



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

**WILSON OBÉD EMMERICH**

**QUARTZO COMO ESTABILIZANTE CONTRA A  
FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS TRANSPARENTES  
DE PAINÉIS SOLARES FOTOVOLTÁICOS.**

**SÃO MATEUS – ES**

**2014**

WILSON OBÉD EMMERICH

**QUARTZO COMO ESTABILIZANTE CONTRA A  
FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS TRANSPARENTES  
DE PAINÉIS SOLARES FOTOVOLTAÍCOS.**

Dissertação de mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em energia, na área de concentração Eficiência Energética.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Eduardo Perini Muniz.

SÃO MATEUS

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

E54q Emmerich, Wilson Obéd, 1958-  
Quartzo como estabilizante contra a fotodegradação de  
polímeros transparentes de painéis solares fotovoltaicos / Wilson  
Obéd Emmerich. – 2014.  
86 f. : il.

Orientador: Eduardo Perini Muniz.  
Coorientador: José Rafael Capua Proveti.  
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal  
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Quartzo. 2. Encapsulantes de células fotovoltaicas. 3.  
Fotodegradação. I. Muniz, Eduardo Perini, 1973-. II. Proveti, José  
Rafael Cápua. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro  
Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

---

**QUARTZO COMO ESTABILIZANTE CONTRA A  
FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS  
TRANSPARENTES EM PAINÉIS SOLARES  
FOTOVOLTAÍCOS**

**WILSON OBÉD EMMERICH**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energia, para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada: 19/09/2014.




Pesquisador Dr. Igor Alessandro Silva  
Horiba Instruments do Brasil  
Membro Externo



Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Membro Interno/PPGEN



Prof. Dr. José Rafael Capua Proveti  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Membro Interno/PPGEN



Prof. Dr. Eduardo Porini Muniz  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador/PPGEN

## AGRADECIMENTOS

À Deus, o arquiteto do universo, o grande Engenheiro Cósmico, o pai querido que sempre oferece a oportunidade do conhecimento e aprendizado.

À meus familiares, parentes e amigos pelos incentivos, em especial ao meu pai Obéd Emmerich (in memorian) e minha mãe Judith da S. Emmerich (in memorian) pela educação familiar de ótima qualidade. À Rosane Munhõz, pela atenção e colaboração nos estudos de final de semana.

Ao meu orientador Eduardo Perini Muniz que não media esforços, quando era preciso, deixando o posto de General para ir à frente de batalha; fato que transmitia confiança e motivação ao mestrando.

À direção, professores e técnicos do Mestrado em Energia do CEUNES/UFES pelo bom trabalho prestado. Agradecimento às contribuições de: José Rafael, Rodrigo Dias, Paulo Porto, Luis Gabriel, M<sup>a</sup> de Fátima, Renata e Jean.

Aos professores e funcionários do Ifes/São Mateus pelo apoio e incentivos prestados; em especial aos Prof<sup>o</sup> da Coordenadoria de Eletrotécnica e àqueles que sempre me perguntavam sobre o andamento da pesquisa. Agradecimento às contribuições de: Manoel Tadeu, Adriana Pin, Mário César, Paulo César, Sílvia Pelição, Glédson, Renato Siqueira e Ney.

Aos colegas mestrando, pela amizade e solidariedade. Agradecimento à contribuição de Carlos Catão.

Ao Dep. de Ensino e Pesquisa e Coordenadorias de Química (Técnico e Licenciatura) do IFES/Aracruz; aos professores, técnicos e monitores. Agradecimento às contribuições de: Rodrigo Gomes, Leonardo (Leo), Manzini, Vinícius Celante e Romero.

Ao professores e doutorandos do Departamento de Física da UFES, laboratório LEMAG, pelo apoio aos trabalhos experimentais; em especial às contribuições de: Edson, Gustavo, Isabel, Rafael (Rafinha) e Jhone.

Ao LABPETRO\_DQUI-UFES pelo apoio aos trabalhos experimentais; em especial: Eustáquio, Vinícius Celante, Pedro Vitor e Paulo César.

## RESUMO

Em materiais plásticos transparentes expostos à luz solar, a radiação ultravioleta (UV) emitida pelo sol provoca perda das características de transmissão da luz. Isto é percebido pelo amarelecimento do material polimérico que faz o encapsulamento de células fotovoltaicas (FV) em vários tipos de Módulos FV. Num trabalho recente, Carvalho (2011), foram produzidas partículas de quartzo tratadas com raios gama e estas funcionaram como estabilizante contra fotodegradação de um compósito de EVA + quartzo. A presente pesquisa testou outros caminhos de menor custo, empregando o quartzo, mas sem o tratamento com raios gama. Foram utilizados apenas tratamentos térmicos e moagens. Foi desenvolvida uma nova metodologia, incluindo um fator de qualidade para avaliar a adequação das amostras à proteção de plásticos contra fotodegradação. Após sofrerem tratamentos térmicos com a temperaturas variando até 1100 °C por 3 e 6 horas, as amostras de quartzo foram maceradas em almofariz de ágata ou moídas em moinho de esferas. Os dois tipos de moagem proporcionaram diminuição no tamanho de partícula. A moagem no moinho de esferas também levou à redução no tamanho de grão cristalino. Ambas as reduções de tamanho, assim como o aumento no fator de qualidade, acontecem já nos primeiros instantes da moagem (15 min) e maceração. Moagem adicional não influencia significativamente no fator de qualidade. Os fatores de qualidade obtidos são comparáveis àqueles de amostras produzidas por Carvalho (2011) e que protegeram com sucesso filmes poliméricos contra fotodegradação.

Palavras-Chave: Quartzo - tratamento térmico/moagem. Encapsulantes de células fotovoltaicas - fotodegradação.

## **ABSTRACT**

Plastic transparent materials exposed to solar light suffer photodegradation due to ultraviolet (UV) radiation. One particular case is the yellowing of the encapsulating polymeric material of solar panels with correspondent reduction in light transmittance to the silicon layer and loss in efficiency of the panel. In a recent work, Carvalho (2011), quartz particles were produced and submitted to gamma rays irradiation and they worked as stabilizer against photodegradation of a quartz + EVA compound. In the present research we tested other, lower cost, paths using quartz but without gamma rays irradiation. Only heat treatments and mowing were used. A new methodology was developed, including a quality factor to evaluate the adequacy of the samples to the protection of plastics against photodegradation. After heat treatments at temperatures ranging from ambient to 1100°C for 3 or 6 hours, the quartz samples were macerated in agate mortar or mowed in a spheres mill. The two kind of mowing reduced the average particle size. Mowing in a spheres mill also reduced crystalline grain size. Both effects, that is, reduction in grain and particle size, as well as the increase in quality factor, happen in the first minutes of mowing (15 min in the spheres mill) or maceration. Mowing for longer times do not change appreciatively the quality factor. The quality factors of our samples are similar or better than those from samples produced by Carvalho (2011) and that protected successfully polymeric films against photodegradation.

Keywords: Quartz – Mowing and heat treatment. Solar cells Encapsulant – photodegradation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Luminárias instaladas nas Praças dos Namorados e dos Desejos, Vitória/ES (a) Com difusor transparente, (b) Difusor apresentando amarelecimento .....	17
Figura 2.1 - Onda eletromagnética num meio sem perdas.....	19
Figura 2.2 - Ilustração do espectro eletromagnético. ....	21
Figura 2.3 - Intensidade da radiação solar. (a) fora da atmosfera. (b) Na superfície da terra. ....	22
Figura 2.4 - Resposta relativa do Silício para absorção FV.....	23
Figura 2.5 - Campo elétrico de uma onda eletromagnética que se propaga num meio com perdas, com valor de $E_x(t) = 10\cos\pi x e^{-0,3x}$ .....	29
Figura 2.6 : - Variação do coeficiente de absorção $\alpha$ x frequências p/ os semicondutores <b>Si</b> e <b>Ge</b> . ....	30
Figura 2.7 - Células de amostra para medição UV-Vis num espectrofotômetro de duplo feixe .....	31
Figura 2.8 - Esquema de instrumentos para fotômetro ou espectrofotômetro UV-Vis feixe duplo (a)separados no espaço; (b) separados no tempo. .	32
Figura 2.9 - Figura 2.9: Elementos característicos de uma dispersão química. ....	36
Figura 2.10 - Ilustração de um instrumento de difração a laser.....	38
Figura 2.11 - Modelo do gráfico da função de Airy para medição de 3 tamanhos de partículas.....	39
Figura 2.12 - Distribuição cumulativa e ascendente de tamanho de partícula. ....	40



Figura 2.13 - Distribuição de frequência de tamanho de partículas (amostra de quartzo moído), realizado pelo equipamento do fabricante MALVERN.....	41
Figura 2.14 - Determinação fotométrica da distribuição do tamanho de partículas...42	42
Figura 2.15 -(a) (b): Constituição de módulos FV standard.....	43
Figura 2.16 - Principais reações de degradação fototérmica do EVA. ....	45
Figura 2.17 - Diagrama de fases da Sílica(SiO <sub>2</sub> ).....	47
Figura 2.18 - Projeção da rede do quartzo no plano perpendicular ao eixo e hélices trigonais.....	48
Figura 2.19 - Polimorfos do quartzo. ....	48
Figura 3.1 - Fotos da Cachoeira do Inferno (entre São Mateus-ES e Nova Venécia-ES) com detalhes de rocha de quartzo (leitoso) na margem. ..	50
Figura 3.2 - Fluxograma da metodologia.....	51
Figura 3.3 - Forno tipo Mufla, Marca Quimis, com valor máximo de temperatura de 1100°C. ....	52
Figura 3.4 - Moinho de bolas, (a) vista frontal, (b) Sem a tampa frontal mostrando detalhe na parte inferior de 2 copos cilíndricos em que é feito a moagem.....	53
Figura 3.5 - Prensa hidráulica (10 ton) e molde (pastilhador) cilíndrico de aço na base inferior.....	54
Figura 3.6 - Peneira granulométrica. ....	54
Figura 3.7 - Almofariz de ágata, rochas de quartzo (leitoso) e molde cilíndrico (pastilhador) para compressão.....	55
Figura 3.8 - Espectrofotômetros UV-Vis. (a) Marca Quimis, duplo feixe, CEUNES/UFES.....	55

Figura 3.9 - Espectrofotômetros UV-Vis, Modelo Cary-60, Ifes/Aracruz-ES, detalhe na parte inferior com as amostras aguardando tempo de repouso. ....	56
Figura 3.10 - Difrátômetros de Raios-X. (a) Lab LEMAG do Dep. de Física/UFES, (b) Lab. de Petróleo/UFES. ....	57
Figura 3.11 - Medidor de tamanho de partículas (Mastersizer 2000, Malvern Instruments). ....	58
Figura 3.12 - Espectroscopia UV-vis de uma amostra de quartzo destacando as áreas sob a curva do gráfico nos espectros UV (As_UV) e nos espectros visível-IV (As_Vis-IV). ....	61
Figura 3.13 - Espectroscopia UV-Vis de 2 amostras de Quartzo moídas por 40 e 80 h e tratadas com raios gama da tese de Carvalho (2011). ....	63
Figura 4.1 - Variação do fator de qualidade com o tempo para a amostra aquecida a 1000 °C, 20 Mc. ....	65
Figura 4.2 - Variação do fator de qualidade com o tempo para a amostra aquecida a 1000 °C, 40 Mc. ....	66
Figura 4.3 - Figura 4.3: Transmitância da amostra:1000 °C, 20 Mc, para vários tempos de repouso. ....	67
Figura 4.4 - Fator de Qualidade(N) em função da temperatura para diferentes macerações. ....	69
Figura 4.5 - Variação de N com a maceração para amostra tratada a 1000 °C por 6hs. ....	70
Figura 4.6 - Tamanho das partículas da amostra, a) sem maceração, pó de Quartzo; b) com maceração 20 Mc; c) com maceração 40 Mc. ....	71
Figura 4.7 - Quantidade de partículas em suspensão para as amostras de 0; 20; e 40 Mc. ....	73
Figura 4.8 - Histograma de Quantidade de Partículas x Tamanho x Maceração .....	74

Figura 4.9 - Variação de N com o tempo de moagem. ....	76
Figura 4.10 - Tamanho de partícula da amostra a) sem moagem (pó de Quartzo) , b) com moagem de 45 min, c) com moagem de 75 min.....	77
Figura 4.11 - Quantidade de partículas em suspensão para as amostras de 0; 45 e 75 min.....	79
Figura 4.12 - Histograma de Quantidade de Partículas x Tamanho x Maceração ....	80
Figura 4.13 - Difratomia de RX para tempos de moagem de (a) 0 min (b) 15 min (c) 30 min (d) 45 min (e) 60 min (f) 75 min. ....	81
Figura 4.14 - Detalhe dos Difratomogramas de RX para o plano principal [101] das amostras com tempos de moagem de 15, 30, 45 e 75 min.....	82
Figura 4.15 - Grão cristalino x Tempo de Moagem, (b) Fator de qualidade x Tempo de Moagem. ....	83
Figura 4.16 – Fator de Qualidade x Tempo de Moagem, .....	83
Figura 4.17 – Fator de Qualidade N em função do tamanho de Grão cristalino.....	84

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Principais características das dispersões .....	37
Quadro 4.1 - Fator de qualidade (N) em função da Temperatura (°C) e maceração (Mc) .....	70
Quadro 4.2 - Demonstrativo de quantidade de Partículas x Tamanho x Maceração .....	74
Quadro 4.3 - Medições e cálculos estatísticos do fator de qualidade x tempo de moagem. ....	75
Quadro 4.4 - Demonstrativo de Quantidade de Partículas x Tamanho x Maceração.....	79
Quadro 4.5 - Tamanho de grão cristalino.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Planilha para cálculo do Fator de Qualidade das amostras da figura 3.12. ....	63
Tabela 4.1 – Matriz Fator de Qualidade N em função da maceração (Mc) e temperatura ( °C ). ....	68

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1 O PROBLEMA DA FOTODEGRADAÇÃO. ....	17
1.2 OBJETIVOS. ....	18
<b>2 REVISÕES TEÓRICAS.....</b>	<b>19</b>
2.1 NATUREZA DA LUZ E ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO. ....	19
<b>2.1.1 Espectro eletromagnético.....</b>	<b>21</b>
2.2 ABSORÇÃO DA LUZ. ....	24
<b>2.2.1 Teoria geral sobre absorção da radiação eletromagnética. ....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.2 Espalhamento da Luz.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.3 Equações representativas da atenuação da Radiação Eletromagnética no meio com perdas. ....</b>	<b>27</b>
2.3 LEI DE BEER E ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	30
<b>2.3.1 Desvios da Lei de Beer.....</b>	<b>35</b>
2.4 SOLUÇÕES E DISPERSÕES.....	36
<b>2.4.1 Dispersões/soluções.....</b>	<b>36</b>
2.5 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA. ....	37
<b>2.5.1 Medição por Difração a Laser.....</b>	<b>38</b>
<b>2.5.2 Medição por Fotosedimentação.....</b>	<b>41</b>
2.6 FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS TRANSPARENTES. ....	43
2.7 QUARTZO.....	46
<b>2.7.1 Características do Quartzo.....</b>	<b>46</b>
2.8 <b>Quartzo como um estabilizante contra fotodegradação.....</b>	<b>49</b>
<b>3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>50</b>
3.1 MATÉRIA PRIMA. ....	50
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL. ....	51
<b>3.2.1 Tratamento Térmico.....</b>	<b>51</b>

<b>3.2.2 Moagem</b> .....	<b>52</b>
<b>3.2.3 Prensagem e Maceração Cisalhante</b> .....	<b>53</b>
<b>3.2.4 Espectroscopia UV-Vis</b> .....	<b>55</b>
<b>3.2.5 Difração de Raios-X</b> .....	<b>57</b>
<b>3.2.6 Medidas de Tamanho de Partícula por Difratomia Laser</b> .....	<b>58</b>
<b>3.3 FATOR DE QUALIDADE PARA TRANSPARÊNCIA E FOTODEGRADAÇÃO</b> ..	<b>59</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>65</b>
<b>4.1 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO PARA ESTABILIZAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO</b> .....	<b>65</b>
<b>4.2 FATOR DE QUALIDADE DA MATRIZ MACERAÇÃO COM CISALHAMENTO (Mc)</b> .....	<b>68</b>
<b>4.2.1 Dependência do Fator de Qualidade com a Temperatura de Tratamento Térmico</b> .....	<b>68</b>
<b>4.2.2 Dependência do Fator de Qualidade com a maceração</b> .....	<b>70</b>
<b>4.2.3 Análise do tamanho de partícula da maceração e Fator de Qualidade</b> ....	<b>71</b>
<b>4.3 FATOR DE QUALIDADE DA MATRIZ MOINHO</b> .....	<b>68</b>
<b>4.3.1 Dependência do Fator de Qualidade com o tempo de moagem</b> .....	<b>75</b>
<b>4.3.2 Análise do Tamanho de Partícula (moinho) e Fator de Qualidade</b> .....	<b>77</b>
<b>4.3.3 Tamanho do grão cristalino</b> .....	<b>80</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES</b> .....	<b>85</b>
<b>6 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>87</b>

## 1 INTRODUÇÃO.

O sol é a fonte de energia mais importante em nosso planeta. A energia solar é a base de praticamente quase todas as outras fontes de energia. Seu potencial é tão significativo que se toda a energia solar que incide na terra em um dia fosse armazenada esta seria suficiente para alimentar as nossas necessidades energéticas por aproximadamente 27 anos (CEPEL-CRECESB, 2014). É uma fonte de energia limpa e praticamente inesgotável.

Esta energia pode ser aproveitada de diversas formas. Dentre elas, destaca-se o aproveitamento para a produção de energia elétrica, que pode ser obtido através de dois sistemas, o Fotovoltaico (FV) e o Heliotérmico (fototérmico) (CEPEL-CRECESB, 2014).

No sistema fotovoltaico a transformação da energia solar em eletricidade é na forma direta através de semicondutores (sendo o silício um dos mais utilizados), que são dispostos em células fotoelétricas que absorvem e transformam a energia contida em parte do espectro solar. Já no sistema heliotérmico a energia é transformada através do aproveitamento foto-térmico: a radiação solar é transformada em calor para ser utilizado em usinas termoelétricas (LOPEZ, 2012) ou aquecimento de água residencial.

Devido às dificuldades econômicas e ambientais na obtenção das fontes energéticas, a energia FV vem se destacando como um bom potencial de fonte alternativa.

A atratividade para instalação de sistemas solares vem melhorando com a diminuição do custo dos módulos FV e por alterações na forma como a produção e distribuição de energia é regulada. Em particular, a resolução normativa nº 482 da ANEEL de 15/Abril/2012 permite a mini e microgeração de energia elétrica a partir de fontes renováveis e alternativas através dos sistemas de geração distribuída, conectados diretamente à rede de baixa tensão. Esta Resolução permite a instalação 'on line', direto na rede da concessionária, sem a utilização de baterias elétricas que encarecem o empreendimento.



Após instalação, o módulo FV apresenta perdas de rendimento e falhas operacionais ao longo do tempo, devido à fotodegradação.

### 1.1 O PROBLEMA DA FOTODEGRADAÇÃO.

Em materiais plásticos transparentes expostos à luz solar, a radiação UV emitida pelo sol provoca perda das características de transmissão da luz (CZANDERNA e PERN, 1996; CALLISTER, 2008). Isto é percebido pelo amarelecimento do material polimérico que faz o encapsulamento de células fotovoltaicas (FV) (CZANDERNA e PERN, 1996) em vários tipos de Módulos FV.

Levando em consideração que a geração de energia elétrica nos módulos FV tem uma perda média de rendimento conforme dados pelos fabricantes de 0,5 à 1% ao ano (LOPEZ, 2012), é desejável a contribuição de pesquisas com o objetivo buscar a redução de perda de rendimento e de falhas de módulos FV. Estes fatores são ocasionados pela fotodegradação devido à radiação ultravioleta (UV) do sol (CZANDERNA e PERN, 1996; ORESKI e WALLNER, 2005).

Este amarelecimento tem sido observado na construção civil, especificamente, em telhas ou coberturas transparentes; na iluminação pública, como difusores de luminárias feitos de material plástico transparente; e no setor automotivo em lanternas confeccionadas com materiais plásticos. A figura 1.1 mostra o amarelecimento de um material plástico transparente antidepredação (policarbonato) utilizado em luminária.

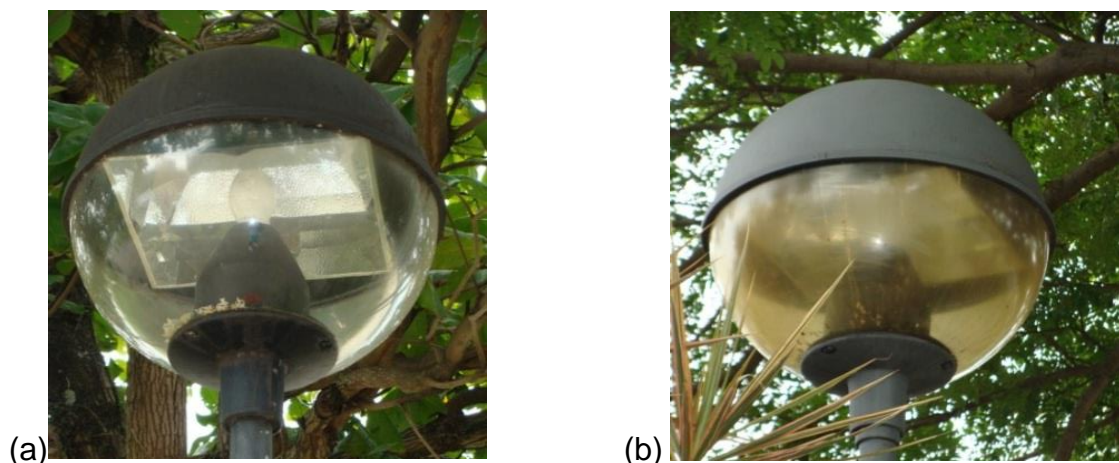


Figura 1.1 - Luminárias instaladas nas Praças dos Namorados e dos Desejos, Vitória/ES. (a) Com difusor transparente, (b) Difusor apresentando amarelecimento.

Um filtro solar que reflete ou absorve radiação UV pode proteger a pele humana dos efeitos nocivos desta radiação. De forma semelhante, Carvalho (CARVALHO, 2011) demonstrou que uma camada contendo partículas de quartzo tratado com raios gama pode ser utilizada contra a fotodegradação do copolímero EVA que compõe o encapsulamento de módulos FV. Foi demonstrado que nanopartículas de quartzo tratadas com raios gama funcionaram como estabilizante de um compósito de EVA + quartzo que apresentou resultados satisfatórios contra a fotodegradação (CARVALHO et al., 2012).

## 1.2 OBJETIVOS.

A presente pesquisa pretende testar caminhos de menor custo que os de, Carvalho e colaboradores (CARVALHO, 2011; CARVALHO et al., 2012), sem tratamento do quartzo com raios gama, utilizando tratamento térmico e outros tipos de moagem. Objetiva-se também, desenvolver um fator para medida de desempenho das amostras de quartzo tratadas que possa dar subsídio aos planos de experimentos e escolha das melhores amostras e condições.

No capítulo 2 apresentamos a teoria utilizada com ênfase nas propriedades ópticas dos materiais; no capítulo 3 a metodologia experimental; no capítulo 4 os resultados; e no 5 as conclusões.

## 2 REVISÕES TEÓRICAS.

### 2.1 NATUREZA DA LUZ E ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO.

A luz é uma radiação eletromagnética que tem em seu conceito completo a duplicidade de comportamento de onda e partícula (REZENDE, 2004; ULABY, 2007; TIPLER e MOSCA, 2009).

Há fenômenos como a interferência e difração que são explicados tomando-se a luz se comportando como uma onda eletromagnética.

A figura 2.1 apresenta a forma de onda (senoidal) que se propaga em um meio sem perdas (sem condutividade,  $\sigma = 0$ ). Ela mostra um 'instantâneo' dos campos eletromagnéticos num certo momento em vários pontos do eixo  $x$  pelos quais a onda passa com velocidade  $c$ . As curvas que passam pelas extremidades dos vetores representam oscilações dadas pelas Equações 2.6 e 2.7.

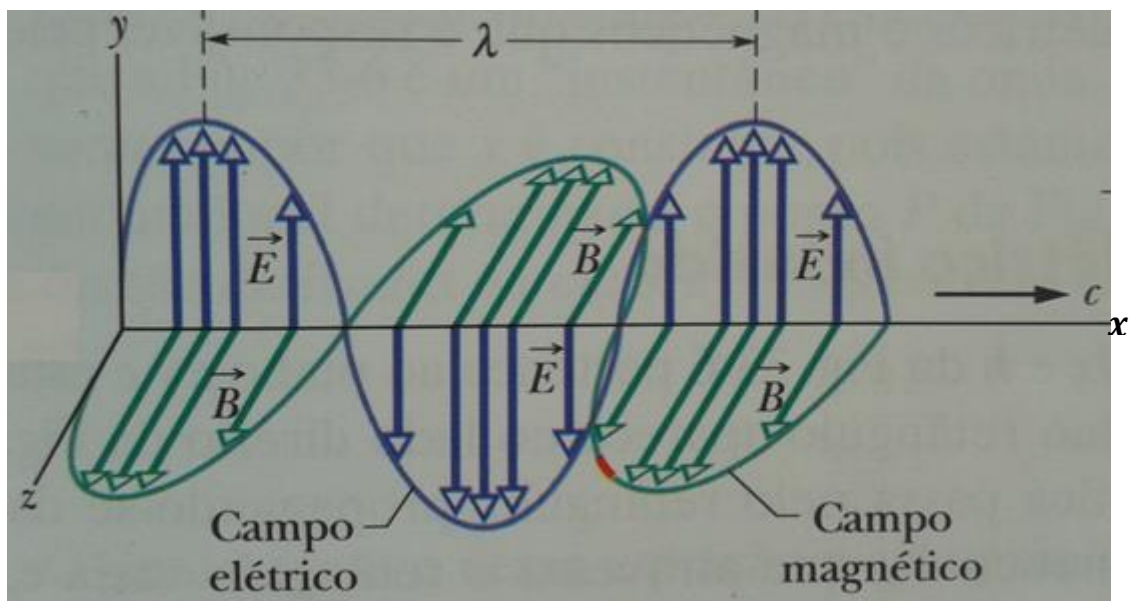


Figura 2.1 - Onda eletromagnética num meio sem perdas.  
Fonte: Halliday et al (2009).

O campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) se desloca perpendicular ao campo magnético ( $\mathbf{B}$ ) na direção do vetor de onda  $\mathbf{k}$ , com o sentido de propagação dado pelo produto vetorial:  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  (REZENDE, 2004; ULABY, 2007).

A luz como onda eletromagnética, pode ser explicada a partir de quatro relações fundamentais que descrevem os campos eletromagnéticos no espaço e no tempo e que são conhecidas como equações de Maxwell, descritas abaixo (BOHREN e HUFFMAN, 1983; REZENDE, 2004; ULABY, 2007).

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \partial \mathbf{D} / \partial t \quad (2.4)$$

A partir das equações de Maxwell chega-se à equação diferencial de ondas (equação 2.5) que descreve a evolução do campo elétrico no espaço e no tempo.

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{x}, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{x}, t)}{\partial t^2} \quad (2.5)$$

Para uma onda plana que se desloca no sentido positivo do eixo  $\mathbf{x}$  esta equação diferencial tem como solução a equação 2.6

$$\mathbf{E}(x, t) = E_0 \cos(kx - \omega t) \quad (2.6)$$

Substituindo 2.6 na equação 2.4 chega-se na equação 2.7 (BOHREN e HUFFMAN, 1983; REZENDE, 2004; ULABY, 2007).

$$\mathbf{H}(x, t) = \frac{E_0 \cos(kx - \omega t)}{\left(\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}}\right)} \quad (2.7)$$

onde  $\mathbf{E}$  = campo elétrico,  $\mathbf{H}$  = campo magnético,  $E_0 = (\sqrt{(\mu/\epsilon)})H_0$  = amplitude máxima de  $\mathbf{E}$ .  $k = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}n = \omega\sqrt{(\mu \epsilon)}$  = número de onda (ou, módulo do vetor de onda).  $\mathbf{D}$  = vetor deslocamento elétrico,  $\rho$  = densidade de carga livre,  $\mathbf{J}$  = densidade de corrente elétrica.  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$  é a densidade de campo magnético, sendo  $\epsilon$  a permissividade elétrica e  $\mu$  a permeabilidade magnética do meio.  $\lambda$  = comprimento de onda,  $\omega$  = frequência angular da onda.  $v$  = velocidade de fase da onda no meio,  $c$  = velocidade da luz no vácuo,  $n$  = índice de refração do meio.

Há outros fenômenos como efeito fotoelétrico ou fotoluminescência que são explicados tomando-se a luz se comportando como uma partícula. A teoria quântica postula que a luz é formada por fótons. Cada fóton corresponde a um pacote elementar (quantum de luz) com energia  $\Delta W = h f$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $f$  a frequência da onda eletromagnética (ULABY, 2007; HALLIDAY, 2009; TIPLER e MOSCA, 2009).

### 2.1.1 Espectro eletromagnético

O espectro eletromagnético é o conjunto de frequências de ondas eletromagnéticas. Este conjunto pode ser subdividido em faixas de frequências (regiões).

A figura 2.2 mostra as regiões do espectro eletromagnético identificados pelos nomes familiares como Raios-X e Ondas de rádio.

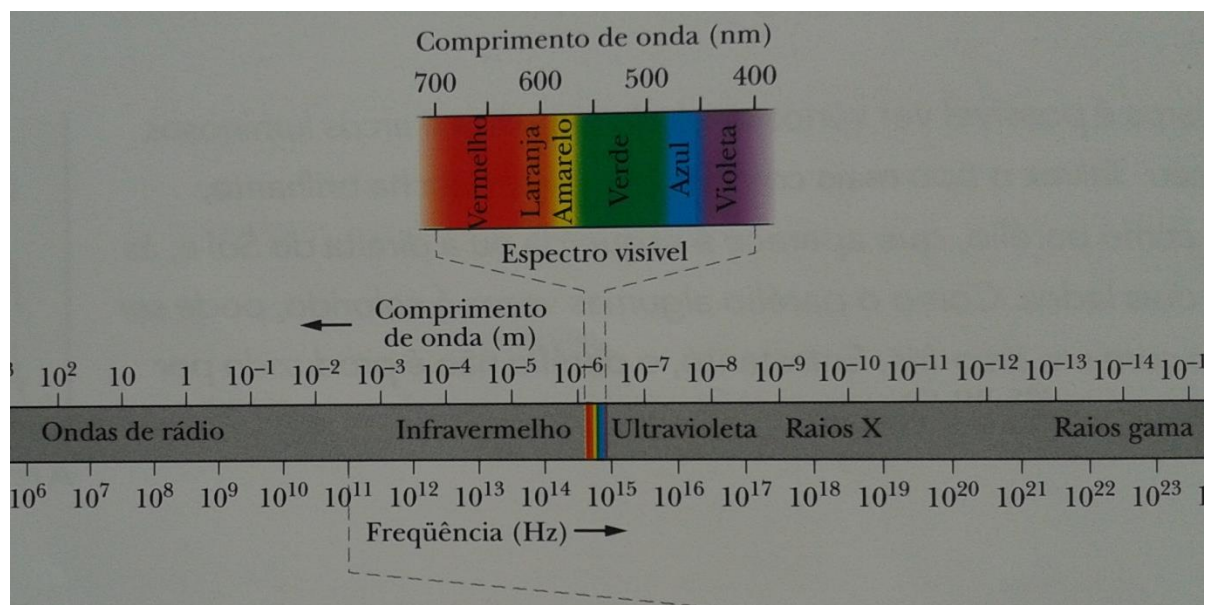


Figura 2.2 - Ilustração do espectro eletromagnético.  
Fonte: Halliday et al (2009).

A figura 2.3(a) mostra o espectro da radiação solar que contém além da luz visível parte das radiações ultravioleta (UV) e parte do infravermelho (IV). Observa-se que a forma do espectro é semelhante ao de um corpo negro (emissão de radiação por um material em equilíbrio térmico com o meio, intensidade x frequência, em função da temperatura do corpo) ( HALLIDAY, 2009; TIPLER e MOSCA, 2009).

A parte visível do espectro solar é aproveitada nos painéis fotovoltaicos (FV), no entanto, segundo Czanderna; Pern, (1996) (CZANDERNA e PERN, 1996), há consequências danosas da radiação ultravioleta (UV), que pode provocar a fotodegradação de polímeros transparentes como o EVA que são utilizados para o encapsulamento dos semicondutores presentes nos painéis.

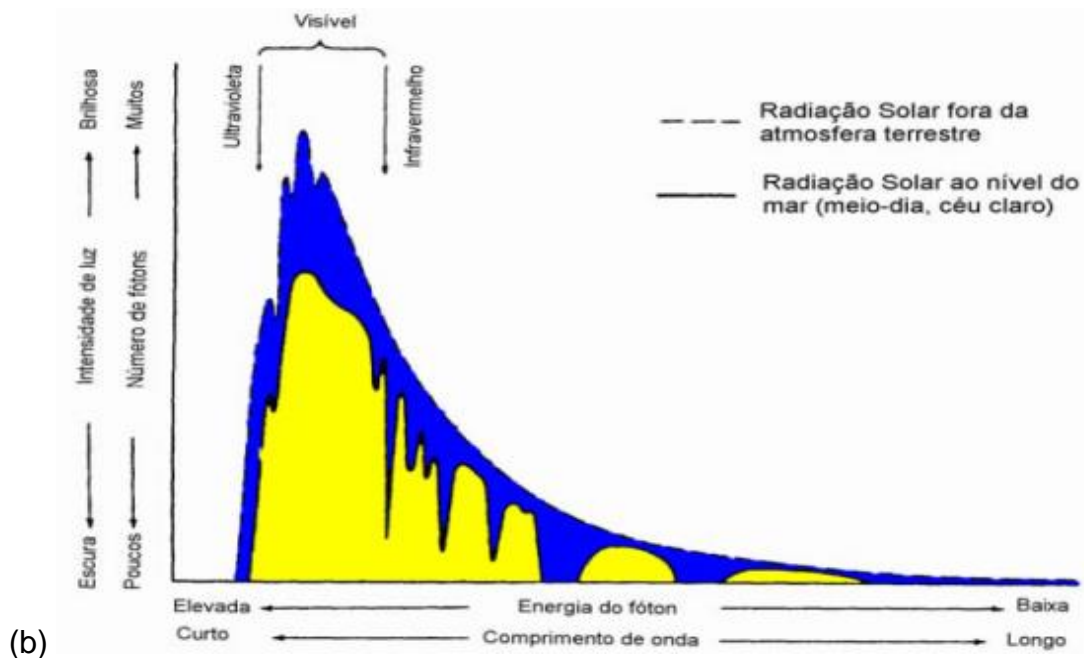
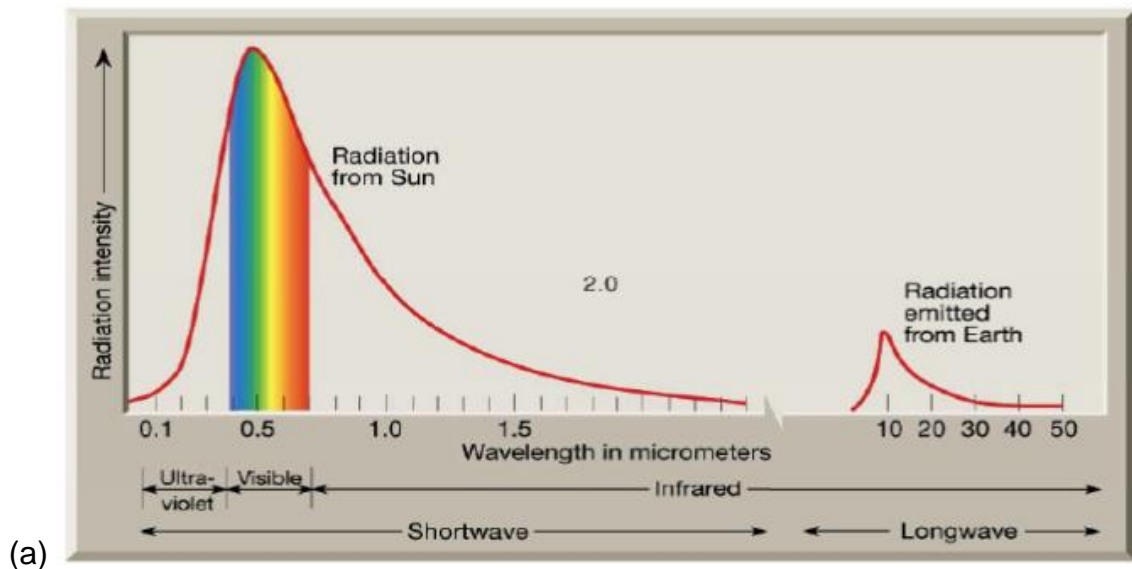


Figura 2.3 - Intensidade da radiação solar. (a) fora da atmosfera. (b) Na superfície da terra.  
Fonte: RADSOL ; TUTORAL SOLAR, 2013.

A potência de uma radiação que chega numa determinada área é chamada de irradiância ( $W/m^2$ ). A irradiância do espectro solar fora da atmosfera, figura 2.3(a),

também chamada de constante solar ( $J_0$ ), tem o valor de:  $J_0=1.367 \text{ W/m}^2$  (VILLALVA e GAZOLI, 2012).

A figura 2.3(b) mostra o espectro solar que chega na superfície da terra. Observar que parte da intensidade é absorvida pela atmosfera, destaque na área hachurada em azul. A irradiância deste espectro tem valor convencional adotado para estudos e projetos com valor de:  $1000 \text{ W/m}^2$  (VILLALVA e GAZOLI, 2012).

A figura 2.4 mostra a região do espectro solar que é absorvida pelo silício (Si), o semicondutor mais utilizado em módulos FV (REZENDE, 2004; LOPEZ, 2012; BOYLESTAD e NASHELSKY, 2013). Como a conversão da energia FV numa célula de silício só é realizada em uma parte do espectro da radiação solar, essas regiões do espectro serão consideradas em muito maior destaque na análise metodológica desta dissertação.

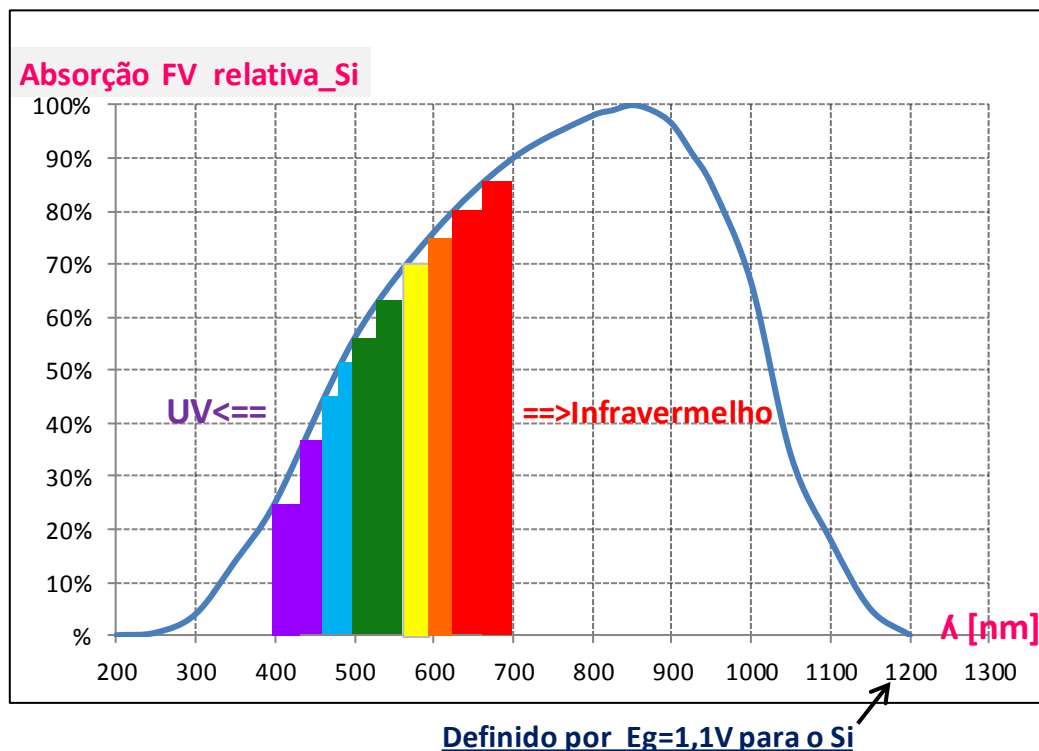


Figura 2.4 - Resposta relativa do Silício para absorção FV.  
Fonte: BOYLESTARD e NASHELSKY (2013), com adaptação

## 2.2 ABSORÇÃO DA LUZ.

### 2.2.1 Teoria geral sobre absorção da radiação eletromagnética.

Dependendo de cada condição da interação da radiação eletromagnética com a matéria poderá ocorrer uma combinação de vários fenômenos físicos descritos abaixo (REZENDE, 2004; HOLLER et al., 2009; TIPLER e MOSCA, 2009):

- Mudança de velocidade( $v$ ) quando a luz passa de um meio para outro que é definido pelo índice de refração( $n$ ) do meio;  $n_2/n_1=v_1/v_2$ .
- Reflexão: Parte da radiação poderá ser refletida dependendo da refletividade do meio.
- Refração: mudança de direção quando incide não perpendicular na interface de 2 meios. Se o sentido for do meio 1 para o meio 2 ela irá se aproximar da normal se  $n_2 > n_1$ .
- Difração: quando a luz interage com um orifício ou um obstáculo de dimensões compatíveis com o comprimento de onda da radiação, esta irá sofrer mudança de direção e se espalha em todas as direções.
- Absorção: fora do espaço livre a absorção irá acontecer de diversas maneiras conforme descrito a seguir:

Sempre que a radiação eletromagnética se propaga fora do espaço livre ela estará perdendo intensidade (absorção) na interação de seu campo elétrico com a carga elétrica da matéria na formação das nuvens eletrônicas de dipolo elétrico (REZENDE, 2004; HOLLER et al., 2009).

Para o UV-Vis e IV próximo a absorção acontece com a mudança do elétron de seu estado fundamental passando a ocupar um nível energético maior.

Cada nível de energia é o somatório dos níveis: Eletrônico (elétrons), Vibracional (vibração interatômica) e Rotacional (rotação da molécula); (CIENFUEGOS, 2000; VINADÉ e VINADÉ, 2005; HOLLER et al., 2009).

No caso de materiais cristalinos, parte da absorção do espectro da luz está associada à passagem do elétron da banda de valência para a banda de condução na formação do conjunto elétron/buraco. Estas bandas são superposições de estados energéticos quânticos de elétrons da última camada (REZENDE, 2004).



Este fenômeno descrito no parágrafo anterior poderá ocorrer no quartzo com impurezas na rede cristalina e/ou que imperfeições criadas pelo processo de moagem tornando a rede cristalina com semelhanças a semicondutores dopados.

Preusser (2009) e Carvalho (2011) afirmam que íons positivos (buracos) que receberam tratamentos energéticos e que estão difundidos na rede cristalina do quartzo, podem promover a absorção de fótons do UV e visível com liberação/absorção de elétron.

No caso de complexo químico de transferência de carga a absorção, com poucas exceções, está associada à passagem do elétron do radical ligante para o metal do complexo (HOLLER et al., 2009).

De uma maneira geral após a absorção do fóton no período de relaxamento podem acontecer as seguintes situações (REZENDE, 2004; VINADÉ e VINADÉ, 2005; HOLLER et al., 2009):

- 1 Emissão de fóton. Fotoluminescência (REZENDE, 2004). E/ou, espalhamento (seção 2.2.2)
- 2 Emissão de calor. Chamado por Resende (2004) de emissão quântica de fônons (emissão não-radiativa).
- 3 Quebra da ligação molecular com a formação de novas espécies (VINADÉ e VINADÉ, 2005; HOLLER et al., 2009; CALLISTER, 2008). Ver fotodegradação do copolímero EVA (seção 2.6).

O fenômeno de absorção de fóton quando o elétron sai da matéria é chamado de efeito fotoelétrico. Se neste caso houver também emissão de fóton é chamado de efeito Compton (HALLIDAY, 2009; TIPLER e MOSCA, 2009).

### **2.2.2 Espalhamento da Luz.**

Segundo Holler et al (2009) o espalhamento da luz está relacionado com parte da energia da radiação que é absorvida e depois de um pequeno instante (ordem de  $10^{-12}$  s) ela é reemitida em todas as direções.

Segundo Holler et al (2009) para partículas atômicas ou moleculares muito pequenas em relação a  $\lambda$ , interferência destrutiva tende a remover a radiação reemitida, exceto a da direção do feixe incidente.

Holler et al (2009) comenta ainda que, uma observação cuidadosa, no entanto, revela que pequena fração da radiação é transmitida em todas as direções e que a **intensidade do espalhamento aumenta com o tamanho da partícula**.

Se para partículas pequenas, de dimensão molecular, a reemissão é feita com a mesma frequência o nome do espalhamento é elástico, também chamado de Rayleigh. A cor azul do céu é explicada através deste conceito onde **a intensidade de espalhamento é proporcional a quarta potência da frequência** (HOLLER et al., 2009; TIPLER e MOSCA, 2009).

Segundo Holler et al (2009) e Tipler e Mosca (2009) o espalhamento Rayleigh acontece para moléculas ou agregados com dimensões significativas menores que  $\lambda$  (partículas com dimensões  $< 0,05 \lambda$ ).

No caso mais geral, partículas com dimensões próximas e maiores que  $\lambda$ , o espalhamento é chamado de espalhamento Mie, pode ser diferente em direções diferentes e pode ser usado para medida de tamanho de partículas (HOLLER et al., 2009).

O espalhamento elástico para partículas grandes também é chamado na literatura de efeito Tyndal que recebeu esse nome, em homenagem ao físico inglês, John Tyndall (1820–1893), que demonstrou por que o céu é azul, e estudou de forma muito completa os fenômenos de espalhamento da luz por partículas e poeira. Esse efeito também foi observado por Tyndall quando um pincel de luz atravessava alguns sistemas coloidais (USP, 2014).

Se a reemissão da luz é feita com a frequência diferente da absorvida o nome do espalhamento é inelástico, também chamado de Raman. Se a frequência reemitida for menor que a absorvida é chamado de Raman Stokes, se for maior será Raman anti-Stokes (HOLLER et al., 2009; TIPLER e MOSCA, 2009).

A fotoluminescência é semelhante ao Raman, porém a fase de relaxação acontece em várias etapas com mudanças de estados vibracionais. Quando a reemissão

acontece depois de um tempo relativamente grande recebe o nome de fosforescência (CIENFUEGOS, 2000; REZENDE, 2004; VINADÉ e VINADÉ, 2005; HOLLER et al., 2009).

### 2.2.3 Equações representativas da atenuação da Radiação Eletromagnética no meio com perdas.

A medida que a radiação se propaga no meio material parte da intensidade dela é absorvida pelo meio ao longo do caminho óptico. Acontece a interação entre o campo elétrico da radiação e a carga eletrônica dos íons/moléculas da matéria. Este fenômeno se desenvolve com a formação temporária por cada fóton de nuvens de dipolo elétrico nos íons/moléculas tendo como consequência a perda de intensidade do feixe de luz. (HOLLER et al., 2009).

Resende (2004) explica este fenômeno através da mecânica clássica pelo modelo de Lorentz onde a força do dipolo induzido pela onda no átomo/molécula, faz a vibração como num oscilador massa-mola.

Quando a onda se propaga num meio real que pode ser metálico, semiconductor ou isolante a perda pode ser descrita por uma densidade de corrente ( $J$ ) relacionada ao campo elétrico ( $E$ ) e condutividade ( $\sigma$ ), onde  $J = (\sigma)E$ . Nestas condições a equação de onda (Eq. 2.5) passa a ter um outro termo, e a partir das equações de Maxwell chega-se a seguinte equação (REZENDE, 2004; ULABY, 2007):

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{x},t)}{\partial x^2} = \mu \epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{x},t)}{\partial t^2} + \mu \sigma \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{x},t)}{\partial t} \quad (2.8)$$

Na região do espectro visível e proximidades pode-se aproximar  $\mu = \mu_0$  que levando em 2.8 obtém-se como solução (REZENDE, 2004; ULABY, 2007):

$$k^2 = \mu \epsilon \omega^2 + i \omega \mu \sigma = \frac{\epsilon \omega^2}{c^2} + i \omega \mu \sigma \quad (2.9)$$

Onde  $c$  = velocidade da luz no vácuo e  $\epsilon = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$  é a constante dielétrica do material (permissividade relativa). Para meio sem perdas a razão entre  $k$  e  $\omega$  leva a definição de índice de refração  $n$ . Esta definição pode se estender para meios com perdas como índice de refração complexo ( $N(\omega)$ ) (REZENDE, 2004)

$$N(w) = \sqrt{\left(\epsilon + i \frac{\sigma}{w\epsilon_0}\right)} = n + i n'' \quad (2.10)$$

Nestas condições o vetor de onda complexo adquire a seguinte forma:

$$k = \frac{w}{c} N(w) \quad (2.11)$$

Resende (2004) faz a observação de que o índice de refração complexo varia com  $w$  não só no denominador do imaginário, mas também com a constante dielétrica e a condutividade que são funções da frequência:  $\epsilon(w)$  e  $\sigma(w)$ , e que determinam as propriedades ópticas dos materiais.

Nestas condições o campo elétrico dado pela equação 2.6 passa a ter a seguinte expressão (REZENDE, 2004; ULABY, 2007):

$$E(x, t) = E_0 \cos\left(\frac{w}{c} n x - wt\right) e^{-\left(\frac{w}{c}\right) n'' x} \quad (2.12)$$

Pela equação 2.12 nota-se que  $n''$ , a parte imaginária de  $N(w)$ , produz a atenuação exponencial do campo elétrico. Devido à isto ele é chamado de **coeficiente de amortecimento ou coeficiente de extinção** (REZENDE, 2004).

Ulaby (2004) chama o termo  $\left(\frac{w}{c}\right) n''$  de **constante de atenuação do meio** que é a parte real ( $\alpha'$ ) da constante de propagação complexa ( $\gamma = \alpha' + i \alpha''$ ) da onda.

$$(\alpha') = w \left\{ \frac{\mu\epsilon'}{2} \left[ \left[ 1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \text{ [Np/m]} \quad (2.13)$$

$$(\alpha'') = w \left\{ \left[ \frac{\mu\epsilon'}{2} \left[ 1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \text{ [rad/m]} \quad (2.14)$$

Onde a constante dielétrica complexa  $\epsilon_c(w)$  é dada por:

$$\epsilon_c(w) = \epsilon' + i \epsilon'', \text{ com: } \epsilon' = \epsilon ; \epsilon'' = \frac{\sigma(w)}{w} \quad (2.15)$$

A figura 2.5 mostra o campo elétrico de uma radiação eletromagnética que se propaga num meio de perdas com  $(\alpha') = 0,3 \frac{\text{Np}}{\text{m}}$  e valor máximo do campo elétrico de 10 V/m na interface antes de entrar no meio.

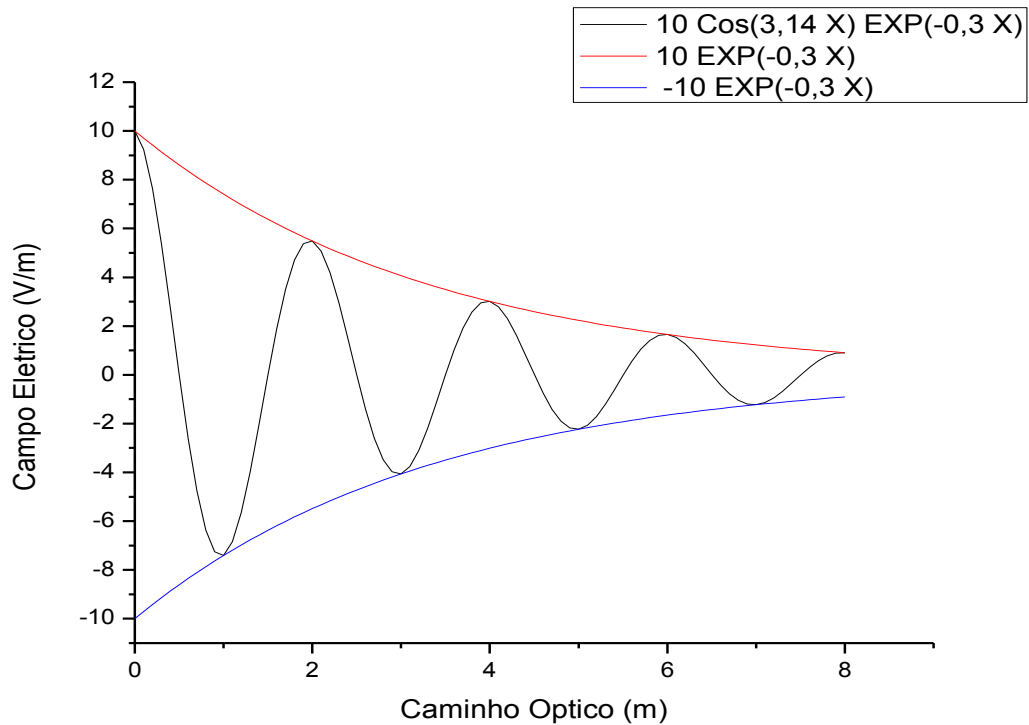


Figura 2.5 - Campo elétrico de uma onda eletromagnética que se propaga num meio com perdas, com valor de  $E(x(t)) = 10 \cos(\pi x) e^{-0,3 x}$ .  
Fonte: Ulaby (2007), com adaptação.

A intensidade da onda eletromagnética é calculada pelo valor médio do módulo do vetor de Poynting (produto cartesiano entre:  $E \times H$ ) que exprime a energia transportada pela onda eletromagnética. A intensidade dá como resultado a potência média por unidade de área e tem o seguinte valor (KERKER, 1969; BOHREN e HUFFMAN, 1983; REZENDE, 2004; ULABY, 2007):

$$I = I_0 e^{-2\left(\frac{w}{c}\right)n''x} = I_0 e^{-2\alpha'x} = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.16)$$

Resende (2004) chama a variável  $\alpha$  de **coeficiente de absorção**, e a define como:

$$\alpha = \frac{-1}{I} \frac{dI}{dX} \quad (2.17)$$

Bohren (1983) e Kerker (1969) escrevem a equação 2.16 substituindo  $\alpha$  por  $\beta$  com o nome de **coeficiente de extinção**.

A figura 2.6 mostra os valores de  $\alpha$  para vários semicondutores. Observa-se que o semicondutor silício (Si) absorve a radiação no visível, parte do UV e IV próximo.

Como um dos objetivos desta pesquisa é a produção/pesquisa de quartzos contra a fotodegradação do EVA nos módulos FV, é importante levar em consideração nos estudos esses limites de absorção da radiação solar do silício.

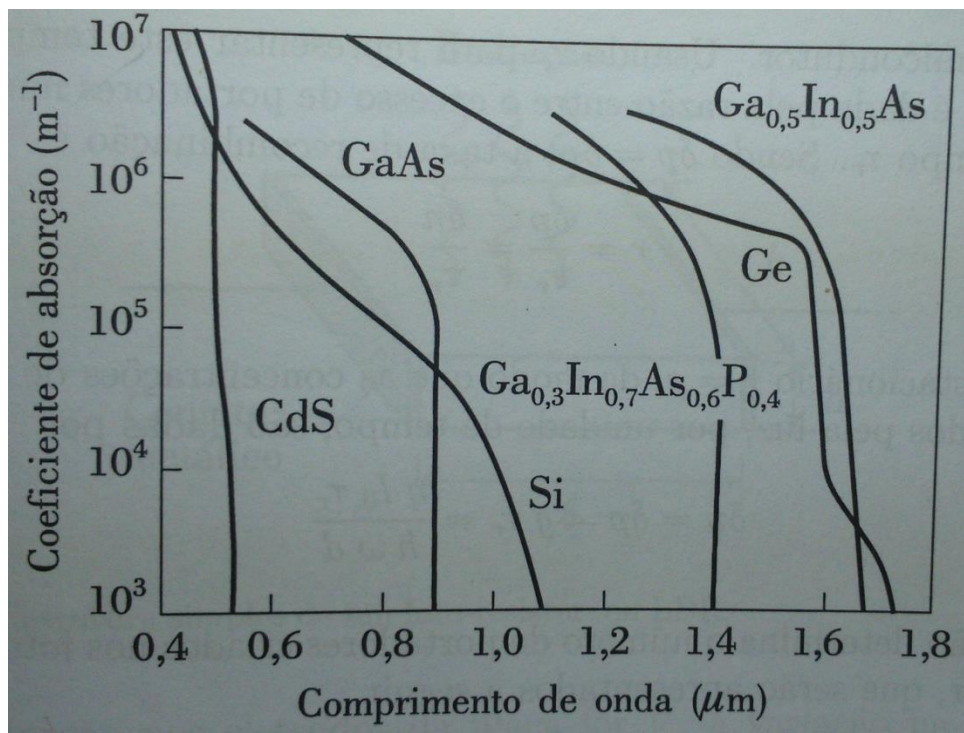


Figura 2.6 - Variação do coeficiente de absorção  $\alpha$  x comprimento de onda para vários semicondutores.

Fonte: Resende ( 2004).

### 2.3 LEI DE BEER E ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

A lei de Beer também chamada de Lambert–Beer é a lei fundamental da espectroscopia. Tem em seu histórico os trabalhos experimentais realizados em 2 fases. Na primeira fase, meados do Século XVIII, por Bouguer e Lambert; e na segunda fase, meados do Século XIX, por Beer – Bernard. Esta lei resulta da reunião de 3 leis: 2 da 1ª fase e 1 da 2ª fase (VINADÉ e VINADÉ, 2005):

- 1ª Lei: A intensidade da radiação transmitida é diretamente proporcional à radiação incidente.

- 2ª Lei: A intensidade da radiação transmitida decresce geometricamente quando o caminho óptico aumenta aritmeticamente.
- 3ª Lei: A intensidade da radiação transmitida decresce geometricamente quando a concentração do meio aumenta aritmeticamente.

Para melhor entendimento da Lei de Beer é necessário saber os conceitos de Transmitância e Absorbância que serão descritos a seguir:

Os equipamentos de espectroscopia como os de absorção molecular, UV-Vis, não levam em consideração o detalhe dos fenômenos que acontecem no caminho óptico. O resultado obtido da medição de espectroscopia é referente à intensidade que entra, para fazer o teste da amostra, e a que sai.

A figura 2.7 mostra o local onde é inserida a amostra (analito) que é colocada dentro da cubeta na célula de amostra para ser feita a medição no espectrofotômetro UV-Vis.

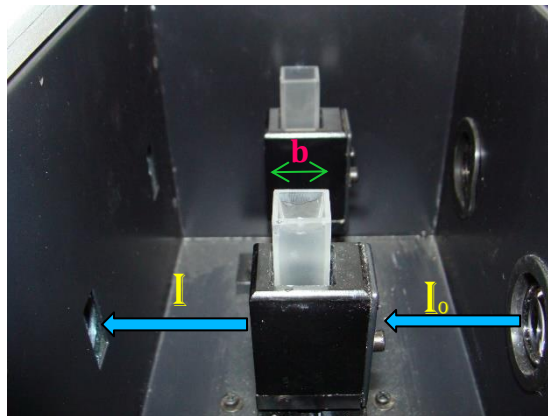


Figura 2.7 - Células de amostra para medição UV-Vis num espectrofotômetro de duplo feixe

A radiação que entra na amostra é caracterizada por uma determinada frequência e intensidade ( $I_0$ ). O equipamento realiza o ensaio para cada uma das diversas frequências que foram separadas pelo seu monocromador (CIENFUEGOS, 2000; VINADÉ e VINADÉ, 2005; HOLLER et al., 2009). As figuras 2.8 (a) e (b) mostram o esquema de espectrofotômetros UV-Vis.

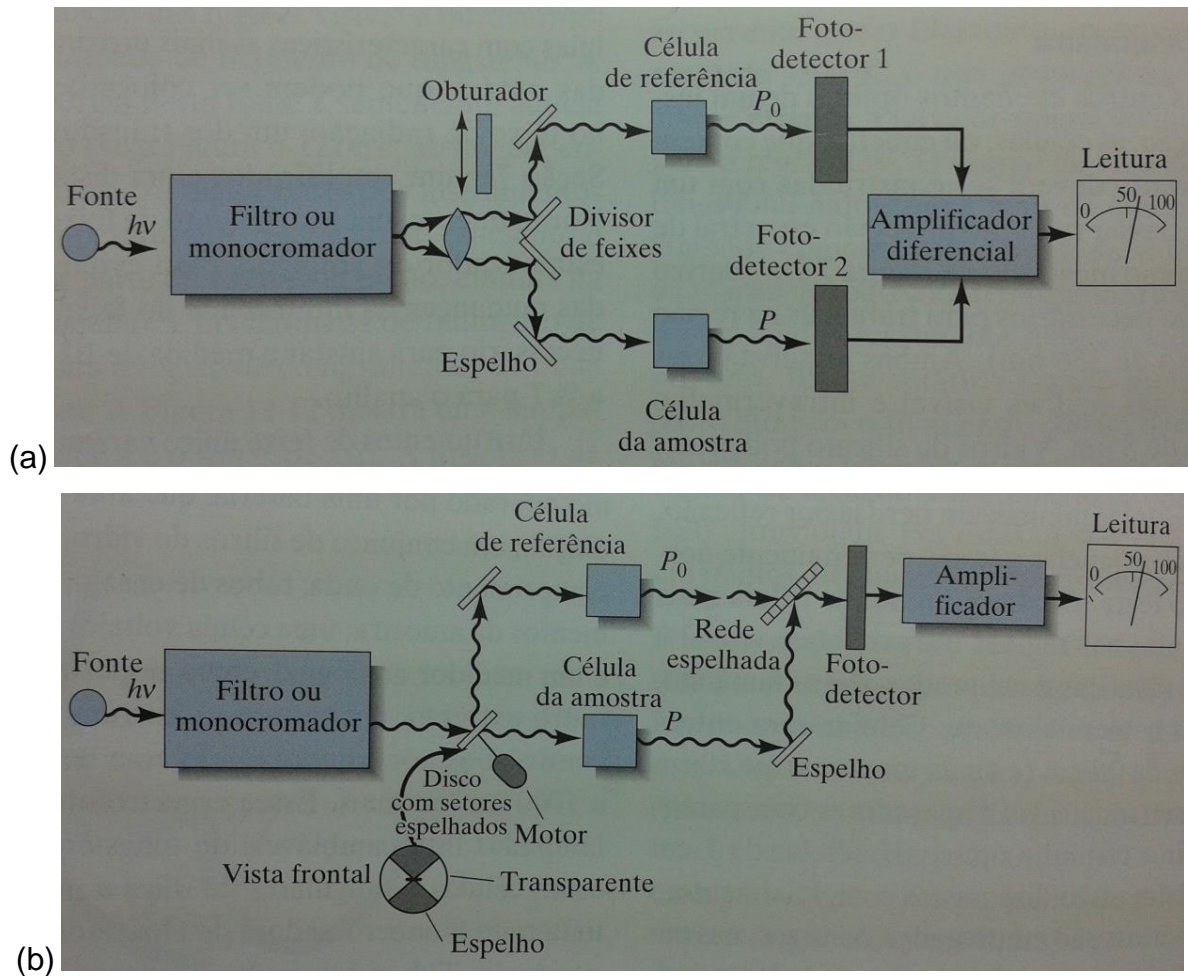


Figura 2.8 - Esquema de instrumentos para fotômetro ou espectrofotômetro UV-Vis feixe duplo: (a) separados no espaço; (b) separados no tempo.  
Fonte: Holler et al (2009)

Para cada frequência a intensidade de luz ( $I$ ) que sai da amostra é captada no detetor do UV-Vis para ser analisada.

A relação entre a intensidade de luz que sai e que entra é chamada de Transmitância ( $T$ ).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.18)$$

Chama-se de Absorbância ( $A$ ) o Logaritmo do inverso de  $T$ . Portanto:

$$A = \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) = -\text{Log} (T) \quad (2.19)$$

A lei de Beer mostra a relação entre a extinção da radiação pelo analito e características da concentração. Apesar de ser usualmente chamada de



absorbância, esta relação poderá ser na realidade uma combinação de: absorção, reflexão e espalhamento (HOLLER et al., 2009).

O feixe paralelo da radiação monocromática com intensidade  $I_0$  após percorrer a espessura  $b$  da cubeta (caminho óptico) da figura 2.7 que contém  $n_p$  átomos, íons, moléculas ou partículas absorventes, terá a intensidade decrescida para  $I$  como resultado da absorção ou espalhamento da luz. Considerar que  $S$  é a secção perpendicular à  $b$  por onde passa o feixe e que numa espessura infinitesimal  $dx$  há  $dn_p$  partículas interagindo com a luz.

Na superfície associada a cada partícula ocorrerá a probabilidade quântica de captura de fótons. Se a área total projetada (área plana) dessas superfícies de captura é  $dS$ , a razão  $dS/S$  representa a probabilidade de captura de fótons dentro dessa secção (HOLLER et al., 2009).

A intensidade do feixe que atinge a secção ( $I_{(x)}$ ) é proporcional ao nº de fótons por unidade de área, e  $dI_{(x)}$  representa a potência absorvida dentro desta secção. A razão  $-dI_{(x)}/I_{(x)}$  é também igual a probabilidade média de captura de fótons. O sinal negativo indica que a potência diminui a medida que o feixe passa no caminho óptico (HOLLER et al., 2009). Então:

$$\frac{-dI_{(x)}}{I_{(x)}} = \frac{dS}{S} \quad (2.20)$$

Como  $dS$  é a soma das áreas de captura ela será proporcional ao número de partículas, ou seja,  $dS = a dn_p$ , onde  $a$  é uma constante de proporcionalidade que pode ser chamada de **secção transversal de captura** (HOLLER et al., 2009).

Há também na literatura autores que chamam a constante  $a$  de **secção de choque de extinção** ( $C_{ext}$ ) que a definem como:  $C_{ext} = \frac{\beta}{N}$  (MULVANEY, 1996; MUNIZ, 2003); que traduzido pela nomenclatura do presente trabalho equivale a:

$$C_{ext} = \frac{a}{n_p/v_L} \quad (2.21)$$

Onde  $V_L$  é o volume definido para obtenção da equação 2.25,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção definido nas equações 2.16; e  $n_p$  é o nº de partículas já definido nesta seção.

Substituindo o valor de  $dS$  na equação (2.20) e integrando de 0 a  $n_p$  obtém-se:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI(x)}{I(x)} = \int_0^{n_p} \frac{a dn_p}{S} \quad (2.22)$$

A resolução da integral dará como resultado:

$$-\ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = \frac{a n_p}{S} \quad (2.23)$$

A conversão de logaritmo Neperiano para base 10 e regras logarítmicas obtém-se:

$$\log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{a n_p}{2,303 S} \quad (2.24)$$

No caminho óptico para  $b$  em cm, o volume ( $V_L$ ) em  $\text{cm}^3$  é dado por:  $V_L = S b$  O número de mols será:  $n^\circ \text{ de mols} = \frac{n_p \text{ partículas}}{6,02 \times 10^{23} \text{ partículas}}$ . A concentração ( $c$ ) em mol/litro é dada por:  $c = \frac{n_p}{6,02 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ cm}^3 / L}{V_L \text{ cm}^3}$ . Combinando estes valores na equação 2.24 dará como resultado (MULVANEY, 1996; HOLLER et al., 2009):

$$\log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{6,02 \times 10^{23} a b c}{2,303 \times 1000} \quad (2.25)$$

As constantes  $\left( \frac{(6,02 \times 10^{23})a}{(2,303) \times 1000} \right)$  reunidas nesta expressão serão chamadas de absorvidade ( $\epsilon$ ), passando a equação 2.25 para:

$$\log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon b c = A = \text{absorbância} \quad (2.26)$$

A equação 2.26 representa a **lei de Beer** onde retrata que a Absorbância é diretamente proporcional a concentração da solução, caminho óptico e a absorvidade (constante característica do analito) (CIENFUEGOS, 2000; VINADÉ e VINADÉ, 2005; HOLLER et al., 2009).

As equações 2.25 e 2.26 também são iguais no conteúdo à equação formulada por Mulvaney (1996) que a descreve da seguinte maneira:

$$\log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \mathbf{A} = \left( \frac{N_0 \text{ Cext}}{2302,6} \right) \mathbf{c z} \quad (2.27)$$

### 2.3.1 Desvios da Lei de Beer.

A lei de Beer pode ser aplicada a um meio contendo mais de uma substância absorvente. Para isto aplica-se o princípio da superposição, propriedade aditiva, isto é, a absorbância total da amostra é igual ao somatório das absorbâncias individuais de cada componente da mistura (CIENFUEGOS, 2000; VINADÉ e VINADÉ, 2005; HOLLER et al., 2009), ou seja:

$$A_{\text{Total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n. \quad (2.28)$$

A proporcionalidade direta entre absorbância e concentração pode não acontecer dentro dos valores esperados dependendo de certas condições chamadas de desvio da lei de Beer que podem ser classificados em 3 tipos (CIENFUEGOS, 2000; VINADÉ e VINADÉ, 2005; HOLLER et al., 2009):

- Desvios reais: representam limitações reais da lei. Ela se aplica quando a concentração do analito é relativamente baixa. No caso de altas concentrações ( $c > 0,01 \text{ mol/L}$ ) os pontos de medição acontecerão fora da reta característica de  $A \times c$ .
- Desvios Químicos aparentes: acontecem quando o analito se associa, dissocia ou reage com o solvente.
- Desvios instrumentais: acontecem para instrumentos descalibrados ou funcionando com alimentações fora dos padrões nominais do equipamento. Nesta classificação também se enquadra quando as células de medição (cubetas) são desiguais (caminho óptico ou características ópticas), onde a solução é utilizar somente uma cubeta com feixe único.

## 2.4 SOLUÇÕES E DISPERSÕES.

### 2.4.1 Dispersões/soluções

Para se fazer uma análise ampla de classificação de soluções é preciso incluir o conceito de outros tipos diferentes da solução tradicional. Para isso será apresentado o conceito de dispersão química.

Do ponto de vista químico dispersão é uma mistura de 2 ou mais substâncias em que as partículas de uma fase, a fase dispersa, se encontram distribuídas em outra fase, a fase dispersgente (KOTZ e TRICHEL, 1998; ALDA, 2014).

A figura 2.9 ilustra detalhes de uma dispersão onde são colocados em destaque os 2 elementos que caracterizam as dispersões: Dispersgente e disperso.

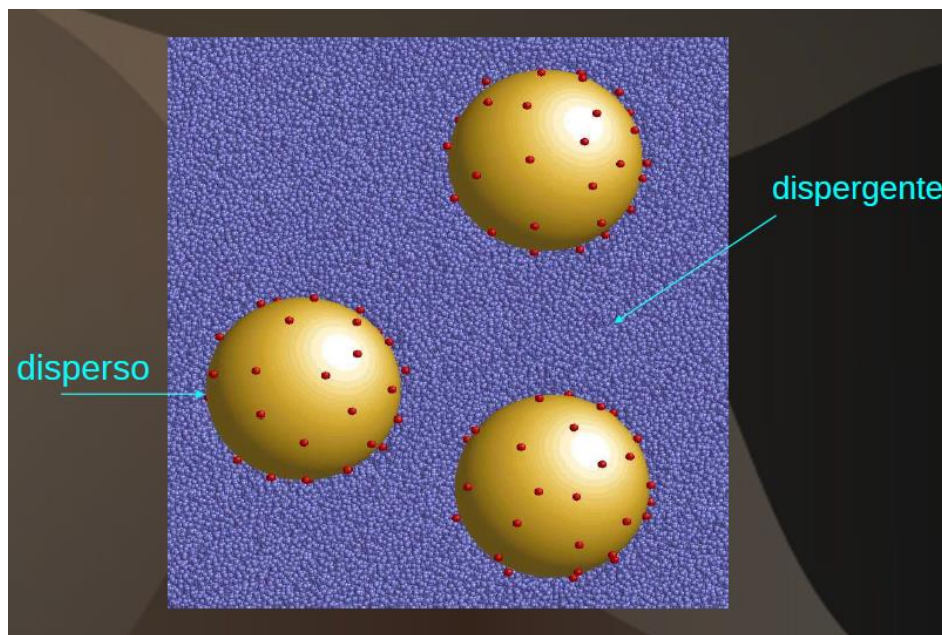


Figura 2.9 - Elementos característicos de uma dispersão química.  
Fonte: ALDA, 2014.

As suspensões se classificam em função de dimensões físicas e características físicas/químicas, que podem se dividir em 3 tipos:

- Solução verdadeira (solução), também chamada de mistura homogênea.
- Solução coloidal, também chamada de coloide.
- Suspensão.

Uma das características exclusivas da solução verdadeira é não se separar por filtragem, a coloidal é fazer o espalhamento da luz (efeito Tyndal) pelo disperso, e da suspensão é se sedimentar pela gravidade (ALDA, 2010; KOTZ et al., 2012).

O Quadro 2.1 relaciona as principais características das suspensões (ALDA, 2010; KOTZ et al., 2012; AMARAL, 2014)

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DE DISPERSÕES			
	SOLUÇÃO VERDADEIRA	SOLUÇÃO COLOIDAL	SUSPENSÃO
<b>Exemplo</b>	Água + açúcar	Leite + água	Terra + água
<b>Natureza das partículas dispersas</b>	Átomos, íons ou moléculas.	Aglomerados de átomos, íons ou moléculas ou íons e ou moléculas gigantes.	Grandes aglomerados de átomos, íons ou moléculas.
<b>Tamanho médio das partículas</b>	<b>De 0 a 1nm</b>	<b>De 1 a 1000nm</b>	<b>Acima de 1000nm</b>
<b>Visibilidade das partículas (homogeneidade de do sistema)</b>	As partículas não são visíveis com nenhum aparelho (sistema homogêneo)	As partículas são visíveis ao ultramicroscópio (sistema heterogêneo).	As partículas são visíveis ao microscópio comum (sistema heterogêneo)
<b>Sedimentação das partículas</b>	As partículas não se sedimentam de nenhum modo.	As partículas sedimentam-se por meio de ultracentrífugas.	Há sedimentação espontânea (por gravidade)
<b>Separação por filtração</b>	A separação não é possível por nenhum tipo de filtro	As partículas são separadas por meio de ultrafiltros	As partículas são separadas por filtros comuns (laboratório, c/papel de filtro)
<b>Comportamento no campo elétrico</b>	Quanto à solução é molecular, ela não permite a passagem da corrente elétrica. Quando a solução é iônica, os íons vão para os polos (+) e (-) (Eletrólise)	As partículas de um determinado colóide têm carga elétrica de mesmo sinal: por isso todas elas migram para o mesmo pólo elétrico.(Eletroforese)	As partículas não se movimentam pela ação do campo elétrico.

**QUADRO 2.1 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS DISPERSÕES.**

Fonte: adaptação de conceitos de (ALDA, 2010; KOTZ et al., 2012; AMARAL, 2014).

## 2.5 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.

A medição do tamanho de partículas pode ser executada por vários tipos diferentes de equipamentos e métodos (HOLLER et al., 2009). Neste trabalho foi empregada a técnica de difratometria Laser. A medição por Fotossedimentação será comentada devido ao fato de esclarecer detalhes de sedimentação de partículas em suspensão que são úteis para entender nossos resultados.

### 2.5.1 Medição por Difração a Laser.

A técnica laser, também chamado de espalhamento em baixo-ângulo de radiação laser (low-angle laser light scattering – LALLS) é um dos métodos mais comumente utilizados para a medição dos tamanhos de partícula e distribuições de tamanhos com variação de  $0,1\mu\text{m}$  à  $2000\mu\text{m}$ . Segundo Holler et al (2009) a popularidade desta técnica é devido à sua precisão, facilidade de uso e adaptabilidade para várias amostras.

O espalhamento elástico para as partículas maiores com diâmetro próximo e maiores que  $\lambda$ , pode ser chamado de Mie, Deby ou Fraunhofer. Estes tipos de espalhamento se diferenciam pelo tamanho de partícula que possuem a seguinte relação: Mie > Deby > Fraunhofer. Eles são usados para medição de tamanho de partícula (HOLLER et al., 2009). O modelo de Fraunhofer usa um padrão com anteparo distante da fonte, diferente do padrão de Fresnel que é próximo (TIPLER e MOSCA, 2009). O espalhamento Mie pode depender da direção (HOLLER et al., 2009).

A figura 2.10 mostra um aparelho típico. O feixe do laser após sofrer o espalhamento proporcional ao ângulo da partícula é focado em um arranjo de detectores onde o padrão de espalhamento é medido e depois analisado pelo modelo teórico para fornecer o tamanho de partícula (HOLLER et al., 2009).

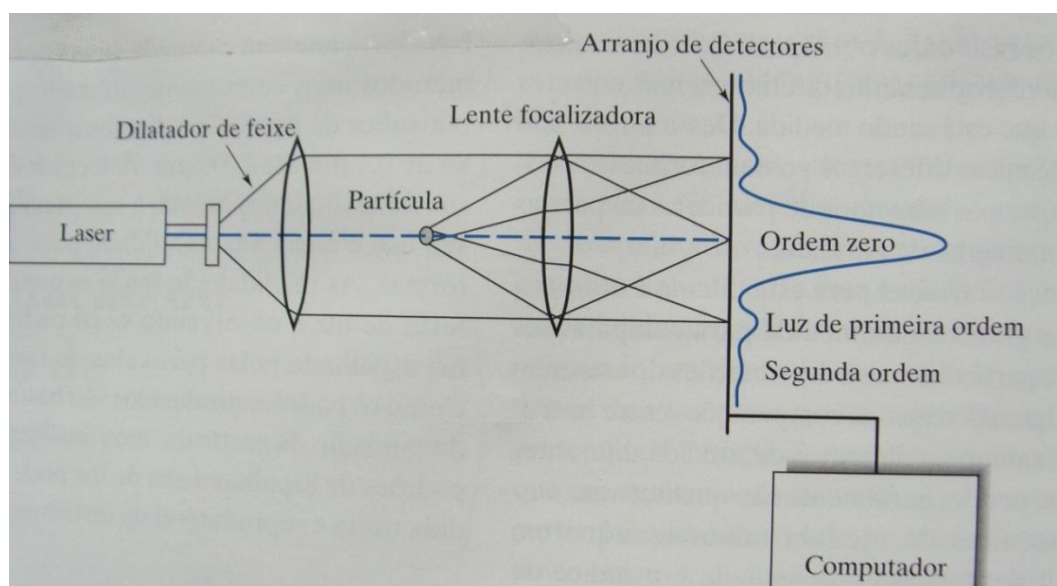


Figura 2.10 - Ilustração de um instrumento de difração a laser.  
Fonte : HOLLER et al, 2009

A maioria dos instrumentos comerciais usa modelos ópticos em seus softwares de análise que são baseados na teoria do espalhamento de Mie ou da difração de Fraunhofer.

A teoria de Mie fornece a solução para o espalhamento devido a esferas onde o centro do espalhamento é suficiente distante para que possa sofrer interferência (HOLLER et al., 2009).

A teoria de Fraunhofer é muito mais simples de utilizar. É uma simplificação que considera as partículas esféricas e muito maiores que o comprimento de onda da luz e não considera os efeitos de detalhes de interferências da teoria de Mie. O espalhamento resulta em um padrão conhecido como padrão de Airy que pode ser expresso como função do raio da partícula, variáveis e uma função esférica de primeira ordem de Bessel (HOLLER et al., 2009).

A figura 2.11 mostra o gráfico da função de Airy para 3 partículas de diâmetros diferentes onde  $I_0$  é a intensidade máxima central, a relação  $\frac{I}{I_0}$  pode ser resolvida por forma de matriz ou método iterativo de uma equação integral em função da função de Bessel, variável  $x$  (ângulo de difração, coletado pelos detectores), coeficiente de distribuição de tamanho e do raio da partícula (HOLLER et al., 2009).

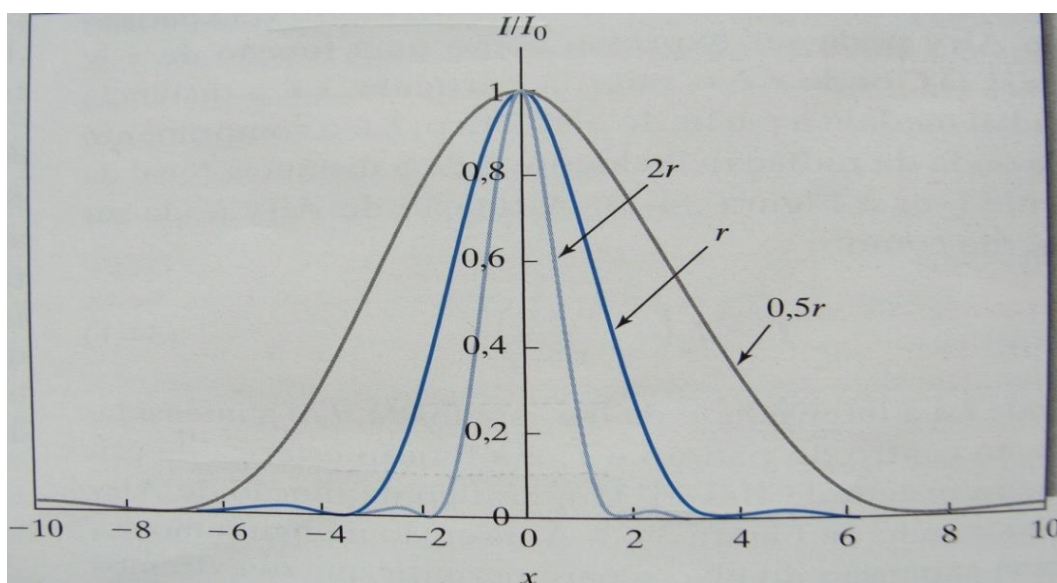


Figura 2.11 - Modelo do gráfico da função de Airy para medição de 3 tamanhos de partículas.  
Fonte : HOLLER et al, 2009

A distribuição do tamanho de partículas é calculada a partir da relação entre a resposta do detector e sua função de resposta, geralmente calculada com base no volume. A figura 2.12 mostra a apresentação em forma de distribuição cumulativa. É também comum a apresentação por frequência de distribuição (HOLLER et al., 2009), que é mostrado na figura 2.13.

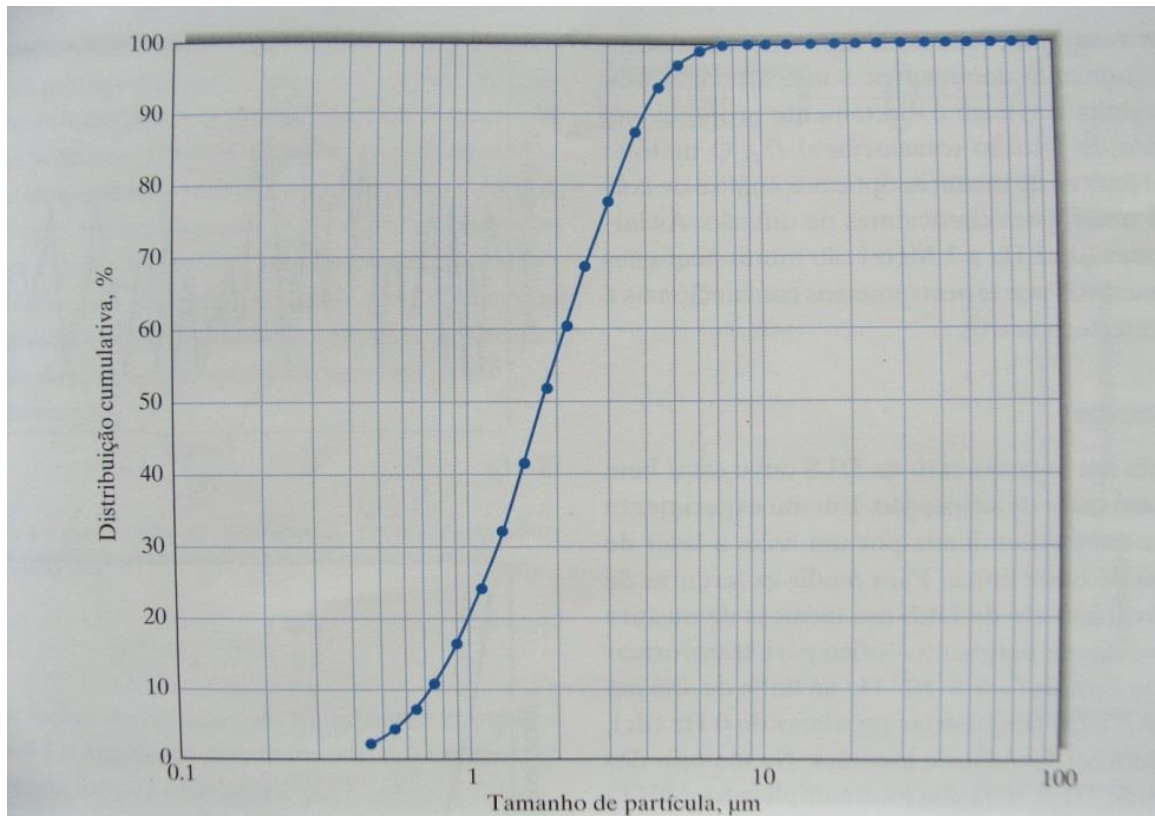


Figura 2.12 - Distribuição cumulativa e ascendente de tamanho de partícula.  
Fonte : HOLLER et al, 2009

A figura 2.13 mostra a distribuição de frequência de tamanho de partículas de uma amostra de pó de quartzo. A curva do gráfico é uma representação das frequências do histograma de 48 intervalos entre 0,3 a 220  $\mu\text{m}$ . O somatório das frequências (quantidade percentual de partículas com diâmetro do intervalo no volume total medido) para cada um dos 48 intervalos dá como resultado o valor de 100% (= volume total).



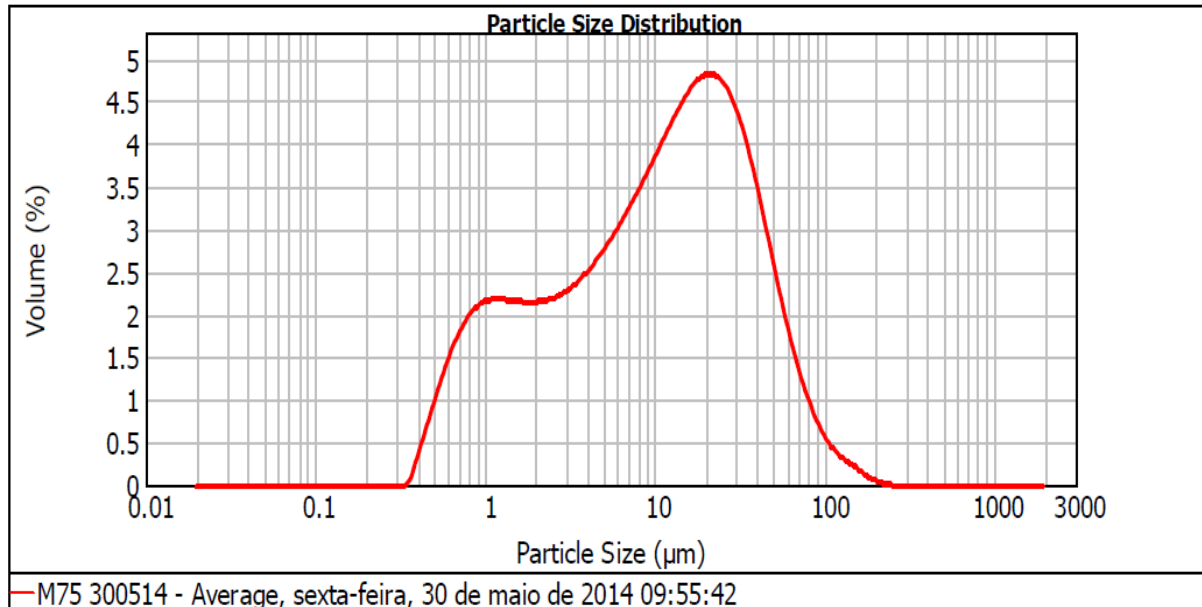


Figura 2.13 - Distribuição de frequência de tamanho de partículas (amostra de quartzo moído), realizado pelo equipamento do fabricante MALVERN.

### 2.5.2 Medição por Fotosedimentação.

Segundo Holler et al (2009) um dos tipos mais importantes de analisadores do tamanho de partículas é o baseado na fotossedimentação. Esse método determina a distribuição do tamanho de partícula medindo fotometricamente a taxa de sedimentação. As partículas maiores caem mais rapidamente.

No início a partícula é acelerada pela gravidade até que a velocidade de descida passa a ser constante quando a força de fricção (função da velocidade) mais a força de empuxo se igualam à força peso.

Para partícula esférica e movimento laminar o fator de fricção ( $f_c$ ) é dado pela lei de Stokes ( $f_c = 6\pi v_i r$ ) onde  $v_i$  é a viscosidade do líquido e  $r$  o raio da partícula. Aplicando a teoria de Mecânica dos Fluidos, o diâmetro de Stokes ( $d_{Stokes}$ ) da partícula é dado pela equação 2.29 (HOLLER et al., 2009).

$$d_{Stokes} = \sqrt{\left(\frac{18 v_i}{(\rho - \rho_F)g}\right) \left(\frac{h}{t}\right)} \quad (2.29)$$

Onde  $\left(\frac{h}{t}\right)$  é a velocidade da partícula medida por fotossedimentação conforme o esquema mostrado na figura 2.14,  $\rho$  e  $\rho_F$  são as densidades da partícula e do fluido e  $g$  é a aceleração da gravidade.

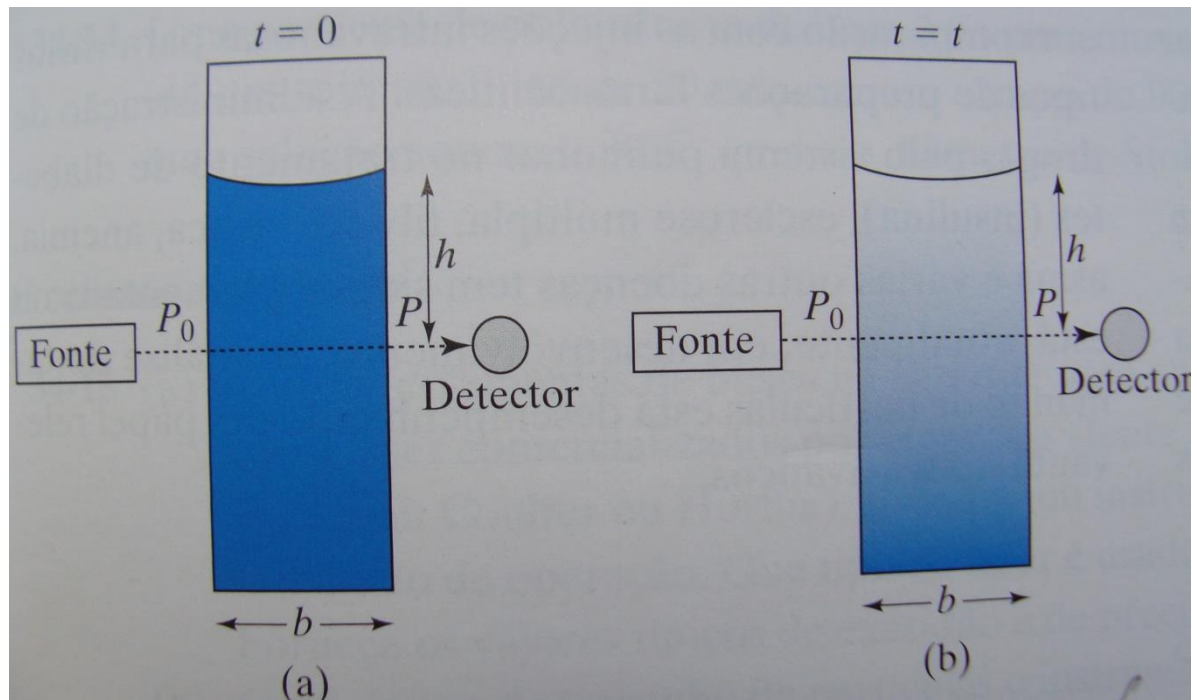


Figura 2.14 - Determinação fotométrica da distribuição do tamanho de partículas.  
Fonte HOLLER et al, 2009

Em resumo, este método informa importantes fatos a respeito de sedimentação de partículas em suspensão descritos a seguir:

- A sedimentação gravitacional não é possível para partículas com diâmetro menor que  $5 \mu\text{m}$ . Para medição de partículas menores é empregado a sedimentação centrífuga (HOLLER et al., 2009).
- As maiores partículas se sedimentam primeiro. A velocidade de sedimentação das partículas pode ser considerada como constante (HOLLER et al., 2009).
- Baseado nestas informações conclui-se que a concentração do caminho óptico irá decrescer com o tempo até permanecer constante quando as partículas atingirem o diâmetro de  $5 \mu\text{m}$ . Então durante a sedimentação para intervalos de tempo  $(\Delta t)$  haverá variações de concentração  $(\Delta c)$  no caminho óptico que corresponderá a variações exponenciais da transmitância  $(\Delta T)$  até uma estabilização  $(\Delta c=0)$ .

## 2.6 FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS TRANSPARENTES.

Como o objetivo desta pesquisa é produzir/estudar partículas de quartzo para uso FV contra a fotodegradação serão feitos comentários sobre a fotodegradação nos módulos FV.

Os módulos FV, também chamados de painéis FV, são na realidade um conjunto de células FV montadas numa estrutura rígida e conectados eletricamente. Há no mercado diversos tipos de células e módulos FV, mas a que mais se usa é o fabricado a partir do silício cristalino, com modelo típico apresentado nas figuras: 2.15 (a) e (b).

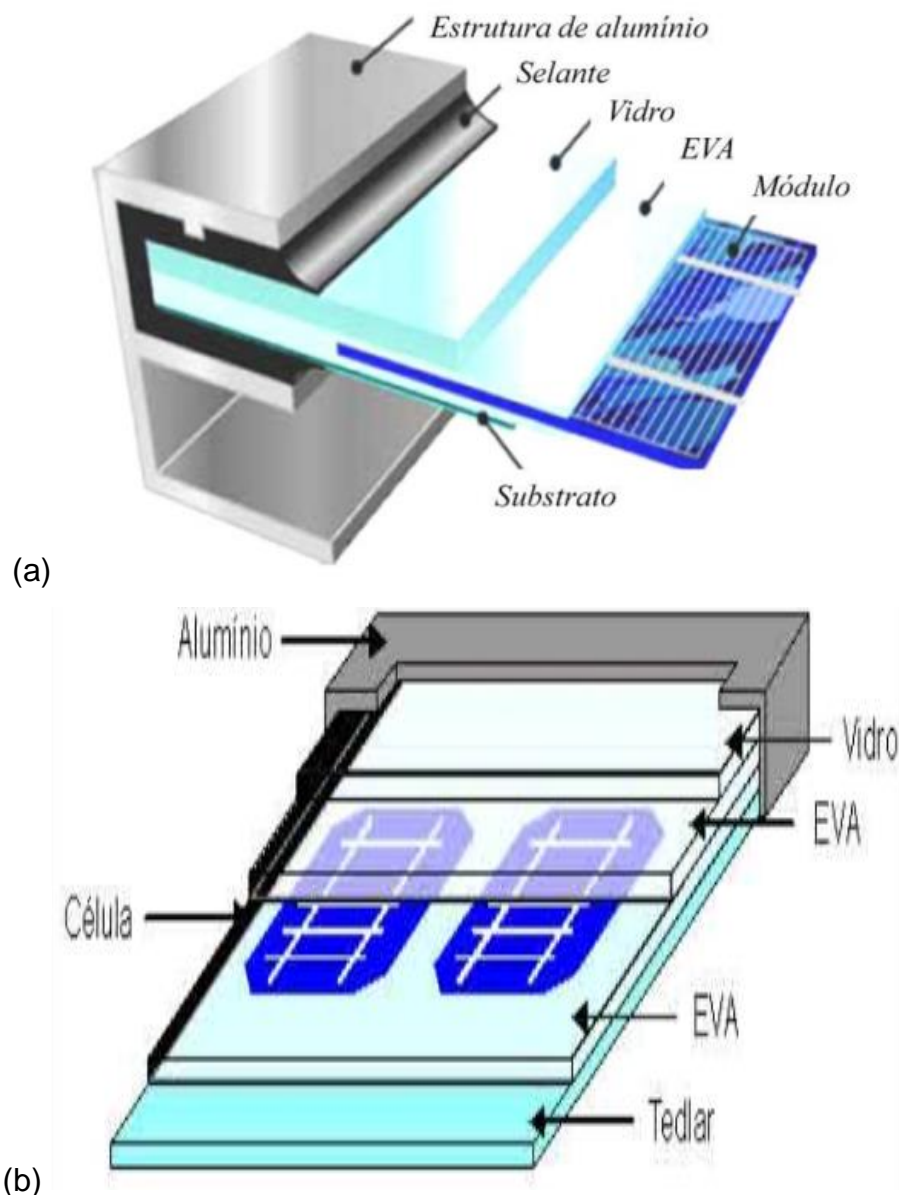


Figura 2.15 (a) (b) - Constituição de módulos FV standard.  
Fonte: Energia FV, 2014

O copolímero EVA, conforme mostrado nas figuras: 2.15 (a) e (b) exerce a função de impermeabilização e isolamento elétrico do painel FV mas, devido à fotodegradação, leva o módulo à perda de rendimento. Apesar do painel também ficar exposto a gases atmosféricos e poluentes, a fotodegradação causada pela radiação UV é o principal responsável pela degradação do EVA (ORESKI e WALLNER, 2005).

Módulos FV se degradam ao longo do tempo com perda de aproximadamente 0,5 a 1,0% ao ano. A maioria dos fabricantes garante 90% da potência nominal (pico) em 10 anos de uso e 80% de 20 a 25 anos (LOPEZ, 2012).

Nas diversas condições que um módulo FV possa falhar, o **amarelecimento** do material encapsulante, polímero, das células FV, é o principal fator destas falhas (CZANDERNA e PERN, 1996).

Segundo Callister (2008) os aditivos que atuam contra o processo de deterioração de polímeros são chamados de **estabilizantes**. Diz ainda que uma forma comum de deterioração resulta na exposição à luz, em particular a radiação UV, que interage com ligações covalentes da cadeia molecular causando o seu rompimento.

Segundo Fechine et al (2004) a energia presente na radiação UV promove a quebra da cadeia polimérica do material encapsulante (FECHINE et al., 2004).

A energia total de uma molécula é a soma das energias: eletrônica, vibracional e rotacional. A absorção de energia da região UV modifica a energia eletrônica através das transições dos elétrons de valência. As transições correspondem a excitação de orbital molecular totalmente ocupado, geralmente um orbital  $\pi$  ligante ou  $\pi$  não ligante, para um orbital superior antiligante  $\pi^*$  ou  $\sigma^*$ ; o orbital antiligante é designado pelo asterisco (\*) e o elétron não ligante por (*n*) (CIENFUEGOS, 2000; HOLLER et al., 2009).

Para compreensão de orbital antiligante, Cienfuegos e Vaitsman (2000) citam como exemplo o etileno quando absorve energia próximo a 165 nm. No estado fundamental a dupla ligação do grupamento etileno é um par de elétrons ligante  $\sigma$  e um par de elétrons ligante  $\pi$ . Depois da absorção da radiação UV (165 nm) um dos elétrons ligantes  $\pi$  passa para o orbital de energia maior, mais próximo, orbital  $\pi^*$ .

A espectroscopia para compostos orgânicos na sua maioria baseia-se nas transições de elétrons  $n$  ou  $\pi$  para o estado excitado  $\pi^*$ , nas bandas de absorção de 200 a 700 nm. As transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  exigem a presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais  $\pi$ , essas moléculas com seus grupos funcionais capazes de absorverem UV-vis são chamadas cromóforas (HOLLER et al., 2009). Elas possuem picos de absorção para determinadas frequências características.

A figura 2.16 mostra a formação de novas espécies na fotodegradação do EVA pelas reações fotoquímicas chamadas de Norrish I, II, III.

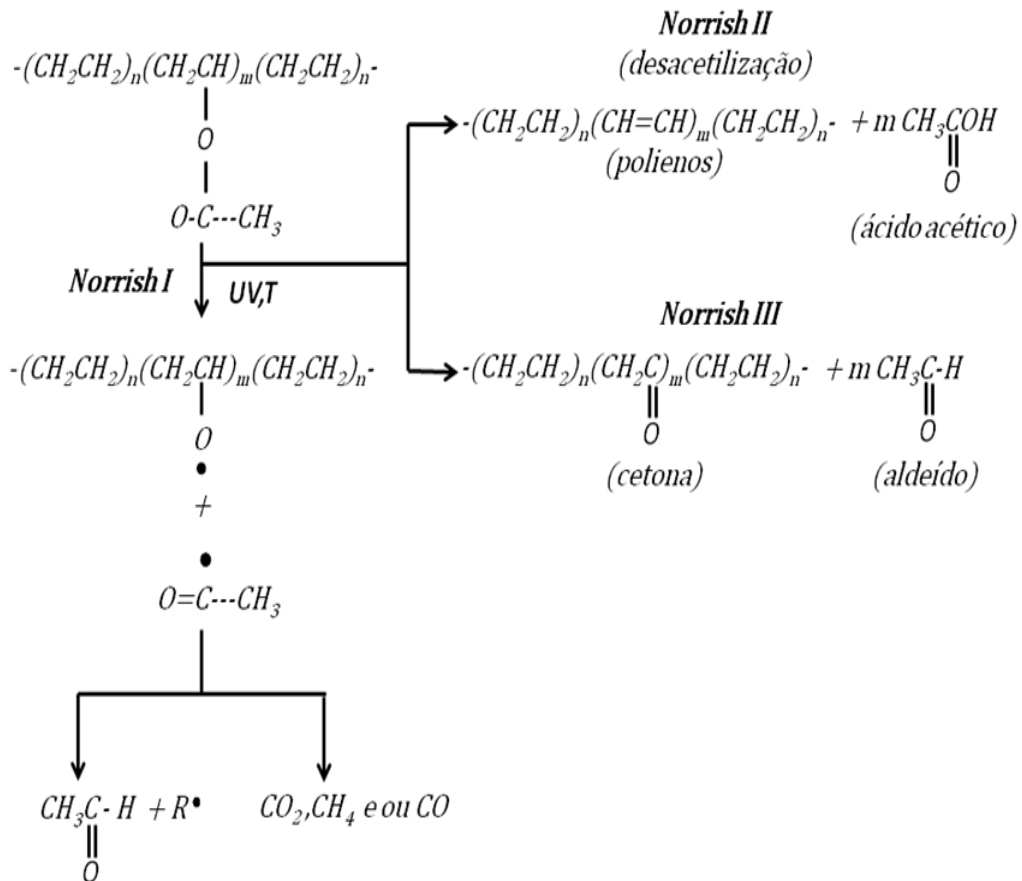


Figura 2.16 - Principais reações de degradação fototérmica do EVA.  
Fonte: CZANDERNA; PERIN, 1996.

Na fotodegradação de polímeros as reações principais são do tipo Norrish II para produção do ácido acético e polienos ou do tipo Norrish I para produzir o acetaldeído e outros gases como, por exemplo, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Na fotodegradação do EVA não estabilizado, o co-polímero produz o ácido acético e aldeído, que são os dois produtos principais, resultando num amarelecimento do encapsulante, tendendo a tons amarelo-escuro e amarronzados. ácido acético pode conduzir à corrosão das partes do metal em um módulo fotovoltaico (CZANDERNA e PERN, 1996; CARVALHO, 2011).

Liu et al (LIU et al.) verificaram que o curso da fotodegradação de amostras de EVA pode ser observado através da razão entre as áreas de certas bandas no espectro de absorção no infravermelho.

Mais especificamente, o ombro de absorção em 1715 cm<sup>-1</sup> e a banda larga em 1175 cm<sup>-1</sup>, devidos ao modo vibracional de estiramento do grupo C=O, indicam a rápida formação de estruturas cetônicas enquanto que a formação de lactonas está associada à banda em 1780 cm<sup>-1</sup>. Utilizando a razão entre as áreas destas bandas de absorção e a área da banda em 2850 cm<sup>-1</sup> é possível obter quantitativamente uma medida da degradação do polímero (LIU et al; CARVALHO, 2011).

## 2.7 QUARTZO.

### 2.7.1 Características do Quartzo

Depois do feldspato, o quartzo é o segundo mineral mais encontrado na crosta continental terrestre. Aproximadamente 12% do volume da crosta terrestre é formada de quartzo. É um mineral comum em muitas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares; e sua maior fase em veias de origem é: hidrotermal, metamórfica e ígnea (PREUSSER et al., 2009).

Segundo Callister (2002) o quartzo é um mineral pertencente à classe dos silicatos. Os silicatos são materiais que possuem na sua composição a predominância de Silício(Si), oxigênio(O) e alumínio(Al) e que estão presentes em: rochas, argilas, areias e outros tipos de solos.

A figura 2.17 mostra as condições de temperatura e pressão em que os polimorfos do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) são estáveis no chamado diagrama de fases do  $\text{SiO}_2$ .

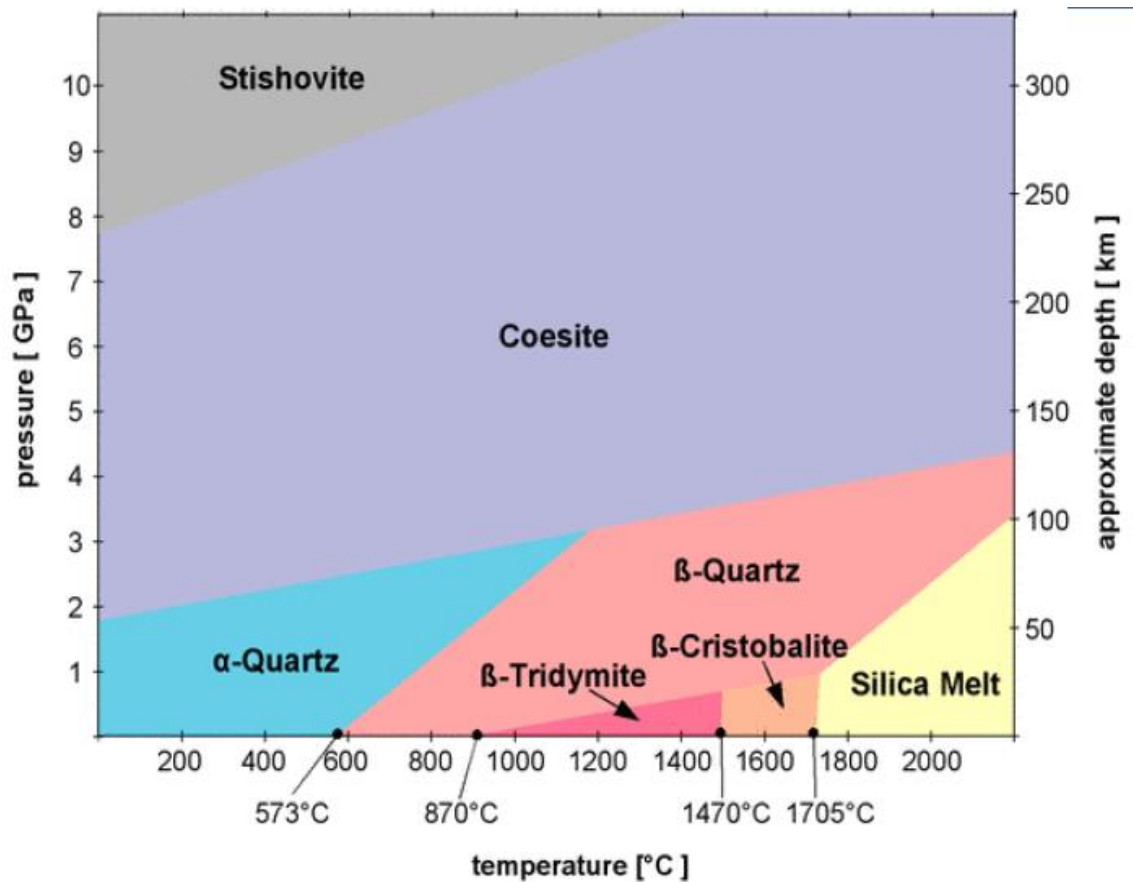


Figura 2.17 - Diagrama de fases da Sílica( $\text{SiO}_2$ ).  
Fonte: The Quartz page, (2014)

A estrutura cristalina do quartzo é trigonal, formada por tetraedros  $\text{SiO}_4$ , com o Si no centro e o O nos vértices. Segundo Presseur et al (2009) (PREUSSER et al., 2009) a morfologia cristalina pode apresentar complexidade mais a forma mais comum é um prisma hexagonal com formas romboédricas inclinadas em relação ao eixo c.

Ao se fazer a projeção no plano perpendicular ao eixo c (eixo c = eixo z das coordenadas cartesianas, e o plano xy é representado pelos vetores:  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ ), o quartzo mostra canais de simetria tríade delimitados por 6 hélices trigonais do tetraedro, onde estas espirais trigonais são compostas por duas formas enantiomórficas (PREUSSER et al., 2009), semelhantes a imagem num espelho plano, conforme pode ser visto nas figura 2.18

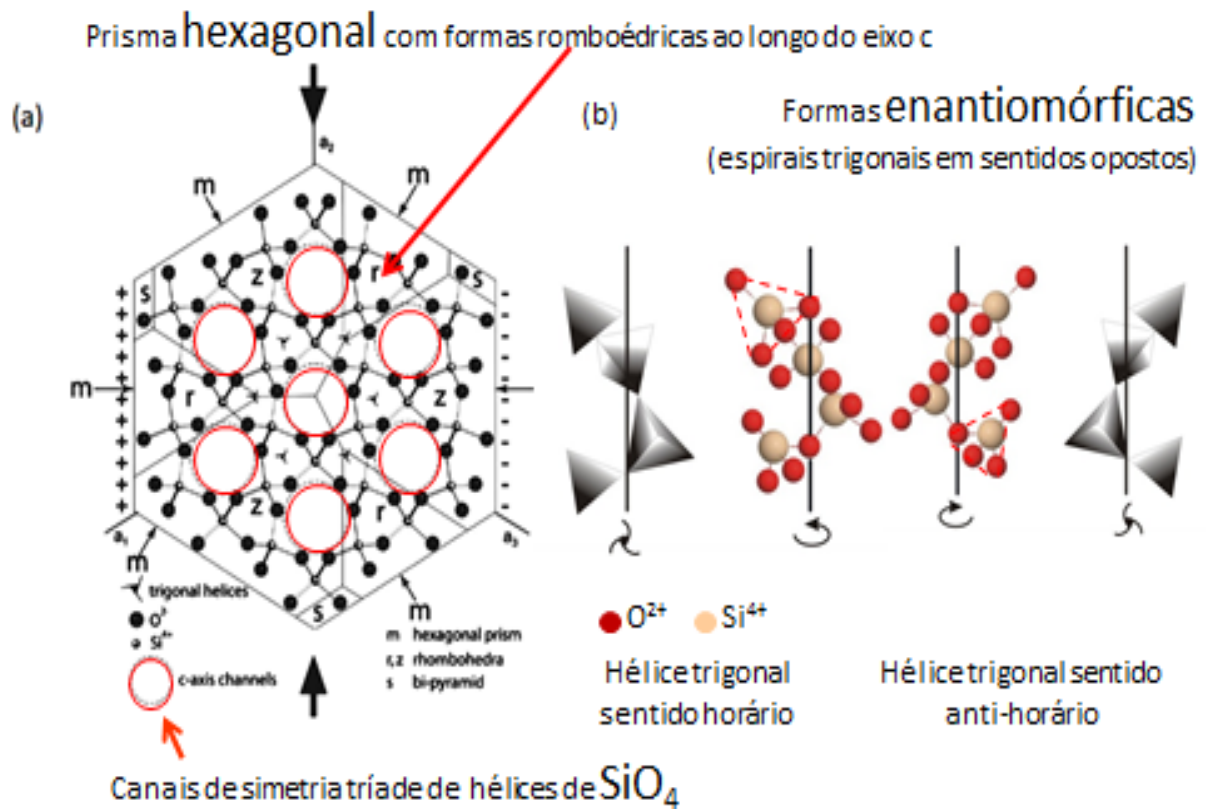


Figura 2.18 - Projeção da rede do quartzo no plano perpendicular ao eixo e hélices trigonais  
Fonte; PRESSEUR et al, (2009); adaptado por CARVALHO, (2011).

O quartzo apresenta uma variedade de estruturas cristalinas (PREUSSER et al., 2009). Esta variedade de estruturas recebe o nome de polimorfos do quartzo. Onde se destacam:  $\alpha$ -quartzo que sofre alteração reversível para  $\beta$ -quartzo a temperatura de 573°C; o  $\beta$ -quartzo entre 573 e 870°C, a tridimita entre 870°C e 1470°C e cristobalita entre 1470°C e 1705°C.

A figura 2.19 mostra os polimorfos do quartzo com o nome das estruturas cristalinas típicas e suas densidades.

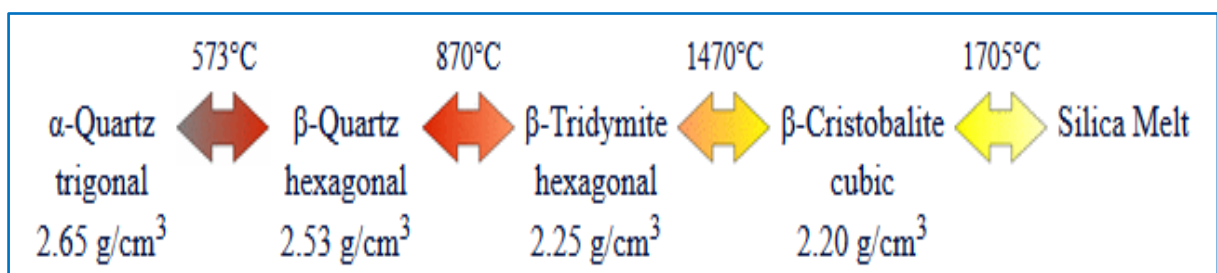


Figura 2.19 – Polimorfos do Quartzo  
Fonte : The Quartz page, (2014).



## 2.8 Quartzo como um estabilizante contra fotodegradação.

Pern (1996) afirma que a síntese de compósitos nanoestruturados tem muito a contribuir para o desenvolvimento de filmes poliméricos resistentes à fotodegradação.

Na pesquisa de doutorado de Carvalho (2011) foram obtidos resultados que comprovaram que o quartzo pode ser de grande utilidade como estabilizante no combate à fotodegradação. O quartzo recebeu tratamentos de raios gama, temperatura e transformação para nanopartículas por moagem; depois desta etapa realizou-se a formação de um compósito, Quartzo + EVA, que foi submetido a testes com simulador solar. Os resultados foram satisfatórios onde comprovou-se que a amostra do compósito (EVA + quartzo) sofreu muito pouca degradação em comparação com a amostra original.

Um resultado interessante do trabalho de Carvalho (2011) (CARVALHO, 2011; CARVALHO et al., 2012) foi a descoberta de que amostras moídas mas não irradiadas também possuíam resultados razoáveis na proteção à fotodegradação. No presente trabalho continuamos este estudo, verificando até que ponto o processo de tratamento térmico seguido de moagem pode levar a um material capaz de absorver luz no ultravioleta, protegendo o polímero da fotodegradação mas deixar passar luz no visível para a célula fotovoltaica.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATÉRIA PRIMA.

A matéria prima empregada neste trabalho foram cristais de quartzo coletados na região entre São Mateus-ES e Nova Venécia-ES, às margens do Rio Cricaré num trecho denominado Cachoeira do Inferno. Foram coletados aproximadamente 2kg, conforme pode ser visto na figura 3.1 (a). Utilizou-se também quartzo adquirido no comércio de Guriri (São Mateus-ES), procedentes da mesma região (Cachoeira do Inferno).



Figura 3.1 - Fotos da Cachoeira do Inferno (entre São Mateus-ES e Nova Venécia-ES) com detalhes de rocha de quartzo (leitoso) na margem.

A rocha bruta do cristal de quartzo era quebrada em pequenos pedaços (lascas de aproximadamente 5 cm), e assim dava origem as amostras que recebiam os tratamentos descritos na seção 3.2.

### 3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

A figura 3.2 mostra o fluxograma experimental do processo de obtenção e preparo das amostras, seguidas por caracterização e desempenho. A maioria das amostras passou por tratamento térmico e/ou moagem e depois foi encaminhada para medição UV-Vis.

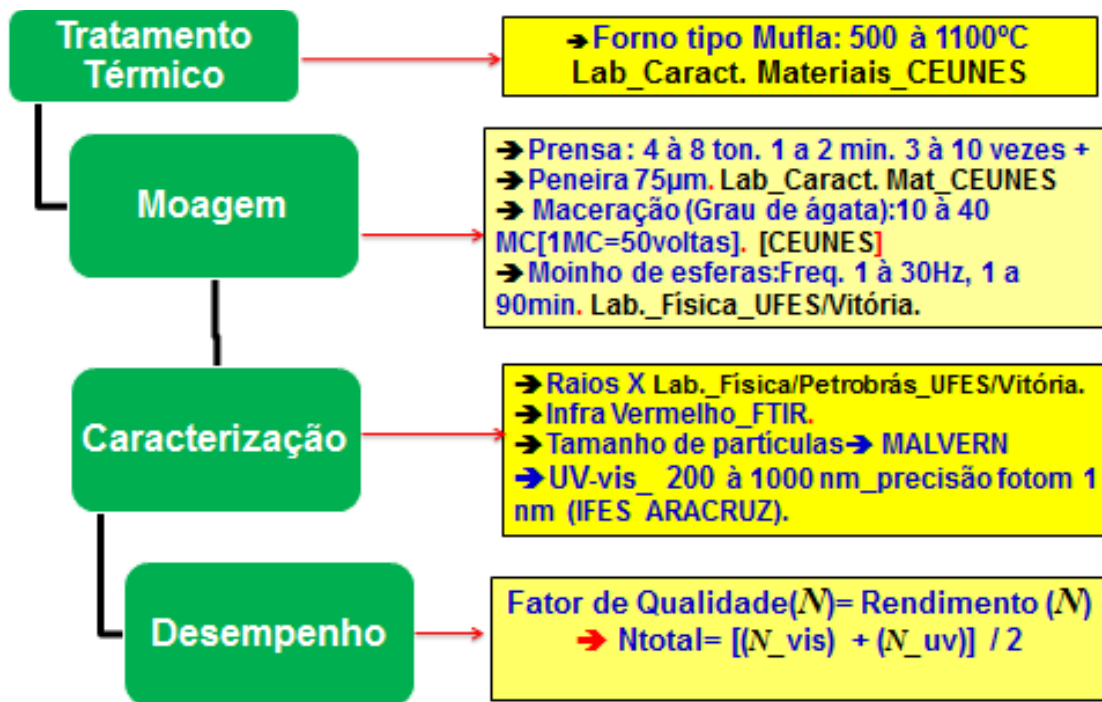


Figura 3.2 - Fluxograma da metodologia

O índice de desempenho da amostra quando chega no final é verificado através do Fator de Qualidade (N) que corresponde ao rendimento de transparência e anti-UV da amostra conforme discutido na seção 3.3.

As etapas mostradas no fluxograma acima serão descritas a seguir.

#### 3.2.1 Tratamento Térmico

Inicialmente cada amostra foi submetida ao tratamento térmico caracterizado por temperatura e tempos de tratamento definidos. Nesta etapa utilizou-se um forno tipo mufla, do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEUNES, que permite aquecer até uma temperatura de 1100 °C (figura 3.3).



Figura 3.3 - Forno tipo Mufla, Marca Quimis, com valor máximo de temperatura de 1100°C.

Na primeira etapa, foram realizados tratamentos térmicos a 800, 900 e 1000 °C por 1 e 3 h.

Na segunda etapa, as amostras foram tratadas a 500, 800, 900, 1000 e 1100 °C por 6 h.

### 3.2.2 Moagem.

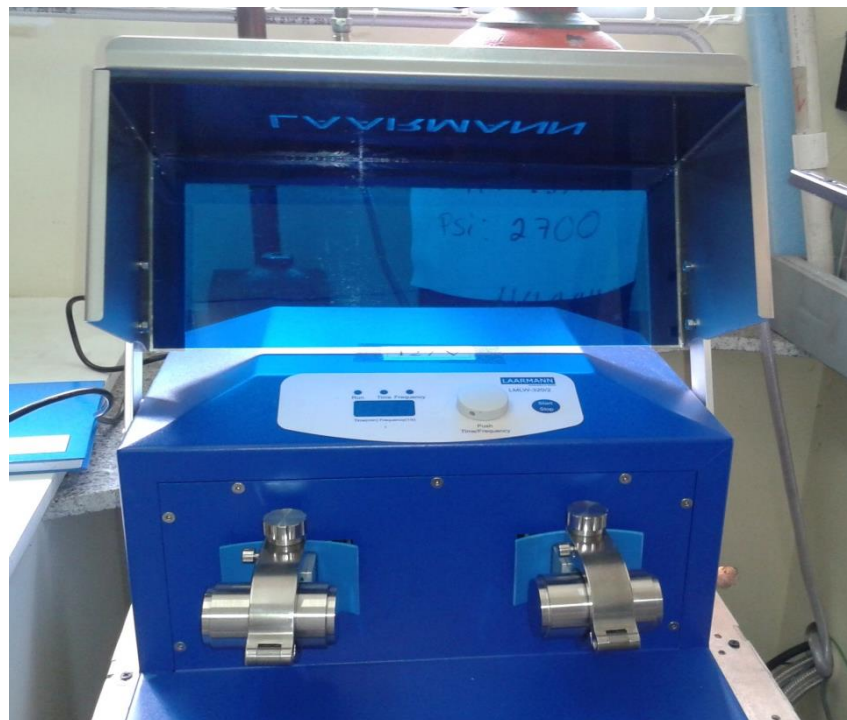
Após o tratamento térmico, as amostras foram moídas em moinho de bolas, ou comprimidas em prensa. Algumas foram depois maceradas.

#### 3.2.2.1 Moinho de Bolas

A moagem foi realizada em moinho de bolas, marca Laarmann, modelo LMLW-302/2 (figura 3.4), no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) do Dep. de Física da UFES/Vitória. As amostras foram submetidas a vários tempos de moagem com variação de 1 à 90 minutos; e frequência do moinho que variava de 3 a 30 Hz, com passo de 0,1 Hz. Utilizou-se esferas de aço com diâmetro de 1 cm. Para cada moagem foi utilizado 4 esferas de aço no copo de moagem com massa de  $9,0 \pm 0,5$  g de Quartzo.



(a)



(b)

Figura 3.4 - Moinho de bolas, (a) vista frontal, (b) Sem a tampa frontal mostrando detalhe na parte inferior de 2 copos cilíndricos em que é feito a moagem.

### 3.2.3 Prensagem e Maceração Cisalhante

O pó de quartzo primário foi obtido a partir da compressão da rocha em um molde de aço. Para isto utilizou-se uma prensa hidráulica de até 10 ton, onde a rocha foi submetida a compressão de 6,5 – 7,0 ton num tempo entre 1 e 2 min, por 10 vezes

(figura 3.5). Cada vez que a compressão era realizada retirava-se a amostra do molde e a colocava novamente para a próxima compressão até a 10ª vez.



Figura 3.5 - Prensa hidráulica (10 ton) e molde (pastilhador) cilíndrico de aço na base inferior

Terminada a moagem por compressão foi realizada a separação das partículas maiores do pó primário propriamente dito. Para isto foi utilizado uma peneira para análise granulométrica (figura 3.6) para selecionar grãos menores que 75  $\mu\text{m}$ . O objetivo desta etapa é proporcionar uniformidade entre as amostras.



Figura 3.6 - Peneira granulométrica com abertura de 75  $\mu\text{m}$ .

A moagem por cisalhamento foi feita utilizando um almofariz (figura 3.7). O cisalhamento foi realizado através do movimento circular manual.

Utilizou-se o seguinte critério de medida: 1 maceração com cisalhamento=1 Mc=50 voltas do pistilo. Os valores experimentais escolhidos para a matriz foram: 20 Mc e 40Mc. O valor de 0 Mc refere-se ao quartzo que não foi macerado e sim recebeu a compressão descrita na seção 3.2.3.



Figura 3.7 - Almofariz de ágata, rochas de quartzo (leitoso) e molde cilíndrico (pastilhador) para compressão.

### 3.2.4 Espectroscopia UV-Vis

As medições por Espectroscopia UV-Vis foram realizadas dos seguintes laboratórios: Laboratório de Caracterização de Materiais do Pós-Graduação em Energia do CEUNES/UFES (figura 3.8).



Figura 3.8 - Espectrofotômetros UV-Vis, Marca Quimis, duplo feixe, CEUNES/UFES.

A medição de espectroscopia UV-vis foi realizada também no Laboratório de Química do Ifes/Aracruz-ES no espectrofotômetro de feixe único, marca-modelo: Cary-60 ( figura 3.9).

Observar na parte inferior desta figura (3.9) que as cubetas, que contem a solução das amostras, estão aguardando o tempo de repouso para as medições de espectroscopia UV-Vis.

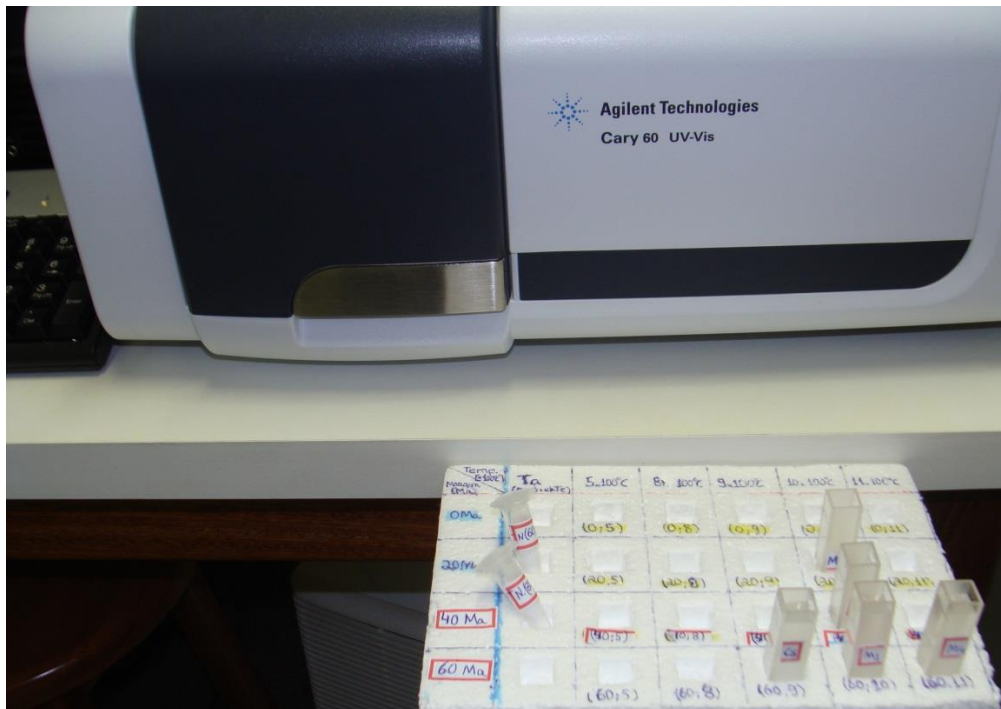


Figura 3.9 - Espectrofotômetros UV-Vis, Modelo Cary-60, Ifes/Aracruz-ES, detalhe na parte inferior com as amostras aguardando tempo de repouso.

Será descrito a seguir a sequência de etapas utilizadas para as medições UV-Vis:

1. Primeiramente foi obtida a linha de base para as cubetas, também chamada de branco. Assim, realizou-se a medição UV-Vis do solvente sem o analito. Esta análise tem como função subtrair da absorbância total da medição o valor correspondente às absorções da cubeta e do solvente. O solvente utilizado foi água destilada. Foi observado que quase todas as cubetas apresentaram valores diferentes para a linha de base. Devido a isto, adotou-se como padrão não aproveitar o branco de outra cubeta e realizar sempre nova linha de base.



2. Depois da linha de base foi realizado o preparo da concentração da amostra. Em um béquer foi colocado 15 mg de pó de quartzo e adicionou-se 10 ml de água destilada.
3. Em seguida a solução foi centrifugada manualmente num tempo de 30 s. Após centrifugação a solução ficou em repouso por um tempo aproximado de 15 s.
4. Em seguida a solução foi transferida para a cubeta deixando em repouso por 5 h.
5. Finalizado o tempo de repouso, realizou-se a medição UV-Vis da amostra.

### 3.2.5 Difração de Raios-X

A caracterização das amostras por raios-X foram realizadas nos difratômetros dos seguintes laboratórios: Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) do Dep. de Física/UFES-Vitória/ES, em um aparelho marca Rigaku, modelo Ultima IV; e no Laboratório de Petróleo/UFES-Vitória/ES, em um aparelho marca Bruker, modelo D8 Discover, mostrados nas figuras 3.10.

A varredura do ângulo  $2\theta$  foi de 15 a  $100^\circ$  com passos de  $0,01^\circ$  no Lab\_Petróleo e de  $0,02^\circ$  no Lab\_LEMAG. A radiação dos equipamentos é cobre K-alfa ( $\text{Cu- K}\alpha$ ).



(a)



(b)

Figura 3.10 - Difratômetros de Raios-X. (a) Lab LEMAG do Dep. de Física/UFES, (b) Lab. de Petróleo/UFES.

### 3.2.6 Medidas de Tamanho de Partícula por Difractometria Laser.

A determinação da distribuição de tamanho de gota (DTG) das partículas foi feita empregando-se o analisador de partícula (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Reino Unido), figura 3.11.



Figura 3.11 - Medidor de tamanho de partículas (Mastersizer 2000, Malvern Instruments).

O tamanho das partículas foi determinado pela incidência da radiação laser em uma célula contendo a amostra dispersa em água.

A radiação foi difratada na superfície da partícula e pelo ângulo de difração. Foi gerado um gráfico gaussiano que mostrou a distribuição dos tamanhos.

A introdução das amostras foi realizada com o acessório Hydro 2000S, Malvern Instruments, o qual possuía um sistema de agitação associada a um pequeno sistema de ultrassom, que viabilizou a inserção da amostra e a limpeza do equipamento.

### 3.3 FATOR DE QUALIDADE PARA TRANSPARÊNCIA E FOTODEGRADAÇÃO.

A fotodegradação do material encapsulante aparece visualmente como amarelecimento (CZANDERNA e PERN, 1996).

Os índices de qualidade encontrados na normalização de materiais transparentes como vidros (EN 410; NBR 15220), especificamente, não atendem os objetivos deste trabalho. Os que se aproximam referem-se a índices que levam em consideração faixas espectrais diferentes do objetivo ou transmissão de calor no caso do Fator Solar.

Não foi encontrada uma normalização que permitisse avaliar um material quanto à sua utilização como proteção contra fotodegradação em plásticos transparentes assim, tal metodologia foi desenvolvida neste trabalho.

Adotamos um índice que funciona como fator de qualidade para o material/dispositivo quantificando a transparência para a luz visível e parte do infravermelho, e a absorção de luz no UV.

Este índice é de extrema importância na tomada de decisão para escolha de um material/dispositivo para atender esta qualidade desejada.

Nesta pesquisa foram coletados vários espectros que precisaram ser comparado. Para tanto, foi utilizado um indicador denominado de fator de qualidade. A tarefa posterior é investigar e escolher os elementos da matriz que tenham os melhores fatores de qualidade.

Será descrito a seguir a metodologia para definição e cálculo deste fator de qualidade (N).

O índice tem como significado o rendimento médio (N) do dispositivo em estudo para atender aos objetivos citados nesta sessão.

Os valores a serem processados são relativos à espectroscopia UV-vis da amostra a ser analisada onde se obtém como resposta um gráfico que relaciona a Transmitância (T) ou absorbância (A) em função da frequência (f) (espectros: ultravioleta, visível e infravermelho).

O conceito de Transmitância (T) é a relação entre a intensidade média (potência) do espectro eletromagnético que sai e o que entra referente a amostra em análise, isto é, a relação entre:  $\frac{\langle P_{sai} \rangle}{\langle P_{entra} \rangle}$ , onde dá como resultado um número entre 0 e 1.

Também é muito utilizado a sua forma percentual com valores entre 0 e 100%.

Para a obtenção do fator de qualidade (N) será utilizada a relação entre as áreas do gráfico da espectroscopia (área sob a curva) que exprime T em função do comprimento de onda.

Aplicando os conceitos de cálculo integral, o resultado da área sob a curva dividida pelo intervalo de variação dá como resultado o valor médio da função. Portanto, o resultado irá exprimir o valor médio de T referente ao intervalo de comprimentos de onda  $\Delta\lambda$ .

A área total máxima do intervalo ( $A_m$ ), isto é, a área que corresponde ao caso em que a intensidade que entra ( $P(entra)$ ) é mesma que sai ( $P(sai)$ ), é a área do retângulo ( $100\% \times \Delta\lambda$ )  $A_m = 100 \cdot \Delta\lambda$ .

Como  $T = \frac{P(sai)}{P(entra)}$ , quando dividimos a área sob a curva ( $A_s$ ) pela área total máxima ( $A_m$ ) do intervalo  $\Delta\lambda$ , iremos ter para N a equação (3.1). É esclarecedor lembrar que a área sob a curva, além do cálculo integral, pode ser calculada pelo valor médio multiplicado pelo intervalo:

$$N = \frac{A_s}{A_m} = \frac{\frac{P(sai)_{medio} \cdot \Delta\lambda}{P(entra)}}{\frac{P(entra) \cdot \Delta\lambda}{P(entra)}} = \left\langle \frac{P(sai)}{P(entra)} \right\rangle \quad (3.1)$$

Portanto, N irá indicar o rendimento médio do material em estudo. O termo rendimento refere-se ao mesmo conceito de rendimento aplicado na Engenharia para equipamentos e sistemas; isto é, relação entre energia (W) ou potência (P) útil

pela energia ou potência fornecida ( $N = P(\text{útil})/P(\text{fornecida})$ ). Ou seja, exprime o quanto da potência ou energia desejável está sendo utilizada.

O valor de  $N$  será um número entre 0 e 1, que pode ser também utilizado na forma percentual:  $N(\%) = N \cdot 100\%$ .

Como nosso objetivo é tentar bloquear ao máximo a radiação UV e deixar passar ao máximo a radiação visível,  $N$  será calculado em duas partes:  $N_{uv}$  e  $N_{vis-if}$  que serão calculados da seguinte maneira:

O fator de qualidade do espectro visível e parte do infravermelho será dado pela relação entre a área sob a curva e a área máxima deste intervalo (figura 3.12):

$$N_{vis-if} = \frac{As_{vis-if}}{Am_{vis-if}} \quad (3.2)$$

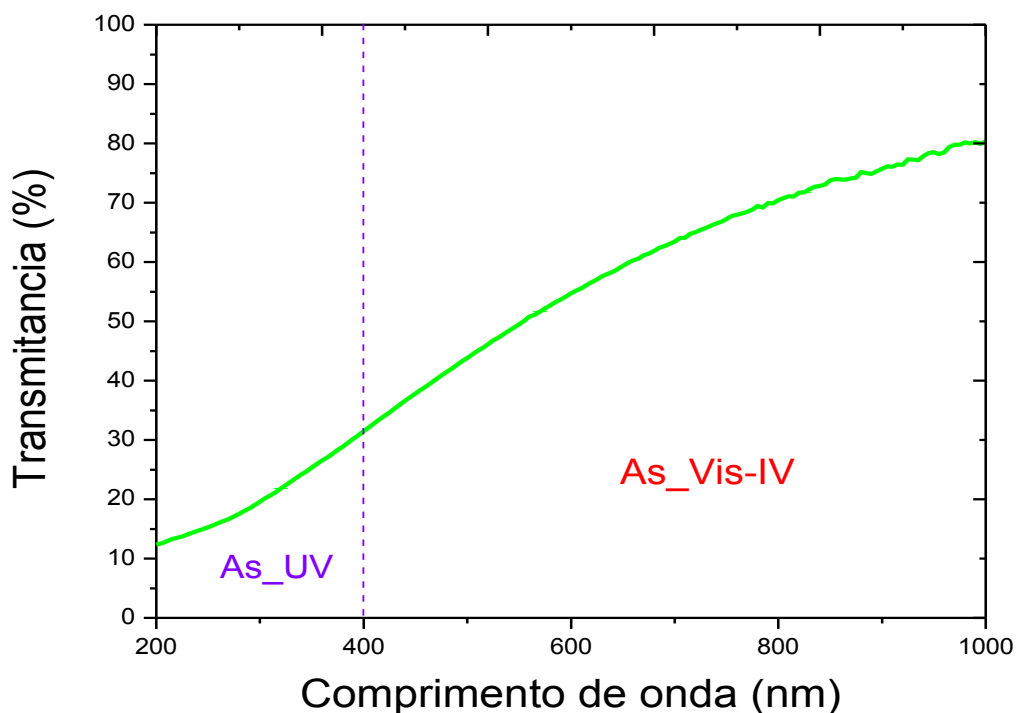


Figura 3.12 - Espectroscopia UV-vis de uma amostra de quartzo destacando as áreas sob a curva do gráfico nos espectros UV ( $As_{UV}$ ) e nos espectros visível-IV ( $As_{Vis-IV}$ ).

Onde:  $A_{s\_vis-if}$  = área sob a curva para  $\Delta\lambda = 400-1000$  nm.  $A_{m\_vis-if}$  = área máxima no intervalo (retângulo): para  $\Delta\lambda = 400-1000$  nm, Ver figura 3.12

Para o espectro do UV o fator de qualidade será dado pela relação entre a área acima da curva e a área máxima deste intervalo

$$N_{uv} = \frac{(A_{m\_UV} - A_{s\_UV})}{A_{m\_UV}} = 1 - \frac{A_{s\_UV}}{A_{m\_UV}} \quad (3.3)$$

Onde:  $[(A_{m\_uv} - A_{s\_UV})]$  = área sobre a curva para o intervalo:  $\Delta\lambda = 200-400$  nm.  $A_{s\_Uv}$  = área sob a curva (figura 3.12) para  $\Delta\lambda = 200-400$  nm.  $A_{m\_UV}$  = área máxima no intervalo (retângulo): para  $\Delta\lambda = 200-400$  nm.

A condição de se ter utilizada a área sobre a curva no rendimento UV é devido ao fato de que o melhor rendimento será quando a área sobre a curva for máxima, isto é, é o inverso do conceito de transparência como utilizado para as frequências de comprimento de onda  $>400$ nm. Como o objetivo é tentar bloquear ao máximo o espectro UV, o rendimento desejável será quando a área sobre a curva for máxima.

Portanto, para atender o objetivo geral do fator de qualidade da amostra, o rendimento de transparência e anti-fotodegradação (fator de qualidade - N), será formado pela média entre os dois rendimentos:  $N_{uv}$  e  $N_{vis-if}$ , equação 3.4:

$$N = \frac{N_{uv} + N_{vis-if}}{2} \quad (3.4)$$

Para se obter o fator de qualidade N de 100% é necessário que haja absorção total no UV e transmissão total no espectro visível/IV, isto é,  $(100 + 100) / 2 = 100$  %.

Para o caso de uma amostra que obteve o mesmo valor de transmitância tanto no espectro UV como no visível/IV, isto é, a espectroscopia UV-vis é uma reta paralela a abcissa, terá como resultado para N o valor de 50%.

Como exemplo será mostrado o resultado final da espectroscopia UV-Vis da tese de Carvalho (2011), figura 3.13. Os cálculos estão apresentados na tabela 3.1 baseada nos conceitos apresentados nesta seção.

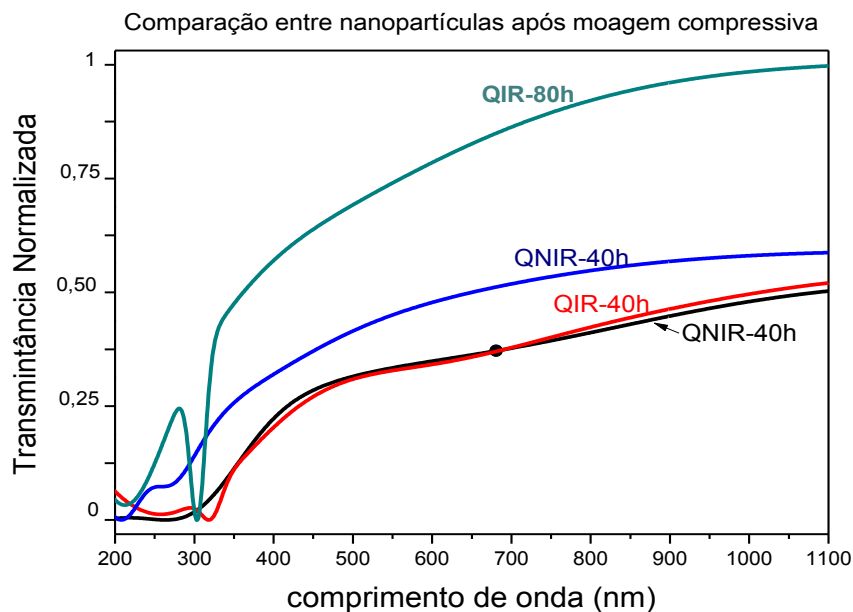


Figura 3.13 - Espectroscopia UV-Vis de 2 amostras de Quartzo moídas por 40 e 80 h e tratadas com raios gama da tese de Carvalho (2011).  
Fonte: CARVALHO (2011) com adaptação

**TABELA 3.1 - PLANILHA PARA CÁLCULO DO FATOR DE QUALIDADE N DAS AMOSTRAS DA FIGURA 3.13.**

Amostra	As_UV	As_Vis-IV	N <sub>uv</sub>	N <sub>vis-iv</sub>	N (%)
QIR-80 h	5152.6	48599.2	0.74	0.81	77.6
QIR-40 h	1189.8	22084.1	0.94	0.37	65.4
QNIR-80 h	3009.4	28953.1	0.85	0.48	66.6
QNIR-40 h	1150.1	21957.8	0.94	0.37	65.4

QIR = quartzo irradiado, QNIR = quartzo não irradiado. O número de horas é o tempo de moagem em moinho planetário.

O procedimento de cálculos da tabela 3.1 foi seguindo os seguintes passos:

1. Cálculo das áreas ( $A_{sUV}$  e  $A_{s\_Vis-IV}$ ) utilizando o software: Origin8.
2. A coluna  $N_{UV}$  e  $N_{vis-iv}$  foi calculado utilizando as fórmulas da planilha do EXCEL aplicadas as equações 3.2 e 3.3
3. O valor de N foi semelhante ao passo 2, porém utilizando a equação 3.4.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO PARA ESTABILIZAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO

No trabalho de referência (CARVALHO, 2011) as partículas a serem estudadas foram separadas por similaridade hidrodinâmica com decantação por 40 h em um cyclosizer.

A alternativa escolhida no presente trabalho para permitir a análise das menores partículas foi a decantação da dispersão na própria cubeta onde são executadas as medições UV-Vis.

Para isto, foram feitas medições em intervalos de aproximadamente 30 min e realizado o acompanhamento da variação do fator de qualidade com o tempo para verificação do tempo aproximado de estabilização da decantação (tempo de repouso da amostra).

Foi estudada a evolução do fator de qualidade com o tempo para diversas amostras. Os resultados típicos estão apresentados nas figuras 4.1 e 4.2.

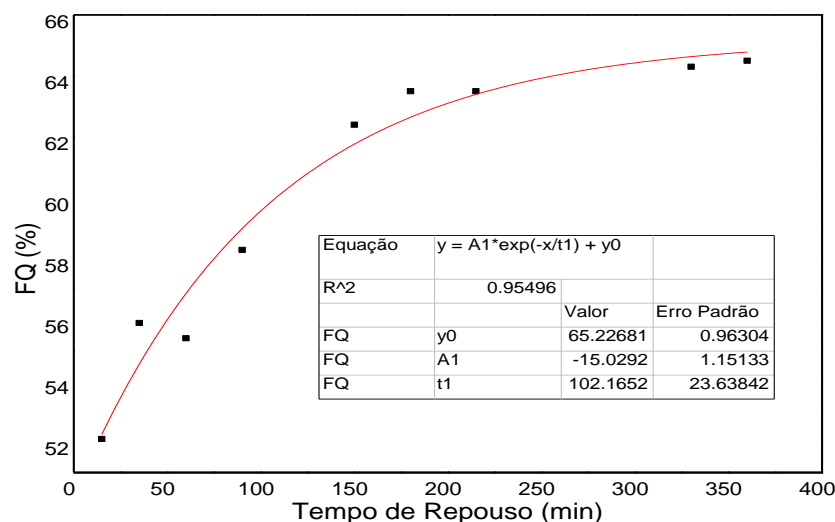


Figura 4.1 - Variação do fator de qualidade com o tempo para a amostra aquecida a 1000 °C, 20 Mc.

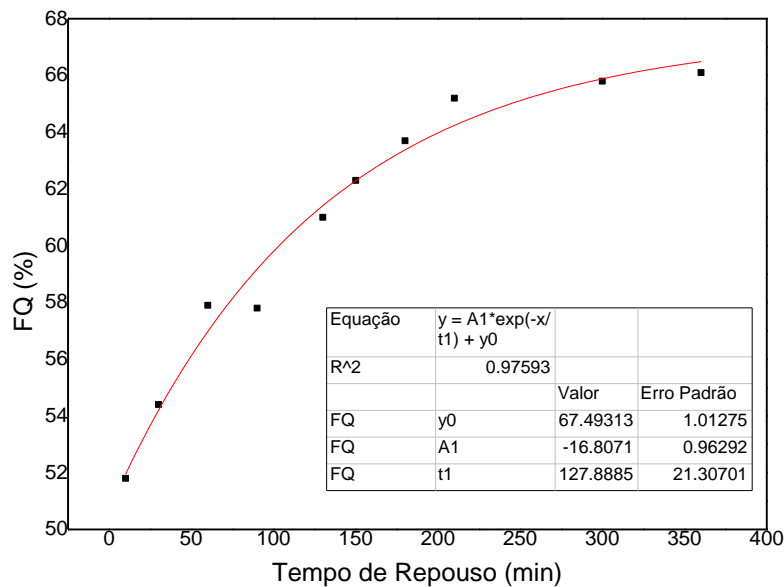


Figura 4.2 - Variação do fator de qualidade com o tempo para a amostra aquecida a 1000 °C, 40 Mc.

Como pode ser observado nas figuras, a variação no fator de qualidade com o tempo de repouso na cubeta é exponencial. Tal comportamento pode ser explicado da seguinte maneira.

É característico de dispersões do tipo suspensão que ocorra a precipitação das partículas com o tempo (Seção 2.4). Haverá, portanto, uma redução da concentração ( $-\Delta C$ ) com o tempo do elemento disperso (amostra de quartzo) presente ao longo do caminho ótico (meio da cubeta), até se chegar a um valor mínimo de concentração. Isso ocorre quando as partículas remanescentes são pequenas o suficiente (5000 nm), para que a precipitação deixe de ocorrer, conforme comentado na seção 2.4.

Foi observado que uma possível explicação para o comportamento exponencial observado nas figuras 4.1 e 4.2 é uma tendência da concentração em variar linearmente com o tempo (seção 2.4.1).

Baseado na 3ª lei de Lambert–Beer (Seção 2.3), uma variação linear da concentração implica numa variação exponencial da transmitância. Como o Fator de Qualidade é calculado pelo valor médio da transmitância, ele também tende a variar exponencialmente com o tempo se a transmitância o fizer.

Na figura 4.3 se percebe o aumento da transmitância (diminuição da absorção) na região do visível e IV (> 400 nm), e o pouco aumento na região do UV (<400 nm) à medida que o tempo evolui. Isso resulta num aumento do fator de qualidade à medida que acontece a diminuição da concentração do agente disperso (quartzo) pela precipitação.

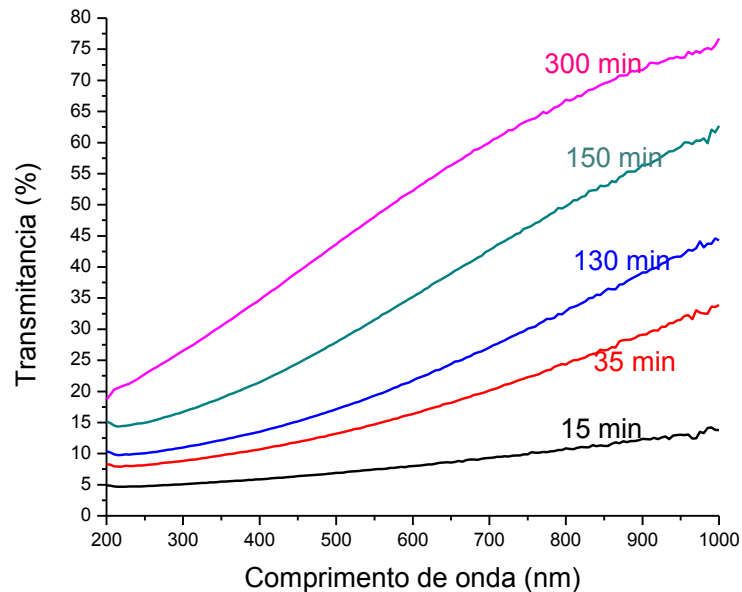


Figura 4.3 - Figura 4.3: Transmitância da amostra: 1000 °C, 20 Mc, para vários tempos de repouso

O aumento do fator de Qualidade com a precipitação pode ser explicado através da teoria apresentada na seção 2.2.2 quando se comenta que o espalhamento para partículas de dimensões moleculares, aumenta proporcional a quarta potência com o aumento da frequência e/ou que o espalhamento aumenta com o tamanho da partícula (tamanho relativo ao comprimento de onda).

Após a precipitação com a permanência das menores partículas, a luz passa a ser mais espalhada no UV do que no visível.

Como pode ser observado nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, há uma melhoria do fator de qualidade com o tempo com uma tendência a estabilizar após 300 min. Para garantir o melhor valor possível de fator de qualidade, próximo da estabilização da precipitação, foi adotado um tempo de 300 min como tempo mínimo necessário para realizar a medição.

O tempo mínimo adotado foi calculado pelo valor da assíntota de estabilização menos a incerteza (desvio padrão), ou seja, 66% menos 1% = 65%, que corresponde a aproximadamente 300 min (5 h) na figura 4.2; ou 64,5 % menos 1% =63,5 % na figura 4.1.

#### 4.2 FATOR DE QUALIDADE DA MATRIZ MACERAÇÃO COM CISA- LHAMENTO (Mc).

Os comentários que seguem se referem à matriz de experimento mostrada na figura 4.1.

Esta matriz foi idealizada fazendo variar os parâmetros de temperatura (T-ambiente, 500°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C ) e maceração (0 Mc, 20 Mc e 40 Mc); tendo como resultado os elementos da matriz representados pelo fator de qualidade (N) que é função de T e MC. A temperatura de 1000°C recebeu também uma maceração de 60 e 80 Mc.

Mc = Maceração com cisalhamento. 1 Mc = 50 voltas no grau de ágata. 0 Mc=pó de Quartzo obtido por compressão (6,5 -7,0 ton), 1-2 min, por 10 vezes.

**TABELA 4.1 – MATRIZ FATOR DE QUALIDADE N EM FUNÇÃO DA MACERAÇÃO (Mc) E TEMPERATURA T (°C)**

Moagem [Mc]	Fator de Qualidade(N) [%]					
	T- ambiente	500 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
0 Mc	55	55,3	56,9	54,8	54,4	55,2
20 Mc	64	64,3	63,8	64,1	63,7	65,1
40 Mc	65	65,8	63,5	66,0	65,3	65,8

Os Fatores de Qualidade foram obtidos através dos cálculos propostos na seção 3.3 depois de serem realizadas as medições UV-vis. Estas medições eram realizadas para cada elemento da Matriz (Mc; T) após um tempo de repouso na cubeta de 5 horas.

### 4.2.1 Dependência do Fator de Qualidade com a Temperatura de Tratamento Térmico.

A análise do gráfico da figura 4.4 e os dados do Quadro 4.1 permitem perceber que o grau de dependência entre a temperatura e o fator de qualidade é muito fraco. Nota-se na figura 4.4 que os gráficos médios para todas as macerações consideradas são retas paralelas ao eixo das abcissas.

Para 0 Mc o fator de qualidade apresentou variação de 0,9% com a temperatura. Isso que indica que no caso mais extremo o fator de qualidade varia 0,09 % para cada 100°C de aumento de temperatura.

Para 20 Mc a variação do Fator de Qualidade N com a temperatura nas mesmas condições anteriores é de 0,13 % para cada 100°C.

E para 40 Mc o valor da variação de N é de 0,12 % / °C.

Com esses dados é possível perceber que a variação da temperatura implica em pequenas variações de N. Mas com a devida observação de que esses dados referem-se a um tratamento térmico de 0 – 1100°C com um tempo de aquecimento de 6 h no forno mufla.

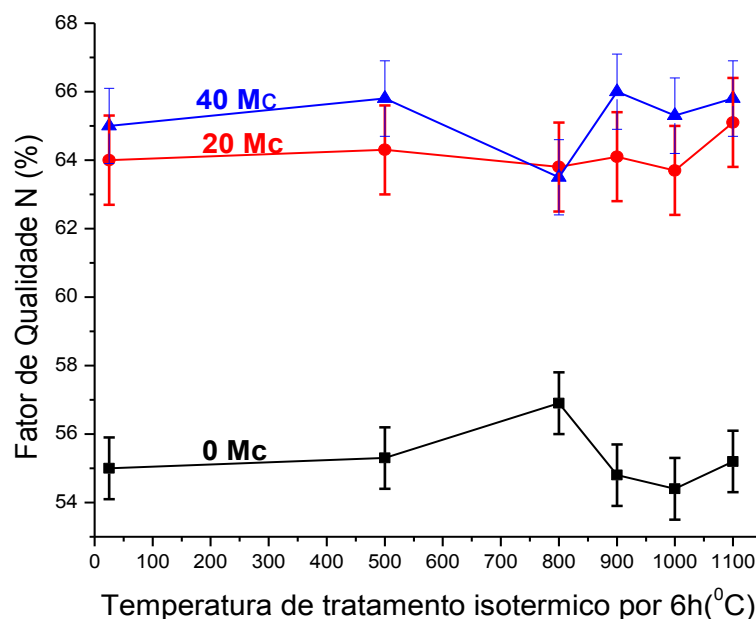


Figura 4.4 - Fator de Qualidade(N) em função da temperatura para diferentes macerações.

Fator de Qualidade(N) [%] da Matriz: Maceração c/ cisalhamento(Mc).									
T[°C]	0 Mc			20 Mc			40 Mc		
	N[%]	Média[%]	Desv.P[%]	N[%]	Média[%]	Desv.P[%]	N[%]	Média[%]	Desv.P[%]
30	54,3			61,2			63,8		
500	55,3			64,3			65,8		
800	56,9	55,3	0,9	63,8	64,2	1,3	63,5	65,3	1,1
900	54,8			64,1			66,0		
1000	54,4			63,7			65,3		
1100	55,2			65,1			65,8		

QUADRO 4.1: FATOR DE QUALIDADE(N) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (°C) E MACERAÇÃO (Mc).

#### 4.2.2 Dependência do Fator de Qualidade com a maceração

Na figura 4.5 pode ser observada a dependência entre o fator de qualidade e o número de voltas do pistilo na maceração para uma amostra tratada isotermicamente a 1000 °C por 6 hs.

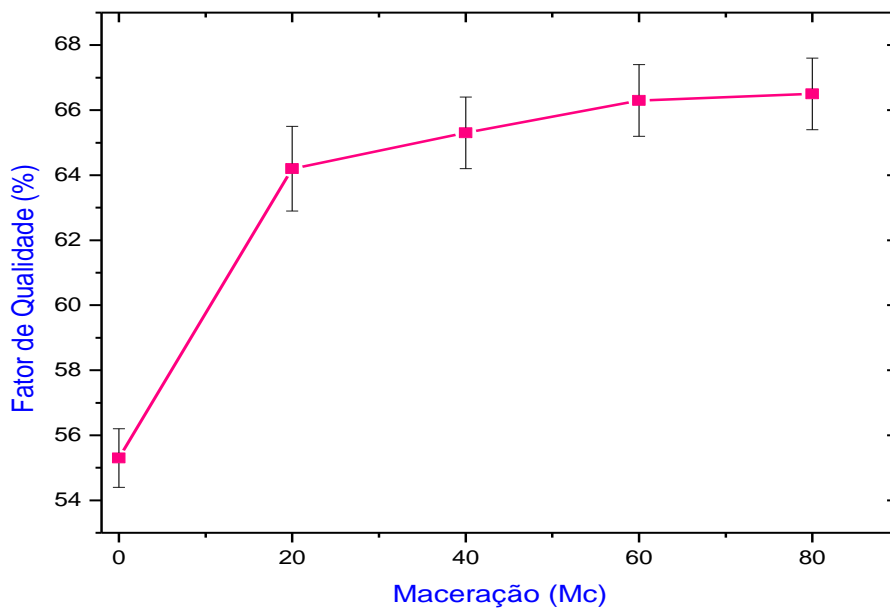


Figura 4.5 - Variação de N com a maceração para amostra tratada a 1000 °C por 6hs.

Nota-se que a partir de 20 Mc o crescimento é pequeno. O crescimento entre 20 e 80 Mc representa um valor máximo de 0,75 % por década de moagem.

No entanto, quando se compara a variação entre maceração e a não maceração o crescimento é significativo. Os cálculos para a variação de N entre 0 e 20 Mc têm

como resultado máximo o valor de 5,4%/10Mc e mínimo de 3,4%/10Mc representando uma média de 4,4 % de acréscimo de N por década de maceração. Enfim, macerar a amostra aumenta o fator de qualidade.

### 4.2.3 Análise do tamanho de partícula da maceração e Fator de Qualidade.

Na medição do tamanho de partículas por Difratometria Laser o equipamento fornece como resultado uma distribuição de frequências que relaciona a frequência percentual (%) do volume total medido com o intervalo do diâmetro médio das partículas. As figuras 4.6 (a)(b)(c) mostram os relatórios de saída das amostras de pó de quartzo não macerada e maceradas que foram submetidas a medição no equipamento do fabricante Malvern.

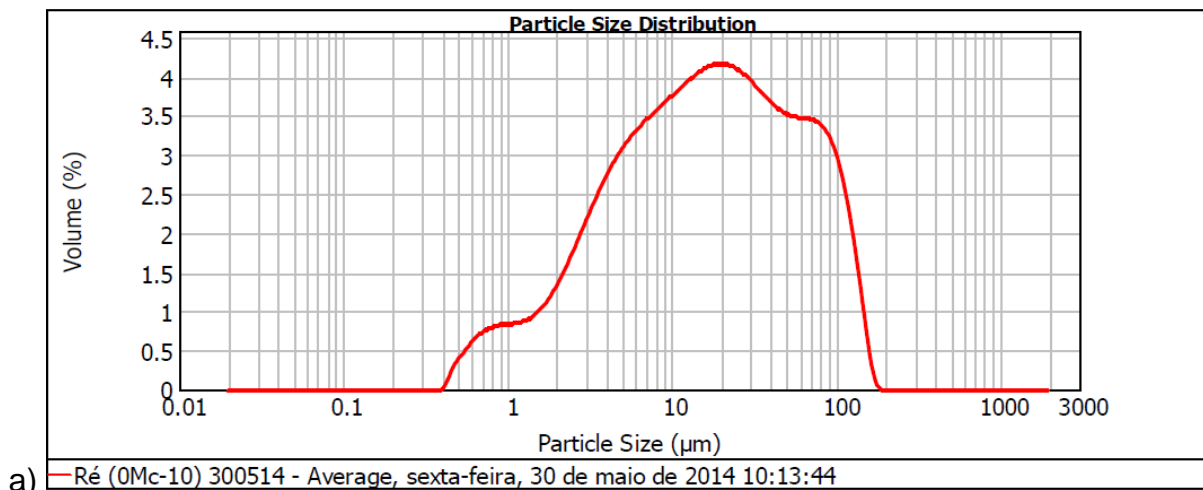


Figura 4.6 a - Tamanho das partículas da amostra de quartzo sem maceração, pó de Quartzo (0 Mc).

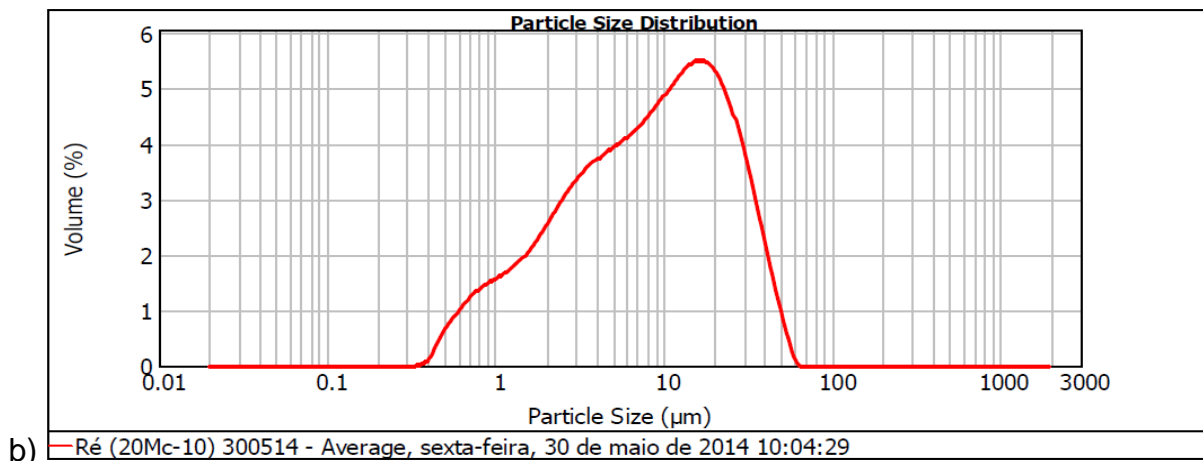


Figura 4.6 b - Tamanho das partículas da amostra de quartzo com maceração 20 Mc.

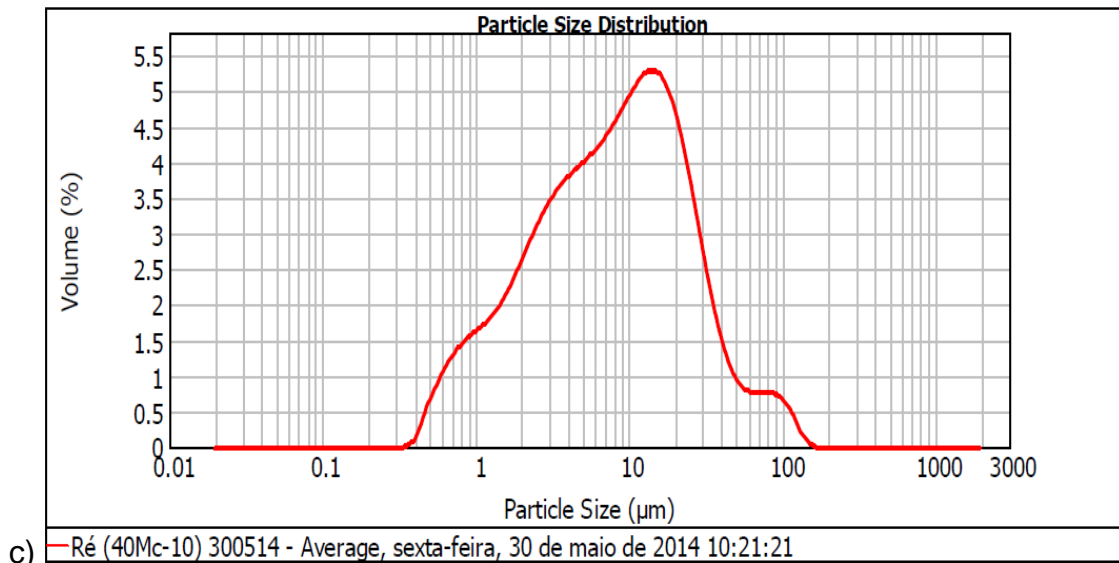


Figura 4.6 c - Tamanho das partículas da amostra de quartzo com maceração 40 Mc.

Na comparação das figuras nota-se o efeito da maceração, que provocou uma alteração do tamanho de partículas. Sem maceração, o pó de quartzo apresentou tamanho máximo de 170 µm (0,2%) após a maceração este valor máximo diminuiu para 56 µm (0,4%) em 20 Mc e 129 µm (0,2%) em 40 Mc.

As menores partículas sofreram uma diminuição com a maceração: antes da maceração seu diâmetro médio mínimo era de 0,45 µm (0,2%) após a maceração este valor diminuiu para 0,39 µm (0,1%) em 20 e 40 Mc. A quantidade de partículas de 0,045 µm de diâmetro que antes era de 0,1% passou, após a maceração, a 0,3% para 20 Mc e 0,4% para 40 Mc.

A dependência do Fator de Qualidade com o tamanho das partículas será estudada baseando-se nas condições equivalentes da medição UV-vis. Como antes da realização das medições esperou-se a sedimentação através do tempo de repouso, este detalhe será levado em consideração.

Foi observado que as amostras de 0 e 40 Mc apresentaram diâmetro médio maior que 75 µm (diâmetro da peneira). Esta diferença pode ser explicada pelo fato de que as partículas não são todas esféricas como leva em conta o software do medidor, e que as partículas não esféricas com diâmetros longitudinais maiores que 75 e radiais menores que 75 µm devem ter atravessado a peneira, numa quantidade que representa aproximadamente 14,0 % para 0 Mc e 2,8 % para 40 Mc.

Segue abaixo detalhes para entendimentos levando em consideração os conceitos de medição de tamanho de partículas (seção 2.5.2), tempo de repouso na medição UV-Vis e Dispersões Químicas:



- As soluções coloidais não se sedimentam por gravidade e suas dimensões são de 1 a 1000 nm.
- Os equipamentos que realizam medições de partículas utilizando o processo de fotosedimentação, consideram o valor de 5  $\mu\text{m}$  (5000 nm), para o limite de sedimentação de partículas. Para partículas menores que 5  $\mu\text{m}$  o processo de medição é feito por centrifugação

Então, é necessário estudar as medições da Difratometria Laser levando em consideração o limite superior de 5000 nm com dois intervalos de tamanho de partículas: (390-1000 nm) e (1000-5000 nm).

A figura 4.7 mostra a ampliação da região entre 390 a 5000 nm das figuras 4.6, a,b e c. Percebe-se o efeito da maceração aumentando o volume total de partículas menores em suspensão na solução coloidal.

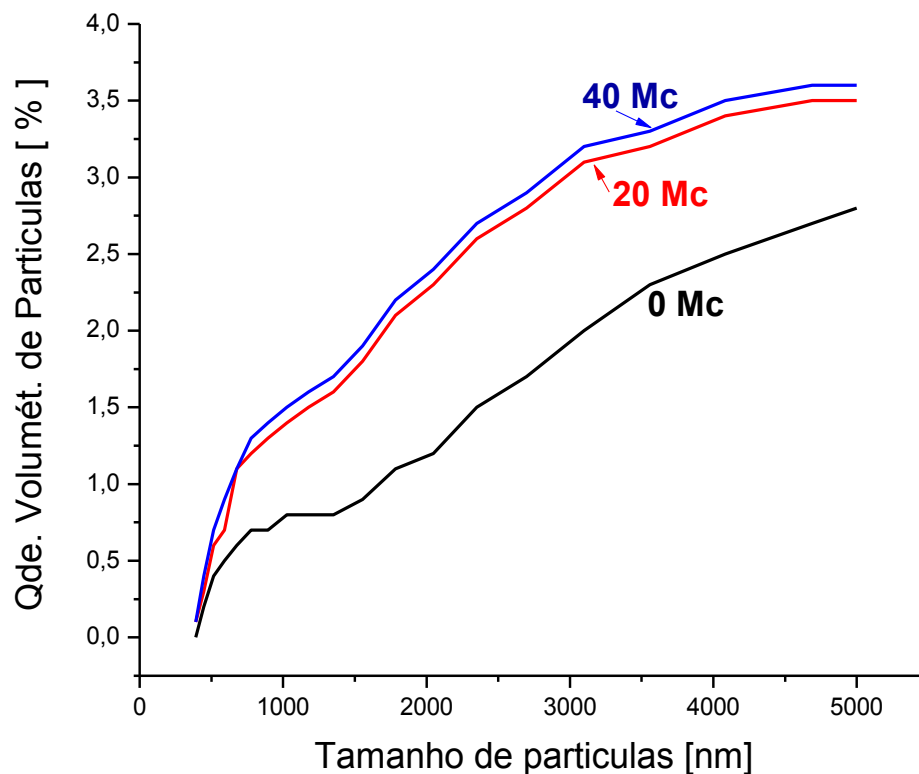


Figura 4.7 - Quantidade de partículas em suspensão para as amostras de 0; 20; e 40 Mc

O quadro 4.2 e a figura 4.8 mostram detalhes da distribuição de partículas menores que 5000 nm.

Os dados indicam que a maceração aumentou a quantidade de partículas suspensas nos dois intervalos, de 390 a 1000 nm e de 1000 a 5000 nm, representando um acréscimo total de aproximadamente 65% na fração de partículas referente à amostra não Macerada.

Este aumento na quantidade de partículas menores que 5000 nm parece estar relacionado ao aumento de cerca de 17% no Fator de Qualidade.

Amostra	Área sob a curva		Qde. Volum. Média de partículas em suspensão [%]				Fat. de Qualid_Uvvis	
			Fração da amostra		Total em suspensão		N [%]	$\Delta N$ Ref_0 Mc [%]
			Intervalo	Intervalo	Intervalo	$\Delta V$ -Ref.0Mc [%]		
	390-1000nm	1000-5000nm	390-1000nm	1000-5000nm	390-5000nm			
0 Mc	353,15	6495,75	0,6	1,6	1,5	0,0	55,3	0,0
20 Mc	607,65	11083,75	1,0	2,8	2,5	70,7	64,2	16,1
40 Mc	667,15	11481,15	1,1	2,9	2,6	77,4	65,3	18,1

**QUADRO 4.2 - DEMONSTRATIVO DE QUANTIDADE DE PARTÍCULAS X TAMANHO X MACERAÇÃO.**

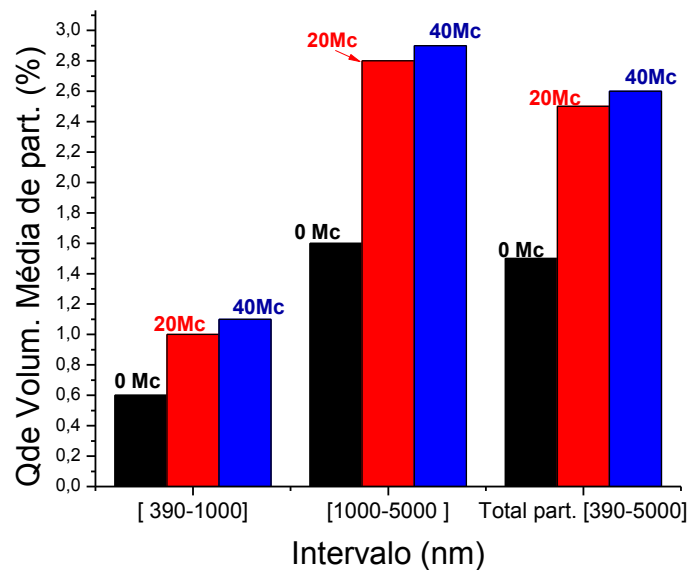


Figura 4.8 - Histograma de Quantidade de Partículas x Tamanho x Maceração

### 4.3 FATOR DE QUALIDADE DA MATRIZ MOINHO

Esta matriz foi idealizada fazendo variar os parâmetros de tempo de moagem da amostra de quartzo com tratamento isotérmico de 1000°C por 3 horas.

Os comentários se referem à matriz de experimento mostrada no quadro 4.3.

<b>Fator de Qualid (N) com Réplica e Tréplica em função do tempo de moagem</b>					
Tempos de moagem [min]	N25Mar[%]	N26Mar[%]	N27Mar[%]	Média dos N [%]	Desvio Padrão[%]
<b>0</b>	*			<b>55,3</b>	<b>0,9</b>
<b>15</b>	63,8	69,3	68,8	<b>67,3</b>	<b>2,5</b>
<b>30</b>	66,0	69,0	70,0	<b>68,3</b>	<b>1,7</b>
<b>45</b>	65,3	69,5	63,6	<b>66,1</b>	<b>2,5</b>
<b>60</b>	66,2	70,0	66,5	<b>67,6</b>	<b>1,7</b>
<b>75</b>	66,6	70,2	65,6	<b>67,5</b>	<b>2,0</b>
<b>90</b>	66,5	70,0	67,3	<b>67,9</b>	<b>1,5</b>
<b>Média_interv.(15-90min)</b>	65,7	69,7	67,0	<b>67,5</b>	<b>1,8</b>
<b>Desv. P._interv.(15 -90min)</b>	1,0	0,4	2,1	<b>0,7</b>	
* O tempo de 0 min (sem moagem) refere-se ao pó de quartzo					

**QUADRO 4.3 - MEDIÇÕES E CÁLCULOS ESTATÍSTICOS DO FATOR DE QUALIDADE X TEMPO DE MOAGEM.**

As variáveis desta matriz de experimento foram: frequência fixa em 30 Hz e variação dos tempos de moagem de 15 a 90 min em degraus de 15 min. As medições UV-Vis foram realizadas com réplica e tréplica. Foram calculados as médias e os desvios padrões (DP).

O valor do tempo de 0 min (sem moagem) refere-se ao mesmo dado do pó de quartzo citado nas seções 4.2.1, Quadro 4.1, isto é, fator de qualidade em torno de 55,3 % referentes a 6 medições que apresentou desvio padrão de 0,9%.

Os valores escolhidos para tempo de moagem tiveram como objetivo verificar os valores para tempos próximos ao mínimo e ao máximo de moagem com a disponibilidade de uso do equipamento. O laboratório onde foram realizadas as medições, outro setor, realiza também várias atividades de pesquisa.

#### **4.3.1 Dependência do Fator de Qualidade com o tempo de moagem.**

Pela análise do gráfico da figura 4.9 percebe-se que a variação do tempo de moagem entre 15 e 90 min não contribuiu para o aumento do Fator de Qualidade. A dispersão em torno da média ficou menor que 1%, isto é, média de 67,5% com DP de 0,7 %.

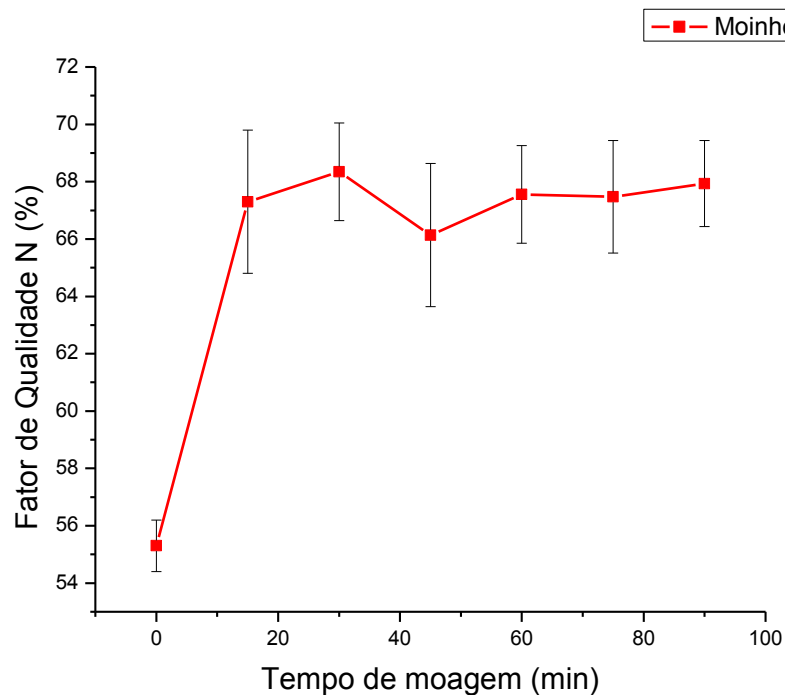


Figura 4.9 - Variação de N com o tempo de moagem.

Quando a análise é feita com os dados de moagem e sem moagem, verifica-se que a moagem representou um aumento significativo do Fator de Qualidade N. A variação entre 0 min (sem moagem, 55,3%) e a média dos valores após 20 min de moagem (67,5 %) representa um acréscimo de 12,2 % do fator de qualidade.

Este valor (67,5%) quando comparado com a pesquisa de Carvalho (2011), mostra-se ligeiramente maior que o fator de qualidade do quartzo irradiado com raios gama com 40h de moagem (67,3%) superando, portanto, um resultado obtido com mais tempo de moagem e irradiação.

O melhor fator de qualidade obtido com o moinho é um pouco maior (+ 1,5%) que o obtido via maceração.

Estes dados serão comparados novamente, na próxima seção, quando será analisado o tamanho de partícula e grão cristalino.

### 4.3.2 Análise do Tamanho de Partícula (moinho) e Fator de Qualidade.

A análise do tamanho de partícula foi realizada com os mesmos critérios da seção 4.2.3. As amostras foram analisadas para os tempos de moagem de 0, 45 e 75 min. O tempo de 0 min (sem moagem no moinho) refere-se ao pó de quartzo prensado. As medições são mostradas na figura 4.10 (a)(b)(c).

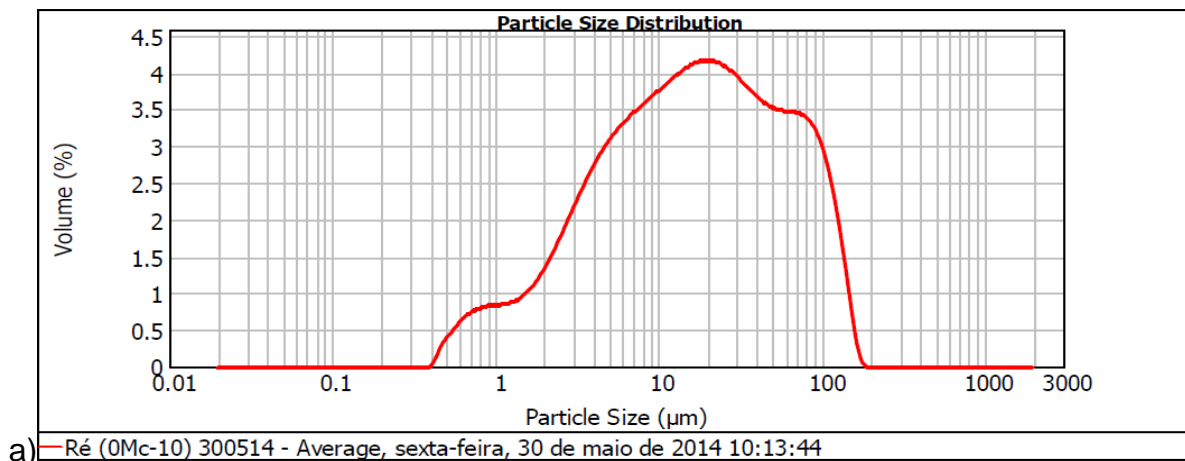


Figura 4.10 a - Tamanho das partículas da amostra de quartzo sem moagem, pó de Quartzo (0 Mc).

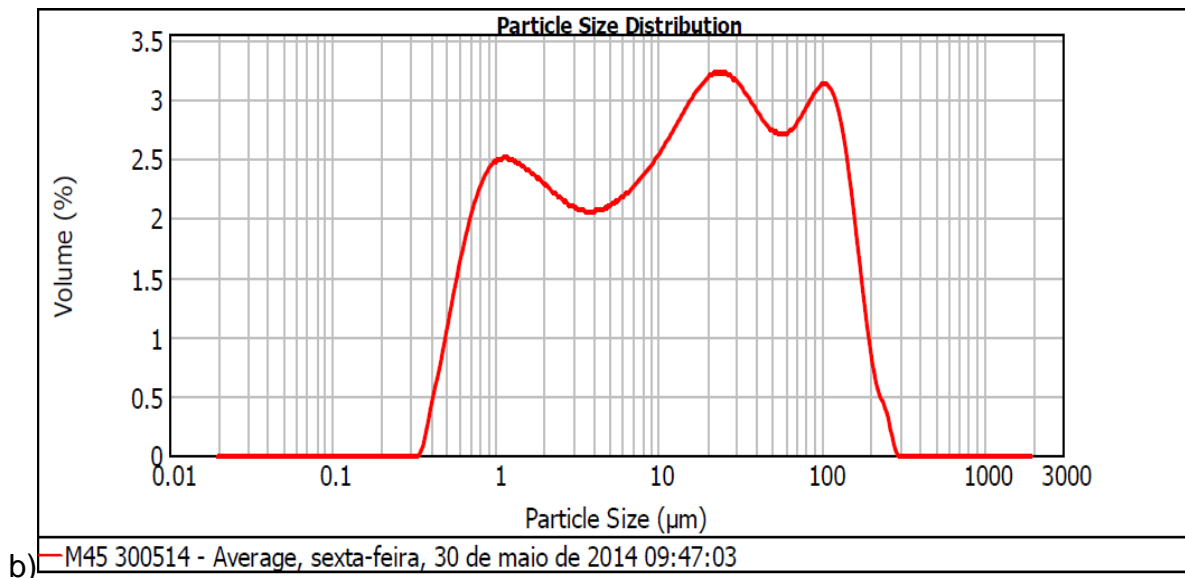


Figura 4.7 b - Tamanho das partículas da amostra de quartzo com moagem 45 min.

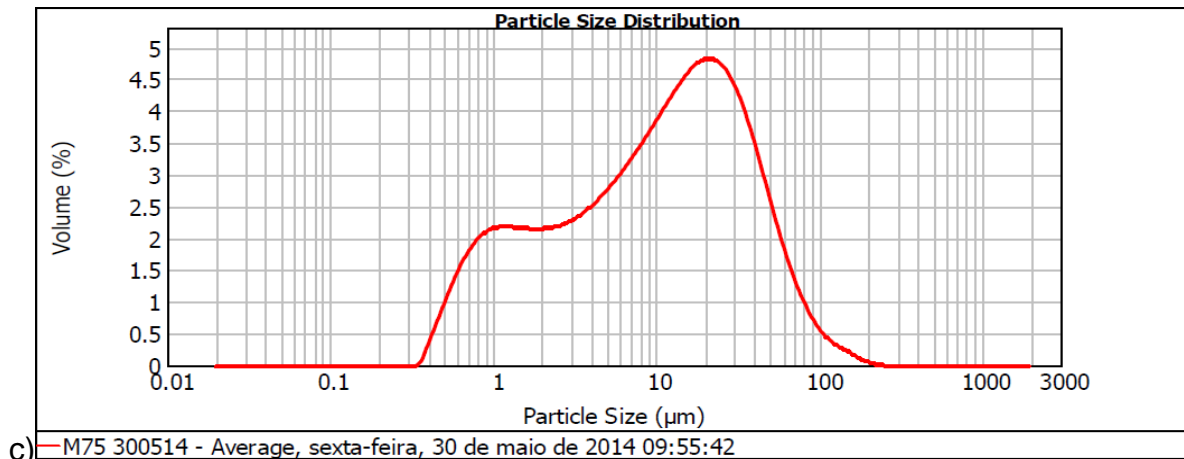


Figura 4.8 c - Tamanho de partícula da amostra de quartzo com moagem de 75 min.

Na comparação das figuras 4.10 a, b e c nota-se o efeito da moagem nos limites máximo e mínimo de tamanho de partícula.

O pó de quartzo apresentou tamanho máximo de 170 µm (0,2%). Valor este menor ou igual à moagem que apresentou 240 µm (0,3%) na amostra de 45 min e 170 µm (0,1%) para a de 75 min.

Para o limite mínimo (menores partículas) a moagem apresentou valores menores. A amostra sem moagem tem diâmetro mínimo de 0,45 µm (0,2%). A moagem levou o diâmetro mínimo ao valor de 0,39 µm (0,3%) para 45 min e 75 min.

A dependência do Fator de Qualidade com o tamanho de partícula terá os mesmos critérios apresentados na seção 4.2.3 quando foram comentados os conceitos de solução verdadeira, solução coloidal e dispersão tipo suspensão.

Devido a estes critérios será considerado o limite superior de diâmetro de 5000 nm com dois intervalos de tamanho de partículas: (390-1000 nm) e (1000-5000 nm).

A figura 4.11 mostra a ampliação da região entre 390 a 5000 nm das figuras 20, a, b e c. Percebe-se o efeito da moagem aumentando o volume total de partículas menores em suspensão na solução coloidal da mesma forma que ocorreu com a maceração.

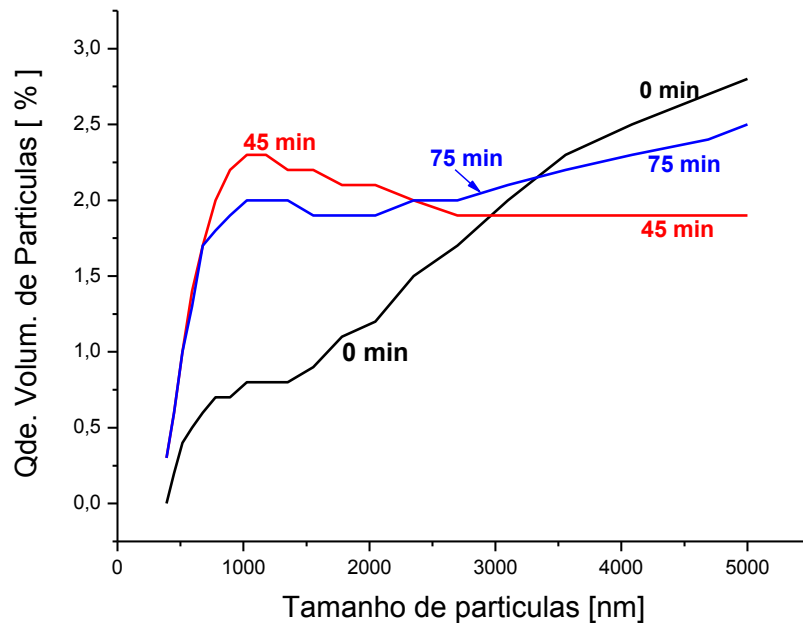


Figura 4.11 - Quantidade de partículas em suspensão para as amostras de 0; 45 e 75 min.

O quadro 4.4 e a figura 4.12 mostram detalhes da distribuição de partículas menores que 5000 nm.

Os dados indicam que a moagem aumentou a quantidade de partículas suspensas nos dois intervalos, de 390 a 1000 nm e de 1000 a 5000 nm, representando um acréscimo total de aproximadamente 30 a 37% na fração de partículas referente à amostra que não recebeu moagem.

Amostra: Tempo de Moagem [min]	Área sob a curva		Qde. Volum. Média de partículas em suspensão [%]				Fat. de Qualid_Uvis	
			Fração da amostra		Total em suspensão		N [%]	Δ N Ref_0 Mc [%]
			Intervalo	Intervalo	Intervalo	Δ V-Ref.0Mc [%]		
			390-1000nm	1000-5000nm	390-1000nm		1000-5000nm	390-5000nm
0 min	353,15	6495,75	0,6	1,6	1,5	0,0	55,3	0,0
45 min	1031,35	7905,75	1,7	2,0	1,9	30,5	66,1	19,5
75 min	944,6	8445,7	1,5	2,1	2,0	37,1	67,5	22,1

QUADRO 4.4 - DEMONSTRATIVO DE QUANTIDADE DE PARTÍCULAS X TAMANHO X MACERAÇÃO.

A figura 4.12 mostra o histograma das partículas nos intervalos entre 0,39 a 1,00  $\mu\text{m}$  e 1,00 a 5,00  $\mu\text{m}$  e o intervalo total (0,39 a 5,00  $\mu\text{m}$ ). Em todos os intervalos a moagem representou um aumento do volume das menores partículas.

Este aumento na quantidade de partículas menores que 5000 nm parece estar relacionado ao aumento entre 19 e 22% no Fator de Qualidade.

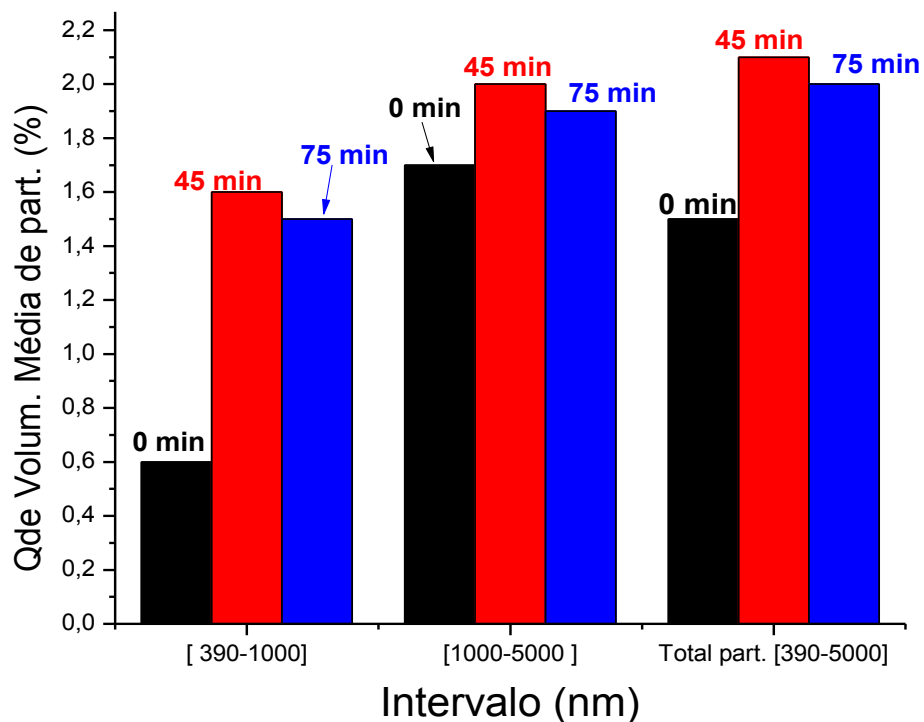


Figura 4.12 - Histograma de Quantidade de Partículas x Tamanho x Maceração

### 4.3.3 Tamanho do grão cristalino.

O tamanho do grão cristalino foi calculado a partir da difratometria de Raios X, figura 4.13, cujos dados foram submetidos para cálculo no software Maud que utiliza o método do refinamento de Riechiveldt.

A análise de todas as medidas apresentadas na figura 4.13 indica que se trata de Quartzo  $\alpha$ , apresentando os picos característicos em  $2\theta$ . Esta análise foi confirmada com a realização de pesquisa em banco de dados de difratometria de RX.



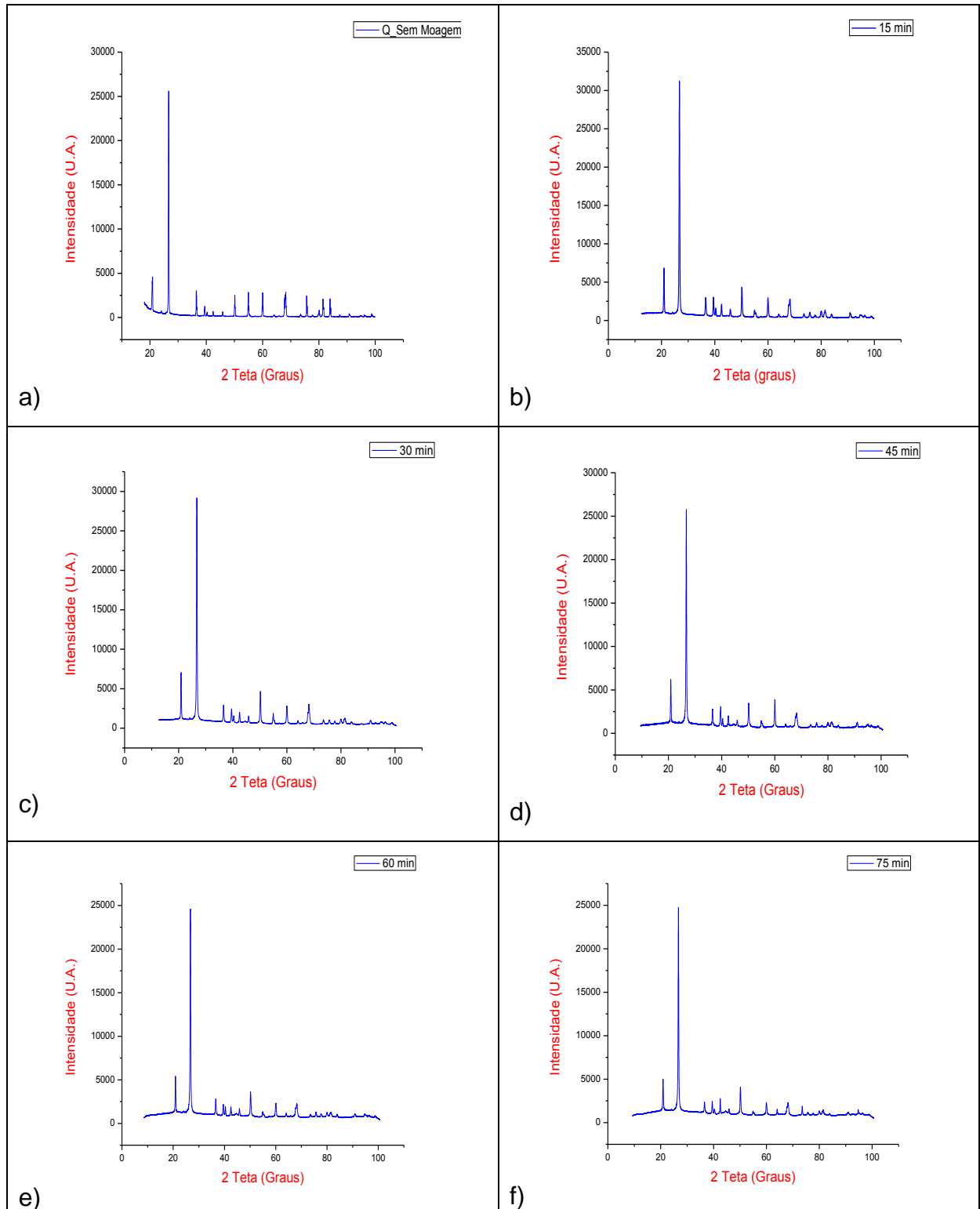


Figura 4.13 - Difratoimetria de RX para tempos de moagem de (a) 0 min (b) 15 min (c) 30 min (d) 45 min (e) 60 min (f) 75 min.

Estes dados são importantes para a caracterização da amostra, pois a literatura comenta a possibilidade do quartzo assumir o estado polimorfo. No nosso caso para valor de temperatura do tratamento térmico (1000 °C) seria o polimorfo Trydimita.

A figura 4.14 mostra a comparação das amostras para o ângulo de difração com o pico de maior intensidade, plano principal [101] da rede cristalina. Nota-se a diminuição da intensidade dos picos com a moagem. Este detalhe indica que além da diminuição do grão cristalino (ver quadro 4.6) também ocorreu um processo de amorfização da rede cristalina (SCHMÜCKER et al., 1998; CARVALHO, 2011).

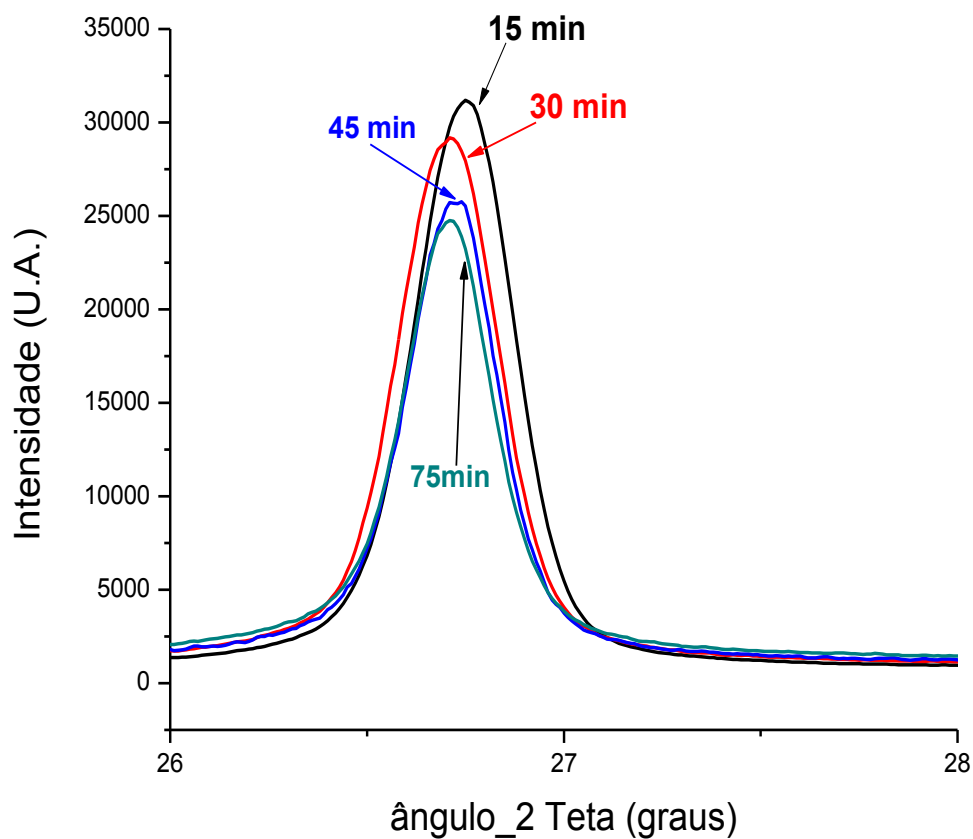


Figura 4.14 - Detalhe dos Difrátogramas de RX para o plano principal [101] das amostras com tempos de moagem de 15, 30, 45 e 75 min.

#### 4.3.3.1 Dependência do Fator de Qualidade com o tamanho do grão cristalino.

O tamanho do grão cristalino foi calculado através do método de refinamento de Riechivelt utilizando o software Maud. Os resultados estão mostrados no 4.5.

Amostra [min]	0	15	30	45	60	75
Tamanho [nm]	212,3	65,6	61,0	60,5	55,4	53,7

#### QUADRO 4.5 - TAMANHO DE GRÃO CRISTALINO

As figuras 4.15, 4.16 e quadro 4.5 mostram as relações entre tamanho de grão cristalino, tempo de moagem e o fator de qualidade.

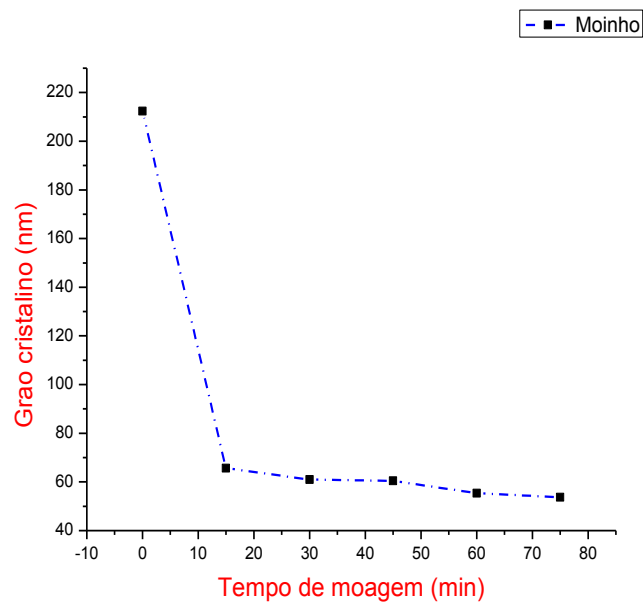


Figura 4.15 - Grão cristalino x Tempo de Moagem.

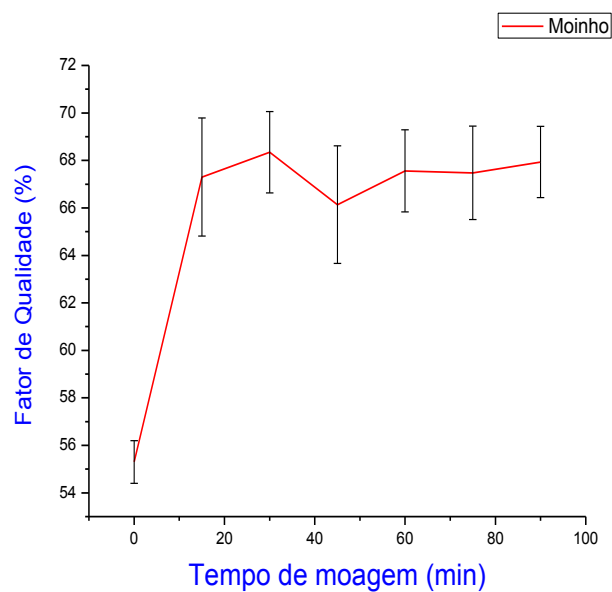


Figura 4.16 - Fator de qualidade x Tempo de Moagem.

A comparação das figuras 4.15 e 4.16 indica uma relação de proporção inversa, isto é, a redução do tamanho de grão proporciona um aumento do fator de qualidade.

Esta relação também pode explicar o porquê do aumento da moagem não proporcionar variações significativas do Fator de Qualidade N, pois na variação de 15 a 90 min o tamanho de grão também não teve variações significativas.

Se considerar a média do intervalo (15-90 min) como o diâmetro médio do grão, isto é 59,2 nm o Desvio Padrão será 4,8 nm. Então a moagem representa uma variação de 153 nm (212,3 - 59,2 nm) no tamanho de grão ( $\Delta G$ ), redução de 72,1 %. Esta variação representou um aumento do FQ ( $\Delta N$ ) de 12,2 % (55,3 – 67,5 %).

O maior valor de  $\Delta G$  no intervalo (15-75 min) é 11,6 nm (65,6 - 53,7). Se for feito a proporção da relação ( $\Delta G/\Delta N$ ) entre os intervalos [0-15 min] e [15-75 min] será: (72,1 / 12,2) assim como (11,6 / x), o valor de x seria de 1,96 % e que representa o  $\Delta N$  (calculado pela proporção) no intervalo (15-75 min).

Ou seja, este x seria um valor bem próximo ao Desvio Padrão do intervalo (15-75 min), que é de 1,8 %, vindo a esclarecer também que pela proporção o  $\Delta N$  não tem crescimento significativo neste intervalo (15-75 min).

Concluindo, a proporção ( $\Delta G/\Delta N$ ) e a relação entre N e G, nestas condições, poderia ser representado por uma reta de coeficiente angular de (-12,2 / 72,1) como a da figura 4.17.

O gráfico da figura 4.17 foi traçado a partir dos valores de N correspondentes à cada tamanho de grão dos tempos de moagem.

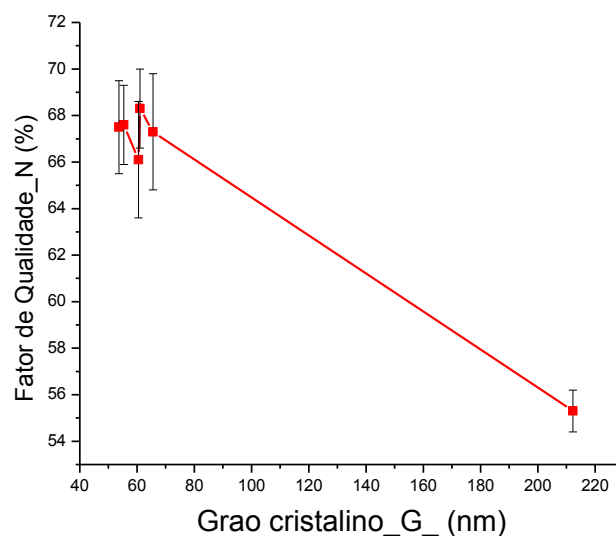


Figura 4.17 – Fator de Qualidade N em função do tamanho de Grão cristalino.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Utilizou-se amostras de quartzo que após sofrerem tratamento térmico até 1100 °C por 3 e 6 h, foram maceradas em almofariz de ágata ou moídas em moinho de esferas.

Foi adotado um fator de qualidade para avaliar a adequação das amostras à proteção de plásticos contra fotodegradação. O melhor fator de qualidade obtido neste trabalho ( $67 \pm 2$  %) é superior aos fatores de qualidade obtidos por moagem durante 40 e 80 h (65,4 e 66,6 % respectivamente) e também por irradiação + moagem durante 40 h (65,4 %) no trabalho de Carvalho (CARVALHO, 2011), conforme apresentado no tabela 3.1.

Os dois tipos de moagem aqui realizados proporcionaram diminuição no tamanho de partícula. A moagem no moinho de esferas também levou à redução no tamanho de grão cristalino. No entanto, ambas as reduções de tamanho, assim como o aumento no fator de qualidade, acontecem já nos primeiros instantes (15 min) da moagem no moinho e no início da maceração. Moagem adicional não influi significativamente no fator de qualidade.

O aumento do fator de Qualidade com a precipitação pode ser explicado através da teoria apresentada na seção 2.2.2 quando se comenta que o espalhamento para partículas de dimensões moleculares aumenta proporcional à quarta potência com o aumento da frequência.

Após a precipitação com a permanência das menores partículas, a luz passa a ser mais espalhada no UV do que no visível.

Os resultados mostraram que o quartzo com tratamento por moagem pode contribuir contra a fotodegradação de materiais poliméricos transparentes.

Os êxitos alcançados na reprodutividade dos experimentos se deram devido à adoção na padronização de alguns detalhes da metodologia com destaques para:

- Utilização do Fator de Qualidade N para análise dos resultados e planejamento de matrizes.
- Amostras primárias semelhantes.
- Realização de Linha de Base (branco) para cada cubeta (amostra).
- Tempo de repouso em cubeta e não em becquer com tempo suficiente para assegurar a sedimentação das maiores partículas.

Recomenda-se na continuidade deste trabalho uma investigação de tratamentos térmicos que não foram aqui contemplados, como: temperatura maior que 1100°C e tempos de tratamentos maiores dos que foram adotados, pois no universo desta pesquisa não foi notado detalhes com afinidades entre: temperatura x N. Assim, é prudente afirmar que poderão existir condições de tratamentos térmicos que possam trazer esta afinidade com o fator de qualidade.

A metodologia realizada para cálculo do fator de qualidade pode ser considerado com um ponto forte desta pesquisa. Sem ela iria ser muito difícil fazer as análises dos desempenhos das amostras. É um produto criado nesta pesquisa que pode ficar como um marco nas utilizações desta natureza.

Pelo desempenho apresentado e comparando com os resultados de fotodegradação da pesquisa de Carvalho(2011) espera-se que um compósito de algum polímero transparente com o quartzo como estabilizante irá proporcionar a redução da fotodegradação. Fica então como recomendação um teste desta sugestão.

## 6 REFERÊNCIAS

ALDA, F. L. Sluções y Dispersiones. 2010. Disponível em: < [http://b-log-ia20.blogspot.com.br/2010\\_09\\_01\\_archive.html](http://b-log-ia20.blogspot.com.br/2010_09_01_archive.html) >. Acesso em: 05/07/2014.

AMARAL, M. A. Dispersões: principais características., 2014.

BOHREN; HUFFMAN. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. New York: Wiley, 1983.

BOYLESTAD, R. T.; NASHELSKY, L. **Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos**. 11. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2013.

CALLISTER, W. D. J. **Ciências e Engenharia de Materiais**. 7. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARVALHO, I. A. S. **Análise da fotodegradação de compósitos de EVA e partículas nanométricas e submicrométricas de quartzo irradiado e não irradiado com raios gama para uso em encapsulamento de células fotovoltaicas**. 2011. (PhD in Materials Science). REDEMAT - UFOP, UEMG, CETEC, Belo Horizonte.

CARVALHO, I. A. S. et al. Optical Absorption Behavior of Nanoparticles Produced from Gamma Irradiated and Unirradiated Quartz by  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Balls Milling for Solar Cells Encapsulation. **Journal of Materials Science and Engineering A**, v. 2 (3), p. 322 - 333, 2012.

CEPEL-CRECESB. **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos**. PINTO, J. T. e GALDINO, M. A.: CEPEL - CRECESB 2014.

CIENFUEGOS, F. V., D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CZANDERNA, A. W.; PERN, F. J. Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 43, n. 2, p. 101-181, 1996. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927024895001506> >.

ENERGIA FOTOVOLTAICA. **Manual sobre tecnologias, projecto e instalação**. 2014. Disponível em <http://www.portal-energia.com/downloads/guia-tecnico-manual-energia-fotovoltaica.pdf>. Aceso em 08/08/2014.

FECHINE, G. J. M. et al. Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. **Polymer**, v. 45, n. 7, p. 2303-2308, 2004. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610400103X> >.

HALLIDAY, D. R., R.; WALKER, J. . **Óptica e Física Moderna**. 8. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental** 6th Edition. Porto Alegre: Bookman, 2009.

KERKER, M. **The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation**. New York: Academic, 1969.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. **Química Geral e Reações Químicas**. 6. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

LIU, Z. et al. Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 1, p. 43-50, 2011. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010004179> >.

LOPEZ, R. A. **Energia solar para produção de eletricidade**. 1. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2012.

MULVANEY, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. **Langmuir**, v. 12, p. 788-800, 1996.

MUNIZ, E. P. **Absorção Óptica Aumentada de Elipsóides Metálicos Cobertos com uma camada Orgânica na Região do Infravermelho**. 2003. Doutorado Departamento de Química, Universidade do Estado de São Paulo, São Carlos.

ORESKI, G.; WALLNER, G. M. Delamination behaviour of multi-layer films for PV encapsulation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 89, n. 2-3, p. 139-151, 2005. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024805000668> >.

PREUSSER, F. et al. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-Science Reviews**, v. 97, n. 1-4, p. 184-214, 2009. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825209001500> >.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo: 2004.

SCHMÜCKER, M.; SCHNEIDER, H.; MACKENZIE, K. J. D. Mechanical amorphization of mullite and thermal recrystallization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 226, p. 99-104, 1998.

TIPLER, T. A.; MOSCA, G. **Física para Cientistas e Engenheiros**. 6. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

THE QUARTZ PAGE. 2014. Disponível em [www.quartzpage.de/gen\\_mod.html](http://www.quartzpage.de/gen_mod.html). Acesso em 09/08/2014.

ULABY, F. T. **Eletromagnetismo para Engenheiros**. Porto Alegre: Bookman, 2007.



USP, I. D. Q. D. Dispersões Coloidais. São Paulo, 2014. Disponível em: < <http://www2.iq.usp.br/docente/hvlinner/coloides.pdf> >. Acesso em: 08/08/2014.

VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. **Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações**. 1. São Paulo: Érica, 2012.

VINADÉ, M. E. D. C.; VINADÉ, E. R. D. C. **Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa**. Santa Maria: Editora da Universidade Federal de S. Maria, 2005. 272.