

Correntes de Despolarização Termestimuladas

Uma técnica que permite “olhar” para os movimentos moleculares

NATÁLIA T. CORREIA, JOÃO F. MANO, JOAQUIM J. MOURA RAMOS*

1 - POLARIZAÇÃO E DESPOLARIZAÇÃO

A matéria é um conjunto de partículas. Para os físicos o mundo das partículas elementares é complexo. A visão química da matéria pode no entanto construir-se com base apenas em três partículas: o próton, o electrão e o neutrão. A matéria pode assim ser vista como uma distribuição de cargas eléctricas, positivas e negativas, e é por isso que existe interacção da matéria com campos eléctricos.

A resposta de um material dieléctrico ou isolante à presença de um campo eléctrico externo manifesta-se através de uma modificação na distribuição de equilíbrio das cargas nele presentes (electrões, núcleos, iões, etc). Este fenómeno é designado por polarização e pode resultar da contribuição de vários mecanismos com tempos característicos (de resposta ao campo) diferentes:

1- **polarização de deformação ou induzida** resulta da deformação das nuvens electrónicas (**polarização electrónica**) e da modificação das posições relativas dos núcleos atómicos (**polarização atómica**). Verifica-se em qualquer substância, independentemente da sua natureza química e estado de agregação. Uma vez que as vibrações electrónicas e atómicas são muito rápidas, os tempos de resposta são muito curtos, entre 10^{-15} e 10^{-12} s, este processo representa uma resposta quase instantânea da matéria à presença de um campo eléctrico;

2 - **polarização orientacional ou dipolar** manifesta-se somente em materiais contendo dipolos moleculares ou iónicos permanentes e resulta da orientação preferencial desses dipolos na direcção do campo aplicado. Para além da natureza química da substância, depende também do estado de agregação em que ela se encontra, da pressão e da temperatura. Assim, dependendo das forças de fricção a que estão sujeitas as entidades dipolares, o tempo de resposta é maior ou igual que 10^{-12} s (por exemplo, em fase gasosa é $\approx 10^{-11}$ s e na fase sólida é $\approx 10^{-6}$ s);

3- **polarização por cargas espaciais** é devida ao deslocamento macroscópico de cargas livres para os electrodos;

4- **polarização interfacial** ou de Maxwell-Wagner-Sillars é característica de sistemas com estrutura heterogénea, resultando da formação de camadas carregadas nas interfaces de diferentes condutividades. Tal como para o mecanismo anterior, o tempo requerido para este processo é maior ou igual a 10^{-3} s.

Quando o campo eléctrico é removido, apenas a parte correspondente à polarização induzida desaparece instantaneamente. A reorientação, por agitação térmica, dos dipolos permanentes (despolarização dipolar) sofre um atraso relativamente ao instante em que o campo é removido devido à restrição imposta pelo meio (fricção interna). Esta fricção interna é naturalmente desprezável no estado gasoso e é tanto maior quanto maior for a viscosidade do meio. Assim, um material dieléctrico não é polarizado nem despolarizado imediatamente após a aplicação ou remoção de um campo eléctrico: este fenómeno é designado por **relaxação dieléctrica** e o tempo característico por **tempo de relaxação**, τ .

O tempo de relaxação dipolar pode ser modificado mediante variações de temperatura pois a polarização (e despolarização) orientacional baseia-se no movimento térmico de moléculas ou segmentos moleculares que sofre restrições devidas às fricções com as moléculas vizinhas. Se a substância estiver no estado gasoso, a agitação térmica contraria o efeito orientador do campo e a orientação é tanto mais difícil quanto maior for a temperatura. Se a substância estiver no estado condensado, as forças de coesão contrariam os movimentos térmicos e um aumento de temperatura pode favorecer os processos de orientação dipolar. É por isso possível reter a polarização de uma amostra previamente polarizada com um campo estático a uma dada temperatura T_p (temperatura de polarização) se a amostra for arrefecida na presença do campo até uma temperatura $T_0 \ll T_p$ à qual as fricções internas são maiores e

os tempos de resposta mais longos. A técnica das **Correntes de Despolarização Termestimuladas** (“Thermally Stimulated Depolarisation Currents”) baseia-se neste comportamento e através dela podemos obter informações relativamente aos movimentos moleculares e aos mecanismos de relaxação presentes numa dada substância ou num dado material. A técnica consiste na medida da corrente eléctrica que resulta da despolarização de uma substância previamente polarizada pelo procedimento atrás referido. A amostra polarizada é aquecida desde T_0 a uma velocidade constante e, ao longo desse aquecimento, e a diferentes temperaturas, vão ocorrendo despolarizações que correspondem aos diferentes mecanismos (tipos de movimentos) presentes na amostra em estudo. À reorientação dos dipolos associada a cada um desses processos de despolarização corresponde uma corrente eléctrica (por vezes designada por transiente) que pode ser medida num electrómetro. O resultado de uma experiência de Correntes de Despolarização Termestimuladas (**CDT**) é pois uma curva de intensidade de corrente em função da temperatura, $I(T)$. Essa curva apresenta “descargas” ou picos que correspondem aos diferentes mecanismos de relaxação (ver Figura 1).

2 - ESPECTROS GLOBAIS E SUA DESCONVOLUÇÃO: AS BASES DA TÉCNICA

O princípio do método utilizado para a obtenção de um espectro global, que designaremos por **experiência CDT global**, encontra-se esquematizado na Figura 2.

O material dieléctrico é colocado entre dois electrodos e sujeito a um campo eléctrico estático de intensidade E_p , a uma temperatura de polarização, T_p . O tempo de polarização, t_p , deve ser suficientemente longo para que os dipolos com tempos de relaxação $\tau(T_p) < t_p$ se orientem preferencialmente na direcção do campo e a polarização atinja o valor de equilíbrio, P_∞ . A amostra é arrefecida

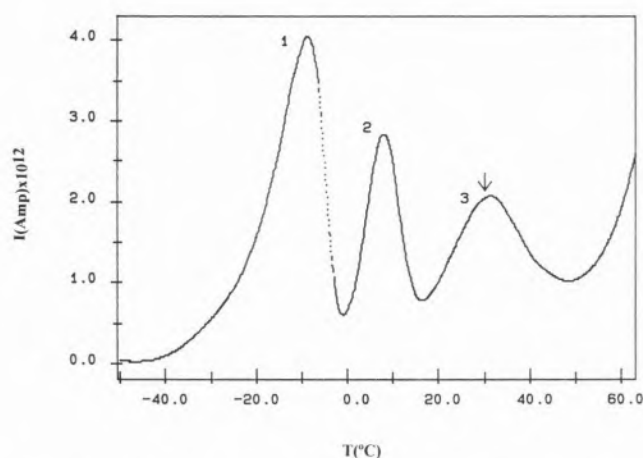


Figura 1: Espectro de Correntes Termoestimuladas de um polímero líquido cristalino de cadeia lateral. As condições experimentais foram as seguintes: campo aplicado de 900 V/mm durante 10 minutos a $T_p = 30^\circ\text{C}$ (indicada pela seta) e mantido até $T_o = -50^\circ\text{C}$; a velocidade de aquecimento foi de $8^\circ\text{C}/\text{min}$. O pico 1 corresponde à transição vítrea do polímero ($T_g = -7^\circ\text{C}$); os picos 2 e 3 correspondem a movimentos dos grupos laterais mesogênicos na fase líquida cristalina.

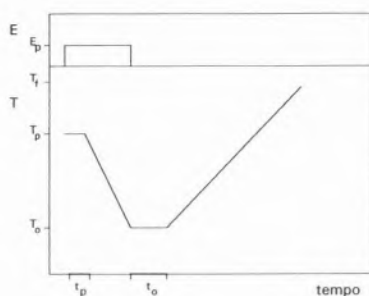


Figura 2: Esquema de uma experiência CDT para a obtenção de espectros globais.

fecida na presença do campo até uma temperatura $T_o \ll T_p$; os movimentos internos tornam-se muito lentos e os tempos de relaxação a eles associados muito longos (maiores que a escala de tempo da experiência) - a polarização é assim retida. Quando o campo eléctrico é removido à temperatura T_o , as entidades responsáveis pela polarização de deformação (componentes electrónica e atômica) respondem instantaneamente às novas condições (uma vez que se tratam de efeitos intra-moleculares e praticamente independentes da temperatura). Os tempos de relaxação dipolar, $\tau(T_o)$, são muito superiores ao intervalo de tempo t_o durante o qual a amostra é mantida àquela temperatura, não se observando relaxação significativa. A amostra assim polarizada é ligada a um electrómetro e aquecida a velocidade constante, entre T_o e uma temperatura final $T_f > T_p$. Durante o aquecimento da

amostra a energia térmica liberta gradualmente os movimentos internos e quando se atinge uma gama de temperaturas na qual os dipolos responsáveis pela polarização relaxam, são libertadas cargas imagem (quando os tempos de relaxação, $\tau(T)$, se tornam comparáveis com a escala de tempo da experiência determinada pela velocidade de aquecimento). Verifica-se então um fluxo de corrente no circuito externo que é medido no electrómetro e registado em função da temperatura: a corrente aumenta no início à medida que vão sendo libertadas mais cargas e diminui quando as cargas imagem associadas à relaxação de determinado tipo de dipolos se vão esgotando. O termograma resultante, **corrente de despolarização termoestimulada versus temperatura**, representa um espectro de relaxação global que contém todas as relaxações dieléctricas termo-activadas entre T_o e T_p . Estes espectros globais de correntes termoestimuladas são normalmente espectros complexos: os picos são largos pois resultam do acoplamento de vários mecanismos de relaxação elementares (Figura 1).

O método designado por **Polarização Parcial** ("Thermal windowing" ou "Thermal cleaning") permite resolver experimentalmente um pico global nos modos de relaxação elementares, caracterizados por um único tempo de relaxação dependente apenas da temperatura. Este método consiste em polarizar apenas um fragmento do pico de relaxação global (aplicando o campo numa gama

estreita de temperaturas pertencente à região que define o pico global) e em seguida despolarizá-lo para isolar um processo de relaxação simples. Na Figura 3 está esquematizada uma experiência típica de polarização parcial.

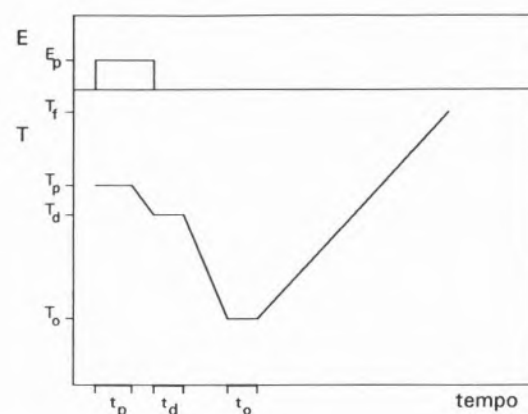


Figura 3: Esquema do método de Polarização Parcial utilizado para a desconvolução dos espectros CDT globais.

A amostra é polarizada a uma temperatura T_p , situada na região do pico global, durante o período de polarização t_p para permitir a orientação de todos os dipolos com tempos de relaxação inferiores a t_p . Em seguida a amostra é arrefecida na presença do campo até uma temperatura T_o alguns graus abaixo de T_p ($T_p - T_o \approx 3^\circ\text{C}$). O campo é removido e a amostra é mantida à temperatura T_o durante um certo tempo t_o de modo a que os dipolos com tempos de relaxação $\tau(T_o)$ inferiores a t_o relaxem. A amostra assim polarizada é então arrefecida até à temperatura $T_o \ll T_d$, temperatura à qual se inicia o processo de despolarização da amostra curto-circuitada provocado pelo aumento linear da temperatura. A corrente libertada durante este processo de aquecimento é medida entre T_o e a temperatura final T_f , obtendo-se o espectro de relaxação elementar caracterizado por um único tempo de relaxação. A repetição desta experiência variando T_p na região do pico global permite decompor o espectro complexo nos diferentes modos de relaxação individuais. A Figura 4 mostra diferentes componentes individuais de uma descarga complexa, componentes essas obtidas através de experiências como a que acabámos de descrever.

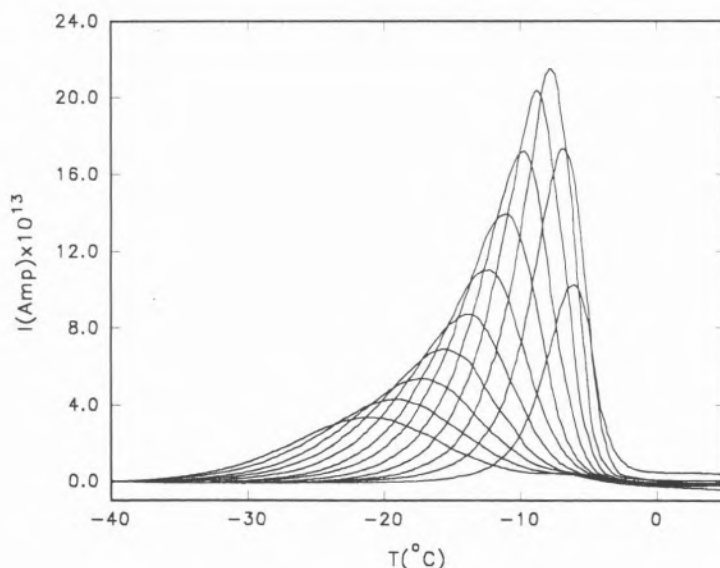


Figura 4: Componentes elementares do pico 1 (apresentado na Figura 1) obtidos pelo método da polarização parcial. O campo aplicado foi de 600 V/mm à temperatura T_p durante 10 minutos e mantido até $T_d = T_p - 2^\circ\text{C}$; $t_d = 2$ min e $t_c = 5$ min. As temperaturas de polarização, T_p , variaram entre -32°C e -10°C e a velocidade de aquecimento foi de 4°C/min .

3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MECANISMOS DE RELAXAÇÃO

A teoria subjacente à técnica das correntes termostimuladas foi desenvolvida por vários autores e será aqui abordada de forma elementar. Consideremos um material homogêneo e constituído por dipolos do mesmo tipo, caracterizados por um único tempo de relaxação dependente da temperatura, $\tau(T)$. Na presença do campo eléctrico os dipolos orientam-se e a amostra adquire polarização dipolar (além da polarização induzida) cuja dependência do tempo e temperatura é determinada pela competição entre a agitação térmica e a acção orientadora do campo. Segundo o modelo de Debye (que supõe que os dipolos não interactivam uns com os outros) a polarização orientacional, $P(t)$, adquirida durante o intervalo de tempo t_p em que um campo eléctrico estático E_p esteve aplicado, à temperatura T_p , é uma função exponencial do tempo dada por:

$$P(t) = P_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau(T_p)}\right) \right\} \quad (1)$$

em que $\tau(T_p)$ é o tempo de relaxação dipolar à temperatura T_p e P_0 é a polarização de equilíbrio ou de saturação estabelecida a T_p :

$$P_0 = \frac{N \mu^2 E_p}{3kT_p} \quad (2)$$

onde N é o número de dipolos por unidade de volume da amostra, μ o momento dipolar e k a constante de Boltzmann ($1/3$ é o valor de um factor geométrico relacionado com a orientação dipolar). Ao arrefecer rapidamente a amostra na presença do campo eléctrico até à temperatura $T_0 \ll T_p$ o tempo de relaxação torna-se muito longo e a polarização é retida. Durante o aquecimento, após a eliminação do campo externo ($E_p = 0$), os dipolos reorientam-se e a polarização decai com uma velocidade que é dada pela equação de Debye (considerando que os tempos de relaxação para a polarização e despolarização são idênticos):

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T)} \quad (3)$$

Integrando esta equação, o decaimento da polarização vem dado por:

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\tau(T)}\right) \quad (4)$$

em que P_0 é a polarização no instante $t=0$.

A densidade de corrente de despolarização $I(t)$ (intensidade de corrente por unidade de área de eléctrodo) está relacionada com a velocidade de despolarização através de:

$$I(t) = -\frac{dP(t)}{dt} \quad (5)$$

Considerando que a amostra é aquecida a uma velocidade constante, $b = dT/dt$, e efectuando a mudança de variáveis de integração de t para T , as equações (4) e (5) transformam-se em:

$$P(T) = P_0 \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right) \quad (6)$$

$$I(T) = -b \frac{dP(T)}{dT} = \frac{P(T)}{\tau(T)} \quad (7)$$

Assim, medindo $I(t)$ e $T(t)$ obtém-se $I(T)$; $P(T)$ é obtida a partir da integração da curva $I(T)$ segundo a equação seguinte:

$$P(T) = \frac{1}{b} \int_T^\infty I(T') dT' \quad (8)$$

e o tempo de relaxação é calculado a partir do quociente entre $P(T)$ e $I(T)$ (de acordo com a equação (7)).

A introdução destes aspectos formais teve como intuito mostrar como é possível obter o tempo de relaxação, $\tau(T)$, característico de um mecanismo de relaxação dipolar a partir do espectro de correntes termostimuladas, $I(T)$, e de um controlo experimental conveniente da velocidade de aquecimento da amostra. Veremos em seguida como é possível deduzir os parâmetros cinéticos associados a um dado mecanismo de relaxação a partir do respectivo tempo de relaxação.

A equação de Debye (equação (3)), em que $P(t)$ é proporcional à concentração de dipolos que no instante t (à temperatura $T = T_0 + bt$) ainda estão orientados com o campo, representa a equação cinética de um processo unimolecular cuja constante de velocidade é igual ao inverso de $\tau(T)$. Assim, a dependência na temperatura do tempo de relaxação pode ser descrita pela equação de Arrhenius:

$$\tau(T)_{Arr} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (9)$$

em que τ_0 é o factor pré-exponencial (praticamente independente da temperatura) e E_a é a energia de activação de Arrhenius para o processo de relaxação

(entre dois estados de diferente orientação dipolar) termicamente activado. A representação de $\ln \tau$ em função de $1/T$ é uma relação linear cujos declive e ordenada na origem permitem determinar, respectivamente, E_a e τ_0 .

Considerando a teoria do estado de transição, $\tau(T)$ é equivalente ao inverso da frequência de transição e é dado pela equação de Eyring:

$$\tau(T)_{\text{Eyr}} = \left\{ \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{k}\right) \right\} \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{kT}\right) \quad (10)$$

em que ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger representam respectivamente a entropia e a entalpia de activação e h a constante de Planck. Esta equação é da mesma forma que a equação (9) com:

$$(\tau_0)_{\text{Eyr}} = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{k}\right) \quad (11)$$

Representando $\ln(\tau T)$ em função de $1/T$ podem-se obter os parâmetros de activação a partir do declive e da ordenada na origem.

Substituindo (τT) pela equação de Arrhenius na expressão de $I(T)$ (resultante da combinação das equações (6) e (7)), a expressão analítica da densidade de corrente de despolarização vem dada por:

$$I(T) = P_0 \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (12)$$

Esta expressão representa uma curva assimétrica cuja amplitude é função linear do campo aplicado. O primeiro termo exponencial é responsável pelo crescimento lento inicial da corrente com o aumento de temperatura (quando há um aumento da mobilidade dos dipolos relaxantes). O segundo termo, dominante na gama das temperaturas mais elevadas está relacionado com o esgotamento progressivo da polarização (ver equação (6)) e é responsável pelo decaimento de $I(T)$ com o aumento de temperatura. A temperatura T_m à qual o pico apresenta o máximo de corrente, determinada pela imposição da condição de máximo na equação (12), é dada por:

$$(T_m)^2 = \frac{bE_a \tau(T_m)}{k} \quad (13)$$

A posição de um pico dipolar de

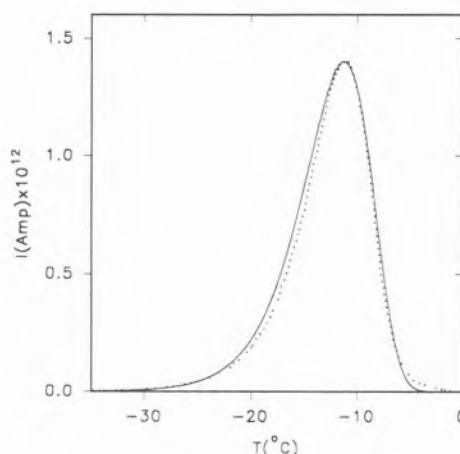


Figura 5: A curva a cheio é o resultado da simulação de um pico elementar (curva a pontilhado) obtido nas condições experimentais referidas na Figura 4 ($T_p = -20^\circ\text{C}$) e caracterizado pelos seguintes parâmetros:

$E_a = 1.82 \text{ eV}$; $\tau_0 = 5.03 \times 10^{-34} \text{ s}$; $P_0 = 1.89 \times 10^{-10} \text{ Cm}^{-2}$.

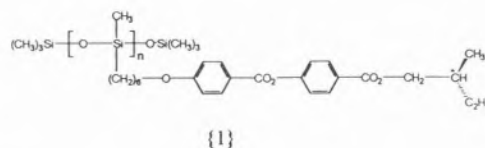
Debye é pois uma função crescente de τ_0 , b e E_a , independente de E_p , T_p e t_p , e para uma dada velocidade de aquecimento depende apenas das constantes do material. Por outras palavras, um pico elementar de correntes termostimuladas é característico do tipo de dipolos, do seu "ambiente" local e da velocidade de aquecimento.

Se um determinado pico experimental puder ser considerado um pico elementar, ou de Debye (como normalmente acontece com os resultados das experiências de polarização parcial), a sua forma pode ser reproduzida a partir da equação (12) se forem conhecidos os parâmetros P_0 , τ_0 e E_a . Na Figura 5 são apresentados, a título de exemplo, o resultado de uma experiência de polarização parcial e a respectiva curva teórica.

4 - UM EXEMPLO: CARACTERÍSTICAS GERAIS DO ESPECTRO DE CORRENTES TERMOSTIMULADAS DE UM POLÍMERO LÍQUIDO CRISTALINO

A técnica das Correntes Termostimuladas foi utilizada para estudar problemas diversos tais como a concentração de defeitos pontuais e os mecanismos de relaxação que acompanham as transições de fase estável-metastável de certos cristais iónicos, a caracterização estrutural de vários tipos de macromoléculas, etc. Apresentamos em seguida, em resumo, os resultados obtidos no estudo da dinâmica molecular de um

material particular, neste caso um polímero líquido cristalino de cadeia lateral¹. O objectivo desta apresentação é o de fornecer ao leitor uma ideia mais completa das potencialidades da técnica experimental aqui descrita, assim como o de sublinhar algumas características gerais do espectro CDT de materiais poliméricos. O polímero aqui escolhido para ilustrar tem a estrutura:



e apresenta uma transição vítrea a $T_g = -7^\circ\text{C}$ e uma temperatura de fusão $T_f = 77^\circ\text{C}$. Quer isto dizer que acima de 77°C o polímero se comporta como um líquido isotrópico e entre -7°C e 77°C ele apresenta um comportamento líquido cristalino (neste caso particular a mesofase é uma fase esméctica-C).

A partir da análise da literatura referente ao estudo de polímeros pela técnica das Correntes Termostimuladas podemos concluir que o espectro CDT apresenta três tipos de descargas ou relaxações. a) Relaxações abaixo da temperatura de transição vítrea. Um exemplo deste tipo de relaxações é apresentado na Figura 6 para o polímero {1} e a análise destas descargas revela que elas correspondem a movimentos com baixa

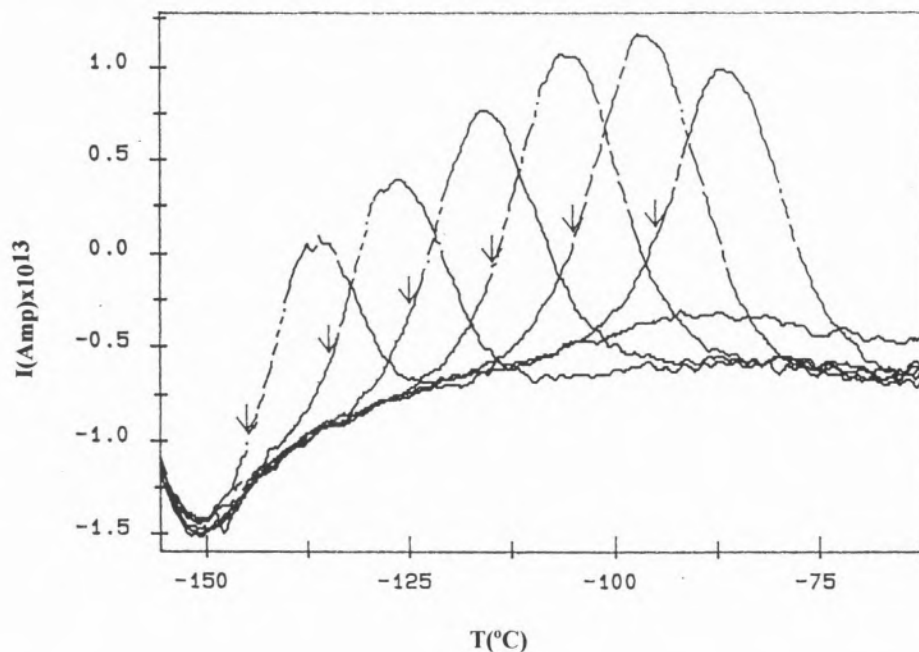


Figura 6: Componentes individuais da relaxação observada para o polímero (1) abaixo da temperatura de transição vítrea. As condições experimentais foram: campo aplicado de 600 V/mm, $T_p - T_g = 5^\circ\text{C}$, velocidade de aquecimento $8^\circ\text{C}/\text{min}$ e as temperaturas de polarização (indicadas pelas setas) variaram entre -145°C e -95°C .

energia de activação e entropia de activação desprezável, sendo por isso atribuídas a movimentos locais não-cooperativos que consistem em rotações internas de pequenos segmentos moleculares.

b) A relaxação correspondente à transição vítrea, que é observada em todos os materiais poliméricos e que está ilustrada nas Figuras 1 (pico 1) e 4 para o mesmo polímero. Esta relaxação apresenta uma característica particular, sistematicamente observada para todos os polímeros, e que se traduz no facto de as diferentes componentes desta descarga (picos representados na Figura 4 obtidos pela técnica da polarização parcial) apresentarem uma variação acentuada e concomitante das suas entalpias e entropias de activação. Este comportamento, designado por fenómeno de compensação, é atribuído ao carácter fortemente cooperativo dos movimentos moleculares envolvidos na transição vítrea. c) Relaxações acima da temperatura de transição vítrea que estão ilustradas para o polímero (1) na Figura 1 (picos 2 e 3). A origem destas relaxações é ainda objecto de alguma controvérsia. Os resultados obtidos neste e em outros polímeros líquidos cristalinos levam-nos a atribuir estas descargas a movimentos dipolares dos grupos laterais mesogénicos na fase líquida cristalina.

5- CONCLUSÕES

A técnica das Correntes de Despolarização Termostimuladas baseia-se na possibilidade de obtenção de amostras com uma polarização permanente² através da aplicação de um campo eléctrico e de tratamentos térmicos apropriados. As amostras assim obtidas encontram-se num estado de não-equilíbrio e o regresso ao equilíbrio (despolarização) pode ser provocado aquecendo a amostra a temperaturas tais que os processos de reorientação dipolar se tornem suficientemente rápidos. A corrente libertada pela amostra neste processo de aquecimento, $I(T)$, é o resultado obtido numa experiência de correntes termostimuladas e constitui o chamado espectro CDT. A análise deste espectro permite a detecção dos diferentes mecanismos de relaxação presentes na amostra. Por outro lado, a aplicação da técnica da Polarização Parcial permite a decomposição de um mecanismo complexo nas suas diferentes componentes e a obtenção dos respectivos parâmetros cinéticos.

SUGESTÕES DE LEITURA:

J. van Turnhout, *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdão, 1975. Trata-se de um trabalho muito completo, sendo

considerado um dos livros fundamentais da técnica das correntes termostimuladas.

S.H. Carr, *Thermally Stimulated Discharge Current Analysis of Polymers* em "Electric Properties of Polymers", editado por D.A. Seanor, Academic Press, Nova York, 1982.

Para além de apontar para múltiplos aspectos das propriedades eléctricas dos polímeros este livro dedica um capítulo à técnica das correntes termostimuladas, que é apresentada de uma forma clara, sendo por isso ideal para quem tenha curiosidade em conhecer com mais pormenor este assunto.

R.Chen e Y.Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Pergamon Press, Oxford, 1981.

Este livro introduz e desenvolve de forma interdisciplinar vários processos termostimulados em que uma determinada propriedade é medida durante o aquecimento controlado de uma substância. Assim, para além da técnica das Correntes de Despolarização são abordadas outras técnicas como a Calorimetria Diferencial, a Termoluminescência, a Termogravimetria, etc..

* Centro de Química -Física Molecular,
Complexo I, IST,
Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex

¹ Uma exposição geral do comportamento líquido cristalino e uma descrição das diferentes mesofases encontra-se no artigo "Cristais líquidos", *Química, Portuguesa de Química*, 48 (1993), 44.

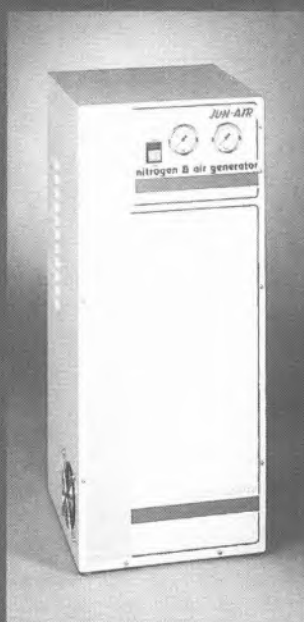
² Amostras dotadas de uma polarização permanente são designadas por electretos.

Diga adeus para sempre a uma grande parte das garrafas de gás!!!

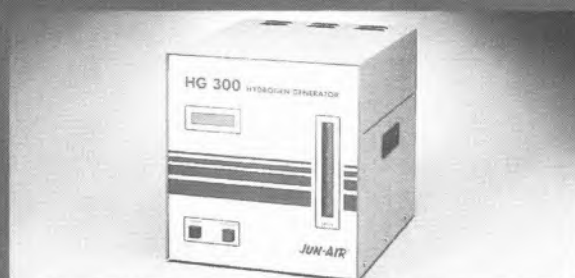
GC - AA - FTIR - LASERS - NMR - TOC...

Uma gama completa de geradores / purificadores
de gases para laboratórios
da

PEAK SCIENTIFIC (JUN-AIR)



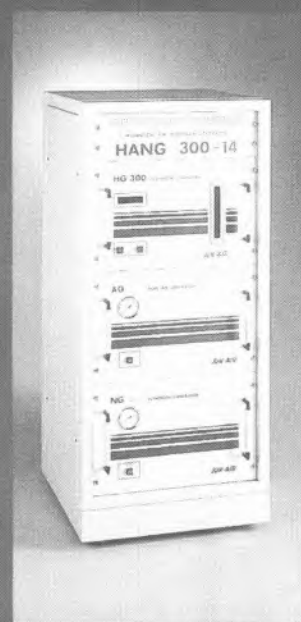
Gerador de azoto
Gerador de ar



Gerador de hidrogénio



Purificador de ar
(ar "zero")



Gerador de hidrogénio,
azoto e ar



Purificador de ar em
CO2 e H2O



Sistemas de secagem



Geradores de ar (compressores) de
alta pureza e silenciosos



Distribuidores exclusivos em Portugal.

DIAS DE SOUSA LDA

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 15, R/C - 2625 PÓVOA DE STA. IRIA - TEL. (01) 95923 16, 9592409 - TLX 43926 DISO P - FAX 959 08 13
RUA GONÇALO CRISTÓVÃO, 294, 7º ET, 4000 PORTO - TEL. (02) 31 08 39, 208 24 90 - FAX (02) 32 35 73
CANADA DOS FOLHADAIS, Nº 15 - 9700 ANGRA DO HEROÍSMO - AÇORES - TEL. (095) 3 25 12 - FAX (095) 3 13 38