foi calculada para diferentes temperaturas na faixa de 0°C a 25°C a fim de investigar o comportamento térmico e verificar a transição de fase característica do AO. A transição de fase observado na constante dielétrica foi confirmada nas medidas de difusividade térmica para a blenda PS/AO, contudo a faixa de temperatura é entre 18°C e 25°C e com o valor máximo em torno de 23°C ( $\alpha = 9.55 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Outra anomalia foi observada entre 5°C e 11°C e centrada em 9°C ( $\alpha = 9.21 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) que foi creditada ao surgimento de gotículas de água na superfície do sensor piroelétrico devido à umidade do ar, este problema não foi detectado nas medidas de constante dielétrica porque os capacitores estavam encapsulados por uma pasta térmica (cap. 3).

Para a blenda PS/BC não foi observada nenhuma mudança significativa nos valores da difusividade térmica, que oscilou próximo aos valores conhecidos para o PS [37]. A figura 4.11 ilustra o comportamento da difusividade térmica com a temperatura para as blendas PS/AO e PS/BC.

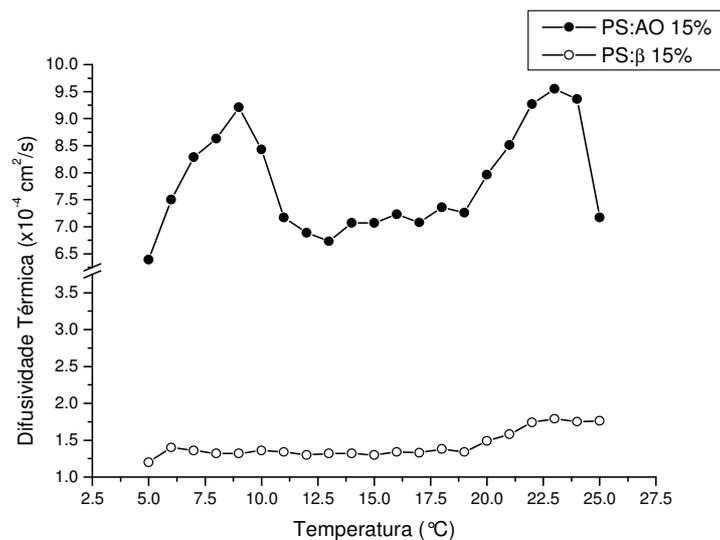


Fig. 4.11 – Difusividade térmica versus temperatura (0°C e 25°C) para as blendas PS/AO e PS/BC entre 0°C e 25°C.

## CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A proposta deste trabalho era investigar as propriedades físicas do poliestireno (PS) modificado com adição de ácido oléico (AO) e betacaroteno (BC) que são componentes importantes e responsáveis por características únicas observadas na maioria dos óleos vegetais [3,5,9,12]. O incentivo ao estudo desses novos materiais encontra-se em trabalhos recentes sobre propriedades ópticas [8] e elétricas [7] de blendas com óleos vegetais que revelam aplicações muito promissoras no campo da eletrônica, dos sensores, etc. A investigação concentrou-se nas propriedades dielétricas e térmicas das blendas compostas pelo PS/AO e PS/BC especificamente na constante dielétrica, momento de dipolo e difusividade térmica e sempre quando possível relacionar os resultados a dados conhecidos na literatura, essas grandezas são importante para definir as aplicações destes materiais.

Todas as medidas deste trabalho foram realizadas no laboratório de física da matéria condensada da UFPA, as técnicas utilizadas foram à fotopiroelétrica para cálculo da difusividade térmica e uma ponte de capacitância para obter a constante dielétrica e o momento de dipolo. Os resultados experimentais foram tratados com teorias bem conhecidas como da difusão de calor e campos eletromagnéticos em meios dielétricos. Os principais resultados encontrados neste trabalho foram:

- a) A inserção de AO altera de forma relevante a constante dielétrica do PS, o que fica evidente pela anomalia observada no gráfico  $\epsilon \times T$  (fig. 4.1) entre 5°C e 25°C e com pico em 17°C, isso é devido à transição de fase sólido-liquido do AO puro. Esta transição de fase está deslocada em relação aquela do AO puro, que ocorre aproximadamente em 12°C. A pressão

exercida pela matriz polimérica nas gotas de AO está fortemente relacionada ao aumento na temperatura do ponto de fusão do AO;

- b) A adição de BC reduz o valor de  $\epsilon$  para o PS, que está ligado ao caráter apolar do BC. Observamos que dentro da faixa de temperatura analisada a blenda PS/BC sofre uma variação na constante dielétrica em torno de 15°C, aumentado até atingir um valor máximo  $\epsilon = 2.80$  em seguida reduzindo. Isto é surpreendente, pois não há reportado na literatura a ocorrência de qualquer fenômeno físico nesta faixa de temperatura para o BC ou PS. Uma análise através de métodos computacional das interações entre a matriz e o BC poderia elucidar este comportamento incomum;
- c) O momento de dipolo para blenda PS/AO foi encontrado ser duas ordens de grandeza menor que aquela para o AO puro, que está relacionado ao confinamento do AO na matriz polimérica em forma de gotas isoladas pelo PS reduzindo as interações de curta distância entre as moléculas de AO. De acordo com os modelos de polarização de Debye, Onsager e Kirkwood os valores de  $\mu$  para blenda PS/AO são 0.04, 0.05 e 0.07, respectivamente;
- d) As propriedades térmicas do PS são alteradas pela presença do AO e pouco se modificam com o BC. A difusividade térmica a 25°C para blenda PS/AO ( $\alpha = 7.05 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) é cerca de seis vezes maior que a do PS ( $\alpha = 1.33 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) enquanto que a difusividade térmica para blenda PS/BC ( $\alpha = 1.75 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) é próxima a do PS;
- e) A transição de fase observada com a constante dielétrica foi confirmada através da difusividade térmica para blenda PS/AO, porém a faixa de temperatura onde ocorre a transição (18°C a 25°C) era mais curta e deslocada em seu ponto máximo (23°C). Nenhuma mudança relevante foi

observada para blenda PS/BC no gráfico  $\alpha \times T$ , com os valores da difusividade térmica mantendo-se próximo ao valor conhecido para o PS.

Por fim, os valores encontrados para a constante dielétrica, momento de dipolo e difusividade térmica são extremamente importantes do ponto de vista prático e analítico, além de que os resultados reportados neste trabalho são contribuições inéditas para a caracterização de blendas poliméricas com intuito de aplicação nos campos da indústria eletrônica, energia, sensores, etc.

**Perspectivas:**

- a) Realizar cálculos semi-empíricos com objetivo de entender melhor as interações entre o AO e a matriz de PS, o mesmo será aplicado ao BC, e relacionar essas interações aos resultados deste trabalho;
- b) Caracterizar blendas poliméricas com outras concentrações de AO e BC para verificar a influência da quantidade de modificador e a implicação para a integridade da matriz polimérica;
- c) Adicionar outras modificantes como ácido linoléico,  $\alpha$ -tocoferol e investigar suas propriedades térmicas e dielétricas.

## REFERÊNCIAS

- [1] F. E. Karasz, J. C. W. Chien, R. Galkiewicz, *et al*, Nature, 282, 5736, 286-288, 1979.
- [2] A. O. Patil, Y. Ikenoue, N. Basescu, *et al*, Synthetic Metals, 20 (2), 151-159, 1987.
- [3] A. S. Silva, Estudo óptico de óleos vegetais: uma contribuição em propriedades não lineares. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física/UFPA, Belém-PA, 1999.
- [4] A. V. Moraes, Caracterização dos óleos de Andiroba, Copaíba, Babaçu e Buriti através das suas propriedades dielétricas e ópticas. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física/UFPA, Belém-PA, 1996.
- [5] R. Silva, Estudo das propriedades ópticas de absorção e fotoluminescência do ácido oléico diluído em betacaroteno. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física/UFPA, Belém-PA, 2004.
- [6] J. A. Durães, Compósitos Fotoprotetores - Síntese e Caracterização de Poliestireno e Poli(metacrilato de metila) modificados com óleo de buriti. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de Brasília – 2004.
- [7] J. A. Durães, M. J. A. Sales, R. F. Souto, *et al*. APPLIED PHYSICS LETTERS, 89,133502, 2006.
- [8] J. A. Durães, A. L. D. Drummond, T. A. P. F. Pimentel, *et al*. EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 42, 3324-3332, 2006.
- [9] F. S. Bicalho, Propriedades Físicas de Poliestireno e Poli(metacrilato de metila) modificados com óleo de buriti (*Mauritia Flexuosa*), Dissertação de Mestrado, Departamento de Física/UFPA, Belém-PA, 2006.
- [10] M. L. S. Albuquerque, I. Guedes, P. Alcântara, *et al*. VIBRATIONAL SPECTROSCOPY 33 (1-2), 127-131, 2003.
- [11] S. G. C. Moreira, I. Guedes, P. A. Alcântara, S. C. Zílio, N. M. Barbosa, M. L. S. Albuquerque. Absorption and emission spectra of buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil, Journal of the Brazilian Chemical Society, 16 (6), 1113-1117, 2004.

- [12] F. F. Sousa, Propriedades dielétricas do óleo de palma extraído no Pará e determinação do momento de dipolo do ácido oléico, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física/UFPA, Belém-PA, 2005.
- [13] A. Garcia-Quiroz, S. G. C. Moreira, A. V. De Moraes, *et al.* INSTRUMENTATION SCIENCE & TECHNOLOGY 31 (1), 93-101, 2003.
- [14] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, Fundamentos da Teoria Eletromagnética, 3ª edição, Campus, Rio de Janeiro, 1982.
- [15] M. A. Heald, J. B. Marion, Classical Electromagnetic Radiation, 3ª edição, Saunders, New York, 1995.
- [16] H. M. Nussenzveig, Curso de Física Básica, Vol. 3, 4ª edição, Edgar Blücher, Rio de Janeiro, 1998.
- [17] J. D. Jackson, Eletrodinâmica Clássica, 2ª edição, Guanabara, Rio de Janeiro, 1983.
- [18] P. J. W. Debye, Polar Molecules, Dover Publications, New York, 1945.
- [19] C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarisation, Elsevier, New York, 1952.
- [20] H. Frohlich, Theory of Dielectric: dielectric constant and dielectric loss, 2ª edição, Oxford University Press, New York, 1958.
- [21] B. K. P. Scaife, Principles of Dielectrics, edição revisada, Clarendon Press, Oxford, 1998.
- [22] H. A. Lorentz, Collected Papers, Edited by P. Zeeman and AD Fokker, The Hague and Nijhoff, 1934.
- [23] Handbook of polymer blends and composites, Woodhead, Vol. 3, 2003.
- [24] P. J. W. Debye, The Collected Papers of Peter J. W. Debye, University of Chicago Press, 81, 4, 798-798, 1990.
- [25] Y. Daruich, C. Magalhães, L. Giordan, E. Garis, A. Catenaccio, Molecular Physics, 76, 107-110, 1998.

- [26] Y. Daruich, C. Magalhães, L. Giordan, E. Garis, A. Catenaccio, *Molecular Physics*, 98, 1539-1543, 2000.
- [27] L. Onsager, Electric moments of molecule liquids, *Journal American Chemical Society*, 58, 1486-1493, 1936.
- [28] L. Onsager, Electrostatic interaction of molecules. *Journal of Physical Chemistry*, 43, 189-196, 1939.
- [29] J. G. Kirkwood, The dielectric polarization of polar liquids, *Journal of Chemical Physics*, 7, 911-919, 1939.
- [30] J. R. Pereira, Detecção fotopiroelétrica em materiais líquidos e pastosos, Tese de Doutorado, IFGW/ Unicamp, Campinas-SP, 1999.
- [31] A. Mandelis, M. M. Zver, *Journal of Applied Physics*, 57 (9), 4421-4430, 1985.
- [32] A. Mandelis, *Chemical Physics Letters*, 108 (4), 388-392, 1984.
- [33] M. Chirtoc, G. Mihailescu, *Physical Review B* 40(14), 9606-9617, 1989.
- [34] M. Chirtoc, R. M. Candea, V. Mercea, *Ferroelectrics*, 56 (3-4), 283-291, 1984.
- [35] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1ª edição, Brooks Cole, 1976.
- [36] D. Dadarlat, M. Chirtoc, C. Nematu, R. M. Candea, D. Bicanic, *Physica Status Solidi (a)*, 121, K231, 1990.
- [37] GOODFELLOW CAMBRIDGE LIMITED, [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com), England, acessado em agosto de 2008.
- [38] Britannica Online Encyclopedia, [www.britannica.com](http://www.britannica.com), England, acessado em agosto de 2008.
- [39] Lipídeos, [www.geocities.com/CollegePark/Gym/7269/lipideos](http://www.geocities.com/CollegePark/Gym/7269/lipideos), (acessado em agosto de 2008).
- [40] Wikipedia – The free encyclopedia, [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org), (acessado em agosto de 2008).

[41] D. Susan, Van Arnum "Vitamin A in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (45), 99–107, John Wiley, New York, 1998.

[42] P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, A. Wettstein "Pflanzenfarbstoffe XXV. Über die Konstitution des Lycopins und Carotins". Helvetica Chimica Acta, 13, 1084–1099, 1930.

[43] Kobayashi *et al*, Journal of Physical Chemistry, 90(23), 6371-6378, 1986.

## APÊNDICE

(a) Esfera dielétrica imersa um meio de constante dielétrica diferente:

Este problema é bem conhecido da teoria eletromagnética clássica em meios dielétricos, a figura (A.1) ilustra o sistema físico em questão. A esfera tem uma raio  $a$  e constante dielétrica  $\varepsilon_2$  e esta imersa em meio dielétrico infinito com constante dielétrica  $\varepsilon_1$  ao qual campo elétrico externo  $\mathbf{E}_0$  é aplicado.

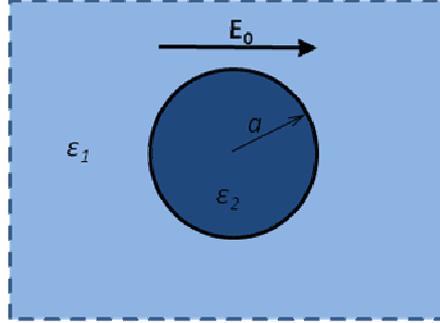


Figura A.1- Esfera dielétrica  $\varepsilon_1$  contida no meio dielétrico  $\varepsilon_2$ .

Fora da esfera o potencial eletrostático satisfaz a equação de Laplace  $\Delta\Phi = 0$ , desde que não há cargas presentes nesta região, por outro lado, na superfície da esfera a equação de Laplace não é válida, pois há cargas superficiais aparentes. Dentro da esfera a equação de Laplace pode ser usada novamente. Portanto para descrever o potencial elétrico precisamos de duas funções diferentes  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$ , fora e dentro da esfera respectivamente.

Tomamos a origem do sistema de coordenadas no centro da esfera e escolhemos o eixo- $z$  na direção do campo uniforme e introduzimos as coordenadas esféricas  $(r, \theta, \varphi)$ . Desta forma o problema possui simetria sobre o eixo  $z$  e a solução geral da equação de Laplace é representada por:

$$\Phi_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \left( A_n r^n + \frac{B_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos \theta) \quad (\text{A.1})$$

$$\Phi_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \left( C_n r^n + \frac{D_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos \theta) \quad (\text{A.2})$$

Onde  $P_n(\cos\theta)$  são os polinômios de Legendre e  $A_n, B_n, C_n, D_n$  são constantes que podem ser encontradas aplicando-se as condições de contorno para o problema:

1.  $(\Phi_1)_{r \rightarrow \infty} = -E_0 z = -E_0 r \cos\theta$ , longe da origem o campo se aproxima de  $\mathbf{E}_0$ .
2.  $(\Phi_1)_{r=a} = (\Phi_2)_{r=a}$ , desde que  $\Phi$  é continua através do contorno.

3.  $\epsilon_1(\partial\Phi_1/\partial r)_{r=a} = \epsilon_2(\partial\Phi_2/\partial r)_{r=a}$ , a componente normal do vetor deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$  deve ser continua na superfície da esfera.

4. No centro da esfera ( $r = 0$ )  $\Phi_2$  não deve ser singular.

Por (1) e do fato que os polinômios de Legendre são linearmente independentes, todos os coeficientes  $A_n$  são nulos exceto  $A_1 = -E_0$ . Devido (4) todos os coeficientes  $D_n$  são zero assim podemos escrever:

$$\Phi_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta) - E_0 r \cos \theta \quad (\text{A.3})$$

$$\Phi_2 = \sum_{n=0}^{\infty} C_n r^n P_n(\cos \theta) \quad (\text{A.4})$$

Aplicando as condições (2) e (3) as equações acima para qualquer valor de  $n$  exceto  $n = 1$  temos:

$$\frac{B_n}{a^{n+1}} = C_n a^n \quad (\text{A.5})$$

$$-\epsilon_1(n+1) \frac{B_n}{a^{n+2}} = \epsilon_2 n C_n a^{n-1} \quad (\text{A.6})$$

A única solução possível para esse sistema de equações é  $B_n = 0$  e  $C_n = 0$  para todos os valores de  $n$ . Quando  $n = 1$ , temos:

$$\frac{B_1}{a^2} - E_0 a = C_1 a \quad (\text{A.7})$$

$$\epsilon_1 \left( \frac{2B_1}{a^3} + E_0 \right) = -\epsilon_2 C_1 \quad (\text{A.8})$$

Resolvendo este sistema de equações encontramos que os valores para  $B_1$  e  $C_1$  são:

$$B_1 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} a^3 E_0 \quad (\text{A.9})$$

$$C_1 = -\frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E_0 \quad (\text{A.10})$$

Substituindo (A.9) e (A.10) em (A.3) e (A.4), obtemos:

$$\Phi_1 = \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{a^3}{r^3} - 1 \right) E_0 z \quad (\text{A.11})$$

$$\Phi_2 = -\frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E_0 z \quad (\text{A.12})$$

O potencial devido a fontes externas é dado por  $\Phi = -E_0 z$ , então a partir de (A.11) e (A.12) as contribuições  $\Phi'_1$  e  $\Phi'_2$  devido a cargas superficiais aparentes são dado por:

$$\Phi'_1 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 z \quad (\text{A.13})$$

$$\Phi'_2 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E_0 z \quad (\text{A.14})$$

A expressão (A.13) é idêntica aquela para o potencial devido a um dipolo ideal no centro de uma esfera dielétrica no vácuo, com o vetor dipolo sendo dirigido ao longo do eixo  $z$  e dado por:

$$\vec{\mu} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} a^3 \vec{E}_0 \quad (\text{A.15})$$

O campo total  $E_2$  dentro da esfera é de acordo (A.12), será:

$$\vec{E}_2 = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \vec{E}_0 \quad (\text{A.16})$$

(b) Cavidade esférica em um dielétrico

No caso especial de uma cavidade esférica em um meio dielétrico ( $\epsilon_1 = \epsilon$ ;  $\epsilon_2 = 1$ ), a expressão (A.16) reduz a:

$$\vec{E}_c = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E}_0 \quad (\text{A.17})$$

Este campo é denominado campo da cavidade, as linhas do vetor deslocamento elétrico dado por  $\vec{D} = 3\vec{D}_0/(2\epsilon + 1)$  são mostradas na figura... é possível observar que a densidade de linhas é menor na cavidade do que no meio dielétrico a sua volta.

(c) Esfera dielétrica no vácuo:

No caso da esfera dielétrica no vácuo ( $\epsilon_1 = 1$ ;  $\epsilon_2 = \epsilon$ ) a equação (A.16) torna-se:

$$\vec{E} = \frac{3}{\epsilon + 2} \vec{E}_0 \quad (\text{A.18})$$

Onde  $\vec{E}$  é o campo dentro da esfera. As linhas do vetor deslocamento elétrico estão ilustradas na figura... a densidade de linhas é maior no meio dielétrico do que no vácuo, desde que dentro da esfera  $\vec{D}_s = 3\epsilon \vec{E}_0 / (\epsilon + 2)$ , que conseqüentemente é maior do que  $\vec{E}_0$ .

De acordo com (A.15) o campo fora da esfera devido às cargas superficiais aparentes é um campo dipolar, chamado momento elétrico da esfera dielétrica dado por:

$$\vec{\mu} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} a^3 \vec{E}_0 \quad (\text{A.19})$$