

*este exemplar responde a nota de arquivamento da família de Nélia Leite e a justificativa pela sua manutenção*

NELIA FERREIRA LEITE

*3/11/87*  


"CONTRIBUIÇÃO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA E ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA AO ESTUDO DE MATERIAIS CATALÍTICOS SUPORTADOS EM POLÍMEROS INERTES"

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM FÍSICA.

ORIENTADOR: PROF. HELION VARGAS

CAMPINAS - 1987

## RESUMO

Materiais compostos usando polímeros como um de seus componentes têm encontrado os mais diversos usos uma vez que possuem propriedades que não são encontradas no material de uma única componente. Recentemente foi obtido compostos polímeros - óxidos metálicos pela imersão de polímeros em soluções oxidantes. Por outro lado o óxido de manganês IV tem propriedades catalíticas interessantes como a oxidação de CO.

Nós estudamos as propriedades físicas dos compostos polímeros  $MnO_2$ . Seu coeficiente de absorção óptica foi medido ( $\beta > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) usando as Espectroscopia de Fotoacústica e Transmissão combinadas. Suas propriedades magnéticas foram estudadas pela Ressonância Paramagnética, onde foi observado um efeito peculiar de envelhecimento. A difusividade térmica dos polímeros foi obtida por medidas fotoacústicas. É demonstrado que o mecanismo responsável pelo sinal fotoacústico, em todo intervalo de frequência de modulação utilizado, 10 - 100 Hz, é a deformação termoelástica das amostras. Foram feitas também algumas medidas da condutividade elétrica das amostras.

## ABSTRACT

Composite materials using polymers as a component have found many uses, since they display many properties that cannot be found in a single-component material. Recently, it was found that polymer-metal oxide composites may be obtained by immersion of the polymer sample in solutions of oxide precursor reagents.

As Mn (IV) oxide, which may be obtained as a polymer coating, is an effective CO oxidation catalyst, we have measured the physical properties of polymer supported  $MnO_2$ : Its optical absorptivity ( $\beta > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) was determined by a combined Photoacoustic and Transmission Spectroscopy. Their magnetic properties were examined by ESR and a peculiar aging effect was observed. Its thermal diffusivity was photoacoustic measured. The dominant mechanism, responsible for the photoacoustic signal, in almost the entire frequency range (10 - 100 Hz) is proven to be a thermoelastic bending of the foil samples. Some electrical conductivity measurements were also made.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. Helion Vargas, a quem quero agradecer pela dedicação, paciência e eficácia com que orientou esta tese e em particular pelo estímulo nas horas mais difíceis.

Aos professores Luiz Carlos M. Miranda e Edson Corrêa da Silva pelas proveitosas discussões no decorrer deste trabalho.

Ao grupo do professor Fernando Galembek pelas amostras e alguns resultados apresentados e em particular ao Adley pelas discussões.

Ao técnico Glaucio Gomes que muito ajudou na montagem de equipamentos.

Pelas medidas de condutividade elétrica agradeço ao Angelo.

Ao grupo de Fotoacústica e Ressonância Magnética, Norberto, Bento, Gilson, Vinha, Antônio, Valéria, Marco, Dinah, Edson, Curt e aos que passaram pelo grupo durante a minha permanência, agradeço pela ajuda no laboratório e pelo fácil convívio do dia a dia.

Muito obrigado a todos os técnicos do Instituto de Física da UNICAMP que colaboraram na realização deste trabalho e aos que me emprestaram equipamentos.

Agradeço a Glacir e a Fátima pelos desenhos e a Vânia pela datilografia.

À todos os amigos de Campinas, Roseclêa, Paulo, Rogério, Dinah, Cristina e tantos outros agradeço por terem me acolhido.

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetã agradeço por ter-me dado a oportunidade de realizar este trabalho, permitindo o meu afastamento das atividades docentes e pelo suporte financeiro.

Pelo suporte financeiro agradeço também à CAPES e à Secretaria de Tecnologia Industrial que financiou parte deste trabalho.

*A Renata e Adriana,  
por quem tudo vale  
a pena.*

## INDICE

INTRODUÇÃO	1
- Referências	5
CAP. I - OBTENÇÃO, PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS DE ÓXIDOS SUPTADOS EM POLÍMEROS	6
I-1 - Introdução	6
I-2 - Sistemática de incorporação de óxido de manganês em <u>su</u> perfícies poliméricas	7
I-3 - Propriedades estruturais dos compósitos	9
I-3.1 - Análise por difra ção de raios X	9
I-3.2 - Medida de área <u>su</u> perficial	11
I-3.3 - Microscopia eletrô nica de Varredura	13
I-4 - Propriedades catalíticas dos compósitos	17
- Referências	20
CAP. II - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS <u>PO</u> LÍMEROS SEGUNDO A RESSONÂNCIA <u>PA</u> RAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	21
II-1 - Introdução	21
II-2 - O espectrômetro de RPE	23
II-2.1 - Descrição Geral	23
II-2.2 - Calibração do cam po magnético e frequência	25

II-2.3 - Variação de temperatura	26
II-2.4 - Cálculo da concentração de íons paramagnéticos	26
II-3 - A amostra	27
II-4 - A Hamiltoniana de Spin	27
II-4.1 - A forma de linha	29
II-4.2 - O parâmetro de separação de campo zero	32
II-4.3 - A constante de acoplamento hiperfino	33
II-5 - Resultados	35
II-5.1 - Influência do modo de Preparação	35
II-5.2 - Evolução temporal dos espectros	41
II-5.3 - Efeito da temperatura	48
II-5.4 - Compostos dopados com outros íons metálicos	52
II-5.5 - Espectros RPE dos compostos PTFE / $\text{MnO}_2$ e PTFE/ $\text{MnO}_2$ -CuO	52
II-6 - Discussão e Conclusão	61
- Referências	66
 CAP. III - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS: COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA	
CA	68
III-1 - Introdução	68



III-2 - Esquema experimental	70
III-3 - Resultados e Discussões	76
III-4 - Conclusão	83
- Referências	86
<b>CAP. IV - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES T<small>ÉR</small>MICAS:</b>	
<b>MICAS: DIFUSIVIDADE T<small>ÉR</small>MICA</b>	87
IV-1 - Introdução	87
IV-2 - Teoria do efeito Fotoacústico levando-se em conta de formações termoelásticas	88
IV-2.1 - Hipótese de compressão plana e simplificações	92
IV-2.2 - Resolução da equação de difusão térmica	93
IV-2.3 - Resolução das equações elásticas	98
IV-2.4 - Sinal Acústico	101
IV-3 - Medida da Difusividade Térmica	103
IV-3.1 - Técnica da fase dos dois feixes	103
IV-3.2 - Amostra termicamente grossa levando-se em conta contribuições termoelásticas	104
IV-4 - Montagem experimental	106
IV-5 - Resultados e discussões	109
- Referências	115
<b>CAP. V - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS</b>	116
V-1 - Introdução	116
V-2 - Metodologia experimental	118

V-2.1 - Condutividade dc	119
V-2.2 - Condutividade ac	121
V-3 - Resultados e discussões	125
V-4 - Conclusão	130
- Referências	133
CAP. VI - CONCLUSÃO	134
ÍNDICE DE FIGURAS	137
ÍNDICE DE TABELAS	139

## INTRODUÇÃO

Polímeros inertes (fluorcarbonetos, poliolefinas) são sólidos de baixa energia superficial (ref. 1), pouco molháveis por água, pouco adsorventes e com baixa energia coesiva (ref. 2; 3). Estes problemas podem ser contornados quando sua superfície é modificada através de métodos de modificação de superfícies. Por outro lado, os óxidos de manganês, designados genericamente por  $MnO_x$ ,  $x \leq 2$  (ref. 4), por causa de sua variabilidade constitutiva, apresentam os mais diversos usos em áreas como catálise (decomposição de  $H_2O_2$  e de oxidação de CO), tecnologia de baterias, vidros, cerâmicas e metalurgia (ref. 5, 6).

Trabalhos recentes (ref. 7, 8, 9) mostraram que  $MnO_2$  é um modificador de superfícies de polímeros onde o material obtido mostrou-se ser composto de superfície, ou seja, sólido polimérico inalterado em seu volume, mas revestido de um fino depósito de manganês, onde algumas propriedades superficiais do polímero foram alteradas outras não, uma vez que os compostos obtidos são adsorventes, susceptíveis a adesão e molháveis por água (ref. 8).

Dadas as propriedades interessantes deste novo material, como a flexibilidade de construção (tubos, filmes, fibras) e dadas as propriedades químicas e físicas do óxido de manganês incorporado, a expectativa é que estes materiais possam ter grande interesse tecnológico e, como tal, justifiquem

ca-se um esforço para sua caracterização física e química.

No capítulo I descrevemos o procedimento utilizado na obtenção dos compósitos polímeros impregnados com  $MnO_2$ , dopados ou não com íons metálicos, e que foi desenvolvido pelo grupo do Prof. F. Galebeck (ref. 8, 9). Descrevem-se ainda algumas propriedades superficiais dos materiais como a medida do raio de giração e da área superficial, estudo morfológico e sua atividade catalítica na oxidação de monóxido de carbono.

O objetivo deste trabalho consistiu na determinação das propriedades físicas de polímeros impregnados com óxido de manganês utilizando as técnicas e equipamentos disponíveis no Laboratório de Fototérmica e Ressonância Magnética do IFGW.

Com o intuito de responder algumas perguntas necessárias para se entender o comportamento catalítico dos compósitos, utilizamos a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) apresentada no Capítulo II.

As informações obtidas a partir do espectro RPE do íon  $Mn^{2+}$ , que aparece como impureza na matriz (ref. 10), compreendem: identificação da espécie paramagnética (ref. 11), medida da oxidação e redução do íon manganês (ref. 11), determinação do caráter iônico da ligação entre o íon  $Mn^{2+}$  e sua vizinhança (ref. 12, 13), informações sobre a simetria em torno do íon  $Mn^{2+}$  (ref. 13) e comportamento destes parâmetros na presença de gases ( $N_2$ ,  $O_2$ ) em função da temperatura e envelhecimento. Com base nestas informações podemos então

sugerir como as espécies paramagnéticas superficiais se formam e discutir alterações em suas vizinhanças.

Para a determinação das propriedades ópticas dos filmes de  $MnO_2$  aderidos na superfície de polietileno, através da medida de seu coeficiente de absorção óptica, foi necessário introduzir um método, descrito no capítulo III, usando as técnicas de Espectroscopia Fotoacústica (PA) e Transmissão combinadas devido ao desconhecimento da refletividade da amostra. Outro problema encontrado foi quanto à condição de saturação dos sinais PA e de transmissão, o que foi solucionado fazendo-se com que a espessura do filme depositado fosse da ordem de nm (ref. 14).

Para medir a difusividade térmica dos compósitos, que é dada pela difusividade térmica do polímero (uma vez que o filme de  $MnO_2$  aderido na sua superfície é termicamente fino (ref. 14)), usamos a espectroscopia PA. No Capítulo IV, mostramos que para amostras com absorção superficial a difusividade térmica é medida para baixas frequências, através da relação da amplitude do sinal devido à iluminação dianteira  $S_D$  com o sinal devido à iluminação traseira  $S_T$ , introduzido por Yasa e Amer (ref. 15); ou através da diferença de fase entre os dois sinais,  $\Delta\Phi$ , desenvolvido em nossos laboratórios (ref. 16) a partir do método de Yasa e Amer. Para frequências no intervalo de 10-100 KHz devemos levar em conta, nas equações que dão o sinal PA, as deformações elásticas que ocorrem na amostra por causa do aquecimento intermitente da mesma. A difusividade térmica é determinada, neste caso, pe

lo ajuste da curva prevista para a diferença de fase do sinal devido à iluminação dianteira em função da frequência de modulação.

Deve-se esperar dos compósitos polímeros-óxido de manganês um comportamento semicondutor por causa da presença, na matriz de  $MnO_2$ , de íons de manganês em seus diversos estados de valência (ref. 10). Para melhor elucidar o tipo de condução que ocorre nos compósitos, apresentamos no Capítulo V, medidas de condutividade elétrica em função da frequência, temperatura e na presença de gases.

No Capítulo VI apresentamos um resumo dos resultados, as conclusões e as perspectivas futuras das técnicas introduzidas, bem como de utilização dos polímeros impregnados com filmes metálicos.

## REFERÊNCIA

- (1) Zisman, W.A.: "Contact angle, wettability and Adhesion", Adv. in Chem. Series, nº 43, ACS, Washington, D.C., 1-51 (1964).
- (2) Pat, U.S.: 266,8134(1948).
- (3) Katz, M.: "The heterogeneous oxidation of carbon monoxide", Ad. in Catal., 5, 177-216(1953).
- (4) Kanungo, S.B.: "J.Cata.", 58, 419(1979).
- (5) Bacon, F.A.: "Manganese" in A. Standen, Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 12, 2nd.ed., Interscience Publishers, 887(1967).
- (6) Rossmann, K.: "J. Polym. Sci.", 23, 141(1956).
- (7) Galembeck, F.; Leite, N.F.; Miranda, L.C.M.; Rechemberg, H.R. & Vargas, H.: "Phys. Status Solidi", 60, 63(1980).
- (8) Costa, A.C.: "Dissertação de Mestrado", IQ.UNICAMP, 1982.
- (9) Rubira, A.F.; Costa, A.C. & Galembeck, F.; Leite, N.F.; Silva, E.C. & Vargas, H.: "Colloids & Surface", 15, 63 (1985):
- (10) Malati, M.A.; "Chem. Ind.", London, 17, 446(1971).
- (11) Derovarre, E.G. & Vedine, J.C.: "Ind. Chim.", Belg. 38, 375 (1973).
- (12) Van Wilingh, J.S.: "Discuss. Faraday Soc.", 19, 118(1955).
- (13) Matsumura, O.: "J. Phys. Soc.", Jap., 14, 108(1959).
- (14) César, C.L.; Lima, C.A.S.; Leite, N.F.; Vargas, H.; Rubira, A.F. & Galembeck, F.: "J. App. Phys.", 57, 4431(1985).
- (15) Yasa, Z. & Amer, N.: "Meeting on Photoacoustic Spectroscopy", Ames, IOWA, artigo WA5-1 (1979).

OBTENÇÃO , PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS DE ÓXIDOS  
SUPPORTADOS EM POLÍMEROSI-1 Introdução

Polímeros inertes (fluorocarbonetos, poliolefinas) são sólidos de baixa energia superficial (ref. 1), pouco molháveis por água, pouco adsorventes e com baixa energia coesiva (ref. 2, 3). Além do problema de adesão outros problemas aparecem devido a baixa energia coesiva como tingimento, pintura e metalização. A baixa molhabilidade pode trazer problemas de conforto quando o polímero é usado como vestuário. Estes problemas podem ser contornados quando a superfície do polímero é alterada através de métodos de modificação de superfície. Por outro lado, os óxidos de manganês têm mostrado propriedades muito interessantes, usadas nas mais diversas áreas, como catálise (decomposição de  $H_2O_2$  e de oxidação de CO), tecnologia de baterias, vidros, cerâmicas e metalurgia (ref. 4, 5).

Torna-se interessante então obter-se um material composto (compósito) de óxidos de manganês suportado em polímeros, onde as propriedades interessantes dos componentes como flexibilidade de construção (tubos, filmes, fibras) e propriedades físicas e químicas do óxido, unidas podem ter grande interesse tecnológico.

Neste capítulo descrevemos o procedimento utilizado na obtenção dos compostos polímeros impregnados com óxidos de manganês dopados ou não com íons metálicos, e que foi desenvolvido pelo grupo do Prof. F. Galebeck (ref. 6, 7, 8).



Os materiais obtidos mostraram ser compósitos de superfície, ou seja, sólidos poliméricos inalterados em seu volume, mas revestidos de um fino depósito de óxido de manganês, onde algumas propriedades superficiais do polímero foram modificadas, uma vez que o compósito obtido mostrou ser molháveis por água, adsorvente e susceptível a adesão ref.7).

Apresentamos também a análise de algumas propriedades superficiais dos compósitos, como medidas do raio de giração e de área superficial, o estudo morfológico dos compósitos e de suas propriedades catalíticas.

Por estes resultados agradecemos ao grupo do Prof. F. Galebeck do Instituto de Química da UNICAMP.

#### I-2 Sistemática de incorporação de óxido de manganês em superfícies poliméricas.

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) com 190  $\mu\text{m}$  de espessura da Poliolefinas usado nas medidas de coeficiente de absorção óptica, condutividade elétrica e difusividade térmica.
- Tubos de politetrafluoretileno (PTFE) - teflon (3 x 2 mm) e tubos de PEBD (3 x 2 mm) da Plastitécnica, S.Paulo (medidas de RPE).
- Filmes de PTFE com 310  $\mu\text{m}$  de espessura da Plastitécnica, S.Paulo (Medidas de difusividade térmica, e condutividade elétrica).

- Filmes de polipropileno (200  $\mu\text{m}$ ), acetato de celulose (170 $\mu\text{m}$ ), PVC (180 $\mu\text{m}$ ) e teflon (180 $\mu\text{m}$ ) para uso em laboratorio foram usados nas medidas de difusividade termica.

Para a obtenço dos oxidos suportados em polimeros (PEBD/ $\text{MnO}_2$ ) a metodologia seguida esta abaixo:

Filmes com 30 x 40  $\text{mm}^2$  ou tubos com o comprimento desejado foram lavados com detergente, enxaguados com água e etanol, enxugados com papel absorvente, secos em estufa a 60oC por uma hora e pesados. Os tubos usados em RPE foram recozidos a 100oC para eliminar sinal intrinsico.

As amostras em forma de filme so imersas na soluço oxidante e os tubos so preenchidos com a mesma, vedados e colocados em banho na temperatura de 80oC no tempo desejado.

A soluço oxidante e composta de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  - 0,2M) em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 0,2M ou  $\text{HNO}_3$  - 0,2M).

Apos o tempo desejado as amostras foram retiradas da soluço oxidante, lavados com água e limpos com papel absorvente, para remover o oxido fracamente aderido. As amostras foram ento secas em estufas e pesadas.

Para a obtenço de amostras de PEBD/ $\text{MnO}_2$  - CuO o procedimento foi o mesmo descrito acima com a soluço oxidante composta de permanganato de potássio, ácido nitrico ( $\text{HNO}_3$  0,2M) e nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1,0M).

Para os tubos ou filmes de teflon, antes das amostras serem colocadas em soluço oxidante, foi feito uma eta

pa de sorção de ácido acético glacial por 3:00 horas e a seguir a imersão em solução oxidante foi feita em ciclos sucessivos, com substituição da solução oxidante em intervalos de tempo determinados a 84°C.

O método empregado para a obtenção de amostras de PEBD/MnO<sub>2</sub> dopadas com íons metálicos, foi a preparação do compósito PEBD/MnO<sub>2</sub> segundo a metodologia descrita acima e a seguir colocá-lo a 45°C por 130 min e 180 min em contato com a solução 1,0 M dos seguintes sais: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Li NO<sub>3</sub>.

A formação dos compósitos polímeros-óxido de manganês ocorre porque na presença de permanganato de potássio a superfície do polímero age como agente redutor (ref.9), de maneira a que o MnO<sub>2</sub> formado está em contato íntimo com a superfície do polímero permitindo que forças de Van der Waals atuem somadas às interações eletrostáticas para pHs baixos. A formação e crescimento do MnO<sub>2</sub> causa então uma adesão partícula-superfície, via uma reação superficial.

### I-3 Propriedades Estruturais dos compósitos

#### I-3.1 Análise por difração de Raios-X

Para as medidas de difração de Raios-X foi utilizado um difratômetro Phillips, com um gerador Pillsps PW 1130. Os resultados obtidos são:

Os compósitos PEBD/MnO<sub>2</sub> e PEBD/MnO<sub>2</sub>-CuO preparados em meio ácido em diferentes tempos de oxidação não apresentaram nenhum pico no difratômetro de Raio-X, com exceção

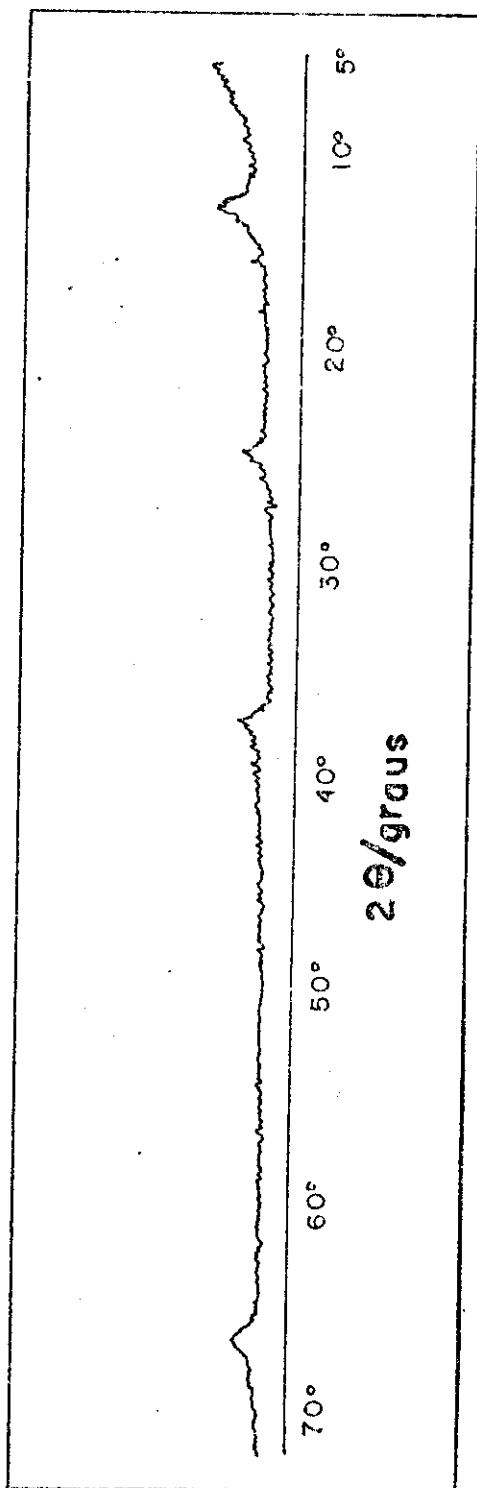


FIG. I-1: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X. Difratoograma de Raios-X de amostra de pó de  $MnO_2$  recolhido no tubo de preparação do compósito PEBD/ $MnO_2$ , em meio de  $H_2SO_4$ .

do pico do substrato.

Os compósitos PTFE/MnO<sub>2</sub> e PTFE/MnO<sub>2</sub>-CuO apresentaram difratogramas de Raios-X semelhantes aos de amostras de pó de MnO<sub>2</sub> recolhidas do frasco de preparação ou do óxido despreendido para tempos longos de preparação, com espaçamentos (d) praticamente iguais. Na Fig. I.1, vemos que estes picos são pouco intensos, o que indica que o material é praticamente amorfo.

Na tabela I.1, temos os raios de giração dos compósitos para diferentes tempos de oxidação obtidos por espaçamento de Raios-X de pequeno ângulo, onde observamos uma diminuição do raio de giração com o tempo de oxidação para os compósitos PEBD/MnO<sub>2</sub> e um aumento para o PEBD/MnO<sub>2</sub>-CuO, mas para os dois compósitos o raio de giração tende a um valor de equilíbrio em forno de ~30Å.

### I-3.2 Medida da área superficial

Nas medidas de área superficial dos óxidos suportados em polímeros foi utilizado o método de adsorção de íons de zinco (ZIA) desenvolvido por Kozawa (ref. 10) onde em condições apropriadas a quantidade de íon de zinco adsorvido é proporcional à área superficial do sólido, portanto a área pode ser determinada, medindo-se o decrescimento na concentração de uma solução de zinco que permaneceu com o óxido por um tempo necessário para que o equilíbrio químico na reação de troca fosse atingido. Os resultados estão na Tabela I.2.

Solução oxidante	Tempo de imersão (min)	$R_o$ (Å)
$KMnO_4$ 0,2 M +	120	46,4
$HNO_3$ 0,2 M	180	31,5
	240	29,0
$KMnO_4$ 0,2 M +	120	23,8
$HNO_3$ 0,2 M +	240	31,1
$Cu(NO_3)_2$ 1,0 M	480	30,0

TABELA I-1 - RAI0 DE GIRAÇÃO DOS COMPÓSITOS. *Raio de giração de estruturas de óxido de manganês (IV) impregnados em PEBD como função do tempo de imersão e da solução oxidante.*

Tempo de imersão (h)	Massa ( $mg \cdot cm^{-2}$ )	Área <sup>a</sup> ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
2	0,136	106
3	0,191	84
4	0,187	90

TABELA I-2 - MASSA E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DE  $MnO_2$  DEPOSITADO EM PEBD. *Solução oxidante de  $KMnO_4$  0,2M/ $HNO_3$  0,2M,  $T = 80^\circ C$ .*

<sup>a</sup>Óxidos secos por 1 hora a  $60^\circ C$  antes da determinação da área.

A condensação da camada de óxido com redução e/ou fechamento de microporos, conduz ao mesmo tempo à abertura de macroporos. Este fenômeno é exatamente análogo ao de sinterização ou coalescência de partículas pequenas originando partículas grandes, e tendo como resultado a redução da área superficial, observada para o PEBD/MnO<sub>2</sub>.

O PTFE/MnO<sub>2</sub> preparado segundo a metodologia descrita, com uma massa de óxido depositada de 1.95 mg cm<sup>-2</sup> e uma área de 78 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> antes da secagem, apresentou uma área de 98 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> após secagem à 150°C por 3:00 horas, portanto há um aumento da área superficial com a secagem.

Não foi possível medir a área superficial do PEBD/MnO<sub>2</sub>-CuO.

### I-3.3 - Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias obtidas por MEV usando um microscópio JEOL - ISM 25 SII, estão nas figuras 1-2, 3 e 4, onde vemos que a estrutura dos compósitos é a de gel poroso com formação de pontes estruturais entre o polímero e o óxido depositado (Fig. I.3) e bastante irregulares (Fig. I.2).

A análise do perfil do compósito PTFE/MnO<sub>2</sub>, mostrou que o óxido é depositado na forma de camadas, o que era esperado devido ao modo de preparo destes compósitos por etapas.

Estes resultados indicam que, para os compósitos PEBD/MnO<sub>2</sub>, ocorre o fechamento dos poros durante o envelhecimento ou secagem e a estrutura de gel tende a um equilíbrio com raio de giração de ~ 30Å.

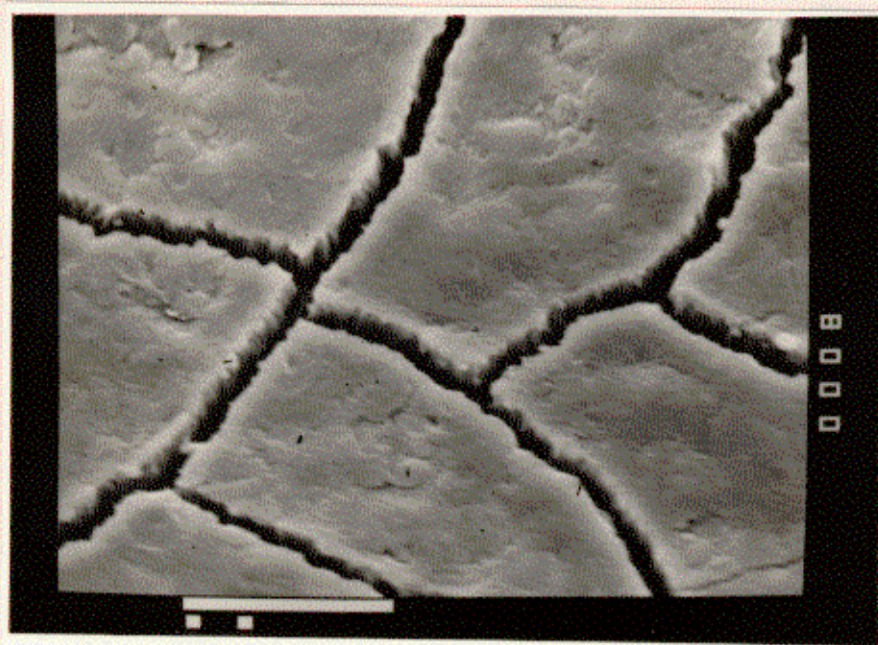


FIG. I-2: MEV DO PEBD/MnO<sub>2</sub>. Micrografia eletrônica de varredura da su perfície de filme de MnO<sub>2</sub> incorporado em PEBD. Aumento 3.000 X - Ângulo 45°. Metalização a ouro durante 4 min.



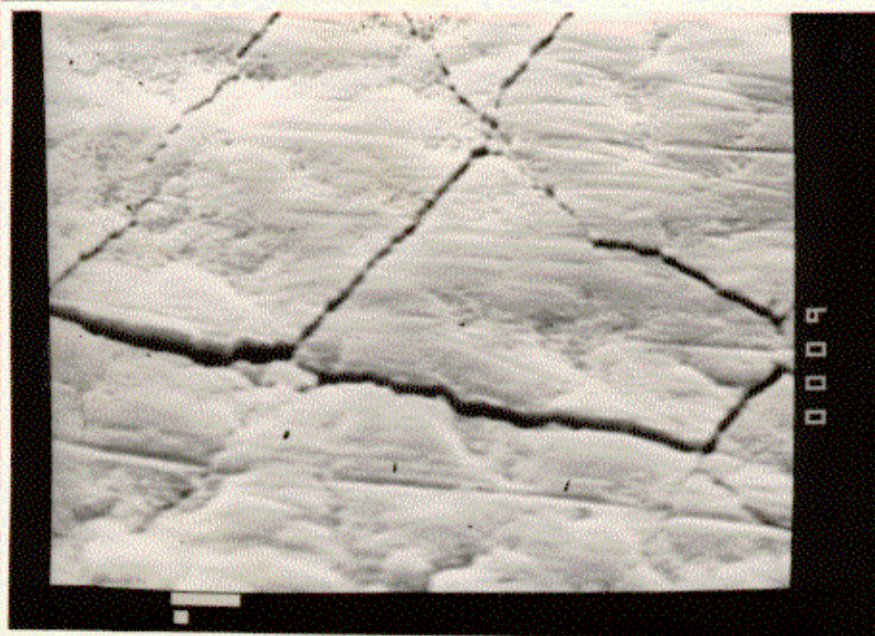


FIG. I-3: MEV DO PEBD/MnO<sub>2</sub> - CuO. *Micrografia Eletrônica de Varredura de filme de MnO<sub>2</sub> - CuO incorporado em PEBD. Aumento 10.000 X - ângulo 45°. Metalização a ouro durante 4 min.*

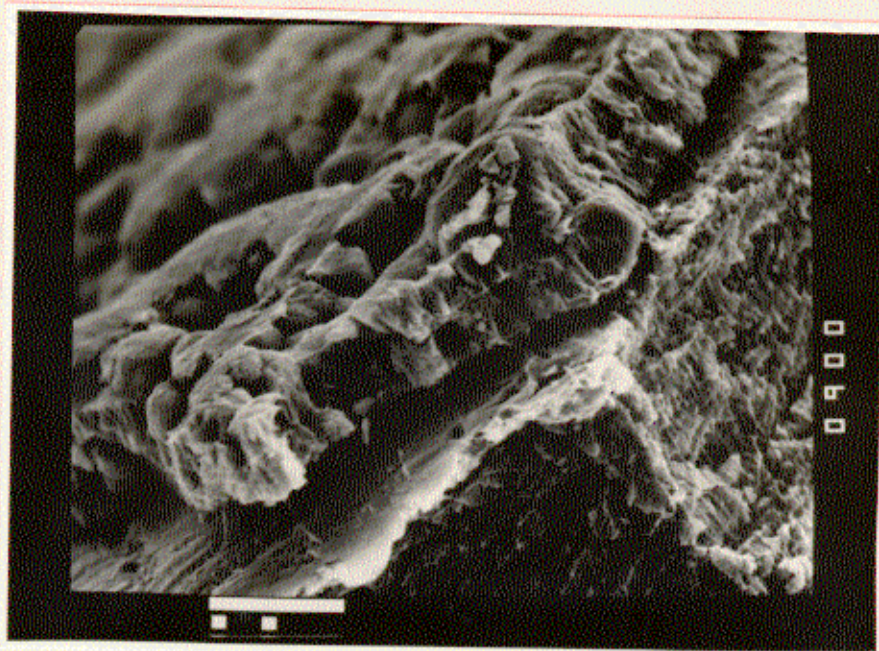


FIG. I-4.a: MEV DE UMA SEÇÃO TRANSVERSAL DE PTFE/MnO<sub>2</sub>. Aumento 2.000 x - ângulo 10°. Metalização a ouro durante 4 min.

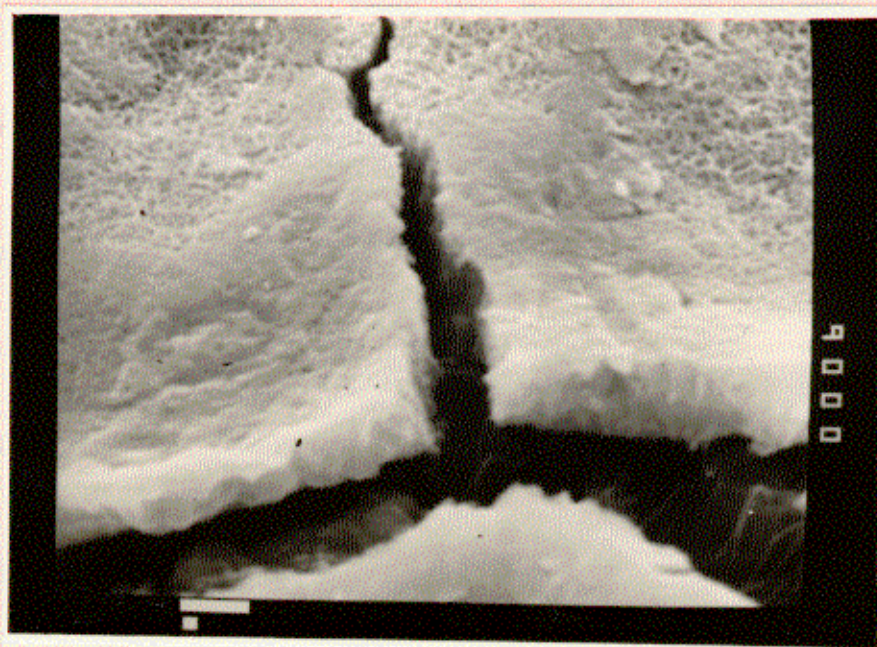


FIG. I-4.b: MEV DO PTFE/MnO<sub>2</sub>-CuO. Aumento 10.000 X - ângulo 45°. Metalização a ouro durante 4 min.

Para os compósitos PEBD/MnO<sub>2</sub>-CuO o aumento do raio de giração com o tempo de oxidação é devido à formação de um gel mais estruturado inicialmente pela presença de Cu<sup>2+</sup> adsorvido por troca iônica com o óxido manganês hidratado formando o complexo superficial do tipo CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, estabilizando a estrutura de poros menores.

#### 1-4 - Propriedades catalíticas dos compósitos

A atividade catalítica dos compósitos polímeros - óxidos metálicos sobre a reação de oxidação de CO a CO<sub>2</sub> foi estudada a partir da taxa de conversão de CO em CO<sub>2</sub>; esta por sua vez foi obtida através da análise da mistura reacional colhida em fluxo, à pressão ambiente, antes e após sua exposição ao catalisador, seguindo a seguinte rotina:

1. Coleta da mistura reacional antes da exposição ao catalisador e a partir da análise do pico de absorção do CO a 4,8 μm, cálculo da transmitância do CO, quantificando o monóxido de carbono inicial.

2. Procedimento idêntico para a mistura reacional após sua exposição ao catalisador, quantificando o monóxido de carbono residual.

3. A partir da quantidade inicial e residual de CO, a quantidade de monóxido de carbono que reagiu foi determinada e com isto a taxa de conversão.

O equipamento utilizado foi o espectrometro infravermelho Shimadzur IR-408.

Não houve detecção de CO<sub>2</sub> para os compósitos PEBD/

MnO<sub>2</sub> e PEBD/MnO<sub>2</sub> - CuO, na forma de tubos e filmes testados em temperaturas inferiores às utilizadas com o teflon, devido ao baixo ponto de fusão do PEBD.

Alguns resultados obtidos para os compósitos PTFE/MnO<sub>2</sub> - CuO e PTFE/MnO<sub>2</sub> dopados com íons metálicos estão nas tabelas abaixo.

Vemos por estes resultados que o desempenho catalítico é acentuado quando dopado com íons Cu<sup>2+</sup>, enquanto íons de Zn<sup>2+</sup> não exercem efeito sobre a atividade catalítica do PTFE/MnO<sub>2</sub>.

Outro fato importante é que a atividade catalítica do compósito PTFE/MnO<sub>2</sub> submetido à sorção de íons Cu<sup>2+</sup> é igual ao do PTFE/MnO<sub>2</sub> - CuO.

Temp.°C (± 1)	Fluxo ar (ml/min)	Razão ar:CO (V/V)	Condiçiona mento da amostra *	% Conversão CO a CO <sub>2</sub> (min)
98,2	10,1	94,3:5,7	1 h	46 ; 40,5 (30) (65)
158	9,97	93,4:6,6	1 h	100 ; 100 ; 100 ; 100 (30) (135) (340) (372)

TABELA I-3 - ATIVIDADE CATALÍTICA DO PTFE/MnO<sub>2</sub>-CuO NA OXIDAÇÃO DE CO A CO<sub>2</sub>. Tubo com 1,58 mg de óxido depositado internamente.

Temp.°C (± 1)	Fluxo ar (ml/min)	Razão ar:CO (V/V)	Condiçiona- mento da amostra*	% Conversão CO a CO <sub>2</sub> (min)
163	10,03	91,4:8,6	3 h	37 ; 37 (10) (32)
- Este tubo foi preenchido com uma solução 1M de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e mantido a 45°C por 14:00 horas. Após esta etapa o seu desempenho foi avaliado.				
155	10,03	92,3:7,7	4 h	100 ; 100 ; 100 (10) (32) (115)

TABELA I-4 - ATIVIDADE CATALÍTICA DO PTFE/MnO<sub>2</sub> DOPADO COM Cu<sup>2+</sup>. Tubo com  $l = 302$  cm,  $d_i = 2$  mm e  $1,95 \text{ mg.cm}^{-2}$  de óxido depositado internamente. Após sorção temos 18,8 % em massa de cobre incorporado ao óxido inicial.

Temp.°C (± 1)	Fluxo ar (ml/min)	Razão ar:CO (V/V)	Condiçiona- mento da amostra*	% Conversão CO a CO <sub>2</sub> (min)
163	10,03	92,3:7,7	4 h	30 ; 25,6 ; 22 (10) (34) (60)
- Tubo preenchido com Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1M, mantido por 12 horas a 45°C. Após esta etapa o seu desempenho foi avaliado.				
166	10,03	92,3:7,7	4 h	23 ; 20 ; 23 (10) (33) (60)

TABELA I-5 - ATIVIDADE CATALÍTICA DO PTFE/MnO<sub>2</sub> DOPADO COM Zn<sup>2+</sup>. Tubo com  $l=220$  cm,  $d_i=2$  mm e  $1,95 \text{ mg.cm}^{-2}$  de óxido depositado internamente. Após sorção temos 19,7% em massa de zinco incorporado ao óxido inicial.

## REFERÊNCIA

- (1) Zisman, W.A.: "Contact angle, wettability and adhesion", Adv. in Chem. Series, nº 43, ACS, Washington, D-C., 1-51 (1964).
- (2) Pat, U.S.: 266,8134 (1948).
- (3) Katz, M.: "The heterogeneous oxidation of carbon monoxide", Adv. in Catal., 5, 177-216 (1953).
- (4) Rossman, K.: "J. Polym. Sci.", 23, 141 (1956).
- (5) Bacon, F.A.: "Manganese" in A. Standen, Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 12, 2nd. ed., Interscience Publishers, 887 (1967).
- (6) Galembeck, F.; Leite, N.F.; Miranda, L.C.M.; Rechemberg, H.R. & Vargas, H.: "Phys. Status Solidi", 60, 63 (1980).
- (7) Costa, A.C.: "Dissertação de Mestrado, IQ. UNICAMP, 1982.
- (8) Rubira, A.F.; Costa, A.C. & Galembeck, F.; Leite, N.F.; Silva, E.C. & Vargas, H. "Colloids & Surfaces", 15, 63 (1985).
- (9) Rasmussen, J.R.: "J. Am. Chem. Soc.", 99, 4736 (1977).
- (10) Kozawa, A.: "J. Electrochem. Soc.", 106, 552 (1959).

## CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS POLÍMEROS SEGUNDO A RPE

II-1 Introdução

O espectro típico de Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.) do íon de manganês (II) consiste usualmente de um conjunto bem resolvido de linhas espectrais. Assim mudanças permanentes ou transientes na vizinhança do íon induzem mudanças espectrais que podem ser seguidas com uma sequência adequada de espectros.

Tem sido feitos estudos de RPE de íons  $Mn^{2+}$  dopados em sólidos quanto à transição de fase (ref. 1), defeitos (ref. 2), campo cristalino (ref. 3), etc. No caso de íons  $Mn^{2+}$  dopados na superfície de resinas (ref. 4) e zeolites (ref. 5, 7) foram discutidos o caráter da ligação entre o íon  $Mn^{2+}$  e o adsorvedor, o tipo de sítio de adsorção (ref. 5, 6) e o campo cristalino em torno do íon  $Mn^{2+}$  (ref. 7). O primeiro espectro de RPE em solução aquosa foi observado por Tinkham e outros (ref. 8). Foi feito um estudo de largura de linha para íons  $Mn^{2+}$  em vários solventes (ref. 9): a altas temperaturas para soluções não aquosas há um aumento da largura de linha com a temperatura, da mesma maneira que foi observado para soluções aquosas de manganês (II) que contêm íons sulfatos e cloretos (ref. 10). Este aumento da largura de linha foi tentativamente atribuído à troca entre ligante e solvente. Foram feitos também estudos quanto à mudança do espectro RPE devido à mudanças de concentrações de

Íons  $Mn^{2+}$  na solução (ref. 11). Neste caso os espectros apresentam uma única linha para soluções que têm alta concentração de  $Mn^{2+}$  ou o sexteto hiperfino para baixas concentrações de manganês(II). Estes resultados são interpretados em termos de interação dipolar entre íons  $Mn^{2+}$  e da interação de troca.

Yamamura e outros (ref. 12) usaram o íon  $Mn^{2+}$  como sonda para a superfície de óxido de magnésio obtendo informações sobre o íon  $Mn^{2+}$  e sua vizinhança na superfície do óxido através do espectro de RPE do íon.

A partir do espectro de RPE do íon  $Mn^{2+}$  muitas informações podem então ser obtidas: A intensidade do espectro é proporcional à concentração do íon  $Mn^{2+}$  e pode ser também uma medida da oxidação ou redução do íon manganês. A constante de acoplamento hiperfino está relacionada com o caráter iônico da ligação entre o íon  $Mn^{2+}$  e sua vizinhança (ref. 13, 14). O parâmetro de separação de campo zero fornece informações sobre o campo cristalino e a simetria em torno do íon  $Mn^{2+}$  (ref. 13).

Neste Capítulo exploramos a presença do íon  $Mn^{2+}$  em nossas amostras, fazendo um estudo do espectro de RPE do íon  $Mn^{2+}$  presente nos compósitos polímeros PEBD/ $MnO_2$  e PEBD/ $MnO_2$  dopados ou não com íons metálicos ( $Cu^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) sobre diversos aspectos: modo de preparo, envelhecimento, tratamento térmico e influência de gases.



## II-2 O espectrômetro de RPE

### II-2.1 Descrição Geral

Em nossas medidas de RPE utilizamos o espectrômetro Varian E-12 esquematizado na Figura II-1.

A amostra de RPE colocada na cavidade ( $C_3$ ) é irradiada pela energia de microondas gerada pela Klystron (K) da ponte de microondas. Em nossas medidas utilizamos a cavidade retangular E-231 Multi-Purpose da Varian, que tem frequência de ressonância 9,56 Hz (nominal), modo de operação  $TE_{102}$  e fator Q de qualidade mínimo igual a 7000 (ref. 15) e para a geração de microondas uma ponte Varian E-101 a qual fornece microondas entre 8,86 Hz e 9,66 Hz.

O campo magnético (E) é modulado ( $A_2$ ) a alta frequência (100 KHz) através de um sistema seletor e pode ser variado em seu módulo ( $F_2$ ). Durante a variação do campo magnético podemos atingir uma intensidade de campo adequada para induzir RPE na amostra, ocorrendo uma variação na quantidade de energia de microonda absorvida pela amostra, e causando uma variação na energia de microonda refletida da cavidade. A energia refletida (modulada no campo de modulação) é direcionada pelo circulador ( $C_2$ ) a um cristal detetor ( $D_2$ ).

Após a detecção no cristal, o sinal resultante de 100 KHz é amplificado (A) e aplicado a uma seção receptora numa das unidades de modulação.

O sinal amplificado é fase detectado ( $L_2$ ) e enviado ao eixo Y de um registrador. No eixo X do registrador te

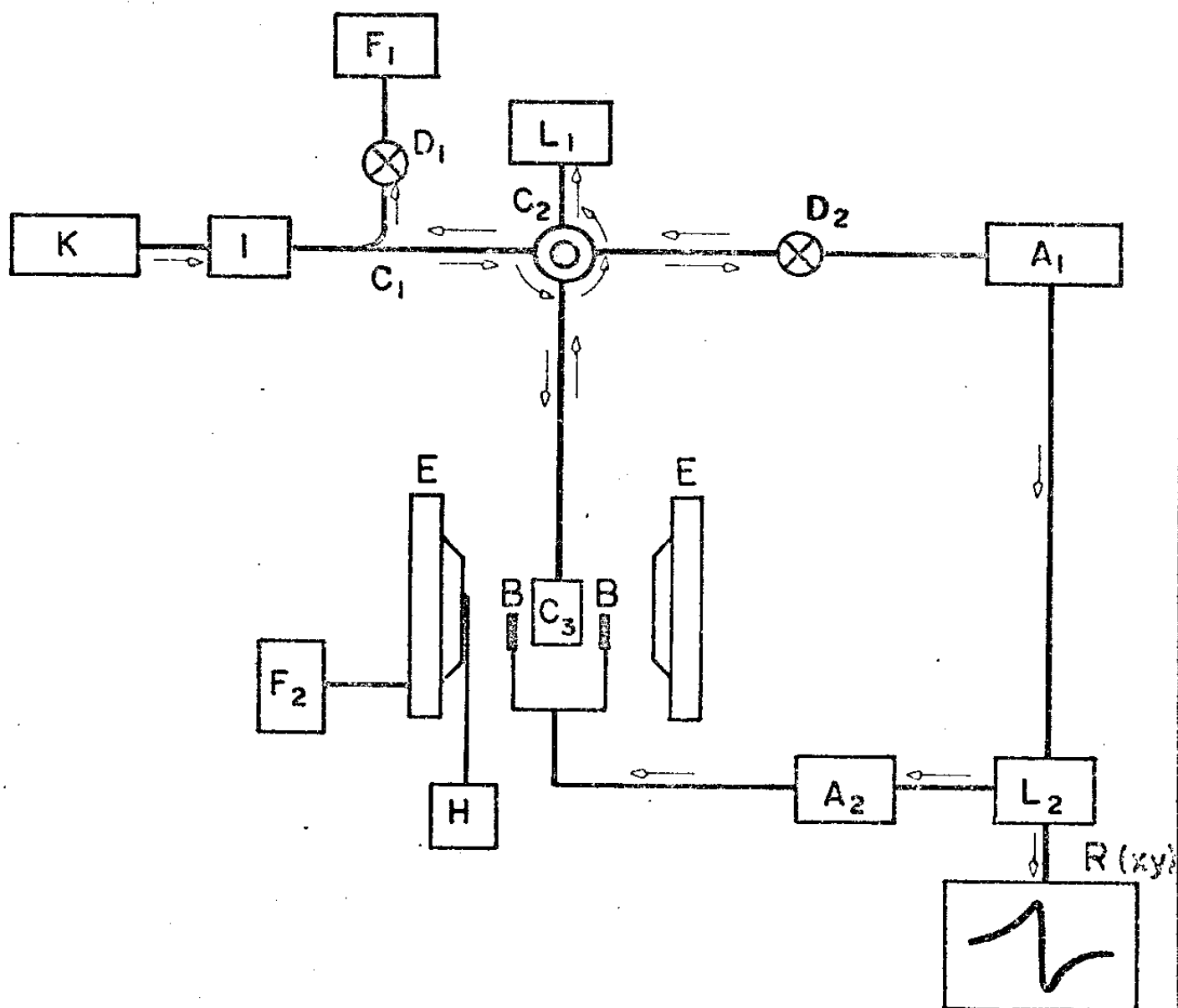


FIG. II-1: ESQUEMA ESPECTRÔMETRO RPE. Esquema do Espectrômetro de Resonância Magnética Eletrônica da Varian modelo E.12, onde K é uma Klystron de 9.56 GHz, C<sub>3</sub> uma cavidade retangular TE 102, E o eletroímã, H a ponta Hall, D<sub>2</sub> o cristal detetor, R um registrador XY onde X são os valores do campo magnético e Y é a derivada da absorção.

mos os diversos valores do campo magnético em Gauss o qual é controlado por um sensor Hall (H) (ref. 16).

## II-2.2 Calibração do campo magnético e da frequência

### a) Campo Magnético

Como utilizamos banda X (o campo magnético é da ordem de 3 KG) em nossas medidas, a calibração do campo magnético foi feita usando a RMN do proton, onde o campo de ressonância é dado por  $h\nu = g\beta H$ . Substituindo os valores de  $\beta$  e  $h$  (ref. 17) e sendo o  $g$  do proton igual a  $5.585564 \pm 0.00017$  (ref. 18) e  $\nu$  a frequência de ressonância do proton, o campo de ressonância fica dado pela equação:

$$H(\text{Gauss}) = 234,868 \nu (\text{Hertz}) \quad \text{Eq. II-1}$$

As medidas de RMN foram realizadas com o acoplamento de um "Kit" Varian WL-210 à estrutura básica do espectrômetro E-12. A frequência de ressonância do proton foi medida com um freqüencímetro digital FD-703 da Megabrás com precisão de  $10^{-6}$  a 25°C e que opera no intervalo de 10 Hz a 50 MHz.

### b) Frequência

As medidas de frequência em banda X foram feitas com um freqüencímetro da Phillips modelo PM-7070 com precisão de  $10^{-4}$  GHz.

### II-2.3 Variação de Temperatura

Para a variação de temperatura utilizamos o sistema E-257/WL-257 da Varian acoplado à cavidade de ressonância.

Nêste dispositivo um fluxo de gás passa por um aquecedor elétrico e um controlador de temperatura tipo resistência. O gás aquecido é dirigido para a amostra que está aproximadamente 2,5 cm acima do controlador, permitindo atingir temperaturas que vão até 300°C, a uma precisão de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Para maior precisão da temperatura na amostra utilizamos um termopar de Ferro-Constantan colocado a 2 cm da amostra, calibrado a 0°C (gelo água) e a tensão foi lida com um multímetro digital Keithley 160 com precisão de 0,01mV.

### II-2.4 Cálculo da concentração de íons paramagnéticos

A concentração de íons  $\text{Mn}^{2+}$  foi calculada com referência a uma amostra de DPPH, usando um computador Vax/VMS versão V4.2 para efetuar a integração dupla do espectro.

A amostra padrão de DPPH foi preparada com 650  $\mu\text{g}$  de massa. Como o diphenylpicrylhidrazyl contém 0.95 spins/molécula e sua massa molecular é 394 (ref. 19), tem-se  $1,53 \times 10^{21}$  spins/g.

Em nossas medidas a potência de micro-ondas foi mantida suficientemente baixa para evitar saturação, e como resultado temos que a área da linha de absorção é proporcional ao número de spins. Usamos também uma amplitude de modu

largura muito menor que a largura de linha para evitar distorções da linha de absorção.

Neste caso a concentração de íons  $Mn^{2+}$  será dada por:

$$C = \frac{N_p}{A_p} A, \quad \text{Eq. II-2}$$

onde  $N_p$  é o número de spins do padrão,  $A_p$  é a área obtida por integração dupla da derivada da curva de absorção do padrão e  $A$  é a área obtida do mesmo modo para a amostra.

### II-3 A amostra

Para as medidas de R.P.E. foram utilizados, para a obtenção dos compósitos polietileno-óxidos metálicos, tubos de polietileno de baixa densidade (PEBD) com 3mm de diâmetro externo e espessura de 0,3mm. Estes foram previamente aquecidos a 100°C por 10 minutos para eliminar sinais intrínsecos (radicais livres) de ressonância magnética.

Estes compósitos foram obtidos conforme o procedimento descrito no Capítulo I.

Foram utilizados também os compósitos PTFE/ $MnO_2$  e PTFE/ $MnO_2$  - CuO, obtidos conforme metodologia já descrita em tubos de 2mm de diâmetro interno.

### II-4 A Hamiltoniana de Spin

Os espectros paramagnéticos observados para os

compósitos polímeros, que foram preparados com sal de cobre na solução oxidante, apresentam 6 linhas (Fig.II-2) que podem ser explicados por uma Hamiltoniana de spin, contendo um termo de estrutura hiperfina de simetria esférica, com nenhum termo de estrutura fina, e atribuída ao íon  $Mn^{2+}$  que aparece na matriz  $MnO_2$  como impureza (ref. 20), com  $S = 5/2$  e  $I = 5/2$ , estado fundamental  $^6S$  e configuração eletrônica  $3d^5$ .

Neste caso a Hamiltoniana de Spin é (ref. 21)

$$H_0 = \langle g \rangle \beta \vec{H}_0 \cdot \vec{S} + D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + \langle a \rangle \vec{S} \cdot \vec{I}, \quad \text{Eq.II-3}$$

onde  $\vec{H}_0$  é o campo magnético estático,  $\langle g \rangle$  é o valor  $g$ ,  $\beta$  o magneton de Bohr,  $\langle a \rangle$  é a constante hiperfina,  $D$  é o parâmetro de separação de campo zero e  $z$  refere-se à simetria axial e, para amostras observadas em forma de amorfos, a direção do eixo de simetria é distribuída ao acaso em relação ao campo magnético aplicado  $\vec{H}_0$ .

As transições permitidas são  $\Delta m_S = \pm 1$  e  $\Delta m_I = 0$ , onde  $m_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$  e  $m_I = I, -I, -I+1, \dots, I-1, I$ . Como as amostras são amorfas o espectro hiperfino observado resulta da transição  $|-1/2, m_I\rangle \leftrightarrow |1/2, m_I\rangle$  e as outras linhas da estrutura fina aparecem como uma linha larga de fundo (envelope) devido a efeitos anisotrópicos da separação de campo zero. O espectro observado corresponde então as transições permitidas  $\Delta m_I = 0$ .

#### II-4.1 A forma de linha

As posições do campo magnético das várias transições podem ser deduzidas a partir da parte estática da Hamiltoniana de Spin (Eq. II.3) e são dadas pela expressão de segunda ordem deduzida por Tinkhan (ref. 8):

$$H' = \frac{h\omega}{\langle g \rangle \beta} = H_0 + \langle A \rangle m_I + \frac{\langle A \rangle^2}{2H_0} [I(I+1) - m_I^2 + m_I(2m_s+1)]$$

Eq. II-4

onde

$$\langle A \rangle = \frac{\langle a \rangle}{\langle g \rangle \beta} \quad \text{Eq. II-5}$$

Tanto a Eq. II-4 como a Eq. II-5 são dadas em unidades de gauss.

Para o caso de amorfos, efeitos de segunda ordem são pequenos, então as transições  $|-5/2, m_I\rangle \leftrightarrow |-3/2, m_I\rangle$ ,  $|3/2, m_I\rangle \leftrightarrow |5/2, m_I\rangle$  e  $|-3/2, m_I\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_I\rangle$ ,  $|1/2, m_I\rangle \leftrightarrow |3/2, m_I\rangle$  estão em boa aproximação simetricamente distribuídas em torno da transição  $|-1/2, m_I\rangle \leftrightarrow |1/2, m_I\rangle$  dentro de cada componente hiperfina do espectro. Além disso, correções de probabilidade de transição de ordem zero podem ser negligenciadas de tal maneira que a forma de linha de cada componente hiperfina é também simétrica. Com isto a localização da transição  $|-1/2, m_I\rangle \leftrightarrow |1/2, m_I\rangle$  em boa aproximação pode ser dada pelo centro das componentes hiperfinas, de onde as

constantes da Hamiltoniana de Spin podem ser extraídas.

Na síntese dos espectros foi assumido que as ressonâncias individuais tem forma de linha Lorentziana e tem todas a mesma largura. Como em nossos experimentos a frequência é mantida constante e o que medimos é a derivada da absorção, o espectro paramagnético do ion  $Mn^{2+}$  em nossas amostras pode ser dado por (ref. 22).

$$F(H) = Y'(H) = \frac{16 Y'_m \left( \frac{H - H'}{1/2\Delta H_{pp}} \right)}{\left[ 3 + \left( \frac{H - H'}{1/2\Delta H_{pp}} \right)^2 \right]^2}, \quad \text{Eq. II-6}$$

onde  $H'$  é dado pela equação II-4 e as seguintes relações são válidas entre as constantes das curvas da absorção e de sua derivada.

$$Y_m = \frac{4}{3} (\Delta H_{pp}) Y'_m$$

$$A = \frac{2\pi}{3^{1/2}} Y'_m (\Delta H_{pp})^2 \quad \text{Eq. II-7}$$

$$\Delta H_{1/2} = 3^{1/2} (\Delta H_{pp})$$

$A$  é a área sob a curva de ressonância  $Y(H)$ ,  $\Delta H_{1/2}$  é a largura de linha a meia altura e  $Y_m$  é a intensidade da curva de absorção.

Na Fig. II-2 temos o espectro RPE simulado por computação usando as equações II-4 e II-6 para o composto



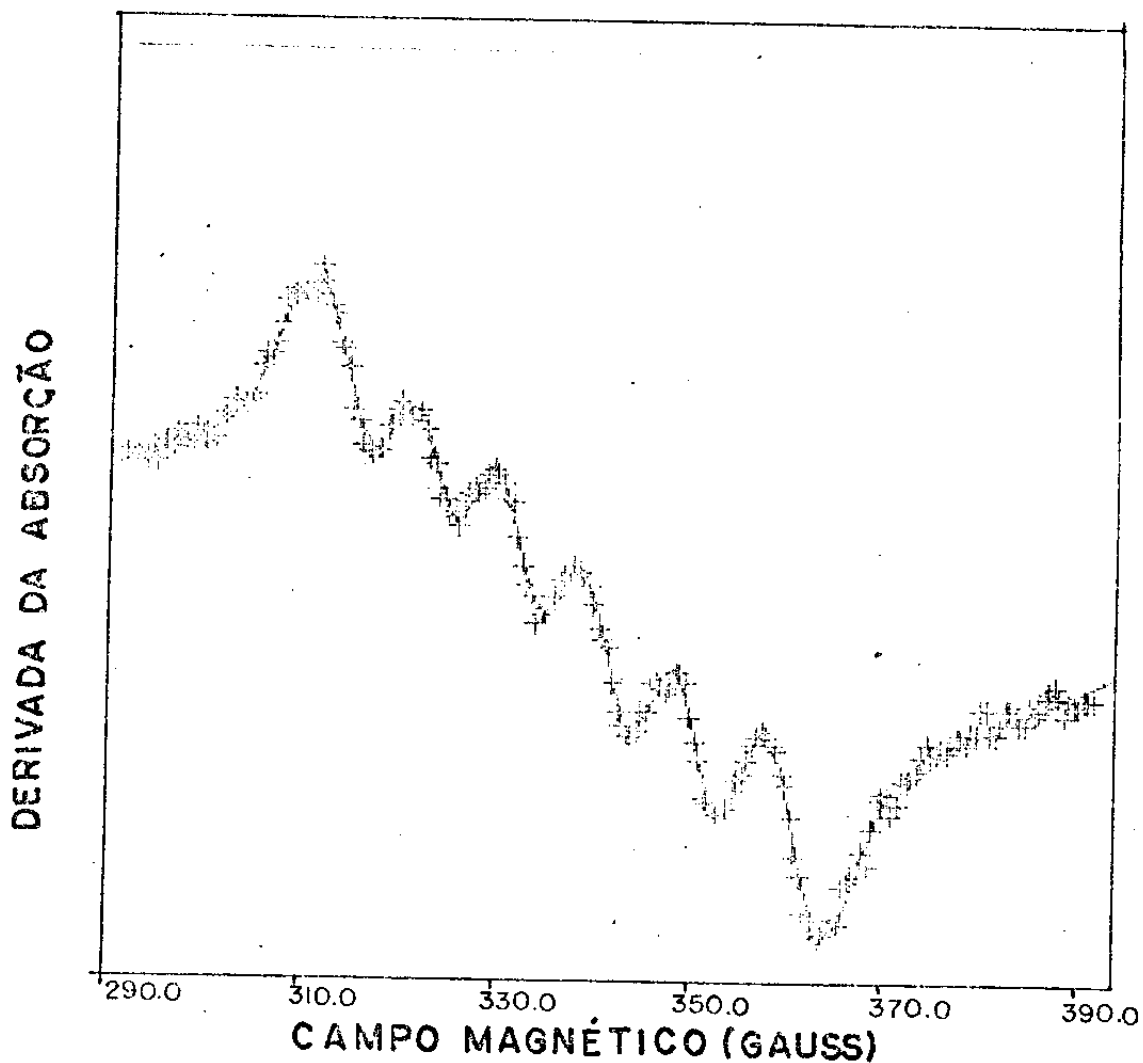


FIG. II-2: ESPECTRO DE RPE DO PEBD/ $\text{MnO}_2$ -CuO SIMULADO. Tubo exposto à solução aquosa de  $\text{KMnO}_4$  0,2M -  $\text{HNO}_3$  0,2M-Cu( $\text{NO}_3$ ) $_2$  1,0M, por 5 horas,  $T = 80^\circ\text{C}$ . Espectro obtido após 91 dias de preparo. A linha sólida representa a simulação do espectro.

PEBD/MnO<sub>2</sub> - CuO, com 5 horas na solução oxidante e após 91 dias de preparo. A linha contínua representa a simulação do espectro e os seguintes parâmetros foram encontrados:

$$\langle g \rangle = 2.029 \quad e \quad \langle A \rangle = (93 \pm 2) \text{ gauss}$$

#### II-4.2 O parâmetro de separação de campo zero D

Para o cálculo do parâmetro D utilizamos o método de Allen (ref. 23) que utiliza a razão da intensidade das linhas hiperfinas das transições permitidas para estimativas de D.

Como vimos para amostras amorfas apenas observamos as transições  $|-1/2, m_I\rangle \leftrightarrow |1/2, m_I\rangle$  do ion Mn<sup>2+</sup>. As outras transições aparecem como uma linha larga ou envelope devido a efeitos anisotrópicos da separação de campo zero. Allen considerou que o eixo do termo D tem orientação aleatória em relação ao campo magnético e calculou a intensidade  $I_{m_I}$  resultante para a linha hiperfina correspondendo ao número quântico nuclear  $m_I$  que é dado na equação II-8 para termos até a 4ª ordem:

$$I_{m_I} \propto \left[ 2 - \frac{A^2(35-4m_I^2)}{2(g\beta H_0)^2} - \frac{5,334 D^4}{(g\beta H_0)^2} - \frac{D^2(34,14)(35-4m_I^2)}{(g\beta H_0)^2} + \frac{D^4(208)(35-4m_I^2)^2}{(g\beta H_0)^4} \right] \quad \text{Eq. II-8}$$

O método consiste então em utilizar a relação entre a razão das intensidades das linhas hiperfinas  $5/2/3/2$  e  $5/2/1/2$  com o parâmetro D.

Usando os valores  $\langle g \rangle = 2.029$  e  $\langle A \rangle = 93$  G e  $H_0 = 3304$  G correspondendo ao espectro da Figura II-2 fizemos uma simulação da relação das intensidades hiperfinas com D usando a equação II-8 (Fig. II-3). Então a partir da razão das intensidades das transições hiperfinas medidas experimentalmente (espectro Fig. II-2) e com o auxílio da Fig. II-3 medimos o parâmetro D. O valor encontrado foi  $(164 \pm 2)$  G.

Com este procedimento medimos todos os parâmetros D que aparecem neste trabalho.

#### II-4.3 A Constante de acoplamento hiperfino A

Matsumura (ref. 14), através do espectro de RPE de vários sais contendo o ion  $Mn^{2+}$ , obedecendo a Hamiltoniana de Spin da equação (II-3), propôs que há uma relação linear entre a constante de acoplamento hiperfino  $\langle A \rangle$  e a ionicidade da ligação entre o ion  $Mn^{2+}$  e sua vizinhança, que é mostrada na Figura II-4.

A ionicidade foi calculada a partir da eletronegatividade do ion  $Mn^{2+}$  e dos ions negativos vizinhos e do número de ions negativos vizinhos usando equações formuladas por Pauling (ref. 24).

A ionicidade de nossas amostras foi estimada em termos desta relação, usando a Figura II-4 e o valor da cons

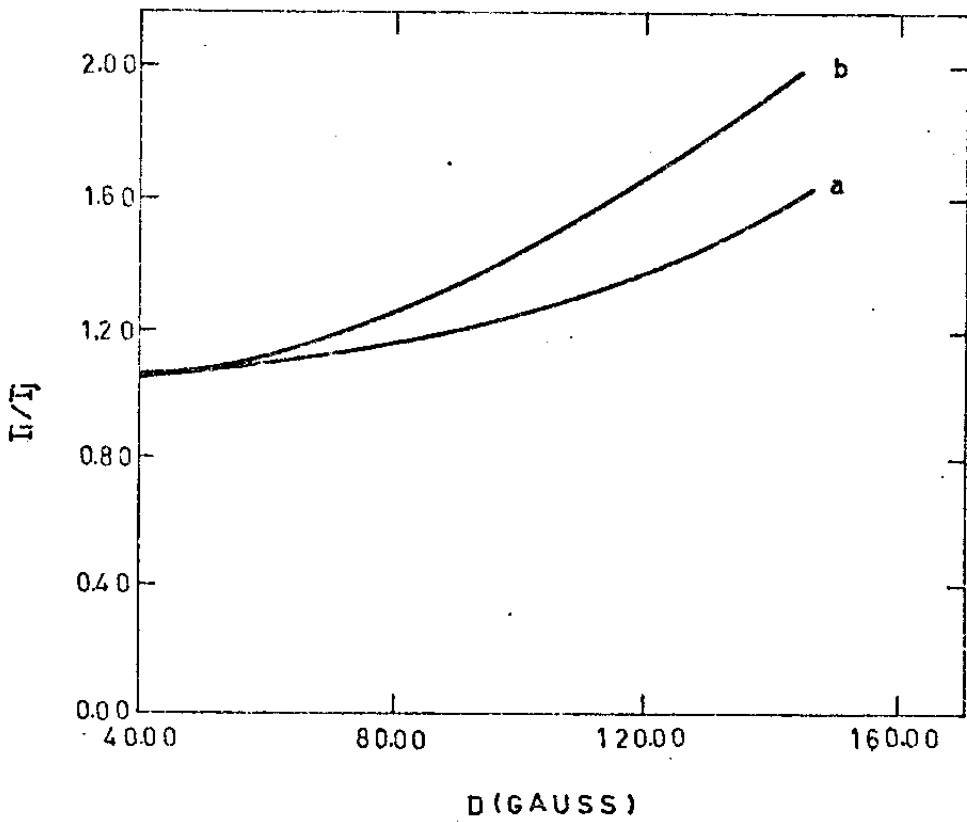


FIG. II-3: PARÂMETRO D. Variação da relação  $I_i/I_j$  para as intensidades das linhas  $h_f$  como função dos valores calculados de D. a:  $I_{5/2} / I_{3/2}$ ; b:  $I_{5/2} / I_{1/2}$ .

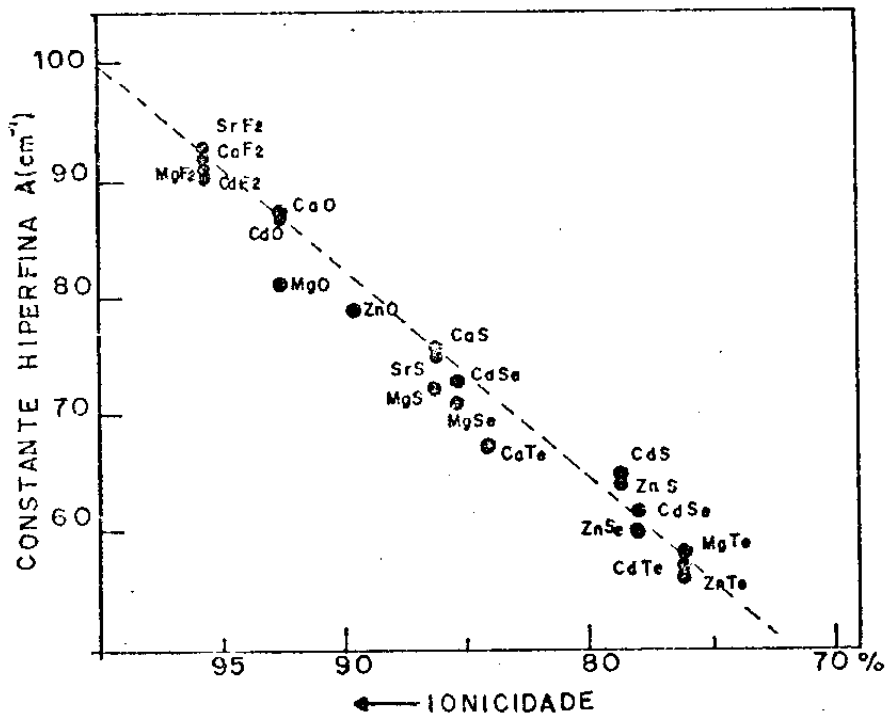


FIG. II-4: RELAÇÃO ENTRE A CONSTANTE DE ACOPLAMENTO HF E A IONICIDADE. Relação entre a constante de acoplamento  $h_f$  e a ionicidade da ligação entre o íon  $Mn^{2+}$  e sua vizinhança para vários sais contendo o íon  $Mn^{2+}$  segundo Matsumura (ref. 14).

tante de acoplamento hiperfino observado ( $\langle A \rangle = 93G$ ), em torno de 94%.

## II-5 Resultados

### II-5.1 Influência do modo de preparação

Espectros de RPE foram obtidos em compósitos preparados pela metodologia já descrita. A Figura II-5(a-c) mostra espectros obtidos para amostras preparadas por imersão de PEBD em solução de  $KMnO_4$  contendo  $H_2SO_4$  (II-5(a) e II-5(b)) ou  $HNO_3$  (II-5(c)). Os espectros mostram uma linha larga e fraca com largura de linha da ordem de 400 gauss e  $g \approx 2,02$ . Contudo, a exposição da amostra preparada em  $HNO_3$  a solução de sal de cobre, leva ao aparecimento de uma estrutura hiperfina, que fica mais definida com o envelhecimento da amostra (Fig. II-5(d) e (e)).

Foram também obtidos espectros de amostras preparadas por imersão de PEBD em soluções de  $KMnO_4$  0,2M/ $HNO_3$  0,2M/ $Cu(NO_3)_2$  1M (PEBD/ $MnO_2$  -  $CuO$ ) com diferentes tempos de oxidação (Fig. II-6 (a-e)). Aqui também se observa a estrutura hiperfina, porém o maior tempo de oxidação leva a uma mudança no espectro inicial, com o aparecimento de um pico de absorção com  $g = 2,22$ , o qual pode ser atribuído ao ion  $Cu^{2+}$  incorporado ao óxido impregnado. Esta absorção é geralmente observada em amostras com alta concentração, onde a estrutura hiperfina não é observada (ref. 25). Este fato dá uma clara demonstração da presença do Cobre (II) em nossas amostras.

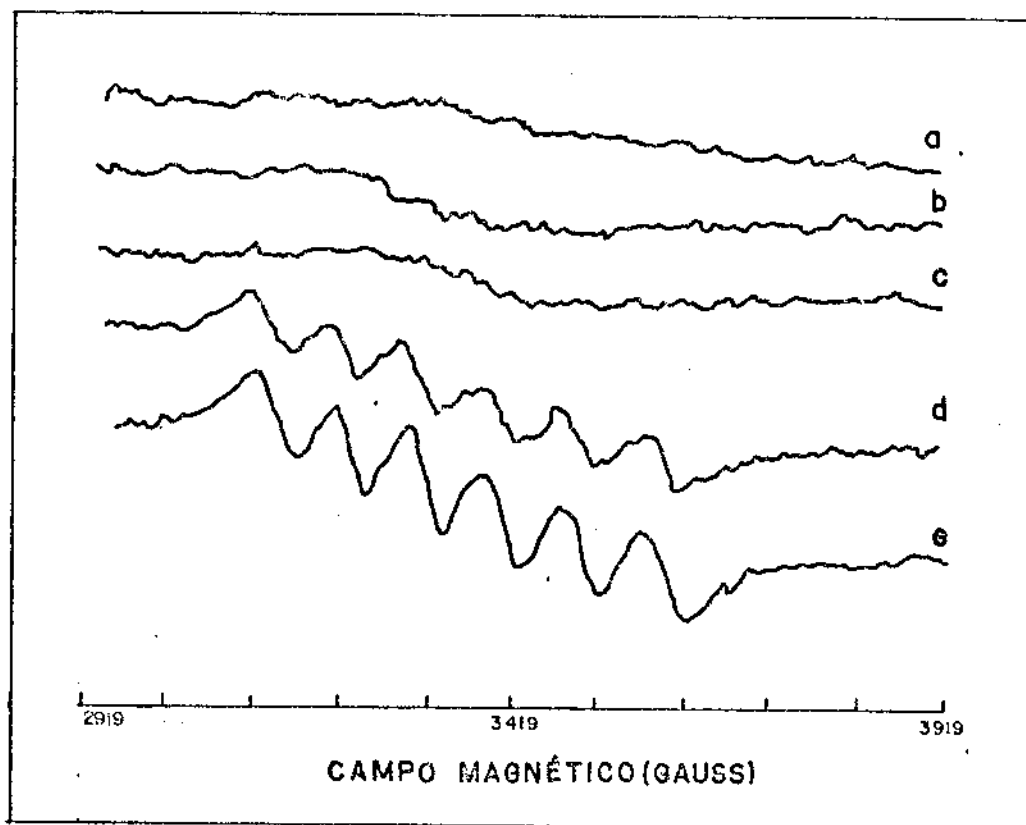


FIG. II-5: ESPECTRO RPE DE ÓXIDO DE MANGANÊS SUPTADO EM PEBD. a: tubo exposto à solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M por 4 h,  $80^\circ\text{C}$ , espectro obtido após 24 h de preparação; b: o mesmo, após 30 dias ao ar; c: o mesmo que a, mas substituindo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por  $\text{HNO}_3$ ; d: o mesmo que c, após imersão em  $\text{CuSO}_4$  1,0 M por 3 h,  $45^\circ\text{C}$ ; e: o mesmo que d, após 60 dias.

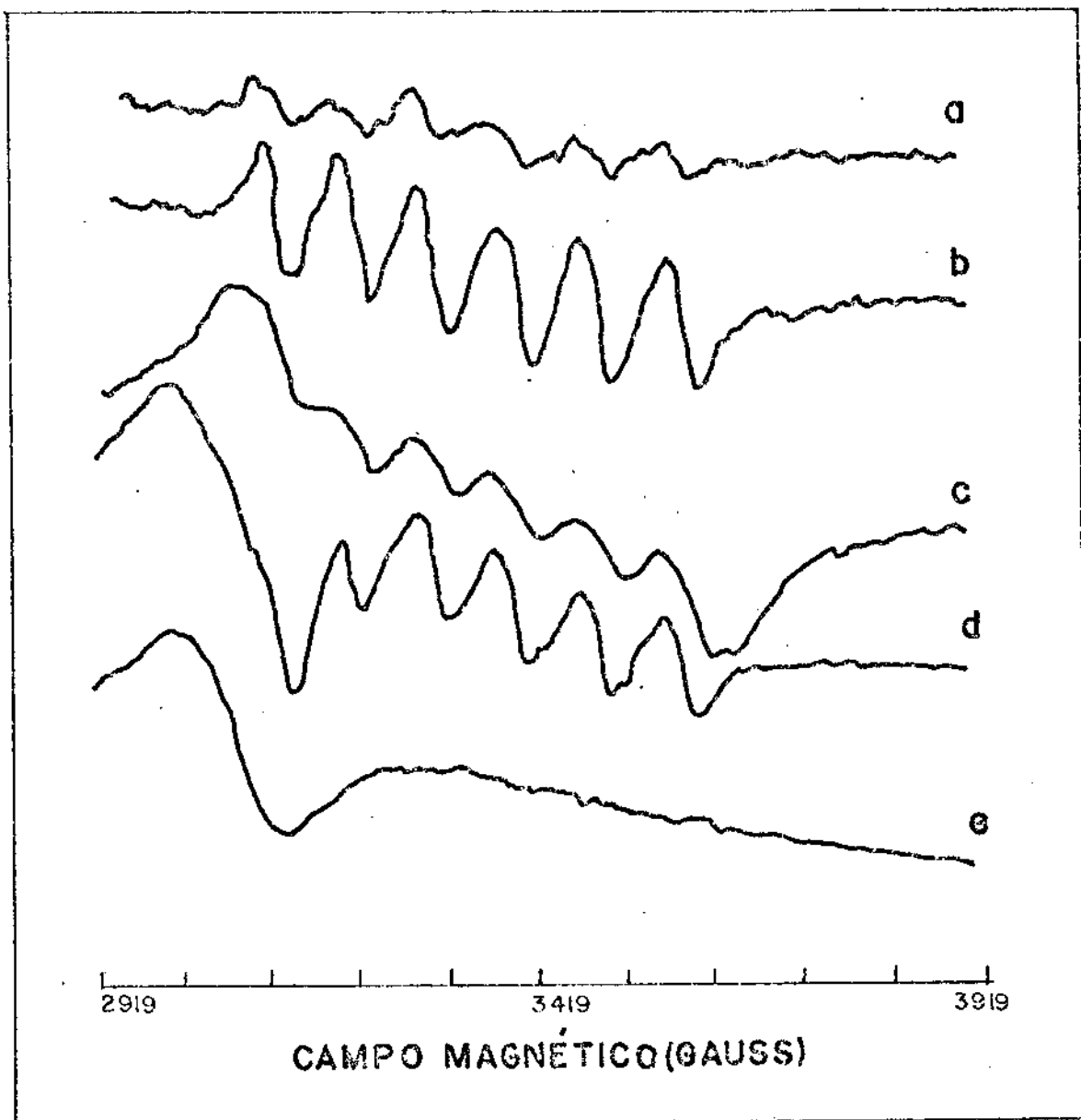


FIG. II-6: ESPECTRO RPE DE ÓXIDO DE MANGANÊS DOPADO COM COBRE SUPORTADO EM PBD. DIFERENTES TEMPOS DE PREPARAÇÃO. a, b, c, d: tubos expostos à solução aquosa de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M -  $\text{HNO}_3$  0,2 M -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1,0 M por 60, 190, 300 e 520 min., respectivamente, à  $80^\circ\text{C}$ ; e: tubo exposto a solução aquosa de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1,0 M por 660 min,  $T=80^\circ\text{C}$ .

tras.

Observamos que amostras que tenham mesmo tempo de preparo, porém com molaridade da solução de cobre diferente (0,5M e 1M), apresentam a estrutura hiperfina mais intensa para a solução de maior molaridade (Fig. II-7).

A estrutura hiperfina observada, que é composta de 6 linhas com valor  $g = 2,02$  medido na parte central do espectro, e apresentando constante hiperfina  $A \approx 90$  G, foi atribuída ao íon  $Mn^{2+}$  e não a seus outros estados de oxidação. Os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  tem sinais tão fracos, e alargados por interação spin-órbita e separação de campo zero, que se torna difícil de observá-los em pós ou amorfos à temperatura ambiente (ref. 26).

Nas condições utilizadas, contribuições à forma do espectro dos íons  $Mn(III)$  e  $Mn(IV)$  podem ser considerados desprezíveis, porém a contribuição do  $Cu(II)$  parece ser fundamental no entendimento da sequência temporal de aparecimento e desaparecimento do desdobramento hiperfino.

A largura de linha e a intensidade do sinal de cada componente do sexteto dos íons  $Mn^{2+}$  são parâmetros sensíveis à variações locais. Na figura (II-8) a largura de linha correspondendo à transição  $M_I = 1/2$  é mostrada em função de diferentes tempos de oxidação. Percebe-se um alargamento inicial, e em seguida, para tempos maiores de oxidação, a largura permanece constante.

Os possíveis mecanismos para explicar o alargamento de linha observado podem ser interação dipolar ou intera



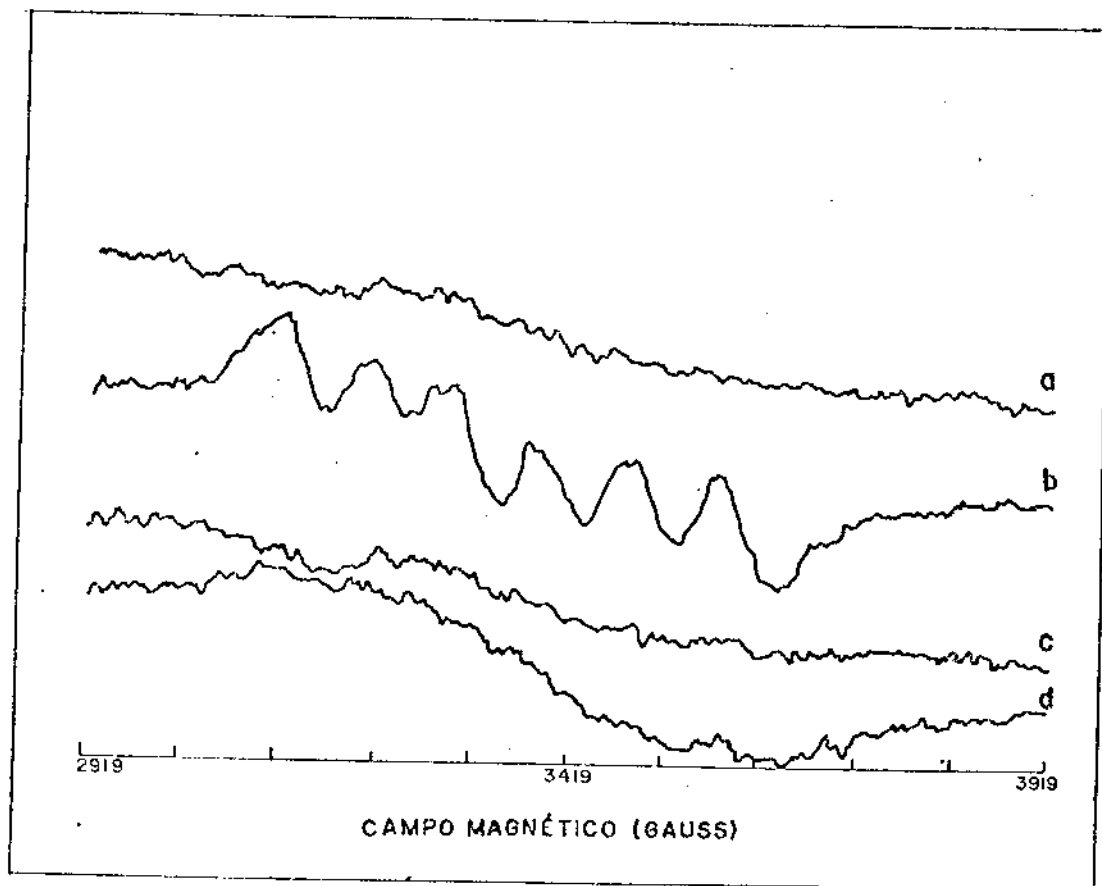


FIG. II-7: ESPECTRO RPE DE PEBD/MnO<sub>2</sub>-CuO. DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SAL DE COBRE. a: tubo exposto à solução aquosa de KMnO<sub>4</sub> 0,2M - HNO<sub>3</sub> 0,2M - Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,0M por 3 h, T = 80°C; b: o mesmo após 4 dias; c: tubo exposto à solução aquosa KMnO<sub>4</sub> 0,2M - HNO<sub>3</sub> 0,2M - Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,5M por 3h, T=80°C ; d: o mesmo que c, 4 dias após.

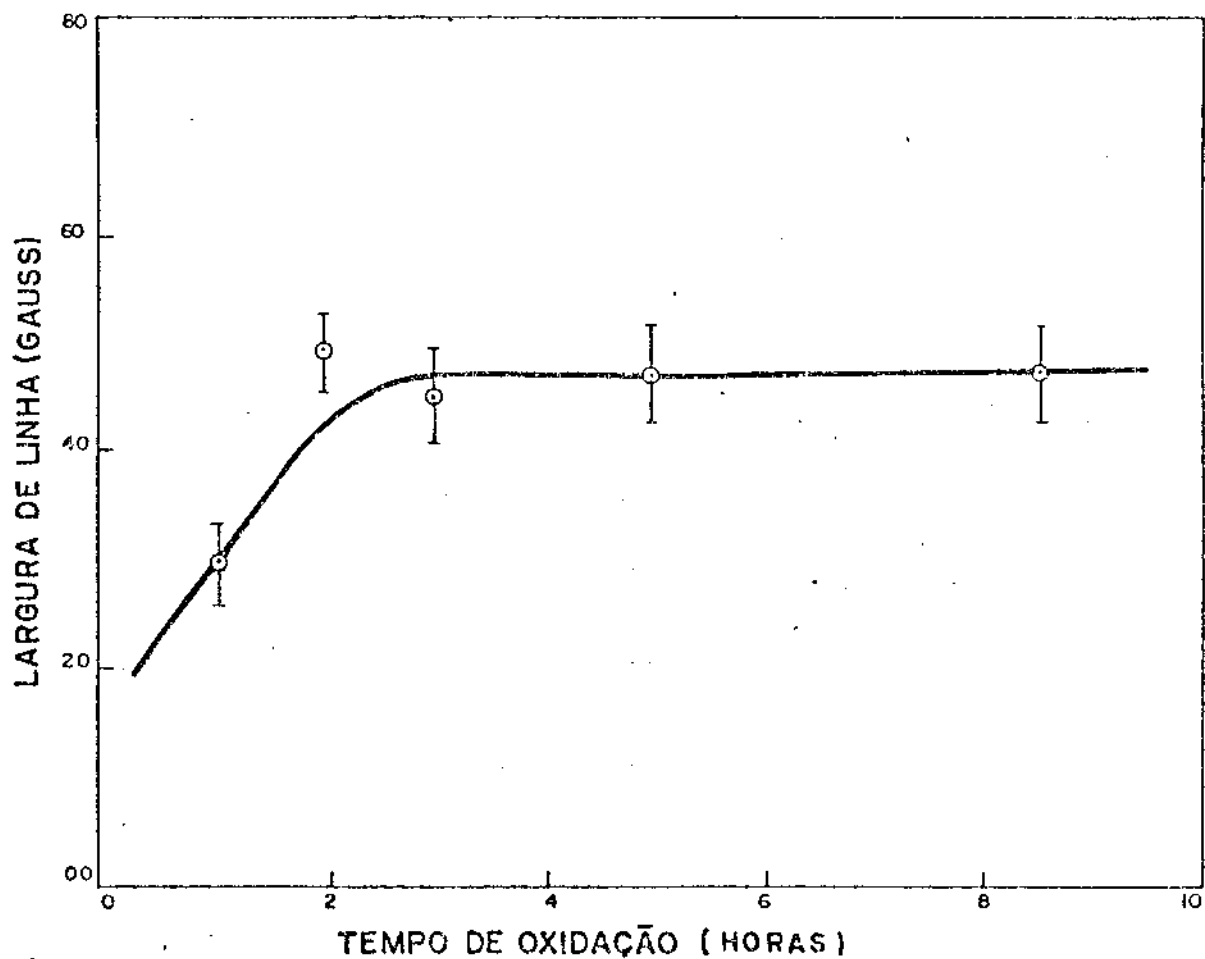


FIG. II-8: LARGURA DA LINHA HF EM FUNÇÃO TEMPO DE PREPARAÇÃO. *Largura de linha da transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  em função do tempo de preparação ou oxidação para o composto PEBD/MnO<sub>2</sub> - Cu<sub>0</sub>.*

ção de troca entre íons de Mn(II) e interação com outros íons na superfície do compósito. As características destas interações variam no tempo devido às modificações das vizinhanças, introduzidas especialmente pelos íons de Cu(II) e será estudada nas próximas seções.

## II-5.2 Evolução Temporal dos espectros

Fizemos um estudo do envelhecimento dos compósitos PEBD/MnO<sub>2</sub> e PEBD/MnO<sub>2</sub> - CuO através da RPE, explorando a presença dos íons Mn<sup>2+</sup> em nossas amostras, com o intuito de avaliar potencial catalítico das amostras em meio ambiente e na presença de gases.

### II-5.2.1 Em meio ambiente

A Figura II-9 mostra a evolução temporal do compósito PEBD/MnO<sub>2</sub> mantido no meio ambiente. Nota-se que os espectros de uma mesma amostra registrados até 200 dias após sua preparação, não se alteram. O espectro é composto de uma linha única, com largura de linha da ordem de 400 G e  $g = 2,02$ .

Na figura II-10 temos o espectro RPE do compósito PEBD/MnO<sub>2</sub> - CuO em função do envelhecimento da amostra em meio ambiente. Inicialmente temos uma linha larga (Fig.II-10(a)), alguns dias depois (Fig.II-10(c)) o espectro apresenta um conjunto de 6 linhas bem resolvido correspondendo à configuração de estrutura hiperfina do estado <sup>6</sup>S do íon de manganês,

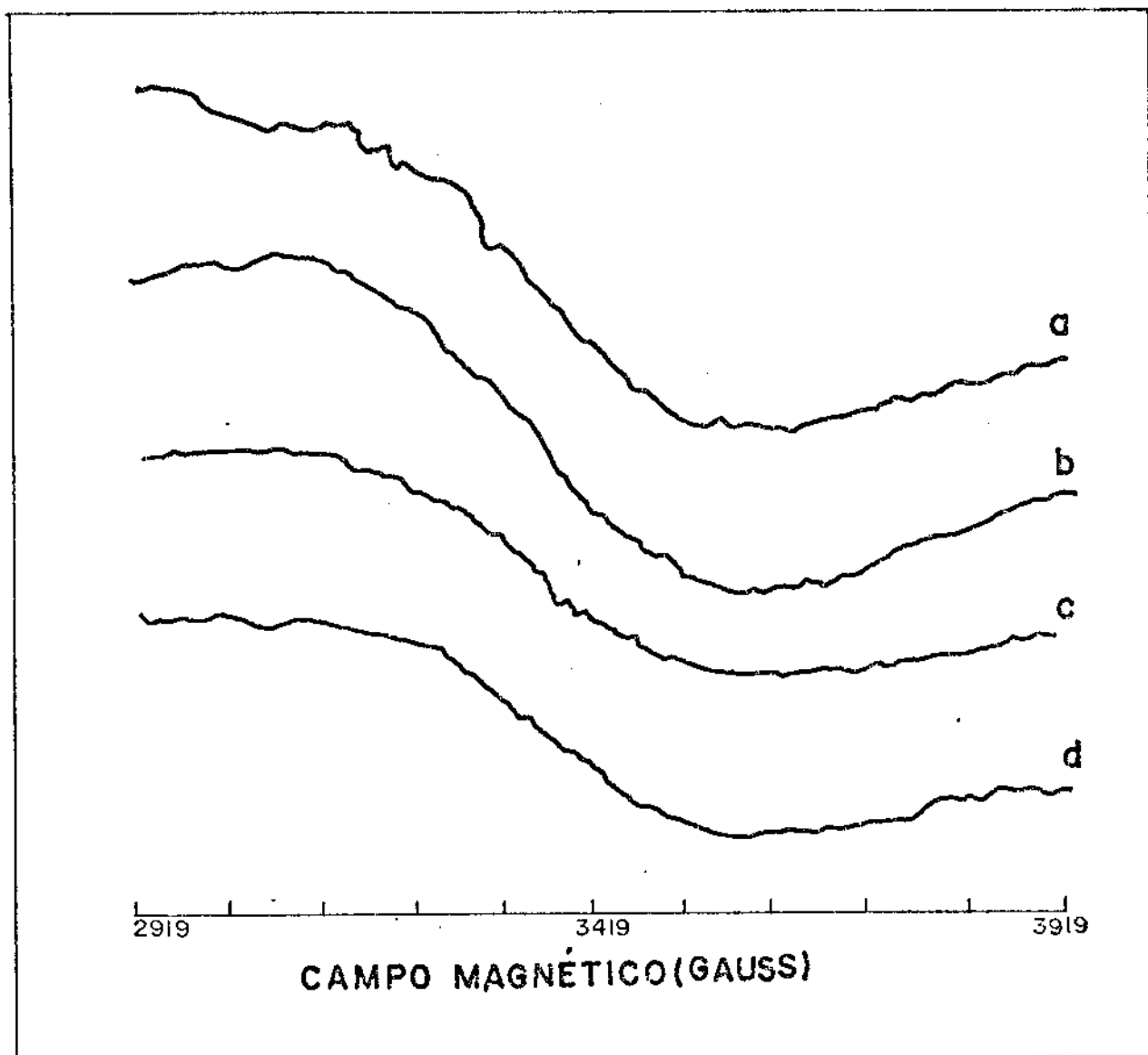


FIG. II-9: EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ESPECTRO RPE DO PEBD/MnO<sub>2</sub>. Tubo exposto à solução aquosa de KMnO<sub>4</sub> 0,2 M - HNO<sub>3</sub> 0,2 M por 4 horas, T = 80°C. a: 1; b: 41; c: 108 e d: 212 dias após a preparação da amostra. Não há variação dos espectros.

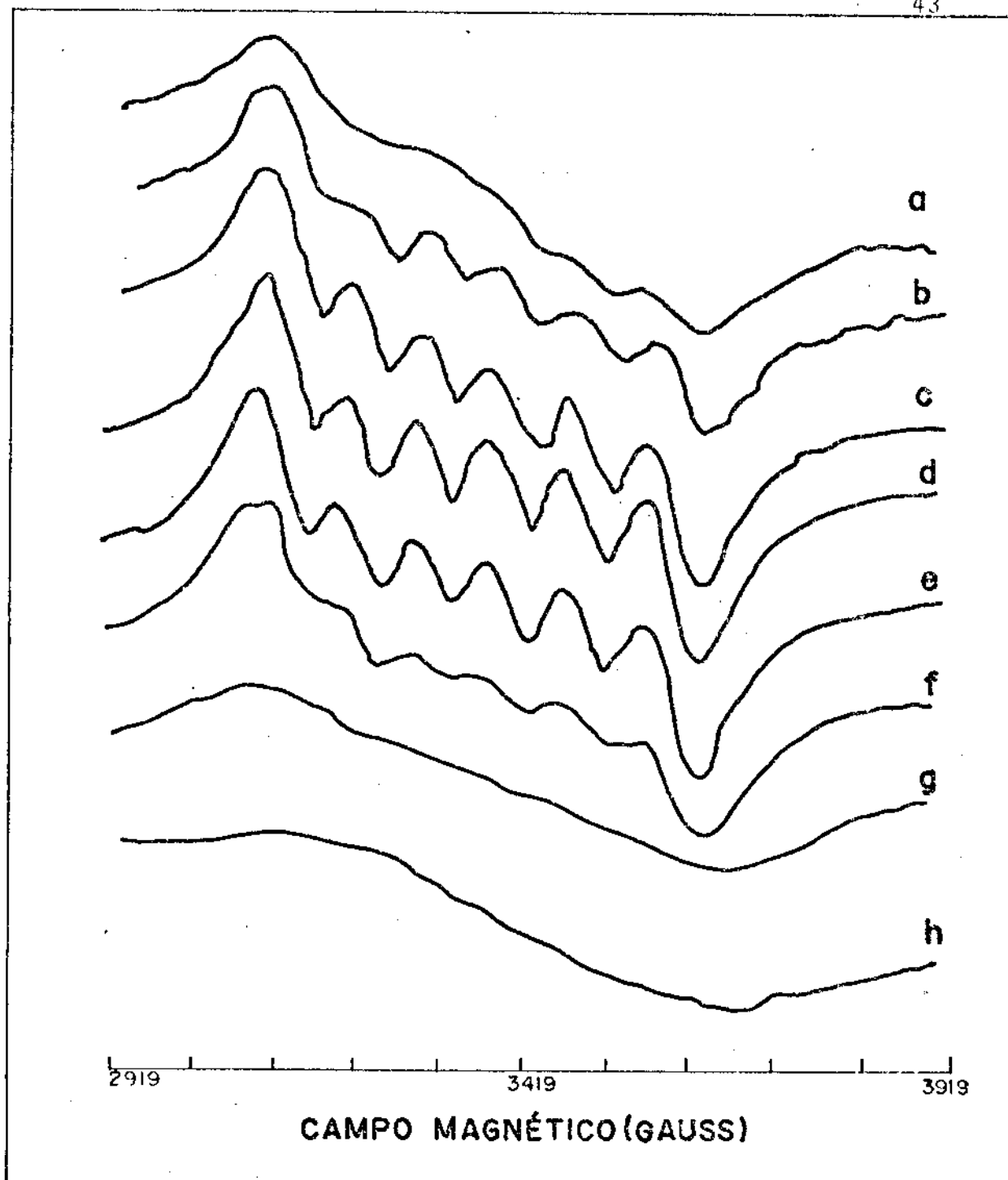


FIG. II-10: EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ESPECTRO RPE DO PEBD/MnO<sub>2</sub>-CuO. Tubo exposto à solução aquosa de KMnO<sub>4</sub> 0,2 M - HNO<sub>3</sub> 0,2 M.-Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1 M por 120 min., T = 80°C. a:1; b:2; c:3; d:23; e:42; f:109; g: 203 e h: 332 dias após a preparação da amostra. Há uma evolução das linhas h<sub>f</sub> seguida de uma involução das mesmas.

superposto à linha larga que neste tempo também foi alargada como mostra a figura II-11. Estas modificações continuam até a amostra ter 25 dias. Então junto com um estreitamento lento da linha larga, uma involução do espectro se torna aparente, até que em torno de 200 dias após a preparação da amostra nenhuma estrutura hiperfina é observada (Fig.II-10(g)). Posteriormente nenhuma alteração nos espectros é observada (Fig.II-10(h)).

O mesmo comportamento do espectro RPE foi observado para amostras preparadas com diferentes concentrações da solução contendo permanganato de potássio e sal de cobre, bem como para diferentes tempos de impregnação, exceto para variações na escala de tempo para evolução e involução do sexteto hiperfino.

Como vimos anteriormente estes espectros podem ser atribuídos ao  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$  e  $I = 5/2$ ) e as 6 linhas podem ser explicadas pela Hamiltoniana de Spin dado pela equação II-3.

Baseado então na Hamiltoniana (Eq.II-3) e na metodologia já descritas medimos os valores de  $g$ ,  $D$  e  $A$  para cada um dos espectros RPE da Figura II-10. Estes resultados estão sumarizados na Tabela 3.1.

Pela Tabela II-1, vemos que não há mudança significativa no caráter iônico da ligação do íon  $Mn^{2+}$  e sua vizinhança com o envelhecimento da amostra (ref. 14), uma vez que a constante de acoplamento hiperfino não varia. Já a

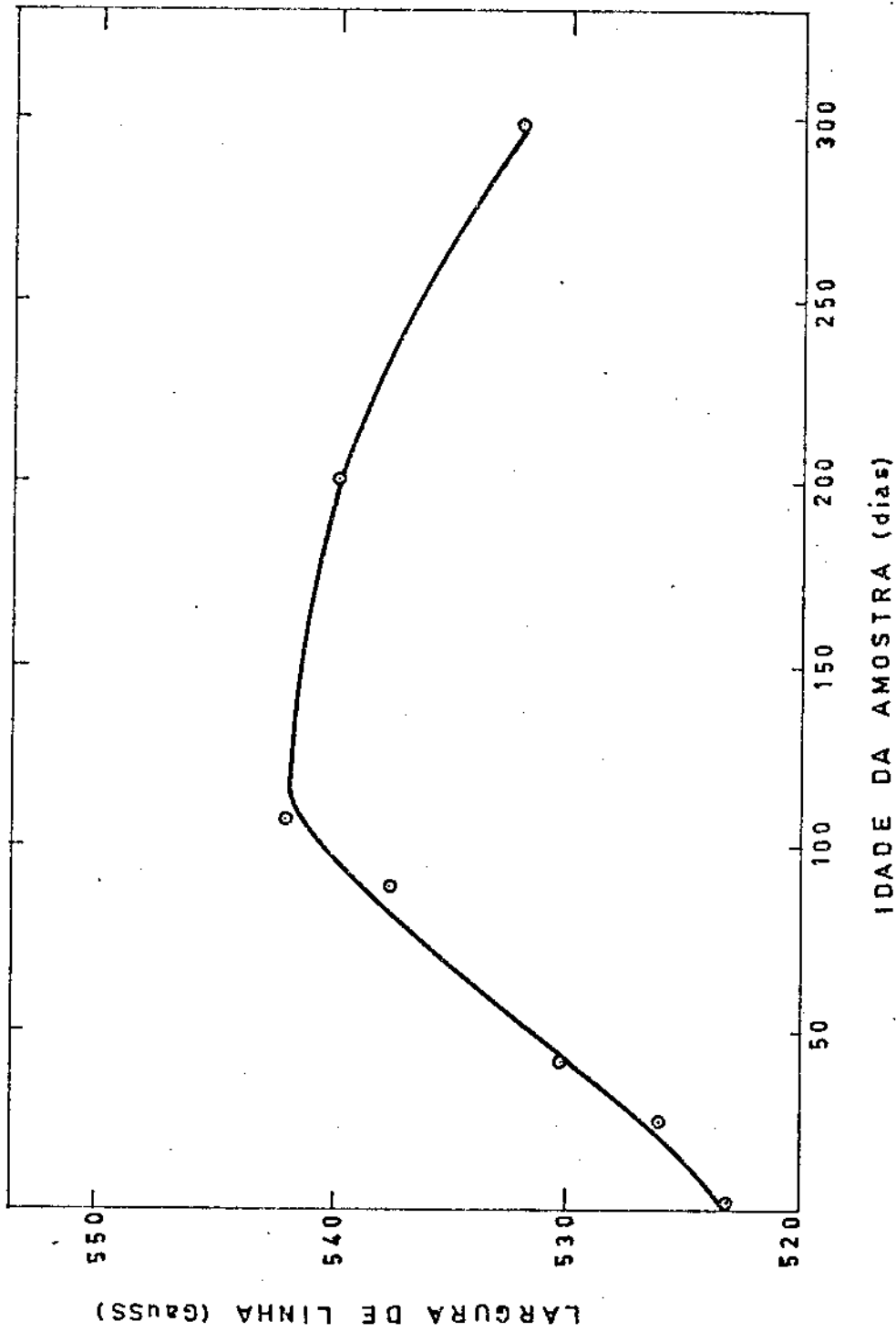


FIG. II-11: LARGURA DE LINHA EM FUNÇÃO DO ENVELHECIMENTO. Evolução da largura de linha do envelope em função do envelhecimento da amostra para c PEED/MnO<sub>2</sub> - CuO.

	IDADE DA AMOSTRA (DIAS)					
	2	3	23	42	91	109
$g(\pm 0,002)$	2,023	2,023	2,029	2,026	2,031	2,029
$A(\pm 3 G)$	93	92	93	93	93	93
$D(\pm 3 G)$	127	127	141	146	164	140

TABELA II-1: VALORES DE  $g$ ,  $D$  e  $A$ . *Efeito do envelhecimento nos valores medidos experimentalmente  $g$  e  $A$  e nos valores calculados de  $D$ .*

do parâmetro  $D$  com o tempo indica um aumento inicial da distorção da simetria em tórno do ion  $Mn^{2+}$ , seguido de um reordenamento lento da simetria (diminuição de  $D$ ).

O estudo da largura de linha do envelope (Fig. II-11) em função do envelhecimento da amostra, mostra o seguinte comportamento: Um aumento inicial da largura de linha até atingir o máximo, seguido de uma diminuição lenta, sem contudo voltar ao valor inicial.

A variação da concentração de íons  $Mn^{2+}$  reflete o mesmo comportamento (Fig. II-12), significando que a magnitude da interação entre manganês-manganês e manganês-cobre muda com o tempo em consequência, como por exemplo, da difusão e oxidação dos íons  $Mn^{2+}$ .



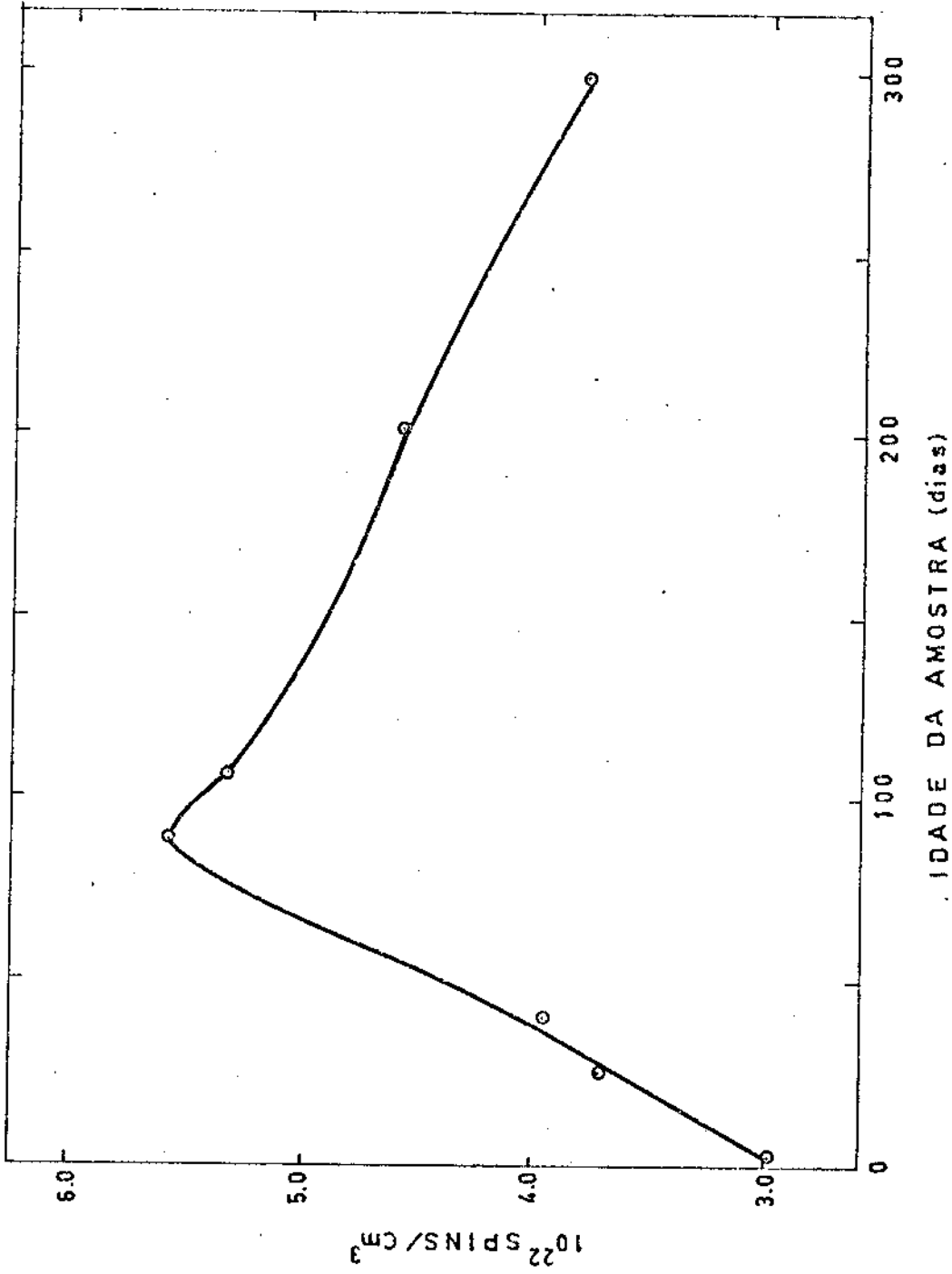


FIG. II-12: CONCENTRAÇÃO DE Mn(II) EM FUNÇÃO DO ENVELHECIMENTO. Concentração de Ions Mn<sup>2+</sup> em função do tempo decorrido após a preparação da amostra PEBD/MnO<sub>2</sub> - CuO.

### II-5.2.2 Na presença de gases

Examinamos também amostras de PE/MnO<sub>2</sub>-CuO quanto ao envelhecimento em diferentes atmosferas gasosas.

Inicialmente as amostras foram mantidas em atmosfera ambiente até o aparecimento do sexteto hiperfino. Então uma delas foi selada em uma atmosfera de 400 torr de nitrogênio e a outra em 400 torr de oxigênio puro.

Na amostra mantida em atmosfera de nitrogênio o que se observou foi uma paralização do processo de envelhecimento no sentido que o espectro de RPE não se alterou com o tempo (Figura II-13).

Já a amostra mantida em atmosfera de O<sub>2</sub> mostrou uma involução acentuada do sexteto hiperfino, resultando uma linha larga. Este sistema deixado em atmosfera ambiente tem sua estrutura de 6 linhas regenerada (Fig. II-14).

Ambos os resultados enfatizaram a importância do oxigênio para a evolução e involução do sexteto hiperfino na escala de tempo.

### II-5.3 Efeito da temperatura

Usando amostras cujos espectros RPE já apresentavam a estrutura hiperfina fizemos as seguintes observações:

a) amostra mantida em atmosfera de ar mas a baixa temperatura (~0°C) não apresenta variação com o tempo do espectro de RPE (Fig. II-15).

b) um aquecimento da amostra revela um comporta

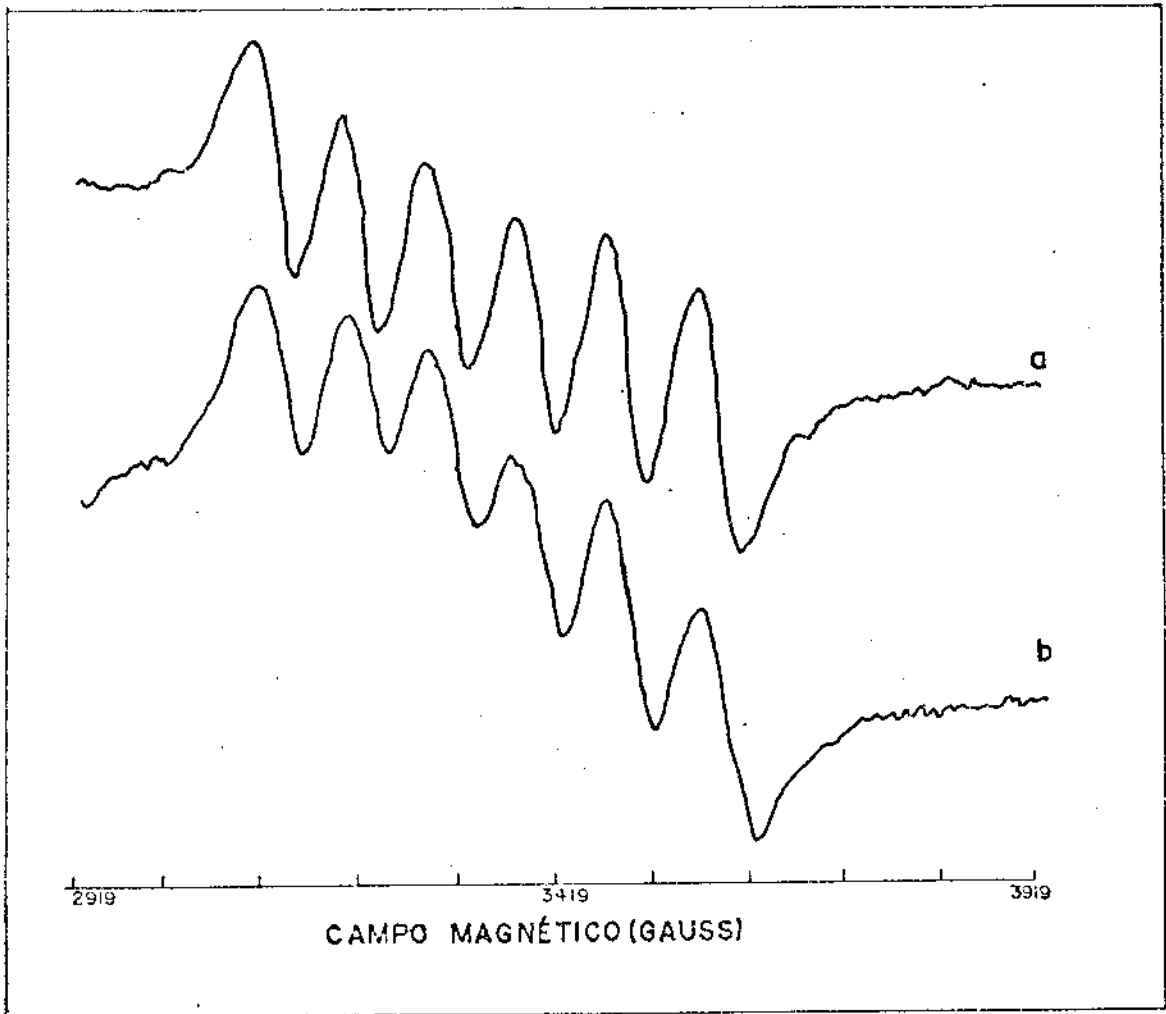


FIG. II-13: ENVELHECIMENTO NA PRESENÇA DE  $N_2$ . Tubo exposto à solução aquosa de  $KMnO_4$  0,2 M -  $HNO_3$  0,2 M -  $Cu(NO_3)_2$  1,0 M por 5 h a  $80^\circ C$  30 dias após preparo; a: 400 Torr de  $N_2$ ; b: a mesma amostra decorridos 90 dias. Não houve evolução dos espectros.

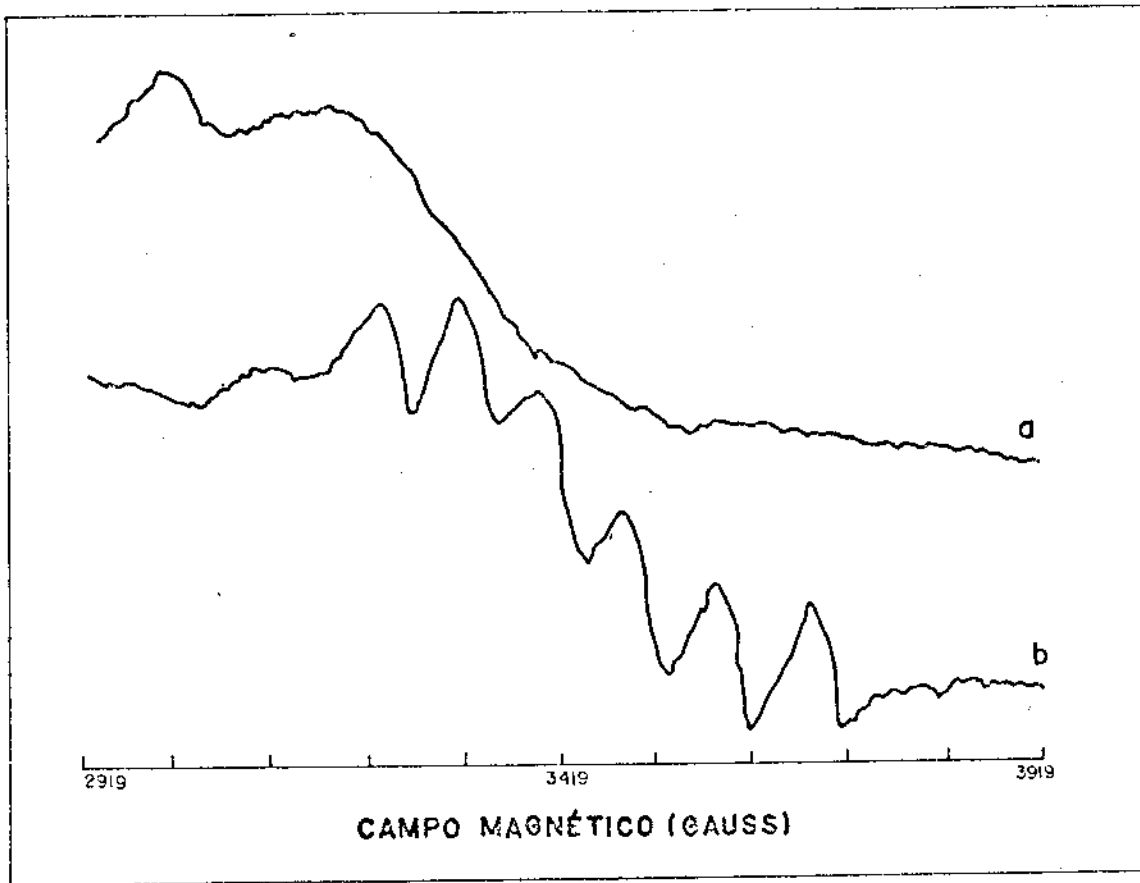


FIG. II-14: ENVELHECIMENTO NA PRESENÇA DE  $O_2$ . Tubo exposto à solução aquosa de  $KMnO_4$  0,2 M -  $HNO_3$  0,2 M -  $Cu(NO_3)_2$  1,0 M por 5 h,  $T = 80^\circ C$  30 dias após preparo; a: 400 Torr de  $O_2$ ; b: a mesma amostra decorridos 120 dias. Houve inicialmente uma involução rápida do espectro seguida de um reaparecimento lento das linhas hf.

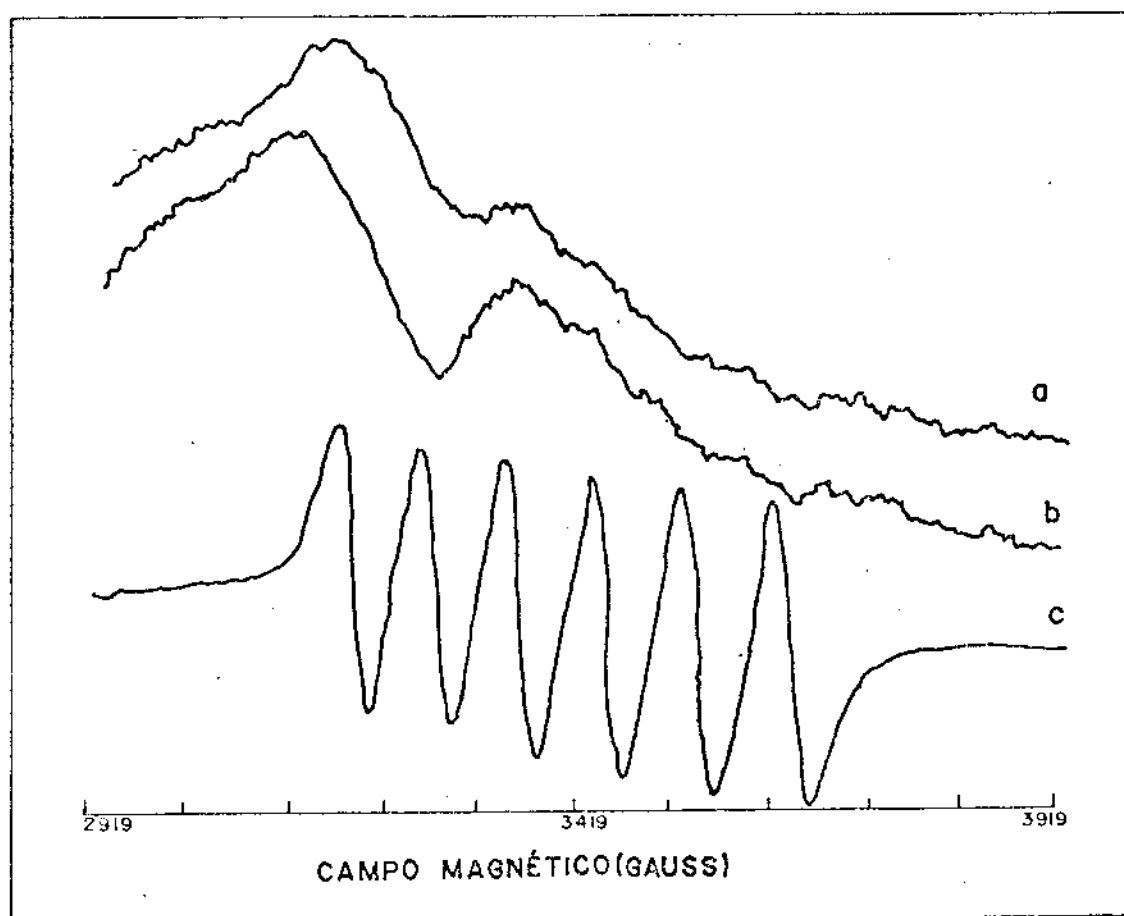


FIG. II-15: ENVELHECIMENTO EM BAIXA TEMPERATURA. Tubo exposto à solução aquosa de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M -  $\text{HNO}_3$  0,2 M -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1,0 M por 5 h  $T = 80^\circ\text{C}$ ; a: no dia de preparo; b: após 10 dias, conservada em geladeira; c: o mesmo que a, após 10 dias em temperatura ambiente. A temperatura baixa inibe o processo de envelhecimento das amostras.

mento do espectro RPE semelhante ao do envelhecimento no ar. Ou seja, há uma evolução do sexteto hiperfino até atingir um máximo ( $T \approx 60^\circ\text{C}$ ) seguido de uma involução do espectro até apresentar uma única linha (Fig.II-16).

Estes resultados sugerem que um possível mecanismo para estudar o processo de envelhecimento pelo qual passa nossas amostras seria a inter-difusão de íons de manganês e de cobre, presentes no óxido depositado sobre a superfície do polímero.

#### II-5.4 Compostos dopados com outros íons metálicos

Registramos espectros de RPE de compósitos PEBD/ $\text{MnO}_2$  dopados com  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Os resultados obtidos, para diferentes tempos de oxidação do compósito, estão nas figuras II-17 a 20.

As Figs.II-20 a 23 mostram os espectros de PEBD/ $\text{MnO}_2$  dopados com  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  dias após o preparo. Podemos observar que os compósitos dopados com  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  sofrem o mesmo processo de envelhecimento do compósito PEBD/ $\text{MnO}_2$  -  $\text{CuO}$  ou seja, evolução e involução do sexteto hiperfino, o que já não ocorre com o compósito dopados com  $\text{Li}^+$ , onde observamos apenas uma linha durante todo o decorrer do tempo, como acontece com o compósito PEBD/ $\text{MnO}_2$ .

#### II-5.5 Espectros RPE dos compósitos PTFE/ $\text{MnO}_2$ e PTFE/ $\text{MnO}_2$ - $\text{CuO}$

O comportamento deste tipo de compósito é basicamente o mesmo dos de polietileno. O que se observa é que a

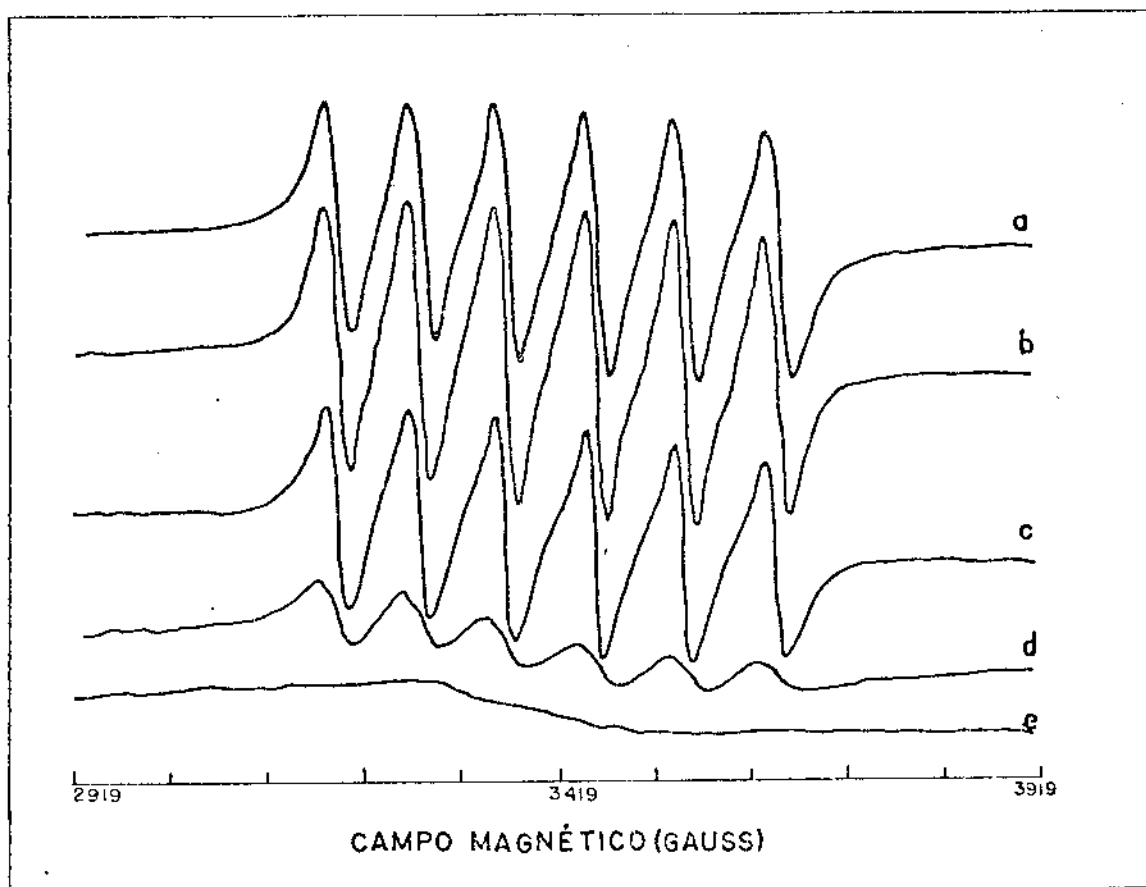


FIG. II-16: ESPECTROS RPE DE PEBD/MnO<sub>2</sub> - CuO EM DIFERENTES TEMPERATURAS. Tubo exposto à solução de KMnO<sub>4</sub> 0,2 M - HNO<sub>3</sub> 0,2 M - Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,0 M por 5 h, T = 80°C, 30 dias após preparo; a: 36°C e ganho 1,6 x 10<sup>3</sup>; b: 46°C, ganho 1,6 x 10<sup>3</sup>; c: 66°C, ganho 1,6 x 10<sup>3</sup>; d: 77°C, ganho 2,5 x 10<sup>3</sup>; e: 86°C ganho 2,5 x 10<sup>3</sup>. Os espectros mostram a mesma evolução obtida para envelhecimento no ar, Fig. II.4.

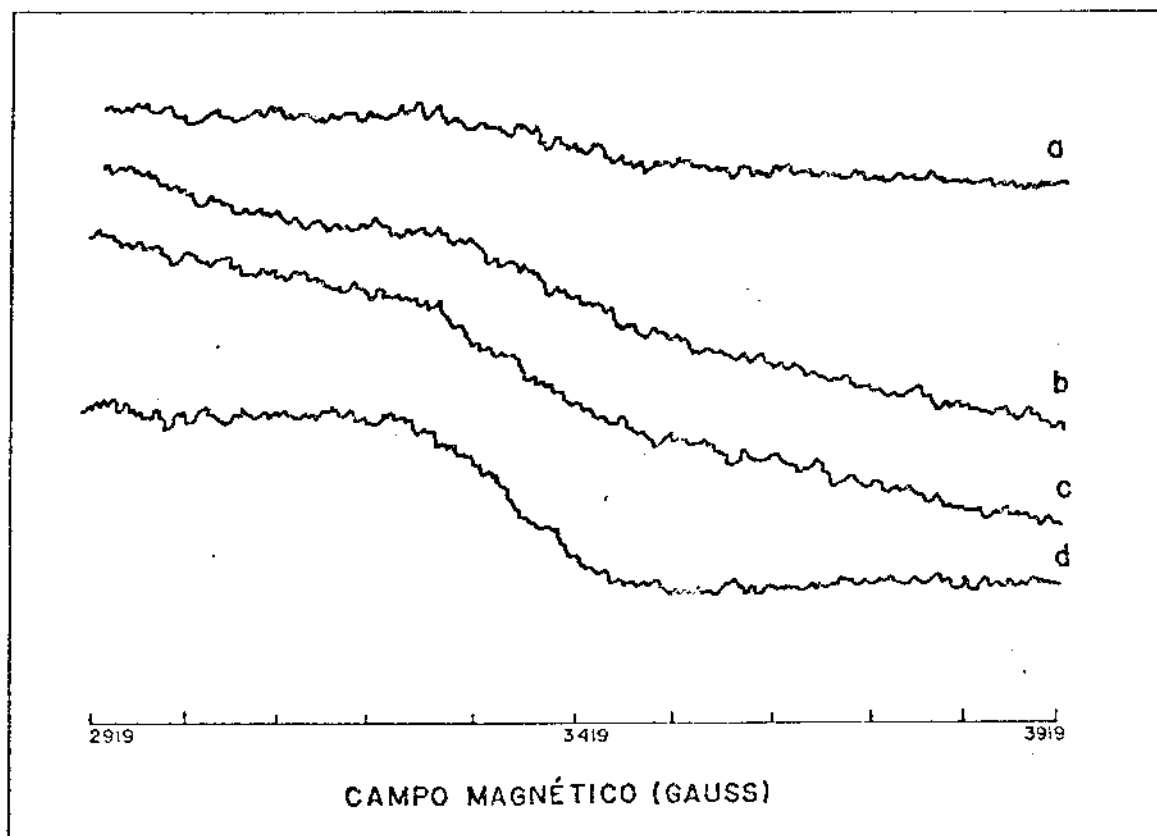


FIG. II-17: ESPECTROS RPE DE PEBD/MnO<sub>2</sub> DOPADO COM Li<sup>+</sup>. DIFERENTES TEMPOS DE PREPARO. Tubos expostos à solução aquosa de KMnO<sub>4</sub> 0,2 M - HNO<sub>3</sub> 0,2 M - LiNO<sub>3</sub> 1,0 M com os seguintes tempos de preparo a: 10 h; b: 8 h; c: 6 h e d: 4;30 h. Não houve aparecimento das linhas hf.



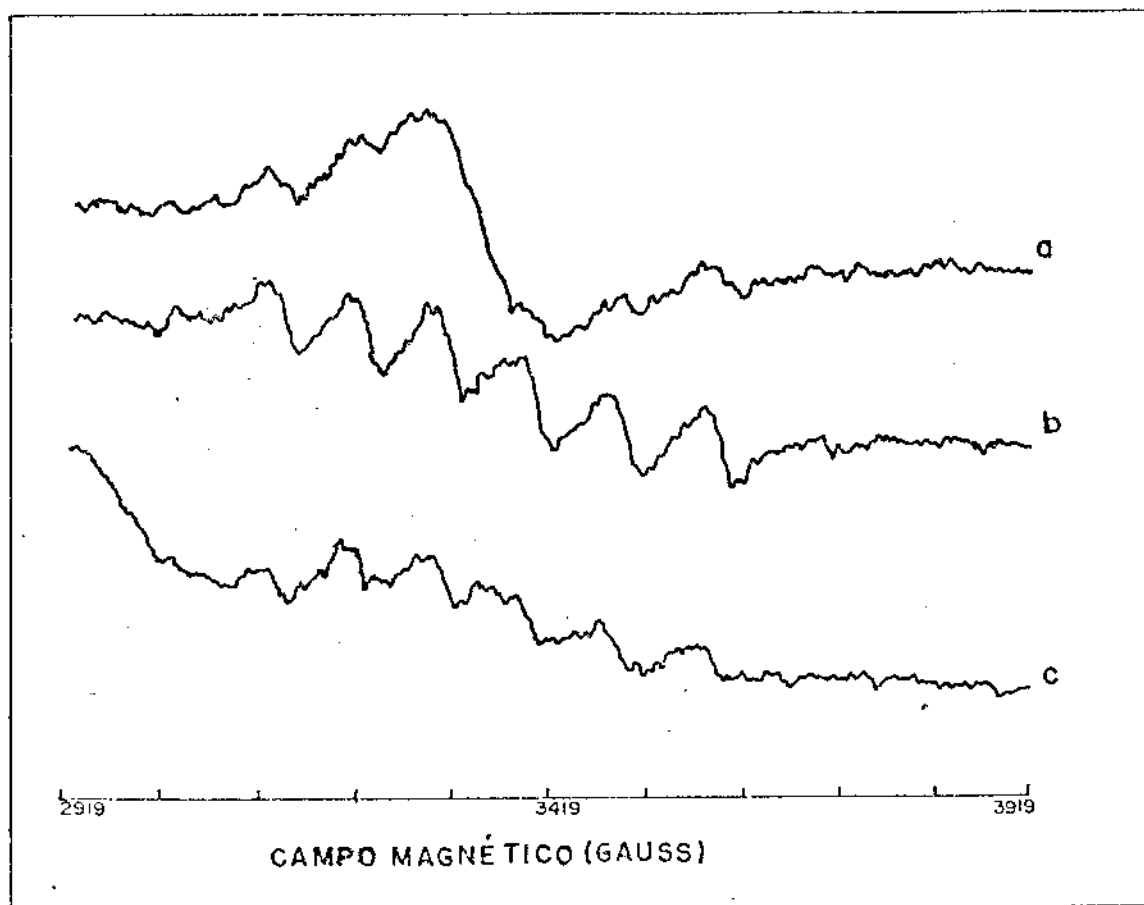


FIG. II-18: ESPECTROS RPE DE PEBD/MnO<sub>2</sub> DOPADO COM Zn<sup>2+</sup>. DIFERENTES TEMPOS DE PREPARO. Tubos expostos à solução aquosa de KMnO<sub>4</sub> 0,2 M - HNO<sub>3</sub> 0,2 M - Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,0 M, T = 80°C durante a: 1:10 h; b: 2 h; c: 4 h. Para maiores tempos de preparo houve aparecimento das linhas hf.

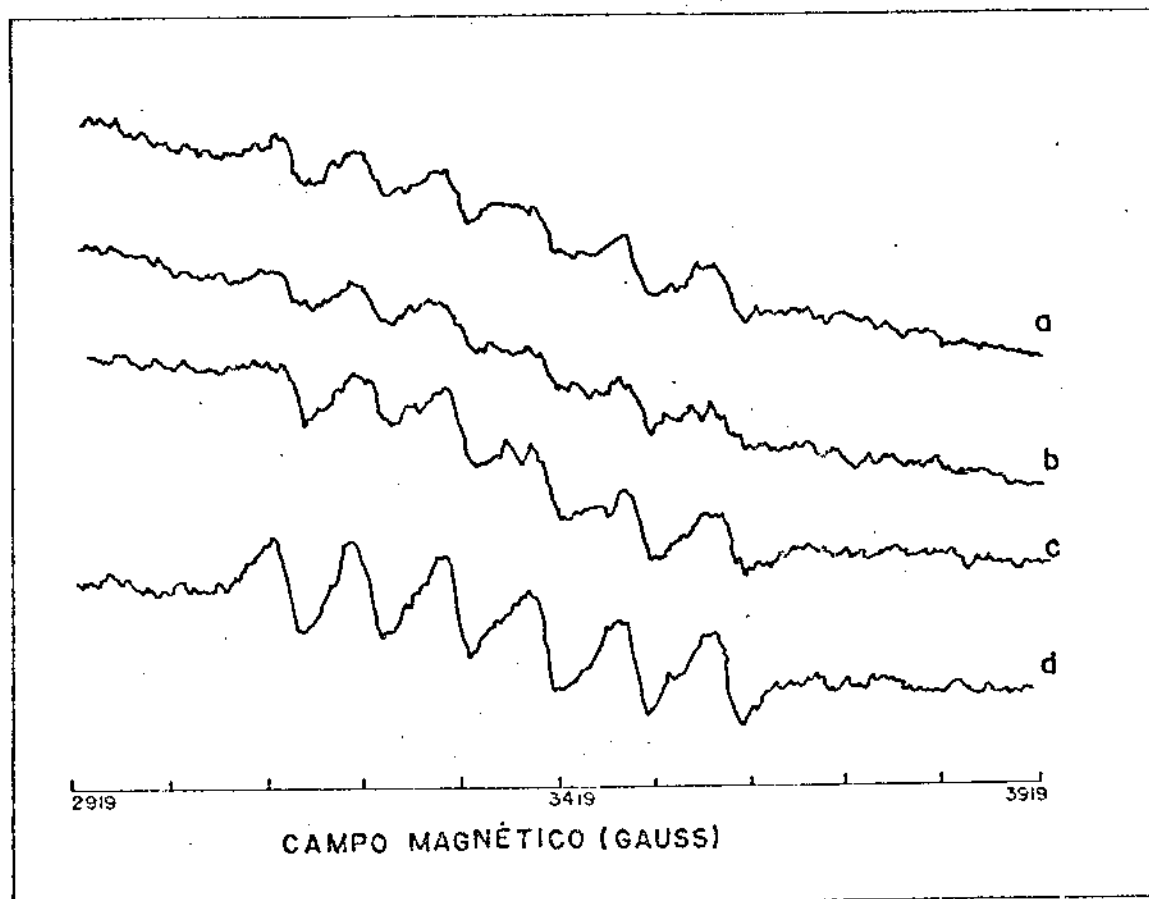


FIG. II-19: ESPECTROS RPE DE PEBD/MnO<sub>2</sub> DOPADO COM Ni<sup>2+</sup>. DIFERENTES TEMPOS DE PREPARO. Tubos expostos à solução aquosa de KMnO<sub>4</sub> 0,2 M - HNO<sub>3</sub> 0,2 M - Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,0 M, T = 80°C durante a: 10 h; b: 8 h; c: 6 h e d: 4:30 h. Nota-se o aparecimento das linhas hf.

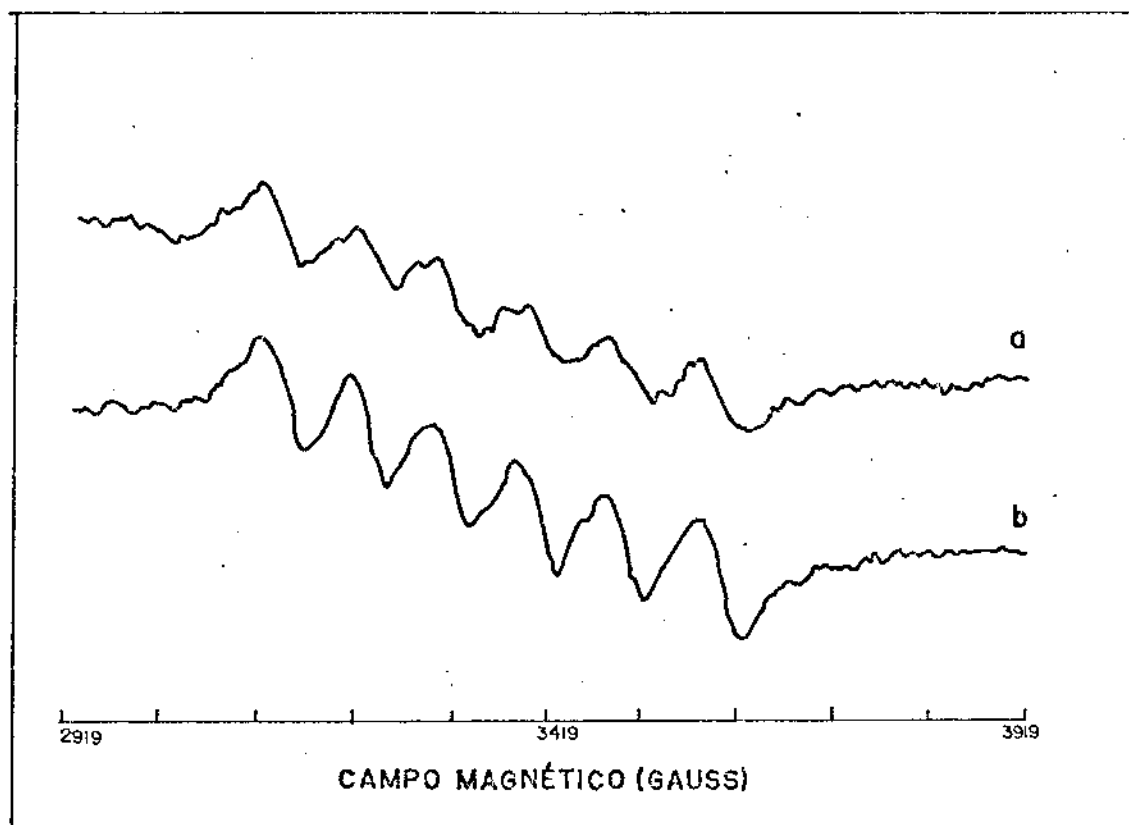


FIG. II-20: ESPECTRO RPE DE PEBD/MnO<sub>2</sub> DOPADO COM Cu<sup>2+</sup>. Tubo exposto à solução de KMnO<sub>4</sub> 0,2 M - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M por 4 h, 80°C e seguido de imersão em CuSO<sub>4</sub> 1 M por 3 h a 45°C, a: logo após o preparo; b: 60 dias de envelhecimento. Verificamos o mesmo envelhecimento do PEBD/MnO<sub>2</sub> - CuO.

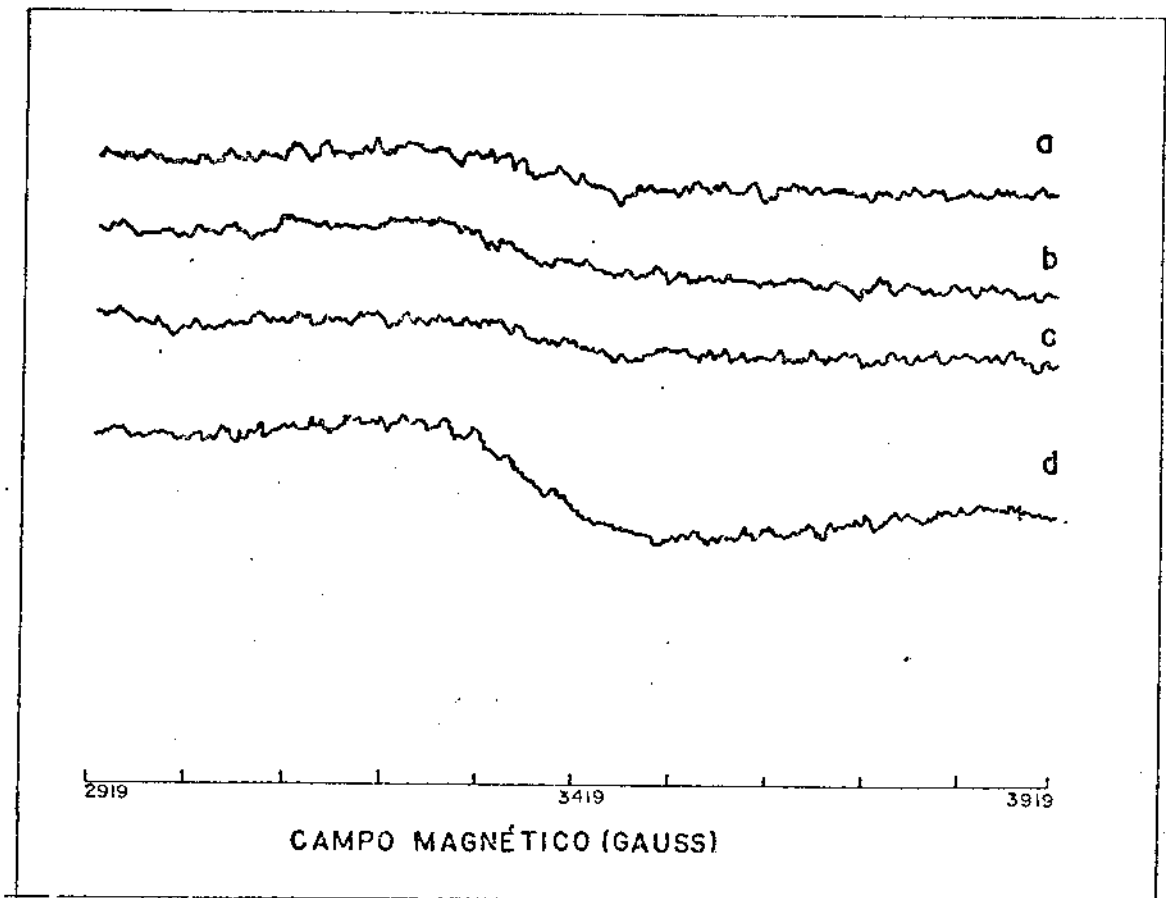


FIG. II-21: ESPECTROS RPE DE PEBD/MnO<sub>2</sub> DOPADO COM Li<sup>+</sup>. APÓS ENVELHECIMENTO. O mesmo que a fig. II-17, 20 dias após o preparo. Não houve aparecimento das linhas h<sub>f</sub>.

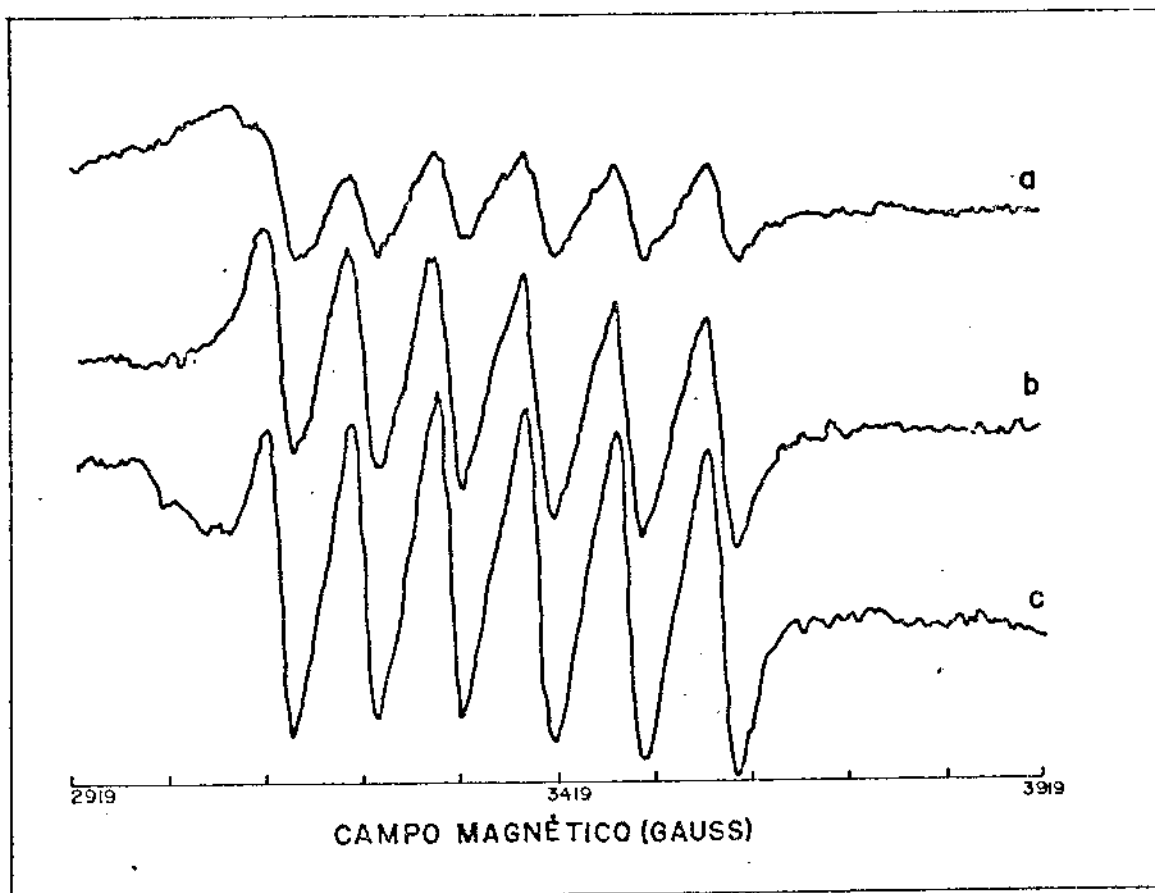


FIG. II-22: ESPECTROS RPE DE PEBD/MnO<sub>2</sub> DOPADO COM Zn<sup>2+</sup> APÓS ENVELHECIMENTO. O mesmo que a fig. II-18, 20 dias após o preparo. Houve evolução do sexteto hf.

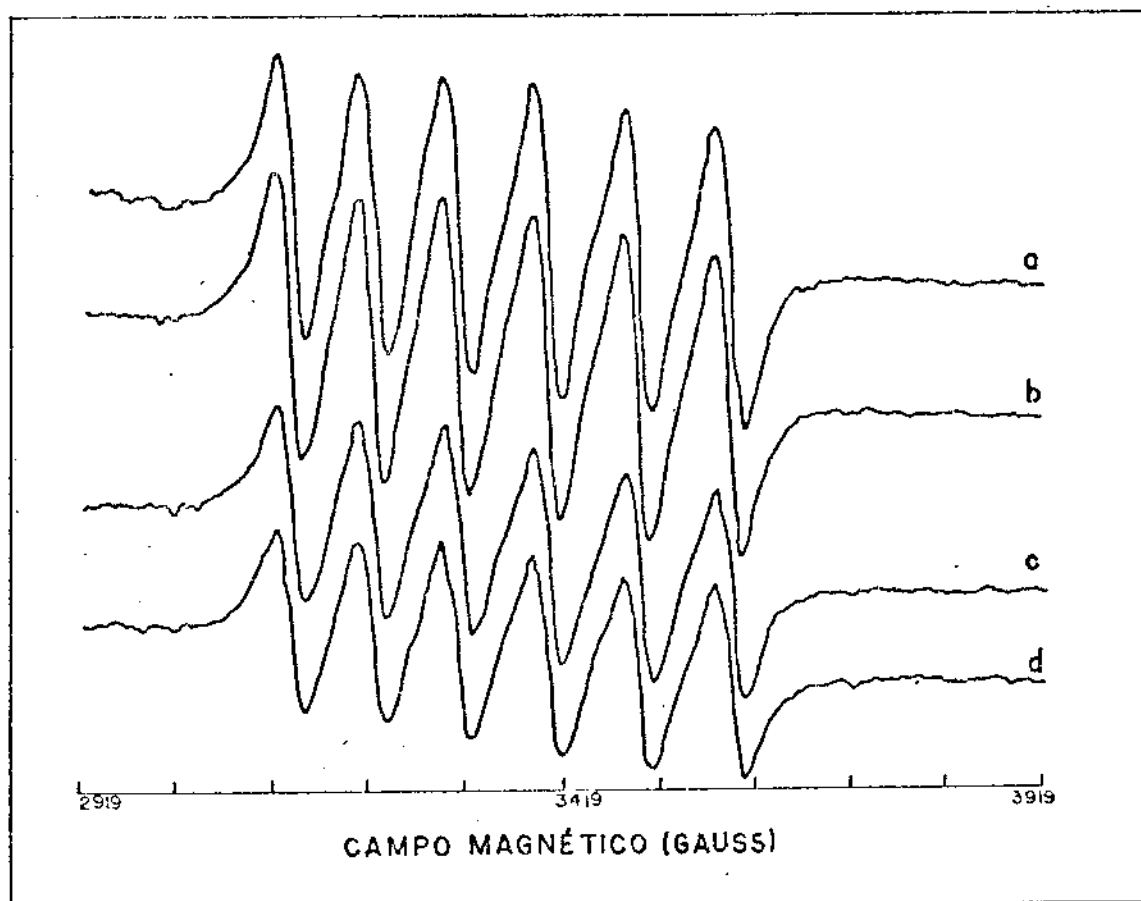


FIG. II-23: ESPECTROS RPE DE PEBD/MnO<sub>2</sub> DOPADO COM Ni<sup>2+</sup>. O mesmo que a fig. II-19, 20 dias após o preparo. Observa-se a evolução do sexteto hf.

resolução das linhas é melhor e a intensidade mais acentuada (Fig.II-24(a))., o que era de se esperar, pois a metodologia de preparo destas amostras exige um tempo de impregnação muito maior(em torno de 86 horas) o que significa maior concentração de íons  $Mn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  presentes no óxido depositado sobre a superfície do polímero.

O comportamento com a temperatura para a amostra de PTFE/ $MnO_2$  - CuO é o mesmo que o PEBD/ $MnO_2$  - CuO (Fig.II-24) com uma evolução do sexteto hiperfino até a temperatura de 80°C seguido de uma involução da estrutura hiperfina até permanecer uma única linha larga em torno de 120°C.

## II-6 Discussão e Conclusão

A hipótese de difusão de cobre nos agregados de  $MnO_2$  através de troca iônica com formação de  $CuMn_2O_4$  superficial foi usada para explicar a atividade catalítica do  $MnO_2$  (ref. 27). Acreditamos também que a formação de  $CuMn_2O_4$  superficial é o responsável pelo comportamento dos espectros de RPE nas amostras de PEBD/ $MnO_2$  - CuO.

Medidas de Micrografia Eletrônica de Varredura mostraram que o composto PEBD/ $MnO_2$  é um gel poroso. Além disso o  $MnO_2$  ( $x \leq 2$ ) é um óxido não estequiométrico (ref.27,28) estando presentes os íons  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . A proximidade destes íons origina uma interação dipolar forte entre eles. Como consequência uma linha larga sem estrutura hiperfina deve ser observada.

Para o composto PEBD/ $MnO_2$  dopado com cobre o que

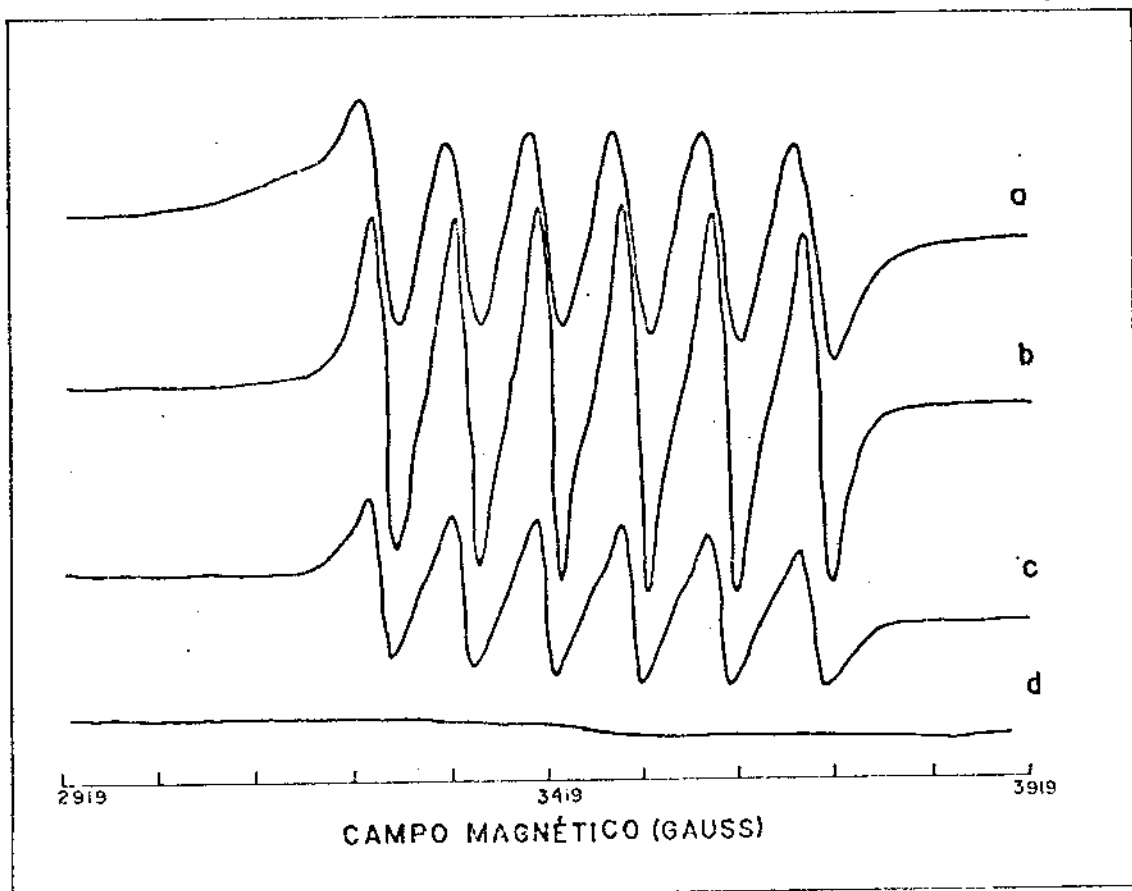
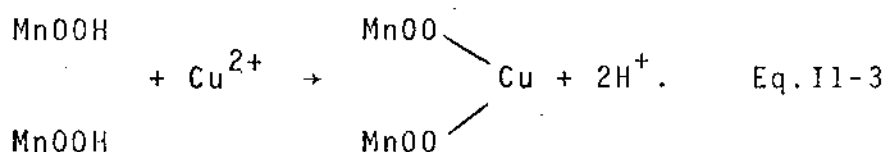


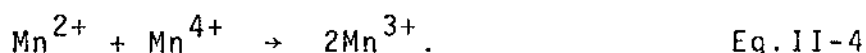
FIG. II-24: ESPECTROS RPE PTFE/MnO<sub>2</sub> - CuO EM DIFERENTES TEMPERATURAS: Tubo exposto à solução de KMnO<sub>4</sub> 0,2 M - HNO<sub>3</sub> 0,2 M - Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,0 M a 84°C por 86 horas (1 etapa de 38 horas + 1 etapa de 48 horas): a: 19°C; b: 80°C; c: 100°C e d: 120°C. Observa-se a evolução e a involução das linhas hiperfinas. O ganho utilizado foi de 10<sup>3</sup> enquanto para as amostras de PEBD/MnO<sub>2</sub> CuO foram da ordem de 10<sup>4</sup>.



temos inicialmente é que, devido à não estequiometria do óxido, há proximidade entre os íons  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ , motivo pelo qual observamos a linha alargada por interação dipolar, como no composto anterior. Na presença de íons de  $Cu^{2+}$  a formação do complexo do tipo  $CuMn_2O_4$  é possível através da troca iônica, a qual é conhecida de ocorrer em  $MnO_2$  hidratado (ref. 27). Esta troca iônica pode ser representada pela equação:



A formação deste tipo de complexo provavelmente implica que há diluição de íons  $Mn^{2+}$ , que pode ser representada pela reação de coproporcionamento, dada abaixo.



Isto significa que de um lado a diluição contínua de  $Mn^{2+}$  diminui a importância da interação de troca em anular as linhas hiperfinas. Por outro lado, devido à troca iônica há um aumento da separação média entre os íons  $Mn^{2+}$ . Este fato é responsável pela diminuição do alargamento devido à interação dipolar. Ambos efeitos devem induzir uma intensificação da resolução do sexteto hiperfino do espectro do  $Mn^{2+}$  e, como era de se esperar, uma maior distorção da simetria em torno do íon, ou seja, um parâmetro de separação de campo zero maior.

Por micrografia eletrônica de varredura constatamos que os compósitos polímeros/ $\text{MnO}_2$  -  $\text{CuO}$  se apresentam na forma de gel poroso. Os complexos formados tendem a um equilíbrio, que é refletido no espectro de RPE pela diminuição do parâmetro D. Este equilíbrio leva a um aumento lento na concentração de íons magnéticos em torno do  $\text{Mn}^{2+}$  e o resultado será uma única linha novamente.

O comportamento da concentração de íons e da largura de linha com o envelhecimento da amostra podem ser entendidos então a partir de um aumento inicial da concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  devido a redução de manganês com estados de valência mais alto. Porém a presença de cobre favorece a formação de íons  $\text{Mn}^{3+}$ , com troca iônica, o que significa uma diluição de íons  $\text{Mn}^{2+}$  até atingir o equilíbrio e como consequência há um máximo nestas curvas.

Os espectros RPE dos compostos  $\text{PEBD}/\text{MnO}_2$  -  $\text{CuO}$  e  $\text{PEBD}/\text{MnO}_2$  submetidos a sorção de íons de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  não diferem acentuadamente entre si, sugerindo que a presença destes íons favorecem a diluição de íons  $\text{Mn}^{2+}$  através da capacidade de troca iônica do dióxido de manganês.

Compósitos  $\text{PTFE}/\text{MnO}_2$  -  $\text{CuO}$  e  $\text{PTFE}/\text{MnO}_2$  submetidos a sorção de  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam o mesmo processo de envelhecimento e também tem atividades catalíticas iguais, as quais são maiores que a atividade do  $\text{PTFE}/\text{MnO}_2$ . Os compósitos dopados com  $\text{Zn}^{2+}$  não apresentam alteração significativa relativamente àquela do  $\text{PTFE}/\text{MnO}_2$ , apesar de apresentarem o mesmo pro

cesso de envelhecimento que os outros compósitos.

Isto pode significar que apesar de íons  $Zn^{2+}$  serem incorporados à matriz  $MnO_2$  por troca iônica, sua incorporação não aumenta o número de centros aceitadores na superfície e, portanto sua atividade catalítica não aumenta.

## REFERÊNCIA

- (1) Chambers, J.G.; Datars, W.R. & Calvo, C.: "J. Chem. Phys", 41, 806 (1964).
- (2) Shrivastava, K.N. & Venhateswarlu, P.: "Proc. Indian Acad. Sci.", 63, 284 (1966).
- (3) Miura, M.; Hasegawa, A. & Watanabe, M.: "Bull of Chem. Soc. of Japan", 41, 1035 (1968).
- (4) Faber, R.J. & Mogress, M.T.: "J. Am. Chem. Soc.", 81, 1849 (1959).
- (5) Barry, T.I. & Lay, L.A.: "J. Phys. Chem. Solids", 27, 1821 (1966).
- (6) Barry, T.I. & Lay, L.A.: "J. Phys. Chem. Solids", 29, 1395 (1968).
- (7) Dzhashiashvili, L.G.; Tikhomirova, N.N. & Tsitsishvili, G.V.: "Zh. Strukt. Khim.", 10, 443 (1969).
- (8) Tinkham, M. Weinstein, R. & Kip, A.F.: "Phys. Rev.", 84, 848 (1951).
- (9) Garret, B.B. & Morgan, L.O.: "J. Chem. Phys.", 44, 890 (1966).
- (10) Hayes, R.G. & Myers, R.J.: "J. Chem. Phys.", 40, 877 (1964).
- (11) Chan, S.; Fung, B.M. & Lutje, H.: "J. Chem. Phys.", 47, 2121 (1967).
- (12) Yamamura, T., Hasegawa, A., Yamada, Y. & Miura, M.: "Bull. of Chem. Soc. of Japan", 43, 3377 (1970).
- (13) Van Wieingh, J.S.: "Discuss. Faraday Soc.", 19, 118 (1955).
- (14) Matsumura, O.: "J. Phys. Soc. Jap.", 14, 108 (1959).
- (15) Varian E 231 - Multi-purpose cavity. Publicação nº 87-125-502- A869.
- (16) Varian E-Line EPR-Systems. Publicação nº 87-125-102 C570.
- (17) Silva, E.C.: "Tese de Doutorado-IFGW", setembro (1979).

- (18) Wertz, J.E. & Bolton, J.R.: "Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications", McGraw-Hill (1972).
- (19) Raymond, S.A.: "Electron Paramagnet Resonance Techniques and Applications", John Wiley and Sons (1968).
- (20) Cooper, S.R., Dishurkes, G.C., Klein, M.P. & Calvin, M.: "J. Amer. Chem. Soc.", 100, 7248 (1978).
- (21) Allen, B.T. & Nebert, D.W.: "J. Chem. Phys.", 41, 1983 (1964).
- (22) Poole Jr., C.P.: "Electron Spin Resonance", John Wiley & Sons., N.Y., London, Sydney (1967)
- (23) Allen, B.T.: "J. Chem. Phys.", 43, 3620 (1965).
- (24) Pauling, L.: "Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press., Ithaca, N.Y., 69 (1940).
- (25) Fujiwara, S. Katsumata, S. & Seki, T.: "J. Phys. Chem.", 71, 115 (1967).
- (26) Yao, H.C. & Shelf, M.: "J. Cat.", 31, 377 (1973).
- (27) Kanungo, S.B.: "J. of Cat.", 58, 419 (1970).
- (28) Kozawa, A. & Kordesch, K.V. (Ed.): "Batteries, Manganese dioxide", v.1, Marcel Dekker Inc., N.Y., 385 (1974).

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS:  
COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA

III-1 Introdução

Efeitos Fototérmicos (PT) são causados por aquecimento de uma amostra após absorção de energia óptica modulada, ou em geral por qualquer outro feixe energético. Após a absorção de energia outros ramos de decaimento completam o ramo de aquecimento como mostra a Fig.III-1.

O aquecimento PT provoca diferentes efeitos que por sua vez têm um mecanismo de detecção próprio. Entre os efeitos provocados por aquecimento fototérmico estão o aumento de temperatura, gradiente do índice de refração, deformação superficial devido a expansão térmica e emissão de radiação térmica infravermelha.

A geração fotoacústica (PA) geralmente é causada por efeitos de aquecimentos fototérmicos. A espectroscopia fotoacústica (PA) é diferente das técnicas convencionais de espectroscopia óptica (reflexão, transmissão, espalhamento), no sentido que mesmo quando a energia incidente é na forma de fótons, sua interação com a matéria é estudada não através de fótons que foram transmitidos ou refletidos, mas através da medida direta da energia absorvida pelo material como resultado de sua interação com o feixe de fótons.

Descrevemos neste capítulo um método desenvolvido

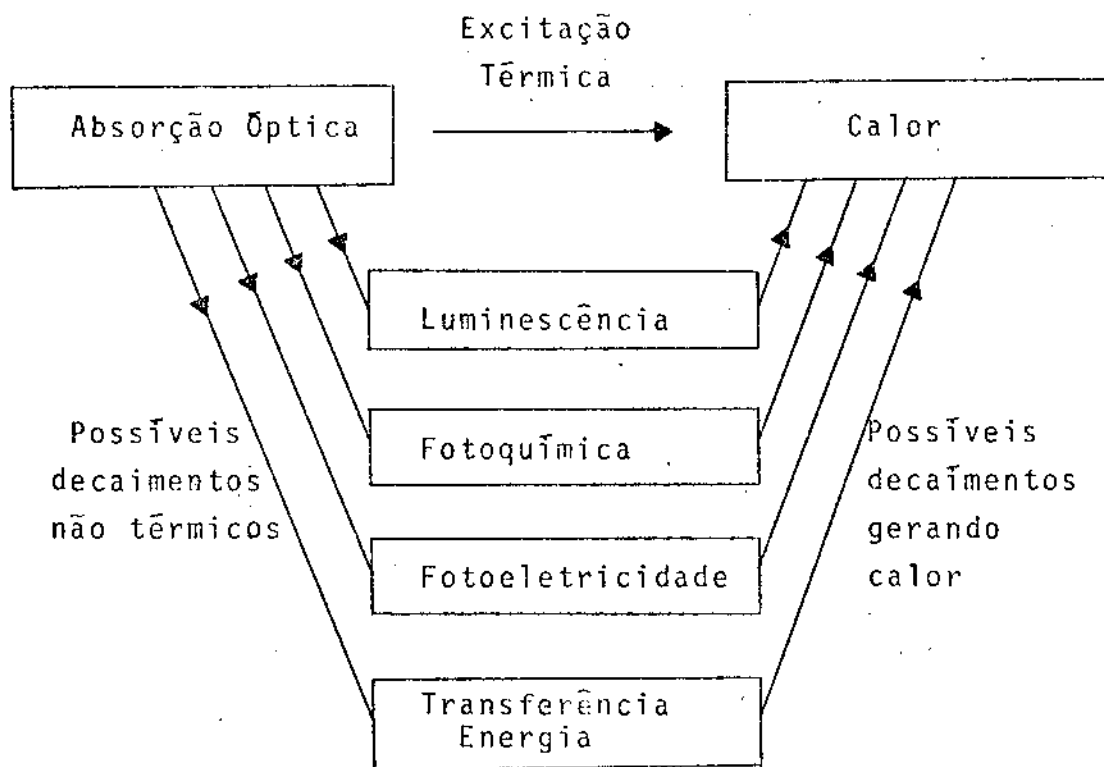


FIG.III-1 - CONSEQUÊNCIAS POSSÍVEIS DA ABSORÇÃO ÓPTICA.

*Os possíveis ramos de decaimento térmico não reduzem prontamente a calor, mas contribuem para a geração de calor produzida atrasada.*

em colaboração com Cesar e outros (ref. 1) para medir o coeficiente de absorção óptica dos compósitos polímeros/óxido de manganês, onde as técnicas de Espectroscopia Fotoacústica e Transmissão estão combinadas de modo que não seja necessário a priori o conhecimento da refletividade  $R(\lambda)$  da amostra.

O problema quanto a saturação dos sinais PA e de transmissão foi solucionado fazendo-se com que as espessuras do filme fossem da ordem de nanômetros.

Estes artifícios permitiram medir, pela primeira vez, salvo engano de nossa parte, coeficiente de absorção óptica da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , na região do visível, utilizando a técnica fotoacústica.

### III-2 Esquema Experimental

Para medidas do coeficiente de absorção óptica  $\beta(\lambda)$ , o limite experimental para coeficientes de absorção muito grandes é dado pela condição de saturação enquanto que para coeficientes pequenos é dado pela sensibilidade do aparelho.

No caso dos compósitos polímeros/ $\text{MnO}_2$  temos um alto coeficiente de absorção óptica devido a uma fina camada de óxido depositada, aliado ao fato que a luz absorvida pela amostra depende da porção de luz refletida pela amostra, não podendo então deixar de se levar em conta a refletividade  $R(\lambda)$  da amostra.

Na técnica de transmissão a condição de saturação



ção é dada por  $\ell_s \gg 1/\beta$  enquanto que para PA é dada por  $\mu_s \gg \ell_\beta$ , onde  $\ell_s$  é a espessura da amostra,  $\mu_s$  é o comprimento de difusão térmica e  $\ell_\beta = 1/\beta$  é o comprimento de absorção óptica definido como sendo distância que a radiação penetra na amostra até ter sua intensidade reduzida a  $1/e$ .

Como para nossas amostras,  $\ell_\beta$  é pequeno e  $\mu_s \propto f^{-1/2}$  (ref. 2) devemos ir na região de KHz para termos o espectro PA resolvido. A solução encontrada foi fazermos filmes de óxido de manganês da ordem de nm, de tal maneira que para esta espessura a amostra se torna transparente ( $\ell_\beta > \ell_s$ ) e termicamente fina ( $\mu_s > \ell_s$ ) e tendo portanto o espectro de transmissão e PA resolvidos como mostra a Tabela III-1. Isto elimina o problema de saturação dos espectros, sem contudo eliminar o problema que a refletividade  $R(\lambda)$  deve ser conhecida.

Na próxima seção descrevemos o procedimento encontrado para eliminar este problema.

O aparato experimental para medidas do coeficiente de absorção óptica foi montado de modo a permitir medidas simultâneas de PA e transmissão e está mostrado na Fig. III-2.

A lâmpada de arco de Xenônio de 1000w da Oriel, modelo 6269, emite luz modulada mecanicamente por um interruptor mecânico ("chopper") da PAR, modelo 191, que fornece também ao amplificador sintonizável ("Lock-in") da PAR, modelo 119, o sinal de referência e passa por um monocromador de varredura da Jarrel-Ash, modelo 82-020.

O monocromador seleciona o comprimento de onda de

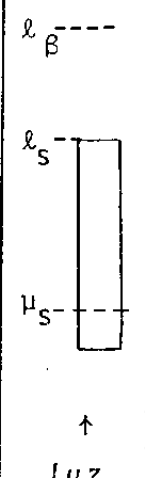
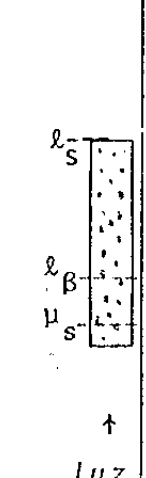
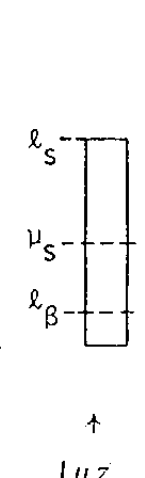


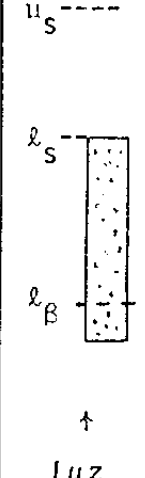
Propriedades Térmicas	Termicamente Grosso			Termicamente fino		
	$\lambda_s \gg \mu_s$			$\lambda_s \gg \mu_s$		
Definição do espectro	resolvido	saturado		resolvido	saturado	
Propriedades Ópticas	Transparente	Opaco	Opaco	Transparente	Transparente	Opaco
	$\lambda \ll \lambda_\beta$	$\lambda \gg \lambda_\beta$		$\lambda_\beta \ll \mu_s$	$\lambda_\beta \gg \mu_s$	
Representação	 <p><math>\lambda_\beta</math></p> <p><math>\lambda_s</math></p> <p><math>\mu_s</math></p> <p>↑ Luz</p>	 <p><math>\lambda_\beta</math></p> <p><math>\lambda_s</math></p> <p><math>\mu_s</math></p> <p>↑ Luz</p>	 <p><math>\lambda_\beta</math></p> <p><math>\lambda_s</math></p> <p><math>\mu_s</math></p> <p>↑ Luz</p>	 <p><math>\mu_s</math></p> <p><math>\lambda_\beta</math></p> <p><math>\lambda_s</math></p> <p>↑ Luz</p>	 <p><math>\mu_s</math></p> <p><math>\lambda_\beta</math></p> <p><math>\lambda_s</math></p> <p>↑ Luz</p>	 <p><math>\mu_s</math></p> <p><math>\lambda_\beta</math></p> <p><math>\lambda_s</math></p> <p>↑ Luz</p>

TABELA III-1 - RESOLUÇÃO DO ESPECTRO FOTOACÚSTICO. Resolução do espectro PA, segundo as propriedades ópticas e térmicas das amostras.

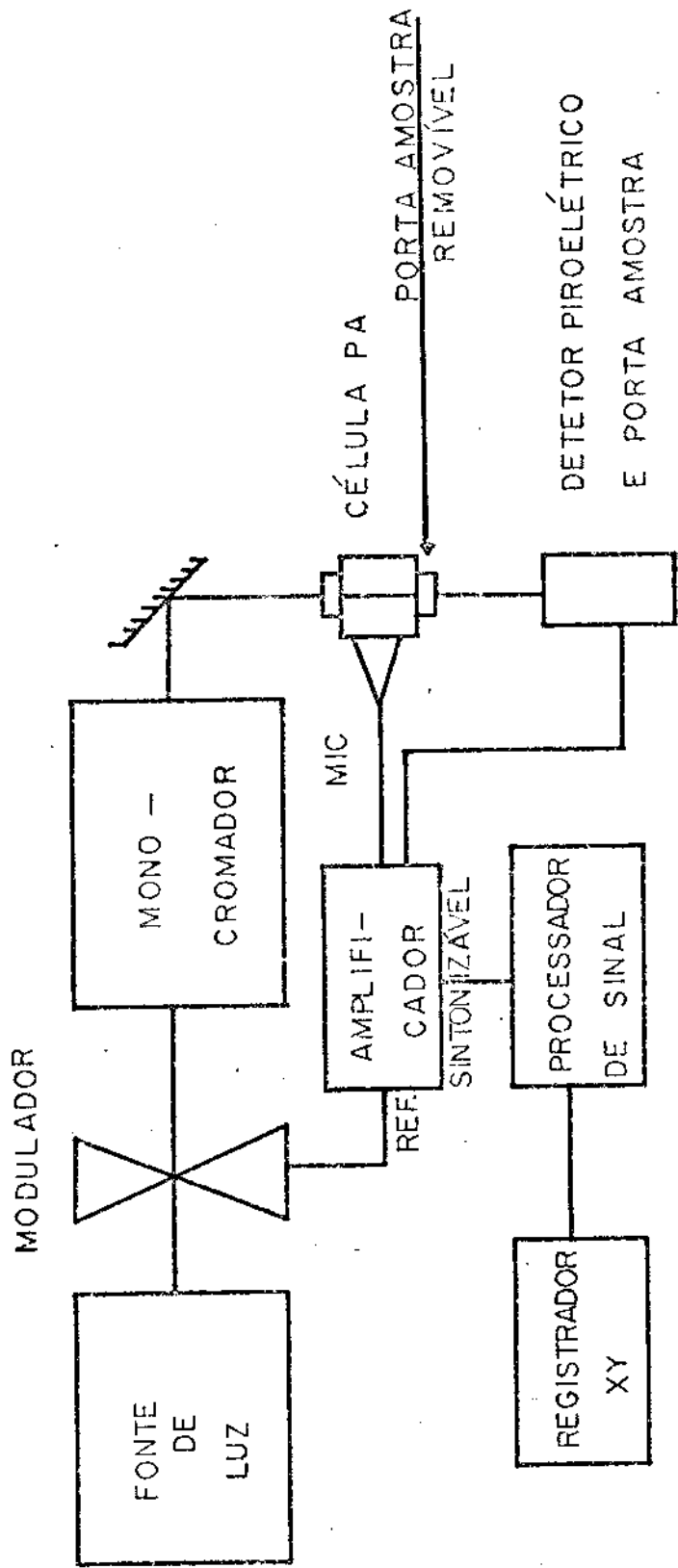


FIG. III-2: ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA MEDIR OS SINAIS PA E TRANSMITIDO.  
*Esquema experimental utilizado para as medidas de absorção óptica.*

sejado com uma rede de difração de 1180 linhas por milímetro com "blaze" em  $5000\text{Å}$  e um filtro de corte de  $5000\text{Å}$  da FUNBEC para eliminar picos de segunda ordem que começa a aparecer a partir de  $5800\text{Å}$ . Os comprimentos de onda utilizados variam de  $4500 - 7800\text{Å}$ .

O feixe difratado é dirigido de maneira a incidir verticalmente na célula fotoacústica (Fig.III-3) que tem forma cilíndrica com 12mm de diâmetro, que permite medidas fotoacústicas com um microfone de alta sensibilidade da Briel & Kjær, modelo 4166 e de transmissão com um detetor piroelétrico da Molectron, modelo PI-33, cujo circuito de medição foi construído na UNICAMP e a fonte de alimentação, uma bateria de 9,0V.

A amostra que está sobre uma janela de quartzo é inserida junto com um suporte que se coloca rosqueando por baixo. Este suporte contém também o detetor piroelétrico.

O sinal do microfone ou do detetor piroelétrico vai para o "Lock-in" que fornece ao registrador X4 os sinais acústicos e transmitidos.

Os espectros são digitalizados e normalizados utilizando um computador VAX 1780 do IFGW que fornece então os espectros fotoacústicos e de transmissão.

Os ajustes de curvas foram feitos com um programa para ajustes de função polinomial, usando o mesmo computador.

As amostras utilizadas foram polietilenos de baixa densidade impregnados com óxido de manganês (PEBD/ $\text{MnO}_2$ )

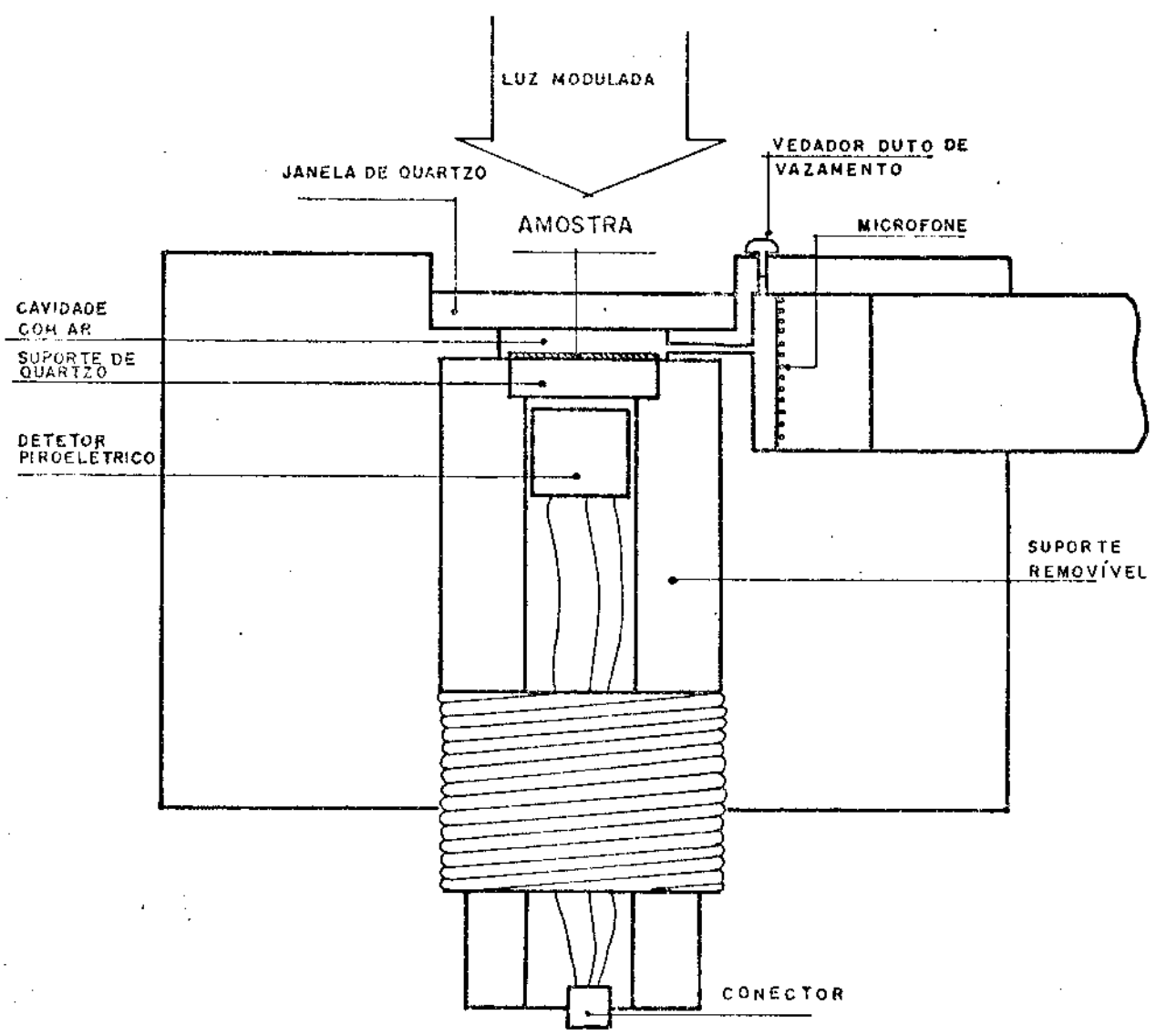


FIG. III-3: CÉLULA FOTOACÚSTICA. *Célula fotoacústica com suporte para medir o sinal PA e de Transmissão.*

obtidos segundo metodologia descrita no capítulo II, com os seguintes tempos de preparo 30, 60, 240 e 480 minutos. As espessuras das amostras foram determinadas conhecendo-se as densidades e as massas de filmes depositados e está dada na Tabela III-2.

### III-3 Resultados e discussões

Para amostras termicamente finas o sinal PA não depende das propriedades térmicas da amostra, mas das do gás e do material do suporte. É proporcional à radiação absorvida pela amostra, onde os parâmetros de proporcionalidade envolve quase todos os parâmetros fotoacústicos (ref.2). Neste caso usando a relação de Beer para a luz absorvida o sinal fotoacústico é dado levando-se em conta todos os termos dependentes de  $\lambda$  por (ref. 2, 3 e 4):

$$S(\lambda) = A_0 \{1-R(\lambda)\} \{1-\exp(-\beta(\lambda)\ell_s)\}, \quad \text{Eq. III-1}$$

e o sinal transmitido por:

$$T(\lambda) = B_0 \{1-R(\lambda)\} \exp\{-\beta(\lambda)\ell_s\}, \quad \text{Eq. III-2}$$

onde  $\ell_s$  é a espessura da amostra,  $R(\lambda)$  a refletividade e  $\beta(\lambda)$  o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda  $\lambda$ .

Como não se conhece  $R(\lambda)$ ,  $A_0$  e  $B_0$ , os sinais transmitidos e PA sozinhos não são capazes de determinar  $\beta(\lambda)$ . Porém conhecendo-se os dois sinais eles podem ser combinados na forma

$$S(\lambda) = a(\lambda) - bT(\lambda), \quad \text{Eq. III-3}$$

onde  $a(\lambda) = \{1 - R(\lambda)\}$  e  $b = B_0/A_0$ ,

e a dependência com  $R(\lambda)$  é dada por  $a(\lambda)$ .

Nossos resultados mostrados na figura III-4, para as diversas espessuras das amostras usadas, mostram através de um ajuste de curva de função polinomial que há uma relação linear entre os sinais fotoacústico e de transmissão. Esta relação linear entre  $S(\lambda)$  e  $T(\lambda)$  nos leva a concluir que o parâmetro "a" tem uma pequena dependência com  $\lambda$ , valendo o mesmo para  $R(\lambda)$ , na região do visível em que foi estudado.

Neste caso os sinais fotoacústico e transmitido ficam então dados, em termos dos parâmetros  $\bar{a}$  e  $\bar{b}$  determinados no ajuste da curva acima por:

$$S(\lambda) = \bar{a}\{1 - \exp(-\beta(\lambda)\ell_s)\} \quad \text{Eq. III-4}$$

$$T(\lambda) = \frac{\bar{a}}{\bar{b}} \exp\{-\beta(\lambda)\ell_s\}, \quad \text{Eq. III-5}$$

e o coeficiente de absorção óptica pode ser determinado independentemente para os dois métodos invertendo-se estas equações de tal modo que:

$$\beta_T(\lambda) = 1/\ell_s \ln\{\bar{a}/\bar{b} T(\lambda)\} \quad \text{Eq. III-6}$$

$$\beta_S(\lambda) = 1/\ell_s \ln\{1 - S(\lambda)/\bar{a}\}, \quad \text{Eq. III-7}$$

onde as espessuras dos filmes usados estão na Tabela III-2 e os valores de  $\bar{a}$  e  $\bar{b}$  encontrados a partir da Figura III-4 estão na Tabela III-3.

Usando-se os valores de  $\bar{a}$  e  $\bar{b}$ , os valores medidos de

amostra	tempo oxidação (min)	espessura depósito de $MnO_2$ (nm)
a	480	$183 \pm 20$
b	240	$91 \pm 15$
c	60	$38 \pm 7$
d	30	$17,5 \pm 20$

TABELA III-2 - ESPESSURA DAS AMOSTRAS. Espessuras do filme de  $MnO_2$  depositado sobre PEBD como função do tempo de oxidação

amostra	$\bar{a}$	$\bar{b}$
a	$0,88 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
b	$0,98 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$
c	$1,14 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,01$
d	$2,32 \pm 0,01$	$2,44 \pm 0,02$

TABELA III-3 - VALORES AJUSTADOS DE a e b. Valores dos parâmetros  $\bar{a}$  e  $\bar{b}$  obtidos por ajuste de mínimos quadrados de uma reta para  $S(\lambda)$  x  $T(\lambda)$  (Fig. III-4).



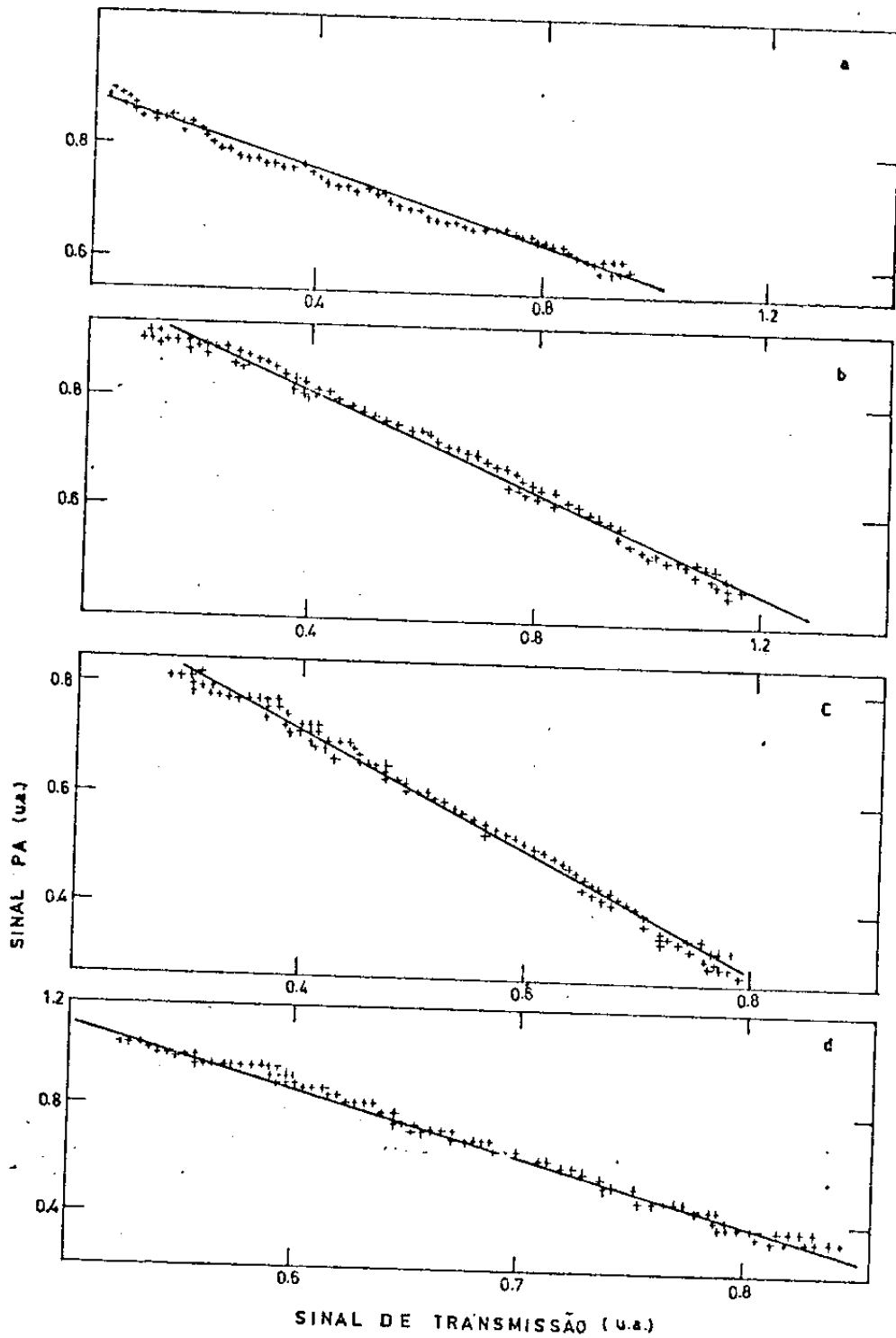


FIG. III-4: CORRELAÇÃO ENTRE OS SINAIS FOTOACÚSTICOS E DE TRANSMISSÃO DO PEBD/MnO<sub>2</sub>. Correlação entre os sinais PA e de transmissão para as amostras de PEBD/MnO<sub>2</sub> obtido através de um ajuste de curva de função polinomial. Os índices correspondem às amostras da Tab. III-2.

$S(\lambda)$  e  $T(\lambda)$  nas equações III-6 e III-7 encontramos  $\beta_T(\lambda)$  e  $\beta_S(\lambda)$ . Calculamos então  $\beta(\lambda)$  como sendo o valor médio do obtido com as duas técnicas que é dado por:

$$\beta(\lambda) = \frac{1}{Z_N} \sum_{i,j} \beta_{i,j}(\lambda), \quad \text{Eq.III-8}$$

onde  $\beta_{i,j}$  é o valor de  $\beta(\lambda)$  para a amostra  $i$ , obtida pela técnica de medida  $j$ . Os valores encontrados variaram de  $(0,32-0,08)10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

Nas figuras III-5 e 6 temos os espectros de absorção e de transmissão das diferentes amostras, juntamente com o ajuste de curva das expressões III-4 e III-5. Foi usado os valores de  $\bar{a}$  e  $\bar{b}$  da tabela III-3 e os valores de  $\beta(\lambda)$  encontrados da maneira descrita acima.

No caso do filme com 30 minutos de deposição houve uma maior dispersão do valor de  $\beta(\lambda)$  encontrado, que pode ser explicado como sendo devido ao erro de medida de sua espessura ou por não uniformidade do filme depositado. Para verificar isto, conhecidos  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  e  $\beta(\lambda)$  determinado pelas outras amostras, usamos as expressões III-6 e III-7 para determinar  $\lambda_a = 17,5 \text{ nm}$ . Com este novo valor de  $\lambda_a$  verificamos uma melhora no ajuste linear entre  $S(\lambda)$  e  $T(\lambda)$ .

Verificamos também que para os comprimentos de onda utilizados a correção devido às contribuições do sinal fotoacústico e transmitido provenientes do substrato de polietileno está na ordem de 10%.

Na Figura III-7 temos o ajuste de  $\beta(\lambda)$  com  $1/\lambda$  para uma função polinomial, onde o melhor ajuste foi para

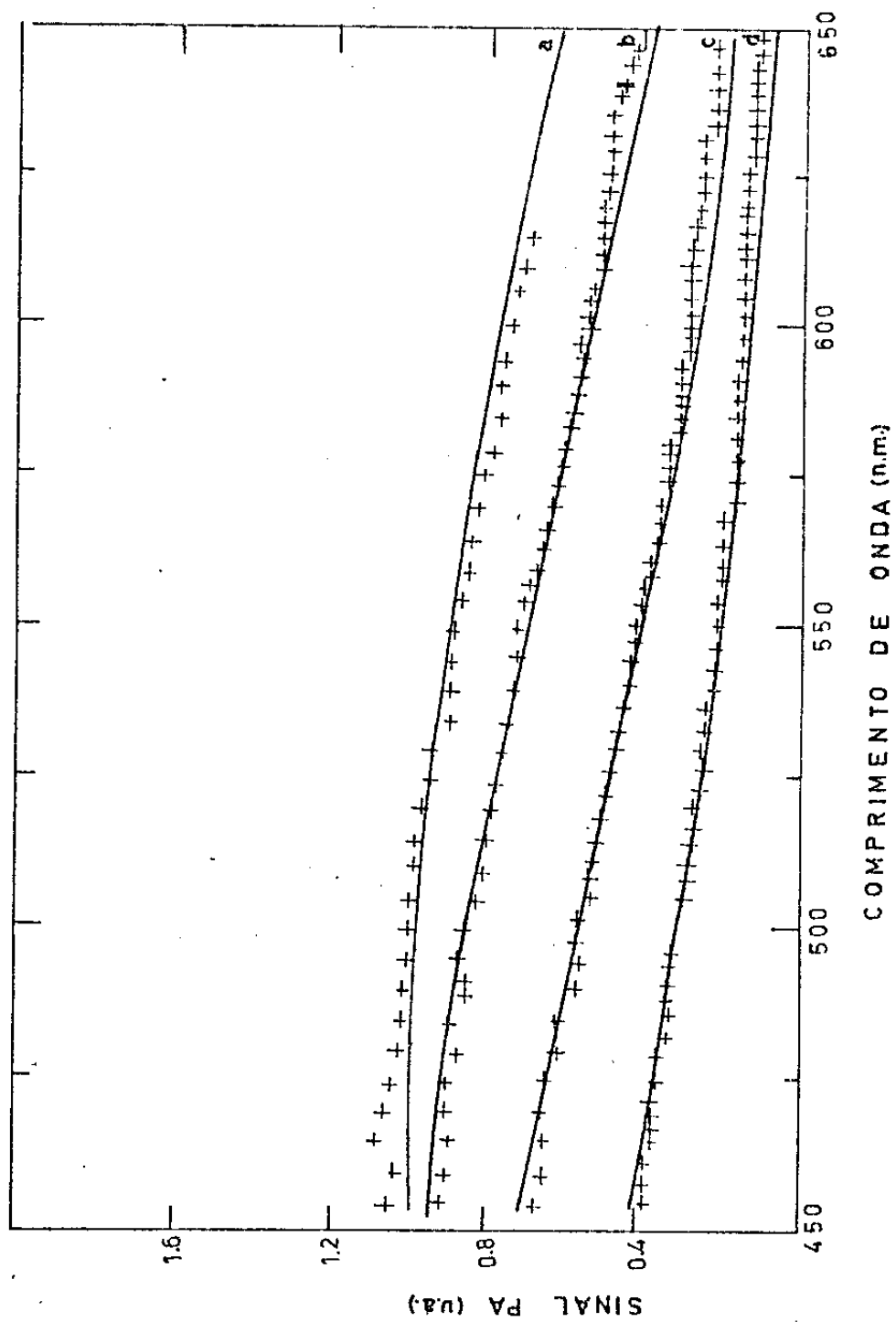
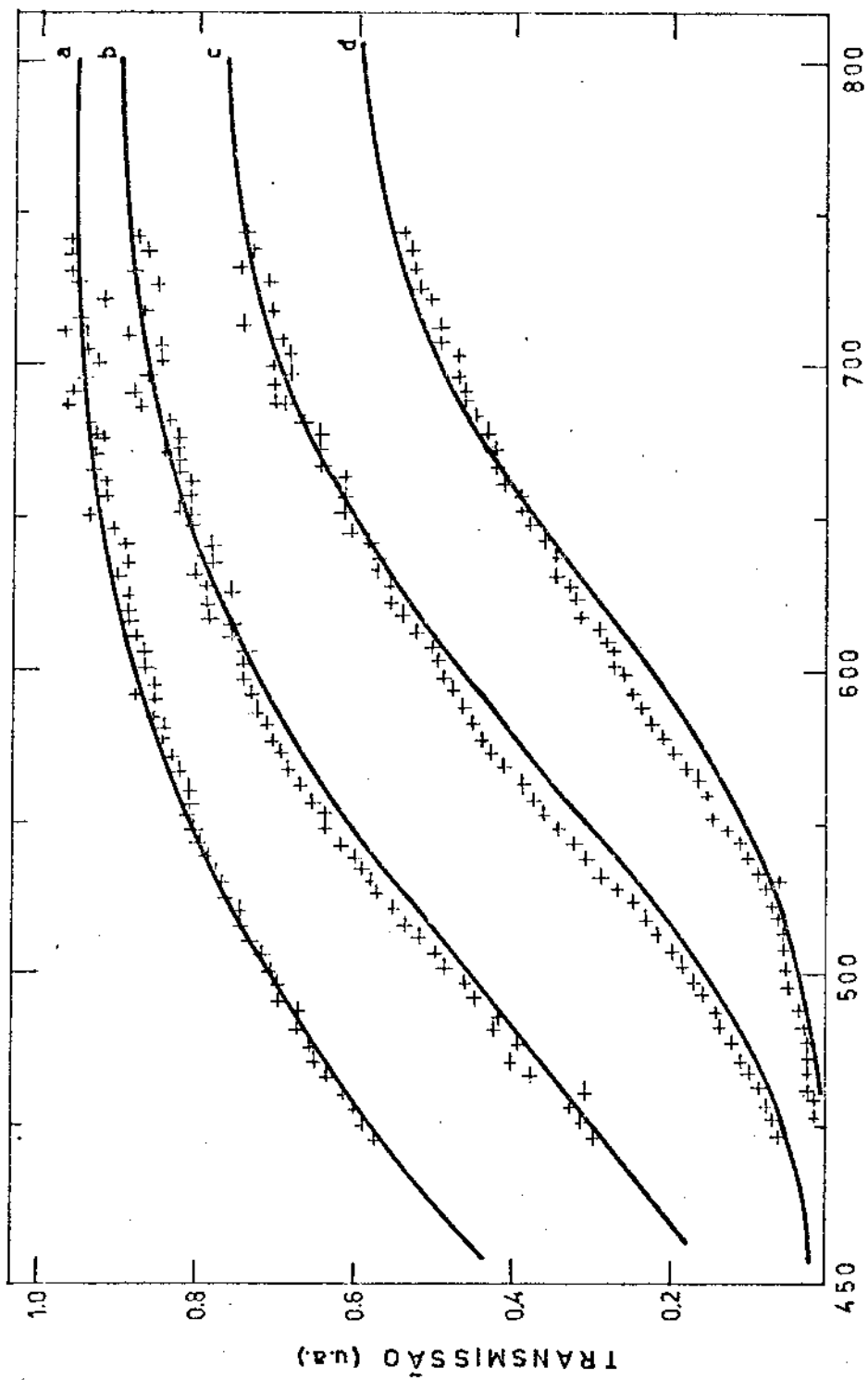


FIG. III-5: ESPECTRO FOTOACÚSTICO DO PEBD/MnO<sub>2</sub>. Espectro fotoacústico das várias amostras de PEBD/MnO<sub>2</sub>. Os índices correspondem às amostras da Tab. III-2.



COMPRIMENTO DE ONDA (n.m)

FIG. III-6: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DO PEBD/MnO<sub>2</sub>. Espectro de transmissão das várias amostras de PEBD/MnO<sub>2</sub>. Os índices correspondem às áreas da Tab. III-2.

uma parábola com  $x^2 < 10^{-4}$  e a função ajustada é dada por:

$$\beta(\lambda) = K_0 + K_1 \frac{1}{\lambda} + K_2 \frac{1}{\lambda^2}. \quad \text{Eq. III-9}$$

Os valores encontrados para  $1/\lambda$  em unidades de  $1000\text{nm}^{-1}$  são  $K_0 = 0,50$ ,  $K_1 = -0,79$  e  $K_2 = 0,32$ .

Este comportamento de  $\beta(\lambda)$  é típico de semicondutores com "gap" indireto ou altamente dopados (ref. 5) que tem um comportamento de  $\beta(\lambda)$  dado por:

$$\beta(\lambda) = \alpha \left\{ \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} + c \right\}^2. \quad \text{Eq. III-10}$$

Comparando III-9 e III-10 e com a condição normalmente usada de  $C \ll 1/\lambda$  temos:

$$\alpha = K_2 = 0,32, \quad \lambda_g = \frac{-2K_2}{K_1} \times 10^3 \text{ nm} = 810 \text{ nm} \quad e$$

$$\lambda_g = \left( \frac{K_2}{K_0} \right)^{1/2} = 800 \text{ nm}.$$

Atribuimos então o valor de  $8050 \text{ \AA}$  para o comprimento de onda efetivo do "gap" para o filme de  $\text{MnO}_2$  aderido ao PEBD.

#### III-4 Conclusão

Usando uma combinação das técnicas de fotoacústica e transmissão determinamos o coeficiente de absorção óptica do compósito PEBD/ $\text{MnO}_2$ . O valor de  $\beta$  encontrado para comprimentos de onda na região do visível ( $4500 \text{ \AA}$  a  $6500 \text{ \AA}$ ) foi da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Até a presente data fomos os primei

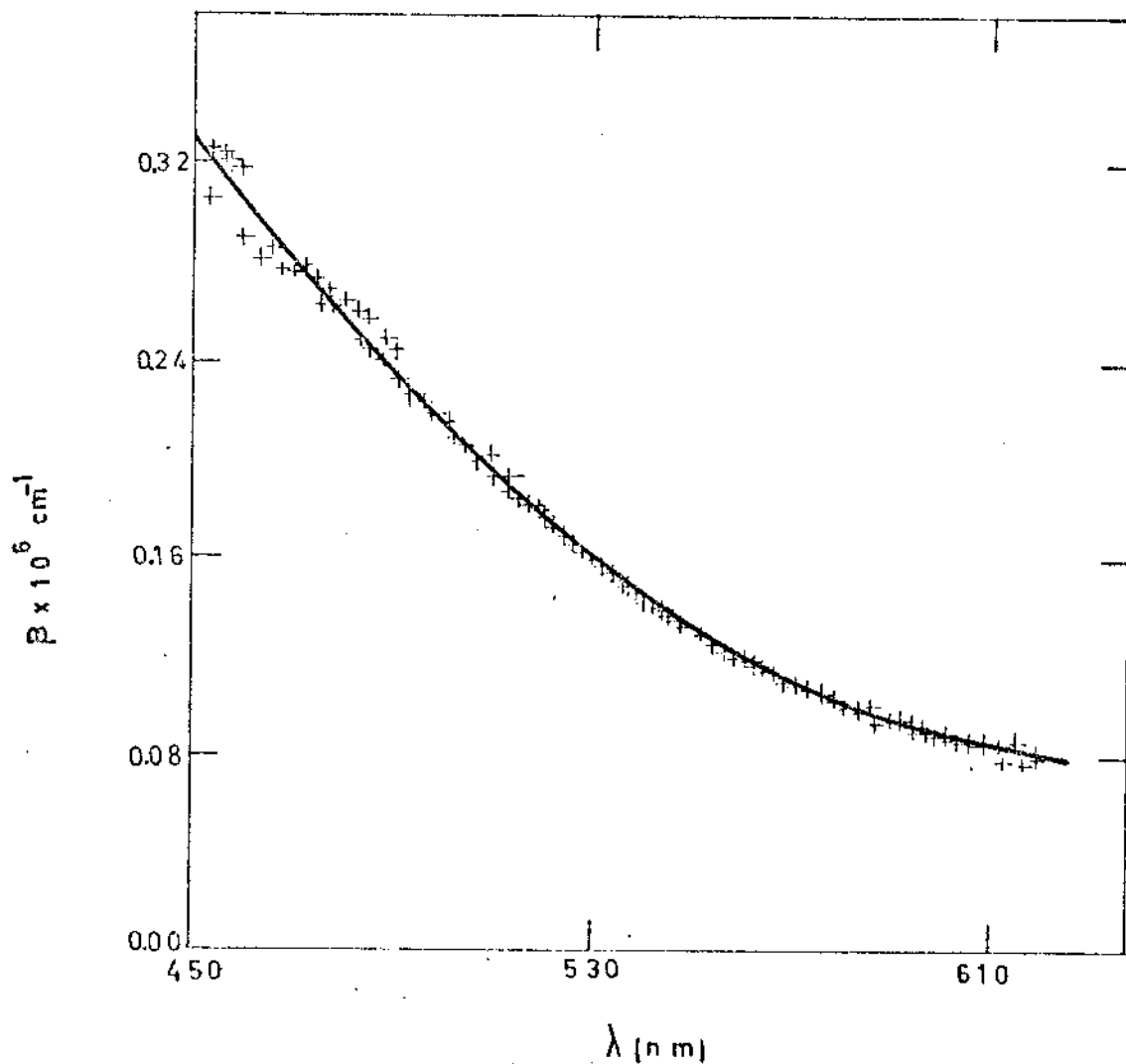


FIG. III-7: COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO PEBD/MnO<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA. O coeficiente de absorção óptica do MnO<sub>2</sub> impregnado em PEBD mostrou ter um comportamento do tipo  $\beta(\lambda) \propto (h\nu - E_g)^2$ .

ros a determinar coeficientes de absorção óptica nesta ordem de grandeza, e também determinar  $\beta$  para o  $MnO_2$  na região visível. O método além de simples, mostrou não ser necessário um conhecimento a priori da refletividade da amostra.

A dependência de  $\beta(\lambda)$  com  $1/\lambda$  mostrou que o comportamento semiconductor do  $MnO_2$  se mantém quando este se encontra aderido à superfície de PEBD, sendo que a energia de "gap" é dada por:

$$E_g = \frac{h\nu}{\lambda_g} \text{ é } 2,41 \text{ eV.}$$

Nos próximos capítulos tentaremos entender melhor o comportamento semiconductor dos compósitos.

Os resultados obtidos mostram que polímeros cujas superfícies foram alteradas por impregnação com  $MnO_2$ , são excelentes absorvedores de radiação, com possível aplicação para coletores de radiação solar utilizados em aquecedores de água.

## REFERÊNCIA

- (1) César, C.L.; Lima, C.A.S.; Leite, N.F.; Vargas, H.; Rubira, A.F. & Galembeck, F.: "J. Appl. Phys.", 57, 4431 (1985).
- (2) Rosencwaig, A.: "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", John Wiley & Sons Inc. (1980).
- (3) McClelland, J.F.: "Anal. Chem.", 55, 89 (1983).
- (4) Lima, C.A.S. & Miranda, L.C.M.: "Phys. Lett.", A 79, 215 (1980).
- (5) Pankove, J.I.: "Optical Processes in Semiconductors", Dover, New York, 37 (1975).



## CAPÍTULO IV

### DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS: DIFUSIVIDADE TÉRMICA

#### IV-1 Introdução

A difusividade térmica  $\alpha$  é o parâmetro que mede a velocidade com que o calor se espalha numa amostra e descreve processos transientes ou periódicos de transmissão de calor, ao contrário da condutividade  $K$  que descreve processos estacionários. É uma característica do material, podendo ser usada para identificá-lo.

Dois métodos são comumente usados para se determinar a difusividade térmica dependendo se o transporte de calor medido é transiente (ref. 1) ou periódico (ref. 2). A técnica de Fotoacústica está relacionada com o segundo tipo e tem sido usada amplamente nos últimos anos (ref. 3- 5).

Neste capítulo descrevemos o método utilizado para se medir a difusividade térmica de sólidos que leva em conta, além da difusão térmica da amostra, a expansão térmica e a excitação inhomogênea da amostra que geram ondas elásticas que se propagam de maneira não dissipativa para o resto da amostra.

Mostraremos que na região de baixa frequência é aplicável o método da técnica da fase dos dois feixes (T2F) desenvolvido por O. Pessoa Jr. e outros (ref. 6) em nossos laboratórios, a partir do método introduzido por Yasa e Amer (ref. 7) para amostras com alto coeficiente de absorção  $\beta$ .

Neste caso a difusividade térmica é medida através da relação da amplitude do sinal dianteiro ( $S_F$ ) com o sinal traseiro  $S_R$  (Yasa e Amer) ou através da diferença de fase entre os dois sinais  $\Delta\phi = \phi_F - \phi_R$  (O. Pessoa Jr.).

Para o intervalo de frequência de 10-100 Hz contribuições termoelásticas devem ser levadas em conta e a difusividade térmica de polímeros é medida pela fase do sinal obtido com iluminação dianteira em função da frequência.

#### IV-2 Teoria do Efeito Fotoacústico levando-se em conta De formações Termoelásticas.

Seguindo o modelo de Rousset e outros (ref. 8) consideramos as seguintes contribuições para o efeito fotoacústico: (1) difusão térmica da amostra para o gás (Fig. IV-1(a)). Este efeito foi interpretado por Rosencwaig-Gersho (RG) (ref. 1) e supõe que o sinal acústico é gerado somente pela transferência periódica de calor da amostra para o gás, formando neste um pistão acústico que gera som. (2) Dilatação térmica da amostra (Fig. IV-1(b)). Neste caso a teoria do efeito fotoacústico foi estendida por Mc. Donald e Wetsel (DW) (ref. 10) para incluir a vibração mecânica da amostra e como resultado, um tratamento completo é equivalente a uma ampliação do modelo do pistão, no qual a vibração do pistão térmico e a vibração mecânica da superfície da amostra estão superpostos, para dar um deslocamento de um pistão composto, o qual produz então o sinal de pressão no gás. (3) Deformações elásticas

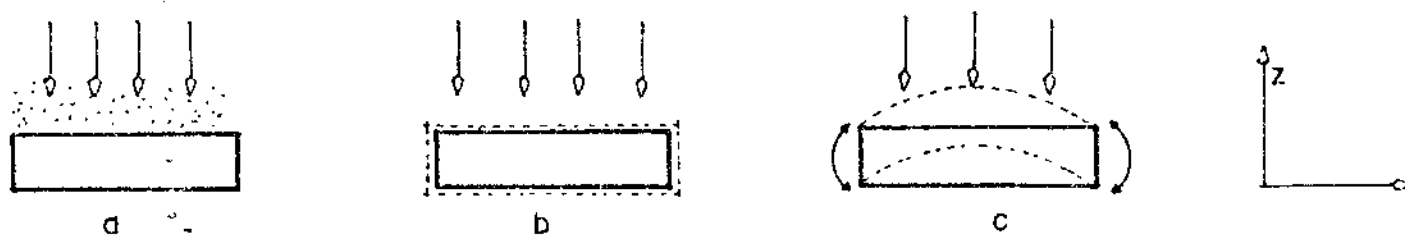


FIG. IV-1: CONTRIBUIÇÕES AO SINAL FOTOACÚSTICO. Contribuem para o sinal fotoacústico: a: a difusão térmica da amostra para o gás; b: a dilatação térmica da amostra e c: deformações elásticas da amostra.

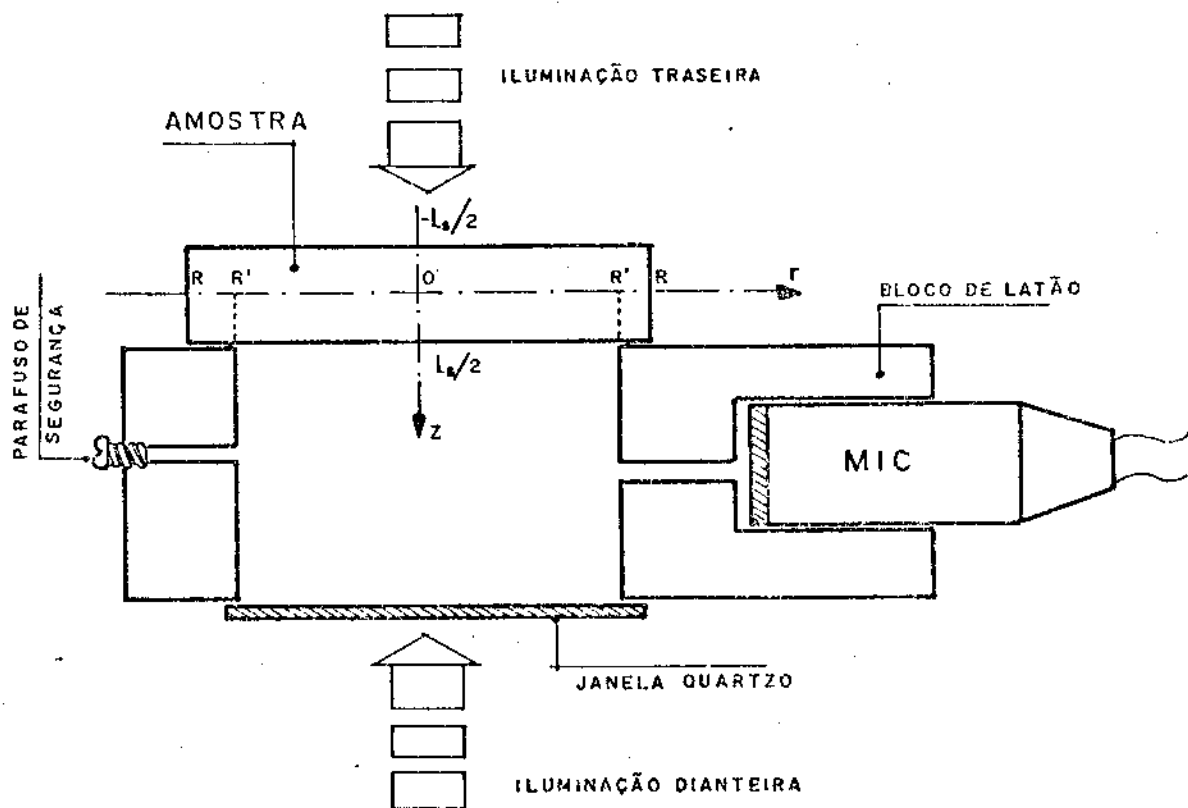


FIG. IV-2: CÉLULA FOTOACÚSTICA. Esquema da célula fotoacústica usada para medir a difusividade térmica utilizando a técnica da fase dos dois feixes (T2F).

("bending") (Fig.IV-1(c)). Este efeito  $\bar{e}$  essencialmente de vido  $\bar{a}$  um gradiente de temperatura normal ao plano da amostra (eixo z) e a exist $\bar{e}$ ncia deste gradiente de temperatura causa uma depend $\bar{e}$ ncia com z da expans $\bar{a}$ o t $\bar{e}$ rmica da amostra. Esta depend $\bar{e}$ ncia com z do deslocamento da amostra ao longo de seu plano induz uma deforma $\bar{c}$ o da amostra na dire $\bar{c}$ o z. Contribui $\bar{c}$ es ao efeito fotoac $\bar{u}$ stico de deforma $\bar{c}$ es el $\bar{a}$ sticas foram observadas por Charpentier e outros (ref. 3) e chamado de efeito "Drum".

A situa $\bar{c}$ o experimental a ser analisada teoricamente consiste numa c $\bar{e}$ lula fotoac $\bar{u}$ stica cil $\bar{u}$ drica, conforme mostrada na figura IV-2. A luz incidente  $\bar{e}$  modulada mecanicamente com uma frequ $\bar{e}$ ncia  $\omega$ , podendo ter incid $\bar{e}$ ncia dianteira quando proveniente de baixo e incid $\bar{e}$ ncia traseira se vier de cima.

O deslocamento de um ponto da amostra  $\vec{u}(u_r, u_\phi, u_z)$  onde ocorre deforma $\bar{c}$ o  $\bar{e}$  dado pela teoria geral da elasticidade para coordenadas cil $\bar{u}$ dricas, supondo que n $\bar{a}$ o h $\bar{a}$  depend $\bar{e}$ ncia em  $\phi$  e  $u_\phi = 0$ , ou seja h $\bar{a}$  simetria cil $\bar{u}$ drica e toda compress $\bar{a}$ o e expans $\bar{a}$ o s $\bar{a}$ o independentes de  $\phi$ , por (ref.11):

$$u_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad u_{\phi\phi} = \frac{u_r}{r}, \quad u_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad (\text{Eq. IV-1})$$

$$u_{rz} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right\} \quad \text{e} \quad u_{r\phi} = u_{\phi z} = 0.$$

Se a temperatura da amostra varia em algum ponto da quantidade  $T_s$ , um pequeno volume vizinho a este ponto irá variar proporcional a  $T_s$ , em consequência haverá uma extensão de todas as fibras deste ponto de  $\alpha_T T_s$ . Neste caso a relação entre as componentes do tensor de compressão  $\sigma_{ij}$  e do tensor de expansão  $u_{ij}$  com  $i$  ou  $j = r, \phi$  ou  $z$  para um corpo elástico linear e isotrópico é dado por (ref. 12):

$$\sigma_{kr} = \frac{E}{1+\nu} u_{rz} \quad \text{e} \quad (\text{Eq. IV-2})$$

$$\sigma_{ii} = \frac{E}{1+\nu} \left\{ u_{ii} + \frac{\nu}{1-2\nu} (u_{rr} + u_{\phi\phi} + u_{zz}) - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T T_s \right\},$$

onde  $E$  e  $\nu$  são o módulo de Young e a relação de Poisson respectivamente,  $\alpha_T$  é o coeficiente de expansão térmica linear da amostra.

As equações de movimento e equilíbrio em coordenadas esféricas, considerando forças internas e inerciais negligenciáveis são (ref. 12):

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\phi\phi}}{r} = 0 \quad \text{e} \quad (\text{Eq. IV-3})$$

$$\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{\sigma_{rz}}{r} = 0 \quad (\text{Eq. IV-4})$$

substituindo as equações IV-1 e IV-2 em IV-3 e IV-4 obtemos:

$$\nabla^2 u_r - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial}{\partial r} (u_{rr} + u_{\phi\phi} + u_{zz}) - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \quad (\text{Eq. IV-5})$$

$$\nabla^2 u_z + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial}{\partial z} (u_{rr} + u_{\phi\phi} + u_{zz}) - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0, \quad (\text{Eq. IV-6})$$

onde as equações acima com as condições de contorno apropriadas dão os deslocamentos  $u_r$  e  $u_z$ .

#### IV-2.1 Hipótese de compressão plana e simplificações

Em nossos experimentos as superfícies que interfaciam são apenas gás-amostra. Assumindo que o movimento da amostra é independente da variação de pressão  $P$  do gás, temos que nas interfaces gás-amostra ( $z = \pm \ell_s/2$ ),

$$\sigma_{zz}(z = \pm \ell_s/2) = \sigma_{rz}(z = \pm \ell_s/2) = 0. \quad (\text{Eq. IV-7})$$

Esta relação pode ser generalizada se a compressão for plana ou seja  $\ell_s \ll R$  e a distribuição de temperatura dentro da amostra for independente de  $r$ , o que pode ser conseguido aproximadamente na prática por uma iluminação uniforme, para:

$$\sigma_{zz} = \sigma_{rz} = 0. \quad (\text{Eq. IV-8})$$

Supondo que as deformações termoelásticas não modificam o perfil de temperatura devido à difusão térmica, a temperatura  $T_s$  da amostra é dada pela equação clássica de difusão térmica, sem termos dependentes de deslocamentos (ref. 11). A equação de difusão térmica pode ser então resolvida independente das equações termoelásticas. Esta condição é facilmente verificada em sólidos, pois o termo de deslocamento

na equação de difusão térmica é equivalente a multiplicar o termo  $\frac{\partial T_s}{\partial t}$  por  $(1 + \frac{C_p - C_v}{C_v})$  onde  $\frac{C_p - C_v}{C_v}$  é da ordem de  $10^{-3}$ .

Com estas hipóteses, as equações que temos que resolver são:

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) - \frac{u_r}{r^2} = 0, \quad (\text{Eq. IV-9})$$

$$\frac{\partial u_r}{\partial z} = - \frac{\partial u_z}{\partial r}, \quad (\text{Eq. IV-10})$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \alpha_T T_s - \frac{\nu}{1-\nu} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right), \quad e \quad (\text{Eq. IV-11})$$

$$\frac{\partial^2 T_i(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T_i(z, t)}{\partial t} + f_i(z, t) = 0, \quad (\text{Eq. IV-12})$$

onde o material "i" pode ser o gás "g" ou a amostra "s" e somente o termo periódico da solução completa é responsável pelo sinal acústico.

#### IV-2.2 Resolução da Equação de Difusão Térmica

Fazendo as seguintes considerações: (1) A absorção de luz ocorre somente na superfície da amostra. (2) o gás e o suporte da amostra não absorvem luz, portanto não há geração de calor nos mesmos. (3) a absorção de luz e a flutuação térmica têm uma dependência temporal de acordo com a parte

real de  $e^{i\omega t}$ .

Fazendo  $T_i(z,t) = T_i(z) e^{i\omega t}$  e  $f(z,t) = f(z) e^{i\omega t}$

as equações de difusão térmica para os diferentes meios  $f_i$  cam:

$$\frac{d^2}{dz^2} T_{g1}(z) - \frac{i\omega}{\alpha_g} T_{g1}(z) = 0 \quad p/z \leq -\ell_s/2, \quad (\text{Eq. IV-13})$$

$$\frac{d^2}{dz^2} T_s(z) - \frac{i\omega}{\alpha_s} T_s(z) + f(z) = 0 \quad p/-\ell_s/2 \leq z \leq \ell_s/2, \quad (\text{Eq. IV-14})$$

$$\frac{d^2}{dz^2} T_{g2}(z) - \frac{i\omega}{\alpha_s} T_{g2}(z) = 0 \quad p/z \geq \ell_s/2 \quad (\text{Eq. IV-15})$$

Definindo os seguintes parâmetros:

$k_i$  - condutividade térmica (cal/cm.°C)

$\rho_i$  - densidade (g/cm<sup>3</sup>)

$C_i$  - calor específico a pressão constante (cal/g.°C)

$\alpha_i = k_i/\rho_i C_i$  - difusividade térmica (cm<sup>2</sup>/s)

$a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$  - coeficiente de difusão térmica (cm<sup>-1</sup>)

$\sigma_i = (1+i)a_i$  - coeficiente complexo de difusão térmica (cm<sup>-1</sup>)

$\mu_i = 1/a_i$  - comprimento de difusão térmica (cm)

$\beta_i$  - coeficiente de absorção óptica (cm<sup>-1</sup>)

$\ell_\beta = 1/\beta$  - comprimento de absorção óptica (cm)

A solução da equação homogênea é do tipo

$$e^{-\sigma_i z}$$



o que significa que as equações 13 e 15 têm as seguintes soluções:

$$T_{g_1}(z) = T_o e^{\sigma_g (z + \ell_s / 2)} \quad p/z \leq -\ell_s / 2, \quad (\text{Eq. IV-16})$$

$$T_{g_2}(z) = W_o e^{-\sigma_g (z - \ell_s / 2)} \quad p/z \geq \ell_s / 2. \quad (\text{Eq. IV-17})$$

Obtemos a solução da equação inhomogênea sem especificar as condições de contorno ou o tipo de absorção, aplicando o método da função de Green que foi usado por Cesar (ref. 13) e O. Pessoa Jr. (ref. 14).

Neste caso a temperatura na amostra  $T_s(z)$  é dada por:

$$T_s(z) = \int_{-\ell_s / 2}^z G_1(z, z') f(z') dz' + \int_z^{\ell_s / 2} G_2(z, z') f(z') dz'$$

$$p / -\ell_s \leq z \leq \ell_s / 2 \quad (\text{Eq. IV-18})$$

As condições de contorno geral a serem cumpridas são:

$$\begin{aligned} \zeta G_1 + \eta G_1' &= 0 & p/z &= -\ell_s / 2 \\ \gamma G_2 + \delta G_2' &= 0 & p/z &= \ell_s / 2 \\ G_1 &= G_2 & p/z &= z' \end{aligned} \quad (\text{Eq. IV-19})$$

$$\frac{dG_1}{dz} - \frac{dG_2}{dz} = -1 \quad p/z = z'$$

onde  $G_1(z, z')$  e  $G_2(z, z')$  são uma combinação linear da solução da equação homogênea. Resolvendo o sistema de equações (ref. 15) temos:

$$G(z, z') = \begin{cases} G_1(z, z') = \frac{u(z) v(z')}{\Delta\sigma_s} & p/\ell_s/2 \leq z < z' \\ G_2(z, z') = \frac{v(z) u(z')}{\Delta\sigma_s} & p/z' < z \leq \ell_s/2 \end{cases}$$

(Eq. IV-20)

onde:

$$u(z) = (\xi - \eta\sigma_s) e^{\sigma_s(\ell_s/2+z)} - (\xi + \eta\sigma_s) e^{-\sigma_s(\ell_s/2+z)}$$

$$v(z) = (\gamma - \delta\sigma_s) e^{-\sigma_s(\ell_s/2-z)} - (\gamma + \delta\sigma_s) e^{\sigma_s(\ell_s/2-z)}$$

$$\Delta = 2\{(\xi + \eta\sigma_s)(\gamma - \delta\sigma_s) e^{-\sigma_s\ell_s} - (\xi - \eta\sigma_s)(\gamma + \delta\sigma_s) e^{\sigma_s\ell_s}\}.$$

#### IV-2-2-1 Condição de Contorno

Usamos as condições de contorno de RG, que supõe continuidade de temperatura e de fluxo de calor nas superfícies da amostra, e é expressa pelas relações:

$$T_i = T_j$$

$$K_i \frac{\partial T_i}{\partial z} = K_j \frac{\partial T_j}{\partial z}; \text{ onde } i \text{ e } j \text{ são meios adjacentes.}$$

Substituindo as equações IV-16, 17 e 20 nestas relações, obtemos:

$$\xi = g\sigma_s, \quad \eta = -1, \quad \gamma = g\sigma_s, \quad \delta = 1 \quad \text{e} \quad g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s}$$

$$T_o = T_s(-\ell_s/2) = \frac{2\sigma_s}{\Delta} \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} \left\{ (g-1)e^{-\sigma_s(\ell_s/2-z)} - (g+1)e^{\sigma_s(\ell_s/2-z)} \right\} f(z) dz \quad (\text{Eq. IV-21})$$

$$W_o = T_s(\ell_s/2) = \frac{-2\sigma_s}{\Delta} \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} \left\{ (g+1)e^{\sigma_s(\ell_s/2+z)} - (g-1)e^{-\sigma_s(\ell_s/2+z)} \right\} f(z) dz \quad (\text{Eq. IV-22})$$

$$\Delta = 2\sigma_s^2 \left\{ (g-1)^2 e^{-\sigma_s \ell_s} - (g+1)^2 e^{\sigma_s \ell_s} \right\}.$$

#### IV-2.2.2 Absorção superficial

Pode-se representar uma absorção superficial a uma profundidade  $z$  por uma função " $\delta$ " de maneira que:

$$\hat{f}(z) = \frac{I_o \beta_s}{K_s} \delta(z),$$

onde  $\beta_s$  é o coeficiente adimensional de absorção superficial.

Supondo então absorção superficial, e como  $g \ll 1$ , obtemos para absorção dianteira

$$T_{sF}(z) = \frac{I_F \beta_s}{K_s \sigma_s} \frac{\cosh(\lambda_s/2+z)}{\sinh(\sigma_s \lambda_s)}, \quad (\text{Eq. IV-23})$$

e para absorção traseira,

$$T_{sR}(z) = \frac{I_R \beta_s}{K_s \sigma_s} \frac{\cosh(\lambda_s/2-z)}{\sinh(\sigma_s \lambda_s)}. \quad (\text{Eq. IV-24})$$

A temperatura do gás dentro da célula fotoacústica  $T_{g2}(z)$  é dada então para a absorção dianteira por:

$$T_{g2}(z) = \frac{I_F \beta_s}{K_s \sigma_s} \frac{\cosh(\sigma_s \lambda_s)}{\sinh(\sigma_s \lambda_s)} e^{-\sigma_g(z-\lambda_s/2)} \quad (\text{Eq. IV-25})$$

e para absorção traseira

$$T_{g2}(z) = \frac{I_R \beta_s}{K_s \sigma_s} \frac{1}{\sinh(\sigma_s \lambda_s)} e^{-\sigma_g(z-\lambda_s/2)}. \quad (\text{Eq. IV-26})$$

#### IV-2.3 Resolução das Equações Elásticas

Rousset e outros (ref. 8) resolveram as equações elásticas usando a condição de contorno:

$$u_z = 0 \quad p/r=R \quad e \quad z = \lambda_s/2,$$

válida para uma amostra colocada simplesmente sobre uma placa. Para  $r = R'$ , a borda da amostra é livre, de tal modo que a força e o momento são dados respectivamente por:

$$\int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} \sigma_{rr} dz = 0 \quad \text{e} \quad \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} z \sigma_{rr} dz = 0 .$$

Estas condições aplicadas à solução geral da equação IV-9 e usando as relações dadas pelas equações IV-10 e IV-11 dão:

$$u_r(r, z) = r \alpha_T \left\{ \frac{12 M_T z}{\ell_s^3} + \frac{N_T}{\ell_s} \right\} \quad \text{e} \quad (\text{Eq. IV-27(a)})$$

$$u_z(r, z) = \alpha_T \left\{ 6 \frac{(R^2 - r^2)}{\ell_s^3} M_T + \frac{1+\nu}{1-\nu} O_T(z) - \frac{\nu}{1-\nu} \left[ 12 \frac{M_T}{\ell_s^3} \left( z^2 - \frac{\ell_s^2}{4} \right) + 2 \frac{N_T}{\ell_s} (z - \ell_s/2) \right] \right\},$$

(Eq. IV-27(b))

com

$$M_T = \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} z T_s dz \quad , \quad (\text{Eq. IV-27(c)})$$

$$N_T = \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} T_s dz \quad \text{e} \quad (\text{Eq. IV-27(d)})$$

$$O_T(z) = \int_{+\ell_s/2}^z T_s dz \quad (\text{Eq. IV-27(e)})$$

Nas equações IV-27(a) e (b) o termo proporcional a  $M_T$  representa as deformações elásticas ("bending") da amostra, que para  $u_z$  é independente de  $z$ . Os outros termos independentes de  $r$  são devido à dilatação da espessura para o caso de  $u_z$  e à dilatação do meio plano para o caso de  $u_r$ .

O valor de  $u_z$ ,  $z = \ell_s/2$ , para absorção dianteira e traseira é obtido usando as equações IV-23 e IV-24 respectivamente, nas equações IV-27 e dado para o caso de absorção dianteira por:

$$u_{zF}(r, \ell_s/2) = 6 \frac{\alpha_T I_F \beta_s}{K_s \ell_s^3 \sigma_s^3} (R^2 - r^2) \left[ \frac{(\ell_s \sigma_s / 2) \sinh(\sigma_s \ell_s) - \cosh(\sigma_s \ell_s) + 1}{\sinh(\sigma_s \ell_s)} \right]$$

(Eq. IV-28(a))

e absorção traseira por:

$$u_{zR}(r, \ell_s/2) = 6 \frac{\alpha_T I_R \beta_s}{K_s \ell_s^3 \sigma_s^3} (R^2 - r^2) \left[ \frac{\cosh(\sigma_s \ell_s) - (\ell_s \sigma_s / 2) \sinh(\sigma_s \ell_s) - 1}{\sinh(\sigma_s \ell_s)} \right],$$

(Eq. IV-28(b))

e contêm somente o termo correspondendo às deformações elásticas.

#### IV-2.4 O sinal acústico

O sinal acústico  $\vec{s}_F$  é proveniente da variação periódica de pressão na célula fotoacústica.  $\vec{s}_F$  é tomado como sendo a componente não temporal de variação da pressão, contendo uma intensidade  $S_F$  e uma fase  $\phi_F$ , podendo ser apresentado por:

$$\delta p(t) = S_F e^{i\omega t}$$

com  $S_F = S_F e^{i\phi_F}$  (Eq.IV-29)

Para encontrar a pressão  $p$  dentro da célula fotoacústica usamos o modelo do pistão composto de Mac Donald e Wetsel (DW) (ref. 10), no qual a vibração devido à difusão térmica (pistão térmico de RG) e a vibração devido às deformações elásticas (pistão acústico) estão superpostas de modo que:

$$p = p_{ac} + p_t \quad (\text{Eq.IV-30})$$

##### IV-2.4.1 Modêlo Pistão térmico (RG)

Devido à difusão térmica a temperatura do gás sofre uma elevação, dentro de uma camada  $2\pi\mu_g$  a pressão constante. Entende-se como pistão vibratório esta camada de gás, onde se observa variação de temperatura. Supondo o gás ideal, expansão adiabática do gás e que a temperatura média espacial do gás dentro desta camada é

$$\delta T = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_{\ell_s/2}^{2\pi\mu_g + \ell_s/2} T_{g^2}(z) dz,$$

obtemos:

$$P_t = \frac{\gamma P_o}{T_o \ell_g} \int_{\ell_s/2}^{2\pi\mu_g + \ell_s/2} T_{g^2}(z) dz, \quad (\text{Eq. IV-31(a)})$$

onde  $\gamma = c_p/c_v$  é a razão dos calores específicos,  $P_o$  a pressão ambiente e  $T_o$  a temperatura média da amostra.

#### IV-2.4.2 O pistão acústico (DW)

No pistão acústico a variação de volume do gás, devido ao deslocamento  $u_z$  da superfície do sólido, causa uma variação de pressão que é obtida supondo expansão adiabática do gás, e dada por:

$$P_{ac} = \frac{\gamma P_o}{V_o} \int_0^R 2\pi r u_z(r, \ell_s/2) dr, \quad (\text{Eq. IV-31(b)})$$

onde  $V_o$  é o volume de gás na célula.

A pressão total na célula fotoacústica usando as equações IV-30 e 31 para absorção dianteira será

$$P_F = \frac{\gamma P_o I_F \beta_s}{T_o \ell_g K_s \sigma_s \sigma_g} \left\{ \frac{\text{ch}(\ell_s \sigma_s)}{\text{sh}(\ell_s \sigma_s)} + \frac{3R^4 \alpha_T T_o}{R_c^2 \ell_s^2 \ell_s \sigma_s} \left[ \frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right]^{1/2} \right. \\ \left. \frac{\left[ \frac{\ell_s \sigma_s}{2} \text{sh}(\ell_s \sigma_s) - \text{ch}(\ell_s \sigma_s) + 1 \right]}{\text{sh}(\ell_s \sigma_s)} \right\}$$



e para absorção traseira

$$P_R = \frac{\gamma P_o I_R \beta_s}{T_o \ell_g K_s \sigma_s \sigma_g} \left\{ \frac{l}{\sinh(\sigma_s \ell_s)} + \frac{3R^4 \alpha_T T_o}{Rc^2 \ell_s^3 \sigma_s} \left[ \frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right]^{1/2} \frac{[\cosh(\sigma_s \ell_s) - \frac{\ell_s \sigma_s}{2} \sinh(\sigma_s \ell_s) - 1]}{\sinh(\sigma_s \ell_s)} \right\}$$

( Eq.IV-33)

O primeiro termo das equações IV-32 e 33 corresponde à contribuição da difusão térmica, enquanto o segundo termo é devido à deformações termoelásticas "bending".

### IV-3 Medida da difusividade térmica

#### IV-3.1 Técnica da fase dos dois feixes (T2F)

Este método desenvolvido em nossos laboratórios, por O.Pessoa Jr e outros (ref. 6) consiste na medida da diferença de fase  $\Delta\phi = \phi_F - \phi_R$  a uma simples frequência de modulação, entre o sinal fotoacústico devido à iluminação dianteira (F) e iluminação traseira (R). É uma alternativa ao método proposto por Yasa e Amer (ref. 7) no qual se mede a atenuação do sinal da iluminação traseira ( $S_R$ ) em relação ao sinal da iluminação dianteira ( $S_F$ ).

Neste caso como em todos os outros usando fotoacústica convencional, a difusividade térmica é medida registrando o sinal fotoacústico em função da frequência, e tem a desvantagem de ser necessário fazer calibrações precisas das intensidades  $I_F$  e  $I_R$ .

Usando o modelo de difusão térmica de RG para a produção fotoacústico (primeiro termo das equações IV-32 e 33) a relação  $S_F/S_R$  da amplitude do sinal e da diferença de fase  $\Delta\phi = \phi_F - \phi_R$  é dada por

$$S_F/S_R = I_F/I_R [\cosh^2(\ell_s a_s) - \text{sen}^2(\ell_s a_s)]^{1/2} \quad (\text{Eq. IV-34(a)})$$

e

$$\text{tang}(\Delta\phi) = \text{tgh}(\ell_s a_s) \text{tg}(\ell_s a_s) \quad (\text{Eq. IV-34(b)})$$

onde  $a_s = (\pi f/\alpha_s)^{1/2}$  é o coeficiente de difusão térmica.

A partir da equação IV-34(a) a difusividade térmica é obtida pela declividade da curva  $S_F/S_R$  em função da frequência. Já para a obtenção da difusividade usando a equação IV-34(b) (T2F), que não existe nenhuma dependência com a potência, uma medida em uma única frequência de modulação é suficiente.

#### IV-3.2 Amostra termicamente grossa levando-se em conta contribuições termoelásticas.

No caso onde as contribuições termoelásticas tornam-se importantes, as equações usadas são as equações IV-32 e IV-33.

Para polímeros o comprimento de difusão térmica  $\mu_s$  é muito menor que as espessuras usadas por nós, caracterizando uma situação de amostra termicamente grossa que é definida por:

$$\ell_s \gg \mu_s \quad \text{ou} \quad \ell_s a_s \gg 1$$

Tomando  $z = \ell_s a_s$  e escrevendo a pressão na célula da forma da equação IV-29 estas equações se reduzem a:

$$P_F = \frac{\gamma P_o I_F}{T_o \ell_g K_s a_s a_g} \left\{ \frac{e^{-i\pi/2}}{2} + \frac{3}{2} \frac{R^4 \alpha_T T_o}{R_c^2 \ell_s^2} \left( \frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{2}{z} + \frac{2}{z^2} \right)^{1/2} e^{i\phi_F} \right\} e^{i\omega t},$$

(Eq. IV.35(a))

$$P_R = \frac{\gamma P_o I_R}{T_o \ell_g K_s a_s a_g} \left\{ e^{-z} e^{-i(\pi/2+z)} + \frac{3}{2} \frac{R^4 \alpha_T T_o}{R_c^2 \ell_s^2} \left( \frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{2}{z} + \frac{2}{z^2} \right)^{1/2} e^{i\phi_R} \right\} e^{i\omega t},$$

(Eq. IV-35(b))

$$\text{com } \phi_F = -\pi/2 + \arctg \left| \frac{1}{z-1} \right| \quad (\text{Eq. IV-36(a)})$$

$$\text{e } \phi_R = \pi/2 + \arctg \left| \frac{1}{z-1} \right| \quad (\text{Eq. IV-36(b)})$$

onde o primeiro termo da equação IV-35 corresponde ao pistão térmico de RG( $P_t$ ) e o segundo devido à contribuições termoeiásticas ( $P_{ac}$ ) e possuem o seguinte comportamento com a frequência:

$$\text{sinal dianteiro: } S_{F,t} \propto \frac{1}{f} \quad P_{F,ac} \propto \frac{1}{f}$$

$$\text{sinal traseiro: } S_{R,t} \propto \frac{e^{-a_s \sqrt{f}}}{f} \quad P_{R,ac} \propto \frac{1}{f}$$

#### IV-4 Montagem Experimental

O aparato experimental usado é basicamente o mesmo da referência 6 e está mostrado na figura IV-3. A luz proveniente de uma lâmpada de tungstênio de 150W é modulada mecanicamente por um modulador ("Chopper") da Princeton App. Res., que fornece também ao amplificador sintonizável ("Lock-in") da Par-modelo 119, o sinal de referência de modulação, em relação ao qual é estabelecida a fase do sinal fotoacústico. A luz branca modulada é dividida em dois feixes por um divisor de feixe e dirigida para a amostra de modo a obter-se incidência dianteira (feixe incidindo do lado onde se encontra o microfone) e incidência traseira. Obstáculos móveis permitem bloquear um feixe de cada vez.

A célula usada está na figura IV-2 e é uma célula fotoacústica convencional de forma cilíndrica com janela de quartzo e a própria amostra sela a célula. Na parte de baixo tem um furo de ~0,8 mm que leva ao microfone condensador da Brüel S. Kjaer, modelo 416 de alta sensibilidade e na parte de cima um duto para impedir que ocorra uma sobrepressão no condensador do microfone quando a amostra é colocada, sendo que durante a medida ele é fechado.

O sinal do microfone é levado para o amplificador sintonizável que mede a amplitude do sinal e a fase em relação ao sinal de frequência.

A frequência do modulador é variada de 6 a 100Hz, obtendo-se assim a amplitude e a fase dos sinais provenientes

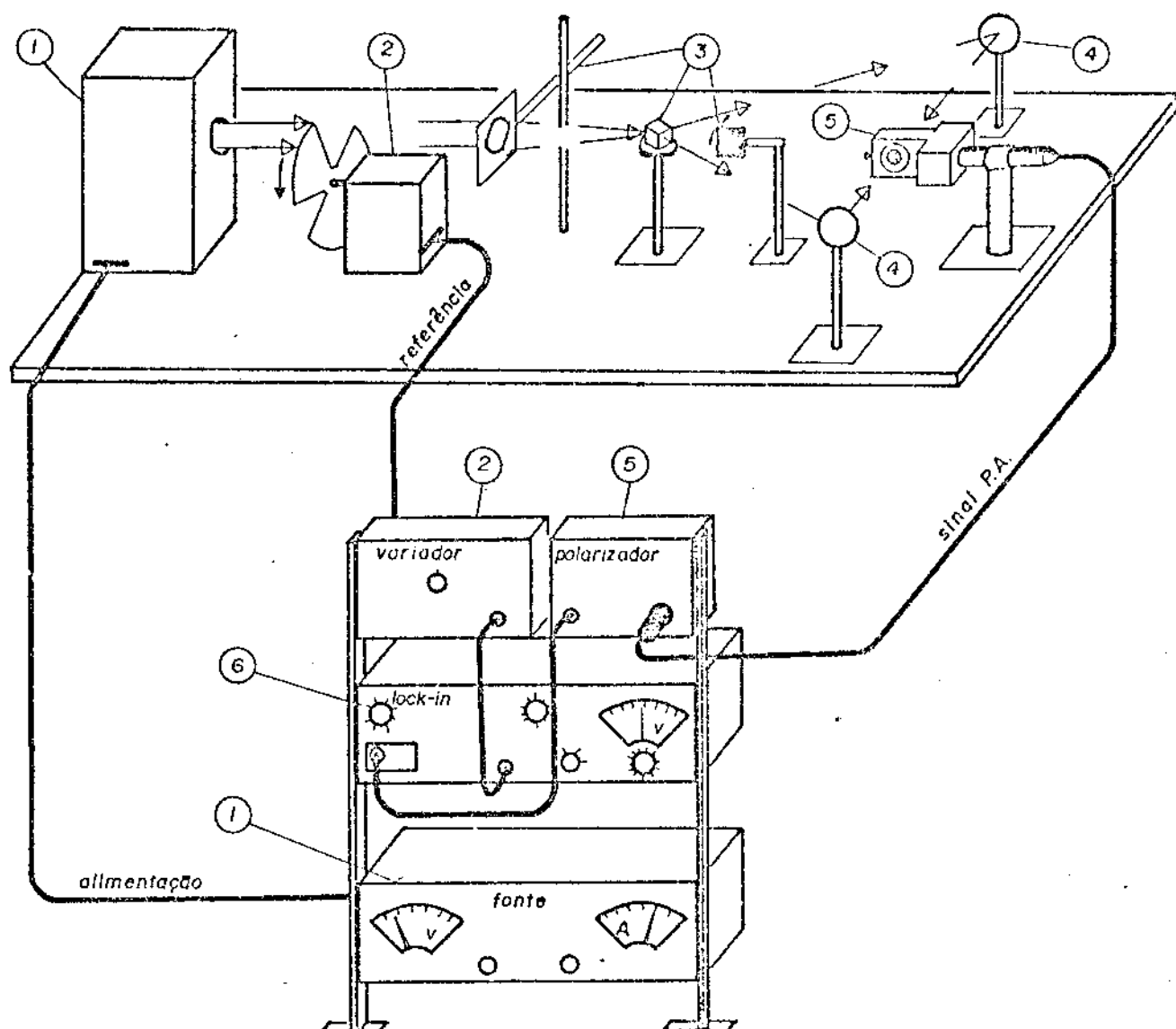


FIG. IV-3: ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA MEDIR A DIFUSIVIDADE TÉRMICA.

1: lâmpada com fonte estabilizada; 2: modulador; 3: lente, divisor de feixes e anteparo móvel; 4: espelhos convergentes; 5: célula fotoacústica para dois feixes com microfone e polarizador e 6: amplificador sintonizável.

tes da incidência dianteira e traseira de luz em função da frequência.

As amostras são da forma de um disco circular com 14mm de diâmetro ( $R=7\text{mm}$ ) e são colocados usando graxa de vácuo de modo a selar a câmara fotoacústica, que tem 8mm de diâmetro ( $R_c = 4\text{mm}$ ). As amostras de polímeros estudadas são de teflon ( $e = 180\mu\text{m}$ ), PVC ( $e = 180\mu\text{m}$ ), acetato de celulose ( $e = 170\mu\text{m}$ ), polipropileno ( $200\mu\text{m}$ ) e polietileno de baixa densidade ( $150\mu\text{m}$ ).

Para conseguir a condição de absorção superficial uma folha fina de alumínio ( $e = 20\mu\text{m}$ ) e diâmetro de 3 mm foi colocada sobre as duas superfícies da amostra usando óleo de bomba difusora. Este procedimento foi necessário visto que as amostras são transparentes.

A técnica da fase dos dois feixes (T2F) a partir da equação IV-34(b), utiliza a diferença de fase entre os dois sinais para se obter a difusividade térmica, enquanto para o caso onde as contribuições termoelásticas são predominantes (região alta frequência  $f > 10\text{Hz}$ ), a difusividade foi determinada a partir do ajuste de curva da dependência da fase dianteira com frequência (Eq. IV-36(a)).

A análise numérica dos dados foi feita com o computador Vax-11/780.

#### IV-5 Resultados e discussões

Polímeros na região de frequência em que trabalhamos (6-100Hz) são termicamente grossos e como vimos na seção IV-3.2 o sinal traseiro tem uma dependência com a frequência dada por:

$$S_{R,t} \propto \frac{e^{-as\sqrt{f}}}{f} \quad S_{R,ac} \propto \frac{1}{f}$$

Fazendo um gráfico semi-log da intensidade para iluminação traseira versus  $\sqrt{f}$ , para nossas amostras, como é mostrado na figura IV-4 para o PTFE e PEBD, encontramos um comportamento linear da intensidade do sinal para frequências menores que 10Hz. Isto significa de acordo com as equações acima que a contribuição ao sinal acústico da difusão térmica é predominante, justificando assim a aplicação do método de T2F para o cálculo da difusividade térmica nesta região de frequência. Os resultados obtidos estão na Tabela IV-1.

Já o gráfico log-log da intensidade do sinal devido absorção traseira em função de  $f$  (Figura IV-5 para o PTFE e PEBD) mostrou um comportamento do tipo  $S_R \propto 1/f$  para  $f > 10$  Hz o que significa que nesta região o termo devido às contribuições termoelásticas predomina. O cálculo da difusividade térmica a partir da diferença de fase não é possível pois como vemos pelas equações IV-36 ela é constante neste caso, significando que a difusividade deve ser medida a partir da dependência da fase de um dos sinais com a frequência.

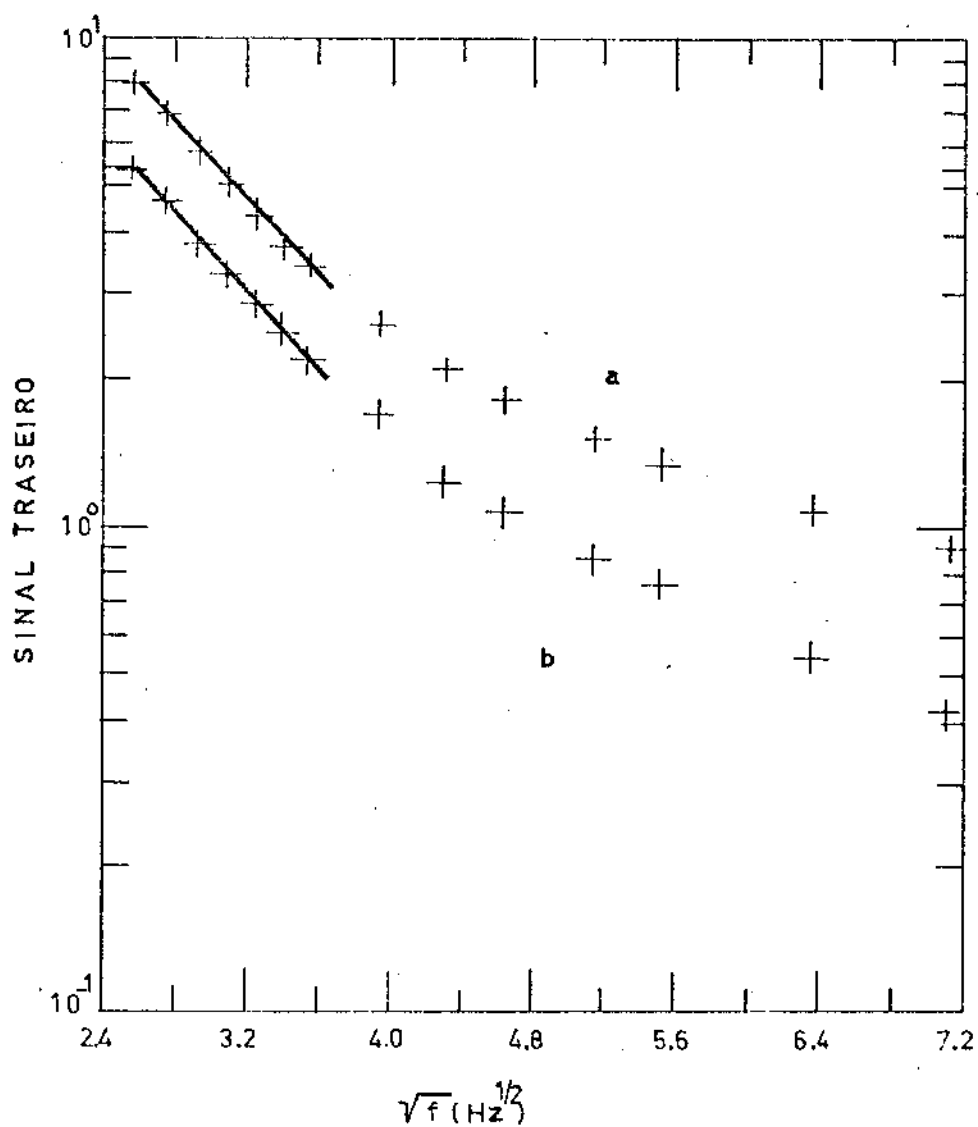


FIG. IV-4: GRÁFICO SEMI-LOG DA INTENSIDADE TRASEIRA VERSUS  $\sqrt{f}$ . Gráfico semilogarítmico da intensidade do sinal PA devido à iluminação traseira em função de  $\sqrt{f}$ : a: filme de polietileno de baixa densidade PEBD e b: filme de teflon PTFE.



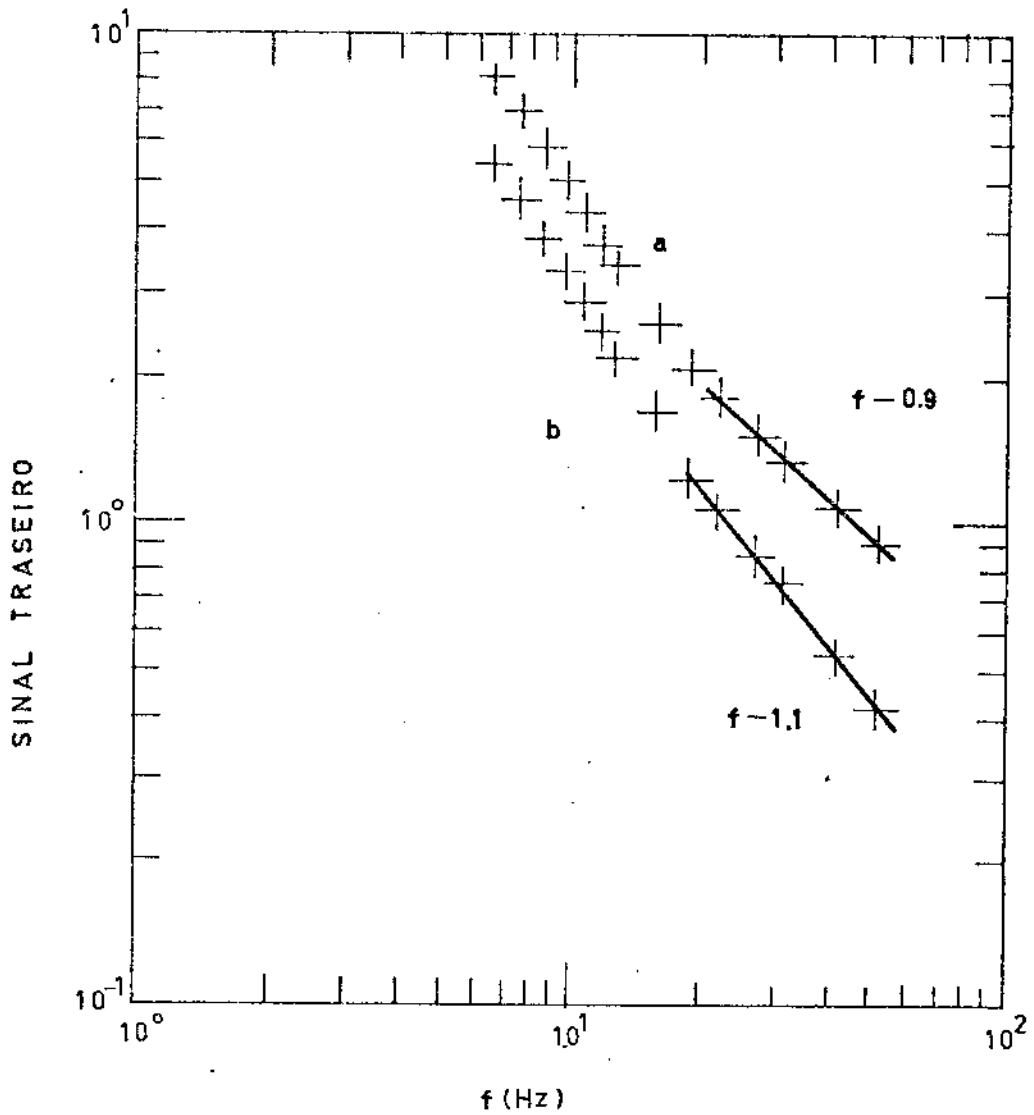


FIG. IV-5: GRÁFICO LOG-LOG DA INTENSIDADE DO SINAL TRASEIRO VERSUS A FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO: a: para PEBD; b: para PTFE.

Nas figuras IV-6 e 7 temos a dependência da fase do sinal com a frequência para incidência dianteira de luz nas amostras para PEBD e PTFE respectivamente, e também a curva obtida com o ajuste da equação IV-36(a) pelo método dos mínimos quadrados com  $\sigma^2 \sim 10^{-3}$ , a partir da qual foi obtida a difusividade térmica das amostras mostradas na Tab. IV-1, bem como a frequência de corte.

Pela equação IV-35 vemos que a relação entre os sinais devido às contribuições térmicas e termoelásticas, depende das propriedades térmicas do material  $\alpha_T$  e  $\alpha_s$ , bem como da geometria da amostra  $(R/\lambda_s)^2$ , significando que para  $R \gg \lambda_s$  a contribuição termoelástica se torna significativa.

Isto somado ao fato que a contribuição de difusão térmica decai exponencialmente explica porque as contribuições termoelásticas predominam em quase todo o intervalo de frequência ( $f > 10\text{Hz}$ ).

Méduas feitas também em PTFE e PEBD impregnados com  $\text{MnO}_2$  mostraram que a impregnação não altera a difusividade térmica do polímero. Isto significa que as propriedades térmicas do compósito polímero/óxido são as mesmas que as do polímero, o que era de se esperar uma vez que os filmes de óxidos de manganês são termicamente finos. É claro que para camadas maiores de óxido as propriedades térmicas do filme devem ser levadas em conta.

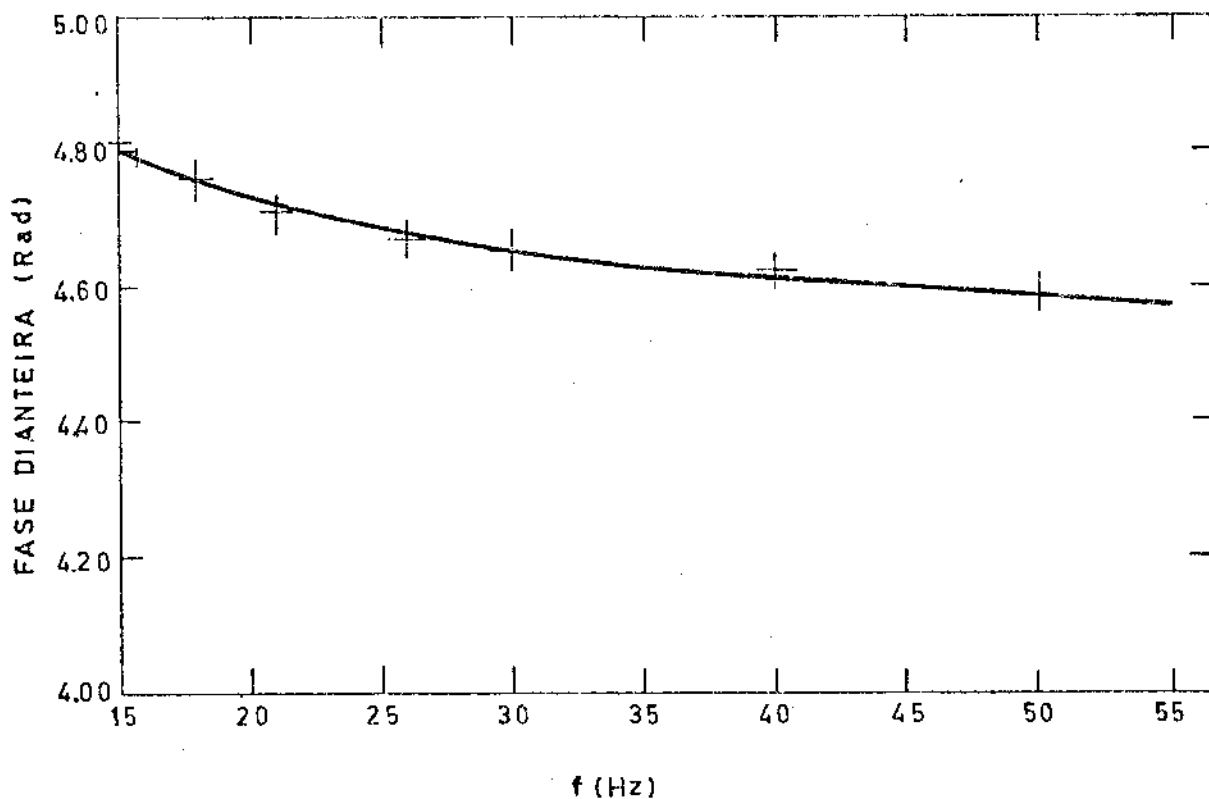


FIG. IV-6: DEPENDÊNCIA DA FASE DIANTEIRA COM A FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO PARA O PEBD. A linha sólida é o resultado do ajuste dos pontos experimentais à eq. IV-36.a.

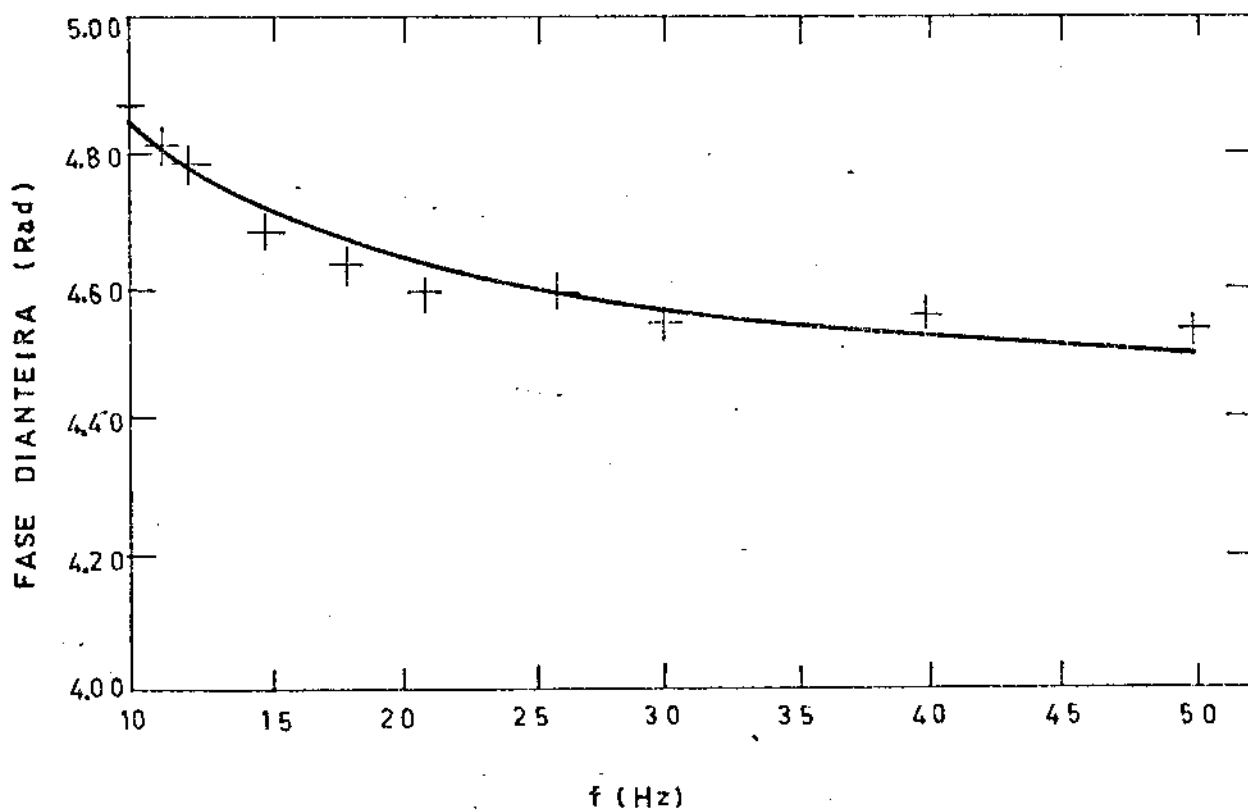


FIG. IV-7: DEPENDÊNCIA DA FASE DIANTEIRA COM A FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO PARA O PTFE. A linha sólida é o resultado do ajuste dos pontos experimentais à eq. IV-36.a.

MATERIAL	FASE DIANTEIRA (cm <sup>2</sup> /s)	VALORES DA LITERATURA <sup>a</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	f <sub>c</sub> (Hz)
PTFE	0,0014	0,0011	1,11
PVC	0,0006	0,0008	0,56-0,95
Acetato Celulose	0,0008	0,0009	0,91-2,09
Polipro pileno	0,0007	0,0008	0,50-0,72
PEBD	0,0016	0,0016	0,67

TABELA IV-1 - DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE POLÍMEROS. *Valores da difusividade térmica obtidos pela técnica T2F e a partir do ajuste de curva de dados da fase dianteira.*

<sup>a</sup>Referência 15.

## REFERÊNCIA

- (1) Parker, W.J.; Jenkins, R.J.; Butler, C.P. & Abbot, G.L.: "J.App.Phys", 32, 1679(1961).
- (2) Abeles, B.; Cody, G.D. & Beers, D.S.: "J.App.Phys.", 47, 64(1976).
- (3) Charpentier, P.; Lepoutre, F. & Bertrand, L.: "J.App.Phys." 53, 608(1982).
- (4) Lachaine, A. & Poulet, P.: "App. Phys. Lett", 45, 953(1984).
- (5) Junge, K.; Bein, B. & Pelzl, J.: "J.de Physique", 44, C6-55(1983).
- (6) Pessoa Jr., O.; César, C.L.; Patel, N.A.; Vargas, H.; Ghizoni, C.C. & Miranda, L.C.M.: "J.App.Phys.", 59, 1316 (1986).
- (7) Yasa, Z. & Amer, N.: "Meeting on Photoacoustic Spectroscopy", Ames, IOWA, artigo WAS-1(1979).
- (8) Rousset, G.; Lepoutre, L. & Bertrand, L.: "J.App.Phys.", 54, 2383(1983).
- (9) Rosencwaig, A. & Gersho, A.: "J.App.Phys.", 47, 64(1976).
- (10) McDonald, F.A. & Wetzel Jr., G.C.: "J.Appl.Phys.", 49, 2313(1978).
- (11) Landau, L. & Lifchitz, E.: "Théorie de L'Elasticité", Mir, Moscou(1967).
- (12) Amenzade, Yu, A.: "Theory of Elasticity", Mir, Moscou, (1979).
- (13) César, C.L.: "Tese de Doutorado IFGW", fevereiro(1985).
- (14) Pessoa Jr., O.: "Tese de Mestrado", (1985).
- (15) Grzegorzczuk, D. & Feineman, G.: "Handbook of Plastic in Electronics" (Reston Publ. Co., Reston, Virginia, 1974)

## CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS

V-1 Introdução

É reconhecido que a condutividade elétrica de muitos vidros contendo íons de metal de transição é devida à presença no vidro de íons de mais de um estado de valência (ref. 1). Por exemplo  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  de tal maneira que a condução ocorre por transferência de elétrons de um estado de menor para maior valência, podendo o elétron passar de um íon para outro, num processo similar à condução de impurezas no óxido de níquel (ref. 1). A aproximação de condução por impurezas só é boa se o raio do íon for grande comparado com o parâmetro de rede, de outra maneira distorções na rede devem ser levadas em conta e a energia de saltos de polarons  $W_H$  deve ser considerada.

Os resultados experimentais em vidros contendo íons de metais de transição (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo e W) sugerem que a teoria de saltos de pequenos polarons é a mais apropriada para explicar o comportamento eletrônico destes materiais. Polaron consiste no portador de carga e a distorção na rede induzida pelo portador. O elétron associado com um pequeno polaron, gasta grande parte de seu tempo preso num único íon e, para temperaturas elevadas, o elétron se move de um sítio para o outro por meio de pulso ativado termicamente. Para baixas temperaturas o elétron atravessa lentamente o cristal como se estivesse numa banda com massa

efetiva elevada.

Composições não estequiométricas produzindo níveis de impureza podem ocorrer de duas maneiras: excesso de átomos (1) ou buracos (2) numa posição intersticial da rede e tanto (1) e (2) são teoricamente possíveis em semicondutores tipo n e p (2).

Stone (ref. 3) enfatizou que estudos de condutividade durante absorção química de óxidos não estequiométricos, tem um importante significado qualitativo, uma vez que o oxigênio é absorvido como uma carga negativa, dando um aumento da condutividade para óxidos do tipo p e uma queda para óxidos do tipo n. A invariância da absorção química do oxigênio como aceitador permite então conclusões sobre o comportamento semicondutor (tipo n ou p) da superfície no qual é absorvido a partir de mudanças da condutividade.

A hipótese fundamental da teoria eletrônica de catálise é que toda reação química de catálise heterogênea é reação aceitadora ou doadora. Uma reação aceitadora é catalisada por um elétron livre, contudo a atividade catalítica de um semicondutor aumenta quando seu nível de Fermi aumenta relativamente ao meio da banda de energia E. Em outras palavras para uma reação aceitadora (doadora), a atividade catalítica espelha sua concentração de elétrons (buracos).

Como vimos no capítulo II o óxido de manganês(IV) é frequentemente um sólido não estequiométrico, de fórmula  $MnO_x$  ( $x \leq 2$ ), onde estão presentes os íons de manganês que é um íon de metal de transição em seus diversos estados de va

lência ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) e como tal devemos esperar de nos os compósitos um comportamento semicondutor.

Neste capítulo estudamos o tipo de condução dos óxidos de manganês impregnados em polímeros a partir da de pendência com a frequência e com a temperatura, da sua condu tividade elétrica.

Com os resultados das medidas da condutividade na presença de gases fazemos uma analogia com os resultados ob tidos através de medidas de catálise.

## V-2 Metodologia Experimental

Para as medidas de condutividade elétrica utiliza mos amostras do óxido de manganês com espessura entre 90 e 180  $\mu m$  adsorvido em polietileno e teflon.

A condutividade elétrica total é dada por

$$\sigma(ac) = \sigma(total) - \sigma(dc) = A\omega^S$$

onde  $\sigma(ac)$  é condutividade medida em função da frequência  $\omega$  de um campo elétrico alternado e  $\sigma(dc)$  é medida para um cam po elétrico contínuo. Utilizamos então equipamentos diferen tes para as medidas das duas condutividades.

Uma vez que a resistividade volumétrica do polie tileno é  $\sim 10^{16} \Omega cm$  (ref. 4) e a do teflon (ref. 5)  $\sim 10^{19} \Omega cm$  consideramos que os valores de condutividade medidos bem como qualquer variação dela devem-se somente ao filme de óxi do depositado.



Nas medidas de variação de temperatura tivemos como fator limitante para os compósitos de polietileno seu baixo ponto de fusão ( $\sim 90^{\circ}\text{C}$ ), a dificuldade de se medir correntes menores que  $10^{-12}$  A e o fato do equipamento utilizado permitir variação de temperatura a partir da ambiente, motivo pelo qual apresentamos resultados somente de compósitos de teflon.

Os contatos elétricos foram preparados por deposição a vácuo de alumínio e a ausência de efeitos de barreira foram testados pela linearidade da curva característica I-V a baixa voltagem (ref. 6).

#### V-2.1 Condutividade dc

Nas medidas de condutividade dc foram depositados a vácuo sobre os filmes, dois contatos de alumínio conforme a figura V.1.

Quando se aplica uma voltagem V entre os contatos, a condutividade elétrica é dada por:

$$\sigma = \frac{L}{DeV} i$$

onde L é a largura do canal, D seu comprimento, e a espessura do filme de óxido de manganês, V a tensão aplicada, e i a corrente escoando pela amostra.

O sistema de medição é ligado à amostra por dois fios de cobre (um para cada contato) colados sobre o filme evaporado de alumínio com cola condutora de prata. A fonte

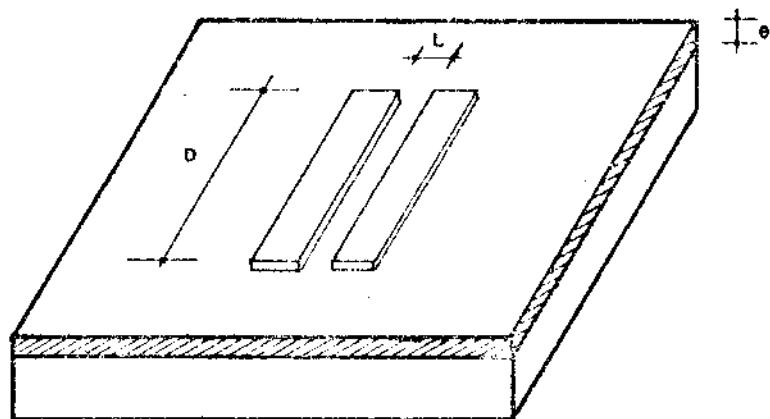


FIG. V-1: GEOMETRIA DOS CONTATOS PARA MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DC. Filme de alumínio onde  $e$ : espessura de  $MnO_2$  depositado sobre o polímero;  $D = 1,0$  cm e  $L = 5 \times 10^{-2}$  cm.

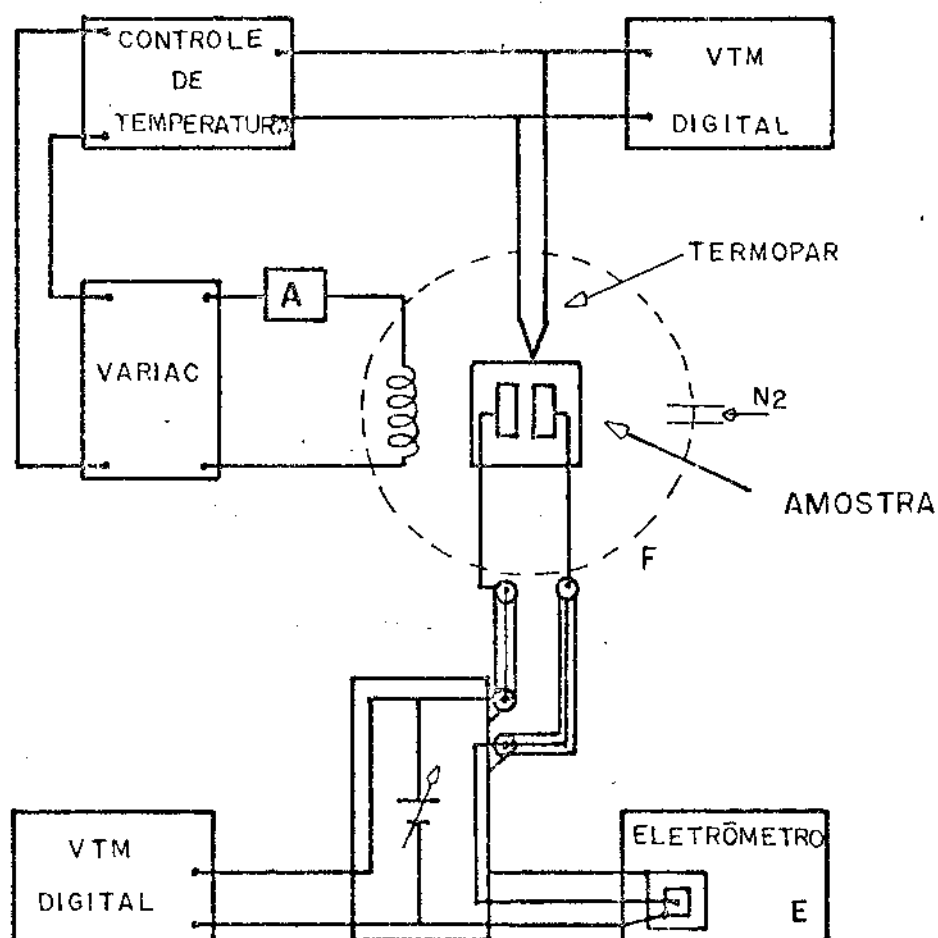


FIG. V-2: ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DC.

de tensão aplicada aos terminais da amostra é formada por uma série de baterias a fim de assegurar a estabilidade da tensão aplicada e a tensão é lida por um voltímetro digital (Keithley) e a corrente  $i$  é lida pelo eletrômetro (Keithley) E, como mostra a figura V.2.

Para possibilitar variação de temperatura as amostras são colocadas usando pasta térmica sobre um forno F que é aquecido resistivamente por meio de um autotransformador variável (variac.), que está acoplado a um controlador de temperatura, sendo que a medida da mesma foi feita por um termopar cuja leitura se faz através de um voltímetro digital.

#### V-2.2 Condutividade ac

O aparato experimental mostrado na figura V.3 foi montado para permitir medidas da condutividade ac na presença de gases ( $O_2$ , CO e fumaça) em diferentes temperaturas e pressões (ambiente até  $10^{-3}$  torr).

O compósito está contido na célula A, e a medida da condutividade é feita pelos contatos CC.

O contato elétrico CC foi feito evaporando sobre o compósito, alumínio, segundo a geometria da figura V.4 e a seguir colando sobre as duas barras de alumínio, com cola condutora de prata, uma chapa metálica com os contatos elétricos.

Foi escolhida esta geometria de evaporação do alumínio por ter uma maior área de contato entre o filme e os

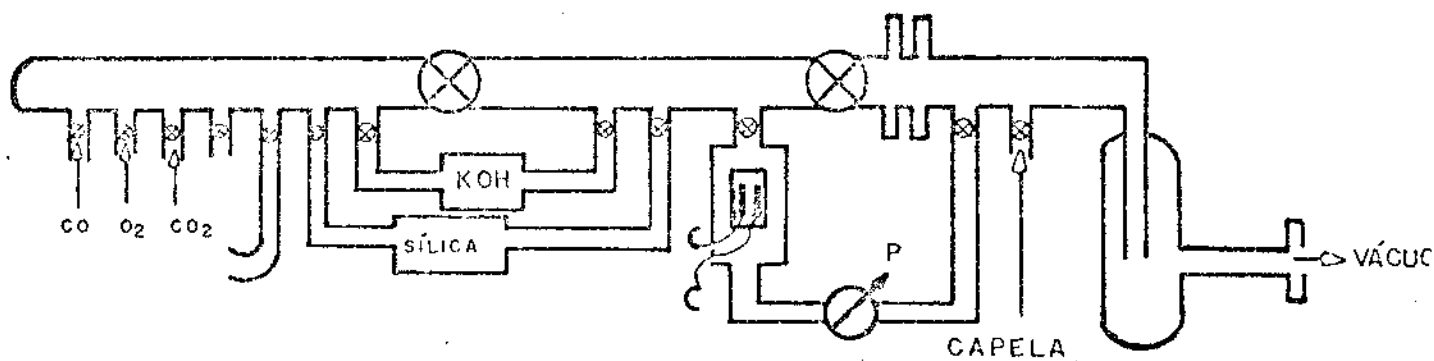


FIG. V-3: ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE AC.

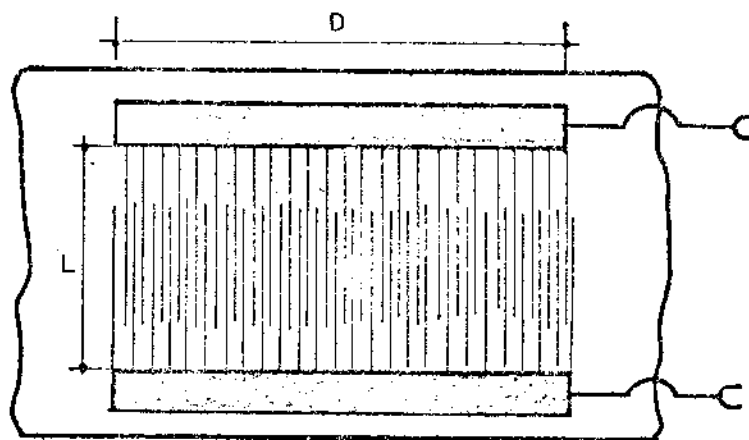


FIG. V-4: GEOMETRIA DOS CONTATOS PARA MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE AC.  
 $D = 4,0 \text{ cm}$  e  $L = 2,0 \text{ cm}$ .

contatos elétricos. Neste caso o filme de alumínio funciona como um capacitor constante em série com a resistência do filme de óxido de manganês de modo que qualquer variação na impedância do sistema será devida à variação na resistência elétrica do óxido.

A impedância do sistema foi medida usando um amplificador operacional LF355, cujo esquema simplificado está na figura V.5, onde  $Z_i$  é a impedância do compósito,  $Z_r$  uma impedância de referência,  $V_{in}$  é fornecida por um amplificador sintonizado ("Lock-in Amplifier") modelo 124A da PAR, com frequência variando de 2-210 KHZ, que também faz a leitura da tensão de saída do amplificador operacional  $V_s$ .

$$\text{O ganho de voltagem é } A = \frac{V_s}{V_{in}} = \frac{-Z_r}{Z_i}.$$

A tensão de entrada utilizada foi de 4,0 mV e para melhorar a precisão nas medidas de variação de impedância a tensão de saída foi lida usando o recurso de "zero off set", isto permite que pequenas variações na amplitude do sinal de referência seja ampliada e examinada em detalhe. Com isto obtêm-se uma melhor resolução do sinal do que usando o medidor do painel somente.

Para as medidas da condutividade elétrica em função da temperatura foi construindo um forno de amianto de forma cilíndrica de modo a caber a célula A e um controlador de temperatura no intervalo de 25°C a ~ 400°C. A medida da temperatura foi feita usando um termopar.

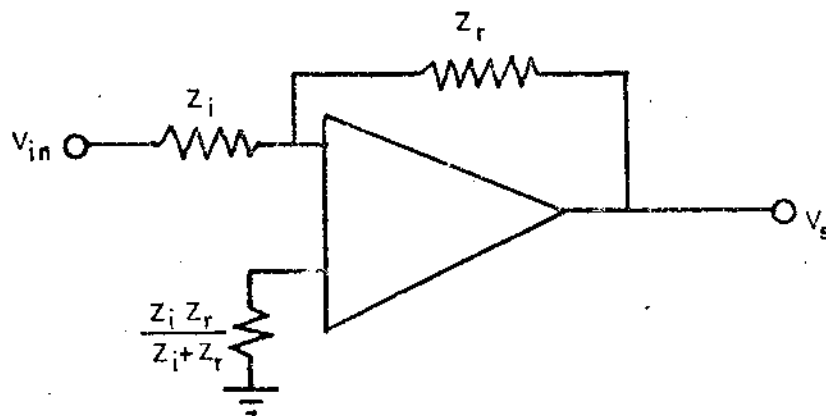


FIG. V-5: ESQUEMA DO AMPLIFICADOR OPERACIONAL.  $Z_i$  é a impedância do com-  
pósito,  $Z_r$  é uma impedância de referência,  $V_{in}$  é a tensão fornecida pe-  
lo amplificador sintonizável e  $V_s$  a tensão de saída do amplificador ope-  
racional que será lida pelo amplificador sintonizável.

### V-3 Resultados experimentais e discussões

A condutividade elétrica ac foi medida no intervalo de frequência de 2-100 kHz à temperatura ambiente, onde foi verificada a seguinte relação:

$$\sigma(\text{ac}) = A\omega^s ,$$

onde  $s = 0,83$  como está mostrado no gráfico  $\log \sigma(\text{ac})$  versus  $\log \omega$  (figura V-6). Este tipo de comportamento é bem conhecido em sistemas amorfos e foi observado por Pollack (ref. 7) para condução de impurezas em semicondutores de banda larga e atribuído à distribuição dos tempos de relaxação provenientes de desordem local (refs. 6,7). Este comportamento da condutividade também foi observado em vidros contendo íons de metais de transição V, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W por Sayer e Mansingh (ref. 1).

Um gráfico semilogarítmico da condutividade ac e dc versus  $1000/T$  para o composto PTEE/MnO<sub>2</sub> é mostrado na figura V.7.

A relação mais simples que pode descrever a dependência funcional da condutividade com a temperatura é

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \exp \left( - \frac{\Delta W}{KT} \right)$$

onde  $\Delta W$  é dependente da frequência. Os valores encontrados para diferentes compostos estão na tabela V.1, para a condutividade dc.

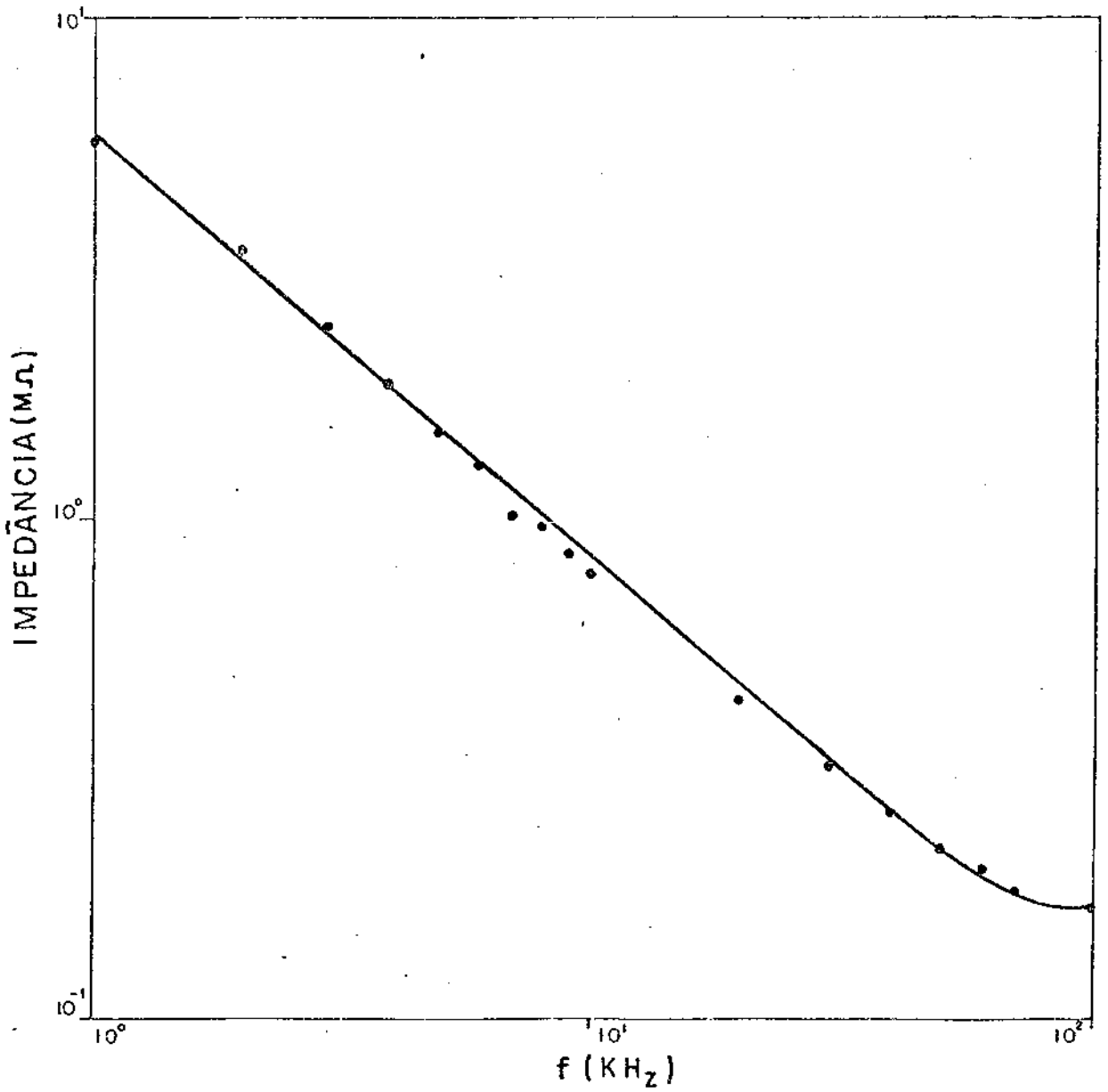


FIG. V-6: DEPENDÊNCIA DA IMPEDÂNCIA COM A FREQUÊNCIA. Resultado mostrado é para amostra de PEBD/MnO<sub>2</sub> feita à temperatura e pressão ambiente.



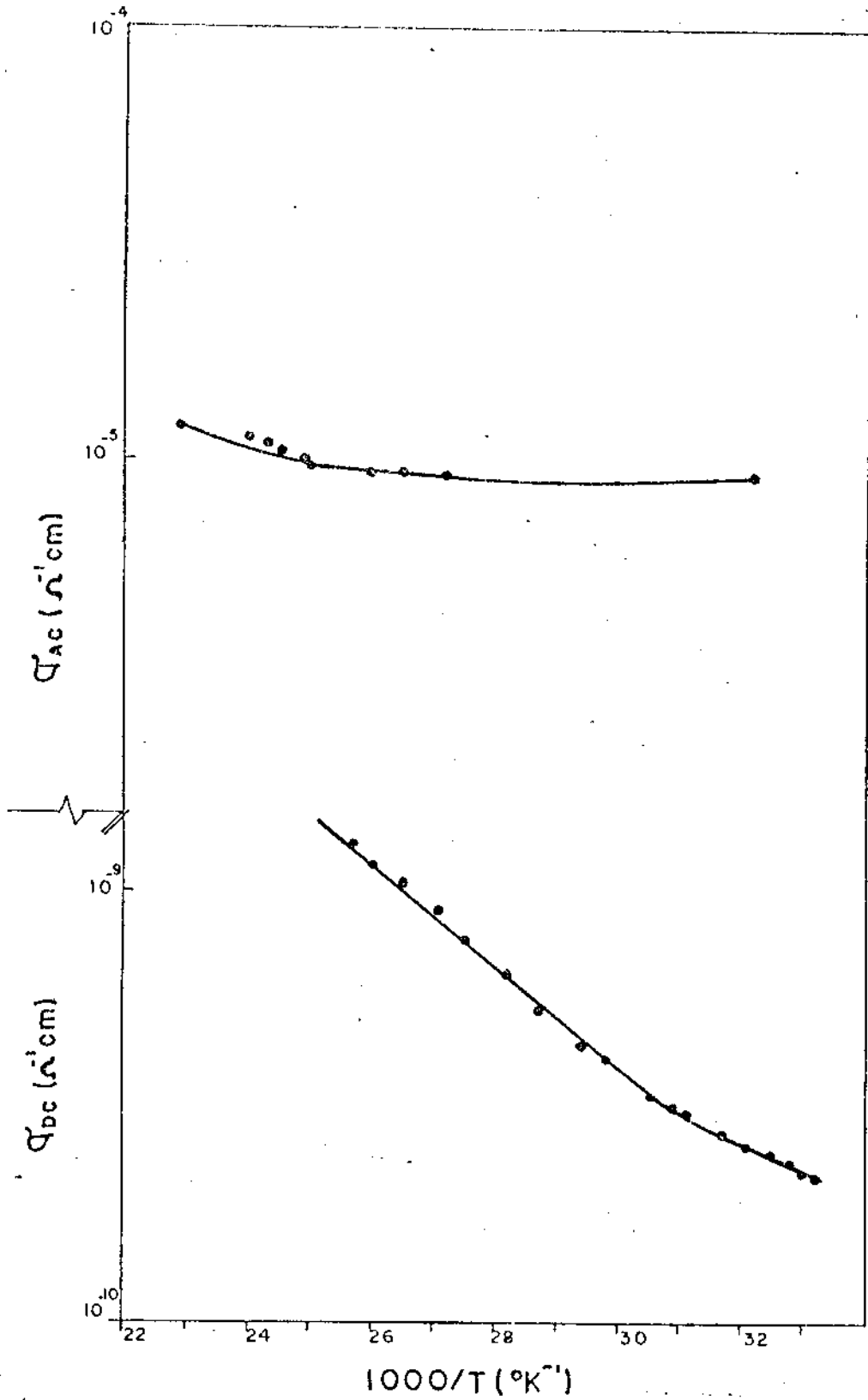


FIG. V-7: DEPENDÊNCIA DA CONDUTIVIDADE DC E AC COM A TEMPERATURA. *Amos*  
 tra utilizada é PTFE/MnO<sub>2</sub>.

COMPÓSITO	$\Delta W$ (eV)
PTFE/MnO <sub>2</sub>	0,23
PTFE/MnO <sub>2</sub> -CuO	0,47
PE/MnO <sub>2</sub> -CuO	não foi possível medir
PE/MnO <sub>2</sub>	"

TABELA V-1: VALOR DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA CONDUTIVIDADE dc.

Na figura V.8 vemos que a dopagem do óxido de manganês com cobre leva a um aumento da condutividade elétrica.

Foram feitas medidas de condutividade ac, na frequência de 10 kHz com os compósitos na presença de diversos gases. O objetivo era saber como a condutividade elétrica variava com o intuito de fornecer resultados que pudessem explicar o comportamento catalítico de nossas amostras. Os gases usados foram CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

O equipamento utilizado permitia ler variações de tensão de 0,01 mV o que significa uma variação mínima da impedância de  $10^{-2}/V_{in}$ . Dentro deste limite não observamos uma variação significativa da condutividade. Isto pode ser explicado pela pequena área superficial de nossa amostra em contato com o gás, uma vez que dados de catálise do compósito PTFE/MnO<sub>2</sub>-CuO, onde são usados tubos de 2,0 m de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno, mostram que há uma taxa de conversão de ~ 90% e, quando simulamos a mesma medida usando a célula de reação da figura V.3, não observamos variação da

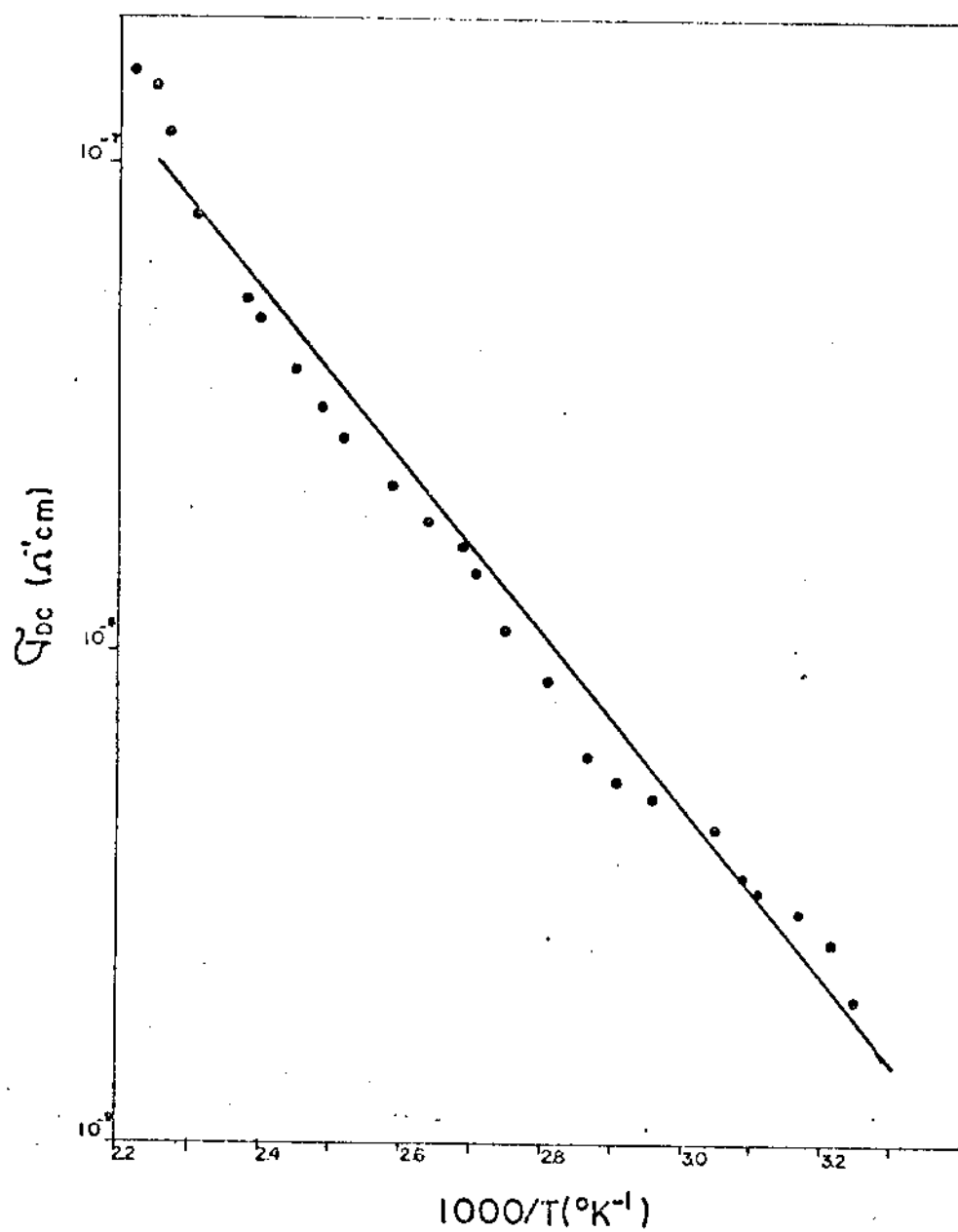


FIG. V-8: DEPENDÊNCIA DA CONDUTIVIDADE DC COM A TEMPERATURA PARA AMOS  
TRAS DE PTFE/MnO<sub>2</sub> - CuO.

condutividade. Análise de espectroscopia infra vermelha mostrou que não houve conversão de CO em CO<sub>2</sub>.

Na figura V.9 temos a variação da impedância do PTFE/MnO<sub>2</sub> na presença de fumaça. Há uma diminuição sensível da impedância com o tempo que pode ser explicada devido a adsorção pela amostra de gases e água presentes na fumaça. Este comportamento implica que os compósitos polímero óxido de manganês podem ser usados como detetores de fumaça, por exemplo.

#### V-4 Conclusão

Vimos que os compósitos polímeros-óxido de manganês têm um comportamento de um semicondutor. Sua condutividade elétrica tem uma dependência com a frequência do tipo  $\sigma = A\omega^s$ ,  $s = 0,83$ . É ativada termicamente para temperaturas que vão da ambiente até 300°C, pela relação:

$$\sigma \propto \exp - \frac{\Delta W}{KT},$$

podendo ser usados como detetores de fumaça. Para o PEBD/MnO<sub>2</sub> a sua absorção óptica é feita por transição indireta com  $E_g = 2,41$  eV.

A não estequiometria do óxido de manganês é a responsável pelo comportamento semicondutor dos compósitos. A interpretação do processo de condução é difícil de explicar, uma vez que a condutividade é afetada por diversos fatores tais como a natureza e a concentração dos íons de metal de transição, a concentração dos íons de metal de transição num

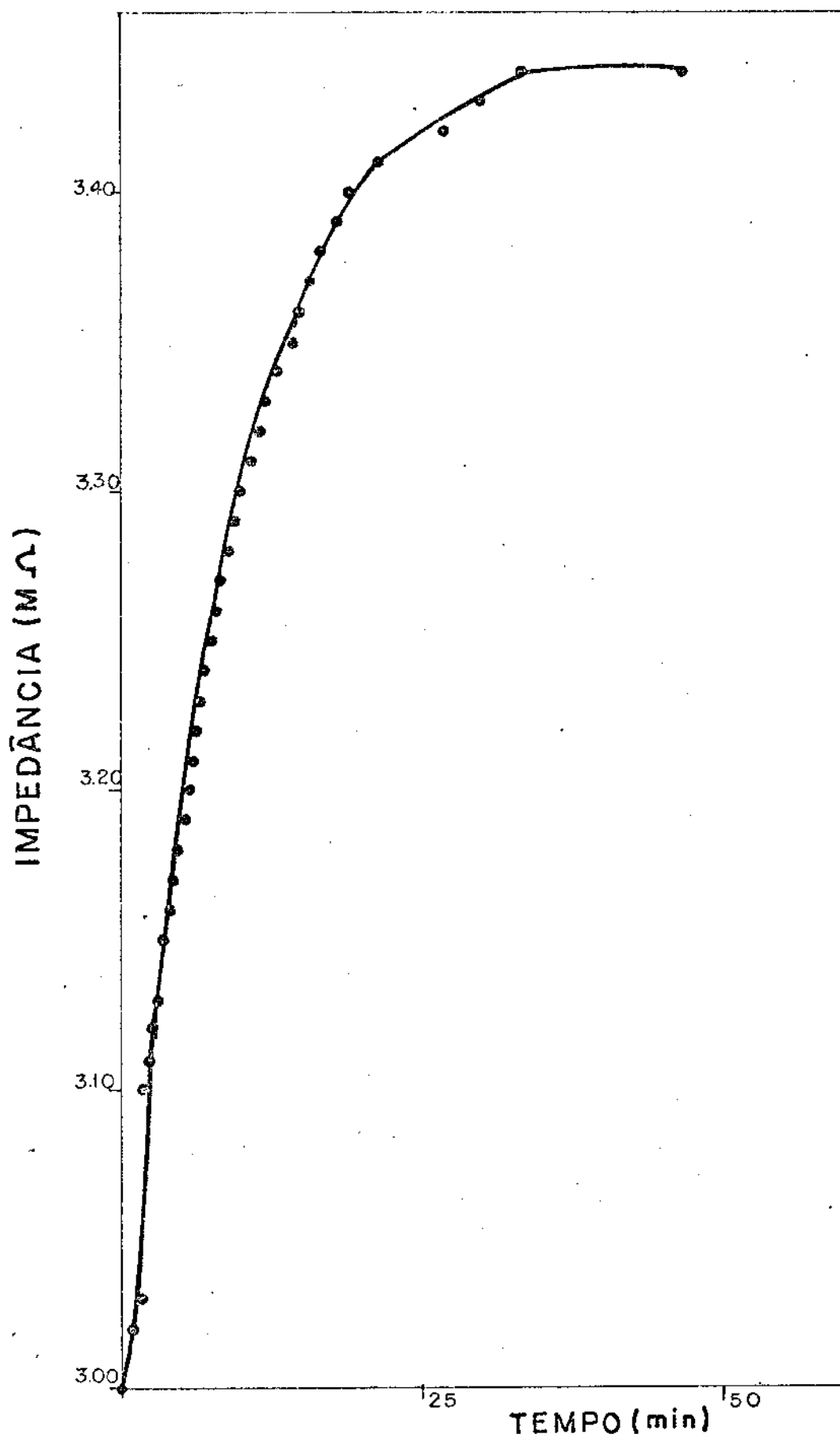


FIG. V-9: COMPORTAMENTO DA IMPEDÂNCIA DOS COMPÓSITOS NA PRESENÇA DE FU MAÇA. Amostra utilizada foi PTFE/MnO<sub>2</sub>.

estado de valência reduzida, condição de preparação e existência de estrutura microscópica ou macroscópica dentro da matriz.

Dentre os mecanismos possíveis para explicar a condução nos compósitos estão a condução por impurezas e a de saltos de pequenos polarons.

## REFERÈNCIA

- (1) Sayer, M. & Mansingh, A.: "Phys. Rev. B.", 6, 4629(1972).
- (2) McPaker, M.: "The Electronic Factor in Heterogeneous Catalysis", Adv. in Cat.
- (3) Stone, F.S.: "Chemisorption and catalysis on Metallic Oxides", Adv. in Catalysis, 13, 1-50(1962).
- (4) Norma ASTM D257
- (5) Spersie, C.A. & Starkwether, H.W.: "J. Adv. Polym. Sci", 2, 465(1961).
- (6) Sayer, M.; Mansingh, A.; Reyes, J.M. & Rosenblatt, G.: "J. Appl. Phys.", 42, 2857(1971).
- (7) Mott, N.F. & Davis, E.A.: "Electronic Processes in non Crystalline Materials", Clarendon Press- Oxford(1971).
- (8) Mansingh, A.; Reyes, J.M. & Sayer, M.: "J. Non Cryst. Solids", 7, 76(1972).

## CONCLUSÃO

Combinação de polímeros inertes e óxidos metálicos tem encontrado os mais diversos usos uma vez que possuem propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, térmicas e químicas que não podem ser encontradas juntas em material de só um dos componentes.

Neste trabalho observamos que os compósitos polímeros óxido de manganês têm estrutura de gel poroso, cujos complexos formados tendem a um equilíbrio. Na presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ocorre difusão do cobre nos agregados de  $\text{MnO}_2$ , através de troca iônica, com formação do complexo superficial do tipo  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . Este mecanismo é o responsável pelas alterações observadas nos espectros RPE em decorrência do envelhecimento das amostras.

Compósitos PTFE/ $\text{MnO}_2$ -CuO e PTFE/ $\text{MnO}_2$  submetidos a sorção de  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam o mesmo processo de envelhecimento e também têm atividades catalíticas praticamente iguais. Já o compósito PTFE/ $\text{MnO}_2$  dopado com íons  $\text{Zn}^{2+}$ , apesar de ter o mesmo comportamento RPE do PTFE/ $\text{MnO}_2$ -CuO, tem uma atividade catalítica pequena. Isto pode significar que apesar de íons  $\text{Zn}^{2+}$  serem incorporados a matriz  $\text{MnO}_2$  por troca iônica, sua incorporação não aumenta o número de centros aceitadores na superfície e, portanto sua atividade catalítica não aumenta.

Na determinação da difusividade térmica mostramos que, para polímeros com espessuras da ordem de 170-200  $\mu\text{m}$ , no



intervalo de frequência de modulação entre 10 e 100 Hz, devem ser levadas em conta, nas equações que fornecem o sinal fotoacústico, as deformações que ocorrem na amostra por causa do aquecimento intermitente da mesma.

O comportamento da absorção óptica com a frequência é dado por  $\beta \propto (h\nu - E_g)^2$ , que é típico de um semicondutor com  $E_g = 2,41$  eV, para o polietileno/MnO<sub>2</sub>.

A condutividade elétrica dos compósitos é ativada termicamente e têm uma dependência com a frequência do tipo  $\sigma = A\omega^{0,83}$ .

A não estequiometria do óxido de manganês é a responsável pelo comportamento semicondutor dos compósitos, por causa da presença de íons manganês em diferentes estados de valência. Muitos fatores afetam a condutividade dos compósitos tais como a natureza e a concentração de íons de metal de transição, a concentração de íons de transição num estado de valência reduzida, condição de preparação e existência de estrutura microscópica ou macroscópica da matriz. Todos estes fatores dificultam a interpretação dos mecanismos de condução nos compósitos. Entre os mecanismos mais prováveis estão a condução por impurezas e a de saltos de pequenos polarons.

Para determinar se os compósitos são condutores do tipo n ou p sugerimos medidas de efeito Hall.

Entre as diversas aplicações de polímeros impregnados com óxido de manganês estão: agentes catalisadores na reação de oxidação de monóxidos de carbono, podendo ser usa

dos na remoção de CO de efluentes gasosos de unidades estacionárias ou móveis e detetores de fumaça.

Por outro lado, filmes de polietileno impregnados com  $MnO_2$  mostram ser excelentes absorvedores de luz ( $\beta > 10^5$  na região do visível), onde o filme de  $MnO_2$  protege o polímero da luz e não altera suas propriedades térmicas. Estas propriedades sugerem o uso destes materiais, por exemplo, na construção de células solares e aquecedores de água.

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIG. I-1 - Difratograma de raios X	10
FIG. I-2 - MEV do PEBD/MnO <sub>2</sub>	14
FIG. I-3 - MEV do PEBD/MnO <sub>2</sub> -CuO	15
FIG. I-4 - MEV de uma seção transversal de PTFE/MnO <sub>2</sub>	16
FIG. II-1 - Esquema espectrômetro RPE	24
FIG. II-2 - Espectro de RPE do PEBD/MnO <sub>2</sub> -CuO simulado	31
FIG. II-3 - Parâmetro D	34
FIG. II-4 - Relação entre a constante de acoplamento hf e a ionicidade	34
FIG. II-5 - Espectro RPE de óxido de manganês suportado em PEBD	36
FIG. II-6 - Espectro RPE de óxido de manganês dopado com cobre suportado em PEBD. Diferentes tempos de preparação	37
FIG. II-7 - Espectro RPE de PEBD/MnO <sub>2</sub> -CuO. Diferentes concentrações de sal de cobre	39
FIG. II-8 - Largura da Linha HF em função tempo de preparação	40
FIG. II-9 - Evolução temporal do espectro RPE do PEBD/MnO <sub>2</sub>	42
FIG. II-10 - Evolução temporal do espectro RPE do PEBD/MnO <sub>2</sub> -CuO	43
FIG. II-11 - Largura de linha em função do envelhecimento	45
FIG. II-12 - Concentração de Mn(II) em função do envelhecimento	47
FIG. II-13 - Envelhecimento na presença de N <sub>2</sub>	49
FIG. II-14 - Envelhecimento na presença de O <sub>2</sub>	50
FIG. II-15 - Envelhecimento em baixa temperatura	51
FIG. II-16 - Espectros RPE de PEBD/MnO <sub>2</sub> -CuO em diferentes temperaturas	53
FIG. II-17 - Espectros RPE de PEBD/MnO <sub>2</sub> dopado com Li <sup>+</sup> . Diferentes tempos de preparo	54

FIG. II-18	- Espectros RPE de PEBD/MnO <sub>2</sub> dopado com Zn <sup>2+</sup> . Diferentes tempos de preparo	55
FIG. II-19	- Espectros RPE de PEBD/MnO <sub>2</sub> dopado com Ni <sup>2+</sup> . Diferentes tempos de preparo	56
FIG. II-20	- Espectro RPE de PEBD/MnO <sub>2</sub> dopado com Cu <sup>2+</sup>	57
FIG. II-21	- Espectros RPE de PEBD/MnO <sub>2</sub> dopado com Li <sup>+</sup> . Após envelhecimento	58
FIG. II-22	- Espectros RPE de PEBD/MnO <sub>2</sub> dopado com Zn <sup>2+</sup> após envelhecimento	59
FIG. II-23	- Espectros RPE de PEBD/MnO <sub>2</sub> dopado com Ni <sup>2+</sup> após envelhecimento	60
FIG. II-24	- Espectros RPE PTFE/MnO <sub>2</sub> -CuO em diferentes temperaturas	62
FIG. III-1	- Consequências possíveis da absorção óptica	69
FIG. III-2	- Esquema experimental para medir os sinais PA e transmitido	73
FIG. III-3	- Célula fotoacústica	75
FIG. III-4	- Correlação entre os sinais fotoacústicos e de transmissão do PEBD/MnO <sub>2</sub>	79
FIG. III-5	- Espectro fotoacústico do PEBD/MnO <sub>2</sub>	81
FIG. III-6	- Espectro de transmissão do PEBD/MnO <sub>2</sub>	82
FIG. III-7	- Coeficiente de absorção óptica do PEBD/MnO <sub>2</sub> em função do comprimento de onda	84
FIG. IV-1	- Contribuições ao sinal fotoacústico	89
FIG. IV-2	- Célula fotoacústica	89
FIG. IV-3	- Esquema experimental para medir a difusividade térmica	107
FIG. IV-4	- Gráfico Semi-log da intensidade traseira versus $\sqrt{f}$	110
FIG. IV-5	- Gráfico Log-Log da intensidade do sinal traseiro versus a frequência de modulação	111
FIG. IV-6	- Dependência da fase dianteira com a frequência de modulação para o PEBD	113

FIG. IV-7	- Dependência da fase dianteira com a frequência de modulação para o PTFE	113
FIG. V-1	- Geometria dos contatos para medidas de condutividade dc	120
FIG. V-2	- Esquema experimental para medidas de condutividade dc	120
FIG. V-3	- Esquema experimental para medidas de condutividade ac	122
FIG. V-4	- Geometria dos contatos para medidas de condutividade ac	122
FIG. V-5	- Esquema do amplificador operacional	124
FIG. V-6	- Dependência da impedância com a frequência	126
FIG. V-7	- Dependência da condutividade dc e ac com a temperatura	127
FIG. V-8	- Dependência da condutividade dc, com a temperatura para amostras de PTFE/MnO <sub>2</sub> - CuO	129
FIG. V-9	- Comportamento da impedância dos compostos na presença de fumaça	131

#### ÍNDICE DE TABELAS

TAB. I-1	- Raio de giração dos compostos	12
TAB. I-2	- Massa e superfície específica de MnO <sub>2</sub> depositado em PEBD	12
TAB. I-3	- Atividade catalítica do PTFE/MnO <sub>2</sub> -CuO na oxidação de CO a CO <sub>2</sub>	18
TAB. I-4	- Atividade catalítica do PTFE/MnO <sub>2</sub> dopado com Cu <sup>2+</sup>	19
TAB. I-5	- Atividade catalítica do PTFE/MnO <sub>2</sub> dopado com Zn <sup>2+</sup>	19
TAB. II-1	- Valores de g, D e A	46
TAB. III-1	- Resolução do espectro fotoacústico	72
TAB. III-2	- Espessura das amostras	78

TAB.III-3	- Valores ajustados de a e b	78
TAB. IV-1	- Difusividade térmica de polímeros	114
TAB. V-1	- Valor da energia de ativação para con dutividade dc	128