BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
2002

Recebido em 19/04/02
Fila

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO TÉRMICO E VIBRACIONAL DO IONÔMERO NAFION

CARLOS NALVO MACHADO JÚNIOR
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF.DR. YOSHIO KAWANO

Departamento de Química Fundamental
Área Físico-Química

São Paulo
2002

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004688

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Machado Júnior, Carlos Nalvo
M149e Estudo térmico e vibracional do ionômero nafion /
Carlos Nalvo Machado Júnior. -- São Paulo, 2002.
75p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Kawano, Yoshio

I. Espectroscopia vibracional I. T. II. Kawano,
Yoshio, orientador.

543.0858 CDD

“Estudo Térmico e Vibracional do Ionômero Nafion”

**CARLOS NALVO MACHADO
JÚNIOR**

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
IQ – USP

Profa. Dra. NICOLE RAYMONDE DEMARQUETTE
EP – USP

SÃO PAULO
12 DE JUNHO 2002.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, pela orientação paciente, dedicada e inteligente durante a realização deste trabalho.

Aos Profs.Drs. Oswaldo Sala e Márcia Laudelina Arruda Temperini, por me mostrarem o quanto há de belo em espectroscopia molecular.

À Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria pela maneira sempre atenciosa e carinhosa que me auxiliou na obtenção dos espectros Raman.

Ao Prof.Dr. Roberto M. Torresi pela doação das membranas Nafion.

Aos amigos dos laboratórios (B5 e B4), em especial ao Laércio pelas discussões interessantes que tivemos.

Aos meus pais,
Carlos e Rosa,
por tudo.
*Na estória da minha vida,
vocês são os capítulos
que eu mais gosto
de reler.*

*Aos meus amigos,
por tudo aquilo
que vocês representam.
Sem vocês, nem Dostoiévski
faria sentido para mim.*

Índice

	Página
Resumo	01
Abstract	02
1. Ionômeros.....	03
1.1. Introdução.....	03
1.2. Resumo das descrições teóricas para os ionômeros..	04
1.3. Histórico.....	06
1.4. Nafion.....	07
1.5. Morfologia do Nafion.....	09
1.6. Modelos para o Nafion.....	09
1.7 Objetivos.....	12
2. O modo vibracional.....	13
2.1. Espectro no infravermelho.....	15
2.2. Espectro Raman.....	16
2.3. Fotoacústico por transformada de Fourier.....	17
3. Análise Térmica.....	20
3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	20

3.1.1. DSC por fluxo de calor.....	20
3.1.2. DSC por compensação de potência.....	21
3.2 Termogravimetria.....	22
4 Materiais e Métodos.....	24
4.1 Características das membranas.....	24
4.2 Troca iônica.....	24
4.3 Equipamentos utilizados.....	24
4.3.1 Espectros no infravermelho.....	24
4.3.2 Espectros Raman.....	24
4.3.3 Termogravimetria.....	24
4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	25
5. Resultados e Discussão.....	26
5.1. Espectros fotoacústicos do Nafion.....	26
5.2. Espectros Raman.....	30
5.3. Considerações preliminares sobre a atribuição vibracional.....	32
5.4. Bandas do grupo éter.....	34
5.5. A água e o grupo sulfonato.....	35
5.6. A matriz fluorocarbônica.....	40
5.6.1. Modos vibracionais de espécie A_1	40

5.6.2. Modos vibracionais de espécie A_2	40
5.6.3. Modos vibracionais de espécie E_1	41
5.6.4. Modos vibracionais de espécie E_2	42
5.6.5. Comparação experimental X teórica.....	43
5.7. O estudo termogravimétrico.....	44
5.7.1. Termogravimetria das membranas.....	44
5.7.2. Avaliação do conteúdo de água por TG.....	48
5.7.3. A degradação térmica da membrana.....	54
5.8. DSC das membranas.....	58
6. Conclusões.....	70
7. Referências bibliográficas.....	73

Resumo

O Nafion é um ionômero constituído por uma matriz de politetrafluoroetileno (PTFE) contendo ramificações laterais terminadas em grupos sulfônicos.

Neste trabalho, a membrana na forma ácida e nas formas salinas (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+) foram analisadas, via espectroscopia vibracional e análise térmica.

Para proceder à análise vibracional, dividiu-se o ionômero em três grupos, cada qual pertencente a um grupo pontual distinto: o grupo sulfonato (C_{3v}); o grupo éter (C_{2v}) e a matriz fluorocarbônica $D(14\pi/15)$.

O grupo sulfonato apresenta modos vibracionais de estiramento simétrico (1060 cm^{-1}) e de estiramento degenerado (na região de 1300 cm^{-1}).

O Nafion apresenta dois grupos éter, os quais deram origem no espectro a duas bandas: uma em 984 cm^{-1} e outra na região de 970 cm^{-1} . Verificou-se que apenas a banda em 970 cm^{-1} sofre uma influência mais direta do ambiente iônico.

A atribuição das bandas da matriz polimérica foi feita considerando-se que a cadeia de PTFE apresenta estrutura helicoidal (15_7). Nesta estrutura são previstas a existência de quatro espécies de simetria que apresentam atividade nos espectro Raman e infravermelho. No Raman são ativos os modos de espécie A_1 , E_1 e E_2 e no infravermelho são ativos os modos de espécie A_2 e E_1 .

A análise térmica dividiu-se em: termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. A termogravimetria mostrou que a membrana na forma ácida apresenta um padrão de decomposição distinto das membranas nas formas salinas.

A calorimetria exploratória diferencial mostrou que a membrana na forma ácida apresenta três eventos endotérmicos: em 134°C , em 250°C e o último em 325°C . Na membrana nas formas salinas apenas o primeiro pico endotérmico é bastante evidente, o segundo pico é pouco pronunciado e o terceiro está completamente ausente.

Abstract

Nafion is an ionomer that consists of a polytetrafluoroethylene (PTFE) backbone with side chains terminated with a sulfonate group.

In this work, Nafion in acid and saline forms (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+) forms were investigated by vibrational spectroscopy, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. To proceed to the vibrational analysis the ionômero was splitted into three regions and which one has its own symmetry group. Sulfonate group (C_{3v}), ether group (C_{2v}) and the polymeric matrix $\text{D}(14\pi/15)$.

The sulfonate group presents two modes: the symmetric stretching (1060 cm^{-1}) and the degenerated stretching (around 1300 cm^{-1}).

Nafion has two ether groups which originated two bands: one in 984 cm^{-1} and the other in 970 cm^{-1} . We verify that only the band in 970 cm^{-1} is affected by the ionic ambient.

The assignment of the polymeric band was made considering that the PTFE has helicoidal structure (15_7). In this structure four symmetry species are predicted. In Raman spectra the following species are active: A_1 , E_1 and E_2 and the infrared are active the species: A_2 and E_1 .

Thermal analysis consisted of thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Thermogravimetry shows that water content is dependent of cation change. Thermogravimetry also shows that the membrane in the acid and saline forms have different mechanisms of decomposition.

Differential scanning calorimetry of Nafion-H shows three endothermic peaks: the first in 134°C , the second in 250°C and the last in 325°C . Nafion saline forms shows only the first peak.

1. Ionômeros

1.1 Introdução

Ionômeros são polímeros que apresentam ramificações contendo grupos iônicos ligados quimicamente às cadeias poliméricas numa proporção menor que 15%(em mols)^[1].

A introdução dessas ramificações, nas cadeias poliméricas, causa grandes modificações nas propriedades físicas e químicas do material, quando estas são comparadas com as propriedades do polímero precursor (não-iônico)^[2,3]. Na figura 1.1 segue uma representação esquemática de um ionômero aniônico:

Figura 1.1 Representação esquemática de um ionômero aniônico. As linhas contínuas representam a cadeia carbônica, os (-) representam os grupos iônicos ligados covalentemente à cadeia carbônica e os (+) representam os contra-íons.

A combinação de uma região iônica em uma matriz de baixa polaridade forma uma grande classe de ionômeros, os quais variam suas propriedades em função da matriz polimérica e da funcionalidade do grupamento iônico (carboxilato, sulfonato). As modificações das propriedades do polímero resultam da associação dos grupos iônicos formando agregados.

A primeira evidência experimental da existência de agregados iônicos em ionômeros advém da existência de um máximo de reflexão em

experimentos de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)^[4-9]. Este máximo de reflexão - denominado pico iônico - é decorrente da diferença de densidade eletrônica entre as regiões ricas e pobres em íons no polímero. Portanto, como o pico iônico está ausente no precursor não-iônico (no caso do Nafion, o politetrafluoroetileno (PTFE)), ele foi atribuído à presença de agregados iônicos em ionômeros.

1.2 Resumo das descrições teóricas para os ionômeros

Do ponto de vista teórico, a primeira descrição para os ionômeros foi desenvolvida por Eisenberg^[10]. Neste trabalho, ele assumiu a existência de dois tipos de agregados iônicos: os multipletos e os *clusters*. Os multipletos constituídos de poucos pares iônicos, entre 6 e 8 pares iônicos. Acima desses valores de concentração de grupos iônicos ligados à cadeia polimérica, há a formação de agregados maiores designados “clusters”, os quais apresentam estrutura micelar (micelas reversas).

Diversas variações do modelo de Eisenberg foram propostas por Forsman^[11], Dreyfus^[12] e Dayte e Taylor^[13], as quais exploraram o balanço das forças envolvidas na agregação dos dipolos. Entretanto, as conclusões gerais sobre as características dos multipletos foram similares às obtidas no trabalho de Eisenberg.

Em 1973, Marx *et al.*^[14] propuseram um modelo no qual o pico iônico foi atribuído à diferença de densidade eletrônica entre os cátions metálicos e as cadeias poliméricas. Este modelo admite a existência de multipletos, com raio de aproximadamente 5 Å, arranjos numa rede paracristalina. A conclusão dos autores foi que o pico iônico resultava de uma interferência entre os agregados iônicos, correspondendo a uma distância regular entre os agregados.

Em 1974, Macknight *et al.*^[15] sugeriram que o pico iônico era devido a uma interferência intra-agregado. Neste modelo designado “core-shell”, os autores assumiram que os agregados (core), com raio de 8-10 Å e contendo

aproximadamente 50 pares iônicos, encontram-se circundados por um material de baixa densidade eletrônica: as cadeias poliméricas (shell).

Em 1980, Roche *et al.*^[7] propuseram o modelo lamelar, que é conceitualmente semelhante ao modelo “core-shell”, entretanto, ele apresenta diferenças na geometria do agregado. Neste modelo, os autores propuseram que a região dos agregados iônicos (core) apresenta a estrutura de uma lamela envolvida por lamelas de cadeias carbônicas (shell). A origem do pico iônico é atribuída à diferença de densidade eletrônica entre a lamela central e as lamelas das extremidades.

Em 1982, Yarusso e Cooper^[16] propuseram o modelo da esfera rígida modificada, no qual os agregados são considerados como esferas rígidas com aproximadamente 10 Å de raio e contendo aproximadamente 20 pares iônicos. Os autores atribuíram o pico iônico ao efeito de espalhamento entre os agregados.

Os modelos de esfera rígida e core-shell explicam quantitativamente bem o pico iônico observado em experimentos de SAXS. Todavia, eles não conseguem explicar satisfatoriamente bem as propriedades mecânicas, as quais indicam uma morfologia em duas fases.

Em 1990, surgiu um modelo capaz de conciliar os dados de SAXS com os resultados das análises das propriedades mecânicas. Este modelo, EHM^[17] (Eisenberg-Hird-Moore), postula que as cadeias existentes, nas vizinhanças dos agregados, apresentam mobilidade reduzida se comparadas às cadeias de regiões mais afastadas dos agregados. A mobilidade das cadeias no polímero é função de sua massa molecular e, portanto, ancorando uma cadeia a um agregado, ocorre um aumento em sua massa molecular efetiva, o que reduz sua mobilidade.

Aumentando o número de íons, é esperado que o tamanho e/ou a quantidade de multipletos aumentem. Neste caso, Eisenberg *et al.*^[17], propuseram que aquelas regiões de mobilidade reduzida que circundam cada multiplete podem se sobrepor, formando grandes regiões contíguas de mobilidade reduzida, assim chamadas clusters. No modelo EHM, os clusters não possuem tamanho ou geometria definidos e são formados por íons, moléculas de água e segmentos da cadeia polimérica. A existência de clusters, conforme concebida neste modelo, permite explicar a presença de duas

transições vítreas (T_g) observadas em estudos de relaxação mecânica de alguns ionômeros.

Segundo os autores, somente ionômeros que contêm clusters podem apresentar duas transições vítreas. Eles consideraram que, para baixas concentrações de íons, apenas multipletos devem existir e estes multipletos isolados são muito pequenos para apresentarem a sua própria T_g . Nesta situação apenas uma T_g é observada, freqüentemente em uma temperatura superior àquela apresentada pelo polímero não-iônico, e esta diferença deve-se às forças interiônicas que dificultam a mobilidade das cadeias.

Com o aumento de grupos iônicos ligados quimicamente às cadeias poliméricas, os clusters são formados. Estes últimos são caracterizados por grandes regiões de material polimérico com mobilidade reduzida, de tal forma que o material pode apresentar um comportamento de duas fases e exibir outra T_g . Nestes casos, os ionômeros podem apresentar duas transições vítreas: uma associada ao movimento das cadeias próximas dos *clusters* e que apresentam mobilidade reduzida e outra das cadeias afastadas dos *clusters*.

Embora existam várias evidências da existência de *clusters* e multipletos, ainda existem dúvidas sobre o tamanho e as modificações que os *clusters* sofrem devido às variações do conteúdo de água na membrana^[18]. Assim, modificações dos modelos existentes foram propostas para tentar compreender as interações que conduzem à formação dos agregados^[19].

1.3 Histórico^[3]

O desenvolvimento dos ionômeros tem início em 1930, quando foi registrada uma patente para a carboxilação de elastômeros.

Em 1949, B. F. Goodrich introduziu um dos primeiros elastômeros baseados em interações iônicas, o poli(butadieno-co-acrilonitrila-co-ácido acrílico). Este material quando neutralizado com Zn^{2+} apresentou melhoria nas propriedades elásticas e de adesão, quando comparado com copolímeros convencionais.

No início da década de 1950, uma segunda família de elastômeros com um grau substancial de interações iônicas foi introduzida pela E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc. Estes ionômeros foram sintetizados através da sulfonação de polietileno clorado e o material assim obtido, quando curado com óxidos de metais, deu origem a uma combinação de ligações cruzadas de natureza iônica e covalente. Estes materiais foram comercializados pelo nome de Hypalon®.

Em meados de 1960, a Du Pont passou a comercializar o poli(etileno-co-ácido metacrílico) parcialmente neutralizado com Zn^{2+} ou Na^+ , com o nome de Surlyn®. Este ionômero possui propriedades elásticas superiores aos polietilenos convencionais e, por isso, encontra, atualmente, grande aplicação no setor de embalagens.

Ainda na década de 1960 foi desenvolvida, pela Du Pont, a membrana Nafion®, o primeiro ionômero perfluorossulfonado disponível comercialmente. Atualmente esta membrana é utilizada como trocadora de cátions em uma grande variedade de processos eletroquímicos.

1.4 Nafion®

Os ionômeros perfluorosulfonados foram desenvolvidos pela E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., em meados da década de 1960 e passaram a ser comercializados no início da década de 1970.

As membranas Nafion são sintetizadas a partir da copolimerização de unidades de tetrafluoretileno TFE ($CF_2=CF_2$) e do éter fluorado ($CF_2CFOC(CH_3)FOCF_2CF_2SO_2F$). O produto precursor da copolimerização (precursor não-iônico), que contém o grupo final SO_2F , pode ser convertido a sulfonato, através da reação de hidrólise do material precursor. As equações químicas das reações de síntese do Nafion são mostradas a seguir:

As membranas Nafion são, portanto, copolímeros constituídos de uma cadeia principal de politetrafluoroetileno (PTFE) e de cadeias laterais de éter fluorado terminadas por grupos sulfônicos (SO_3^-). A fórmula estrutural do Nafion segue abaixo:

Na fórmula estrutural representada acima, M^+ é um contra-íon (H^+ , Li^+ , Na^+ , etc.). A massa equivalente da membrana Nafion disponível comercialmente e utilizada neste trabalho é de 1100g do polímero por mol de grupos SO_3^- ($n \cong 6.5$).

1.5 Morfologia do Nafion

A morfologia do Nafion foi estudada por microscopia de força atômica (AFM)^[20] e por difração de raios-X a baixos ângulos (SAXS)^[5,21], sendo observada uma reflexão que foi atribuída ao agregado iônico

Espalhamentos de raios-X a ângulos largos (WAXS) revelaram que existe cristalinidade no Nafion não hidrolisado^[5]. Já, o estudo de polímeros de diferentes massas equivalentes demonstrou que o decréscimo da massa equivalente também acarreta um decréscimo na cristalinidade da amostra, ou seja, quanto maior a quantidade de grupos sulfonato, menor a cristalinidade da matriz polimérica.

Por outro lado, o efeito da hidratação da membrana altera de maneira pouco significativa a cristalinidade da matriz polimérica, quando comparada com a mudança da massa equivalente. Resultados similares foram obtidos para membranas substituídas por diferentes cátions. Portanto, a formação de agregados iônicos não destrói completamente a cristalinidade da matriz polimérica.

1.6 Modelos para o Nafion

Para descrever a microestrutura das membranas Nafion foram propostos alguns modelos baseados principalmente na interpretação de dados espectroscópicos^[22], de SAXS^[5,21] e de transporte iônico^[23-27].

Em 1977, Gierke^[28] propôs, a partir de resultados de SAXS, um dos primeiros modelos para descrever a microestrutura da membrana Nafion. Este modelo propõe a formação de agregados iônicos esféricos, apresentando as cadeias laterais terminadas com o grupo sulfonato no interior da esfera e formando estruturas de micelas inversas. Neste modelo os agregados possuem raio ao redor 20 Å e estão espaçados de 50 Å. A conexão entre os agregados é feita por canais de cerca de 10 Å de diâmetro, conforme representado na figura 1.2:

Figura 1.2 Representação esquemática do modelo de Gierke para o ionômero Nafion.

A presença de canais interligando os agregados explica de maneira satisfatória a condução iônica apresentada pelas membranas Nafion.

No modelo de Gierke, os grupos sulfonados encontram-se próximos à interface do agregado, e em contato com a água absorvida que se encontra no interior do agregado. Esta estrutura satisfaz a tendência dos grupos sulfonatos de serem hidratados e minimiza as interações desfavoráveis entre a água e a matriz fluorocarbônica.

Foram encontradas evidências experimentais de transporte iônico^[23] e de RMN de ^{23}Na ^[24], que são satisfatoriamente descritas por este modelo. No entanto, ele encontra dificuldade em explicar alguns resultados de SAXS e de expansão em água.

Yeager e Steck^[25], com base em estudos de transporte iônico, propuseram um modelo em 3 fases para descrever a microestrutura das membranas Nafion. Uma representação esquemática da estrutura da membrana neste modelo é mostrada na figura 1.3:

Figura 1.3: Representação esquemática do modelo de Yeager e Steck para o ionômero Nafion.

Neste modelo são consideradas três regiões: uma consiste de uma fase hidrofóbica composta pelas cadeias fluorocarbônicas (A); outra constituída de agregados iônicos contendo água e os grupos iônicos (B); e a última é uma região interfacial que contém grande número de cadeias laterais e uma pequena quantidade de água e pares iônicos isolados. Este modelo explica a presença do desdobramento das bandas vibracionais da água, apontado por Falk^[29], apresentando as moléculas de água submetidas a dois ambientes distintos.

Foram publicados outros trabalhos que tentaram elucidar a microestrutura complexa do Nafion^[19,30] e descrever os mecanismos de transporte de cargas nestas membranas, mas não existe ainda um modelo que contemple o conjunto dos dados adquiridos.

O Nafion vem sendo utilizado como membrana trocadora de íons na produção eletrolítica de cloro e soda cáustica^[11], apresentando vantagens em relação a outras tecnologias como, por exemplo, a do amálgama de mercúrio. A membrana Nafion também é utilizada como catalisador em reações orgânicas, protetor de corrosão, e existem possibilidades de aplicações futuras

em sensores de espécies químicas em meio biológico como, por exemplo, sensores de óxido nítrico em meio fisiológico.

Logo, a elucidação da microestrutura e a compreensão dos mecanismos de transporte nas membranas Nafion são essenciais para melhorar a performance destas membranas em suas aplicações atuais e para o desenvolvimento de aplicações futuras.

1.7 Objetivos

O objetivo desta dissertação foi estudar via espectroscopia vibracional – Raman e infravermelho – e análise térmica – termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, membranas Nafion de massa equivalente 1100 (massa de membrana (g)/mol de grupos sulfonato). Em particular, o enfoque deu-se sobre as interações entre as espécies químicas no interior dos agregados iônicos, e a maneira pela qual estas interações são alteradas pela substituição de íons nos agregados.

Os capítulos 2 e 3 visam apresentar de maneira reduzida os princípios das técnicas espectroscópicas e de análise térmica que foram utilizadas neste trabalho.

2 O modo vibracional^[31,32]

O modo das vibrações moleculares pode ser satisfatoriamente descrito como um tema da mecânica de pequenas oscilações, dado que o sistema está sujeito a uma função potencial que representa um equilíbrio estável e que depende unicamente das distâncias internucleares. Segue um breve desenvolvimento sobre o tratamento mecânico de tais sistemas.

Dada uma molécula com N átomos, existem 3N ($x_1, x_2, \dots, x_{3N}$) coordenadas cartesianas de posição. Admitindo-se um tratamento clássico, a descrição do movimento, desprezando a ação de forças externas, poderia ser obtida a partir da resolução de um sistema de equações diferenciais do tipo:

$$m_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} = \sum_{j=1}^{3N} F_{ji} \quad (2.1)$$

Na qual F_{ji} corresponde à força sofrida no i-ésimo átomo devida ao j-ésimo átomo.

Entretanto, as ligações entre os átomos impõem restrições ao movimento molecular, que faz com que as coordenadas $\{x_1, x_2, \dots, x_{3N}\}$ não sejam todas independentes e conseqüentemente as equações do tipo (2.1) também não serão todas independentes.

Todavia, as restrições impostas pelas ligações entre os átomos satisfazem equações da seguinte forma:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_{3N}, t) = 0 \quad (2.2)$$

As restrições, que satisfazem relações conforme a equação acima, são ditas restrições holonômicas. Portanto, em um sistema, se existirem k restrições holonômicas, estas podem ser utilizadas para eliminar k das 3N coordenadas e então sobrarão 3N-k coordenadas independentes. Outra formulação possível e mais usual em espectroscopia molecular consiste em considerar 3N-k novas coordenadas

independentes ($q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}$) que guardam com as coordenadas cartesianas relações da forma:

$$x_1 = x_1(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}, t) \quad (2.3)$$

As novas coordenadas são chamadas de coordenadas generalizadas. Entretanto, no estudo das vibrações moleculares, elas também são chamadas de coordenadas internas, pois representam as distâncias e os ângulos formados entre as ligações. As coordenadas internas (q_i) apresentam, sobretudo, a vantagem de representar o campo de forças na molécula, independentemente da orientação desta no espaço.

O número de coordenadas internas é $3N-6$ para moléculas não-lineares, ou $3N-5$ para moléculas lineares. Este número de coordenadas também pode ser obtido, introduzindo-se, nas equações de movimento, as condições de conservação de momento linear e de conservação de momento angular.

Por sua vez, estas $3N-6$ ($3N-5$) coordenadas darão origem ao mesmo número de equações diferenciais do tipo (2.1) que levarão, na resolução do problema, admitindo-se a aproximação do oscilador harmônico, às $3N-6$ ou $3N-5$ frequências próprias de oscilação do sistema.

Uma solução particular para as equações (2.1) escritas em coordenadas internas seria dada por:

$$q_{i\alpha} = L_{i\alpha} \cos(2\pi\nu_\alpha t + \phi_\alpha) \quad (i = 1, 2, \dots, 3N-6) \quad (2.4)$$

A solução geral pode ser obtida através da combinação linear das soluções particulares e então vem que:

$$q_i = \sum_{\alpha} Q_{0\alpha} q_{i\alpha} = \sum_{\alpha} Q_{0\alpha} L_{i\alpha} \cos(2\pi\nu_\alpha t + \phi_\alpha) = \sum_{\alpha} L_{i\alpha} Q_{\alpha} \quad (2.5)$$

Na qual $Q_{\alpha} = Q_{0\alpha} \cos(2\pi\nu_\alpha t + \phi_\alpha)$ correspondem às coordenadas normais.

O tratamento do modo vibracional, em coordenadas normais, permite desacoplar os osciladores. Nestas coordenadas todos os átomos executam

deslocamentos com a mesma frequência, embora a amplitude da vibração possa variar.

O objetivo último da análise vibracional consiste em atribuir uma frequência observada no espectro a uma determinada coordenada normal. Até agora, foi focado apenas o tratamento mecânico das oscilações. No próximo item será abordada a maneira pela qual estas vibrações interagem com a radiação incidente.

2.1 Espectro no Infravermelho

Para que ocorra a absorção da radiação incidente por uma dada molécula, é necessário que o campo elétrico oscilante associado à vibração molecular, entre em ressonância com o campo elétrico da radiação eletromagnética. Para isso, a frequência absorvida deverá ser uma das frequências próprias da molécula.

A regra de seleção para que haja atividade no infravermelho pode ser expressa pelo momento de transição que é dado por:

$$[\mu]_{mn} = \int \Psi_m(Q_\alpha) \mu \Psi_n(Q_\alpha) dQ_\alpha \quad (2.6)$$

Na equação (2.6), μ representa o momento de dipolo do estado vibracional fundamental e Ψ_m e Ψ_n são, respectivamente, as autofunções dos estados fundamental e excitado.

A atividade no infravermelho associada à coordenada normal Q_α pode, pois, ser determinada resolvendo-se o momento de transição para cada uma das componentes cartesianas (x, y, z):

$$\begin{aligned} [\mu_x]_{mn} &= \int \Psi_m(Q_\alpha) \mu_x \Psi_n(Q_\alpha) dQ_\alpha \\ [\mu_y]_{mn} &= \int \Psi_m(Q_\alpha) \mu_y \Psi_n(Q_\alpha) dQ_\alpha \\ [\mu_z]_{mn} &= \int \Psi_m(Q_\alpha) \mu_z \Psi_n(Q_\alpha) dQ_\alpha \end{aligned} \quad (2.7)$$

E, portanto, a vibração associada à coordenada normal Q_α será ativa no infravermelho desde que uma das integrais do tipo (2.7) seja diferente de zero.

2.2 Espectro Raman

O fenômeno de espalhamento Raman pode ser descrito como uma colisão inelástica entre um fóton e uma molécula, com modificação na energia do fóton espalhado.

Se o fóton perde parte de sua energia para a molécula, que passa para um estado excitado, obtém-se uma banda Raman Stokes, caso ocorra o contrário e o fóton ganhe energia no processo (colidindo com uma molécula que já se encontre em algum estado excitado) tem-se uma banda Raman anti-Stokes.

O efeito Raman contrapõe-se ao espalhamento Rayleigh, no qual o fóton espalhado possui a mesma energia do fóton incidente.

Os três fenômenos podem ser esquematizados conforme a figura 2.1:

Figura 2.1. Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.

Na figura 2.1 as linhas contínuas representam auto-estados da molécula e as linhas tracejadas representam estados virtuais ou intermediários (combinação linear de auto-estados).

As bandas Stokes são mais intensas que as bandas anti-Stokes, pois suas intensidades dependem das populações dos diferentes estados, que obedecem, numa situação de equilíbrio térmico, à distribuição de Boltzmann.

O efeito Raman é fisicamente diverso da absorção no infravermelho e, conseqüentemente, apresenta regras de seleção distintas. A atividade no efeito Raman está ligada à variação do tensor de polarizabilidade com a vibração considerada. Tem-se, portanto, a regra de seleção expressa por:

$$[\alpha]_{mn} = \int \Psi_m(Q_a) \alpha \Psi_n(Q_a) dQ_a \quad (2.8)$$

O tensor de polarizabilidade é um tensor simétrico ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$) contendo seis componentes, α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} e α_{yz} e, portanto, a equação (2.8) deve ser resolvida para as seis componentes:

$$\begin{aligned} [\alpha_{xx}]_{mn} &= \int \Psi_m(Q_a) \alpha_{xx} \Psi_n(Q_a) dQ_a \\ [\alpha_{yy}]_{mn} &= \int \Psi_m(Q_a) \alpha_{yy} \Psi_n(Q_a) dQ_a \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Analogamente ao infravermelho, se uma destas integrais for diferente de zero a vibração associada à coordenada normal Q_a apresentará atividade no espectro Raman.

2.3 Fotoacústico por transformada de Fourier^[33]

Os espectros obtidos por transformada de Fourier apresentam vantagem em relação àqueles obtidos pelas técnicas de dispersão. Essa vantagem se traduz no espectro pelo aumento da relação sinal/ruído, a qual é obtida minimizando a quantidade de elementos dispersivos.

A técnica de obtenção do espectro infravermelho por transformada de Fourier faz uso do interferômetro de Michelson. A figura 2.2 apresenta a representação esquemática de um espectrômetro FTIR, contendo um interferômetro de Michelson.

Figura 2.2. Esquema de um espectrômetro FTIR.

À medida que o espelho móvel muda de posição, o caminho óptico da radiação que atravessa o separador de feixes (beamsplitter) é alterado e a interferência desta onda com a radiação que é refletida pelo espelho fixo faz com que a radiação que incide na amostra apresente intensidade modulada.

Obtém-se, desta maneira, o interferograma que é uma função de intensidade ($I(\delta)$) por caminho óptico (δ).

Pode-se obter o espectro ($B(\nu)$) aplicando-se, no interferograma, o operador de Transformada de Fourier. A expressão analítica deste operador em $I(\delta)$ é mostrada na equação (2.9):

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (2.9)$$

Entretanto, na expressão (2.9) os limites de integração não são realizáveis fisicamente, uma vez que (δ) é dado pelo deslocamento do espelho móvel. Esta limitação no intervalo de integração leva ao aparecimento, no espectro, de “pés” na banda.

Na figura 2.3 é mostrada uma representação esquemática destes “pés” na banda:

Figura 2.3. Espectro típico com os “pés” na banda.

Para minimizar este problema, o interferograma é multiplicado por uma função de apodização (“ápodos” = sem pés). Existem diversas funções de apodização, todas elas minimizam os “pés” no espectro, mas também diminuem a intensidade e aumentam a largura da banda. Após a apodização o espectro assume o seguinte apresentado na figura 2.4:

Figura 2.4. Espectro típico obtido após a apodização.

3 Análise Térmica^[34,35]

As diferentes técnicas de análise térmica são caracterizadas pelo monitoramento de uma ou mais propriedades físicas de um sistema, quando este é submetido a uma variação controlada de temperatura. Neste trabalho foram utilizadas duas dessas técnicas: a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a termogravimetria (TG).

Os princípios de cada uma dessas técnicas são, a seguir, apresentados de maneira sintética.

3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

Na técnica de DSC uma amostra e uma referência são submetidas a uma variação controlada de temperatura e em decorrência de um evento térmico na amostra, surge uma diferença de temperatura entre a referência e a amostra. Essa diferença de temperatura é monitorada e convertida para fluxo de calor dando origem à curva de DSC.

Os equipamentos de DSC dividem-se em dois grupos: os de fluxo de calor e os de compensação de potência.

3.1.1 DSC por fluxo de calor

Na calorimetria exploratória diferencial por fluxo de calor, a diferença de temperatura entre uma referência e a amostra é monitorada em função do tempo ou da temperatura, sob condições controladas de temperatura e esta diferença de temperatura entre a amostra e a referência é proporcional ao fluxo de calor.

O esquema de um sistema de DSC por fluxo de calor é mostrado na figura 3.1:

Figura 3.1: Esquema do aparelho de DSC por fluxo de calor da TA Instruments.

A constituição do compartimento de amostra é diferente do DTA clássico. O termopar é colocado na base dos suportes da referência e da amostra e uma segunda série de termopares mede a temperatura do forno e da placa termossensível.

Durante uma transição de fase, o calor liberado ou absorvido pela amostra altera o fluxo de calor através da placa termossensível. Esta variação no fluxo de calor causa um incremento na diferença de temperatura que é medida entre a placa termossensível e o forno, dando origem à curva de DSC.

Neste trabalho foi utilizado um aparelho de DSC por fluxo de calor, da TA Instruments, conforme descrito acima.

3.1.2 DSC por compensação de potência

Um calorímetro DSC por compensação de potência emprega um princípio de operação diferente do sistema de DSC descrito anteriormente. A estrutura de um calorímetro por compensação de potência é mostrada na figura 3.2:

Figura 3.2. Esquema do aparelho de DSC por compensação de potência da Perkin Elmer Corp.

A base do carregador de amostra é colocada num recipiente de resfriamento e os carregadores da referência e da amostra são individualmente equipados com um sensor, o qual mede a diferença de temperatura entre a base do carregador e uma resistência aquecida.

Se uma diferença de temperatura é detectada entre a amostra e a referência, devido a uma transição térmica na amostra, uma certa quantidade de energia é fornecida até que a diferença de temperatura seja menor que um valor pré-estabelecido, usualmente 0,01K. A energia empregada por unidade de tempo é monitorada em função da temperatura ou do tempo, dando origem à curva de DSC por compensação de potência.

3.2 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica que monitora a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (no modo de varredura) ou em função do tempo (no modo isotérmico). A TG é normalmente utilizada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica de materiais sob diversas condições.

Uma das dificuldades em se utilizar a termogravimetria é que a curva de TG é fortemente influenciada pelas condições experimentais empregadas. Fatores como a massa da amostra, a natureza e a pressão do gás no

carregador de amostra e a taxa de aquecimento têm forte influência na curva de TG resultante. Assim sendo, os parâmetros ótimos para a obtenção das curvas têm de ser ajustados e mantidos durante o curso dos experimentos.

As curvas de TG são expressas pela porcentagem em massa (%m), ou variação da porcentagem em massa ($\% \Delta m$) da amostra em função da temperatura (T) ou do tempo (t).

Na figura 3.3 segue um diagrama da aparelhagem envolvida na termogravimetria:

Figura 3.3. Diagrama da aparelhagem usada na termogravimetria.

4 Materiais e Métodos

4.1 Características das membranas

As membranas Nafion estudadas apresentavam as seguintes características: Nafion-112 (51 ± 2) μm ; Nafion-115 (120 ± 3) μm e Nafion-117 (178 ± 3) μm . Todas as membranas possuíam massa equivalente 1100 (1100 g de polímero/mol de grupos sulfonato), provenientes da Aldrich.

4.2 Troca iônica

As substituições iônicas nas membranas foram feitas mergulhando-as em solução 1 mol/L dos respectivos cátions de metais alcalinos, por um período de 24 horas, à temperatura ambiente, conforme procedimento descrito na literatura^[25].

4.3 Equipamentos utilizados

4.3.1 Espectros no infravermelho

Os espectros no infravermelho das membranas na forma ácida e nas formas salinas foram adquiridos por técnica fotoacústica, pois a mesma possibilita a obtenção dos espectros sem tratamento prévio da amostra. Para a aquisição dos espectros foi utilizado o equipamento da Bomem, modelo DA3, equipado com acessório fotoacústico da MTEC modelo 200. Para aumento da relação sinal/ruído, cada espectro consistiu na acumulação de 64 varreduras.

4.3.2 Espectros Raman

Os espectros Raman das membranas foram obtidos, usando-se equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope, System 3000, com linha de excitação em 632.8 nm. Cada espectro consistiu na acumulação de 200 varreduras, visando otimizar a razão sinal/ruído.

4.3.3 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas das membranas foram obtidas, usando-se equipamento Hi-Res TGA 2950, da TA Instruments. Os parâmetros utilizados foram os seguintes:

Intervalo de temperatura: 25 a 700°C;

Atmosfera: N₂;

Vazão do gás de purga: 100 mL/min

Rampa de aquecimento: 20°C/min

Resolução: 3

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas usando-se equipamento DSC-10, da TA Instruments. Os parâmetros para a aquisição das curvas são os seguintes:

Intervalo de temperatura: 25 a 350°C;

Atmosfera: N₂;

Vazão do gás de purga: 40 mL/min

Rampa de aquecimento: 10°C/min

5 Resultados e Discussão

5.1 Espectros Fotoacústicos do Nafion

Dentre as técnicas de obtenção de espectro no infravermelho, optou-se pela técnica fotoacústica por não requerer nenhuma preparação prévia da amostra. O equipamento utilizado foi o espectrômetro com transformada de Fourier da Bomem, modelo DA3, equipado com acessório fotoacústico da MTEC modelo 200.

Foram obtidos os espectros fotoacústicos na região do infravermelho (450 a 4000 cm^{-1}) da membrana Nafion na sua forma original (ácida) e substituída por diferentes contra-íons (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+). A substituição nas membranas foi feita mergulhando-as em soluções salinas de concentração 1 mol/L durante um período de 24 horas, conforme procedimento descrito na literatura^[25]. A seguir são apresentados os espectros fotoacústicos dessas membranas.

Figura 5.1. Espectro fotoacústico na região do infravermelho para a membrana na forma ácida.

Figura 5.2. Espectro fotoacústico na região do infravermelho para a membrana na forma Li^+ .

Figura 5.3. Espectro fotoacústico na região do infravermelho para a membrana na forma Na^+ .

Figura 5.4. Espectro fotoacústico na região do infravermelho para a membrana na forma K^+ .

Figura 5.5. Espectro fotoacústico na região do infravermelho para a membrana na forma Rb^+ .

Figura 5.6. Espectro fotoacústico na região do infravermelho para a membrana na forma Cs^+ .

Nos espectros fotoacústicos apresentados, as bandas relacionadas às espécies que se encontram no interior do agregado sofrem deslocamento de banda, sendo este fato razoável uma vez que os cátions devem estar inseridos na região interna do *cluster*, interagindo com a água e os grupos sulfonatos presentes nessa região.

O grupo sulfonato apresenta, em seu espectro infravermelho, modos de estiramento simétrico (espécie A_1) e de estiramento degenerado (espécie E), entretanto, a banda do modo de estiramento degenerado não é bem resolvida no espectro fotoacústico da membrana devido à superposição desta banda com as bandas de estiramento dos grupos $-\text{CF}_2-$ e $-\text{C}-\text{C}-$. Assim, usamos a banda de estiramento simétrico (na região de 1060 cm^{-1}) para caracterizar mudanças no ambiente químico no interior dos agregados.

5.2 Espectros Raman

Foram obtidos os espectros de microscopia Raman das membranas Nafion em sua forma original (ácida) e nas formas salinas (Li^+ , Na^+ , K^+ e Rb^+) usando-se equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope, System 3000 (excitação em 632.8 nm). Também foram adquiridos espectros Raman de membranas substituídas com Rb^+ , mas variando-se o ânion (NO_3^- , F^- , Cl^-). Nenhum desses espectros apresentou qualquer mudança significativa.

A membrana tanto em sua forma original (ácida), como nas formas salinas apresentava forte fluorescência o que impedia a obtenção dos espectros Raman. A obtenção dos espectros só foi possível através da redução da área de aquisição de imagem na câmera CCD. A redução da área de aquisição, aumentou a confocalidade do espectro, e como o espalhamento Raman ocorre preferencialmente na superfície da amostra, houve um aumento da relação das intensidades de espalhamento Raman/fluorescência.

Os espectros Raman das membranas são mostrados a seguir:

Figura 5.7: Espectro Raman da membrana na forma Li^+ .

Figura 5.8:. Espectro Raman da membrana na forma Na^+ .

Figura 5.9:. Espectro Raman da membrana na forma K^+ .

Figura 5.10: Espectro Raman da membrana substituída, usando-se RbCl.

Figura 5.11: Espectro Raman da membrana substituída, usando-se RbF

Figura 5.12: Espectro Raman da membrana substituída, usando-se RbNO_3

5.3 Considerações Preliminares sobre a atribuição vibracional ^[36]

A espectroscopia molecular faz uso, para a atribuição das bandas num espectro, de uma teoria matemática denominada teoria dos grupos. A teoria dos grupos trabalha com elementos abstratos de um conjunto qualquer, desde que sejam satisfeitas algumas condições acerca da relação entre esses elementos. No caso da atribuição vibracional esses elementos são as operações de simetria que são definidas com base na geometria molecular, supondo que a molécula seja um corpo rígido. Assim sendo, para que se possa proceder à atribuição vibracional, via teoria dos grupos, é necessária a identificação de simetrias na molécula.

Porém, o ionômero Nafion apresenta uma estrutura complexa, sendo que sua geometria não permite a identificação de nenhum elemento de simetria, exceto o eixo C_1 .

Devido à inexistência de outros elementos de simetria na molécula, sobre os quais se baseia a análise vibracional, a metodologia adotada neste trabalho consistiu em dividir a molécula em regiões que, tomadas isoladamente,

apresentam elementos de simetria, e é sobre estas regiões que se baseia a atribuição vibracional do ionômero.

No caso do Nafion, a análise foi feita dividindo-se o ionômero em três regiões: a matriz fluorocarbônica do PTFE, os grupos éter e o grupo sulfonato. Os grupos éter e o grupo sulfonato pertencem aos grupos de ponto, C_{2v} e C_{3v} , respectivamente, já a classificação do grupo de ponto da matriz fluorocarbônica é mais complexa.

Através de estudos sobre a cristalinidade do PTFE ^[38,39] descobriu-se que este polímero apresenta uma estrutura semicristalina e as cadeias poliméricas encontram-se em uma conformação helicoidal, com as unidades CF_2 se repetindo ao longo da hélice. Entretanto, esta conformação é dependente da temperatura: abaixo de $19^{\circ}C$ o PTFE apresenta 13 unidades CF_2 a cada 6 voltas na hélice (13_6), entre $19^{\circ}C$ e $30^{\circ}C$ existem 15 unidades CF_2 a cada 7 voltas na hélice (15_7) e acima de $30^{\circ}C$ não há consenso sobre a conformação da cadeia do PTFE.

Assim, o PTFE pertence aos grupos de ponto $D(12\pi/13)$ se a conformação for a hélice (13_6) ou $D(14\pi/15)$ se a conformação for a hélice (15_7).

Os modos normais da hélice (13_6) do PTFE estão classificados em 8 espécies de simetria:

$$\Gamma(13_6) = 4A_1 + 3A_2 + 8E_1 + 9E_2 + \dots + 9E_6 \quad (5.1)$$

e os modos normais da hélice (15_7) estão classificados em 9 espécies de simetria:

$$\Gamma(15_7) = 4A_1 + 3A_2 + 8E_1 + 9E_2 + \dots + 9E_7 \quad (5.2)$$

Em ambos os casos, os modos que são opticamente ativos pertencem às espécies de simetria A_1 , A_2 , E_1 e E_2 . Os modos de simetria A_1 e E_2 apresentam atividade apenas no Raman, os modos de simetria A_2 apresentam atividade apenas no infravermelho e os modos de simetria E_1 apresentam atividade tanto no espectro Raman quanto no infravermelho.

No PTFE existem 24 modos normais que são opticamente ativos, os quais podem ser descritos aproximadamente pelos seguintes movimentos:

A₁: $\nu(\text{C-C})$, $\nu_s(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CF}_2)$, $\gamma_t(\text{CF}_2)$;

A₂: $\nu_a(\text{CF}_2)$, $\gamma_w(\text{CF}_2)$, $\gamma_r(\text{CF}_2)$;

E₁: $\nu(\text{C-C})$, $\nu_s(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CF}_2)$, $\gamma_t(\text{CF}_2)$, $\nu_a(\text{CF}_2)$, $\gamma_w(\text{CF}_2)$, $\gamma_r(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{C-C-C})$;

E₂: $\nu(\text{C-C})$, $\nu_s(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CF}_2)$, $\gamma_t(\text{CF}_2)$, $\nu_a(\text{CF}_2)$, $\gamma_w(\text{CF}_2)$, $\gamma_r(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{C-C-C})$ e $\tau(\text{C-C})$.

Entretanto, a análise do PTFE no estado sólido deveria ser ainda mais complexa, pois em sólidos deve-se considerar o grupo de espaço, do qual o grupo de ponto da molécula é um subgrupo (do ponto de vista da teoria dos grupos). Ou seja, seria necessário levar em consideração operações de simetria pertencentes à matriz polimérica, mas que não estivessem contidas em uma única cadeia. Um exemplo de tais operações de simetria são as operações de translação.

Todavia, Koenig e Boerio^[36] argumentaram que não é necessária a utilização de grupos de espaço, pois a interação entre moléculas vizinhas no PTFE deveria gerar um desdobramento de várias bandas nos espectros Raman e infravermelho, e como tal desdobramento não é observado nos espectros do PTFE, não é necessária a utilização do grupo de espaço para a atribuição das bandas nos espectros e pode-se, portanto, fazer uso apenas do grupo de ponto da molécula para a atribuição das bandas da matriz fluorocarbônica.

5.4 Bandas do grupo éter

No espectro infravermelho da membrana Nafion (forma ácida), encontram-se, na região de 960 a 990 cm^{-1} , duas bandas: uma em 984 cm^{-1} e outra como um ombro em 969 cm^{-1} . Estas bandas estão completamente ausentes no espectro infravermelho do politetrafluoroetileno e têm sido atribuídas ao estiramento C-O-C do grupo éter^[23].

O ionômero Nafion apresenta dois grupos éter em sua cadeia lateral, conforme pode ser observado em sua fórmula estrutural (pág.08), sendo o primeiro deles mais próximo da cadeia fluorocarbônica e o segundo mais próximo do grupo sulfonato.

Nos espectros fotoacústicos, pode-se observar que há um deslocamento da banda em 969 cm^{-1} (banda I) com a substituição dos cátions, enquanto que a banda em 984 cm^{-1} (banda II) quase não é influenciada pela troca dos cátions.

A tabela 5.1 sintetiza essas informações:

Tabela 5.1. Efeito dos cátions nas bandas dos grupos éter

Forma da membrana	Banda I/(cm^{-1})	Banda II/(cm^{-1})
ácida, original	969	984
Li^+	976	983
Na^+	975	984
K^+	975	983
Rb^+	972	983
Cs^+	972	982

Para explicar esta diferença de comportamento no deslocamento das bandas, em função do cátion substituinte, é preciso considerar a proximidade de cada um dos grupos éter com os agregados iônicos, nos quais os cátions estão inseridos.

A explicação proposta neste trabalho baseia-se no modelo de Yeager e Steck ^[25] (figura 1.3), o qual descreve a existência de 3 micro-ambientes no Nafion: (A) a cadeia fluorocarbônica, (B) uma região interfacial e (C) os agregados iônicos.

Neste modelo ocorrem intrusões da cadeia lateral nos agregados iônicos e conseqüentemente os grupos éter que ficam mais próximos da extremidade da cadeia lateral estão mais sujeitos à ação dos diferentes cátions.

Assim, a banda I, que é mais influenciada pela substituição dos cátions, é atribuída ao grupo éter que se encontra mais próximo da extremidade da cadeia lateral, enquanto que a banda II é atribuída ao grupo éter que se encontra mais próximo da matriz polimérica.

5.5 A água e o grupo sulfonato

A condutividade iônica das membranas Nafion é fortemente dependente do conteúdo de água nas mesmas. Estudos utilizando microscopia de força atômica^[20] indicam que a alteração do conteúdo de água, em ionômeros, induz uma reorganização das cadeias poliméricas. Assim, elucidar o mecanismo de interação da água com os agregados iônicos é fundamental para uma melhor compreensão das propriedades de transporte na membrana.

De acordo com os modelos propostos para o Nafion^[17,19,37], a água, neste ionômero, deveria estar exposta a três ambientes, os quais deveriam ser constituídos por moléculas de água que participam da solvatação das espécies carregadas, moléculas de água que se comportam como se estivessem em solução e moléculas de água que estariam expostas ao ambiente fluorocarbônico.

Falk^[29] já havia estudado o espectro infravermelho das espécies H₂O, HDO e D₂O, nas membranas Nafion e concluído que nestas membranas a água está exposta a dois ambientes distintos. No primeiro deles as moléculas de água participam de ligações de hidrogênio, seja com outras moléculas de água, seja com os oxigênios do grupo sulfonato e no segundo ambiente as moléculas de água não participam de ligações de hidrogênio e por isso devem estar expostas a um ambiente fluorocarbônico.

Para se entender a interação da água no interior dos agregados, foi monitorado o deslocamento de banda do grupo sulfonato nos espectros Raman e infravermelho.

O grupo (-SO₃⁻) ligado à extremidade da cadeia lateral apresenta simetria local pertencente ao grupo de ponto C_{3v}. A tabela de caracteres do grupo C_{3v} é mostrada na tabela 5.2:

Tabela 5.2. Tabela de caracteres do grupo C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ	
A_1	1	1	1	T_z, α_{zz}
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	(T_x, T_y) (R_x, R_y)

Da aplicação das regras de seleção para a atividade nos espectros Raman e infravermelho, pode-se concluir que o grupo sulfonato apresenta em seus espectros Raman e infravermelho, modos de estiramento simétrico (espécie A_1) e de estiramento degenerado (espécie E), entretanto, a banda do modo de estiramento degenerado é superposta no espectro fotoacústico da membrana e portanto, usou-se a banda de estiramento simétrico (na região de 1060 cm^{-1}) para caracterizar mudanças no ambiente químico no interior dos agregados.

Pode-se observar nos espectros que existe um deslocamento na banda de estiramento simétrico do grupo sulfonato para números de onda menores à medida que o raio do cátion substituinte aumenta. Essa correlação pode ser visualizada na tabela 5.3:

Tabela 5.3. Estiramento simétrico do grupo SO_3^- nos espectros fotoacústicos

Forma da membrana	Raio Iônico/(nm)	Frequência/(cm^{-1})
Original (H^+)	-	1062
Li^+	0,06	1072
Na^+	0,095	1066
K^+	0,133	1060
Rb^+	0,148	1059
Cs^+	0,169	1056

A troca dos íons também produz modificações espectrais nas regiões onde são observadas as bandas da água. Observa-se que, com o aumento do raio iônico do cátion, diminuem as intensidades das bandas de estiramento e deformação angular da água, indicando que o teor de água é modificado pela inserção de cátions mais volumosos e que, portanto, os cátions competem com a água na ocupação da membrana.

Mais do que uma diminuição do conteúdo total, parece que existe uma seletividade nas moléculas de água que são expulsas da membrana. Ostrowska e Narebska^[38] efetuaram o ajuste de curva das bandas da água no Nafion e atribuíram as bandas na região de 3000 a 3380 cm^{-1} aos estiramentos O-H da água, expostos direta ou indiretamente aos grupos sulfonatos, e as bandas acima desta região foram atribuídas às moléculas de água que interagem com outras moléculas de água, ou que interagem com a matriz fluorocarbônica.

Nos espectros fotoacústicos do Nafion, a inserção de cátions de metais alcalinos acarreta uma forte diminuição das bandas na região de 3000 a 3400 cm^{-1} , indicando que os cátions substituintes expulsaram seletivamente as moléculas de água que se encontravam nas proximidades dos grupos sulfonato.

Mas, mesmo entre os cátions, existe uma modificação do conteúdo de água exposta ao ambiente fluorocarbônico e aos agregados. Esta diferença pode ser obtida através da análise do deslocamento das bandas da água, pois as posições das bandas de estiramento e deformação angular da água são influenciadas pelas ligações de hidrogênio.

Conforme apontado por Falk^[29], a banda de estiramento O-H é deslocada para números de onda menores com o aumento das interações de hidrogênio e um efeito contrário ocorre com a banda de deformação angular que é deslocada para números de onda maiores com o aumento das interações de hidrogênio.

A tabela 5.4 apresenta as posições de máxima intensidade para as bandas de estiramento simétrico e deformação angular da água em função do cátion substituinte:

Tabela 5.4. Influência do cátion nas bandas de estiramento e deformação angular da água.

Forma da membrana	Estiramento simétrico/ (cm⁻¹)	Deformação angular/ (cm⁻¹)
ácida, original	-	1706
Li ⁺	3511	1632
Na ⁺	3512	1625
K ⁺	3520	1624
Rb ⁺	3524	1626
Cs ⁺	3504	1635

Na tabela 5.4, pode-se observar que na sequência Li⁺→Rb⁺ as bandas de estiramento simétrico são deslocadas para números de onda maiores e as bandas de deformação angular são deslocadas para números de onda menores, o que nos permite inferir que nesta sequência a substituição dos cátions acarreta um aumento da proporção de moléculas de água expostas ao ambiente fluorocarbônico. No caso do Cs⁺ ocorre o contrário, e espera-se que, comparativamente aos demais cátions, haja uma menor proporção de moléculas de água exposta ao ambiente fluorocarbônico.

Nos espectros Raman também se pode observar uma influência do raio iônico do cátion na frequência de estiramento simétrico do grupo SO₃⁻, entretanto, as bandas do grupo sulfonato apresentam deslocamentos distintos quando são comparados os espectros Raman e infravermelho, a tabela 5.5 ilustra esta diferença:

Tabela 5.5 Comparação do estiramento simétrico do grupo SO_3^- nos espectros Raman e fotoacústicos.

Forma da membrana	Raman/ (cm^{-1})	Infravermelho/ (cm^{-1})
Original, H^+	1057	1062
Li^+	1064	1072
Na^+	1064	1066
K^+	1062	1060
Rb^+	1059	1059
Cs^+	1055	1056

Pode-se notar na tabela 5.5 que as diferenças entre os espectros Raman e infravermelho são mais acentuadas para os cátions que apresentam menor raio iônico.

A interpretação apresentada neste trabalho é que na aquisição do espectro Raman, utilizando microscopia Raman, a temperatura, no ponto de incidência do laser, aumenta, o que ocasiona a evaporação de água e com a diminuição do conteúdo de água, a interação do cátion com o grupo sulfonato é modificada, deslocando a banda de estiramento do grupo sulfonato para números de onda menores, quando este é comparado com o infravermelho.

Resultados similares foram apresentados por Lowry e Mauritz^[39], que obtiveram espectros infravermelhos para as membranas substituídas por metais alcalinos e as submeteram a desidratação, relatando que na membrana desidratada, a banda de estiramento simétrico do grupo sulfonato apresentava valores menores para os números de onda, quando comparada com a membrana hidratada.

Outro fator que corrobora com esta interpretação é o fato de o deslocamento observado entre os espectros infravermelho e Raman é mais intenso para as membranas que possuem maior conteúdo de água (caso do Li^+) e, portanto, serem mais suscetíveis a modificações da quantidade de água que as que possuem menor conteúdo de água (caso do Cs^+).

5.5 A Matriz Fluorocarbônica

5.5.1 Modos vibracionais de espécie A_1

No espectro Raman as bandas mais fortes da cadeia fluorocarbônica são aquelas que correspondem aos modos vibracionais de espécie A_1 . Estas bandas apresentam-se em 1374, 729, 385 e 293 cm^{-1} e atribuição delas pode ser encontrada na literatura^[36,40,41].

No espectro infravermelho os modos vibracionais que correspondem a estas bandas não são ativos, conforme foi exposto na seção 5.3.

5.5.2 Modos vibracionais de espécie A_2

Os modos vibracionais de simetria A_2 devem apresentar atividade apenas no espectro infravermelho do ionômero.

Kobayashi^[41] efetuou estudos no infravermelho sobre a polarização das bandas do PTFE e de moléculas homólogas ($\text{C}_{20}\text{F}_{42}$) e ($\text{C}_{24}\text{F}_{50}$) e concluiu que os modos vibracionais de simetria A_2 correspondem às seguintes bandas: 524, 630 e 642 cm^{-1} .

Nos espectros infravermelhos apresentados neste trabalho podem ser observadas bandas bastante fortes em 527 e 639 cm^{-1} , que devem corresponder aos modos vibracionais de simetria A_2 ; entretanto nos espectros obtidos não há resolução suficiente para que se possa verificar a existência de outra banda (em 630 cm^{-1}) adjacente à banda em 639 cm^{-1} .

5.5.3 Modos vibracionais de espécie E_1

Os modos vibracionais de espécie E_1 devem apresentar atividade tanto no espectro Raman quanto no espectro infravermelho. Entretanto, nos espectros fotoacústicos obtidos, na região do infravermelho, algumas das bandas que

correspondem aos modos vibracionais de espécie E_1 estão saturadas e superpostas e sua visualização é prejudicada, além disso, por razões de ordem experimental, o intervalo de aquisição dos espectros Raman e infravermelho não foi o mesmo.

Desta maneira, nem todas as bandas que correspondem aos modos vibracionais de simetria E_1 podem ser observadas igualmente nos espectros Raman e infravermelho.

A região de 1200 cm^{-1} apresenta bandas que estão saturadas e superpostas, não sendo possível efetuar a atribuição destas bandas com os espectros disponíveis, entretanto é possível obter a resolução destas bandas se for utilizada uma membrana de menor espessura.

Xue *et al.*^[42] registraram o espectro infravermelho do Nafion usando filmes finos obtidos através da evaporação do solvente de uma solução alcoólica do ionômero e resolveram as bandas na região de 1200 cm^{-1} , encontrando nesta região duas bandas: uma em 1212 cm^{-1} à qual os autores atribuíram ao estiramento anti-simétrico do grupo $(-\text{CF}_2-)$ e outra banda em 1156 cm^{-1} a qual foi atribuída ao estiramento simétrico do grupo $(-\text{CF}_2-)$.

Entretanto, Kobayashi *et al.*^[41] trabalhando com filmes finos do PTFE, adquiriram o espectro infravermelho desses filmes, resolvendo as bandas na região de 1200 cm^{-1} . Esta resolução mostrou a existência de 3 bandas: 1252 , 1206 e 1151 cm^{-1} , às quais, através de medidas de polarização, os autores atribuíram a modos vibracionais degenerados de simetria E_1 .

A atribuição de Kobayashi sobre a simetria dos modos vibracionais das bandas nesta região, parece-nos mais razoável, pois a nossa atribuição da banda em 2360 cm^{-1} é a de um modo vibracional que é o resultado de uma combinação dos modos vibracionais das bandas em 1156 e 1212 cm^{-1} , o que implica necessariamente que os modos vibracionais destas bandas devem apresentar a mesma simetria.

Esta observação de que a banda em 2360 cm^{-1} deveria ser uma banda de combinação do $(-\text{CF}_2-)$, já havia sido feita por Quezado e Falk^[43], entretanto, como eles não possuíam a resolução das bandas na região de 1200 cm^{-1} , não puderam fazer sua atribuição.

5.5.4 Modos vibracionais de espécie E_2

Os modos vibracionais de simetria E_2 da cadeia fluorocarbônica, assim como os modos vibracionais de simetria A_1 só devem estar presentes no espectro Raman do ionômero.

Estudos anteriores sobre a análise vibracional do PTFE^[36,41] indicaram que as bandas em 308, 389, 676, 741 e 1295 cm^{-1} pertencem a modos vibracionais degenerados de simetria E_2 .

Nos espectros obtidos estas bandas devem corresponder às bandas em: 309, 666 e 1294 cm^{-1} .

Não foi possível observar no espectro Raman as bandas presentes em 389 e 741 cm^{-1} , pois estas bandas estão superpostas a outras bandas no espectro.

5.5.5 Comparação Experimental X Teórica

Admitindo parâmetros semi-empíricos Koenig e Boerio^[36] calcularam os valores esperados para as frequências das bandas do PTFE para a conformação (15_7) e em seguida obtiveram os espectros Raman do PTFE.

Efetuada medidas de polarização das bandas do PTFE e empregando filmes finos do polímero, Kobayashi *et al.*^[41] fizeram a atribuição das bandas.

A comparação dos nossos resultados com os valores calculados e obtidos experimentalmente pelos autores acima, encontra-se na tabela 5.6:

Tabela 5.6: Comparação dos valores de frequência obtidos experimentalmente com os valores obtidos por cálculos semi-empíricos

Espécie	Calculado hélice (157)^[36]/ (cm⁻¹) 1)	Experimental Koenig ^[36]/ (cm⁻¹)	Experimental Kobayashi ^[41]/ (cm⁻¹)	Este trabalho/ (cm⁻¹)	Tentativa de atribuição
A ₁	304	291	-	293	$\gamma_t(\text{CF}_2)$
	383	383	-	385	$\delta(\text{CF}_2)$
	725	729	738 ^a	729	$\nu_s(\text{CF}_2)$
	1379	1379	1379 ^a	1374	$\nu_s(\text{CC})$
A ₂	527	516	531	527	$\gamma_r(\text{CF}_2)$
	636	638	632	639	$\gamma_w(\text{CF}_2)$
	1444	1450	-	-	$\nu_a(\text{CF}_2)$
E ₁	1141	1150	1155	-	$\nu(\text{CF}_2)$
	1226	1210	1219	-	$\nu(\text{CF}_2)$
	1251	1242	1230 ^a	-	$\nu(\text{CF}_2)$
	192	203	-	-	$\gamma_r(\text{CF}_2)$
	281	277	-	-	-
	13	-	-	-	-
	578	553	555	-	-
	313	321	-	-	-
E ₂	1345	1295	1300 ^a	1294	$\nu(\text{CC})$
	1442	-	-	-	$\nu_a(\text{CF}_2)$
	660	676	-	666	$\gamma_w(\text{CF}_2)$
	380	389	-	-	$\delta(\text{CF}_2)$
	20	-	-	-	-
	300	308	313 ^a	309	$\gamma_t(\text{CF}_2)$
	527	-	-	-	-
	734	741	752 ^a	-	$\nu_s(\text{CF}_2)$
	118	-	-	-	-

^a valores obtidos utilizando-se o polímero em pó.

5.6 O Estudo Térmico

Foram realizados estudos sobre o comportamento térmico das membranas Nafion nas formas ácida e substituída pelos diferentes cátions dos metais alcalinos. Para a substituição dos cátions, as membranas permaneceram imersas em soluções de concentração 1 mol/L por um período de 24 horas.

Neste estudo térmico foram empregadas duas técnicas: a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a termogravimetria (TG); sendo que uma descrição mais pormenorizada de cada uma dessas técnicas já foi apresentada no capítulo 3.

5.6.1 Termogravimetria das membranas

Foram obtidas as curvas TG das membranas Nafion nas formas ácida e nas formas salinas, em atmosfera inerte de N_2 , utilizando-se o equipamento da TA Instruments, modelo Hi-Res TGA 2950, num intervalo de temperatura de 25 a 700°C.

As curvas obtidas são apresentadas a seguir.

Figura 5.13: Curva TG da membrana substituída por Li⁺.

Figura 5.14: Curva Tg da membrana substituída por Na⁺.

Figura 5.15: Curva TG da membrana substituída por K⁺.

Figura 5.16: Curva TG da membrana substituída por Cs^+ .

5.6.2 Avaliação do conteúdo de água por TG

Para verificar eventuais modificações do conteúdo de água no interior das membranas com a variação dos íons, foram registradas as variações das massas das membranas, considerando a variação de massa das amostras no intervalo de temperatura de 25 a 400°C.

das membranas, considerando a variação de massa das amostras no intervalo de temperatura de 25 a 400°C.

A tabela 5.7 apresenta estes resultados:

Tabela 5.7 Perda de massa de água em função do cátion substituinte.

Forma da membrana	Raio iônico / (Å)	Porcentagem de massa perdida
Li ⁺	0,6	4,2%
Na ⁺	0,95	3,8%
K ⁺	1,33	2,6%
Rb ⁺	1,48	1,9%
Cs ⁺	1,69	3,6%

Os dados mostram que, em geral, um aumento no raio iônico do cátion substituinte acarreta uma diminuição do conteúdo de água presente na membrana. Este resultado é coerente com os espectros fotoacústicos das membranas, nos quais existe uma diminuição das intensidades das bandas de estiramento e deformação angular da água com o aumento do raio iônico do cátion substituinte.

Entretanto, os valores obtidos para o conteúdo de água na membrana não apresentam uma variação monotônica do raio iônico do cátion com o conteúdo de água, logo existem pelo menos três possibilidades:

- 1) a distribuição dos cátions no interior da membrana é dependente do raio iônico dos mesmos e isso afeta de maneira não-linear o conteúdo de água nas membranas;
- 2) como a substituição dos cátions na membrana foi feita a partir de sais com diferentes ânions, a variação dos ânions pode acarretar uma modificação no conteúdo de água;
- 3) Ambos os efeitos podem estar influenciando o conteúdo de água na membrana.

a variação dos cátions modifica a proporção de moléculas de água expostas ao meio fluorocarbônico.

Pôde-se observar também uma dependência no deslocamento das bandas dos grupos éter em função dos cátions, portanto, é razoável supor que a distribuição dos cátions na membrana varie com os diferentes cátions, dando suporte à primeira hipótese levantada.

Para investigar a influência do ânion no conteúdo de água da membrana, obteve-se as curvas TG da membrana substituída por diferentes sais de rubídio. As curvas de termogravimetria obtidas são apresentadas a seguir:

Figura 5.17: Curva TG da membrana substituída usando-se RbF.

Figura 5.18: Curva TG da membrana substituída, usando-se RbBr.

Figura 5.19: Curva TG da membrana substituída usando-se Rbl.

Figura 5.20: Curva TG da membrana substituída usando-se RbNO_3 .

Os valores obtidos para a variação da massa de água nas membranas em função dos ânions estão apresentados na tabela 5.8:

Tabela 5.8 Perda de massa de água para diferentes sais de rubídio.

Ânion associado	Porcentagem de massa perdida
F ⁻	2,74%
Br ⁻	1,95%
I ⁻	1,65%
NO ₃ ⁻	1,6%

Estes resultados indicam que também o ânion deve ocupar um espaço no interior da membrana, modificando o conteúdo de água; o que é forte evidência para a hipótese 2 e conseqüentemente para a hipótese 3.

Embora os resultados da termogravimetria apontem de maneira bastante clara a ocupação dos ânions na membrana, ainda não dispomos de uma interpretação para a localização dos mesmos, pois não foi observado nos espectros Raman e infravermelho o deslocamento de nenhuma banda em função da troca do ânion.

Este resultado sobre a ocupação dos ânions no agregado e a dependência do conteúdo de água na membrana em função do ânion, ainda não foram descritos na literatura.

5.6.3 A degradação térmica da membrana

A degradação térmica da membrana Nafion na forma ácida foi descrita na literatura^[44], e segundo os autores ela deve ocorrer em 3 etapas, as quais correspondem aos seguintes eventos térmicos:

- 1) 400 a 440°C processo de dessulfonação
- 2) 440 a 470°C decomposição da cadeia lateral
- 3) 470 a 520°C decomposição da matriz polimérica.

Figura 5.21: Curvas TG e DTG para a membrana em sua forma original (ácida).

Diferente do que ocorre na forma ácida, a degradação térmica das membranas substituídas pelos diferentes cátions parece ocorrer em uma única etapa, conforme pode ser observado a partir das derivadas primeiras das curvas TG, para as membranas substituídas. A seguir são apresentadas as derivadas primeiras das curvas TG das membranas substituídas pelos cátions rubídio e cézio:

Figura 5.22: Curvas TG e dTG para a membrana substituída por Rb^+ .

Figura 5.23: Curvas TG e dTG para as membranas substituídas por Cs⁺.

Estudando a degradação térmica do Nafion-Na⁺, Almeida e Kawano^[44] levantaram a hipótese de que a maior estabilidade térmica da membrana substituída, quando comparada com a membrana na forma ácida, era devida à formação do par-iônico ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$) o que deveria aumentar a estabilidade da ligação (C-S) e inibir a primeira etapa de decomposição da membrana (dessulfonação da membrana).

Esta hipótese de inibição da etapa (1) parece razoável, pois trabalhando com membranas Nafion-K⁺, Wilkie^[45] analisou os produtos de degradação térmica, no modo isotérmico (ao redor de 400°C, 2 h), e a análise dos produtos revelou apenas CO₂ e SiF₄, não sendo detectado SO₂ ou SO₃ entre os produtos, e indicando, portanto, que até a temperatura considerada, não há ruptura da ligação C-S.

5.7 DSC das membranas

As curvas DSC das membranas Nafion foram obtidas usando-se equipamento de DSC-10 da TA Instruments. O intervalo de aquisição das curvas foi de 25 a 350°C e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min. Durante o aquecimento, a amostra e a referência foram submetidas a uma atmosfera de nitrogênio e o fluxo do gás foi de 40ml/min. As curvas obtidas são apresentadas a seguir:

Figura 5.24: Curva DSC da membrana Nafion submetida a processo de desidratação (primeira corrida).

Figura 5.25: Curva DSC da membrana na forma ácida.

Figura 5.26: Curva DSC da membrana substituída por Li^+ .

Figura 5.27: Curva DSC da membrana substituída por Na⁺.

Figura 5.28: Curva DSC da membrana substituída por K^+ .

Figura 5.29: Curva DSC da membrana substituída por Cs^+ .

O DSC da membrana Nafion em sua forma (original) ácida apresenta três eventos endotérmicos no intervalo de temperatura de 25 a 350°C. O primeiro evento ao redor de 135°C, o segundo em 250°C e o terceiro em 325°C. Nas membranas substituídas pelos cátions de metais alcalinos, o segundo evento endotérmico é pouco pronunciado e o terceiro evento endotérmico está completamente ausente.

Tanto a largura, quanto a temperatura de ocorrência do primeiro evento endotérmico são influenciadas pela substituição iônica, conforme pode ser visualizado nas figuras acima. Dada que a substituição dos cátions ocorre no interior dos agregados, este evento endotérmico é atribuído à uma evento intra-agregado. Almeida e Kawano^[46] trabalhando com análise térmica, e Kyu *et al.* ^[47] e Mauritz *et al.*^[47] trabalhando com relaxação mecânica, atribuíram este evento à uma transição ordem-desordem das cargas no interior do agregado.

Conforme pode ser observado nas curvas de DSC, a temperatura do primeiro pico endotérmico não varia monotonicamente com o raio iônico dos cátions. Almeida e Kawano também registraram o fato. Entretanto, ainda não foi encontrada uma explicação para esta variação não monotônica da temperatura de T_1 (ao redor de 130°C).

Entretanto, esta desorganização das cargas não significa a destruição dos agregados, pois Gierke^[5] estudando o SAXS das membranas Nafion- Na^+ aquecidas a aproximadamente 350°C concluiu que mesmo nesta temperatura o agregado iônico ainda estava presente na membrana.

Pode-se observar um aumento da largura do primeiro evento endotérmico à medida que o raio iônico do cátion aumenta, e admitindo a interpretação de Almeida e Kawano para este evento endotérmico, pode-se concluir que a distribuição dos cátions é menos homogênea para os cátions de maior raio iônico.

Estudos da membrana Nafion usando raios-X^[5,21] relataram que existe uma diminuição da cristalinidade do polímero quando este é submetido a hidratação. Esse fato em conjunto com a informação de que a temperatura de fusão do PTFE ocorre em 325°C, permite-nos concluir que o terceiro evento endotérmico no Nafion corresponde à fusão das regiões cristalinas na membrana.

Foi efetuado um breve estudo sobre o efeito da mudança da polaridade do solvente sobre o DSC das membranas. As curvas obtidas a partir destes experimentos são apresentadas a seguir:

Figura 5.30: Curva DSC da membrana após imersão em solução metanol/água (1:1 relação em volume).

Figura 5.31: Curva DSC da membrana após imersão em metanol puro.

Figura 5.32: Curva DSC após imersão em solução água/etanol (1:1)

Figura 5.33: DSC da membrana após imersão em etanol puro.

Desta segunda série de experimentos podem ser extraídas algumas conclusões acerca do primeiro pico T_1 . Laporta *et al.*^[48] argumentaram que o primeiro evento endotérmico era devido unicamente à evaporação do solvente contido no interior da membrana. Entretanto, se T_1 dependesse exclusivamente da evaporação do solvente, este evento endotérmico deveria ocorrer numa temperatura mais elevada para a membrana imersa em etanol puro, quando comparado com a membrana imersa em metanol puro.

Na sequência das curvas apresentadas acima, à medida que a constante dielétrica do meio no qual as membranas são imersas diminui, aumenta a largura do evento endotérmico, indicando a mudança de polaridade altera a interação entre as cargas no interior dos agregados iônicos.

6 Conclusões

O Nafion é um ionômero constituído por uma matriz de politetrafluoroetileno (PTFE) contendo ramificações laterais terminadas em grupos sulfônicos. A presença destas cadeias laterais modifica as propriedades físicas do ionômero, quando este é comparado com seu polímero precursor.

Neste trabalho foram desenvolvidos estudos vibracionais e térmicos deste ionômero. Para proceder à análise vibracional, dividiu-se o ionômero em 3 regiões: o grupo sulfônico; o grupo éter e a matriz fluorocarbônica. O grupo sulfônico apresenta modos vibracionais de estiramento simétrico (1060 cm^{-1}) e de estiramento degenerado (na região de 1300 cm^{-1}). Entretanto, a banda do modo de estiramento degenerado encontra-se superposta a outras bandas no espectro e sua visualização é prejudicada. Assim, foi utilizada a banda do modo de estiramento simétrico para caracterizar modificações no ambiente químico dos agregados.

Essa banda (em 1060 cm^{-1}) sofreu influência da substituição dos cátions no interior dos agregados. Ela é deslocada para números de onda maiores na medida em que a densidade de carga do cátion aumenta.

A substituição dos cátions também alterou o conteúdo de água na membrana, conforme foi observado pela diminuição de intensidade das bandas de estiramento e de deformação angular da água.

O Nafion apresenta dois grupos éter, os quais deram origem no espectro a duas bandas: uma em 984 cm^{-1} e outra na região de 970 cm^{-1} . A substituição de cátions metálicos alterou apenas a posição da banda em 970 cm^{-1} , indicando que esta banda deve pertencer ao grupamento éter que se encontra localizado mais próximo da terminação da cadeia lateral, a qual sofre influência do ambiente iônico.

A atribuição das bandas da matriz polimérica foi feita considerando-se que a cadeia de PTFE apresenta estrutura helicoidal (15_7). Nesta estrutura é prevista

a existência de 4 espécies de simetria que apresentam atividade nos espectros Raman e infravermelho. Os modos de espécie A_1 e E_2 são ativos apenas no Raman, os modos de espécie A_2 são ativos apenas no infravermelho e os modos vibracionais de espécie E_1 apresentam atividade tanto no Raman quanto no infravermelho. Nenhuma das bandas da matriz polimérica foi alterada de maneira detectável, com a substituição dos cátions.

A atribuição das bandas da matriz polimérica ficou da seguinte maneira:

- Bandas de espécie A_1 : 293, 385, 729 e 1374 cm^{-1} ;
- Bandas de espécie A_2 : 527 e 639 cm^{-1} ;
- Bandas de espécie E_1 : pacote de bandas não resolvido, na região de 1200 cm^{-1} . A atribuição encontrada na literatura para o PTFE resolve o espectro em três bandas: 1151, 1206 e 1252 cm^{-1} ;
- Bandas de espécie E_2 : 309, 666 e 1294 cm^{-1} .

A análise térmica dividiu-se em: termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. A termogravimetria indicou que a troca dos cátions altera o conteúdo de água no interior da membrana, com cátions mais volumosos apresentando menor conteúdo de água.. A substituição de ânions, mantendo-se fixo o cátion, também produz alteração do conteúdo de água.

Através da análise termogravimétrica pôde-se concluir que a membrana substituída é termicamente mais estável e apresenta padrão de decomposição térmica distinto, se comparada com a membrana na forma ácida. A decomposição da membrana na forma ácida ocorre em três etapas, sendo a primeira delas a quebra da ligação C-S, já as membranas substituídas decompõem-se em apenas uma etapa. O diferente mecanismo de degradação sugere que a inserção de cátions aumenta a estabilidade da ligação C-S, inibindo este primeiro passo na degradação das membranas.

A calorimetria exploratória diferencial mostrou que a membrana na forma ácida apresenta três eventos endotérmicos: em 134°C ; em 250°C e o último em 325°C . O primeiro evento endotérmico também está presente nas membranas nas formas salinas, porém este pico é fortemente influenciado pela troca dos íons e

pelo grau de hidratação da membrana. O segundo evento em 250°C é muito pouco pronunciado nas membranas substituídas e o terceiro pico endotérmico, em 325°C, está completamente ausente nas membranas nas formas salinas.

De acordo com trabalhos anteriores^[46] o primeiro evento endotérmico (ao redor de 130°C) é devido a uma transição de ordem-desordem das cargas no interior dos agregados. O terceiro evento endotérmico em 325°C é devido à fusão da matriz fluorocarbônica.

7 Referências Bibliográficas

1. Bazuin, C.G. e Eisenberg, A., *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, **20**, 271 (1981).
2. Bazuin C.G. e Eisenberg A., *J.Chem.Edu.*, **58**, 938 (1981)
3. Lundberg, R.D., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, v.8, 394 (1987).
4. Yeo, S.C.e Eisenberg, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 875 (1971).
5. Gierke, T.D.; Munn, E. e Wilson, F.C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1687 (1981).
6. Marx, C.L.; Caufield, D.F. e Cooper, S.L., *Macromolecules*, **6**, 344 (1973).
7. Roche, E.J.; Stein, R.S.; Russel, T.P. e Macknight, W.J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1497 (1980).
8. Yarusso, D.J. e Cooper, S.L., *Macromolecules*, **16**, 1871 (1983).
9. Fujimura, M.; Hashimoto, T. e Kawai, H., *Macromolecules*, **14**, 1309 (1981).
10. Eisenberg, A., *Macromolecules*, **3**, 147, 1970.
11. Forsman, W.C. *Macromolecules*, **15**, 1032-1040, (1982).
12. Dreyfus, B. *Macromolecules*, **18**, 284-292, (1985).
13. Datye, V.K.; Taylor P.L. *Macromolecules*, **18**, 1479, (1985) .
14. Marx, C.L.; Caufield, D.F. e Cooper, S.L., *Macromolecules*, **6**, 344, (1973).
15. Macknight, W.J.; Taggart, W.P. e Stein, R.S. *J.Polym.Sci.*, **18**, 1497, (1980)
16. Yarusso, D.J. e Cooper, S.L., *Macromolecules*, **16**, 1871, (1983)
17. Eisenberg, A.; Hird, B. e Moore, R.B. *Macromolecules*, **23**, 4098, (1990).
18. McLean R.S., Doyle M., Sauer B., *Macromolecules*, **33**, 6541, (2000)
19. Gebel G., *Polymer*, **41**, 5829 (2000).
20. James P.J.; McMaster T.J.; Newton J.M. e Miles M.J., *Polymer*, **41**, 4223 (2000)
21. Halim J., Büchi F.N., Haas O.; Stamm M. e Scherer G.G., *Electrochem.Acta*, **39**, 1303 (1994)
22. Blanchard R.M. e Nuzzo R.G., *J.Polym.Sci., Polym.Phys.*, **38**, 1512 (2000)
23. Cable K.M.; Mauritz K.A. e Moore R., *J.Polym.Sci., Polym.Phys.*, **33**, 1065 (1995)

24. Boyle N.G.; McBrierty e Douglass D.C., *Macromolecules*, **16**, 75 (1983)
25. Yeager H.L. e Steck A., *J.Electrochem.Soc.*, **128**, 1880 (1981)
26. Xie G. e Okada T., *Electrochem.Acta*, **41**, 1569 (1996)
27. Zawodzinski T.A.; Derovin C.; Radzinski S.; Sherman R.J.; Smith V.T.; Springer T.E. e Gottesfeld S., *J.Electrochem.Soc.*, **140**, 1041 (1993)
28. Gierke T.D., *J.Electrochem.Soc.*, **124**, C319 (1977)
29. Falk M., *Can.J.Chem.*, **58**, 1495 (1980)
30. James P.J.; McMaster T.J.; Newton J.M. e Miles M.J., *Polymer*, **41**, 4223, (2000)
31. Goldstein H., *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, (1980).
32. Sala O., *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*, 1995.
33. Perkins W., *J.Chem.Edu.*, **63**, A5 (1986)
34. Hatakeyama T. e Quinn F.X., *Thermal Analysis*, Fundamentals and Application to Polymer Science, Sec.Ed., John Wiley & Son, NY, (1999).
35. Mathot V.B.F., *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser, Munich, (1994).
36. Koenig J.L., Boerio F.J. e Hannon M.J., *J.Chem.Phys.*, **50**, 2829, (1969).
37. Futerko P. e Hsing I.M., *Electrochem.Acta*, **45**, 1741 (2000)
38. Ostrowska J. e Narebska A., *Colloid. & Polym.Sci.*, **262**, 305, (1984).
39. Lowry S.R. e Mauritz K.A., *J.Am.Chem.Soc.*, **102**, 4665, (1980).
40. Bribes J.L.; Boukari M.E. e Maillols J., *J.Raman Spectr.*, **22**, 275 (1991)
41. Kobayashi M., Sakashita M. e Adachi T., *Macromolecules*, **28**, 316, (1995).
42. Xue T., Trent J.S. e Osseoasare K., *J.Membrane Sci.*, **45**, 261, (1989).
43. Quezado S.; Kwak J.C.T. e Falk M., *Can.J.Chem.*, **62**, 958 (1984).
44. Almeida S.H. e Kawano Y., *Polym. Deg.Stab.* 1 (1998).
45. Wilkie C.A., Thomsen J.R. e Mittleman M.L., *J.Appl.Polym.Sci.*, **42**, 901, (1991).
46. Almeida S.H. e Kawano Y., *J.Therm.Anal.Cal.*, **58**, 569 (1999).
47. Su S. e Mauritz K.A., *Macromolecules*, **27**, 2079 (1994)
48. Laporta M., Pegoraro M. e Zanderighi L., *Phys.Chem.chem.Phys.*, **1**, 4619 (1999).