



Propriedades Físicas do Poliestireno e Poli (Metacrilato de Metila) modificados com Óleo de Buriti (*mauritia flexuosa*)

Mestrando: Frederico da Silva Bicalho

Orientador: Sanclayton Geraldo C. Moreira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Propriedades Físicas do Poliestireno e do Poli
(Metacrilato de Metila) modificados com óleo de Buriti
(*mauritia flexuosa*)**

Mestrando: Frederico da Silva Bicalho

Orientador: Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Presidente e Orientador)

Prof. Dra. Maria José Araújo Sales (Membro Externo)

Prof. Dr. Petrus Agrippino Alcantara Junior (Membro Interno)

Prof. Dr. Jordan Del Nero (Suplente)

*Dissertação apresentada ao Colegiado de
Pós-Graduação do Departamento de Física
da Universidade Federal do Pará, para a
obtenção do título de Mestre em Física.*

Belém – PA

2006

Aos meus pais Bernadete e Gabriel Bicalho, à minha irmã Ana Paula e em especial à minha avó Efigênia Ribeiro Bicalho e ao meu avô João Evangelista da Silva (in memorian).

*A minha querida princesa,
noiva e eterna companheira Tamara, a
qual considero uma das pessoas mais
importantes da minha vida.*

Agradecimentos

- ▶ Ao Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira, pela orientação e dedicação para o desenvolvimento desse trabalho, assim como na redação deste texto e as lições profissionais e de vida transmitidas durante a execução dessa dissertação.
- ▶ A Prof. Dr. Maria José Sales e Msc. Jussara Angélica Durães, pela fabricação das amostras que foram usadas para obtenção dos resultados dessa dissertação.
- ▶ Ao grande amigo profissional e pessoal João Paulo, pela auto estima que me deu força para sempre seguir em frente e concluir esse trabalho.
- ▶ Aos Professores da Pós-Graduação que possibilitaram a minha formação, assim como as lições de profissionalismo e de vida dadas durante as disciplinas.
- ▶ Aos amigos do Laboratório de Matérias da Amazônia Ezequiel e Armando, pela ajuda dada em várias medidas que foram importantes para a conclusão desse trabalho.
- ▶ Aos amigos do Grupo de Física de Matérias da Amazônia, em especial, Daniel, Rubens, Marcel, Edson e Francisco.

Lista de Figuras

Figura 2.1.1 – Estrutura do PS. – (p.10)

Figura 2.1.2 – Estrutura do PMAM. – (p. 12)

Figura 2.2.1 – Palmeira do Buriti (*Mauritia Flexuosa*), conhecido também como Buritizeiro. – (p.13)

Figura 2.2.2 – Fruto do Buritizeiro, mostrando a casca e a polpa de cor amarelada. (p.14)

Figura 3.1.1 – Esquema de radiação incidindo numa amostra absorvedora. – (p.19)

Figura 3.1.2 – Diagrama de Jablonski. – (p.21)

Figura 3.2.1 – Esquema de Capacitor de Placas Paralelas. – (p.23)

Figura 3.3.1 – Esquema Unidimensional da Técnica Fotopiroelétrica, mostrando como a luz incide na amostra e o calor se difunde até ao sensor piroelétrico gerando uma tensão. – (p.26)

Figura 4.1.1 – Esquema da fabricação da amostra de PS e PMAM modificados com OB. – (p.30)

Figura 4.1.2 – Amostras de PS dopadas com OB em diferentes concentrações. **A)** 0% **B)** 8,08% **C)** 14,96% **D)** 34,55% **E)** 46,81%. – (p.31)

Figura 4.2.1 – Fotografia do Monocromador. – (p.32)

Figura 4.2.2 – Vista Lateral do arranjo experimental da Absorbância. – (p.33)

Figura 4.2.3 – Vista superior do arranjo experimental da Absorbância. – (p.34)

Figura 4.2.4 – Vista Lateral do arranjo experimental da Luminescência. – (p.36)

Figura 4.3.1 – Vista Superior do arranjo experimental da Luminescência. (p.36)

Figura 4.3.2 – Vista Superior de dentro do porta amostra na medida de Luminescência. – (p.37)

Figura 4.4.1 – Disposição dos Equipamentos para medição da Capacitância. – (p. 39)

Figura 4.5.1 – Câmara PPE. – (p. 41)

Figura 4.5.2 – Configuração dos Equipamentos de medidas da DT. – (p. 42)

Figura 4.5.3 – Figura ilustrando as medidas de difusividade térmica. – (p. 44)

Figura 5.1.1 – Espectro da Absorbância no UV, comparando o OB com o PS e PMMA. – (p. 45)

Figura 5.1.2 – Espectro da Absorbância no VIS, comparando o OB com o PS e PMMA. – (p. 46)

Figura 5.1.3 – Espectro de absorbância (*UV- 150nm a 400nm*) das amostras de PS Puro e PS + OB em variadas concentrações. – (p. 47)

Figura 5.1.4 – Espectro de absorbância (*VIS - 400nm a 700nm*) das amostras de PS + OB em variadas concentrações. – (p. 48)

Figura 5.1.5 – Gráfico da Absorbância variando com a concentração de OB no PS em λ diferentes. – (p. 49)

Figura 5.1.6 – Espectro de absorbância (*UV - 300nm a 400nm*) das amostras de PMAM + OB. – (p. 50)

Figura 5.1.7 – Espectro de absorbância (*VIS - 400nm a 700nm*) das amostras de PMAM + OB. – (p. 51)

Figura 5.2.2 – Espectro de Fotoluminescência (*VIS - 400nm a 700nm*) das amostras de PS + OB em variadas concentrações. – (p. 52)

Figura 5.2.3 – Ajuste das Gaussianas para o espectro de Fotoluminescência do PS modificado com 14,96% de OB. – (p. 53)

Figura 5.2.4 – Gráfico da posição da banda mudando de posição com a concentração de OB nas amostras de PS. – (p. 54)

Figura 5.2.5 – Espectro de Fotoluminescência (*VIS - 400nm a 700nm*) das amostras de PMMA + OB em variadas concentrações. – (p. 55)

Figura 5.2.1.1 – Absorbância (em azul) e luminescência (em vermelho) do ácido oleico na região UV – Vis entre 221 e 700 nm. – (p. 58)

Figura 5.2.1.2 – Espectro de excitação para o poliestireno modificado com óleo de buriti (46.81%). – (p. 59)

Figura 5.3.1 – Exemplo de uma placa retangular sofrendo dilatação – (p. 61)

Figura 5.3.2 – Capacitância do PMAM puro em Função da Temperatura. – (p. 62)

Figura 5.3.3 – Constante dielétrica do PMAM + OB para a concentração de 46.81% e em temos a constante dielétrica do PMAM puro. – (p. 64)

Figura 5.3.4 – CD do Óleo de Buriti em função da temperatura. – (p. 65)

Figura 5.3.5 – Constante dielétrica do PMAM na faixa de temperatura entre 33° e 60° C. – (p. 66)

Figura 5.4.1 – Imagem de microscópio óptico das micro-gotas de óleo de buriti no interior do poliestireno. – (p. 67)

Figura 5.4.2 – Micrografia da amostra de PS por MEV. – (p. 68)

Figura 5.4.3 – Imagens obtidas por MEV das micro-gotas de óleo de buriti no interior do PS (14.96%). – (p. 69)

Figura 5.4.4 – Micrografias mostrando as micro-gotas de óleo no interior do PMMA (8.08%). – (p. 70)

Figura 5.4.5 – Micrografia óptica mostrando a deformação de um PMAM-rich phase com uma fase separada PMAM38-PS220-tolueno. – (p. 70)

Figura 5.5.1 – Amplitude *versus* frequência usando-se a técnica fotopiroelétrica numa amostra de PS. – (p. 71)

Figura 5.5.2 – Amplitude *versus* frequência usando-se a técnica fotopiroelétrica do Óleo de Buriti. – (p. 72)

Figura 5.5.3 – Difusividade Térmica *versus* concentração de óleo de buriti para o poliestireno. – (p. 73)

Figura 5.5.4 – Mudança na difusividade térmica de blendas PS/PPO em função da concentração de PPO. – (p. 74)

Figura 5.5.5 – Amplitude do sinal fotopiroelétrico *versus* temperatura para o PS + óleo de Buriti 46.81%. – (p. 75)

Figura 5.5.6 – Fase do sinal fotopiroelétrico *versus* temperatura para o PS + óleo de Buriti 46.81%. – (p. 75)

Lista de Tabelas

Tabela 2.1.1 – Propriedades Físicas do PS. – (p. 11)

Tabela 2.1.2 – Propriedades Físicas do PMAM. – (p. 12)

Tabela 2.2.1 – Composição de não Graxos do OB. – (p. 15)

Tabela 2.2.2 – Composição de Ácidos Graxos de OB. – (p. 16)

Tabela 2.2.3 – Dados Físico-Químicos do OB. – (p. 16)

Índice Analítico

CAPÍTULO 1 – Introdução -----

1.1 – Estrutura do Trabalho	02
1.2 – Contexto do Trabalho	03
1.3 – Objetivo	04
1.4 – A evolução dos Polímeros	05
1.5 – Óleos Vegetais	06

CAPÍTULO 2 – Materiais Utilizados -----

2.1 – O que são polímeros?	09
2.1.3 – O Poliestireno	11
2.1.5 – Poli (Metacrilato de Metila) (PMAM)	12
2.2 – Óleo de Buriti	14

CAPÍTULO 3 – Resumo Teórico -----

3.1 – Absorção da Luz	19
3.1.1 – Absorbância	21
3.1.2 – Fotoluminescência	24
3.2 – Constante Dielétrica (CD)	25
3.3 – Difusividade Térmica (DT) e Técnica Fotopiroelétrica	27

CAPÍTULO 4 – Descrição Experimental -----

4.1 – Preparação das amostras	32
4.2 – Medidas de Absorção	33
4.3 – Medidas de Fotoluminescência	37
4.4 – Medidas de Constante Dielétrica (CD)	39
4.5 – Medidas de Difusividade Térmica (DT)	42

CAPÍTULO 5 – Resultados e Análises -----

5.1 – Resultados de Absorção	46
5.2 – Resultados de Fotoluminescência	53
5.2.1 – Propriedades ópticas do ácido oléico	59
5.3 – Resultados de Constante Dielétrica	62
5.4 – Microscopia Óptica e M. E. V.	68

5.5 – Difusividade Térmica	73
----------------------------	----

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Conclusões	80
Trabalhos Futuros	83

APÊNDICE

A.1 – Patentes Registradas no INPI – DF	85
A.2 – Alguns Resultados para o PS + Óleo de Linhaça	94

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências	101
-------------	-----

Resumo

Nos dias atuais, cresce cada vez mais o uso de polímeros no nosso cotidiano. Esse crescimento deve-se essencialmente à sua aplicabilidade com grande eficácia na substituição de materiais clássicos como madeira, metais, vidros e até mesmo papel. Além disso, propriedades especiais de polímeros, como condutividade elétrica, fotoluminescência e difusividade térmica, tem sido objeto de interesse da comunidade científica básica e aplicada. Algumas dessas propriedades podem, dependendo da necessidade a qual se destina ser modificadas a partir da inserção de outras substâncias em suas matrizes. O interesse científico por óleos vegetais vem se tornando cada vez mais freqüente, um desses óleos conhecido como **Óleo de Buriti** (*mauritia flexuosa*), tem em sua composição um alto teor de ácido oléico e pró-vitamina A (conhecida como β -caroteno), tais substâncias apresentam propriedades interessantes que já foram reportadas por vários pesquisadores em periódicos científicos. Apresentamos nessa dissertação o estudo de algumas propriedades físicas de amostras de dois polímeros comerciais de uso rotineiro: **Poliestireno (PS)** e **Poli (metacrilato de metila) (PMAM)** que foram dopadas com **Óleo de Buriti (OB)** em diferentes concentrações, a saber, **8.08%, 14.96% 34.55% e 46.81%**. Outras concentrações de óleo foram tentadas, mas sem êxito, pois o óleo não conseguiu se fixar na matriz polimérica. Observamos que as amostras incorporaram de forma intersticial o óleo, alterando sua transparência natural e incorporando uma coloração de cor variável entre o amarelo claro ao alaranjado, dependendo da concentração. A partir de medidas

ópticas percebemos que os polímeros passaram a apresentar propriedades semelhantes as do óleo como o fenômeno de emissão a partir da excitação por ultravioleta, confirmando assim a sua presença no interior dos plásticos. Caracterizamos os compósitos também através da constante dielétrica e difusividade térmica em função da temperatura. Essas medidas revelaram o comportamento do sistema formado pelo óleo + polímero e identificamos a mudança de estado físico (líquido ↔ sólido) sofrida pelas micro-gotas de óleo dentro da matriz.

Abstract

Nowadays each time polymer use grows more in our everyday. This growth dues essentially to its applicability with great effectiveness in the substitution of classic materials such as wood, metals, glass and even paper. Furthermore, special properties of polymers, such as electric conductivity, photoluminescence e thermal diffusivity, has been object of interest of the basic and applied scientific community. Some of these properties can, depending on the necessity which it belongs to be modified from the insertion of others substances in its matrices. The scientific interest for vegetal oils is becoming more frequent, one of these oils is known as **Buriti Oil** (*mauritia flexuosa*), has one high concentration of oleic acid and pro-vitamin A (known as β -carotene) in its composition, such substances have interesting properties that already had been reported by some researchers in scientific journals. We report in this work, the study of some physical properties of samples of two usual commercial polymers, **Polystyrene (PS)** and **Polimethylmetacrylate (PMMA)** that have been doped with **Buriti Oil (BO)** in different concentrations, to know, **8.08%**, **14.96%** **34.55%** and **46.81%**. Others oil concentrations had been tested, but without success, because the oil did not fixed in the polymeric matrix. We observe that the samples had incorporated of interstitial form the oil, modifying its natural transparency and incorporating a coloration of changeable color from yellow to orange, depending on the concentration. From optic measures, we perceive that the polymers had started to present similar properties to the oil ones, like the phenomenon of emission from the excitement for ultraviolet light,

confirming its presence in the interior of plastics. We also characterize the composites for its dielectric constant and thermal diffusivity in function of the temperature. These measures had disclosed the behavior of the system formed by the oil + polymer (Liquid \leftrightarrow Solid) suffered by the oil micro-drops inside of the matrix.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO



Capítulo 1 – Introdução

1.1 - Estrutura do Trabalho:

Esta dissertação está dividida da seguinte forma: o primeiro capítulo traz uma introdução ao trabalho, fazendo uma contextualização do que foi desenvolvido, além de mostrar os objetivos e descrever um histórico sobre a evolução dos materiais estudados e descrição sobre óleos vegetais, sobretudo do **Óleo de Buriti**.

No segundo capítulo, apresentaremos de forma sucinta a estrutura e algumas propriedades dos materiais utilizados para a fabricação das nossas amostras, que são eles dois plásticos de uso rotineiro, **Poliestireno (PS)** e **Poli (Metacrilato de Metila) (PMAM)** e o óleo vegetal muito comum na região amazônica, o **Óleo de Buriti (OB)**.

No terceiro, faremos uma breve revisão das teorias envolvidas nesta dissertação, onde abordaremos conceitos sobre absorção e fotoluminescência, difusividade térmica e constante dielétrica, trazendo assim uma base para um bom entendimento das definições usadas nesta dissertação.

No quarto capítulo faremos uma descrição da metodologia usada para fabricar e caracterizar as amostras do **PS** e do **PMAM** modificados com **OB**, fazendo com que se tenha uma visão de como os experimentos foram realizados, para obtenção dos resultados aqui descritos.

Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos no quinto capítulo e finalizamos com um sexto capítulo onde apresentamos as conclusões finais da pesquisa e apresentamos sugestões sobre alguns temas para trabalhos

futuros. Para complementar nossa dissertação, temos um apêndice, tratando de alguns assuntos que surgiram no decorrer desta dissertação.

1.2 - Contexto do Trabalho:

Da parceria entre o Laboratório de Pesquisa em Físico-Química de Polímeros da UnB e o Grupo de Física de Materiais da Amazônia pertencente ao Programa de Pós-Graduação da UFPA foi desenvolvido um novo material a partir da modificação do **PS** e **PMAM** com o **OB**. Esse material foi fabricado e inicialmente estudado na Universidade de Brasília por DURÃES, ^[36] em sua dissertação de mestrado em 2004 e paralelamente foram caracterizados algumas propriedades físicas na Universidade Federal do Pará. Esses polímeros compostos com o **OB** têm grande importância para ambos os grupos envolvidos não só pela pesquisa acadêmica em si própria, mas, sobretudo pelas possíveis aplicabilidades como será abordado no capítulo de conclusões.

A importância dos plásticos no mundo atual é indubitável. Basta olharmos o quanto eles estão presentes nos mais diferentes objetos que nos cercam como, por exemplo: copo descartável, capa de CD, o próprio CD, recipientes de plásticos, etc. A grande aplicabilidade dos plásticos, sobretudo é devido à sua grande eficiência na substituição de materiais clássicos como a madeira, os metais, os vidros e até mesmo o papel. Além disso, propriedades especiais de polímeros, como condutividade elétrica, fotoluminescência e difusividade térmica, tem sido objeto de interesse da comunidade científica básica e aplicada, como estão reportadas nos trabalhos: XING ZHANG *et al* ^[1] em seu trabalho sobre difusividade térmica em polímeros, MOREIRA ^[2] *et al* medindo propriedades dielétricas no **OB**, SHOGREN ^[3] *et al* estudando o

comportamento biodegradável de polímeros baseados em óleo vegetais. Outros trabalhos que reportam estudos de propriedades físicas de polímeros que consideramos importantes podem ser encontrados nas referências [4-6]

Esses materiais, tão importantes na vida moderna, podem ter suas propriedades físicas enriquecidas ou modificadas a partir da incorporação de alguns aditivos em suas matrizes, resultando assim em materiais híbridos, com características pré-determinadas e otimizadas dependendo do interesse desejado nas mais variadas aplicações. Hoje, é possível se modificar a dureza, a cor, a condutividade, etc de um plástico com a inserção de dopantes específicos.

Atualmente, os cientistas podem construir micrometricamente (ou nanometricamente) materiais, combinando outros já bem conhecidos, para tentar obter novos materiais com propriedades diferentes das existentes independentemente, em cada um separadamente, possuindo um bom controle da propriedade inserida ou modificada. Este é o estado da arte dos cientistas que trabalham nesta área. Apresentamos, nesta dissertação, um estudo de algumas propriedades físicas dos materiais formado pelo **PS** e pelo **PMAM** modificados com **OB**.

1.3 - Objetivo:

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização do **PS** e do **PMAM**, modificados com **OB** em diversas concentrações, através das medidas de absorção, fotoluminescência, constante dielétrica e difusividade térmica. Feita a caracterização indicaremos algumas aplicações dos plásticos estudados.

1.4 - A evolução dos Polímeros:

Nossos descendentes, no futuro, talvez se refiram à nossa época como sendo a era dos plásticos. Embora o primeiro polímero sintético só tenha sido obtido em 1907, hoje os plásticos já estão onipresentes em nosso cotidiano. Muitos dos utensílios domésticos, automóveis, embalagens e até mesmo roupas, são feitas com polímeros. Seria possível a vida humana, mantendo os atuais padrões de conforto, sem os plásticos?

Polímeros biológicos fundamentam a existência da vida, e existem desde o surgimento da primeira célula na superfície da terra. Os polímeros naturais têm sido empregados pelo homem desde os mais remotos tempos: o asfalto era utilizado em tempos pré-bíblicos; âmbar já era conhecido pelos gregos e a goma pelos romanos. Os polímeros sintéticos, porém, somente surgiram no último século. Em meados de 1926 Hermann Staudinger iniciou o trabalho que provou que os polímeros são constituídos de moléculas em forma de longas cadeias, formadas a partir de moléculas menores no processo de polimerização. Anteriormente se acreditava que os plásticos eram compostos de anéis de moléculas ligados.

No ano seguinte (1927), Otto Rohm, na Alemanha, desenvolveu o **PMAM** e iniciou sua produção, em escala limitada. Já em 1930 a BASF/I.G. Farben (Alemanha) desenvolveu o **PS**. A Dow Chemical Co. (EUA) iniciou o desenvolvimento dessa resina nesse mesmo ano, mas a produção comercial só se iniciou em 1937. Em 1933 Pesquisadores da I.C.I. (R. Hill e J.W.C. Crawford) iniciaram o desenvolvimento e produção em escala comercial do **PMAM**, que seria mais tarde comercializado com os nomes lucite, plexiglas,

acrílico, etc. Neste ano também foram produzidos os primeiros artigos de **PS** moldados por injeção. O **PMAM** mais tarde, em 1940, passou a ser usado em grande escala nas janelas de aviões. Em 1949 chega ao Brasil a primeira fábrica de poliestireno, a Bakol S.A, localizada na cidade de São Paulo. Hoje o PMAM pode ser encontrado até em bioplastia que é um método menos traumático de modificar os traços da face, sem deixar cicatriz, sem dar aquela expressão facial de quem se submeteu ao bisturi em uma cirurgia plástica convencional.

1.5 - Óleos Vegetais

Um óleo vegetal é uma mistura muito complexa de acilgliceróis, com alta viscosidade e insolúvel em água. Eles podem ser extraídos de sementes, cascas, frutos, etc. e podem ser utilizados nas indústrias de: alimentos, combustíveis, cosméticos, fármacos, entre várias outras utilizações.

Muitos pesquisadores vêm dedicando anos de estudos a este tipo particular de líquidos, e cada vez mais, cresce o número de publicações em periódicos científicos sobre pesquisas feitas em amostras oleaginosas. Os primeiros trabalhos publicados em óleo vegetais presentes na *Web of Science*, datam da metade do século passado, mais precisamente em 1945, onde MAGNE *et al* ^[17], trataram da Viscosidade e Densidade de Solventes com base em óleos vegetais. No ano seguinte, BECKEL *et al* ^[18] traz o primeiro trabalho sobre a extração contínua de óleos vegetais. O primeiro artigo publicado em um periódico de Física, sobre óleo vegetal, apareceu em 1950, na *Physical Review*, quando BARR *et al* ^[19] estudou espectros no Infravermelho de óleos vegetais, em 1968 NOWREY *et al* ^[21] publicou o primeiro artigo sobre

Condutividade Térmica em óleos vegetais. Neste mesmo ano, PRYDE *et al* [24] começou a desenvolver materiais a partir de óleos vegetais.

Somente em 1983, PETERSON *et al* [25], começaram a desenvolver estudos sobre uma possível alternativa ao óleo diesel derivado de um óleo vegetal, e daí em diante, os trabalhos em com óleos vegetais se tornaram cada vez mais interessantes e lucrativos. Em 1990 DRONE *et al* [27] apresentaram um trabalho sobre o comercio de óleo vegetal no mundo.

Os trabalhos, especificamente, sobre **OB** só começaram a surgir em 1986, onde MARIATH *et al* [14] investigaram o uso do óleo de buriti como fonte de Vitamina A para uso medicinal. Em seguida podemos destacar os trabalhos de ALBUQUERQUE *et al* [30] em 2003, onde eles estudaram a absorção óptica no infravermelho do **OB** e MOREIRA *et al* [31] estudaram a difusividade térmica do **OB** pela técnica de lente térmica. Mais publicações sobre óleos vegetais, tal como, **OB**, podem ser encontradas na literatura [12-31].

Podemos citar ainda, que nos últimos anos vem se tornando freqüente o uso de óleos vegetais junto à tecnologia de materiais poliméricos, a produção de polímeros a partir de óleo vegetal estão descritos na literatura [7-12] e mostram que isso já uma realidade na comunidade científica.

De um modo geral os materiais existentes na região Amazônica, ainda são pouco estudados do ponto de vista científico. Portanto é muito importante a caracterização desses materiais seja de forma isolada ou em combinação com outros materiais como é o caso desta dissertação, onde estudamos algumas propriedades de um óleo extraído de uma planta típica da região Amazônica inserido em matrizes poliméricas.

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS UTILIZADOS

Capítulo 2 – Materiais Utilizados

2.1 - O que são polímeros?

Os **plásticos** são polímeros sintéticos, ou seja, produzidos pelo homem. Denominamos de **polímero** (do grego: poli - muitas, mero - partes) a uma macromolécula natural ou sintética, de alto peso molecular formado pelo encadeamento de unidades moleculares fundamentais chamadas de monômeros. Dessa forma o monômero é o *tijolo* com o qual constituímos um polímero. Os polímeros formam muitos dos materiais que compõem os organismos vivos, como as proteínas, a celulose e os ácidos nucleicos. Alguns polímeros naturais, como as proteínas, são compostos de um só tipo de monômero, mas a maioria dos polímeros naturais e sintéticos é formada de vários tipos de monômeros, são os chamados copolímeros.

Como as cadeias poliméricas são normalmente formadas pela união de um número aleatório de moléculas de monômeros, os polímeros não são constituídos de moléculas do mesmo tamanho. Portanto, pode-se definir apenas um valor médio para propriedades físicas como ponto de fusão e peso molecular. A elasticidade e a resistência à abrasão das borrachas, a resistência à tração das fibras e a flexibilidade e transparência dos filmes são também atribuídas ao grande tamanho das cadeias.

2.1.3 - O Poliestireno (PS)

O poliestireno (**PS**) pertence ao grupo das resinas termoplásticas e é o pioneiro entre elas. Foi em 1831 que um polímero vítreo transparente foi descoberto e, pouco tempo depois, proposto para uso prático. Mas seu desenvolvimento comercial demorou até o momento em que os métodos satisfatórios para a produção do monômero do estireno, fossem encontrados, e até a descoberta de um meio de evitar a polimerização durante o carregamento ou estocagem. A estrutura do **PS** é o $(C_8H_8)_n$ e sua estrutura pode ser vista na figura 2.1.1.

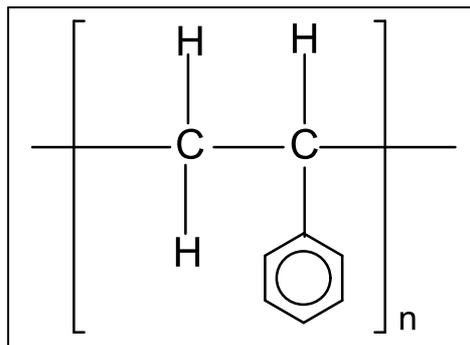


Figura 2.1.1 – Estrutura do **PS**

O baixo custo, processamento fácil, possui transparência cristalina, baixa absorção de umidade, altamente resistente à impactos as chapas de poliestireno são largamente utilizadas em diversas aplicações como: comunicação visual, embalagens, peças técnicas, etc. Devido a suas propriedades especiais, o **PS** pode ser utilizado em uma vasta gama de aplicações. Seguem abaixo na tabela 2.1.1 algumas propriedades físicas importante do **PS**.

Constante Dielétrica	2.4 a 3.1
Densidade	1.05 g cm ⁻³
Resistência a Radiação	Boa
Resistência ao UV	Ruim
Índice de Refração	1.59-1.60
Coefficiente de Expansão Térmica	30 a 210 x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Calor Específico	1200 J K ⁻¹ kg ⁻¹
Condutividade Térmica (T ambiente)	0.1 a 0.13 W m ⁻¹ K ⁻¹
Difusividade Térmica (T ambiente)	11,5 x 10 ⁻⁴ cm ² /s
Max. Temperatura de Trabalho	50 a 95 °C

Tabela 2.1.1 – Propriedades Físicas do **PS** ^[55]

2.1.5 - Poli (Metacrilato de Metila) (PMAM)

O **PMAM**, dentre os metacrilatos, é o que apresenta maiores possibilidades de aplicações tecnológicas ^[38-42]. Sua resistividade superficial é maior que a de muitos outros polímeros, sendo que as suas características mais importantes são: semelhança com o vidro, resistência a agentes atmosféricos, ao impacto e ao risco, aliados ao baixo custo e à alta transparência. Devido às suas características ópticas é muito usado em vidraças, painéis, letreiros e principalmente em outdoors, pois sua resistência à radiação solar é de suprema importância. Além disso, é comumente usado na fabricação de lentes de contato e na área odontológica. A estrutura do **PMAM** é o $(C_5O_2H_8)_n$ e sua estrutura pode ser vista na figura 2.1.2.

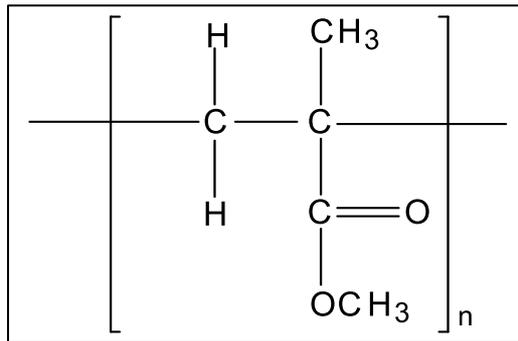


Figura 2.1.2 – Estrutura do PMAM

A obtenção de novos materiais a partir do **PMAM** vem sendo investigada na tentativa de se obter materiais para fins específicos, com melhores propriedades físicas e mecânicas, e que sejam economicamente viáveis. Segue abaixo na tabela 2.1.1 algumas propriedades físicas importante do **PMAM**.

Constante Dielétrica	2.6
Densidade	1.19 g cm ⁻³
Resistência a Radiação	Razoável
Resistência ao UV	Boa
Índice de Refração	1.49
Coefficiente de Expansão Térmica	70 a 77 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Calor Especifico	1400 a 1500 J K ⁻¹ kg ⁻¹
Condutividade Térmica (T Ambiente)	0.17 a 0.19 W m ⁻¹ K ⁻¹
Difusividade Térmica (T Ambiente)	10,8 x 10 ⁻⁴ cm ² /s
Max. Temperatura de Trabalho	50 a 90 °C

Tabela 2.1.3 – Propriedades Físicas do PMAM ^[55]

2.2 - Óleo de Buriti

A palmeira de buriti é uma árvore de grande porte que tem o nome derivado do tupi-guarani e significa "o que contem água". Cientificamente o buriti é chamado *Mauritia vinifera* ou *Mauritia flexuosa*. A figura 2.2.1 mostra uma fotografias da palmeira do buriti.



Figura 2.2.1 – Palmeira do Buriti (*Mauritia Flexuosa*), conhecido também como Buritizeiro

O buritizeiro, como é conhecido, no Pará é muito presente na região da cidade de Cametá e na ilha do Marajó, onde podemos destacar uma abrangência dessas palmeiras as margens dos rios Atuí e Anabiju, na região do rio Solimões entre as cidades de Coari e Tefé e no alto rio Negro.

A árvore é considerada pelos nativos como árvore da vida, pois dela tudo se aproveita. O buriti é bastante encontrado em alguns estados do nordeste e centro oeste, todavia é também encontrado com grande abundância

na região norte, principalmente no Pará e no Amazonas. Em algumas regiões da Amazônia esta palmeira não é muito valorizada e o seu fruto é carregado pelas águas dos rios todos os anos, desperdiçando um dos óleos mais ricos em material graxo e vitamínico do mundo.

O buriti é encontrado as margens dos rios em forma de florestas densas aonde chegam a atingir até 50 metros de altura, onde a média de palmeiras por hectare é de 200 a 500 hectares. Seus cachos chegam a dar de 500 a 800 frutos, e em cada árvore encontramos até 5 cachos.

O fruto do buritizeiro tem um aspecto oval, como um ovo de galinha, mede aproximadamente de 4 à 6 centímetros de diâmetro e pesa em média 40 à 45 gramas, possui uma coloração castanho avermelhada e é constituído em média por 23% de casca, 45,5% de caroço, que é duro e lenhoso, 12% de polpa fibrosa, 20,5% de polpa comestível. A figura 2.2.2 mostra o fruto do buritizeiro.



Figura 2.2.2 – Fruto do Buritizeiro, mostrando a casca e a polpa de cor amarelada.

O óleo de buriti (**OB**) é extraído exatamente dos 20,5% de polpa comestível, tem uma coloração alaranjada e é rico em pró-vitamina A (**β - caroteno**), ele é bastante usado pelos nativos, como forma de aliviar as queimaduras do sol. Segue abaixo algumas informações da composição do **OB**.

	Caroço	Polpa
P₂O₅	4,3 %	15,4 %
SiO₂	6,7 %	0,9 %
Na₂O	1,0 %	1,2 %
K₂O	36,1 %	39,8 %
CaO	16,7 %	11,7 %
MgO	5,3 %	6,9 %
MnO	2,9 %	2,3 %
Proteína	3,9 %	8,0 %
Fibra	26,9 %	28,1 %
Ligunina	11,6 %	6,4 %
Açúcares	1,5 %	-
Carboidratos	60,3 %	81,2 %

Tabela 2.2.1 – Composição de não Graxos do **OB** ^[54-30]

Ácido Palmítico	16,3 %
Ácido Palmitoleico	0,4 %
Ácido Estearico	1,3 %
Ácido Oléico	79,2 %
Ácido Linoléico	1,4 %
Ácido Linolênico	1,3 %

Tabela 2.2.2 – Composição de Ácidos Graxos de OB ^[54-30]

Teor em Ácidos Graxos Livres (como ácido oléico %)	0,32
Constante Dielétrica	1,85 a 2,35
Densidade a 25°C	0,9123 g/cm ³
Índice de Refração a 25°C	1,4553
Índice de Saponificação	190
Índice de Iodo (Wijs)	72,4
Insaponificáveis (%)	1,2
Índice de Peróxido	3,95
Ponto de solidificação	13,0 °C
Poder calorífico Superior	9256 Kcal /Kg
Peso Molecular médio (por cromatografia gasosa)	870
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	35,0

Tabela 2.2.3 – Dados Físico-Químicos do OB ^[54-30]

CAPÍTULO 3 - RESUMO TEÓRICO

Capítulo 3 – Resumo Teórico

Neste capítulo apresentaremos um resumo das teorias envolvidas nos fenômenos de absorção, fotoluminescência, fotopiroelétrica e constante dielétrica que foram usadas para o entendimento e análise dos resultados das medidas realizadas no decorrer dessa pesquisa.

3.1 - Absorção da Luz

Ao incidirmos um feixe de radiação luminosa num material, parte dessa radiação sempre será refletida ou mesmo espalhada. Entretanto, se esse material tiver um mínimo de transparência, parte dessa radiação irá penetrar no mesmo. Essa radiação penetrante pode ainda, dependendo do material, ser absorvida no interior do material. A quantidade de luz que consegue atravessar e sair num outro ponto do material denomina-se de luz transmitida. Essas frações de luz sejam elas: refletida, absorvida e transmitida obedecem ao princípio de conservação de energia, ou seja:

$$I_0 = I_R + I_E + I_A + I_T \quad \text{Eq. 3.1.1}$$

Onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, I_R a intensidade do feixe refletido, resultado das diferenças do índice de refração entre o absorvedor e o ambiente, I_E a intensidade do feixe espalhado, resultado de um meio não homogêneo (suspensão) e/ou de flutuações térmicas, I_A a intensidade do feixe absorvido pelo meio e I_T a intensidade do feixe transmitido. A figura a seguir, ilustra isso graficamente.

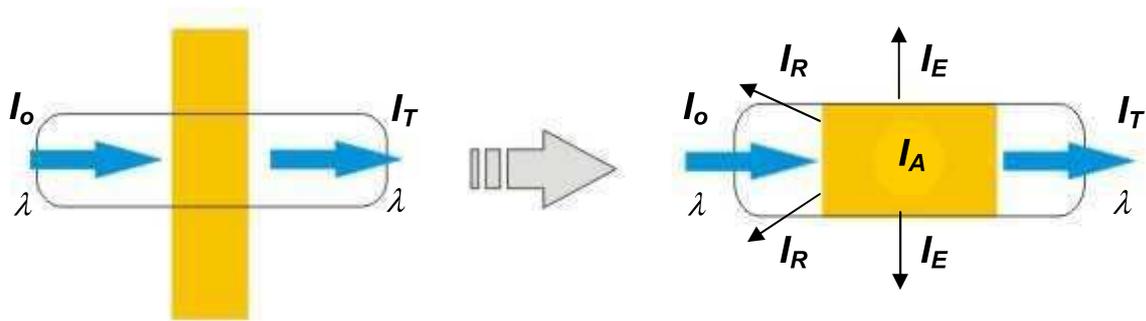


Figura 3.1.1 – Esquema de radiação incidindo numa amostra absorvedora

Para meios homogêneos e transparentes, onde podemos desprezar as parcelas espalhadas e refletidas, podemos considerar somente três processos (incidência, absorção e transmissão):

$$I_0 = I_A + I_T \quad \text{Eq. 3.1.2}$$

As intensidades incidentes (I_0) e transmitida (I_T) podem ser medidas diretamente. Logo, a parte absorvida (I_A) pode ser determinada como a diferença entre I_0 e I_T .

$$I_A = I_0 - I_T \quad \text{Eq. 3.1.3}$$

3.1.1 - Absorbância

O registro obtido da intensidade da luz absorvida em função do comprimento de onda é o espectro de absorção da amostra. Em geral, em vez da intensidade da luz absorvida, o que se registra no espectro é o logaritmo da relação entre a intensidade da luz incidente I_0 e a intensidade da luz transmitida I . Tal grandeza chama-se de absorbância (A) ou densidade óptica.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Eq. (3.1.4)}$$

Alguns autores preferem se referir à grandeza transmissão (T) no lugar da absorção (A_b) onde a expressão para T é:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ou} \quad A_b = \frac{I_0}{I} = \frac{1}{T} \quad \text{Eq. (3.1.5)}$$

A grandeza T mede o percentual de luz que é transmitido pela amostra e a grandeza A_b mede o percentual de luz que é absorvido já a grandeza A mede a absorção numa escala logarítmica. É evidente que podemos escolher uma dessas formas para expressar a propriedade óptica do material em absorver ou transmitir a luz já que elas se relacionam entre si.

Torna-se claro que quanto maior for a intensidade da luz absorvida, menor é a intensidade I da luz transmitida e maior é a absorbância A .

O processo de absorção de fótons por parte de um sistema qualquer que exige a presença do campo de radiação é sempre denominada absorção induzida nesse modelo a intensidade da banda de absorção é proporcional ao coeficiente de absorção de Einstein para cada absorção induzida ^[33,34].

A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons e em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela) as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. Assim, a absorção do fóton irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de maior energia, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico.

Na teoria do orbital molecular ^[32] a absorção dos fótons de luz, de acordo com a teoria de Bohr, se dá pela excitação de elétrons para níveis de maior energia da molécula. Estas transições eletrônicas envolvem, geralmente, fótons na região **UV – VIS**, no entanto a análise completa da situação real, não

baixos singleto e tripleto excitados, as linhas retas com setas indicam os processos com fótons e as setas sinuosas com representam processos que não envolvem fótons.

3.1.2 - Fotoluminescência

Se uma molécula ao absorver um fóton e deslocar elétron para um dos seus estados mais excitados, a energia em excesso pode ser eliminada a partir de um processo radioativo (emissão de luz) ou por um processo não radioativo (R_n). Os processos radioativos são conhecidos como fluorescência e fosforescência. Denomina-se fluorescência ao processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin ($S_1 \rightarrow S_0$), pois é um processo radioativo muito curto, cerca de 10^{-4} à 10^{-8} segundos, já o e de fosforescência envolve estados de multiplicidades diferentes de spin ($T_1 \rightarrow S_0$), pois a emissão ocorre geralmente em tempos mais longos, cerca de 10^{-4} à 10^2 segundos.

Os processos não radioativos podem ser a relaxação para o estado fundamental com dissipação de calor através de colisões moleculares, relaxação térmica para estados intermediários e uso da energia absorvida para realização de reações químicas.

3.2 - Constante Dielétrica (CD)

A determinação da constante dielétrica é muito importante porque ela está associada com a resposta que um meio faz ao ser submetido à ação de

um campo elétrico. Como cada material reage de uma forma específica, essa propriedade tem sido bastante usada por muitos pesquisadores para caracterização elétrica de polímeros [6,40,50,51]. Dessa forma, iremos fazer aqui um breve resumo sobre alguns conceitos dessa propriedade que é de grande importância neste trabalho.

Quando carregamos duas placas condutoras separadas, com cargas iguais e sinais diferentes Q , estabelece-se entre elas uma diferença de potencial (V) que é diretamente proporcional à carga [52]. A essa configuração de placas condutoras, dá-se o nome de capacitor.

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{Eq. 3.2.1}$$

A constante de proporcionalidade, C , é chamada de capacitância de um capacitor e depende tão somente da geometria das placas e do meio que estiver entre elas, conforme veremos a seguir.

Vamos considerar um par de placas paralelas condutoras carregadas com cargas ($+Q$) e ($-Q$) respectivamente, se a distância d entre as placas é muito menor do que as dimensões das placas podemos tratá-las, em primeira aproximação, como se fossem planos infinitos, desprezando os “efeitos de bordas”, como mostra a figura 3.2.1,

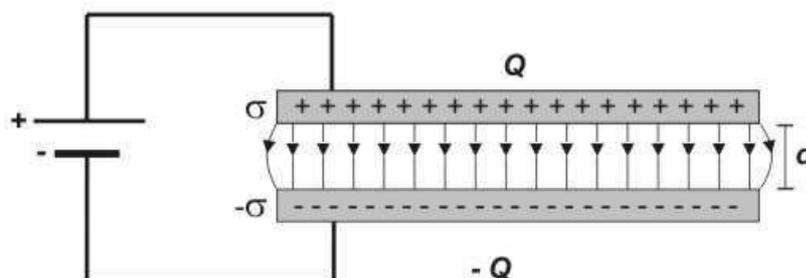


Figura 3.2.1 – Esquema de Capacitor de Placas Paralelas

Ao se colocar um material dielétrico entre as placas de um capacitor de placas paralelas, ocorre um incremento na capacitância que é proporcional a um fator k . A este parâmetro denomina-se **constante dielétrica** do material. Neste caso, para um capacitor vazio com capacitância C_0 e cheio com um dielétrico com capacitância C , teremos:

Eq. 3.2.2

$$k = \frac{C}{C_0} \rightarrow k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Após algumas transformações na equação 3.2.1, chegamos na expressão:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad \text{Eq. 3.2.3}$$

Que nos dá a capacitância de um capacitor plano em função da sua geometria e do meio dielétrico existente entre as placas. Onde, ϵ é a permissividade do meio, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, A é a área das placas do capacitor e d é a distância entre as placas.

Esse aumento no valor da capacitância ocorre porque o campo elétrico aplicado polariza as moléculas do dielétrico, produzindo assim, concentrações de carga em sua superfície que criam um campo elétrico oposto ao do capacitor.

3.3 - Difusividade Térmica (DT) e Técnica Fotopiroelétrica

Nesta parte, faremos um breve resumo do conceito de Difusividade Térmica (DT) e consideraremos apenas um sistema unidimensional, sem entrar em muitos detalhes técnicos, pois o nosso objetivo neste trabalho foi usar

apenas a técnica fotopiroelétrica (descrita no capítulo de Metodologia) para obter a DT dos polímeros em estudo. No entanto, maiores esclarecimentos deste tema podem ser encontrados na seguinte referência: PEREIRA, J. R. [53].

A **DT** é uma propriedade de um material que está associada como o calor flui no seu interior. Por definição [50] a **DT** (representada por α_s) é a razão entre a condutividade térmica (K_s) e a capacidade calorífica por unidade de volume ($C_s = \rho_s c_s$), de modo que,

$$\alpha_s = \frac{K_s}{C_s} = \frac{K_s}{\rho_s c_s} \quad \text{Eq. 3.3.1}$$

onde ρ_s e c_s são densidades e calor específico, respectivamente.

Nesta forma de análise térmica, o calor é considerado como uma onda térmica que se propaga no interior do material. A **DT** mede a taxa na qual o calor está sendo distribuído no material. Essa taxa é medida em termos de área por unidade de tempo. Essa propriedade pode caracterizar muito bem um material do ponto de vista térmico, já que cada um propaga o calor de uma forma específica e é evidente que qualquer transformação sofrida pelo mesmo, vai refletir na **DT**. Desta forma, a **DT** também pode ser usada para monitorar mudança (como por exemplo, uma transição de fase) que por ventura possam acontecer induzidas por efeito de pressão, temperatura, campo elétrico, etc.

Como já foi descrito, usaremos a técnica fotopiroelétrica para a determinação da **DT**. Nesta técnica, um feixe de energia luminosa, com intensidade modulada em uma frequência definida ω_0 , incide sobre a superfície de uma amostra. O calor absorvido pela amostra se propagará produzindo uma distribuição de temperatura que é chamada de onda térmica. Essa é detectada

por um sensor piroelétrico que é capaz de gerar uma diferença de potencial V .

A figura 3.3.1 mostra o esquema da propagação do calor:

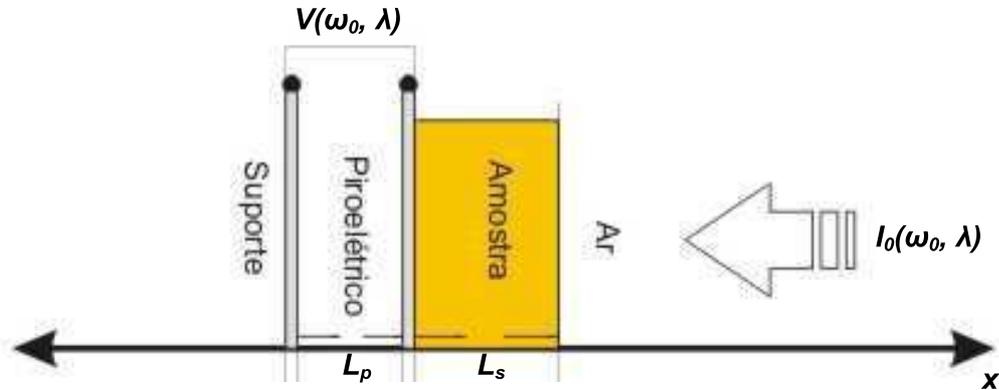


Figura 3.3.1 – Esquema Unidimensional da Técnica Fotopiroelétrica, mostrando como a luz incide na amostra e o calor se difunde até ao sensor piroelétrico gerando uma tensão. L_p e L_s representam as espessuras do sensor piroelétrico e da amostra respectivamente.

Considerando o modelo conhecido como “Modelo de Mandelis e Zver” baseado na equação unidimensional de difusão de calor, que é:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq. 3.3.1}$$

Resolvendo essa equação diferencial de transporte térmico para os quatro meios envolvidos (ar, interior da amostra, interior do sensor e suporte) e usando as condições de contorno adequadas nas interfaces, obteremos a amplitude da tensão $V(\omega_0)$ e a fase ϕ do sinal gerado no sensor piroelétrico:

$$V(\omega_0) = A \left[\frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) \omega_0} \right] e^{-(\omega_0 / 2\alpha_s)^{1/2} L_s} \quad \text{Eq. 3.3.2}$$

$$\phi = - \left[\frac{\pi}{2} + \left(\frac{\omega_0}{2\alpha_s} \right)^{1/2} L_s \right] \quad \text{Eq. 3.3.3}$$

As constante η_s , α_p , k_p , b_{sp} , são parâmetros que saem da resolução das equações diferencias e que aqui serão tratadas apenas por constantes. A constante **A** é dada por:

$$A = \frac{\rho I_0}{2k\epsilon_0} \quad \text{Eq. 3.3.4}$$

Sendo que p : é o coeficiente piroelétrico, k : a constante dielétrica do sensor piroelétrico, ϵ_0 : a efusividade dielétrica do sensor piroelétrico, I_0 : Intensidade da luz incidente, ω_0 é a freqüência angular de modulação, α_s : difusividade térmica da amostra e L_s : espessura da amostra.

Para facilitar o manuseio das equações (3.3.2 e 3.3.3), que serão usadas para o ajuste de nossos dados, fizemos com que ela se tornasse linear deixando-as da seguinte forma:

$$\ln |V(\omega_0)| = B - C\sqrt{f} \quad \text{Eq. 3.3.5}$$

$$\phi(\omega_0) = \phi_0 - C\sqrt{f} \quad \text{Eq. 3.3.6}$$

Onde ϕ_0 , **B** e **C**, são parâmetros de ajuste, f é a freqüência em Hertz existente na relação $\omega_0 = 2\pi f$ e o parâmetro **C** dado por:

$$C = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} L_s \quad \text{Eq. 3.3.6}$$

As equações (3.4.5 e 3.4.6) são conhecidas como equações de Mandelis que permitem a obtenção da **DT** (α_s) pelo seu ajuste nos dados experimentais.

CAPÍTULO 4 - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

4.1- Preparação das amostras

As amostras foram preparadas no Laboratório de Físico-Química de Polímeros do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Foram obtidas a partir das misturas de **PS** e **PMAM** com **OB** ^[36], dissolvidos em clorofórmio, nas proporções 8,08%; 14,96%; 34,55% e 46,81%, sob agitação, durante 4h, a temperatura ambiente e posterior secagem do solvente (*solvent casting*), sempre protegidos da luz (pois a luz degrada o β -caroteno). A evaporação total do solvente foi realizada a vácuo. As propriedades térmicas do material foram avaliadas, em atmosfera de He, por análise termogravimétrica (TGA), com velocidade de 20°C/min, e calorimetria exploratória diferencial (DSC), com varredura de 10°C/min ^[36]. A figura 4.1.1, mostra um esquema da fabricação das amostras de **PS** e **PMAM** Modificadas com **OB**.

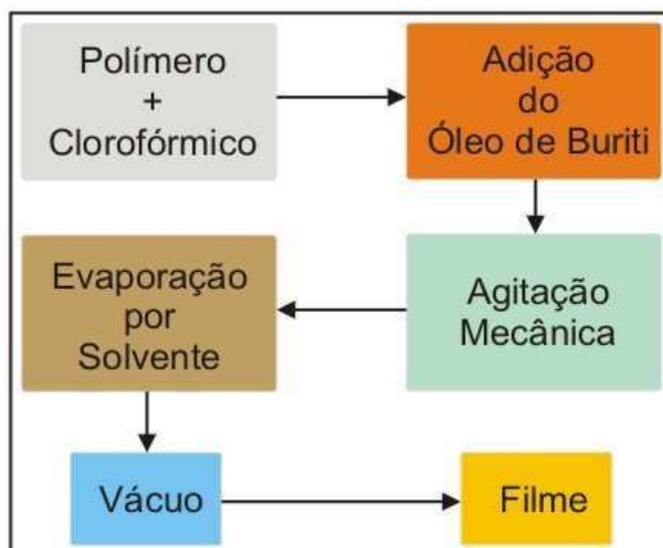


Figura 4.1.1 – Esquema da fabricação da amostra de **PS** e **PMAM** modificados com **OB**. ^[36]

Após esse processo os filmes modificados apresentam uma coloração amarelada que fica mais intensa com o aumento da concentração de óleo dentro do plástico, a figura 4.1.2, mostra a forma como as amostras se apresentam após do processo de fabricação ^[36].

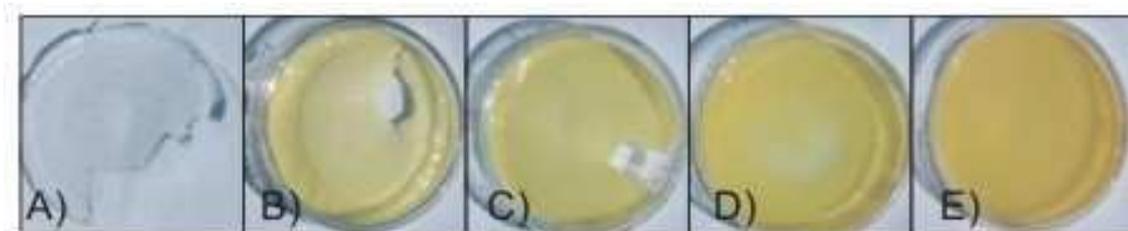


Figura 4.1.2 – Amostras de **PS** Modificadas com **OB** em diferentes concentrações, a saber: **A)** 0% **B)** 8,08% **C)**14,96% **D)** 34,55% **E)** 46,81%. ^[36]

4.2 - Medidas de Absorção

As medidas de absorção óptica foram realizadas no Laboratório de Física de Matérias da Amazônia da Universidade Federal do Pará à temperatura ambiente (aproximadamente 22,5 °C). Com o já descrito, um dos objetivos dessa tese, consiste em observar e analisar o espectro de absorção, do **PS** e **PMAM** modificados com diversas concentrações de **OB** (a saber 8,08%, 14,96% 34,55% e 46,81%).

Para realizar tais medidas, utilizamos um monocromador **Modelo 300i** fabricado pela **ACTON**, instrumento que é capaz de separar todos os comprimentos de onda de uma radiação incidente com precisão de 0.1 nm e medir a intensidade luminosa de cada um desses comprimentos de onda. O monocromador utilizado em nossa experiência é constituído de um conjunto de espelhos cuja finalidade é fazer com que o sinal luminoso chegue até um

conjunto de três grades de difração holográficas, responsáveis pela separação do espectro em suas várias componentes. Cada uma dessas grades de difração faz a decomposição em uma certa faixa do espectro eletromagnético UV, Visível e Infravermelho próximo, podendo abranger a faixa de 200 nm até 2800 nm. A figura 4.2.1 mostra uma fotografia externa do monocromador.



Figura 4.2.1 - Fotografia do Monocromador

Todo o controle do monocromador foi feito através da interface **NCL** específica, fabricada pela **ACTON**, com padrão **RS232** e um software apropriado chamado **Spectra Sense**, que é capaz de fazer aquisição da intensidade de luz em função do comprimento de onda ou em função do tempo. Foi necessário ainda estabelecer um tempo de integração (500 ms) onde o equipamento faz uma média das medidas de intensidade de luz resultando num melhor desempenho e eliminando assim quaisquer flutuações e ruídos.

Durante todo o experimento fizemos varreduras de comprimentos de ondas de 150nm até 700nm (i.e., desde o ultravioleta próximo passando por

toda a banda do visível), com passos de 1 (um) nanômetro e tempo de 500 ms (0,5 segundos).

A fonte luminosa utilizada durante o processo experimental consistia de uma lâmpada especial de **Xenônio XBO** de largo espectro, com uma potência de 75 watts, capaz de emitir luz num espectro contínuo com frequências que vão do infravermelho até o ultravioleta.

Para a montagem do experimento, inicialmente dispusemos a lâmpada na janela de entrada do monocromador e em seguida afixamos o porta-amostra a janela de saída do mesmo. Um fotodetector de **Silício Modelo 440** fabricado pela **ACTON** foi fixado na saída do porta-amostra, de forma que a luz proveniente da fonte e posteriormente transmitida pela amostra em estudo, chegasse até ele. A figura 4.2.2 a seguir mostra uma visão lateral do arranjo experimental para as medidas de absorbância.

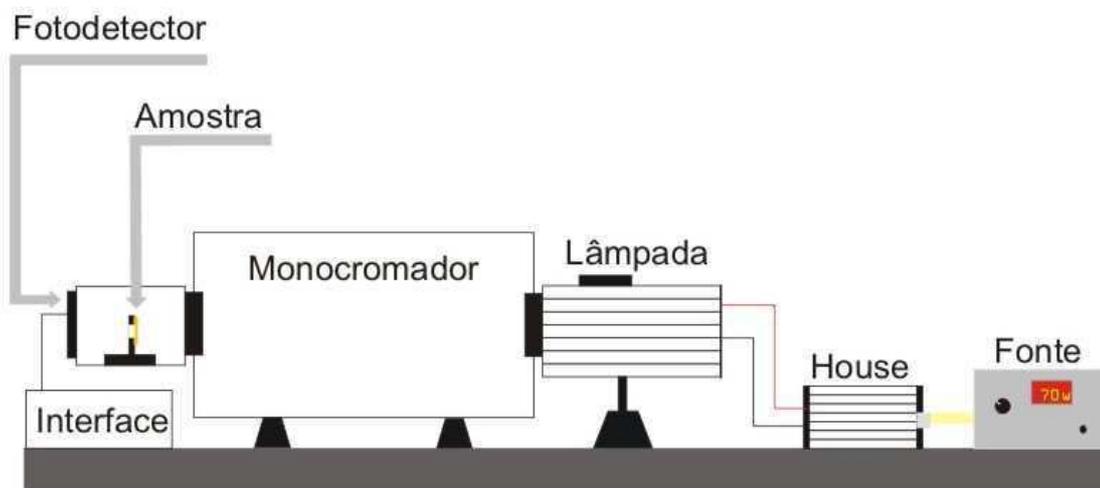


Figura 4.2.2 – Vista Lateral do arranjo experimental da Absorbância

As amostras foram cuidadosamente colocadas, com auxílio de uma pinça, em um suporte dentro do porta-amostra, sendo que toda luz que vinha

do monocromador passava pela amostra antes de chegar no fotodetector. Assim que a amostra era colocada no porta-amostra, esse era cuidadosamente tampado afim de que nenhuma luz externa fosse detectada pelo fotodetector e pudesse alterar o espectro. Na figura 4.2.3 a seguir, temos uma vista superior o arranjo experimental e um esquema de como a medida de absorbância é feita.

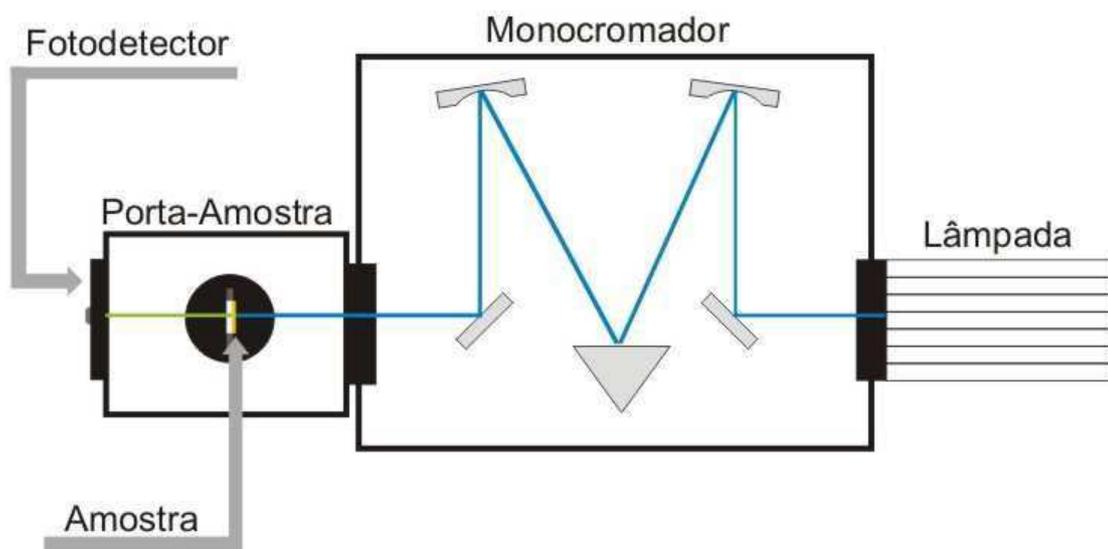


Figura 4.2.3 – Vista superior do arranjo experimental da Absorbância

De posse desse aparato experimental, tiramos o espectro da lâmpada, no sistema sem amostras. Esse procedimento foi feito com objetivo de obter o espectro da lâmpada para ser usado como referência no processo de normalização dos espectros de cada polímero. Em seguida, tomando cuidado para que as condições da experiência praticamente não se alterassem, substituíamos as amostra na ordem crescente das concentrações de óleo de buriti e tirávamos os espectros de absorvância, usando sempre como referência o espectro da lâmpada.

4.3 - Medidas de Fotoluminescência

As medidas de luminescência foram também realizadas no Laboratório de Física de Matérias da Amazônia da Universidade Federal do Pará à temperatura ambiente (aproximadamente 22,5 °C). Os equipamentos utilizados nas medidas de luminescência foram praticamente os mesmos utilizados nas medidas de absorção (Monocromador, Lâmpada de Xenônio, Porta-amostra, Fotodetector).

As mudanças foram feitas na disposição desses equipamentos, que tiveram de ser re-arrumados. As amostras foram cuidadosamente colocadas, com auxílio de uma pinça, elas eram fixadas dentro do porta-amostra e iluminada por apenas um componente da luz com o comprimento de onda específico, para isso foi utilizado nessas medidas um filtro óptico que deixa passar apenas o comprimento de onda $\lambda = 350$ nm, pois para a observação do efeito de fotoluminescência é crucial que a luz incidente sobre a amostra, tenha comprimento de onda dentro da sua banda de absorção.

Como já foi mencionado, nossas amostras foram Modificadas com óleo de buriti e esse óleo tem um grande teor de ácido oléico, por isso usamos esse filtro de $\lambda = 350$ nm porque a banda de absorção do ácido oléico tem seu pico de absorção máximo próximo ao comprimento de onda desse filtro.

O monocromador, no entanto varre todo o espectro de energia inferior a dos fótons incidentes. Neste caso o espectro não precisa ser normalizado, pois o fotodetector registra todo o espectro de emissão da amostra em estudo. A figura 4.2.4 a seguir mostra uma visão lateral do arranjo experimental para as medidas de luminescência.

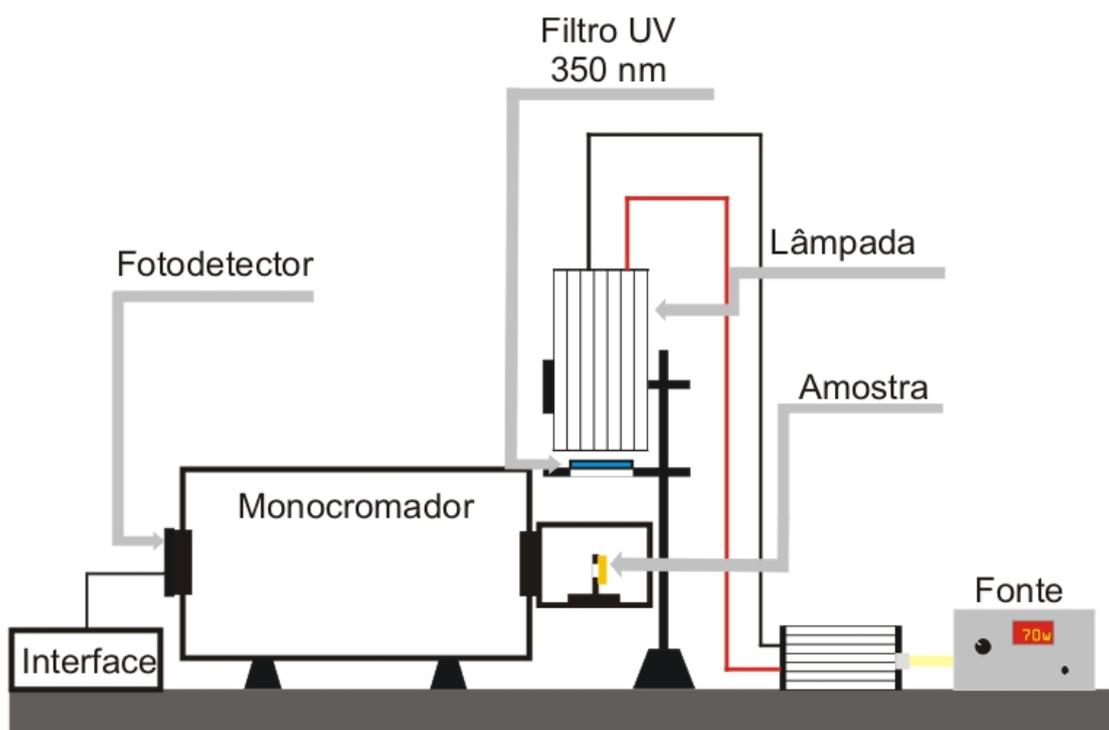


Figura 4.3.1 – Vista Lateral do arranjo experimental da Luminescência

Assim que a amostra era colocada no porta-amostra, esse era cuidadosamente tampado com um papel de alumínio deixando-se passar apenas a luz proveniente da fonte, afim de que nenhuma luz externa fosse detectada pelo fotodetector e pudesse alterar o espectro.

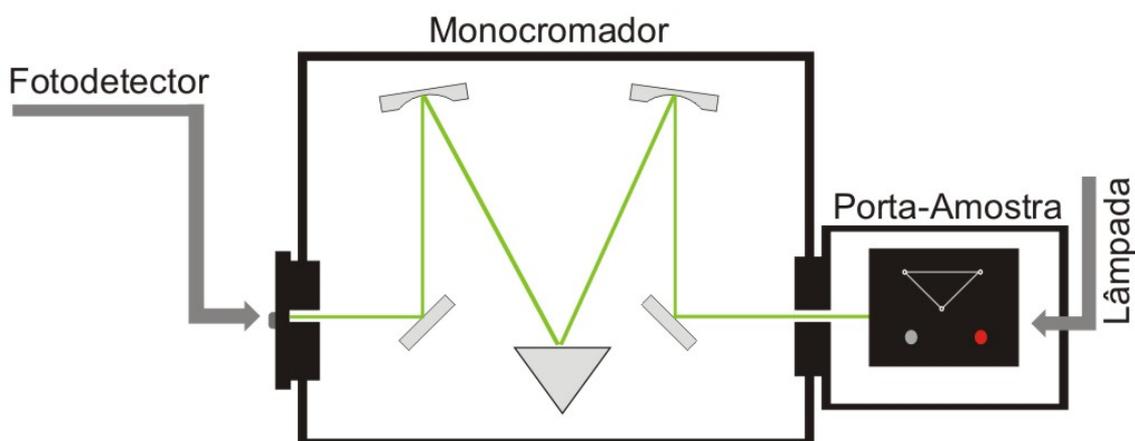


Figura 4.3.2 – Vista Superior do arranjo experimental da Luminescência

Detalhes de dentro do porta-amostra podem ser vistos numa visão superior na figura 4.3.3, observe que apenas radiação proveniente do filtro UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$) chega até a amostra, assim garantindo que apenas radiação com comprimento de onda dentro da sua banda de absorção chegue na amostra.

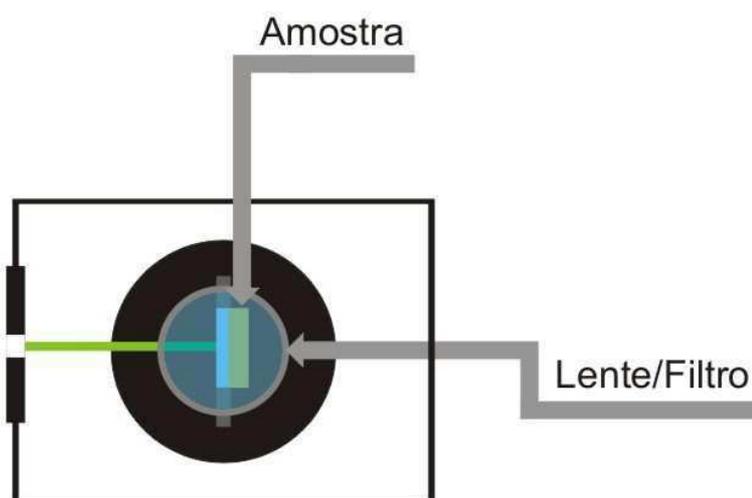


Figura 4.3.3 – Vista Superior de dentro do porta amostra na medida de Luminescência

4.4 - Medidas de Constante Dielétrica (CD)

As medidas de Constante Dielétricas (**CD**) foram feitas no laboratório de Física de Matérias da Amazônia da Universidade Federal do Pará a uma temperatura ambiente de aproximadamente $24 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas foram feitas da seguinte forma:

Primeiramente cortava-se a amostra numa forma retangular de maneira que fosse possível medir sua área, a fim de calcular posteriormente as constantes dielétricas. Depois de medirmos a dimensão, o próximo passo foi transformar as amostras em pequenos capacitores planos de placas paralelas, para isso usamos uma tinta condutora prata, pintando os dois lados planos da

amostra, criando assim, dois eletrodos em torno de um dielétrico que no nosso caso é o material a ser analisado, no caso **PMAM + OB**. Ao metalizarmos a amostra, foram “soldados”, usando a própria tinta prata como solda, dois fios condutores esmaltados bem finos, sendo que as duas pontas dos fios foram lixadas a fim de tirar o esmalte para fazer contato, tanto com os eletrodos como no equipamento.

Para fazer a aquisição dos dados da capacitância, ligamos nosso capacitor em uma ponte de capacitância da **RCL Meter, Modelo PM6304** da **FLUKE**, onde o ajustamos para medir a capacitância e impedância a uma frequência de 10 KHz.

Para fazermos medidas da capacitância variando a temperatura, usamos um Elemento Peltier, que é um conversor eletro-térmico e ao ser submetido a uma diferença de potencial, pode aumentar ou diminuir a temperatura do meio onde ele estiver dependendo da polaridade do campo aplicado. O campo era aplicado a partir de uma fonte **POWER SUPPLY EMG 18137** que pode variar tanto a voltagem quanto a corrente, fazendo com que possa ser regulada a quantidade de corrente cedida para o Elemento Peltier. Um suporte de alumínio foi colocado sobre do Elemento Peltier servindo assim com porta-amostra.

A amostra foi fixada sobre o suporte e revestida de pasta térmica a fim de termos uma proteção contra a umidade que possivelmente seria formada ao seu redor, quando sofresse uma variação de temperatura, além de dar um melhor contato térmico entre ela e o suporte, fazendo com que a temperatura do Elemento Peltier fosse aproximadamente a temperatura da amostra. Esse suporte possui um pequeno furo por onde colocamos um Termopar a fim de saber qual a temperatura, tanto do Peltier/suporte quanto da amostra.

Variamos a temperatura 5°C a 40°C, isso era feito da seguinte forma: para as temperaturas acima da ambiente ($T > 22,5^{\circ}\text{C}$), aumentávamos 0.2A de corrente na Fonte e isso nos gerava um aumento de temperatura de aproximadamente 1°C, a cada variação de grau na temperatura, esperava-se 15 minutos para que o conjunto Amostra + Suporte + Elemento Peltier estivessem termalizados, ou seja, na mesma temperatura, depois disso eram medido e anotado o valor da capacitância na ponte. Ao chegarmos a 40°C fazia-se o inverso baixava-se 0.2A, esperando os 15 minutos, até chegarmos novamente a temperatura ambiente. Ao chegarmos a temperatura ambiente, invertíamos os pólos do campo fazendo com que o Elemento Peltier passasse a diminuir a temperatura, da mesma forma, aumentávamos a corrente em 0.2A e agora ao invés da temperatura aumenta, ela diminuía. Fizemos isso até chegarmos a 5°C, sempre esperando os 15 minutos para que o sistema estivesse termalizado.

A figura a seguir, mostra um esquema de como foi configurado nosso experimento para as medidas.

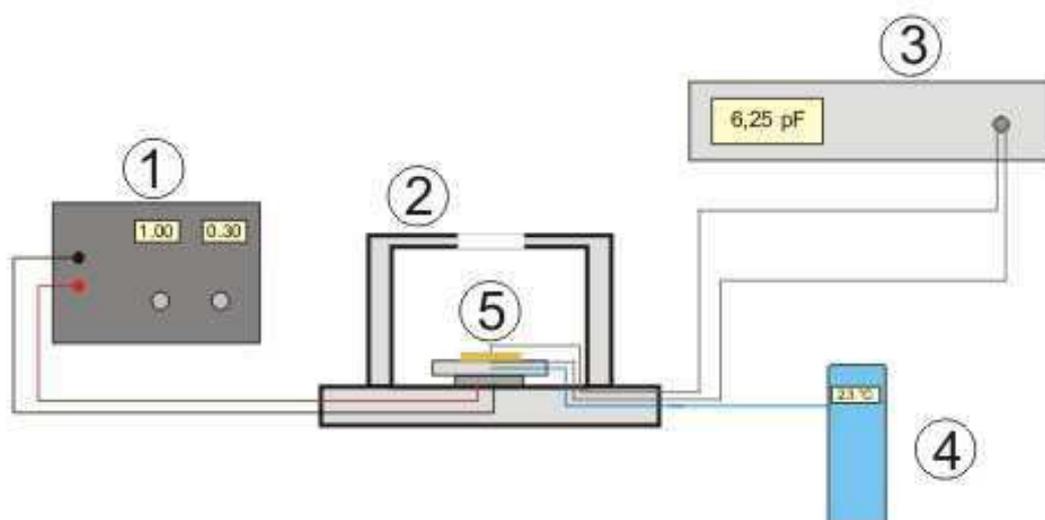


Figura 4.4.1 – Disposição dos Equipamentos para medição da Capacitância, onde: 1) Fonte, 2) Câmara onde era colocada a amostra, 3) Ponte de capacitância da **RCL Meter**, 4) Termômetro, 5) Amostra + Suporte + Elemento Peltier.

Fizemos uma medida para o **PMAM** puro elevando a temperatura até 60°C, essa medida foi feita da mesma forma das outras, a única diferença era que elevamos a temperatura até 60°C e fomos baixando até chegar aos 30°C.

4.5 - Medidas de Difusividade Térmica (DT)

As medidas de Difusividade Térmica (**DT**) foram feitas no laboratório de Física de Matérias da Amazônia da Universidade Federal do Pará a uma temperatura ambiente de aproximadamente 24 °C. As medidas foram feitas da seguinte forma:

Usamos a técnica Fotopiroelétrica uma técnica bastante conhecida para medidas da DT. A técnica consiste em um detector piroelétrico em contato íntimo com amostra. A amostra é responsável pela geração e propagação do calor devido a absorção de luz que no nosso caso é um Laser de Estado Sólido com $\lambda = 532$ nm e potência de 180 mW. Nossas amostras foram moldadas numa forma circular de aproximadamente 0,3 cm e sobre elas foram fixados, usando como fixador pasta térmica, um papel alumínio bem fino com uma das faces pintadas de preto, isso foi feito para que toda luz fosse absorvida pelo papel e transferida em forma de energia térmica para a amostra. A amostra era colocada dentro de uma câmara fechada, que chamamos de **CÂMARA FOTOPIROELÉTRICA (PPE)**, mostrada na figura 4.5.1.

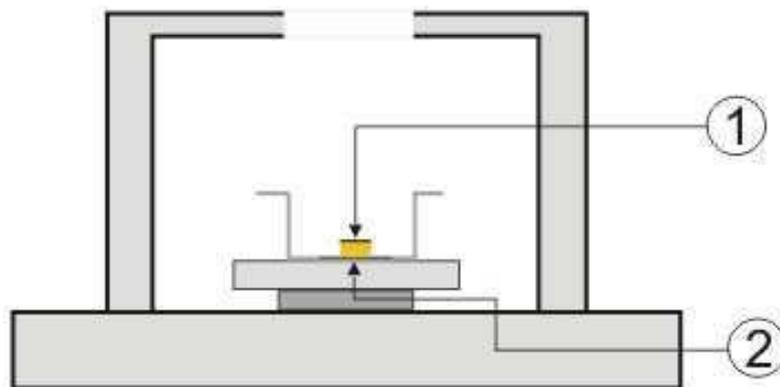


Figura 4.5.1 – Câmara PPE onde, 1) Amostra+Papel Preto, 2) Sensor Piroelétrico.

Como mostra a figura, a amostra está em contato íntimo com o sensor piroelétrico, esse contato foi feito usando pasta térmica, para que o calor propagado pela amostra chegasse no sensor. Para a detecção do sinal, usamos um **LOCK-IN** modelo **5501** fabricado pela **EG&G INSTRUMENTS** que foi controlado por um software rodado no **MS-DOS**. Esse equipamento também foi usado para a modulação do laser, usando o oscilador externo do LOCK-IN. Assim como nas medidas de capacitância, usamos um Elemento Peltier para controlar a temperatura da amostra, este ficava também em contato íntimo com o sensor e a amostra. A figura 4.5.2 mostra um esquema de como ficava a configuração dos equipamentos.

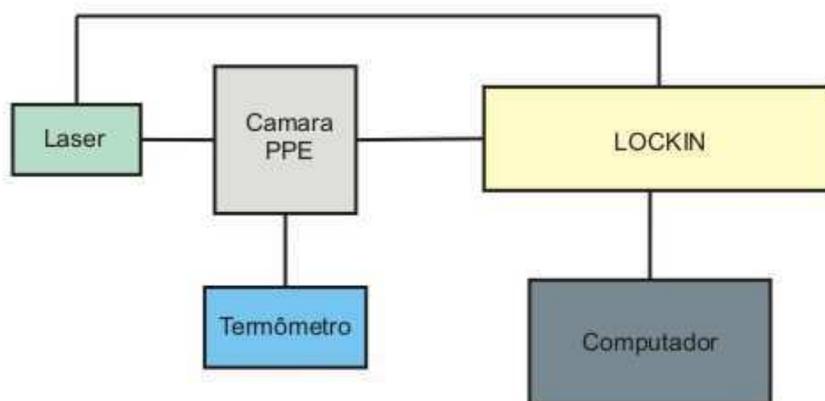


Figura 4.5.2 – Configuração dos Equipamentos de medidas da DT

As medidas foram feitas de duas formas: primeiramente, fixávamos a temperatura em 22,5 °C (ambiente), fazíamos a frequência de modulação do laser variar de 1 a 12 Hz e medíamos o sinal fotopiroelétrico gerado em função da frequência, esse sinal era medido com um integração de 5 segundo e em 60 pontos. A outra forma, era feita com uma frequência de modulação fixada em 1 Hz e variávamos a temperatura, de 31°C a 10°C. Essa variação era feita a partir do Elemento Peltier da mesma forma que era feito nas medidas da capacitância, elevamos a temperatura até 31°C e íamos baixando a corrente 0,2 A, que fazia com que o Elemento Peltier baixasse a temperatura em aproximadamente 1°C. Fizemos isso até chegarmos a temperatura de 10°C. A figura 4.5.3, mostra um esquema de como eram feitas as medidas.

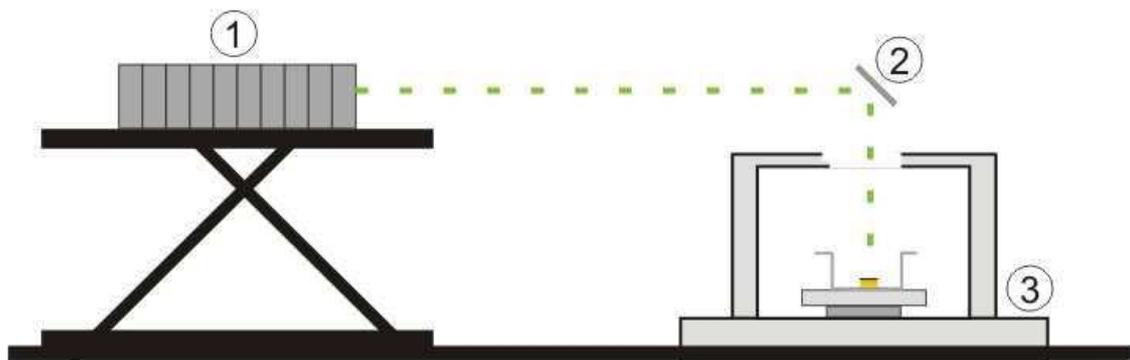


Figura 4.5.3 – Figura ilustrando as medidas de difusividade térmica onde 1) Laser, 2) Espelho Plano, 3) Câmara PPE.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E ANALISES

Apresentaremos neste capítulo todos os resultados que foram obtidos neste trabalho de pesquisa. Inicialmente apresentaremos as medidas de absorção, em seguida os resultados de emissão, constante dielétrica e finalmente a difusividade térmica.

5.1 - Resultados de Absorção

Inicialmente fizemos os espectros tanto do **OB** como dos polímeros **PS** e **PMAM**, para conhecermos as características ópticas, de forma independente, de cada um dos componentes das nossas amostras. É o que está representado na figura 5.1.1 para a região UV e 5.1.2 para o visível.

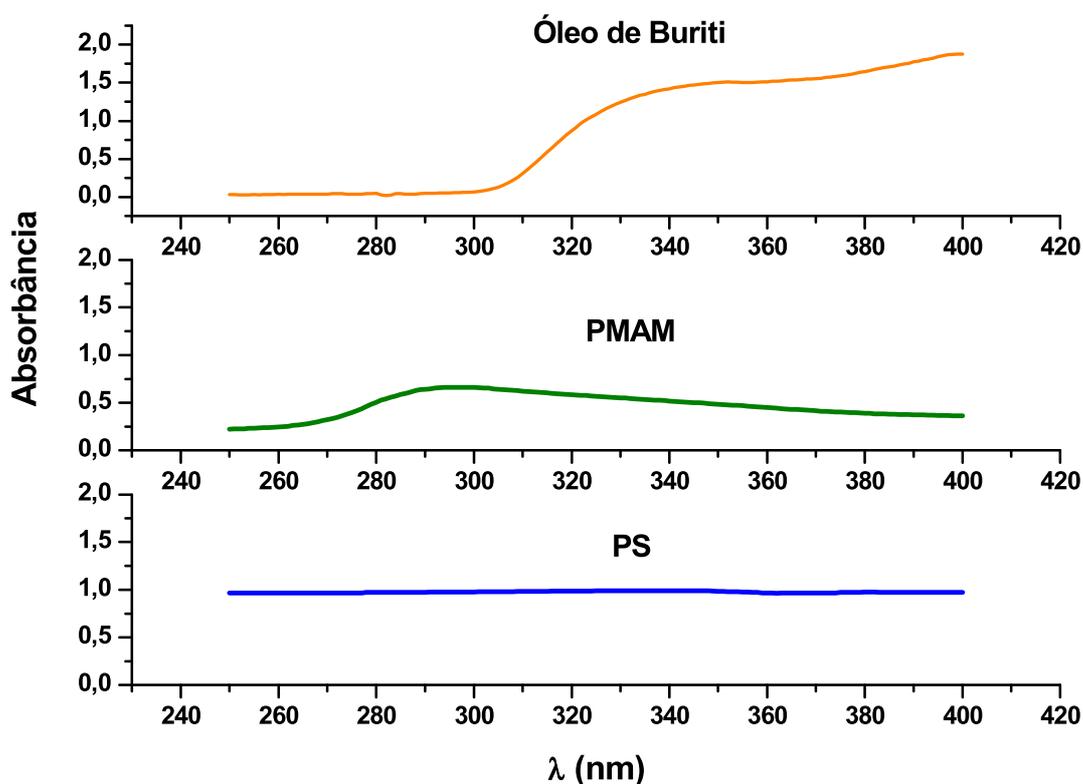


Figura 5.1.1 - Espectro da Absorbância no UV, comparando o **OB** com o **PS** e **PMAM**.

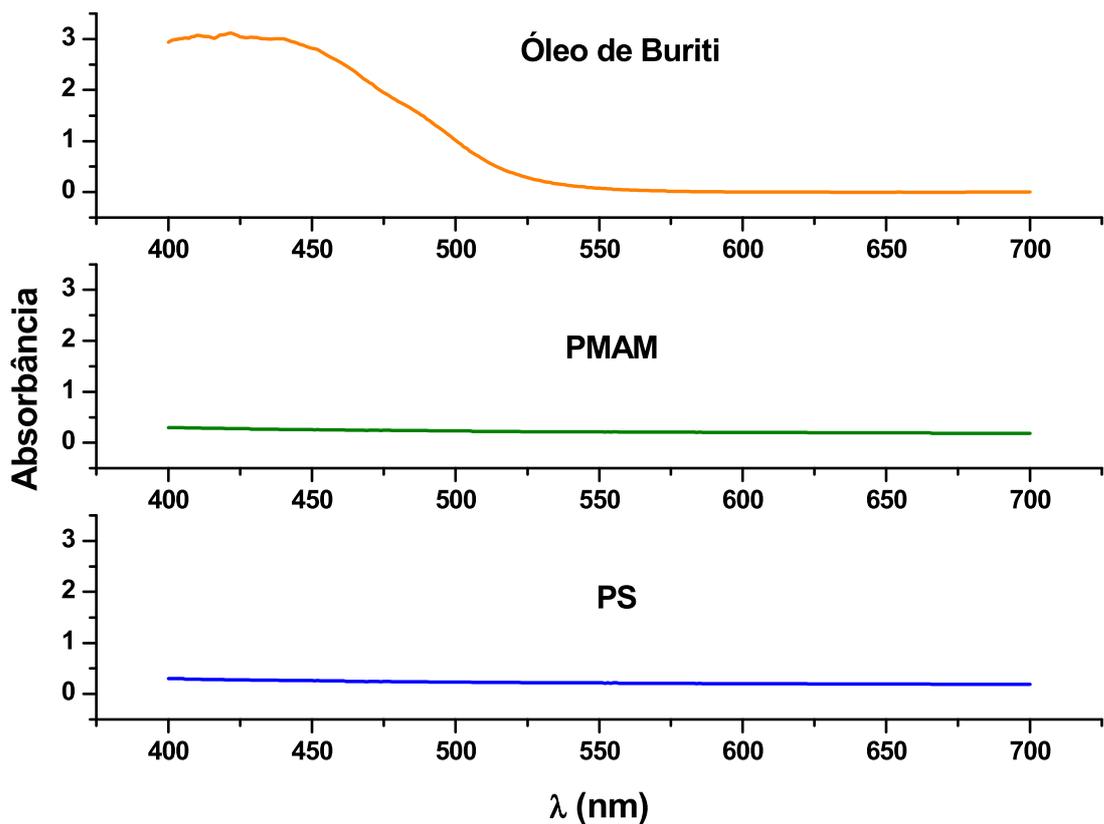


Figura 5.1.2 – Espectro da Absorbância no VIS, comparando o OB com o PS e PMAM.

No espectro de absorvância do **OB** (fig. 5.1.1), percebemos as bandas características do **ácido oléico** (centrada em torno de 350 nm) seu ácido graxo majoritário, do **ácido palmítico** (centrada em torno de 375 nm) e do **β-caroteno** (entre 400 nm e 540 nm fig. 5.1.2) que estão presentes de uma forma expressiva no **OB**, isso foi reportado por MOREIRA *et al* ^[54]. Com relação ao **PS** e ao **PMAM** puros, como eles são praticamente transparentes na região do visível, os espectros confirmam essa transparência porque não apresentam bandas de absorção nesta região. A observância desses espectros de forma isolada é muito importante para podermos comparar, analisar e entender

melhor os espectros do sistema composto pelos polímeros modificados com o **OB** que serão apresentados a seguir.

Para uma maior simplicidade apresentaremos os resultados e análise de absorvância nas regiões ultravioleta e visível em separado. Isso porque os dados foram obtidos em separados e embora possam ser reunidos numa única figura é mais simples analisá-los em separado. A figura 5.1.3 mostra a absorvância na região UV para o **PS** puro e nas diferentes concentrações de **OB**, a saber, 8.04%, 14.96%, 34.55%, 46.81%. A linha preta representa o **PS** puro e as curvas coloridas são relativas ao **PS** dopado. Notamos que na região entre 280 e 300 nm o **PS** já apresenta uma pequena banda absorção. Essa banda já é bastante conhecida na literatura e foi observada pela primeira vez por LOUX *et al* [38].

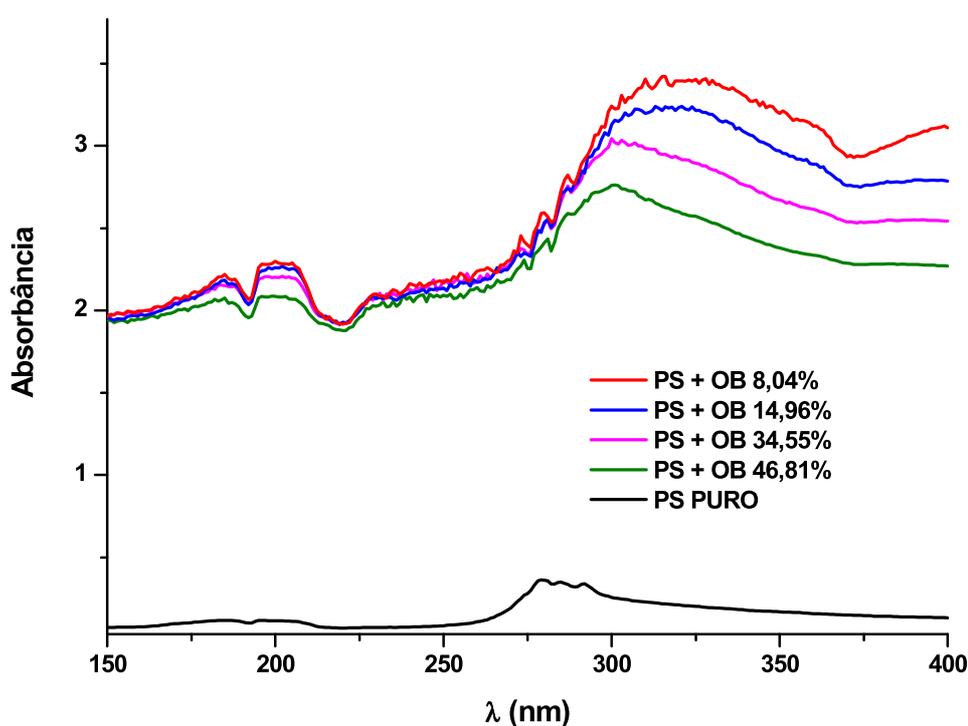


Figura 5.1.3 – Espectro de absorvância (UV- 150nm a 400nm) das amostras de **PS** Puro e **PS + OB** em variadas concentrações, a saber, (8.04%, 14.96%, 34.55%, 46.81%).

Na figura 5.1.4 temos as curvas de absorvância do **PS + OB** para as diferentes concentrações na região visível. Percebemos claramente que a absorvância do sistema aumenta em função da concentração de óleo, porém esse aumento depende também do comprimento de onda. Por exemplo, acima de 550 nm a absorvância não mais depende da concentração. Isso ocorre porque nem o polímero nem o óleo absorvem nesta região. Isso faz com o aumento da concentração de óleo não mude a absorvância do sistema (compósito).

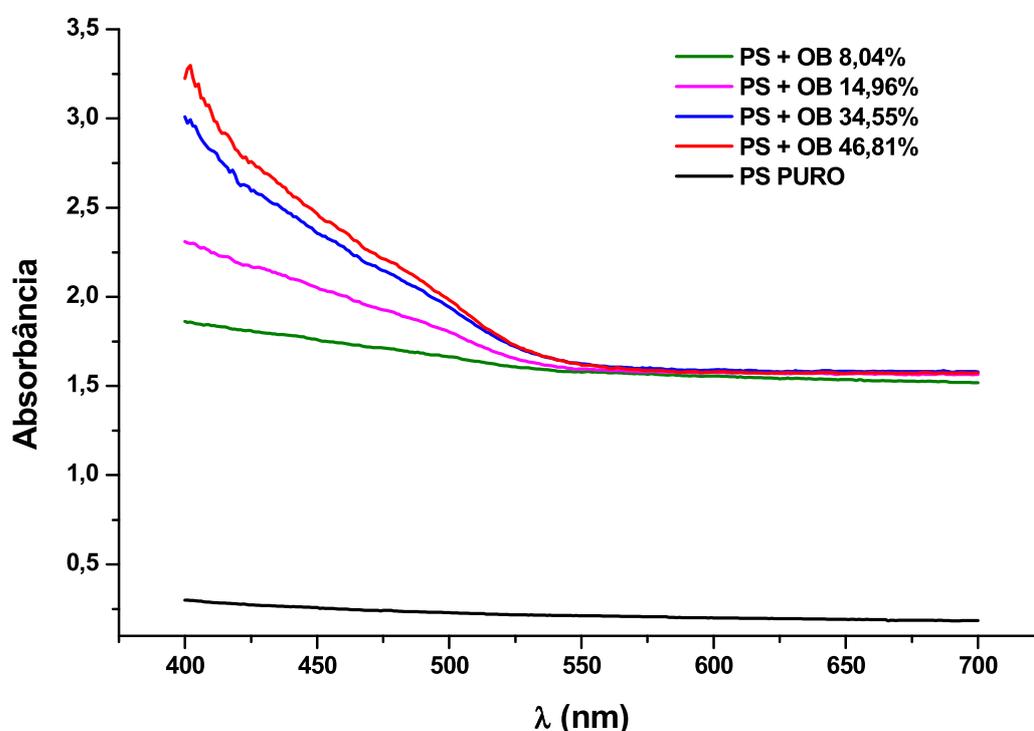


Figura 5.1.4 – Espectro de absorvância (VIS - 400nm a 700nm) das amostras de **PS + OB** em variadas concentrações, a saber, (8.04%, 14.96%, 34.55%, 46.81%).

Para termos uma idéia melhor, fizemos o gráfico da absorvância, mantendo-se o comprimento de onda (λ) constante, em função da concentração para diferentes λ (400, 430, 550 e 570 nm), figura 5.1.5. De uma

forma geral, a absorvância aumenta com a concentração, indo para uma saturação, ou seja, há um limite onde o óleo não consegue mais ser incorporado pela matriz polimérica. De fato, experimentalmente não foi possível produzir amostras com teor de óleo superior a 46.81%, pois a partir desta concentração o óleo fica espontaneamente saindo do plástico [36].

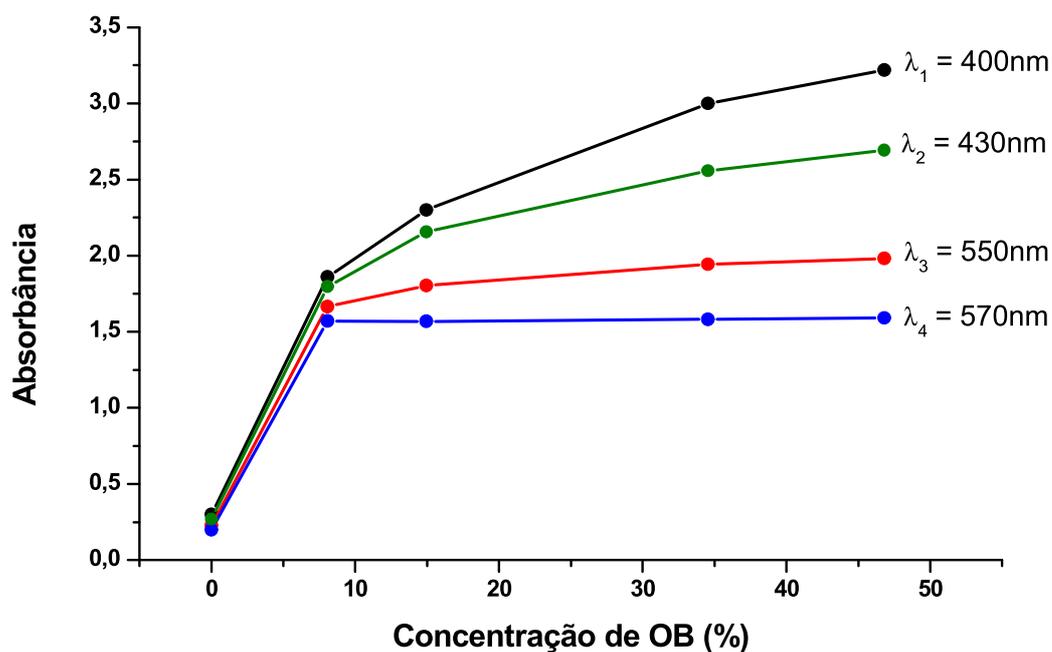


Figura 5.1.5 – Variação da absorvância com concentração de OB na matriz de PS em λ diferentes.

A figura 5.1.6 mostra curvas de absorvância do **PMAM**, na região UV, em função da concentração de óleo. Semelhantemente ao **PS** a absorvância do **PMAM**, mostra que as bandas características do óleo são introduzidas no espectro a medida que aumentamos a concentração do mesmo.

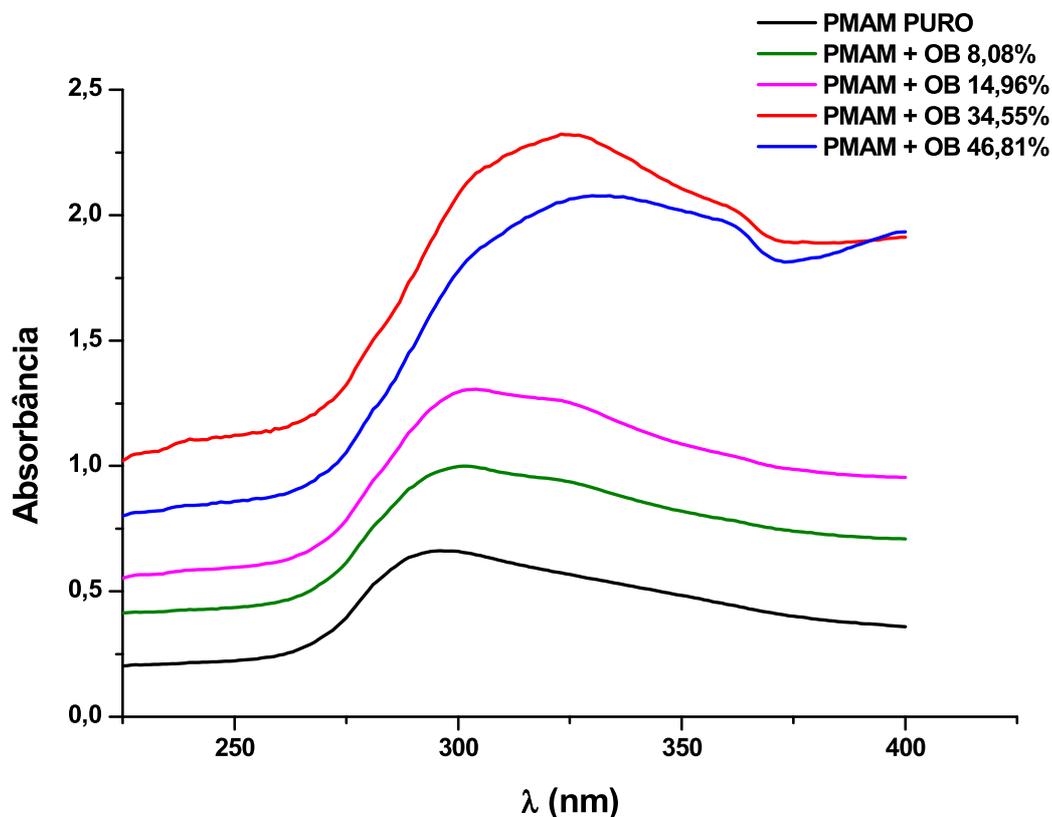


Figura 5.1.6 – Espectro de absorvância (UV - 300nm a 400nm) das amostras de **PMAM + OB** em variadas concentrações, a saber, (8.04%, 14.96%, 34.55%, 46.81%).

A figura 5.1.7 mostra curvas de absorvância para o **PMAM** na região do visível. Como podemos ver à medida que aumentamos a concentração de óleo, suas bandas características de absorção, aparecem cada vez com maior intensidade. Isso indica que realmente o óleo está presente na matriz polimérica com a mesma característica óptica, pois suas bandas estão presentes no compósito com a mesma característica qualitativa.

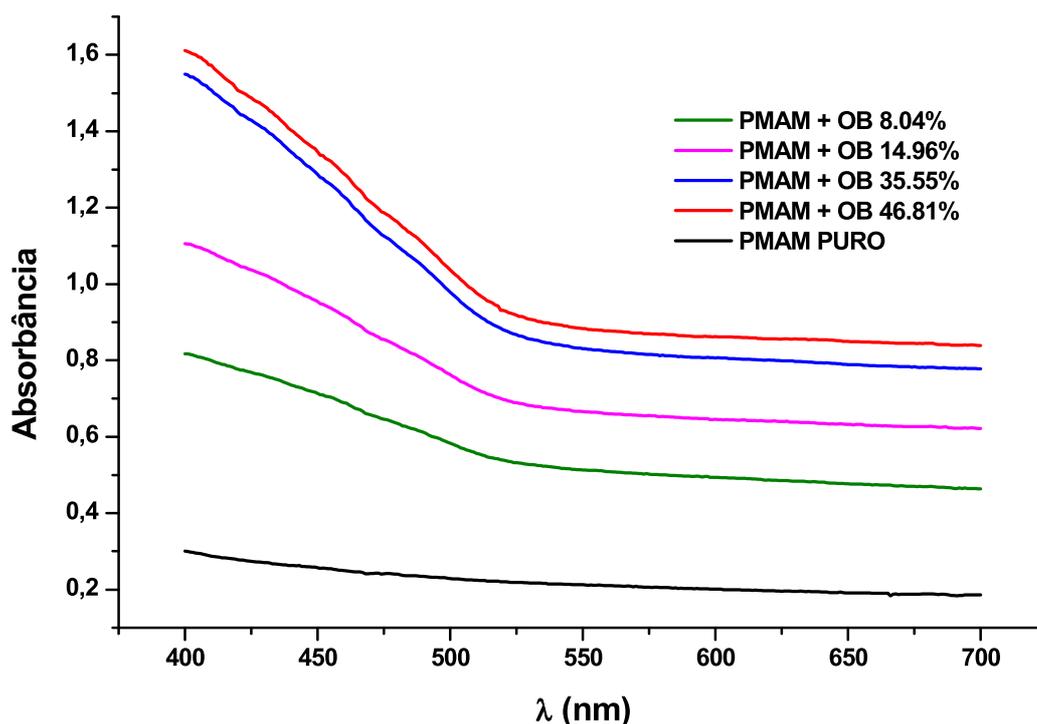


Figura 5.1.7 – Espectro de absorvância (VIS - 400nm a 700nm) das amostras de **PMAM + OB** em variadas concentrações, a saber, (8.04%, 14.96%, 34.55%, 46.81%).

A absorvância confirma a presença do **OB** no interior do polímero, mas não nos dá informação sobre a forma como o óleo está no mesmo. Mais adiante mostraremos imagens feitas por **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)** e por **Microscopia Óptica** que mostrarão e definirão nitidamente essa forma. Como não há distorções qualitativas perceptíveis na amostra comparada com o óleo puro, isso indica que as interações existentes entre as micro gotículas do óleo e o meio polimérico que o cerca, são muito fracas. Entendemos por fracas, aqui, as interações que não são capazes de alterar qualitativamente o espectro.

5.2 - Resultados de Fotoluminescência

Os resultados que apresentaremos aqui foram obtidos irradiando-se, com luz ultravioleta ($\lambda = 350$ nm), as amostras de **PS** e **PMAM** modificados com **OB** como já foi descrito no capítulo anterior. No entanto mostraremos inicialmente que o óleo de buriti já apresenta fotoluminescência quando sujeito às mesmas condições, veja na figura 5.2.1.

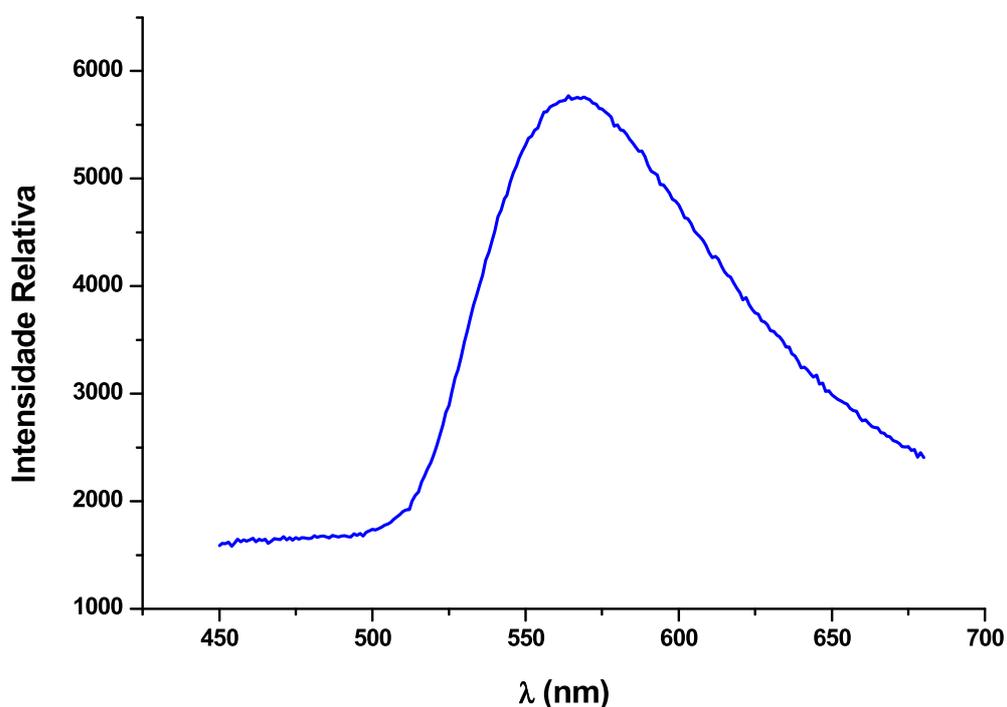


Figura 5.2.1 - Espectro de fotoluminescência do **OB** quando irradiado com luz de $\lambda = 350$ nm.

A figura 5.2.2 mostra o espectro de fotoluminescência do **PS** dopado com **OB** para as diferentes concentrações estudadas.

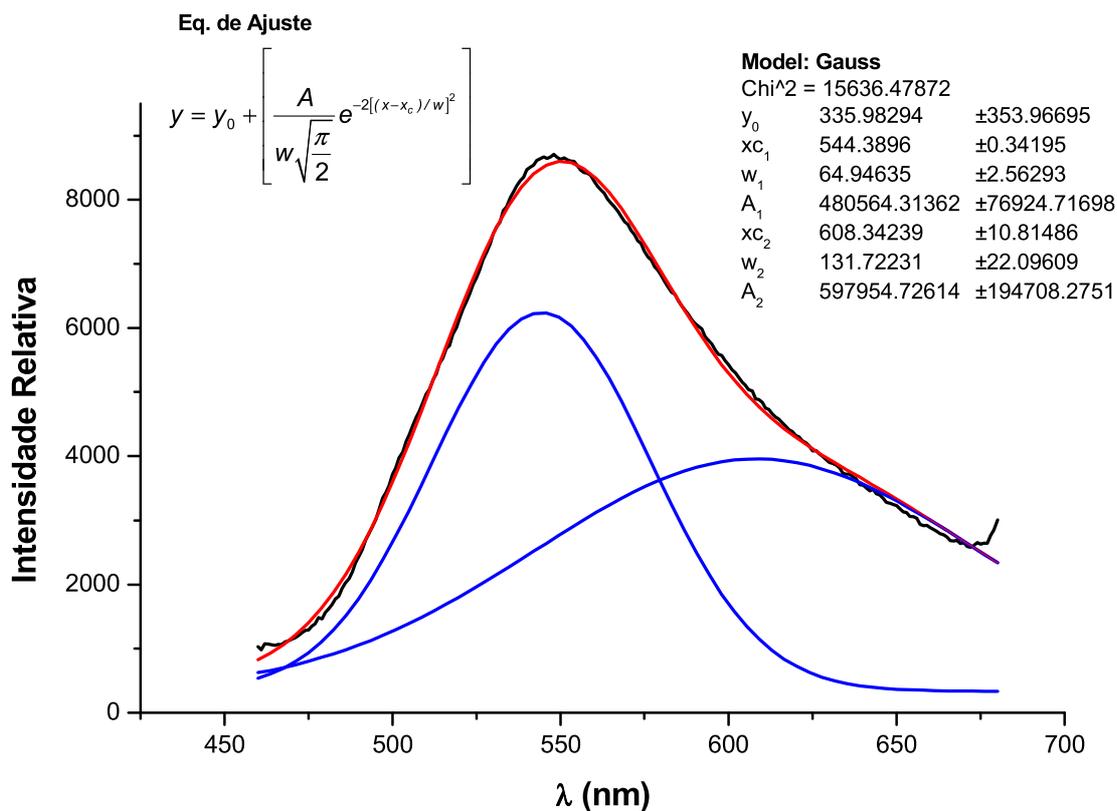


Figura 5.2.2 – Ajuste das Gaussianas para o espectro de Fotoluminescência do **PS** dopado com 14,96% de **OB**

Analisando-se a figura 5.2.2 vemos que o plástico puro não apresenta o efeito de luminescência (*linha preta*) enquanto que para as diferentes concentrações o efeito aparece e a posição da banda muda de lugar com um leve deslocamento para o vermelho (*maiores comprimentos de onda*) em função da quantidade de óleo presente no plástico. Embora a intensidade da luminescência dependa da concentração do óleo no plástico, nossas medidas não revelam esse comportamento porque a intensidade é relativa, ou seja, não é possível comparar a quantidade de luz emitida pela fotoluminescência, pois as amostras são diferentes no seu tamanho e não é possível colocá-las exatamente na mesma posição já a superfície de cada uma é microscopicamente diferente.

Fizemos um ajuste, de duas gaussianas, para localizar a posição do máximo da banda, figura 5.2.3.

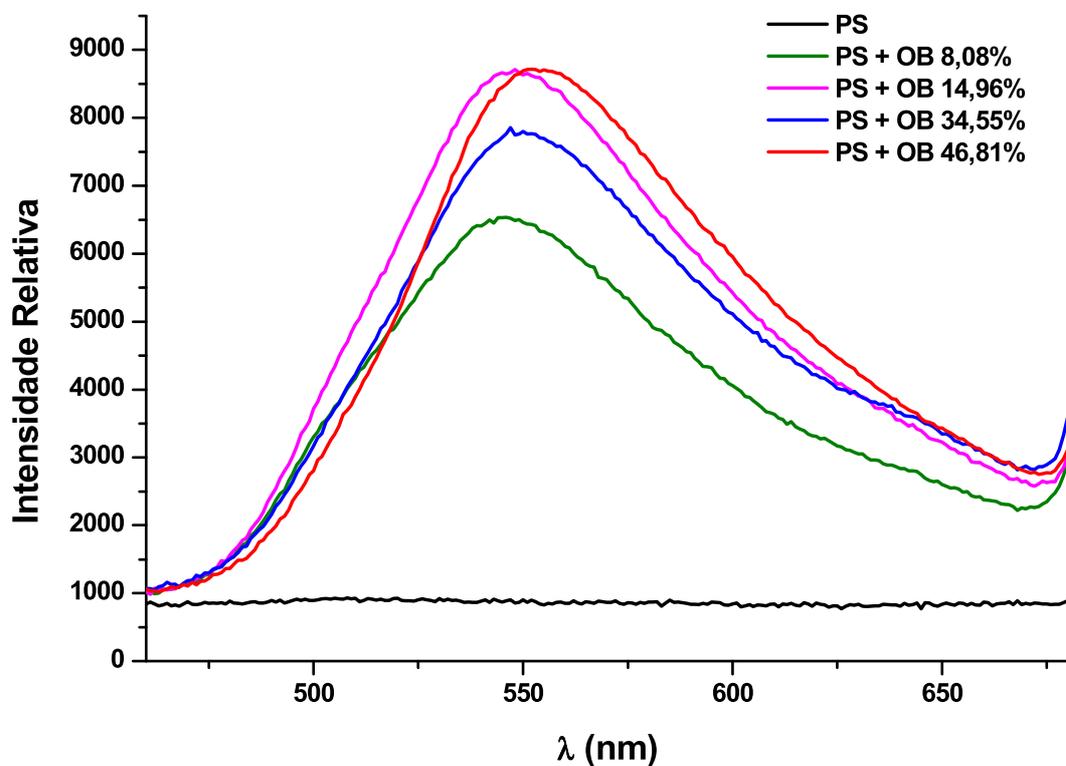


Figura 5.2.3 – Espectro de Fotoluminescência (VIS - 400nm a 700nm) das amostras de **PS + OB** em variadas concentrações, a saber, (8.04%, 14.96%, 34.55%, 46.81%).

Escolhemos duas gaussianas apenas para tentar criar um método matemático simples para a localização da posição da banda. Na realidade a função que descreve como a intensidade da luminescência varia com o comprimento de onda, pode ser obtida por um cálculo *pesado* de mecânica quântica que não será apresentado com detalhes aqui porque foge do objetivo deste trabalho, mas podemos dizer ainda que esses cálculos envolvem as funções dos orbitais da transição e a probabilidade dela acontecer P_{21} . Esta

probabilidade por unidade de tempo da emissão de um fóton com energia $E = h\nu = hc/\lambda$, é dada por ^[47]:

$$\frac{dP_{21}}{dt} = B_{21}\rho(\nu) \quad \text{Eq. 5.2.1}$$

Onde, os índices **2** e **1**, correspondem aos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, B_{21} ($J^{-1}.m^3.s^{-2}$) é o coeficiente de Einstein e $\rho(\nu)$ é numero de fótons por unidade de energia $h\nu$.

O procedimento descrito para encontrar a posição de cada banda foi feito para todas as concentrações e a partir destes dados levantamos a curva de como a banda de luminescência se desloca em função da concentração, figura 5.2.4.

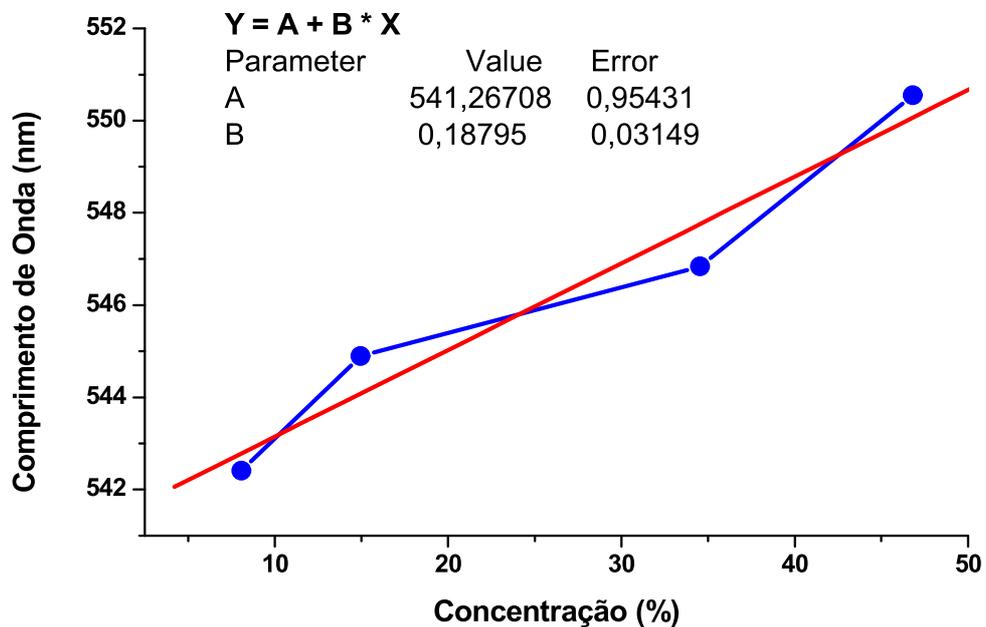


Figura 5.2.4 – Deslocamento da banda em função da concentração de **OB** nas amostras de **PS**.

O deslocamento da banda de fotoluminescência em função da concentração, observado neste trabalho, é um fato extremamente importante porque podemos controlar a energia dos fótons emitidos, através da quantidade de óleo no polímero. Considerando-se ainda que o deslocamento da banda é aproximadamente linear até a faixa estudada, ajustamos uma reta (*linha vermelha*) conforme mostra a figura 5.2.4. e obtivemos a equação:

$$\lambda = 541.25 + 0.187C \quad \text{Eq. 5.2.2}$$

Essa equação nos permite calcular o valor do comprimento de onda emitido λ para uma dada concentração C , mas ela não vale quando $C = 0$ porque neste caso, não existe fotoluminescência.

Os resultados de fotoluminescência para o **PMAM** puro e dopado com **OB** estão na figura 5.2.5.

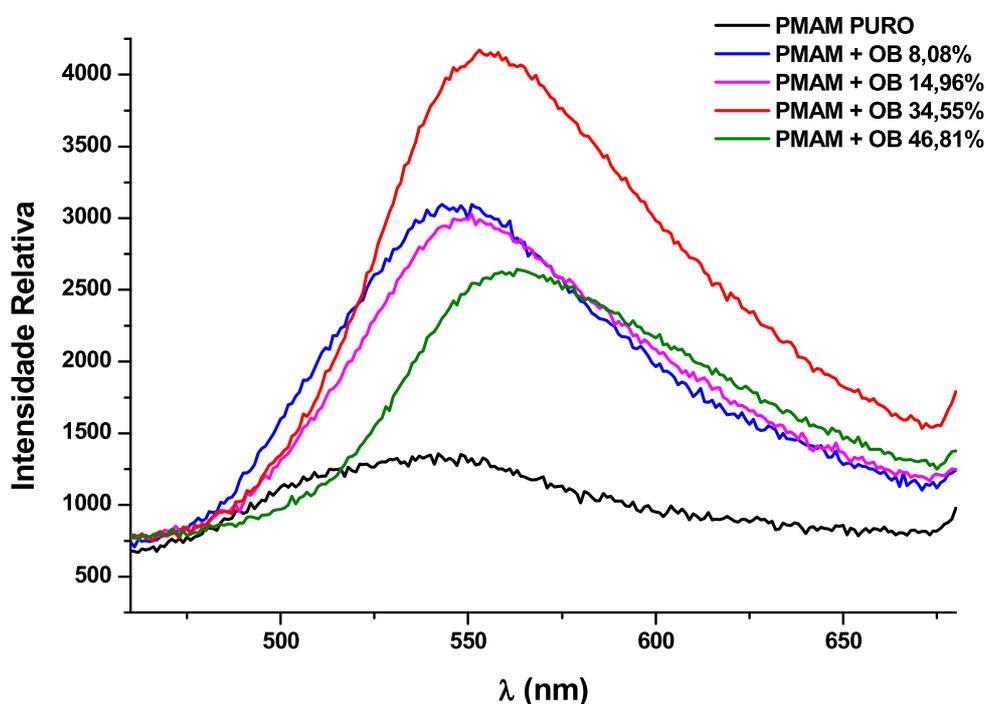


Figura 5.2.5 - Espectro de Fotoluminescência (VIS - 400nm a 700nm) das amostras de **PMAM + OB** em variadas concentrações, a saber, (8.04%, 14.96%, 34.55%, 46.81%).

Para o **PMAM** os resultados são semelhantes aos apresentados pelo **PS**, ou seja, o efeito de fotoluminescência é introduzido nas amostras de forma proporcional a concentração de óleo e também há um deslocamento da banda de emissão para comprimentos de onda maiores em função da concentração.

Já que os dois polímeros o **PS** e o **PMAM**, modificados com **OB**, exibem o efeito de fotoluminescência podemos fazer uma pergunta. Quais as vantagens em se produzir um ou o outro? Antes de responder essa pergunta que nos obriga a comparar os dois materiais, devemos dizer que os dois podem ser usados como sensores de radiação UV já que ambos transformam a radiação UV em visível e esta por si só é uma grande propriedade do sistema polímero + óleo. Esta propriedade não é do plástico, mas sim do óleo que está incorporado ao mesmo. Sistemas com essa propriedade têm várias aplicações, dentre elas podemos destacar o uso em detectores de radiação ultravioleta. Esse tipo de detector não é fabricado no Brasil e por isso tem um custo relativamente alto, portanto mostramos com esse trabalho a real possibilidade do uso desses plásticos para tais aplicações. Com essa descoberta, da fotoluminescência dos plásticos modificados, fizemos uma patente. A patente foi registrada no **INPI** em Brasília e têm o seu texto reproduzido na íntegra no apêndice 1 desta dissertação. Consideramos que a grande novidade, deste trabalho, foi produzir plásticos modificados com um simples óleo, existente na própria natureza que apresenta a capacidade de gerar uma fotoluminescência que tem múltiplas aplicações (detector de radiação UV, indústria de **LEDs** orgânicos, etc) e mais, o sistema pode ser produzido com um baixíssimo custo quando comparado a sistemas equivalentes aos feitos com material semicondutor.

Com relação a qual deles é o melhor, podemos dizer o seguinte: dependendo da aplicação será mais conveniente um do que o outro, por exemplo, como o **PS** é mais flexível, ele poderá ser usado numa superfície curva, se necessário. Já o **PMAM** como é menos flexível e mais resistente aos efeitos de temperatura do que o **PS** ele está mais indicado em sistemas que precisem suportar temperaturas mais altas.

De uma forma geral, há uma grande vantagem no sistema formado pelo **PMAM + OB** em relação ao **PS + OB**, pois o **PMAM** sofre pouca degradação por efeito da radiação ultravioleta, enquanto que o **PS** degrada razoavelmente^[36]. Esse é um fato da maior importância já que estamos falando de excitar o plástico com essa radiação para produzir a fotoluminescência. Além disso, o **OB** degrada mais rapidamente sujeito a radiação UV quando está na sua forma livre do que aprisionado em micro-gotículas no interior do polímero que é o caso das nossas amostras. Estão em andamento, estudos mais detalhados que permitirão a quantificação desse tempo de degradação.

Outra aplicação importante para os compósitos estudados nesse trabalho que é uma consequência direta da descoberta da sua fotoluminescência é a possível aplicação destes sistemas para a construção de **LEDs** orgânicos (os chamados **OLEDs**). Esses estudos também estão em andamento na **UnB** e na **UFPA**.

5.2.1 - Propriedades ópticas do ácido oléico

No óleo de buriti o componente majoritário em ácidos graxos é o ácido oléico (AO) (algo em torno de 86 %). Então, somos induzidos a considerar que uma grande parte das propriedades físicas apresentadas pelo óleo de buriti é

devido a essa grande presença do ácido oleico. Por isso fizemos um estudo particular das propriedades ópticas do AO. A figura 5.2.2, mostra os espectros de absorbância e fotoluminescência do AO na região entre 221 e 700 nm.

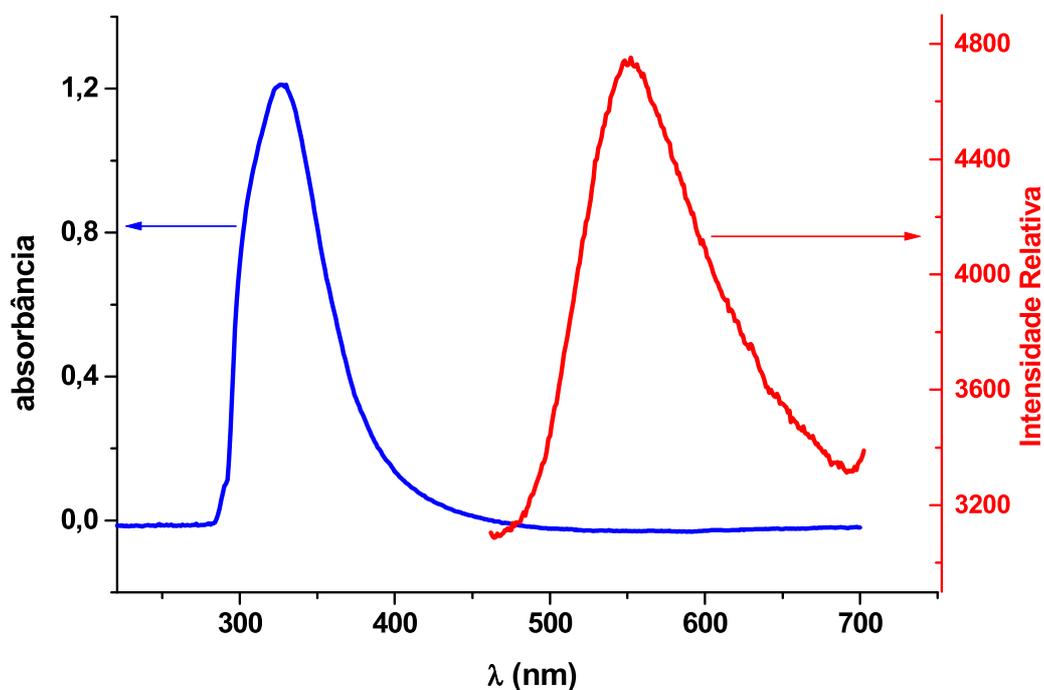


Figura 5.2.1.1 – Absorbância (em azul) e luminescência (em vermelho) do ácido oleico na região UV – Vis entre 221 e 700 nm.

A figura 5.2.1.1 mostra uma banda de absorção assimétrica em torno de 327 nm na região ultravioleta e a banda de emissão em torno de 549 nm. Essas duas bandas (uma de absorção e outra de emissão) estão presentes em todos os materiais que possuem o ácido oleico. Por isso todos os óleos vegetais que sempre apresentam uma certa quantidade de AO apresentam tanto a absorção no ultravioleta como a emissão no verde quando excitado por radiação UV.

Outro aspecto importante a ser considerado é saber qual é a região do UV que produz fotoluminescência no material PS/Óleo. Para isso fizemos o espectro de excitação, onde fixamos um comprimento de onda para observar (nos seguintes valores: 525, 546, 550 e 575 nm um de cada vez) e variamos o comprimento de onda de excitação para vermos qual a região que produz fotoluminescência e qual o λ que produz o seu maior valor. A figura 5.2.3 mostra os espectros de excitação obtidos para os diferentes comprimentos de onda usados.

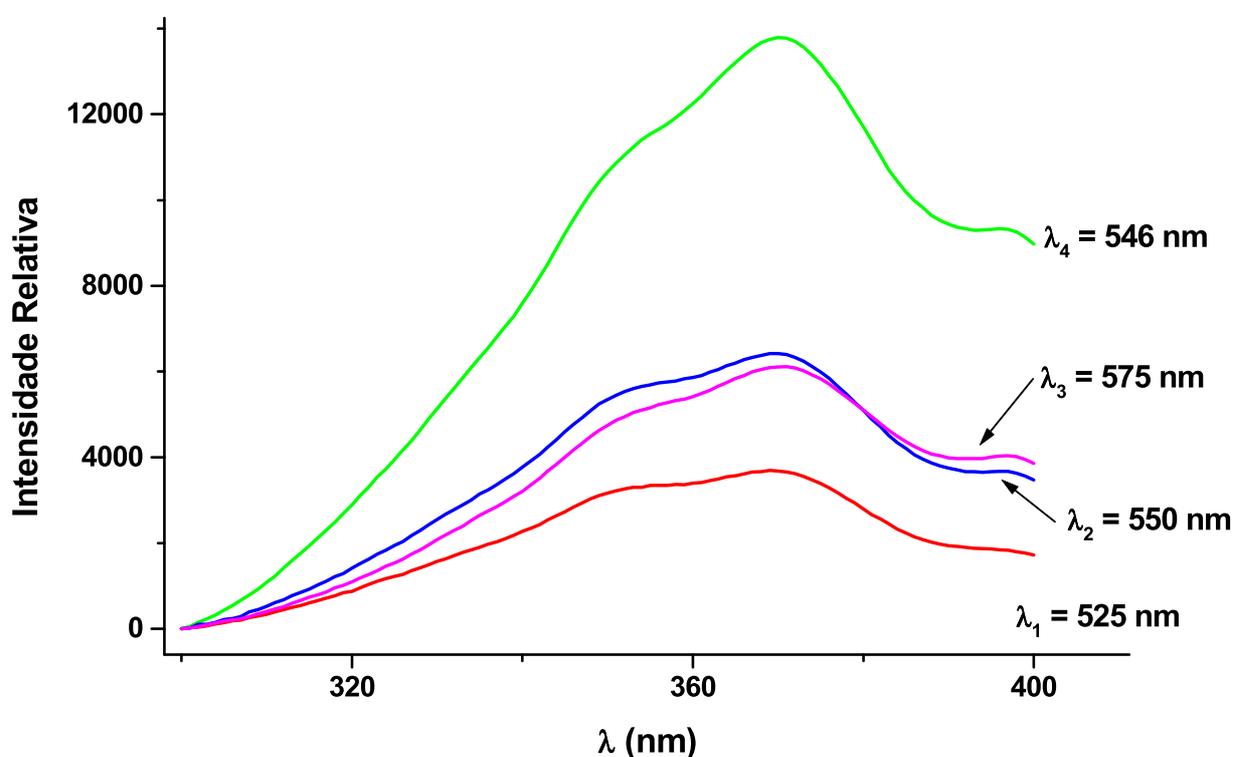


Figura 5.2.1.2 – Espectro de excitação para o poliestireno modificado com óleo de buriti (46.81%).

Como podemos ver a fotoluminescência acontece para radiações de excitação entre 310 e 400 nm tendo o seu máximo quando o comprimento de

onda incidente é 370 nm e a emissão embora cubra a região entre 490 e 690 nm ela é máxima no comprimento de onda 546 nm.

5.3 - Resultados de constante dielétrica

A constante dielétrica **CD** foi medida conforme está descrito no capítulo 4 desta dissertação. O objetivo desta caracterização foi, principalmente, observar como a presença do óleo altera as características dielétricas dos plásticos. As medidas foram feitas em função da temperatura na faixa entre 5° C e 35° C porque queríamos responder a uma questão. O óleo dentro da matriz polimérica está no estado líquido ou sólido? Como a constante dielétrica é uma grandeza sensível e bastante usada para se observar mudanças de estado físico ^[43-44] é evidente que alguma alteração nessa grandeza deve acontecer quando houver a transição (sólido ↔ líquido), isso nos motivou a realizar este tipo de experimento.

Outro aspecto a ser considerado é que as micro-gotas de óleo dentro do plástico devem estar sujeitas a forças de tensão recíprocas e é evidente que essas forças de tensão aumentarão a temperatura de mudança de fase que no óleo puro é em torno de 13° C ^[45]. Antes de apresentarmos os resultado da constante dielétrica *versus* a temperatura desenvolveremos um modelo bastante simples de como a capacitância de uma amostra retangular do plástico deve variar em função da temperatura quando levamos em consideração apenas o efeito de expansão térmica.

Consideremos uma amostra com a forma de uma placa retangular com dimensões iniciais x_0 e y_0 e espessura z_0 , que está inicialmente na temperatura

T_0 , se essa amostra sofrer uma variação de temperatura $\Delta T = T - T_0$ as dimensões devem mudar para x , y e z , como mostra a figura 5.3.1.



Figura 5.3.1 – Exemplo de uma placa retangular sofrendo dilatação linear

Considerando a amostra homogênea e apenas a expansão térmica, podemos escrever as seguintes equações:

$$\begin{aligned} x &= x_0(1 + \alpha \cdot \Delta T) \\ y &= y_0(1 + \alpha \cdot \Delta T) \\ z &= z_0(1 + \alpha \cdot \Delta T) \end{aligned} \quad \text{Eq. 5.3.1}$$

Metalizando as duas faces opostas de maior área, formamos um capacitor de área A . A capacitância C desse capacitor numa certa temperatura T como já foi mencionado no capítulo 3 é dada por:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} = \varepsilon \frac{x \cdot y}{z} \quad \text{Eq. 5.3.2}$$

nde C é a capacitância do capacitor, ε é permissividade do material polimérico e d é a espessura do capacitor. Substituindo-se as equações 5.3.1 na 5.3.2, teremos:

$$C = \varepsilon \frac{x_0(1 + \alpha \Delta T) y_0(1 + \alpha \Delta T)}{z_0(1 + \alpha \Delta T)}$$

$$C = \frac{\varepsilon x_0 y_0}{z_0} (1 + \alpha \Delta T)$$

Eq. 5.3.3

$$C = C_0(1 + \alpha \Delta T)$$

Se considerarmos um pequeno intervalo de temperatura, podemos admitir que os parâmetros α e ε são constantes, dessa forma a capacitância C varia linearmente com T . Esse é um simples e interessante modelo que mostra qual deve ser o comportamento da capacitância versus temperatura. No caso em que α e/ou ε dependam da temperatura, a capacitância deixa de ser linear com T e pode ser dada por uma equação do 2º ou 3º grau.

A figura a seguir mostra o comportamento da capacitância do capacitor usando como dielétrico o **PMAM** em função da temperatura no intervalo entre 22.5º e 28.3º C.

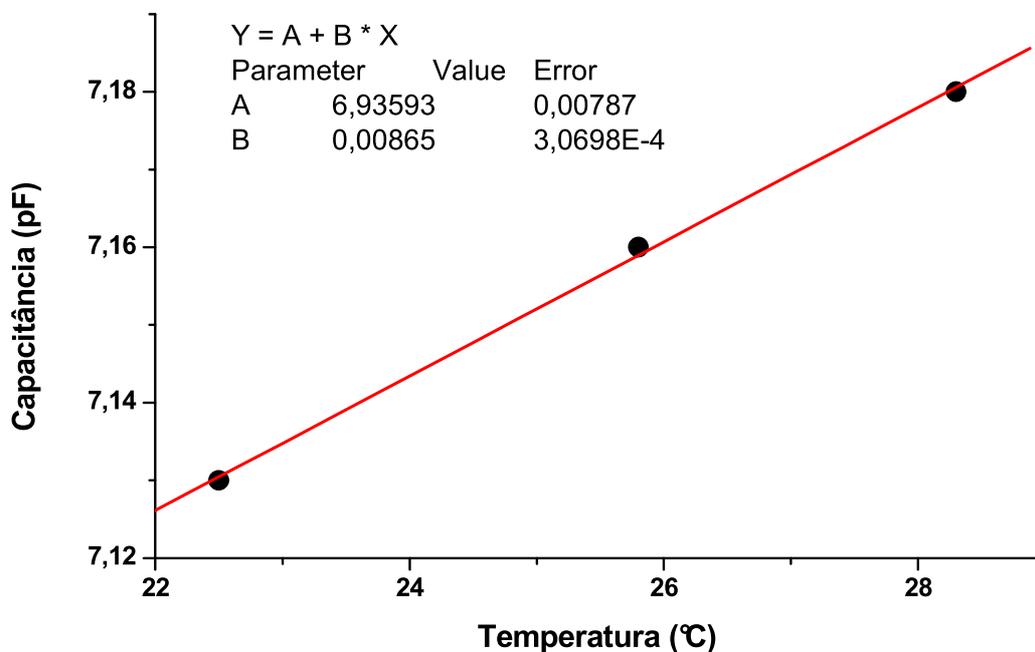


Figura 5.3.2 – Capacitância do **PMAM** puro em Função da Temperatura.

O resultado aproximadamente linear entre a capacitância e a temperatura, apresentado na figura 5.3.2, está em completo acordo com a teoria que desenvolvemos anteriormente e nos leva a um coeficiente de expansão térmica α da ordem de $0.00123 / ^\circ \text{C}$ e também está próximo ao encontrado na literatura.

Para o polímero **PMAM** dopado com o óleo (concentração de 46.81%) apresentamos inicialmente uma curva capacitância x temperatura envolvendo a faixa entre 5° e 35°C . Como já dissemos anteriormente, essa faixa de temperatura permite a observação da mudança de fase do óleo existente na amostra. O resultado apresentado na figura 5.3.3(A), realmente confirma a presença do óleo no plástico porque o comportamento dielétrico do óleo, com a temperatura, aparece no resultado. Veja a curva referente ao óleo puro (capacitância x temperatura) figura 5.3.3(B). No entanto há um deslocamento da temperatura de *melting* de 13°C para 24°C . O que já era de se esperar devido a tensão exercida do plástico sobre as micro-gotas de óleo. A concentração de 46.81% foi escolhida, neste caso, pois é que melhor deve apresentar o comportamento do óleo, pois é que tem maior quantidade de óleo incorporado.

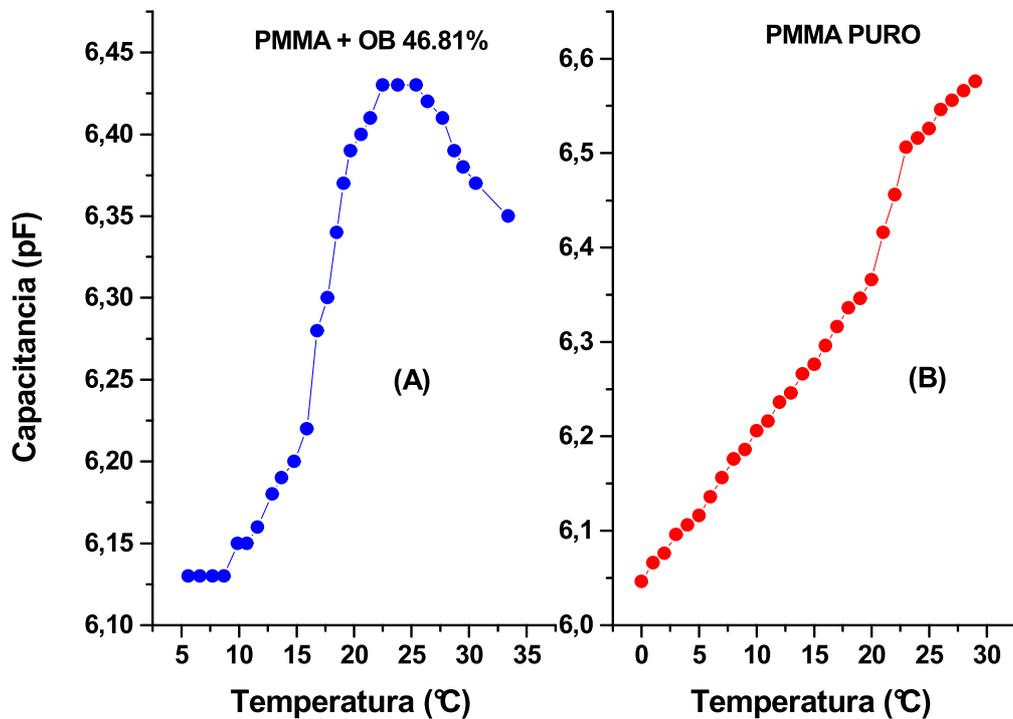


Figura 5.3.3 - (A) Constante dielétrica do **PMAM** + **OB** para a concentração de 46.81 % e em (B) temos a constante dielétrica do **PMAM** puro.

A figura 5.3.4 mostra o comportamento da constante dielétrica do óleo de buriti medida em função da temperatura, obtida por MOREIRA, S. G. C. *et al* [46]. Colocamos essa figura para podermos comparar o comportamento do óleo puro, do plástico puro e do sistema formado pelos dois ao mesmo tempo. É interessante notar que na figura 5.3.3(A) referente ao compósito a mudança de estado físico do óleo aparece com algumas distorções do apresentado na figura 5.3.4 referente ao óleo puro. O ponto de derretimento do óleo puro é bem definido em 13° C enquanto que no polímero dopado esse ponto envolve uma região de temperatura entre 21° e 26° C. Uma explicação para isso deve ser o

fato de que as tensões exercidas pela matriz polimérica, sobre as micro-gotas de óleo, não sejam todas absolutamente iguais, já que os tamanhos dessas micro-gotas têm uma pequena variação de uma para outra, como veremos na próxima secção onde mostraremos algumas imagens. Tamanhos diferentes nas micro-gotas induzem forças de tensões diferentes. Dessa forma, como há uma distribuição de tamanhos de gotas, existe obrigatoriamente uma distribuição de forças de tensão sobre elas e também haverá uma distribuição de temperaturas de derretimento. Isso faz com que algumas gotas se solidifiquem numa temperatura e outras gotas em outras temperaturas. Criando, ao invés de um único ponto de derretimento como na figura 5.3.4, uma faixa de temperatura onde o processo de derretimento acontece como na figura 5.3.3(A).

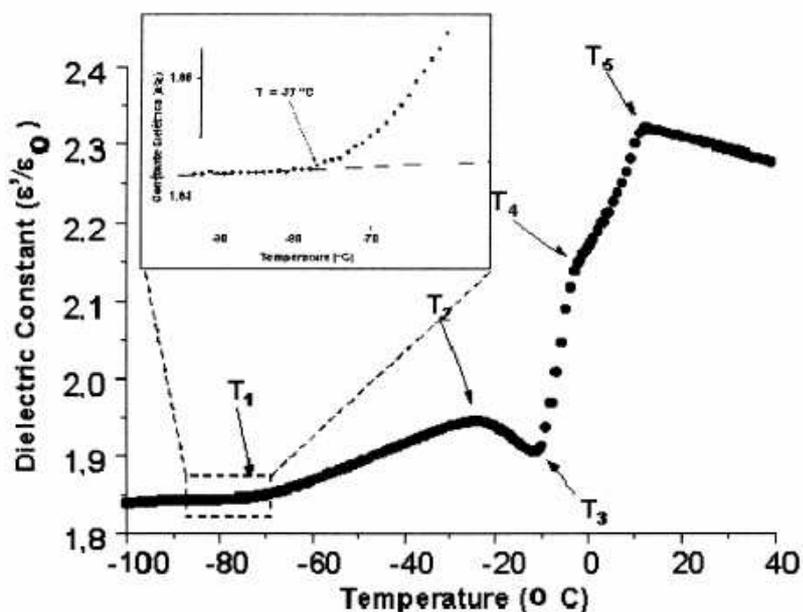


Figura 5.3.4 - CD do Óleo de Buriti em função da temperatura entre -100 °C e 40°C^[46].

Com o intuito de mostrar que a CD do polímero PMAM, permanece crescente, apresentamos os resultados para temperatura entre 30° e 60° C, figura 5.3.5.

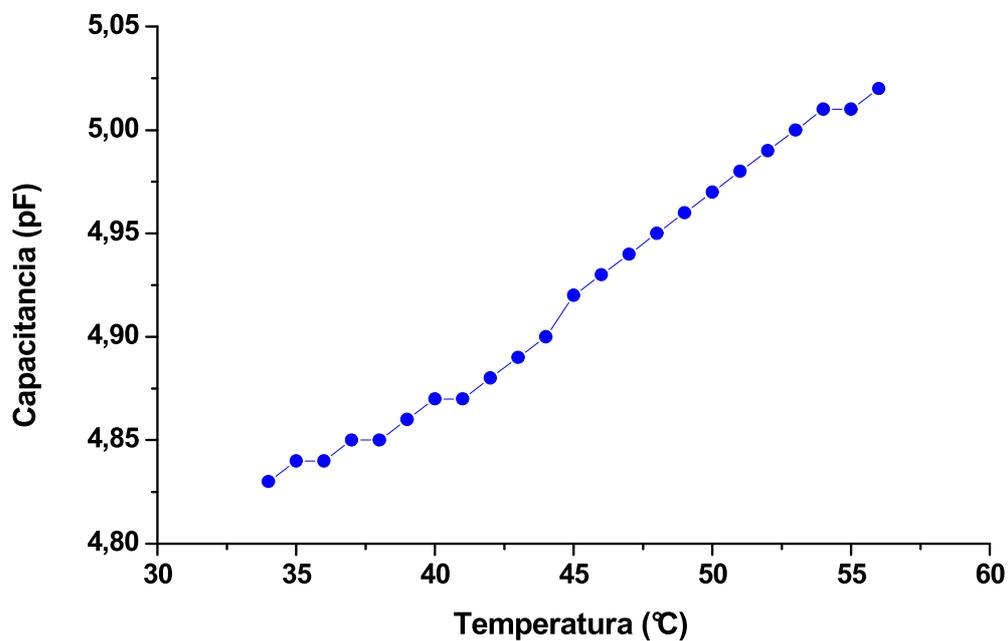


Figura 5.3.5 - Constante dielétrica do PMAM na faixa de temperatura entre 33° C e 60° C.

5.4 Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Apresentaremos nesta seção algumas imagens que fizemos das microgotas de óleo de buriti dentro do PS (46.81%) que mostram claramente que o óleo assume uma forma esférica no seu interior com uma distribuição de tamanhos diferentes em torno 4.5 μm .



Figura 5.4.1 - Imagem de microscópio óptico das micro-gotas de óleo de buriti no interior do poliestireno. (A) aumento de 400 x e (B) aumento de 600 x.

Apresentaremos a seguir os resultados que foram obtidos por DURÃES^[36] na sua dissertação de mestrado (abril – 2004) mesmo não tendo sido obtidos por nós, eles são bastante significativos porque mostram a existência

das micro-gotas de óleo nos dois polímeros por imagens de MEV, em (A) e (B) o polímero PS isento de óleo com aumento de 400x e 3000x, respectivamente. Embora as imagens “falem” por si só, podemos observar que não há micro-gotas neste caso e as diferenças entre as regiões clara e cinza são devido a deformações existentes na superfície da amostra.

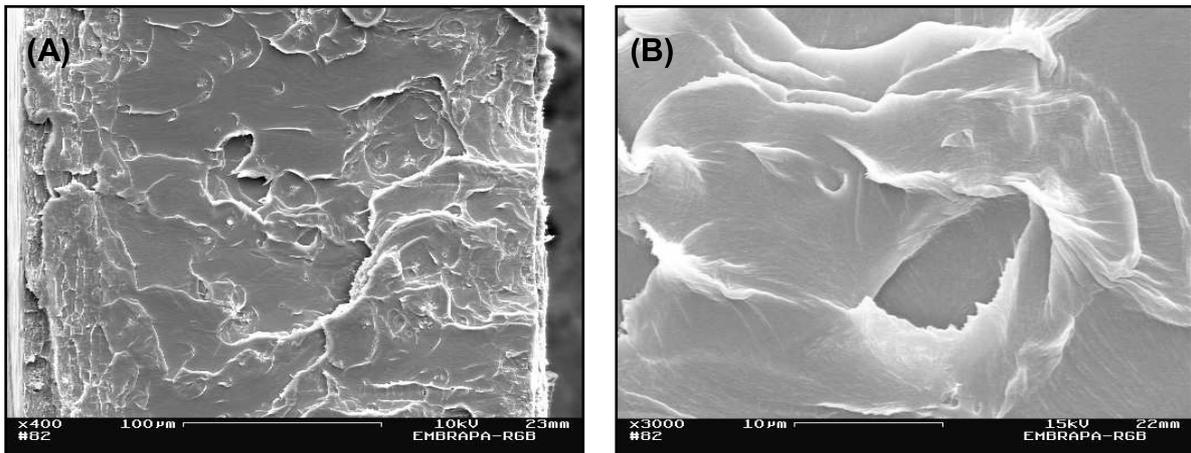


Figura 5.4.2 - Micrografia da amostra de PS por MEV. Em (A) aumento de 400x e em (B) aumento de 3000x^[36].

As micrografias apresentadas nas figuras 5.4.3 também foram obtidas por DURÃES^[36] e referem-se ao PS dopado concentração de 14.96%. Observamos as micro-gotas aproximadamente esféricas com uma distância entre elas bem maior que as apresentadas na figura 5.4.1 (A) e (B) devido a sua menor concentração.

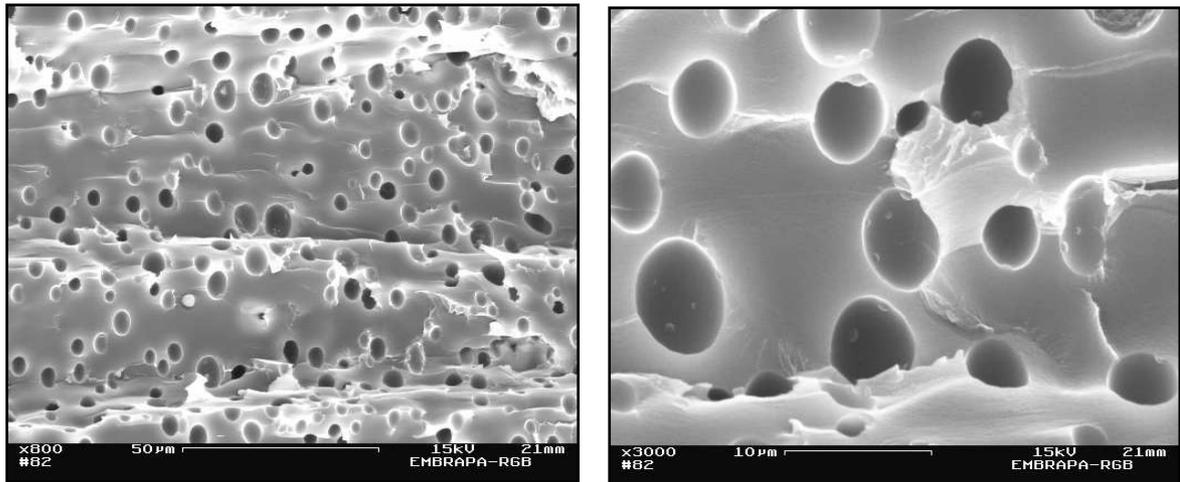


Figura 5.4.3 – Imagens obtidas por MEV das micro-gotas de óleo de buriti no interior do PS (14.96%) [36].

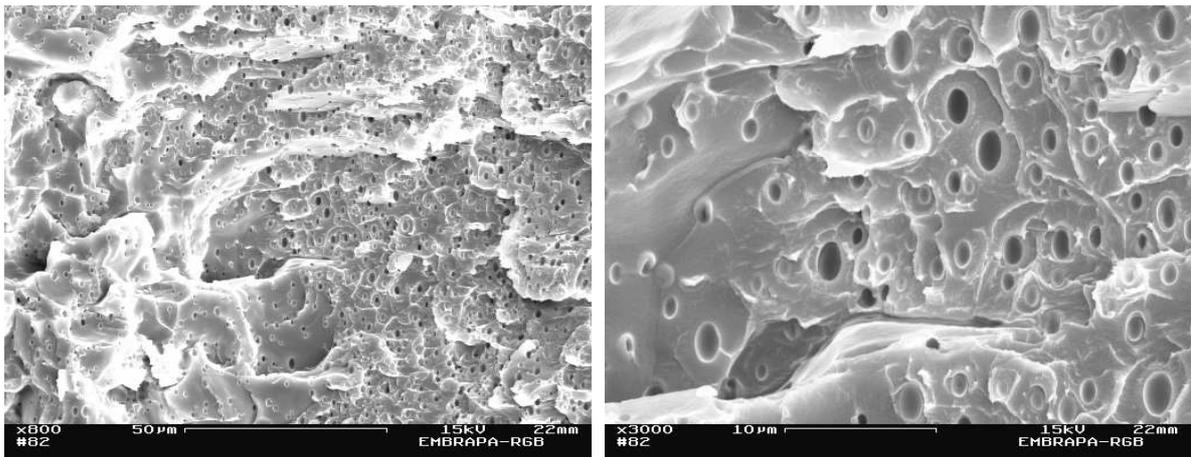


Figura 5.4.4 – Micrografias mostrando as micro-gotas de óleo no interior do PMAM (8.08%) [36].

Observamos que no caso do **PMAM** as micro-gotas assumem uma forma um pouco mais elipsoidal. Não fizemos nenhum modelo para explicar as diferenças nas formas do óleo dentro do composto, mas certamente essa forma mais ovalada para o PMAM é determinada pelas interações que existem entre a matriz polimérica e o dopante.

Hoje em dia é muito comum a apresentação de imagens em trabalhos científicos, pois esse tipo de informação permite a visualização da forma de grãos, cavidades, porosidade, defeitos, etc. Veja os resultados obtidos no PMAM, por VENUGOPAL ^[51]. Esses resultados apresentam uma visualização da deformação de micro-gotas de tolueno dentro do PMAM por efeito da aplicação de um campo elétrico. Embora essa pesquisa não tenha sido feita por nós, é interessante observar que outros autores conseguiram inserir dopantes líquidos no interior da matriz do PMAM e fizeram micrografias para mostrar os aspectos morfológicos do dopante.

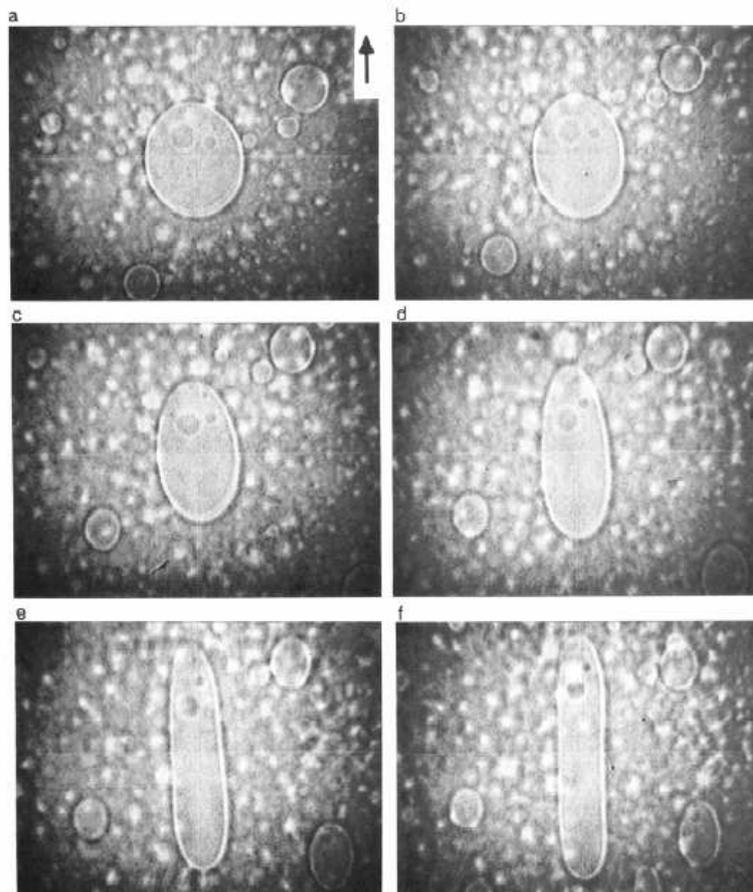


Figura 5.4.5 - Micrografia óptica mostrando a deformação de um **PMAM - rich phase** com uma fase separada **PMAM38-PS220-tolueno**, por efeito de um campo elétrico aplicado na direção da seta ^[51].

5.5 Difusividade Térmica

Medimos a difusividade térmica (DT) pela técnica fotopiroelétrica já apresentada no capítulo de metodologia. Foram feitos dois tipos de experiências: uma onde a temperatura é constante e a frequência de modulação da luz de um laser varia entre 2 e 12 Hz e outro onde a frequência é fixada em 2 Hz e a temperatura varia entre 0° e 32° C. O primeiro tipo de experimento permite a obtenção da difusividade térmica e a figura 5.5.1 mostra um desses resultados.

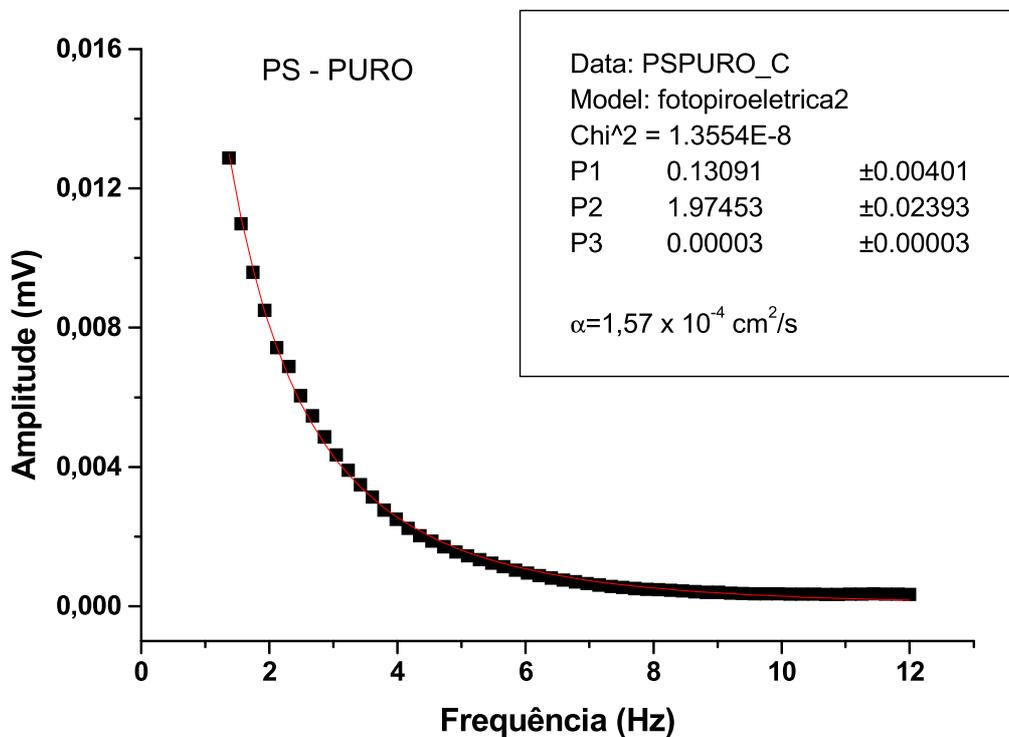


Figura 5.5.1 – Amplitude versus frequência usando-se a técnica fotopiroelétrica numa amostra de **PS** puro.

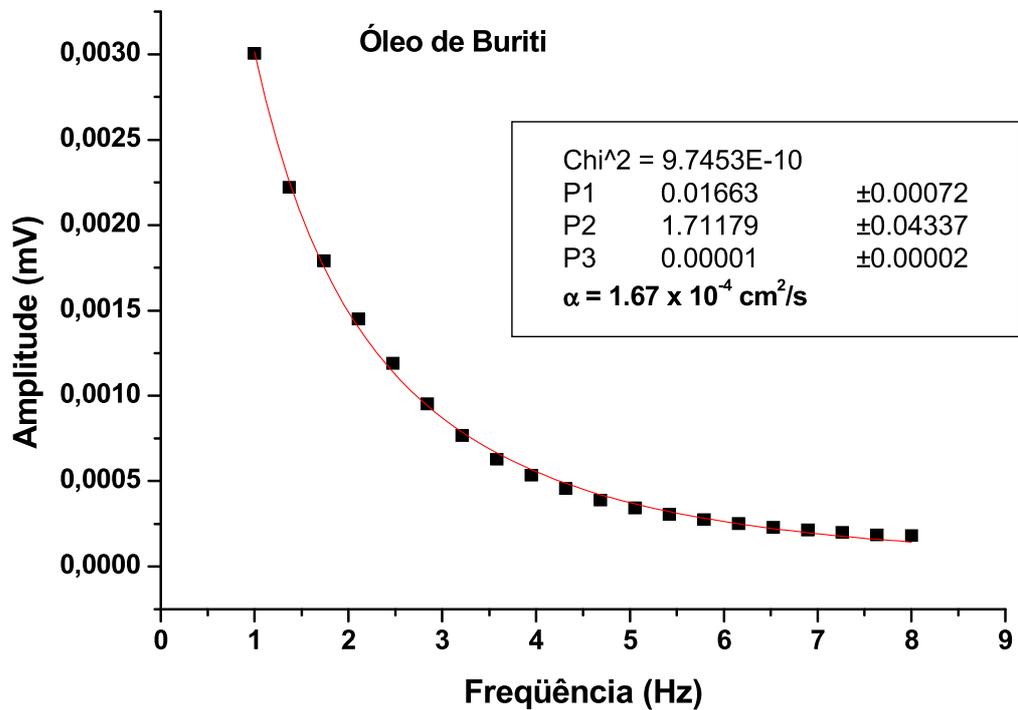


Figura 5.5.2 - Amplitude *versus* frequência numa medida de PPE para o **OB**.

Exatamente como foi mostrado no capítulo 3, a amplitude do sinal fotopiroelétrico deve cair com o aumento da frequência. A linha vermelha representa o ajuste do modelo de Mandelis – Zver, nos dados experimentais de onde se obtém a difusividade térmica α . Para verificar se essa técnica é sensível ao teor de óleo presente nas amostras, fizemos a medida da difusividade térmica para as diferentes concentrações de **PS** modificados com **OB**. O resultado está apresentado na figura 5.5.3.

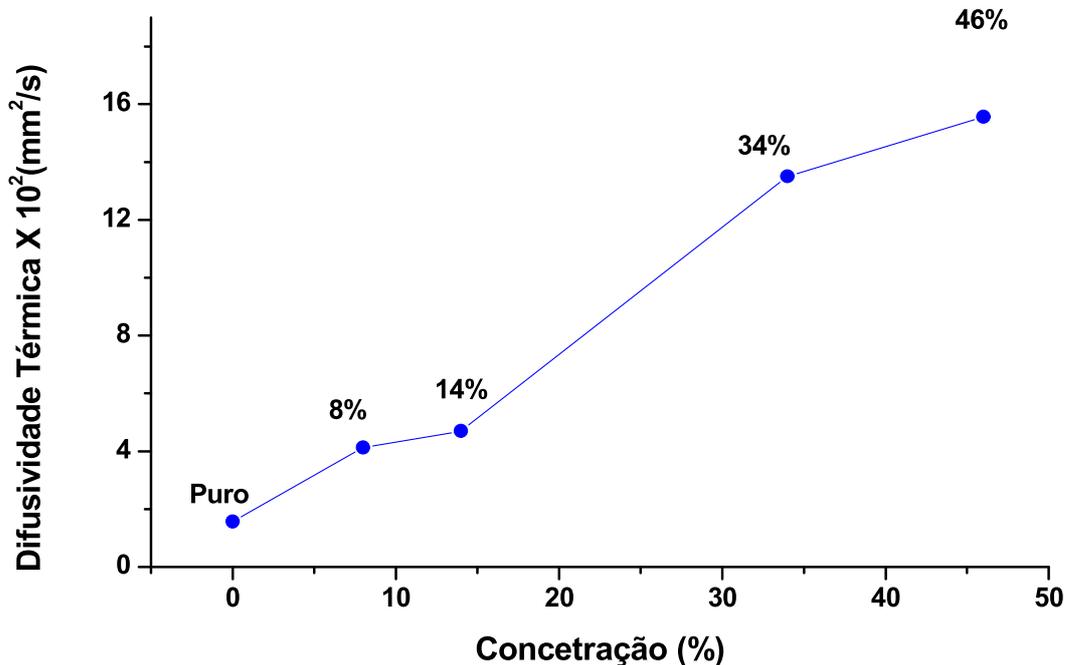


Figura 5.5.3 – DT versus concentração de OB para o PS.

A figura 5.5.3 mostra que a técnica fotopirolétrica é realmente sensível a concentração de óleo, de maneira que a difusividade térmica aumenta a medida que aumentamos o teor de óleo no plástico. Embora essa observação seja imediata na fig. 5.5.3, não conseguimos fazer uma análise completa do efeito da quantidade de óleo sobre a difusividade térmica do plástico, pois entendemos que as micro-gotas funcionam como um meio espalhador da onda térmica e a quantidade desses pontos e o tamanho deles (dados das amostras que não dispúnhamos). Mesmo assim, nosso resultado é importante porque revela qual é o comportamento apresentado pela difusividade térmica do sistema polímero + óleo em função da concentração. Outros autores apresentam resultados semelhantes ao nosso, ou seja, a **DT** de um compósito aumentando em função da concentração de um dopante. Veja a Figura a 5.5.4

que foi obtida por MORIKAWA, J. *et al* ^[49], ao estudar a difusividade térmica do PS dopado com o poli (óxido fenileno) (PPO).

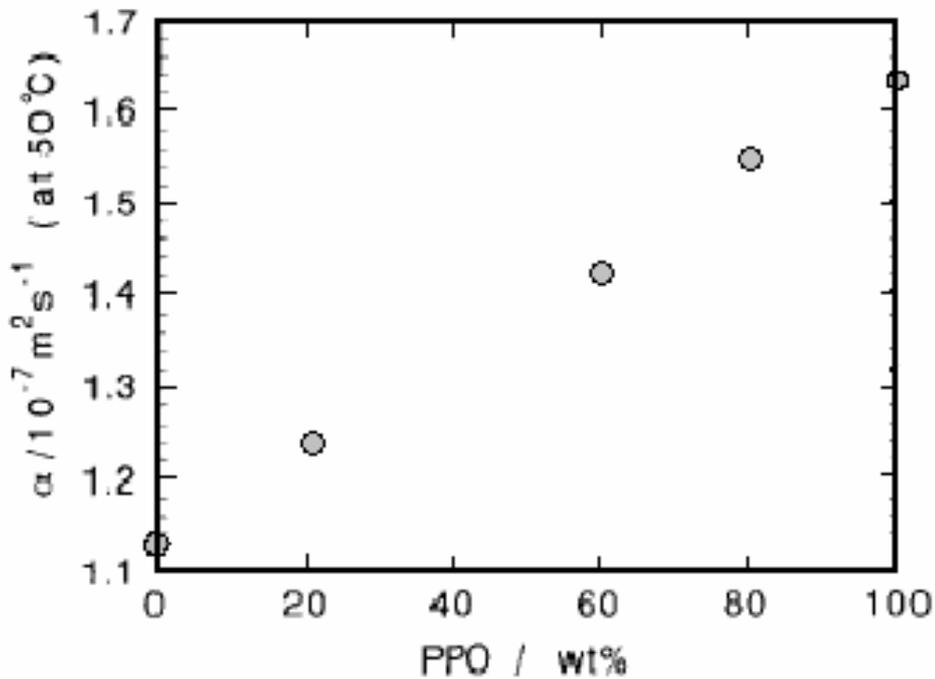


Figura 5.5.4 Mudança na difusividade térmica de blends PS/PPO em função da concentração de PPO ^[49].

Monitoramos também o comportamento da amplitude e da fase do sinal fotopiroelétrico em função da temperatura da amostra. Essas curvas são bastante usadas pelos pesquisadores porque elas também revelam dados importantes já que ambas dependem da difusividade térmica do material, entre outros parâmetros. As figuras 5.5.5 e 5.5.6 mostram esses comportamentos.

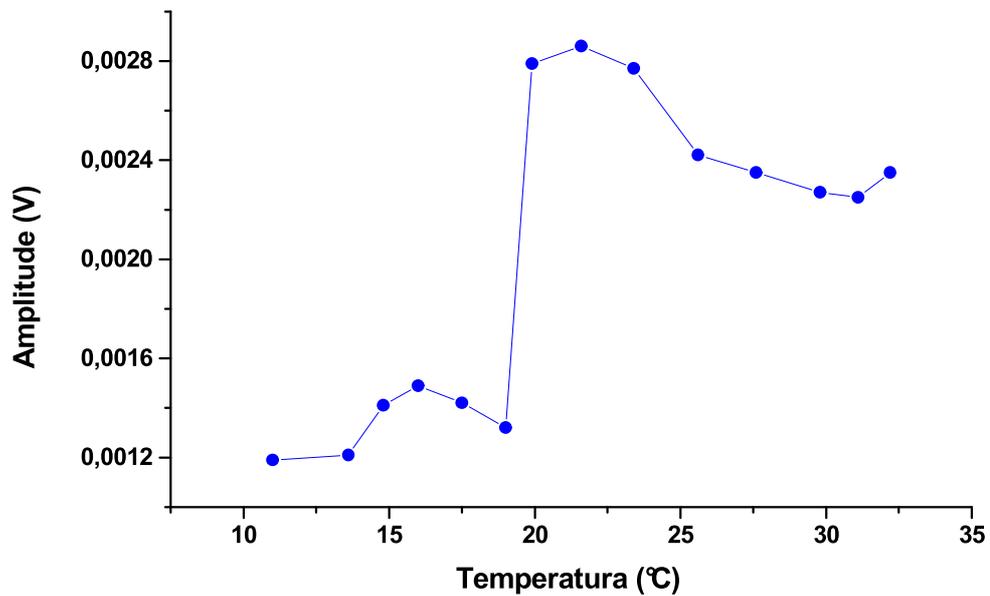


Figura 5.5.5 – Amplitude do sinal fotopiroelétrico versus temperatura para o PS + OB 46.81%.

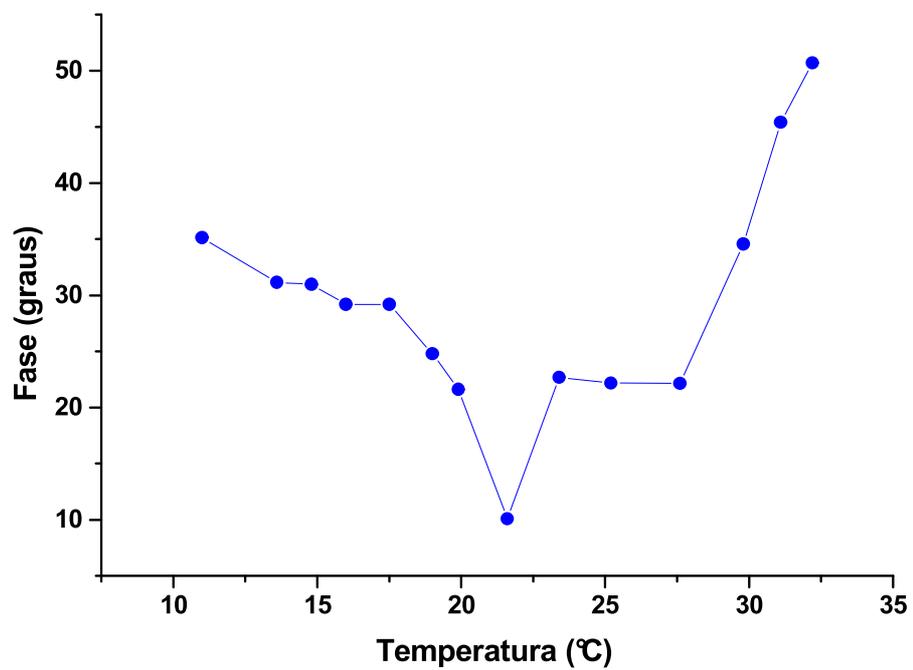


Figura 5.5.6 - Fase do sinal fotopiroelétrico versus temperatura para o PS + OB 46.81%.

As figuras 5.5.5 e 5.5.6 apresentam o comportamento da amplitude e da fase do sinal fotopiroelétrico em função da temperatura para o PS modificado com o óleo na maior concentração que foi possível (46.81%). É de se esperar que tanto a amplitude como a fase, sofram mudanças com o aumento da temperatura. Porque a temperatura altera diretamente dois parâmetros importantes que são a espessura e a difusividade térmica como expressam as equações 3.3.2 e 3.3.3 já apresentadas no capítulo de teoria.

Porém outros aspectos interessantes aparecem nas duas figuras, elas mostram um comportamento anômalo tanto para a amplitude como para a fase do sinal fotopiroelétrico, no intervalo de temperatura entre 22° e 26° C. Essa anomalia deve estar relacionada com a mudança de estado físico (líquido ↔ sólido) sofrida pelo óleo que aqui se apresenta deslocada (entre 22° e 26° C) do valor do óleo puro (13° C), semelhantemente ao resultado apresentado pela constante dielétrica na figura 5.3.3 quando variamos a temperatura do plástico modificado.

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Conclusões

Começamos esse trabalho fazendo um levantamento bibliográfico sobre as principais publicações existentes na literatura, sobre as matrizes poliméricas usadas: poliestireno e poli (metacrilato de metila), bem como, sobre o óleo de buriti que foi inserido como aditivo no interior dos polímeros. Esse novo material foi a base de estudos desta dissertação. Nesse trabalho estão os principais resultados que obtivemos ao estudar a absorção e emissão de luz, a constante dielétrica através da capacitância e difusividade térmica.

Nos capítulos 3 e 4 apresentamos um resumo das principais teorias usadas para analisar o nosso sistema e a metodologia aplicada.

Os principais resultados podem ser enumerados da seguinte forma:

- a) Caracterizamos opticamente os dois polímeros modificados com o óleo de buriti onde concluímos que as bandas de absorção do óleo são incorporadas ao plástico. Essa descoberta abre um grande campo de aplicações para os plásticos modificados, sobretudo em confecção de filtros ópticos para a região que envolve o ultravioleta e parte do visível.
- b) Ainda com relação a caracterização óptica monitoramos o efeito de fotoluminescência que aparece nos plásticos pela incorporação do óleo de buriti. Concluímos que os plásticos passam a exibir o efeito de fotoluminescência na região do verde (~540 nm) quando são excitados por radiação ultravioleta entre 300 e 400 nm.
- c) A fotoluminescência exibida pelos plásticos sofre um deslocamento para a região de maiores comprimentos de onda em função da concentração do óleo. As conclusões a e b são igualmente importantes e têm diversas

- aplicações da indústria de dispositivos ópticos tais como: LEDs, laser, detectores de radiação ultravioleta, etc.
- d) Obtivemos o espectro de excitação para o PS e para o PMAM modificados com OB (46,81%), através do qual identificamos os comprimentos onda que produzem fotoluminescência. Dessa forma podemos saber onde excitar para obter uma fotoluminescência mais intensa.
 - e) A partir dos espectros de excitação podemos saber também qual região do UV pode ser detectada usando como sensor PS e para o PMAM modificados com OB (46,81%).
 - f) Obtivemos ainda a constantes dielétrica dos plásticos em função da temperatura na faixa entre 5° e 32° C. Esse comportamento confirma a presença do óleo nas matrizes poliméricas, porém a temperatura de mudança da fase (sólido ↔ líquido) para o óleo muda de 13° C (no óleo puro) para um processo que ocorre entre 22° e 26° C nos plásticos modificados. Essa alteração, do ponto de derretimento, foi atribuída às forças de tensão do plástico sobre as micro-gotas de óleo.
 - g) Com auxílio de um microscópio óptico fizemos fotografias das gotas de óleo que se formam no interior das matrizes poliméricas. As imagens revelam que para a concentração de 46.81% o tamanho da micro-gotas variam de 3 μm a 5 μm, aproximadamente.
 - h) As medidas de difusividade térmica se mostraram sensíveis a concentração do óleo, ou seja, é possível se alterar a difusividade térmica dos compósitos pela inclusão de óleo de buriti. Também

verificamos que a difusividade térmica aumenta com o aumento da concentração de óleo.

- i) As medidas da amplitude e da fase do sinal fotopiroelétrico mostram anomalias que devem estar associadas com a mudança de estado físico sofrida pelo óleo ao se variar a temperatura entre 5° C e 32° C.
- j) Desenvolvemos um modelo, físico-matemático, através do qual calculamos o coeficiente de expansão térmica do plástico e que pode ser aplicado a qualquer sistema sólido num pequeno intervalo de temperatura.

Trabalhos Futuros

Apresentaremos a seguir uma lista de possíveis trabalhos que poderão ser desenvolvidos a partir da nossa pesquisa.

- a) Desenvolver um modelo teórico para explicar a absorção e a luminescência exibida pelos compósitos.
- b) Desenvolver um modelo teórico microscópico aplicando-se o modelo de Kirkwood-Fröhlich para o sistema plástico + óleo.
- c) Correlacionar a capacitância com a concentração de óleo nas amostras de plásticos.
- d) Estudar a possibilidade de eletroluminescência para diferentes voltagens e frequências.
- e) Calcular as forças de tensão entre as micro-gotas e a matriz polimérica correlacionando-as com os seus tamanhos.

APÊNDICE



Apêndice

A.1- Patente Registrada no INPI – DF

TEXTO DA PATENTE

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS FOTOPROTETORES E FOTOLUMINESCENTES A PARTIR DA MODIFICAÇÃO DE POLIESTIRENO E POLI(METACRILATO DE METILA) COM ÓLEO DE BURITI (Mauritia flexuosa L.)”.

A presente invenção trata da utilização do Óleo de Buriti como aditivo na modificação de polímeros comerciais de uso bastante comum, o poliestireno (PS) e o poli(metacrilato de metila) (PMAM), visando a produção de compósitos poliméricos, plastificados, com propriedades fotoprotetoras, maior estabilidade térmica e capacidade de emitir luz nas regiões do azul e do verde. Os filmes de PS e de PMAM modificados com o Óleo de Buriti, em diferentes concentrações, foram preparados por meio da dissolução do polímero e do Óleo de Buriti em CHCl_3 , sob agitação contínua durante 4 horas, em temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Após agitação, as misturas foram secadas, até formação dos filmes, os quais foram mantidos sob vácuo e proteção de luz.

A modificação de polímeros consiste na manipulação de algumas das suas propriedades, induzida por processos físicos ou químicos, a fim de promover o seu melhoramento ou mesmo inserção de novas propriedades. No caso dos processos físicos, a incorporação de aditivos tem um papel de destaque, pois todos os plásticos de uso comercial recebem em algum estágio

de seu processamento, e com uma finalidade específica, ao menos um tipo de aditivo.

As razões para incorporação de aditivos em polímeros são muitas, como são muitos os tipos de aditivos disponíveis. Entre as classes de aditivos estão os modificadores de propriedades (pigmentos, plastificantes, cargas e retardantes de chama entre outros) e os estabilizantes, que têm a função de inibir ou retardar a degradação do material polimérico. Cabe aos aditivos conferir aos materiais poliméricos as propriedades necessárias para a competição com outros insumos como a madeira, o aço, o alumínio e o vidro, além de auxiliá-los a superar seus próprios limites, em situações que envolvam polímero contra polímero.

Entretanto, a cada dia, a questão toxicológica tem recebido mais atenção da parte dos fabricantes, consumidores, ecologistas e cientistas, amparados pelo ideal de erradicar o uso de substâncias que representem algum risco à saúde e ao meio ambiente. As exigências de não toxicidade são mais severas em três áreas de aplicação dos produtos poliméricos: indústria alimentícia, incluindo embalagens e utensílios de cozinha; aplicações médicas e indústria de brinquedos. Tanto que, a partir de 2001, os fabricantes brasileiros de brinquedos começaram a abolir, voluntariamente, o uso de plastificantes à base de ftalatos, suspeitos de serem tóxicos e de provocar câncer, embora ainda não haja comprovação destes danos. Posicionamentos semelhantes podem ser observados, por exemplo, na substituição dos retardantes à chama bromados e clorados por outros à base de aminas modificadas ou fosfatos orgânicos. Ou ainda, a substituição de antioxidantes fenólicos pela vitamina E, reconhecida combatente de radicais livres.

O uso de óleos vegetais junto à tecnologia de materiais poliméricos tem se intensificado nos últimos tempos. Além dos estudos sobre a aplicação de óleos vegetais epoxidados como plastificantes e estabilizantes térmicos, novos temas, como a produção de polímeros a partir do óleo de palma, são descritos na literatura.

É um objetivo da presente invenção empregar o Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*) como aditivo polimérico de múltiplas funções, incorporando-o em matrizes de PS e PMAM, por meio da conhecida técnica de *solvent casting*.

A questão da toxicidade é solucionada de acordo com a presente invenção por meio da utilização de um óleo vegetal extraído de uma planta abundante na região norte do Brasil, que apresenta em sua composição elevadas taxas de pigmentos carotenóides e ácido oléico, sendo amplamente utilizado pelos habitantes da região amazônica como rica fonte de vitamina A.

A invenção está baseada na descoberta de que a utilização do Óleo de Buriti como aditivo polimérico de múltiplas funções permite a produção de materiais compósitos plastificados que absorvem a radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível (150 a 700nm), apresentam cor amarela, fotoluminescência (500 a 650nm), maior estabilidade térmica que os polímeros isentos desse aditivo e boas propriedades mecânicas, incluindo maior maleabilidade. Foi demonstrado, de acordo com a presente invenção, que o Óleo de Buriti é incorporado nas matrizes de PS e PMAM, agregando a elas sua já comprovada propriedade fotoprotetora, sem que ocorram mudanças na natureza química do óleo e de seus constituintes.

A presente invenção refere-se também à capacidade de controlar as propriedades ópticas dos compósitos produzidos de acordo com esta invenção,

por meio da variação do percentual de Óleo de Buriti nas matrizes poliméricas, desde que não exceda 47% sob risco de exsudação do dopante.

Foi provado ser vantajosa a utilização do Óleo de Buriti como aditivo polimérico de múltipla função na modificação de polímeros comerciais de uso comum como o PS e o PMAM, para a produção de materiais poliméricos plastificados que absorvem radiação eletromagnética nas regiões ultravioleta e visível, emitem luz visível (500 a 650nm), apresentam maior estabilidade térmica que os polímeros isentos do óleo e tenham coloração amarela que varia do claro ao escuro, de acordo com o teor de óleo na amostra.

O processo de acordo com a presente invenção é adicionalmente explicado por meio dos desenhos anexos, nos quais a Figura 1 mostra esquematicamente a operação de preparo de um compósito fotoprotetor e fotoluminescente a partir da modificação de um polímero comercial como PS e PMAM com o Óleo de Buriti, em percentuais compreendidos entre 8% e 47% (p/p).

A Figura 1 mostra o protocolo adotado para a preparação de compósitos fotoprotetores e fotoluminescentes a partir da modificação de polímeros comerciais de uso comum (PS e PMAM) com o Óleo de Buriti, segundo o qual o polímero é solubilizado juntamente com o Óleo de Buriti em clorofórmio, à temperatura ambiente, sob agitação contínua, durante quatro horas, e proteção de luz. A solução é transferida para placa de Petri e estocada em ambiente escuro, até a evaporação do solvente e formação do filme, o qual é seco e mantido sob vácuo, ainda ao abrigo da luz.

A invenção é adicionalmente explicada por meio dos Exemplos a seguir e de figuras em anexo, que os complementam.

Exemplos e Exemplo Comparativos

O Exemplo 1 refere-se a filmes de PS modificados com óleo de buriti em proporções compreendidas entre 8,08 e 46,81% e que foram preparados de acordo com o processo mostrado na Figura 1. O Exemplo Comparativo 1 trata do filme de PS, preparado de acordo com a presente técnica, isento do Óleo de Buriti.

Como Exemplo 2, têm-se filmes de PMAM modificados com diferentes teores do Óleo de Buriti, e preparados segundo o que foi descrito na Figura 1. No Exemplo Comparativo 2, a preparação do filme de PMAM isento do Óleo de Buriti ocorreu pelo mesmo processo, porém sem a adição do Óleo de Buriti.

A incorporação do Óleo de Buriti nas matrizes de PS e de PMAM é evidenciada pela observação da cor amarela dos materiais modificados, cuja intensidade aumenta acompanhando o incremento do teor do óleo nas amostras.

Complementando o Exemplo 1 e o Exemplo Comparativo 1, as Figuras 2 e 3 mostram micrografias das superfícies fraturadas dos filmes de PS isento do Óleo de Buriti (2a e 2b), PS dopado com 8,08% de Óleo de Buriti (3a e 3b) e PS dopado com 14,96% de Óleo de Buriti (3c e 3d). As micrografias apresentadas nas figuras 2 e 3 foram adquiridas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss, modelo DSM 962; com voltagem de 15kV, corrente de 60 μ A e aumentos de 400 (2a), 800 (2b, 3a e 3c) e 3000 vezes (3b e 3d).

Conforme mostrado nessas micrografias, o Óleo de Buriti encontra-se agregado em cavidades arredondadas dispersas igualmente por toda a extensão da matriz de PS. Em função disso, os constituintes do óleo estão protegidos da degradação e suas propriedades estão preservadas. Além disso,

as micrografias indicam a possibilidade de controlar o diâmetro das cavidades por meio da variação do teor de Óleo de Buriti nas amostras.

Na Figura 4 são apresentados os espectros de absorção na região ultravioleta (4a) e de transmissão no visível (4b). Estes espectros mostram claramente que a modificação da matriz de PS com o Óleo de Buriti, de acordo com a presente técnica, resultou em materiais muito eficientes na absorção de radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e do visível. Foi verificado também que o grau de absorção da radiação varia em função do teor de Óleo de Buriti.

O efeito fotoluminescente apresentado pelos compósitos obtidos de acordo com a presente técnica é evidenciado por meio de espectros de emissão mostrados na Figura 5. Para a aquisição desses espectros, amostras das matrizes de PS Modificadas com o Óleo de Buriti foram irradiadas em 350nm, e diferentemente do observado no filme de PS isento do Óleo, passaram a emitir luz na região do visível. E mais ainda, as bandas de emissão se deslocam na região do espectro correspondente ao azul (470 a 530nm) para a região do verde (530 a 580nm), em conseqüência do aumento do teor de óleo nas amostras.

As alterações promovidas pelo óleo nas propriedades térmicas das matrizes poliméricas Modificadas com o Óleo de Buriti nos diferentes percentuais foram investigadas por Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termomecânica (TMA), no modo penetração. Os resultados estão mostrados nas figuras 6, 7 e 8 respectivamente.

As curvas termogravimétricas (Figura 6) foram adquiridas em equipamento TGA-50/Shimadzu, com amostras pesando entre 6,0 e 9,0mg, cela de platina e atmosfera de hélio. A temperatura máxima de aquecimento foi de 600°C, atingida a uma velocidade de 20°C.min⁻¹. Os resultados destes experimentos mostram que o óleo de buriti foi capaz de elevar em até 22°C a temperatura de degradação (T_d) dos materiais PS modificados com o Óleo de Buriti. Isso prova a capacidade de atuação do Óleo de Buriti como estabilizante térmico dos compósitos produzidos de acordo com a presente técnica.

Amostras de 5,0 a 7,0mg dos materiais foram usadas na aquisição das curvas DSC (Figura 7), em cela de alumínio lacrada. As amostras foram aquecidas de -100 a 250°C, numa razão de 10°C.min⁻¹ em equipamento DSC-50/Shimadzu. As curvas DSC mostraram que o Óleo de Buriti promoveu um abaixamento de até 46°C na temperatura de transição vítrea (T_g) das matrizes poliméricas Modificadas, em relação aos polímeros isentos do Óleo de Buriti.

Em analisador termomecânico TMA-50/Shimadzu, equipado com modo de penetração, foram utilizadas amostras com espessura entre 200 e 300µm, aquecidas até 120°C, em atmosfera ambiente e velocidade de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Durante esse ensaio, foram aplicadas cargas de 10 e 100mN (Figuras 8a e 8b, respectivamente). Esses ensaios mostraram que a resistência à penetração das matrizes poliméricas foi melhorada em virtude da modificação com o Óleo de Buriti.

Ilustrando o Exemplo 2 e o Exemplo Comparativo 2, as Figuras 9 e 10 mostram micrografias das superfícies fraturadas dos filmes de PMAM isento do Óleo de Buriti e de PMAM dopado com 8% de Óleo de Buriti, respectivamente. Tais micrografias foram adquiridas em Microscópio Eletrônico de Varredura

(MEV) Zeiss, modelo DSM 962; com voltagem de 15kV, corrente de 60 μ A, aumento de 800 (9a e 10a) e 3000 vezes (9b e 10b), e mostram como o Óleo de Buriti encontra-se distribuído na matriz polimérica: preferencialmente em uma de suas superfícies e confinado em cavidades de forma oval.

Os espectros de absorção dos materiais na região ultravioleta e de transmissão na região do visível são mostrados nas Figuras 11a e 11b, respectivamente, e evidenciam que a capacidade de absorção da radiação ultravioleta e visível do Óleo de Buriti foi incorporada às matrizes de PMAM Modificadas, de acordo com a presente técnica.

O efeito fotoluminescente apresentado pelas matrizes de PMAM Modificadas com diferentes percentuais de Óleo de Buriti é evidenciado por meio de espectros de emissão mostrados na Figura 12, adquiridos após a irradiação em 350nm dos materiais. Ao contrário do ocorrido com o filme isento do Óleo de Buriti, os materiais modificados com as diferentes concentrações do óleo passaram a emitir radiação em comprimentos de onda correspondentes ao verde (530 a 580nm).

As curvas termogravimétricas, adquiridas em equipamento TGA-50/Shimadzu, com amostras pesando entre 6,0 e 9,0mg, aquecidas até 600°C a 20°C.min⁻¹, em cela de platina e atmosfera de hélio, são mostradas na Figura 13. Os resultados deste ensaio atestam a atuação do Óleo de Buriti como estabilizante térmico de polímeros, na medida em que as matrizes de PMAM Modificadas apresentaram maior velocidade de perda de massa em uma temperatura de decomposição superior àquela do polímero isento do óleo.

A Figura 14 mostra as curvas DSC obtidas para os materiais PMAM e PMAM dopado com Óleo de Buriti nas diferentes proporções estudadas. Nesta

investigação foram utilizadas amostras de 5,0 a 7,0mg do material, em cela de alumínio lacrada e aquecimento de -100 a 250°C numa razão de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As curvas DSC revelam o efeito plastificante do Óleo de Buriti nas matrizes poliméricas Modificadas, preparadas de acordo com a técnica mencionada. Tal efeito é evidenciado pelo abaixamento da T_g dos materiais, como consequência do teor do óleo nas matrizes.

As curvas TMA, no modo penetração, (Figuras 15a e 15b) foram adquiridas com cargas de 10 e 100mN, respectivamente. Foram utilizadas amostras com espessura entre 200 e 300 μm , aquecidas até 120°C , em atmosfera ambiente e velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os resultados do ensaio mostram que o Óleo de Buriti, ao ser incorporado na matriz de PMAM não acarreta danos às suas propriedades mecânicas, ao contrário, possibilita a obtenção de materiais mais resistentes à penetração do que o polímero sem o óleo.

Fica, portanto, demonstrado que o uso do Óleo de Buriti como dopante das matrizes poliméricas PS e PMAM proporciona a obtenção de materiais compostos de coloração amarela, que apresentam maior estabilidade térmica e menor temperatura de T_g que os polímeros sem o Óleo. Além disso, as matrizes poliméricas Modificadas com o Óleo de Buriti, preparadas de acordo com a presente técnica, absorvem radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e do visível e, quando irradiadas em 350nm emitem luz em bandas que se deslocam para a região do verde no espectro eletromagnético, em função do teor do óleo na amostra.

A.2 – Óleo de Linhaça

No decorrer desta pesquisa, surgiu a oportunidade de trabalharmos com amostras Modificadas com um outro óleo vegetal, conhecido com óleo de linhaça. A linhaça (*Linum usitatissimum*; *Linaceae*) é uma planta cultivada principalmente pelo uso de sua semente e de sua fibra, da qual se produz linho. Da semente extrai-se o óleo de linhaça, usado a séculos como verniz. Tal óleo tem em sua composição um alto teor de ácidos graxos (palmítico 6.3%, esteárico 2.5%, oléico 19%, linoleico 24.1%, linolênico 47.4%, outros 0.7%), Da mesma forma que o óleo de buriti, o óleo de linhaça foi incorporado de forma intersticial no poliestireno em várias concentrações.

As amostras também foram preparadas no Laboratório de Físico-Química de Polímeros do Instituto de Química da Universidade de Brasília da mesma forma como foram preparadas as amostras Modificadas com óleo de buriti. Foram feitas amostras de **PS** + Óleo de linhaça nas seguintes concentrações: 10%, 20%, 30% 40%. A figura a seguir, mostra o espectro de absorção para o óleo de linhaça no UV.

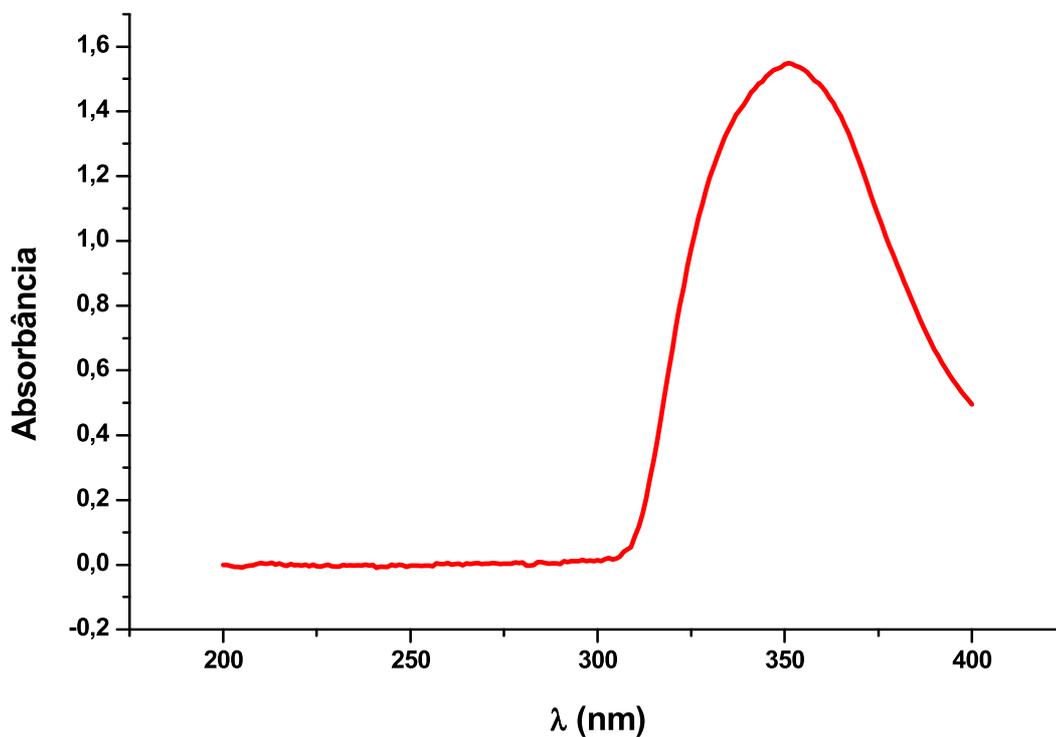


Figura A.2.1 – Espectro de absorção UV do Óleo de Linhaça

Podemos notar que o óleo de linhaça também apresenta uma banda de absorção bem definida expressando sua composição com grandes teores dos ácidos oléico, linoleico e linolênico.

A figura A.2.2 mostra o espectro de absorção do óleo de linhaça agora na região do visível.

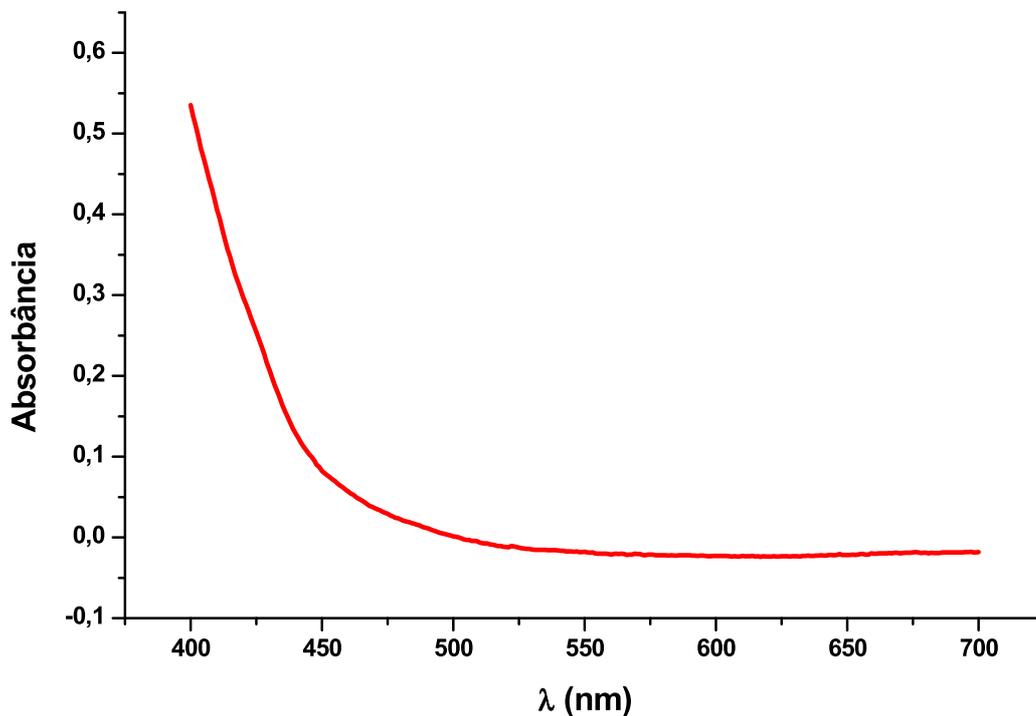


Figura A.2.2 – Espectro de absorção VIS do óleo de linhaça

Podemos perceber que o óleo de linhaça tem uma pequena absorção na região de violeta que diminui a medida que nos deslocamos para o vermelho, sendo praticamente transparente entre 550 e 700 nm.

Na figura A.2.3, mostramos o espectro de absorção na região UV para o PS + linhaça para as concentrações: 0, 10%, 20%, 30% e 40% e a figura A.2.4 é a absorbância para a região do visível das mesmas amostras.

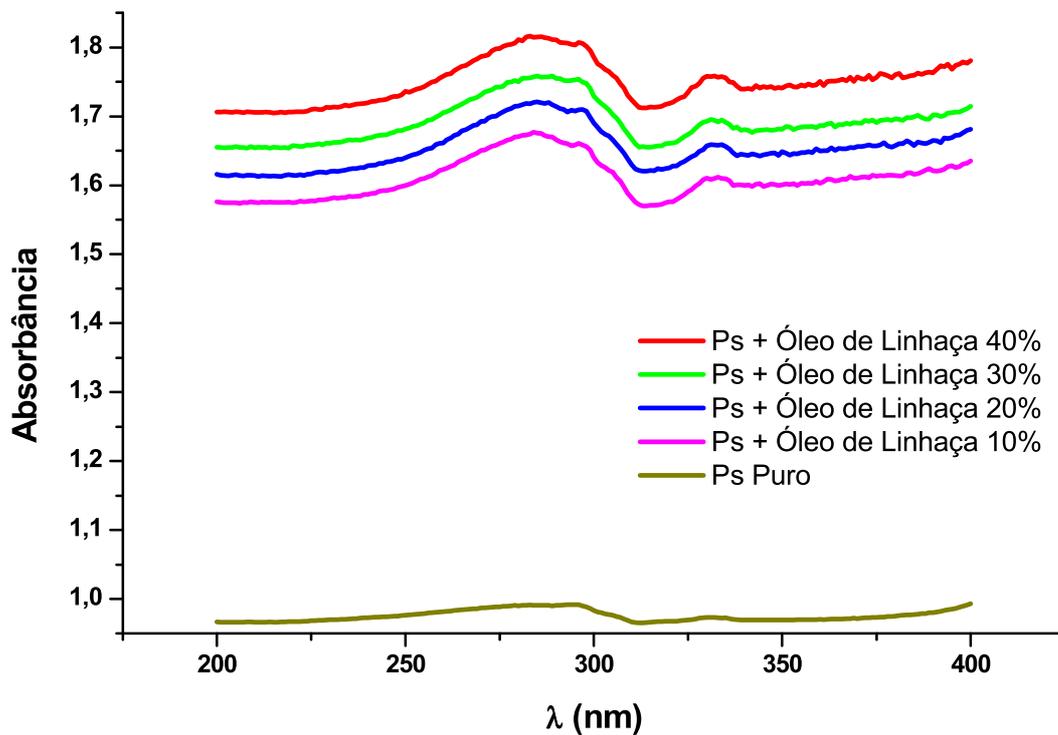


Figura A.2.3 – Espectro de absorção UV das amostras de PS + Óleo de Linhaça em diferentes concentrações, a saber: 0%, 10%, 20%, 30%, 40%.

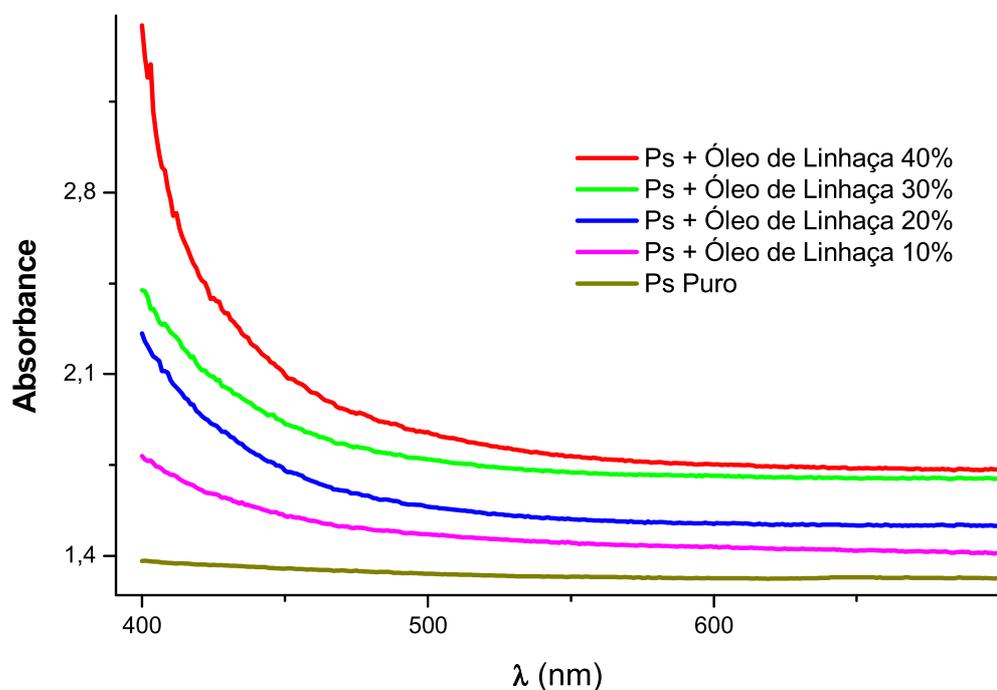


Figura A.2.4 – Espectro de absorção VIS das amostras de PS + Óleo de Linhaça em diferentes concentrações, a saber: 0%, 10%, 20%, 30%, 40%.

A figura A.2.5 mostra o espectro de emissão para o óleo de linhaça puro. Podemos ver uma banda de luminescência centrada na região do azul (~ 465 nm). Esta luminescência é interessante porque poucos materiais apresentam esse efeito nessa região. Certamente as duplas ligações existentes nos ácidos linoleico e linolênico respondem por essa posição de emissão no espectro do óleo.

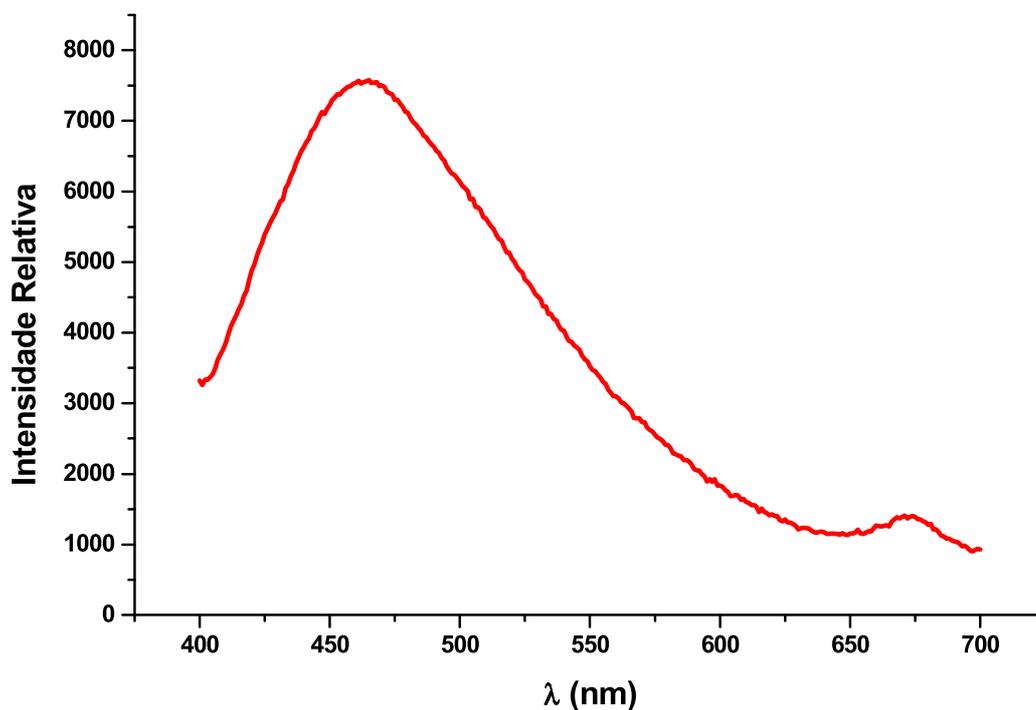


Figura A.2.5 – Espectro de Fotoluminescência do Óleo de Linhaça

A figura A.2.6 mostra os espectros de emissão para plástico dopado com diferentes concentrações de óleo de linhaça

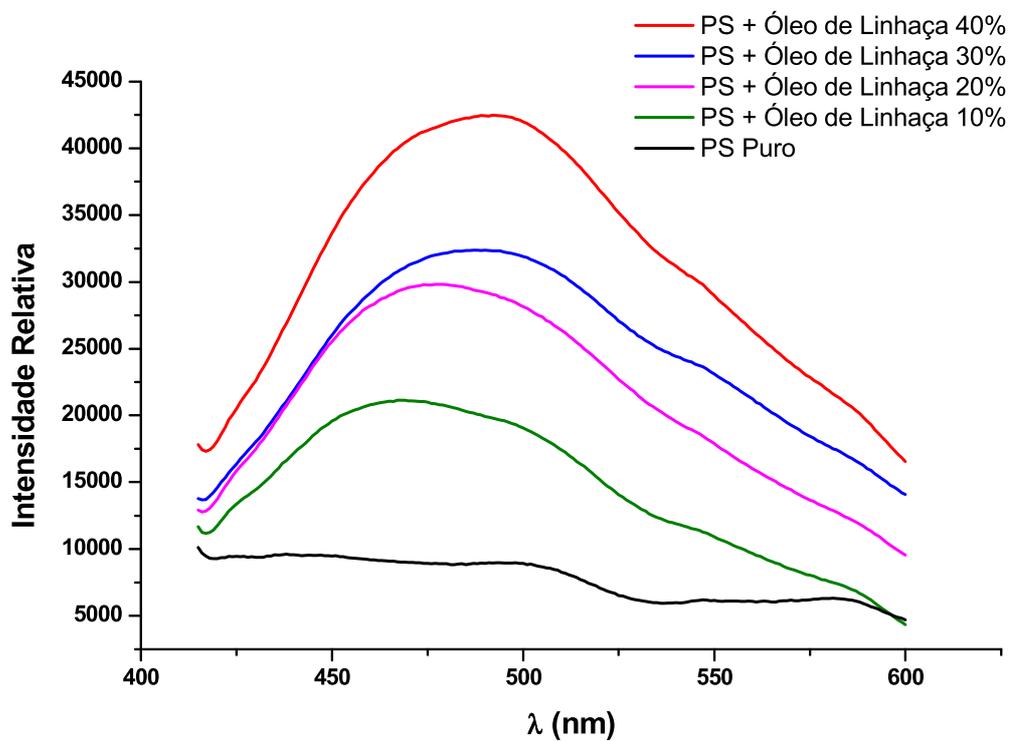


Figura A.2.5 – Espectro de Fotoluminescência os compósitos com as concentrações: 0, 10, 20, 30 e 40% de óleo de linhaça.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

- [1] Xing Zhang, Motoo Fujii *et al* - **Measurements of the thermal conductivity and thermal diffusivity of polymers** - 2004
- [2] Garcia-Quiroz A, Moreira SGC, de Moraes AV, *et al* - **Physical and chemical analysis of dielectric properties and differential scanning calorimetry techniques on buriti oil** - 2003
- [3] Shogren RL, Petrovic Z, Liu ZS, *et al.* - **Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers** – 2004
- [4] Nedjhioui M, Moulai-Mostefa N, Morsli A, *et al.* **Combined effects of polymer/surfactant/oil/alkali on physical chemical properties** - DESALINATION 185 (1-3): 543-550 NOV 1 2005.
- [5] Khan MS, Khan W, Khan SA, *et al.*, **Fluorescence studies of polystyrene in different solvents**, JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY OF PAKISTAN 27 (1): 20-23 FEB 2005.
- [6] LEITE, N. F, FRANZAN, A. H, TORRESFILHO, A, *et al.* **Dielectric-Constant, Optical-Transmission, and Thermal-Diffusivity Monitoring of iodine-impregnated Polystyrene Films**, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 39 (6): 1361-1373 MAR 20 1990.
- [7] BARRET, L. W; SPERLING, L. H.; MURPHY, C. J. **Naturally Functionalized Triglyceride Oils in Interpenetrating Polymer Networks**. J. Am. Oil Chem. Soc., v.70, n.5, p. 523-534. 1993.
- [8] ARORA, A. P.; HALEK, G. W. **Structure and Cohesive Energy Density of Fats and Their Sorption by Polymer Film**. J. Food Sci., v.59, n.6, p. 1325-1327 1994.

- [9] OKIMEN, F. E. **Studies in the Utilization of Epoxidised Vegetable Oils as Thermal Stabilizer for Polyvinyl Chloride.** Ind. Crops and Products, v. 15, p. 71-75. 2002.
- [10] BUANG, N. A. *et al.* **Production of a Low Molecular Weight Polymer from the cometathesis Reaction of Palm Oil and Cyclooctene.** J. Mol. Catal. A: Chem., v.115, p.95-99. 1997.
- [11] SCHYCHARDT, U; VARGAS, R. M; GELBARD, G. **Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Alkylguanidines Heterogenized on Different Substituted Polystyrenes.** J. Mol. Catal. A: Chem., v.109, p.37-44. 1996.
- [12] SCHYCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review,** v.9, n.1, p.199-210. 1998.
- [13] FRANÇA, L. F. *et al.* **Supercritical Extraction of Carotenoids and Lipids from Buriti (Mauritia Flexuosa): a Fruit of the Amazon Region.** J. Superc. Fluids. v.14, p.247-256. 1999.
- [14] MARIATH J. G. R.; LIMA M. C. C.; SANTOS L. M. P.; **Vitamin-A Activity of Buriti (Mauritia Vinifera Mart) and its Effectiveness in the Treatment and Prevention of Xerophthalmia - AMERICAN JOURNAL OF CLINICAL NUTRITION 49 (5): 849-853 MAY 1989**
- [15] MANO H. B, **“Introdução aos Polímeros”**, Ed. Blücher LTDA
- [16] DAROCHA G. N., BRODZKI D, DJEGAMARIADASSOU G. - **Formation of Alkanes, Alkylcycloalkanes and Alkylbenzenes During the Catalytic Hydrocracking of Vegetable Oils,** FUEL 72 (4): 543-549 APR 1993).
- [17] MAGNE F. C.; SKAU E. L.; **Viscosities and Densities of Solvent Vegetable Oils Mixtures - INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY 37 (11): 1097-1101 1945**

- [18] BECKEL A. C.; BELTER P. A.; SMITH A. K.; **Laboratory Study of Continuous Vegetable Oil Extraction – Countercurrent Extractor, Rising-Film Evaporator, and Oil Stripper** – INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY-ANALYTICAL EDITION 18 (1): 56-58 1946
- [19] BARR E. S.; **The Infra-Red Absorption Spectra of Some Vegetable Oil and Related Compounds** - PHYSICAL REVIEW 79 (2): 416-416 1950
- [20] KAISER H. R.; DOYLE C. M. - **A New Development in Vegetable Oil Refining Equipment** - JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY 37 (1): 4-7 1960.
- KHANNA M. L.; **Solar Heating of Vegetable Oil** - SOLAR ENERGY 6 (2): 60-63 1962.
- [21] NOWREY J. E., WOODAMS E. E., LONGREE K.; **Thermal Conductivity of a Vegetable Oil in Water Emulsion** - JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA 13 (3): 297& 1968.
- [22] MARSLAND J. G.; **Vegetable Oil Extraction Processes** - CHEMISTRY & INDUSTRY (13): 352& 1971.
- [23] DUFF A. J.; **Automation in Vegetable Oil Refineries** - JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY 53 (6): 370-381 1976.
- [24] PRYDE E. H.; - **Vegetable Oil Raw-Materials** - JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY 56: A719-A725 Sp. Iss. SI 1979.
- [25] PETERSON C. L, WAGNER G. L, AULD D. L – **Vegetable Oil Substitutes Diesel Fuel** - TRANSACTIONS OF THE ASAE 26 (2): 322& 1983.
- [26] STERN R. – **Fuel for the Future from Vegetable Oil** - RECHERCHE 15 (152): 260-262 1984.

- [27] DRONNE Y., GURLER J. L., **Evolution of the World Vegetable Oil Market** - OLEAGINEUX 45 (8-9): 395-397 AUG-SEP 1990.
- [28] HAAS M. J., MCALOON A. J, YEE W. C, *et al.* - **A process model to estimate biodiesel production costs** - BIORESOURCE TECHNOLOGY 97 (4): 671-678 MAR 2006.
- [29] ALBUQUERQUE M. L. S, GUEDES I., ALCANTARA P., *et al.* - **Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies** - JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY 16 (6A): 1113-1117 NOV-DEC 2005.
- [30] ALBUQUERQUE M. L. S, GUEDES I., ALCÂNTARA P., *et al.* **Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil** - VIBRATIONAL SPECTROSCOPY 33 (1-2): 127-131 DEC 19 2003.
- [31] BERNAL-ALVARADO J, MANSANARES A. M, DA SILVA E. C, *et al.* - **Thermal diffusivity measurements in vegetable oils with thermal lens technique** -REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS 74 (1): 697-699 Part 2 JAN 2003.
- [32] VIANNA, J. D. M; FAZZIO, A.; CANNUTO, S.; **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos** – Ed. Livraria da Física, SP – 2004.
- [33] BARROW, G. M., **Introduction to Molecular Spectroscopy**. McGraw-Hill, New York, 1962.
- [34] BASSI, A. B. M. S. **Conceitos fundamentais em espectroscopia** - 2000.
- [35] PODGRABINSKI T, HRABOVSKA E, SVORCIK V, *et al.* **Characterization of polystyrene and doped polymethylmethacrylate thin layers** - JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS 16 (11-12): 761-765 NOV 2005.

- [36] DURÃES, J. A.; **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.
- [37] LOUX G, WEILL, G.; **Spectres Ultraviolet du Polystyrene et de Quelques Composés Modèles** - JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE 61 (4): 484-490 1964.
- [38] TRAPEZNIKOV, A. **A Degradation of Polymere Molecules In Solution (Polyisobutylene Polymethylmetacrylate) When Passing Prestationary Stage Of Deformation** DOKLADY AKADEMII NAUK SSSR 155 (2): 430& 1964.
- [39] LENK, R. **Dependence of EPR Spectra of Free Radical Species in Polymethylmetacrylate On Gamma-Irradiation Dose** - CZECHOSLOVAK JOURNAL OF PHYSICS 11 (12): 876& 1961.
- [40] MULLER K, PALOUMPA I, HENKEL K, *et al.* **A polymer high-k dielectric insulator for organic field-effect transistors** - JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98 (5): Art. No. 056104 SEP 1 2005.
- [41] DE ANGELIS F, CIPOLLONI S, MARIUCCI L, *et al.* **High-field-effect-mobility pentacene thin-film transistors with polymethylmetacrylate buffer layer** - APPLIED PHYSICS LETTERS 86 (20): Art. No. 203505 MAY 16 2005.
- [42] BLECKMANN H, HANUSCHIK W. - **Clinical-Results With Soft Intraocular Lenses Made of Poly-Hema Klinische** - MONATSBLETT FÜR AUGENHEILKUNDE 198 (1): 9-14 JAN 1991.

- [43] HYUN J. G, CHO S. D, PAIK K. W, **A study on the temperature dependence of epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films**, JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS 34 (9): 1264-1269 SEP 2005.
- [44] URAYAMA K, KIRCHER O, BOHMER R, *et al.*, **Investigations of ferroelectric-to-paraelectric phase transition of vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer thin films by electromechanical interferometry**, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 86 (11): 6367-6375 DEC 1 1999.
- [45] GARCIA-QUIROZ A, MOREIRA SGC, DE MORAIS AV, *et al.* - **Physical and chemical analysis of dielectric properties and differential scanning calorimetry techniques on buriti oil** - INSTRUMENTATION SCIENCE & TECHNOLOGY 31 (1): 93-101 2003.
- [47] DAVID, L. A, DEMIDOV, A., **An Introduction to Laser Spectroscopy** – Ed. Plenum Press, University of East Anglia Norwich – England 1995.
- [48] MORIKAWA J, KOBAYAH I A, HASHIMOTO T, **Thermal diffusivity in a binary mixture of poly (phenylene oxide) and Polystyrene** THERMOCHIMICA ACTA 267: 289-296 DEC 1 1995.
- [49] MORIKAWA, J., TAN, J., HASHIMOTO, T., **Study of change in thermal diffusivity of amorphous polymers during glass transition**, POLYMER, VOL36 (23) 1995.
- [50] TIWARY, H. V., SAO, G. D., **An electrical method for the measurement of thermal expansion of thin films**, J. PHYS. E: SCI. INSTRUM, VOL.14, 1981.

- [51] VENUGOPAL, G., KRAUSE, S., **Development of Phase Morphologies of Poly (methyl methacrylate)-Polystyrene-Toluene Mixtures in Electric Fields**, *MACROMOLECULES*, 25 (4626-4634) 1992.
- [52] GRIFFITHS, J. D., **Introduction to Eletrodynamics**, 3rd Ed, Pretience Hall, 1999.
- [53] PEREIRA, J. R., **Deteccao fotopireletrica em materiais liquidos e pastosos**, Unicamp – Campina – Sp, 1999.
- [54] MOREIRA, S. G. C.; GUEDES, I; ALCANTARA, P, A; ZILIO, S. C. ; BARBOSA N, M ; ALBUQUERQUE, M. L. S . **Absorption and emission spectra of buriti (Mauritia flexuosa L.) oil**. *Journal of the American Chemical Society*, 2004.
- [55] GOODFELLOW CAMBRIDGE LIMITED – www.goodfellow.com; acess in december of 2005 – England.