

UNIVERSIDADE FEDERAL TECNOLÓGICA DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

GUY LOPES

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA NAFION USANDO
ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA: MONITORAMENTO DA
HIDRATAÇÃO**

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA

2016

GUY LOPES

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA NAFION USANDO
ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA: MONITORAMENTO DA
HIDRATAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa.

Orientadora: Prof. Dr.^a Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa

PONTA GROSSA

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa
n.16/16

L864 Lopes, Guy

Caracterização de membrana nafion usando espectroscopia fotoacústica:
monitoramento da hidratação / Guy Lopes. -- Ponta Grossa, 2016.
84 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná. Ponta Grossa, 2016.

1. Polímeros. 2. Células à combustível. 3. Engenharia mecânica. I. Rosa,
Daniele Toniolo Dias Ferreira. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III.
Título.

CDD 620.1



Ministério da Educação
Universidade Federal Tecnológica do Paraná
Diretoria do Campus de Ponta Grossa
Gerencia de Ensino e Pesquisa
Programa de Pós Graduação em Eng. Mecânica



FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação N° 6/2016

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA NAFION USANDO ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA: MONITORAMENTO DA HIDRATAÇÃO

por

GUY LOPES

Esta dissertação foi apresentada às **09:00 horas** do dia **22 de março de 2016**, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, Área de Fabricação Mecânica e Materiais, Linha de Pesquisa em Processos de Fabricação e Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinado. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Profª. Drª. Tânia Maria Coelho
(UNESPAR)

Prof. Dr. José Ricardo Galvão
(DAFIS - UTFPR)

Profª. Drª Daniele Toniolo Dias F. Rosa
(DAFIS - UTFPR) *Orientadora*

Prof. Dr. Anderson Geraldo Marenha Pukasiewicz
(DAMEC - UTFPR) - Coordenador do PPGEM

- A Folha de Aprovação assinada encontra-se arquivada na Secretaria Acadêmica -

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus familiares, a instituição Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), e a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM). Ao coordenador do PPGEM Professor Dr. Jhon Jairo Ramirez, ao meu coorientador Professor Dr. Anderson Geraldo Marenda Pukasiewicz e à Professora Dr^a. Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa, que com muita paciência me orientou. Pessoas as quais, deram-me a oportunidade e o apoio para estar desenvolvendo esta dissertação.

Aos professores da banca Professora Dr^a. Tânia Maria Coelho da Universidade Estadual do Paraná (UNESPAR) – Câmpus Campo Mourão, ao Professor Dr. José Ricardo Galvão (UTFPR).

À equipe do Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-LABMU) da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPESP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) que possibilitaram a utilização de seus laboratórios para as medidas complementares, onde recebi um apoio destacado do coordenador Professor Dr. Francisco Carlos Serbena.

Ao Dr. Milton Domingos Michel do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG pela experiência e pelas medidas em Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao professor Dr. Ivanir Luiz de Oliveira e ao mestrando Tales Ferreira, que viabilizaram as medidas de Análises Térmicas.

Por último e não menos importante agradeço a CAPES e a Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

RESUMO

LOPES, Guy. **Caracterização de Membrana Nafion Usando Espectroscopia Fotoacústica: Monitoramento da Hidratação**. 2016. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

Membranas de nafion são filmes desenvolvidos pela DuPont, um copolímero ácido perfluorosulfônico/politetrafluoroetileno. Estas membranas são hidrofílicas e a água é preferencialmente absorvida para os clusters devido ao caráter hidrofóbico da matriz fluorocarbônica. Os grupos ácidos sulfônicos são quimicamente ativos e fixos dentro da matriz do polímero teflon. Assim, esta membrana trocadora de prótons é quimicamente resistente e durável, e apresenta o melhor desempenho para célula a combustível. A caracterização do nafion através da Espectroscopia Fotoacústica teve como finalidade o entendimento deste material devido à relevância e potencial para se desenvolver uma nova matriz energética. O espectro de absorção óptica foi determinado para comprimentos de onda de 200 a 2600 nm. O procedimento foi analisar as amostras em diferentes tempos de hidratação. Utilizando o Método de Separação de Espectros na Fase, foi possível separar a contribuição de -OH, de C = O e de grupo metileno. A diferença de fase em função da hidratação foi comparada com as medições da difusividade térmica em função do teor de água. Os comportamentos encontrados sugeriram alterações estruturais induzidas pela hidratação da membrana. As análises térmicas, Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura, também revelaram que a membrana, quando em contato com a água, tem sua estrutura modificada. Para complementar a caracterização da membrana foram aplicadas as técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Alta Resolução, Espectroscopia de Energia Dispersiva e Difração de Raios X.

Palavras Chave: Polímero. Célula a Combustível. Diferença de Fase.

ABSTRACT

LOPES, Guy. **Nafion Membrane Characterization by Photoacoustic Spectroscopy: Hydration Monitoring**. 2016. 84 p. Dissertation, (Mastering for Mechanical Engineering) - Federal University of Technology- Paraná. Ponta Grossa, 2016.

Nafion membranes are films developed by DuPont, a perfluorosulfonic acid/polytetrafluoroethylene copolymer. These membranes are hydrophilic and preferably water is absorbed into the clusters due to the hydrophobic character of fluorocarbon matrix. The sulfonic acid groups are chemically active and fixed within the teflon polymer matrix. Thus, this proton exchange membrane is chemically resistant and durable, and has the best performance for the proton exchange membrane fuel cell. The characterization of nafion by Photoacoustic Spectroscopy aimed to the understanding of this material due to relevance and potential to develop a new energy matrix. The optical absorption spectrum was determined for wavelengths of 200-2600 nm. The procedure was to measure the samples at different hydration times. Using the Phase-Resolved Photoacoustic method, it was possible to separate the contribution of OH, of C = O and of methylene group. The phase lag as a water function was compared with the thermal diffusivity measurements as a function of water content. Behaviors found suggested structural changes induced by hydration of the membrane. The thermal analysis, Thermogravimetry Analysis and Differential Scanning Calorimetry, also revealed that the membrane, when in water contact, has their modified structure. In addition, to the characterization of membrane were applied techniques: Scanning Electron Microscopy, Field Emission Gun, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and X-Ray Diffraction.

Keywords: Polymer. Fuel Cell. Phase Resolved.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da montagem de uma célula a combustível.....	17
Figura 2 - Molécula do nafion	19
Figura 3 - Estrutura química e canais do nafion preenchidos com água.....	20
Figura 4 - Mecanismo de Grotthuss, transporte do íon H.....	20
Figura 5 - Próton (em azul) sendo solvatado por moléculas de água	21
Figura 6 - Experimento de Alexander Graham Bell	23
Figura 7 - A absorção óptica é determinada pela distância L_{β}	26
Figura 8 - Difusão Térmica. Os efeitos e dimensões foram exagerados para facilitar o entendimento.....	27
Figura 9 - Expansão Térmica. Os efeitos e dimensões foram exagerados para facilitar o entendimento	28
Figura 10 - Flexão termoelástica. Os efeitos e dimensões foram exagerados para facilitar o entendimento	29
Figura 11 - Esquema de montagem do modelo RG	30
Figura 12 - Perfil de profundidade em material de duas camadas	33
Figura 13 - Regimes térmicos	34
Figura 14 - (a) vetor do sinal fotoacústico (b) Composição do espectro em várias fases.....	36
Figura 15 - Célula Fotoacústica Aberta: Secção reta esquemática, a câmara frontal do microfone de eletreto é usada como câmara fotoacústica	37
Figura 16 - Membrana nafion® 117	40
Figura 17 - Ionômero Perfluorinado nafion.....	40
Figura 18 - Espectrômetro PA, em que: L=lâmpada; Ch= <i>Chopper</i> , M=Monocromador; F=Filtros; Mi=Espelho; Ce=Célula Fotoacústica; Mic=Microfone; Lo=Amplificador; PC=Computador.....	42
Figura 19 - Espectros de emissão da lâmpada de Xenônio. 1000 W, 20 Hz, fenda 3 mm	43
Figura 20 - Montagem OPC, em que: L = Laser; Lo = Amplificador; Ch = <i>Choper</i> , Mi = Espelho; Mic Ce = Microfone-Célula fotoacústica; S = Amostra; PC = Computador	44
Figura 21 - Detalhes da Célula Fotoacústica Aberta	45

Figura 22 - Espectro PA do nafion <i>in natura</i> , 800 W, 20 Hz, fenda 3 mm, nas regiões: (a) UV-VIS, (b) IVP e (c) IVM	47
Figura 23 - Evolução da banda OH nas regiões IVP: (a) nafion <i>in natura</i> e hidratado 1-6h (b) nafion hidratado 7-11, 24- 25 h e IVM: (c) nafion <i>in natura</i> e hidratado 1-6h (d) nafion hidratado 7-11, 24-25 h	50
Figura 24 – Monitoramento das bandas de OH para o ensaio I, amostra hidratada por 1h e ensaio IV para as regiões: (a) IVP e (b) IVM.....	51
Figura 25 – Espectro PA para o nafion <i>in natura</i> . IVP, zerando o pico de absorção referente ao pico: (a) 7 e (b) 9. IVM, zerando o pico de absorção referente ao pico: (c) 11 e (d) 12.....	53
Figura 26 – Diferença de fase da amostra nafion <i>in natura</i> para os picos 7, 9 ($\approx 41^\circ$) e 8,9 ($\approx 5^\circ$).....	54
Figura 27 – Diagrama fasorial para o nafion <i>in natura</i>	55
Figura 28 – Espectro PA, evolução da banda de OH em 1850 nm no nafion	56
Figura 29 - Comparação entre: (a) a difusividade térmica, e a diferença de fase em função do tempo de hidratação para as regiões: (b) IVP e (c) IVM.....	59
Figura 30 – Análises Térmicas para os ensaios 1, 2, 3 e 4: (a) TG e (b) DSC.....	63
Figura 31 – Nafion <i>in natura</i> , 15,0 kV, aumento de: (a) 5.000; (b) 12.000; (c) 27.000 e (d) 100X.....	66
Figura 32 – Nafion <i>in natura</i> , aumento de: (a) 200, (b) 5.000 (c) 30.000 e (d) 5.000.	68
Figura 33 - Método linear aplicado ao espectro de absorção fotoacústica para o nafion <i>in natura</i>	69
Figura 34 - Método da derivada aplicado ao espectro de absorção fotoacústica do nafion <i>in natura</i>	70
Figura 35 – EDS do nafion <i>in natura</i>	72
Figura 36 - Exemplo de um difratograma de Raios X.....	73
Figura 37 – DRX da membrana nafion 117 <i>in natura</i> e com 13 anos de degradação	74
Figura 38 - Corte esquemático mostrando a superfície e a estrutura proposta para o ionômero perfluorosulfonado (PFSI)	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ensaio experimentais	41
Tabela 2 – Classificação das bandas de absorção para a amostra nafion.	48
Tabela 3 – Fase e defasagem dos grupos absorvedores para os ensaios (I)-(III) e (V)-(VII).....	57
Tabela 4 – Variação das massas das amostras para os quatro ensaios	61
Tabela 5 – Variação do pico térmico e das temperaturas das endotérmicas ...	64
Tabela 6 – Resultados para difusividade térmica.....	76

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

AFC	Célula a Combustível Alcalina, do inglês <i>Alkaline Fuel Cell</i>
C-LABMU	Complexo de Laboratórios Multiusuários
CC	Célula a Combustível
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura, do inglês <i>Differential Scanning Calorimeter</i>
EW	Peso Equivalente, do inglês <i>Equivalent Weight</i>
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, do inglês <i>Energy Dispersive X-ray</i>
FC	do inglês <i>Fuel Cell</i>
FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, do inglês <i>Field Emission Gun</i>
IVP	Infravermelho Próximo
IVM	Infravermelho Médio
LT	Lente Térmica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MCFC	Célula a Combustível de Carbonado Fundido, do inglês <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
OPC	Célula Fotoacústica Aberta, do inglês <i>Open Photoacoustic Cell</i>
PAS	Espectroscopia Fotoacústica, do inglês <i>Photoacoustic Spectroscopy</i>
PA	Fotoacústica, do inglês <i>Photoacoustic</i>
PAFC	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico, do inglês <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEM	Membrana Polimérica, do inglês <i>Polymer Electrolyte Membrane</i>
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana Polimérica, do inglês <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>

PFC	Composto Perfluorado, do inglês <i>Perfluorinated Compounds</i>
PFSI	Ionômero Perfluorosulfonado, do inglês <i>Perfluorosulfonic Acid Ionomers</i>
PRPA	Método Fotoacústico de Separação de Espectros na Fase, do inglês <i>Phase-Resolved Photoacoustic Method</i>
PTFE	Politetraflúorcarbono ou teflon
RG	<i>Rosencwaig-Gersho</i>
SOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido, do inglês <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TGA	Análises Termogravimétrica, do inglês <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 CÉLULA A COMBUTIVEL.....	15
1.2 O NAFION.....	18
1.3 OBJETIVO GERAL	22
1.3.1 Objetivos Específicos	22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 HISTÓRIA DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	23
2.2 O EFEITO FOTOACÚSTICO	24
2.2.1 Efeito da Difusão Térmica	27
2.2.2 Efeito da Expansão Térmica	27
2.2.3 Efeito Flexão Termoelástica	28
2.3 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA.....	29
2.3.1 Modelagem RG (Rosencwaig-Gersho) para o Efeito Fototérmico	29
2.3.2 Perfil de Profundidade	33
2.4 MÉTODO FOTOACÚSTICO DE SEPARAÇÃO DE ESPECTROS NA FASE (PRPA).....	35
2.5 CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA (OPC)	37
2.5.1 Dependência do Sinal Traseiro	38
3 METODOLOGIA	40
3.1 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	40
3.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL.....	42
3.2.1 Espectrômetro Fotoacústico.....	42
3.2.2 Medida da Difusividade Térmica	44
3.2.3 Características Gerais com Respeito às Amostras	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 ESPECTROSCOPIA (UV-VIS – IVP – IVM).....	46

4.2 MONITORAMENTO DA BANDA DE OH.....	49
4.3 PRPA.....	52
4.4 DIFUSIVIDADE TÉRMICA E DIFERENÇA DE FASE	57
4.5 MEDIDAS COMPLEMENTARES	60
4.5.1 Análises Térmicas (TGA/DSC).....	60
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo	65
4.5.3 Energia de Gap e Espectroscopia de Energia Dispersiva	68
4.5.4 Difração de Raios X.....	72
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	77
REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

Em função da diminuição das reservas energéticas atuais, e o aumento da demanda de energia há uma grande procura por novas alternativas de geração de energia. As células de energia do tipo PEM (Membrana Polimérica, do inglês *Polymer Electrolyte Membrane*) são as mais promissoras e estudadas (PERLES, 2008; RAMESHKUMAR; RAMARAJ, 2015; TANG et al, 2013; JUNG; KIM, 2012). As células a combustível (CC's) ou *Fuel Cells* (FC), mesmo sendo uma tecnologia antiga, recebem grande atenção devido a características como alto rendimento energético e baixa emissão de poluentes. Consideradas como "fontes de energia do futuro" a CC do tipo PEM é utilizada em aplicações e dispositivo móveis. Neste contexto, as pesquisas encontram-se focadas, principalmente, no desenvolvimento de membranas poliméricas, com o objetivo de reduzir os custos de produção. A membrana Nafion é altamente íon condutiva, sendo muito utilizada como PEM. O desempenho das células a combustível depende fortemente da hidratação da membrana de troca iônica. A gestão de água das células a combustível é de grande importância para se alcançar as potências máximas. Portanto, é de suma importância encontrar novos métodos para o monitoramento da hidratação da membrana nafion. Neste trabalho, a caracterização e o tempo em água é a principal base para uma análise da performance da membrana nafion. Com este objetivo são estudados os resultados das técnicas de análise: Espectroscopia Fotoacústica e Técnica de Célula Fotoacústica Aberta. As técnicas de análise: Termogravimetria, Calorimetria Diferencial de Varredura, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, Espectroscopia de Energia Dispersiva e Difração de Raios X são empregadas a fim de complementar a caracterização da membrana.

1.1 CÉLULA A COMBUTIVEL

Segundo Perles (2008), existem cinco tecnologias principais de células a combustíveis que diferem entre si, principalmente, pelo tipo de eletrólito:

Célula a combustível alcalina (AFC), célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula

a combustível de carbonado fundido (MCFC) e a célula a combustível de óxido sólido (SOFC). Ainda não há disponibilidade comercial de célula a combustível devido à competitividade de mercado e tempo de vida desses dispositivos. [...] As únicas aplicações existentes, atualmente, encontram-se em setores que envolvem a área militar e espacial, pois trata-se de uma forma eficiente de geração de energia, cujo combustível (H_2) possui alta densidade de energia ($W.cm^{-3}$), além de ser possível reaproveitar a água e o calor gerados no processo. Dessas aplicações, destacam-se as espaciais nos projetos Gemini, onde era utilizada uma célula do tipo PEM (Polymer Electrolyte Membrane) que, mais tarde, foi substituída por uma célula do tipo AFC produzida pela *Pratt and Whitney*, no programa Apollo e nos Ônibus Espaciais.

Células a combustíveis são feitas de materiais especialmente desenvolvidos onde os reagentes, sofrem o processo de redução e oxidação nos eletrodos (células galvânicas), normalmente através dos gases oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2). Apesar da CC ser um assunto em destaque nos dias atuais, as células a combustível já são conhecidas desde o século XIX, mais precisamente em 1839. Elas foram inventadas por Willian Robert Grove, cientista e advogado. Willian desenvolveu uma célula basicamente alimentada com gás hidrogênio e oxigênio. O eletrólito, desta célula, era o ácido sulfúrico diluído, que é muito similar ao funcionamento das atuais células de ácido fosfórico (PAFC). Willian chamou sua célula de *gas battery* (bateria a gás), o termo atual *fuel cell* ou “célula a combustível” só começou a ser utilizado depois de 50 anos pelos químicos Charles Langer e Ludwig Mond (BLOMEN; MUGERWA, 1993).

A primeira CC a ser utilizada para fins práticos, foi uma célula do tipo AFC, criada por Francis T. Bacon durante o século XX. Após uma forte crise energética em 1973, o desenvolvimento de novas matrizes energéticas ganhou força, e as CC's receberam um grande impulso para o seu desenvolvimento, principalmente em países onde a energia é, altamente dependente dos derivados de petróleo para produção de energia elétrica. Neste contexto, optou-se por CC's constituídas de dois eletrodos e entre eles um eletrólito. Os eletrodos são conectados eletricamente através de circuito externo, por onde passará a corrente elétrica gerada. A figura 1, mostra este esquema de montagem (AMADO et al, 2007):

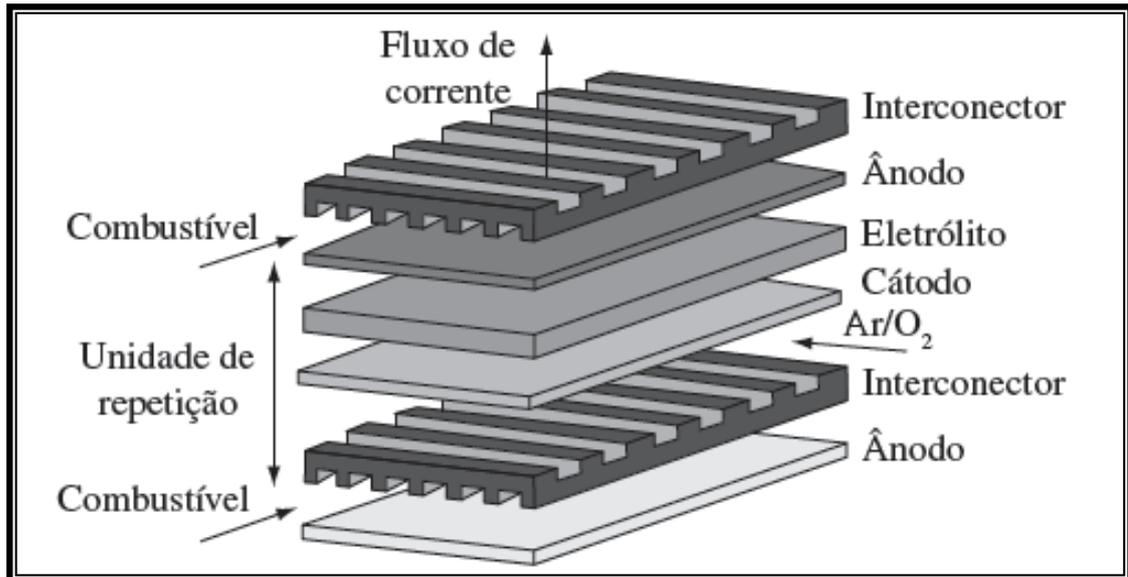
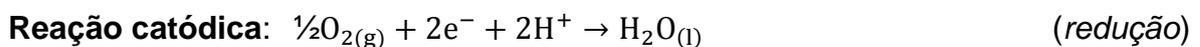


Figura 1 - Representação da montagem de uma célula a combustível
Fonte: Perles (2008).

O interconector (ver figura 1), parte estrutural, normalmente é feito de materiais isolantes, com compatibilidade de resistência térmica em função das altas temperaturas, ajustado com a expansão térmica e resistência química. O cátodo e o ânodo, onde ocorre a diferença de potencial elétrico, devem ser altamente condutivos, porosos para possibilitar a passagem dos gases e permitir a hidratação e fins o suficiente para evitar perdas. Para esta parte normalmente são usados papéis ou cerâmicas especiais (NASCIMENTO; MOHALLEN, 2009). O eletrólito, parte principal, permite a passagem e transporte apenas de cátions. O material mais utilizado para este fim é o nafion.

A reação que ocorre nas superfícies dos eletrodos pode variar de acordo com o tipo de célula a combustível estudada, porém, nas células de membrana polimérica as reações de transferências de elétrons, em meia célula, são as seguintes (AMADO et al, 2007; BLOMEN; MUGERWA, 1993; BIYIKOGLU, 2005):



1.2 O NAFION

Sobre as classes de polímeros, os que mais se destacam em desempenho como PEM, considerando suas características físico-químicas, são os ionômeros derivados do teflon, entre os quais se inclui o nafion (PERLES, 2008). Considerado o eletrólito mais eficiente em células a combustíveis o nafion é um tetrafluoretileno baseado no teflon e é um copolímero que foi descoberto no final dos anos 60 por Walther Grot da DuPont. O nafion que é classificado como de primeira classe entre os polímeros sintéticos, possui propriedades iônicas e em função desta característica é também chamado de ionômero. Tal característica ímpar do nafion ocorre devido a incorporação de uma segunda cadeia de perfluorovinil do grupo dos éteres que tem na extremidade o grupo sulfonado ligado a base deste copolímero, o tetrafluoretileno (teflon) (CHURCH, 2006).

O nafion se destaca como membrana condutora de prótons em células a combustível, devido a presença de características como excelente resistência mecânica e estabilidade térmica (PERLES, 2008). Segundo Zhang (2008), a membrana é altamente íon condutiva porque a extremidade do SO_3H (Ácido Sulfônico) funciona como um trator de cátions, fazendo com que a membrana conduza apenas prótons ao invés de ânions ou elétrons.

O nafion ($\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{OS}\cdot\text{C}_2\text{F}_4$), é um ionômero obtido através da copolimerização do vinil éter perfluorado, contendo como grupo terminal $-\text{SO}_2\text{F}$, com o tetrafluoretileno. A classificação do nafion é feita com base em um parâmetro conhecido como Peso Equivalente ou EW, que especifica a qualidade em gramas do nafion seco por mol de grupos ácido sulfônico na forma ácida, representando uma distribuição média de grupos ácido sulfônico na cadeia polimérica (MAURITZ; MOORE, 2004).

O nafion, cuja estrutura molecular é apresentada na figura 2, é um polímero que apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos. A cadeia principal, cuja composição é semelhante ao politetrafluorcarbono (PTFE ou teflon), possui organização parcialmente cristalina, responsável pela estabilidade morfológica do polímero. A cadeia principal encontra-se ligada às cadeias laterais de perfluoroeter terminadas com um grupo ácido sulfônico, os quais são responsáveis pela característica hidrofílica e, conseqüentemente pela hidratação e mobilidade protônica na membrana (KREUER et al, 2004; MAURITZ; MOORE, 2004; JANNASCH, 2003).

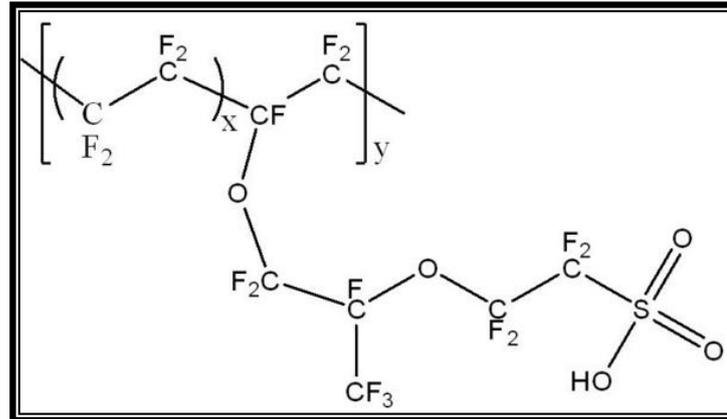


Figura 2 - Molécula do nafion
Fonte: Rincken (2013).

Nas últimas décadas foram propostos vários modelos teóricos em função do alto grau de complexidade a microestrutura do nafion, na tentativa de encontrar um modelo que explicasse os dados empíricos disponíveis. Dentre os principais modelos que englobam esse transporte molecular e iônico, todos concordam com a existência de uma “rede” de agregados, que permite a hidratação e o transporte iônico e molecular que são significantes, dos quais, alguns modelos divergem entre si no que diz respeito à distribuição espacial e geométrica desses agregados (SMITHA; SRIDHAR; KHAN, 2005; MAURITZ; MOORE, 2004). O modelo mais ilustrativo e aceito (SMITHA; SRIDHAR; KHAN, 2005; KREUER et al, 2004; MAURITZ; MOORE, 2004) (REN; GOTTESFELD, 2001) é o “*cluster network model*”, proposto por Gierke e Hsu na década de 80.

Segundo Gierke e Hsu (1982), a hidratação do nafion ocorre com mudanças morfológicas e dimensionais. O aumento do conteúdo de água durante a hidratação das membranas de nafion ocorre pela expansão do tamanho destes clusters, com redistribuição dos sítios sulfonados e um aumento da quantidade de moléculas de água de hidratação por sítio iônico. Estes autores verificaram através da técnica de difração de Raios X que no estado hidratado, estes clusters atingem até 4 a 5 nm de diâmetro e possuem uma distância média de 5 nm entre si, chegando a possuir cerca de 1.000 moléculas de água dentro de um único poro. Uma representação destas estruturas, está demonstrada na figura 3.

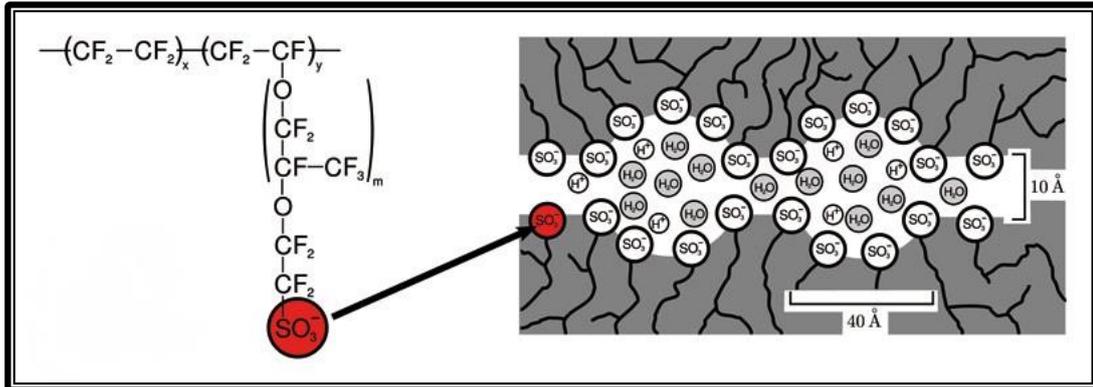


Figura 3 - Estrutura química e canais do nafion preenchidos com água
Fonte: Oriol (2012).

Considerando-se o comportamento hidrofílico da membrana, com a formação de canais preenchidos com moléculas de água, atribui-se o mecanismo de transporte iônico e molecular à difusão pelo meio aquoso. A difusão dos prótons ocorrerá por estes canais, logo a condutividade depende da química dos prótons, sendo explicada através de dois mecanismos (PERLES, 2008): difusão estrutural (mecanismo de Grotthuss) e difusão veicular (SMITHA; SRIDHAR; KHAN, 2005; KREUER et al, 2004; CHOI YOUNGHO, 2005; JANSSEN, 2001).

Estes mecanismos atuam paralelamente e ambos dependem da condição de hidratação do polímero, como descrito a seguir.

I) Difusão Estrutural: Vendrell, Gatti e Meyer (2009) identificaram o mecanismo de transporte dos prótons através da célula a combustível, sendo do tipo mecanismo de Grotthuss (GROTTHUSS, 1806). Este mecanismo pode ser visualizado na figura 4. Os íons de hidrogênio (H^+) movem-se através da água. As pontes de hidrogênio (linhas pontilhadas) e ligações covalentes (linhas cheias), entre as moléculas de água são quebradas e refeitas, fazendo com que o cátion salte entre as moléculas. O mecanismo pode envolver inúmeras moléculas de água, mas apenas quatro são mostradas para simplificar.

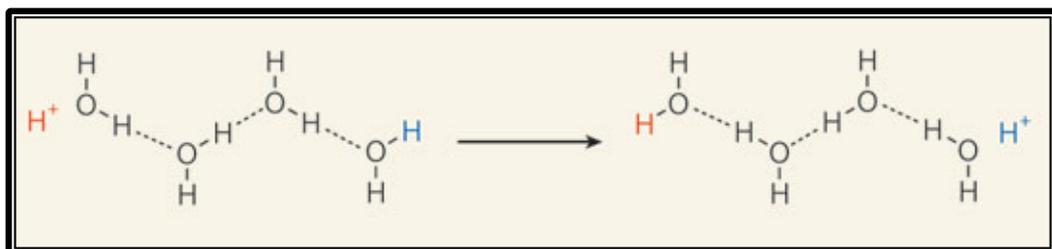


Figura 4 - Mecanismo de Grotthuss, transporte do íon H
Fonte: Xantheas (2009).

II) Difusão Veicular: Responsável pela difusão protônica, é o segundo mecanismo de transporte que compete com a difusão estrutural. Este mecanismo ocorre pelo transporte do próton por um "veículo", que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo (PIVOVAR, 2006). No caso do próton em meio aquoso, os transportadores são moléculas de água, que possuem um alto valor de coeficiente de difusão ($D = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) (KREUER et al, 2004). As moléculas de água, ao se difundirem, carregam consigo os prótons que estão solvatando (PERLES, 2008). Um exemplo de um íon solvatado, pode ser visto na figura 5.

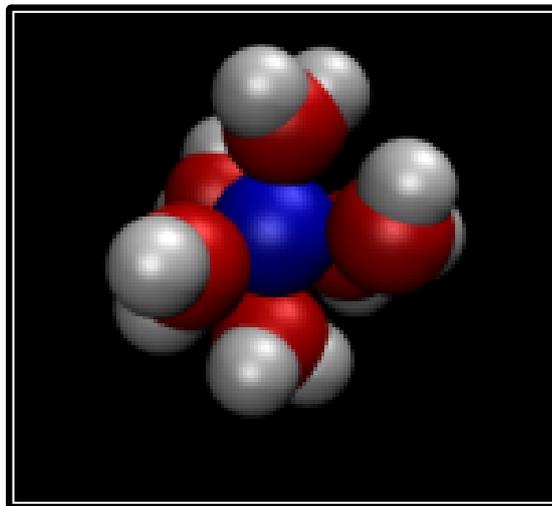


Figura 5 - Próton (em azul) sendo solvatado por moléculas de água
Fonte: Bernardino (2011).

Segundo Mauritz e Moore (2004) a contribuição de cada mecanismo pode variar em função da condição de hidratação da membrana. Com a desidratação da membrana o mecanismo de difusão protônico desloca-se da difusão estrutural para a difusão veicular. Em condições limites temos a predominância da difusão estrutural, em alta hidratação da membrana e a difusão veicular, em menor hidratação (PIVOVAR, 2006). Ambos os mecanismos de difusão são reprimidos em baixo grau de hidratação da membrana.

É de suma importância encontrar novos métodos para o monitoramento da hidratação da membrana nafion, uma vez que a umidade influencia o desempenho no transporte de íons dentro deste polímero e tal característica tem consequências diretas na eficiência da PEM.

1.3 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar apenas o eletrólito, ou seja, a membrana nafion, utilizando a técnica fotoacústica, a fim de aperfeiçoar o desempenho de células a combustíveis.

1.3.1 Objetivos Específicos

Especificamente os objetivos foram:

Estudar os efeitos na estrutura da absorção de água por membranas de nafion usadas em células a combustíveis usando Espectroscopia Fotoacústica.

Utilizar o Método de Separação Espectral na Fase para monitorar as bandas de OH encontradas.

Estudar a difusividade térmica da membrana nafion obtida com a Técnica de Célula Fotoacústica Aberta.

Correlacionar às diferenças de fase encontradas com a difusividade térmica do material.

Analisar as propriedades físicas e morfológicas da membrana através de medidas complementares como: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análises Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) e Difração de Raios X (DRX).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRIA DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

Em 1880, o escocês e inventor do telefone Alexander Graham Bell descobriu o efeito fotoacústico na mesma montagem experimental em que testava seu fofone, equipamento para transmitir informações à distância. Utilizando a luz, ele percebeu que ao incidir luz solar modulada em um sólido, dentro de uma célula fechada, gerava no ar, a sua volta, um som que podia ser ouvido por meio de um tubo ligado a célula (BELL, 1880). A figura 6 mostra uma das fotos da época.

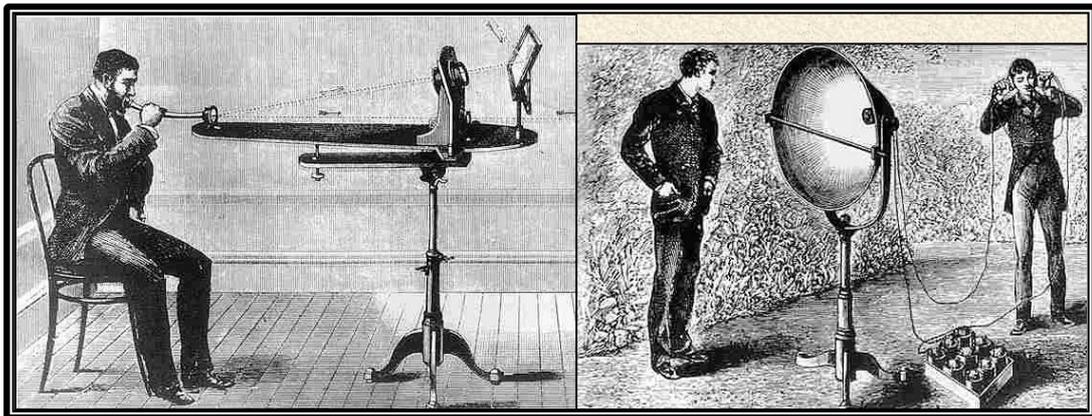


Figura 6 - Experimento de Alexander Graham Bell
Fonte: Long e Groth (2005).

Posteriormente, Graham Bell estudou o efeito fotoacústico em líquidos e gases. Ele observou que os efeitos sonoros induzidos dependiam da natureza das substâncias expostas à radiação e ainda do respectivo comprimento de onda absorvido pelo corpo. Em outras palavras, ele estabeleceu na época que a intensidade do sinal fotoacústico dependia do coeficiente de absorção óptica da amostra. Sabia-se no século XIX que o aquecimento de um gás via absorção de luz numa câmara fechada gerava mudanças de pressão e de volume. A partir deste conceito, Lord Rayleigh (1881) afirmou que “a fonte primeira do sinal fotoacústico em discos finos e flexíveis é dada por sua vibração mecânica como consequência do aquecimento desigual gerado ao ser iluminado periodicamente”. Graham Bell verificou que quando a luz modulada era incidida em uma amostra porosa, sua estrutura se expandia provocando um ciclo de expulsão e absorção do ar nesses poros. Rayleigh e Graham

Bell foram contestados por Preece (1881), que após suas experiências sugeriu a contração e a expansão do gás dentro da célula fotoacústica como sendo as causadoras do efeito. Além disso, Mercadier (1881) propôs que o aquecimento periódico fazia vibrar a camada de gás em contato com a amostra. Esses são os dois processos que mais se aproximam dos mecanismos de geração do efeito fotoacústico como ele é entendido atualmente. Ao utilizar o próprio ouvido como sistema de detecção, em razão da inexistência de detectores, não era possível obter dados quantitativos a partir do arranjo experimental de Graham Bell, o que fez do efeito naquele momento apenas uma curiosidade.

Com a invenção do microfone, a pesquisa envolvendo o efeito fotoacústico foi então retomada, inicialmente no estudo de gases. No entanto, somente na década de 70 é que, com a melhoria dos microfones e com a descrição teórica do efeito fotoacústico em sólidos, o efeito passou a ser muito utilizado na pesquisa científica como uma ferramenta importante para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais.

“Parker (1973) Rosencwaig e Gersho (1975), propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas que permitiu o desenvolvimento de toda a teoria que descreve o fenômeno. Em seus experimentos, eles demonstraram que o responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica, tratando-se, portanto, de um efeito fototérmico. Assim, a técnica passou a ser empregada nas mais diversas aplicações (ROSENCWAIG, 1976)”.

2.2 O EFEITO FOTOACÚSTICO

O efeito fotoacústico é gerado ao incidir-se um feixe de luz modulada na amostra que se quer analisar. Esta amostra deve estar dentro de uma célula fotoacústica fechada que contenha um gás, este gás podendo ser o próprio ar. A incidência da luz e sua absorção fazem com que ocorra uma excitação dos níveis internos de energia da amostra. Por um processo de desexcitação não radiativo, a radiação absorvida é transformada em energia térmica, ou seja, causa um aquecimento periódico local. Este aquecimento periódico da amostra gera uma onda

de pressão no gás em contato com ela. Acoplado à câmara, há um microfone que detecta a variação da pressão no gás que resulta no sinal fotoacústico.

A obtenção de espectros de absorção óptica gerados pelo sinal fotoacústico devido à interação da matéria com uma radiação modulada de comprimento de onda conhecido caracteriza a Técnica de Espectroscopia Fotoacústica (PAS, do inglês *Photoacoustic Spectroscopy*).

A amostra não absorve totalmente a radiação eletromagnética que incide sobre ela. A luz que não é absorvida interage com o meio circunvizinho e é refletida de forma especular.

Da parcela de luz absorvida, uma fração interage imediatamente com as moléculas da superfície do material e o restante é absorvido gradativamente, interagindo com as camadas moleculares cada vez mais profundas. À medida que penetra na amostra o feixe luminoso tem sua intensidade diminuída. Esse enfraquecimento do feixe obedece a uma lei exponencial conhecida como Lei de Beer (que é uma relação empírica, na Óptica, e relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por esta). A distância de penetração do feixe na amostra, até que sua intensidade inicial se reduza ao valor de $1/e$, caracteriza a “absorção óptica do material” (β). O parâmetro l_β mede a absorção óptica da amostra, especificando seu caráter óptico, e é denominado de “comprimento de absorção óptica”. A Figura 7 mostra a caracterização da amostra em função da distância l_β .

Microscopicamente, a parte da radiação eletromagnética que é absorvida, no caso da luz visível ou ultravioleta, excita um estado eletrônico da molécula, e no caso da luz infravermelha, o estado excitado é o vibracional. O elétron excitado é promovido para os níveis mais elevados de energia, o que faz com que toda molécula seja excitada. O tempo de vida dos estados excitados de um átomo é muito curto. Em intervalos de tempo menores que 10^{-8} segundos, o elétron retorna ao estado fundamental, ocorrendo assim a desexcitação do átomo, liberando a energia absorvida. O processo de decaimento térmico, no qual uma grande parcela da energia absorvida é transferida para estados vibracionais das moléculas, eleva a temperatura em um ponto da amostra. Isto só não ocorre se houver reação fotoquímica estimulada, ou se um novo fóton for emitido (luminescência).

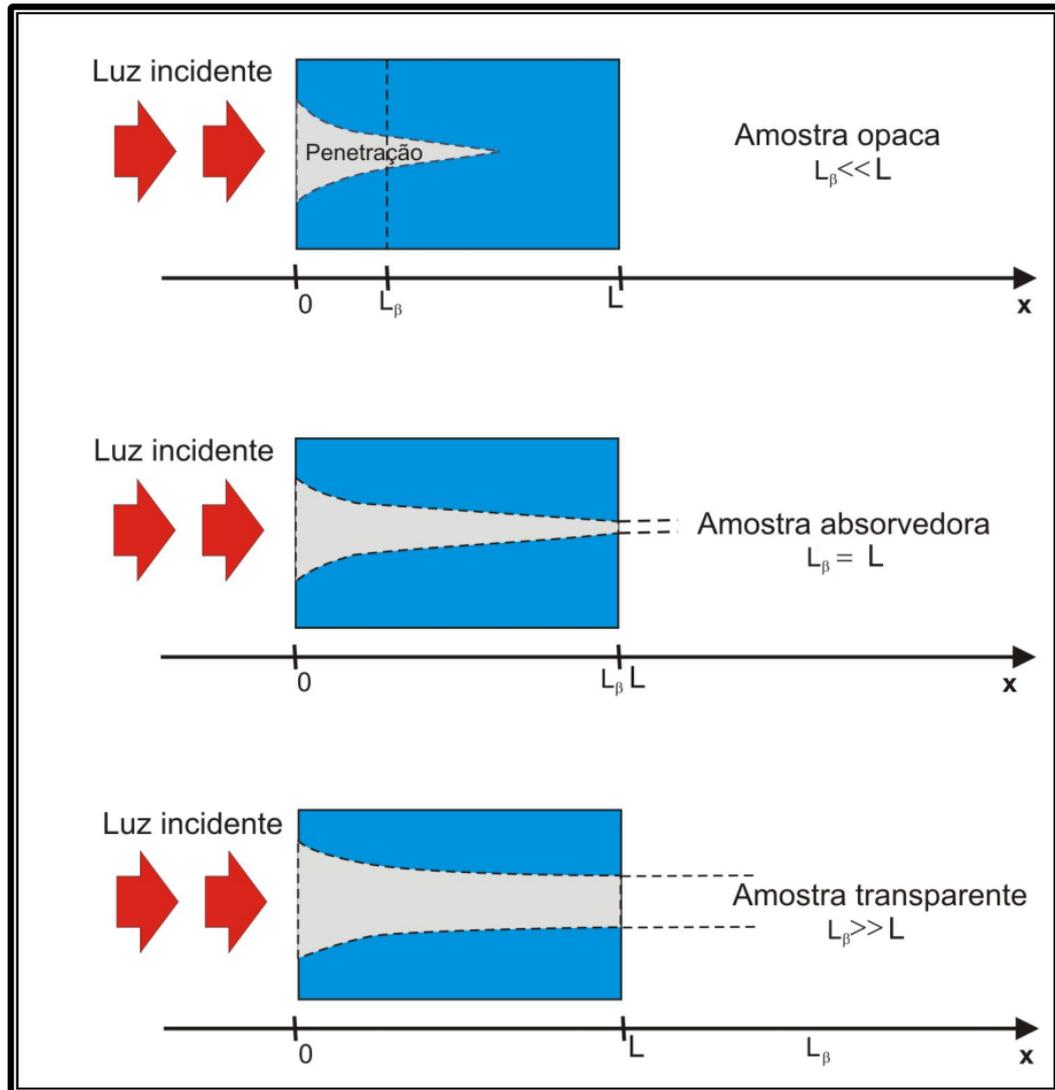


Figura 7 - A absorção óptica é determinada pela distância L_β
Fonte: Dias (2001).

Portanto em cada ponto da amostra ocorrem dois processos de transferência da energia térmica. Primeiro, por condução térmica, há uma transmissão dissipativa de calor para o resto da amostra. Em seguida, pela expansão térmica e excitação térmica não homogênea da amostra, ocorre a geração de ondas elásticas que se propagam de maneira não dissipativa para o resto da mesma (DIAS, 2005-a).

Uma vez classificada a amostra em termos do comprimento de absorção óptica, é necessário estabelecer como o calor gerado pode contribuir para o aumento de pressão na célula, ou seja, para a geração do sinal fotoacústico. Atualmente, sabe-se que o sinal fotoacústico pode ser gerado por, no mínimo, três mecanismos principais, sendo eles: difusão térmica (CHOW, 1980), expansão térmica e efeito termo elástico (MCDONALD; WETSEL, 1978).

2.2.1 Efeito da Difusão Térmica

Neste mecanismo o calor periódico local produzido na amostra pela incidência de uma radiação modulada se difunde através do material gerando uma onda térmica que se propaga até atingir a interface amostra-gás (CESAR et al, 1979), conforme ilustra a figura 8. Há então o aquecimento de uma fina camada de gás em contato com a amostra que passa a se expandir e contrair periodicamente como um pistão vibratório gerando uma onda de pressão no interior da câmara fechada (QUIMBY, 1979). A variação de pressão é detectada por um microfone acoplado ao sistema, resultando no sinal fotoacústico. Este processo é denominado pistão simples.

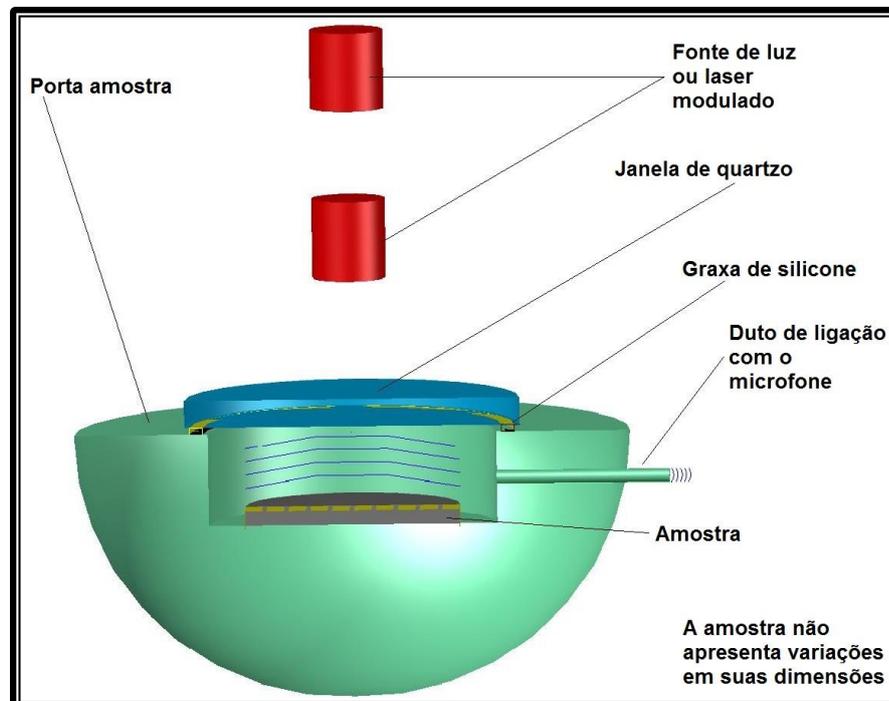


Figura 8 - Difusão Térmica. Os efeitos e dimensões foram exagerados para facilitar o entendimento
Fonte: Aatoria Própria.

2.2.2 Efeito da Expansão Térmica

A expansão térmica foi estudada por McDonald e Wetzel (1978). Neste estudo eles investigaram amostras de espessuras grandes onde a interação com a luz é relativamente superficial e com baixo coeficiente de absorção óptica. Neste tipo de

mecanismo, o aquecimento causado pela incidência de luz modulada faz com que a própria amostra inicie um processo periódico de contração e expansão, dando origem à variação de pressão no gás, conforme ilustra a figura 9 (A linha pontilhada representa a forma inicial da amostra). Neste caso, o sinal gerado depende da temperatura média que a energia incidente induz ao longo da amostra e não da camada fronteira, como ocorre no mecanismo de difusão térmica.

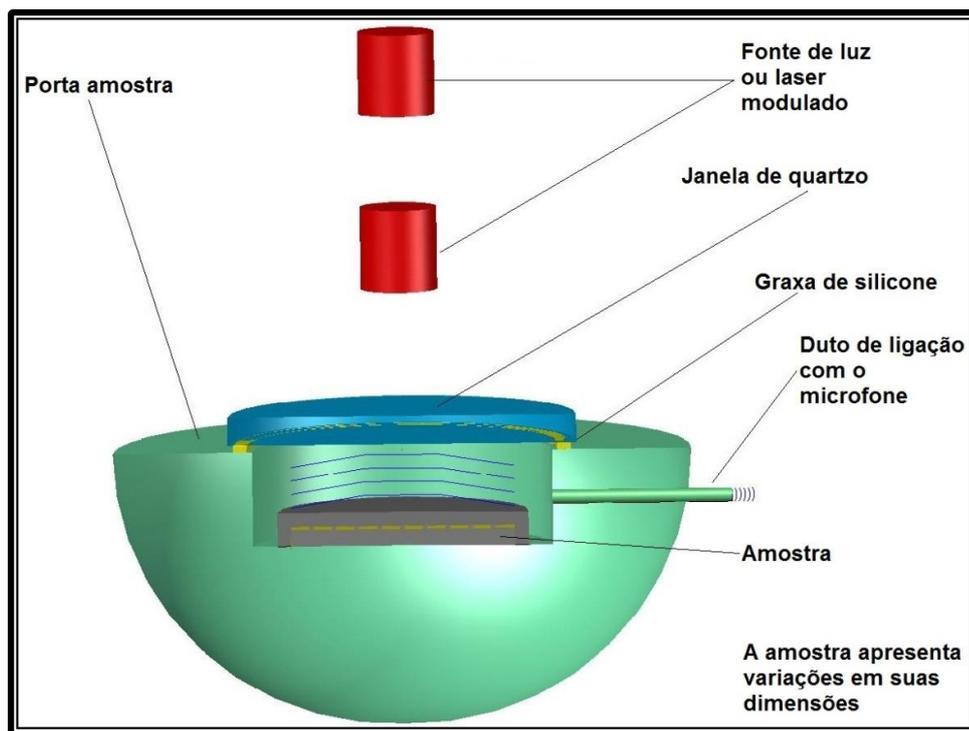


Figura 9 - Expansão Térmica. Os efeitos e dimensões foram exagerados para facilitar o entendimento
Fonte: Autoria Própria.

2.2.3 Efeito Flexão Termoelástica

Este tipo de mecanismo está presente em amostras cuja absorção de radiação modulada gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano. A absorção de radiação é maior na superfície uma vez que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração no material. Há então esse gradiente de temperatura que faz com que planos situados em profundidades diferentes sofram dilatações térmicas diferentes. Estando as bordas da amostra fixas, sua superfície irá flexionar periodicamente gerando uma onda de pressão no gás, conforme mostra a figura 10 (A linha pontilhada representa a forma inicial da amostra). Este mecanismo pode ainda ser gerado em amostras opacas dependendo do regime

de frequência utilizado (ROUSSET, 1983), da espessura da amostra e se a mesma estiver com as bordas fixas.

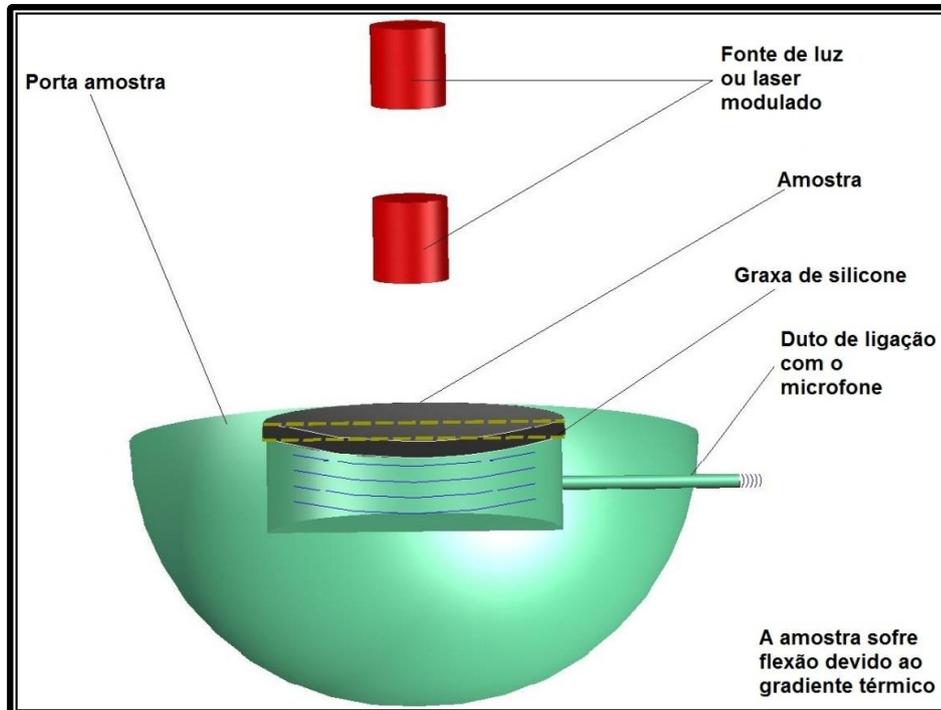


Figura 10 - Flexão termoelástica. Os efeitos e dimensões foram exagerados para facilitar o entendimento
Fonte: Autoria Própria.

2.3 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

2.3.1 Modelagem RG (Rosencwaig-Gersho) para o Efeito Fototérmico

O modelo de difusão térmica para descrever quantitativamente o efeito fotoacústico em amostras sólidas foi proposto por Rosencwaig e Gersho (1976). As grandezas consideradas no efeito fotoacústico podem ser classificadas em térmicas, ópticas e geométricas, constituindo a base da teoria. A figura 11 mostra um esquema unidimensional da célula fotoacústica. Essa célula fotoacústica é projetada de modo a permitir que uma amostra possa ser inserida em seu interior. Ela possui uma câmara fechada contendo gás, (geralmente o ar), uma janela de vedação transparente por onde se incide um feixe de luz modulada e um microfone para detectar as

consequentes flutuações de pressão no gás resultante do processo de modulação da luz incidente na amostra.

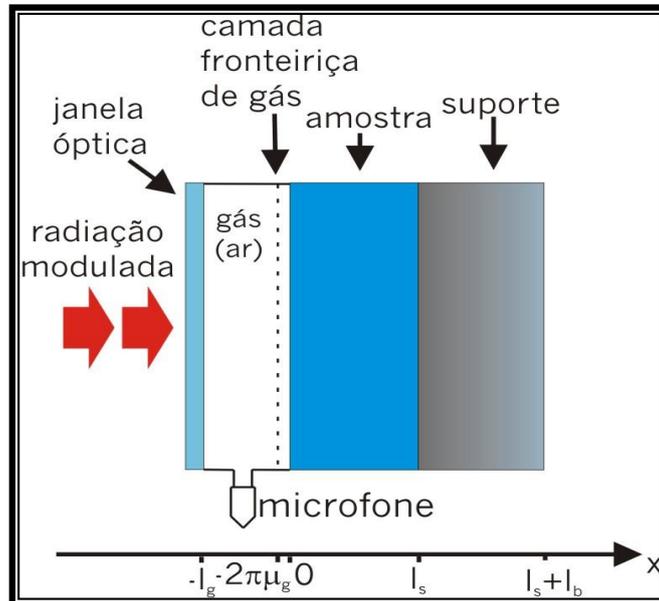


Figura 11 - Esquema de montagem do modelo RG
Fonte: Pedrochi (2004).

No modelo de difusão proposto por Rosencwaig e Gersho (1976), assume-se que o gás e o suporte da amostra não absorvam a luz. Para facilitar o entendimento das equações, serão definidos alguns parâmetros, conforme mostra a quadro 1. Em que o subíndice “i” é o meio considerado: amostra (s), suporte (b) e gás (g).

Grandezas	Denominação	Unidades
l_s	Comprimento da amostra	cm
l_b	Comprimento do suporte	cm
l_g	Comprimento do gás	cm
k_i	Condutividade térmica	W/cmK
ρ_i	Densidade de massa	g/cm ³
C_i	Calor específico	J/gK
$\omega = 2\pi f$	Frequência angular	Hz
f	Frequência normal de modulação	Hz
$\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$	Difusividade térmica	cm ² /s
$a_i = (\omega / 2 \alpha_i)^{1/2}$	Coefficiente de difusão térmica	cm ⁻¹
$\mu_i = 1/a_i$	Comprimento de difusão térmica	cm
$\sigma_i = (1+i) a_i$	Coefficiente complexo de difusão térmica	cm ⁻¹
β	Coefficiente de absorção óptica	cm ⁻¹
$l_\beta = 1/\beta$	Comprimento de absorção óptica	cm

Quadro 1 – Parâmetros utilizados nas equações
Fonte: Adaptado de Baesso (2007).

Para o modelo RG assume-se uma radiação modulada com forma senoidal e com frequência angular ω . Considerando I_0 a intensidade de luz incidente

(ROSENCWAIG, 1976), a absorção da luz incidente na amostra é dada pela Lei de Beer:

$$I(x, t) = I(t)e^{\beta x} \quad (2.1)$$

Rosencwaig e Gersho resolveram a equação de difusão térmica para os três meios da Figura 11. A equação de difusão térmica para o caso unidimensional pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + f(x, t) = 0 \quad (2.2)$$

Trata-se de uma equação diferencial de primeira ordem no tempo, sendo que $f(x, t) = (1/k_i)(\partial/\partial x)I(x, t)$ representa o termo da fonte de calor. O modelo (RG) considera que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte. O sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio é escrito de tal forma que:

$$\frac{\partial^2 T_s(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, t)}{\partial t} - \frac{\beta I_0 \eta e^{\beta x}}{2K} (1 + \cos \omega t) = 0 \quad 0 \leq x \leq l_s \text{ (amostra)}, \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial t} = 0 \quad -l_g \leq x \leq 0 \text{ (gás)}, \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial^2 T_b(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x, t)}{\partial t} = 0 \quad -l_g \leq x \leq l_s + l_b \text{ (Suporte)}. \quad (2.5)$$

O resultado obtido para a distribuição média de temperatura modulada no gás é descrito pela equação:

$$T_g(x, t) = \theta(x)e^{i\omega x}. \quad (2.6)$$

As condições de contorno para a continuidade do fluxo de calor e temperatura na interface amostra–gás são:

$$T_m = T_n \quad (\text{temperatura}) \quad \text{e} \quad (2.7)$$

$$k_m \frac{dT_m}{dx} = k_n \frac{dT_n}{dx} \quad (\text{fluxo de calor}), \quad (2.8)$$

sendo m e n meios adjacentes. Aplicando as condições de contorno, a temperatura na superfície da amostra na interface amostra-gás é dada por:

$$\theta(0) = \frac{\beta_s I_0}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\delta_1 \sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{\delta_1 - \sigma_s l} + 2(b-r)e^{\delta_1 - \beta_s l \delta_1}}{(g+1)(b+1)e^{\delta_1 \sigma_s l \delta_1} - (g-1)(b-1)e^{\delta_1 - \sigma_s l \delta_1}} \right), \quad (2.9)$$

em que $\theta(0)$ é a temperatura na superfície da amostra e os parâmetros de acoplamento são definidos por:

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}, \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad \text{e} \quad r = (1 - i) \frac{\beta}{2a_s},$$

Visto que a principal fonte do sinal fotoacústico é a transferência periódica de calor do sólido para o gás (em $x=0$), a temperatura ao longo da coluna de gás oscila no tempo e depende da distância à interface amostra-gás. Este processo periódico de difusão produz uma variação também periódica da temperatura dada pela solução da Equação (2.4).

$$T_g(x, t) = \theta(0) e^{-\sigma_s x} e^{i\omega t} \quad (2.10)$$

A espessura térmica do gás que contribui para a geração do sinal fotoacústico é $2\pi\mu_g$. Assumindo que a coluna de gás na câmara responde às ações do pistão de forma adiabática, a pressão exercida pela onda acústica dentro da célula devido ao movimento periódico do pistão é calculada a partir da lei do gás adiabático. O resultado é dado por:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{I_g \sigma_g T_0} e^{i\omega t}. \quad (2.11)$$

O sinal fotoacústico é a parte não temporal de δP . Com P_0 e T_0 sendo a pressão e a temperatura iniciais, respectivamente. O parâmetro $\gamma = C_p/C_v$ é a razão entre os calores específicos a pressão e a volume constantes e $\theta(0)$ é dada pela Equação (2.9).

2.3.2 Perfil de Profundidade

A difusão térmica em dado material é afetada pelas imperfeições na sua estrutura, e pelo grau de cristalinidade (ZIEGLER; HASSELMAN, 1981). A grandeza física medida no processo de difusão térmica é a difusividade térmica α_i (cm^2/s), que mede a velocidade com que o calor se propaga num meio, caracterizando fisicamente esse meio (CARVALHO et al, 2013). Especificando o mecanismo de geração do sinal é possível ajustar parâmetros nas funções do sinal ou da fase e obter grandezas físicas do material como difusividade térmica, coeficiente de absorção óptica, tempo de relaxação, etc.

Somente os pontos da amostra dentro do comprimento da absorção óptica geram calor, sendo que a análise dessa transmissão periódica de calor é feita pelo comprimento de difusão térmica $\mu_i = (2\alpha_i/\omega)^{1/2}$. Este parâmetro térmico é definido como sendo o ponto da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a $1/e$.

Assim como o parâmetro óptico, l_β , caracteriza a amostra em três casos de espessura óptica, o parâmetro térmico, μ_s , classifica o material em duas categorias de espessura térmica. Quando:

$\mu_s \ll l_s$ a amostra é considerada termicamente grossa,

$\mu_s \gg l_s$ a amostra é considerada termicamente fina.

Com o aumento da frequência é selecionado o sinal de camadas cada vez mais superficiais, e devido à dependência de μ_s com a frequência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade no material, por exemplo, de uma dada amostra com duas camadas, como mostra a figura 12 (ASTRATH et al, 2010).

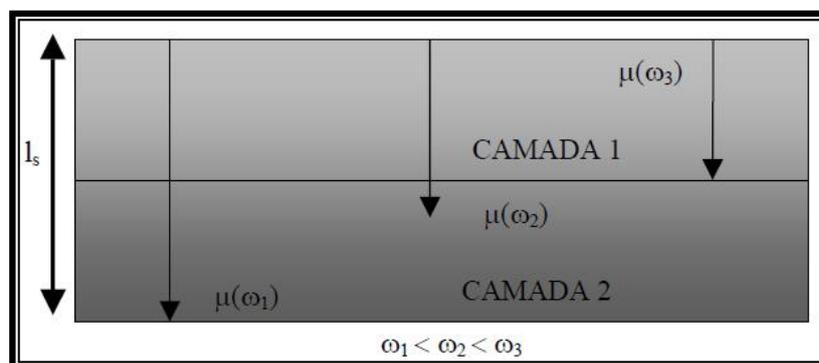


Figura 12 - Perfil de profundidade em material de duas camadas
Fonte: Baesso (2007).

Em outras palavras, quanto maior a frequência de modulação da luz incidida na amostra para excitação, menor será a espessura de prova que gerará o sinal fotoacústico. Ao contrário, se a frequência de modulação da luz for baixa, o sinal será gerado por uma espessura de prova maior na amostra.

Essa dependência do comprimento de difusão térmico com f possibilita uma amostra passar de termicamente fina para termicamente grossa apenas aumentando-se a frequência de modulação da luz. Denomina-se frequência de corte f_c (HELANDER et al, 1981; MANSANARES et al, 1990) a frequência na qual ocorre essa transição. Pela análise do sinal fotoacústico respectivo para cada condição óptica (ROSENCWAIG, 1976), pode-se obter um gráfico ilustrativo da dependência termicamente fina e grossa para amostras opticamente opacas e transparentes como mostra a figura 13.

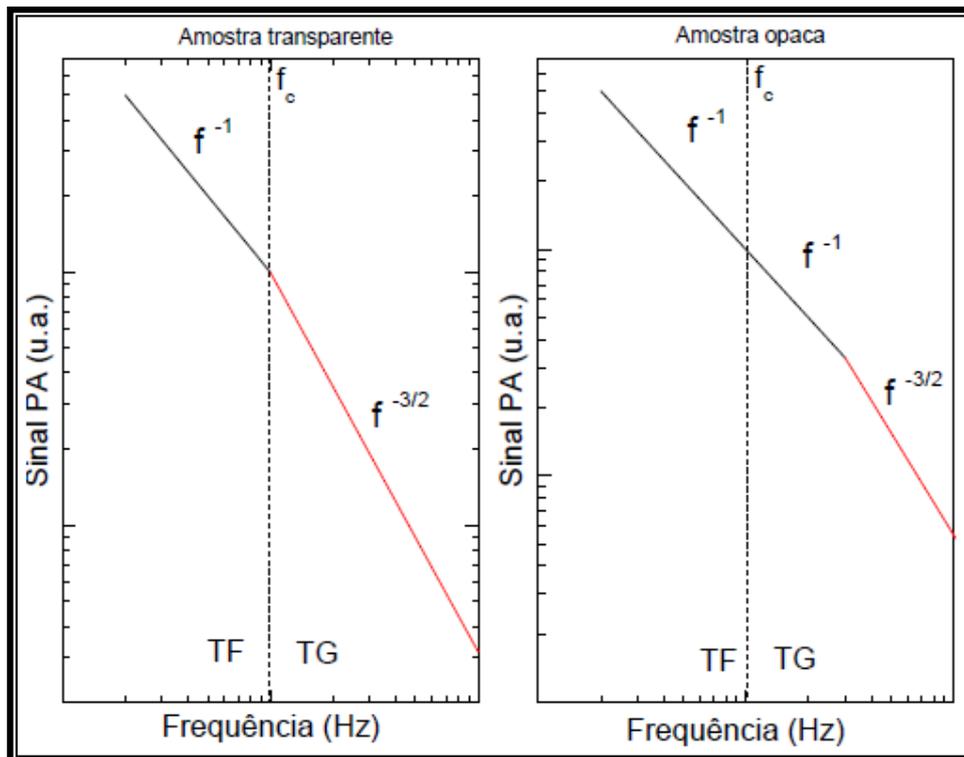


Figura 13 - Regimes térmicos
Fonte: Adaptado de Macdonald e Wetsel (1978).

Essa transição é a definição da frequência de corte, dada por:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l^2} \quad (2.12)$$

Desta forma é possível escolher a região de espessura térmica pela faixa de frequência ou pela espessura da amostra uma vez que a frequência de corte, f_c , está relacionada com estas grandezas.

2.4 MÉTODO FOTOACÚSTICO DE SEPARAÇÃO DE ESPECTROS NA FASE (PRPA)

Em amostras constituídas de materiais com propriedades ópticas diferentes há um intervalo de tempo entre os dois sinais de cada contribuição devido à diferença nos correspondentes tempos de difusão térmica, produzindo uma diferença de fase $\Delta\varphi$ entre os mesmos. Portanto, se houver centros absorvedores diferentes ou duas camadas superpostas, existe uma fase θ_B na qual o sinal da camada inferior é detectado, e que corresponde à média ponderada das fases de todos os pontos da camada inferior que contribuem para o sinal fotoacústico.

O Método Fotoacústico de Separação de Espectros na Fase (PRPA, do inglês Phase-Resolved Photoacoustic Method) analisa o perfil de profundidade de amostras com dois centros absorvedores ou com duas camadas, ou seja, separa os espectros de absorção de diferentes camadas, através da análise de qual é a fase dos sinais S_A e S_B de cada camada (centros ou camadas A e B, por exemplo) (CESAR et al, 1984; PESSOA, 1985).

A intensidade (S_f) e a fase (ϕ) fotoacústicas são medidas através de dois sinais em quadratura S_0 e S_{90} , que por convenção estão nas fases 0° e 90° . É conveniente representar o sinal fotoacústico por meio de um vetor (conforme figura 14a):

$$\tilde{S} = S_f e^{i\phi_f} \quad (2.13)$$

E podemos escrever:

$$S_f^2 = S_0^2 + S_{90}^2 \quad (2.14)$$

$$\psi = \text{tg}^{-1} \frac{S_{90}}{S_0} \quad (2.15)$$

Então o sinal observado (S_f) deve ser visto como a resultante de dois vetores com ângulo ψ entre eles. Estes vetores têm comprimento S_A e S_B e correspondem aos sinais do centro absorvedor A e B, respectivamente.

O sinal composto \tilde{S}_f é a soma dos vetores das duas contribuições S_A e S_B , que estão defasados entre si em $\psi = \phi_B - \phi_A$.

O PRPA parte dos dois espectros em quadratura, $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$, e efetua a composição de espectros para várias fases ϕ , a partir da relação:

$$S_\theta = S_0 \cos \theta + S_{90} \sin \theta \quad (2.16)$$

Quando a camada A é minimizada no ângulo ϕ' , ou seja, maximizada em $\theta_A = \phi' \pm 90^\circ$, o espectro da camada B é isolado a ϕ' . Naturalmente outras camadas, B, por exemplo, serão encontradas em $\theta_B = \phi'' \pm 90^\circ$ e o espectro da camada A será isolado em ϕ'' (figura 14b).

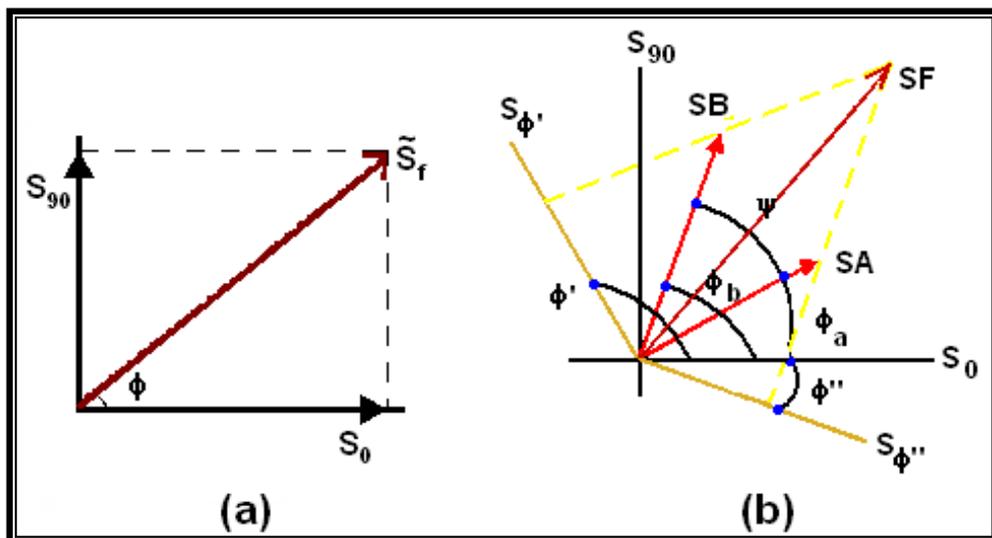


Figura 14 - (a) vetor do sinal fotoacústico (b) Composição do espectro em várias fases
Fonte: Dias (2005-a).

A determinação de θ_A e θ_B , para picos de absorção A e B localizados em comprimentos de onda distintos, pode ser feita isolando-se o espectro, através da projeção em um diagrama fatorial. Para o caso em que os picos de absorção são superpostos, torna-se necessária uma correlação entre o espectro projetado e um espectro obtido com o centro ou camada isolado (LIMA et al, 1987).

O método de separação de espectros na fase permite encontrar as fases dos sinais de cada contribuição e, portanto, a diferença de fase ψ entre os dois sinais. Determina qual é o aspecto dos espectros de duas camadas superpostas e em qual fase relativa seus sinais se encontram, sem variar a frequência de modulação. Para

que este método possa ser aplicado é necessário que a fase do sinal de cada contribuição não varie significativamente, com o comprimento de onda da luz incidente.

A precisão instrumental para a medida experimental da fase de um componente espectral é menor até que 1° . Por outro lado, é usualmente assumido que para o espectro fotoacústico gerado por duas camadas adjacentes ou dois centros absorvedores com centros de picos muito próximos, o atraso da fase medida deve ser maior que da instrumentação. Portanto o limite aqui assumido para a diferença de fase será de $\Delta\phi > 5^\circ$ (DIAS, 2005-a).

2.5 CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA (OPC)

Outra maneira de detecção do sinal fotoacústico foi introduzida por Silva et al (1987) e Perondi e Miranda (1987). Trata-se de uma célula fotoacústica denominada “célula aberta”, na qual se utiliza a câmara frontal de um microfone de eletreto comercial como câmara fotoacústica convencional. A célula aberta é mostrada em corte na figura 15. O material absorvedor de radiação é montado diretamente sobre um microfone comercial de eletreto, de modo que a própria amostra fecha a câmara do microfone.

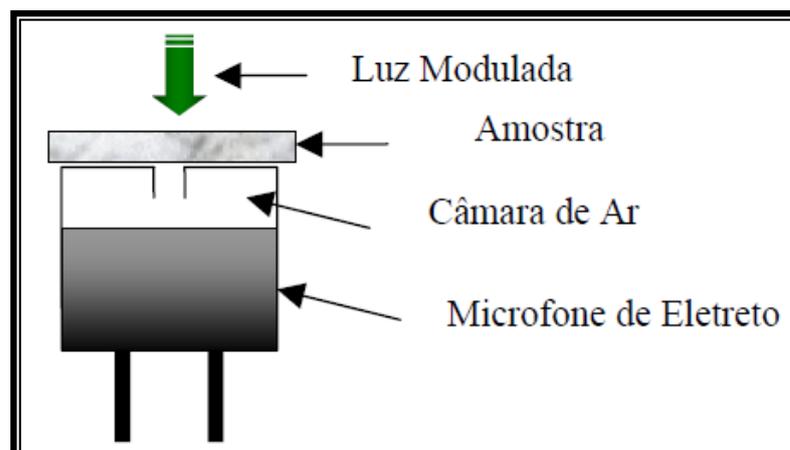


Figura 15 - Célula Fotoacústica Aberta: Secção reta esquemática, a câmara frontal do microfone de eletreto é usada como câmara fotoacústica
Fonte: Silva (2005).

O arranjo usa a câmara de ar frontal interna do microfone adjacente ao diafragma metalizado como uma célula fotoacústica convencional. Quando a luz

modulada incide sobre a amostra, a flutuação periódica da temperatura faz variar a pressão na câmara de ar e esta pressão é detectada pelo microfone. Sua vantagem sobre a célula fotoacústica convencional é seu baixo custo, robustez, simplicidade de mecanismos, além de uma câmara de ar mínima para transmitir o sinal fotoacústico. Entretanto, este microfone tem a desvantagem de apresentar resposta não linear em baixas frequências de modulação e por este motivo necessitar de calibração.

Para determinar a curva resposta do microfone utilizado na célula fotoacústica nas medidas de OPC (Célula Fotoacústica Aberta, do inglês *Open Photoacoustic Cell*), é utilizada uma amostra fina de alumínio. Este material tem elevada difusividade térmica ($0,82 \text{ cm}^2/\text{s}$) e dependendo de sua espessura permanece termicamente fino até frequências da ordem de 1kHz (ROSENCWAIG, 1980). A função resposta do microfone de eletreto é dada por:

$$\tilde{\chi} = |\chi^* \chi|^{1/2} = \frac{\omega \tau_E}{[1 + (\omega \tau_E)^2]^{1/2}} \quad (2.17)$$

Em que $\tau_E = RC$, sendo R a resistência e C a capacitância (MARQUEZINI et al,1991).

2.5.1 Dependência do Sinal Traseiro

O mesmo modelo teórico descrito por Rosencwaig-Gersho é usado para esta célula, e as flutuações periódicas de pressão na câmara de gás são determinadas resolvendo as equações de difusão térmica acopladas.

Na configuração de iluminação traseira, geometria da figura 11, em que a absorção ocorre na superfície da amostra, assumindo que o material seja opaco à radiação incidente e que não haja fluxo de calor para o ambiente, a Equação 2.11 (difusão térmica), se transforma em:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2} e^{j(\omega t - 1/2)}}{2\pi l_g T_0 k_s f \sinh(\sigma_s l)} \quad (2.18)$$

Para a amostra termicamente fina, $\sigma_s l_s \ll 1$, a Eq.2.18 se reduz a

$$\delta P \approx \frac{\mathcal{P}_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s e^{j(\omega t - 3\pi/4)}}{(2\pi)^{3/2} l_g l T_0 k_s f^{3/2}} \quad (2.19)$$

ou seja, a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{-1.5}$ quando se aumenta a frequência de modulação. Por outro lado, se a amostra é termicamente grossa, $\sigma_s l_s \gg 1$, temos:

$$\delta P = \frac{\mathcal{P}_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2} \exp\left[-l \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2}\right] e^{j(\omega t - \pi/2 - l\alpha_s)}}{\pi l_g T_0 k_s f} \quad (2.20)$$

A Equação 2.20 mostra que, para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com \sqrt{f} como $[1/f \exp(-b\sqrt{f})]$ em que

$$b = \sqrt{\frac{\pi l^2}{\alpha_s}} \quad (2.21)$$

Neste caso, a difusividade térmica α_s , pode ser obtida do ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente “b”, na expressão:

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \quad (2.22)$$

A difusividade térmica mede essencialmente o tempo de normalização térmica dentro da amostra.

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS

As membranas utilizadas foram nafion 117 (Peso base 360 g/m² e espessura 183 μm) na forma ácida (nafion -H) da DuPont, compradas da *FuelCellsEtc* (College Station, Texas), ver figura 16.



Figura 16 - Membrana nafion® 117
Fonte: Cybercaronte (2008).

A estrutura química geral pode ser vista na figura 17, em que a=6,5, X é grupo funcional sulfônico ou carboxílico e M é um metal cátion na forma neutralizada ou um H⁺ na forma ácida.

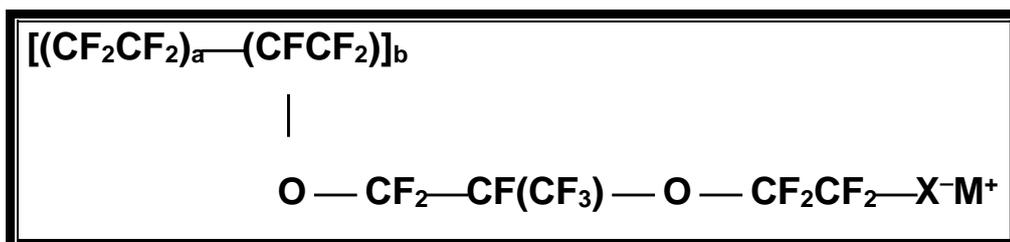


Figura 17 - Ionômero Perfluorinado nafion
Fonte: Dias (2005-a).

A Espectroscopia Fotoacústica foi utilizada para monitorar as bandas de OH. O procedimento para as medidas foi realizado em ensaios, conforme a tabela 1, em que: (I) nafion *in natura*; (II) colocado em água destilada em: 1 em 1 h até 11 h, (III) 24 e 25 h em água após o início do experimento e (IV) colocado para secar por 24 h, em temperatura ambiente, após 1 h em água.

Para o PRPA o procedimento foi diferente para cada região espectral. Na região do infravermelho próximo foram realizados espectros fotoacústicos da membrana nafion, conforme os ensaios (I)-(III). Na região do infravermelho médio a membrana foi colocada em água destilada nos seguintes ensaios (ver tabela 1): (V) 10 em 10 min até 1,5 h após o início do experimento, (VI) a partir de 1,5 h mediu-se de 1 em 1 h até 11 h e (VII) 24 e 25 h em água após o início do experimento.

Tabela 1 – Ensaios experimentais	
Espectroscopia Fotoacústica 200-2600 nm:	
Ensaio I	Nafion <i>in natura</i>
Ensaio II	Colocado em água destilada em 1 em 1 h até 11 h
Ensaio III	Com 24 h e 25 h de hidratação
Ensaio IV	Seco 24 h após 1 h de hidratação
Para o PRPA de 800-1600 nm: apenas os ensaios I, II e III.	
Para o PRPA de 1600-2600 nm: além do ensaio I,	
Ensaio V	Colocado em água destilada, e medido de 10 em 10 min até 1,5 h.
Ensaio VI	A partir de 1,5 h, mediu-se de 1 em 1 h até 11 horas.
Ensaio VII	Com 24 e 25 horas de hidratação.

Fonte: Autoria Própria

Para um estudo de comparação entre propriedades termo-ópticas foi resgatado resultados em difusividade térmica medidas em OPC no laboratório de fotoacústica da Universidade Estadual de Maringá-UEM (Dias, 2005-a). Os ensaios utilizados para esta comparação foram: (A) nafion *in natura*; (B) colocado em água destilada em: 1 em 1 h até 13 h, (C) 24 e 27 h em água após o início do experimento.

É importante ressaltar que a espessura da amostra aumenta com o tempo de imersão em água (DIAS et al, 2005-b). A espessura inicial da amostra *in natura* de ~198 μm , passa para uma aparente estabilização na região 2-6 h (~207 μm) e, finalmente satura após 8 h (~209 μm).

Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e aproximadamente 50 % de umidade relativa do ar.

3.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL

3.2.1 Espectrômetro Fotoacústico

A montagem do experimento para Espectroscopia Fotoacústica pode ser vista na figura 18. Uma lâmpada de 1000 W de potência, com arco de alta pressão, de xenônio da Newport/Oriel Corporation modelo 66926 foi utilizada como fonte de radiação. A luz emitida passa por um modulador *chopper* modelo SR540 da Stanford Research Systems, que por sua vez gera um sinal de referência da frequência de modulação de 4 Hz a 3,7 kHz dependendo da pá giratória utilizada. Este sinal é fornecido ao canal de referência do amplificador sintonizado, modelo SR830 da Stanford Research Systems. A luz modulada é então difratada, em um comprimento de onda selecionado por um monocromador de varredura, modelo 74100 da Newport/Oriel, que possui uma grade para o ultravioleta (UV) visível (VIS), uma para o infravermelho próximo (IVP) e uma para o infravermelho médio (IVM), permitindo varrer uma região de 250 a 800 nm ($40000\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$), de 800 a 1600 nm ($12500\text{-}6250\text{ cm}^{-1}$) e de 1600 a 2600 nm ($6250\text{-}3846\text{ cm}^{-1}$) respectivamente. A luz passa, então, por uma fenda de 3 mm de espessura chegando até a amostra, dentro da câmara fotoacústica.

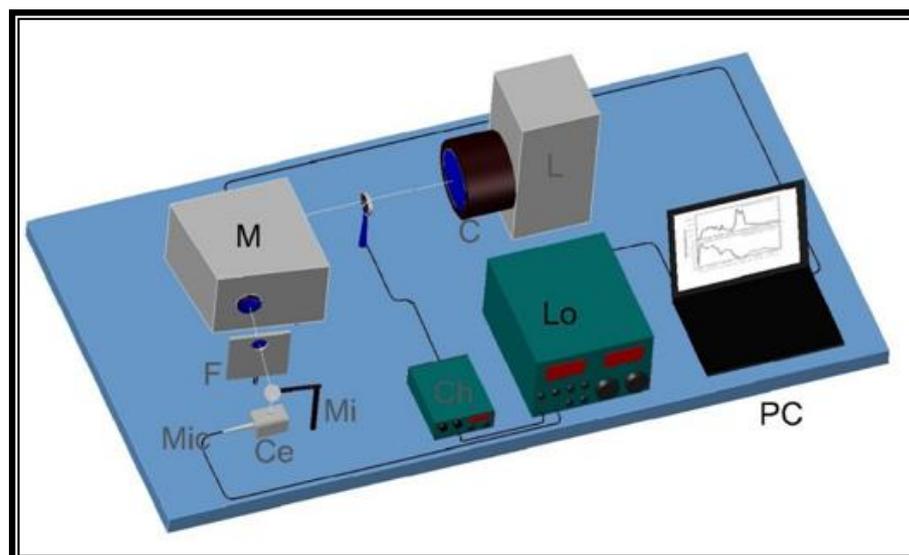


Figura 18 - Espectrômetro PA, em que: L=lâmpada; Ch=*Chopper*; M=Monocromador; F=Filtros; Mi=Espelho; Ce=Célula Fotoacústica; Mic=Microfone; Lo=Amplificador; PC=Computador
Fonte: Autoria Própria.

O aparecimento das ordens superiores de difração é eliminado usando filtros de banda que cortam os picos de segunda ordem. O feixe de luz é direcionado para uma janela de quartzo, presente na célula fotoacústica, atingindo a amostra na câmara. Acoplado a célula fotoacústica há um microfone da Brüel & Kjaer (B&K), modelo BK 4953, que é capaz de gerar 50 mV/Pa através de pré-amplificador modelo 2669L também da Brüel & Kjaer. Sua alta sensibilidade permite uma detecção confiável desde 3 Hz até 10 kHz. O microfone também está conectado ao pré-amplificador *Lock-in* que é utilizado para detecção da intensidade e fase do sinal fotoacústico.

A fase do sinal fotoacústico se refere à diferença de fase entre o sinal proveniente do microfone e o sinal de referência, proveniente do modulador. Se tudo ocorresse instantaneamente a fase do sinal fotoacústico seria zero, mas como isto não é possível, sempre há algum atraso na fase do sinal PA durante tal processo, a diferença de fase depende estritamente de propriedades ópticas e térmicas da amostra e, uma vez ela sendo a mesma, o resultado da medida é reprodutivo.

O espectro PA necessita ser normalizado pelo espectro de emissão da lâmpada, uma vez que a mesma não emite igualmente em todos os comprimentos de onda. Pode-se armazenar este espectro a partir do sinal fotoacústico de uma amostra que absorve toda radiação incidente dentro do comprimento de difusão térmica na faixa de comprimentos de onda de interesse. Na figura 19 estão apresentados os espectros da amostra carvão puro especial.

Através de um microcomputador, que controla toda instrumentação, os espectros de interesse são obtidos automaticamente (DIAS, 2001).

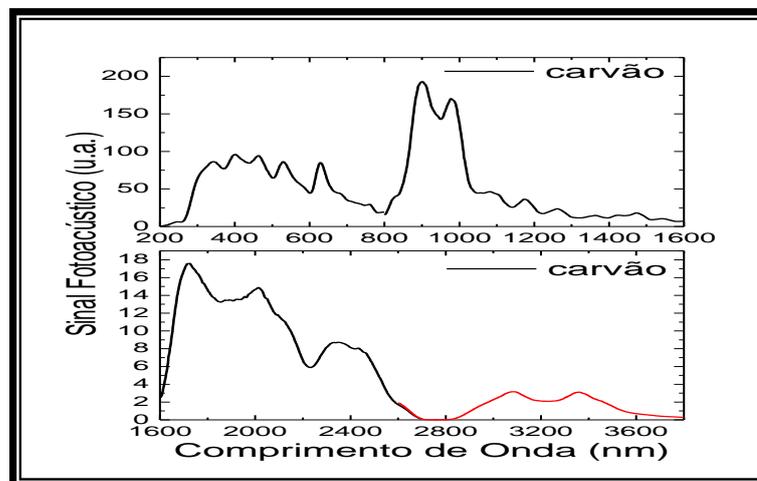


Figura 19 - Espectros de emissão da lâmpada de Xenônio. 1000 W, 20 Hz, fenda 3 mm
Fonte: Dias (2001).

3.2.2 Medida da Difusividade Térmica

A figura 20 mostra o esquema para a montagem das medidas de difusividade térmica usando a Técnica de Célula Fotoacústica Aberta.

O conjunto de equipamento que compõem a OPC para a realização das medidas é constituído por uma fonte de luz emitida pelo *laser* Radius 637 nm, 25 mW da Coherent. O feixe de luz passa através do *chopper* (modelador) modelo SR540 da Stanford Research Systems. Através de um espelho ótico a radiação modulada é direcionada até a amostra no centro do microfone de eletreto. Tanto o *chopper* quanto o microfone são conectados ao *Lock-in* (amplificador) SR840 da Stanford Research Systems destinado à leitura das frequências de modulação, do sinal fotoacústico e registro simultâneo da amplitude e da fase do sinal no microcomputador, ao qual é conectado, para a aquisição de dados.

As varreduras de frequência para as medidas de difusividade térmica foram realizadas de 10-80 Hz, no laboratório de fotoacústica da Universidade Estadual de Maringá, durante o doutoramento de Dias (2005-a, p. 136-145). Como o microfone não possuía uma resposta linear em baixa frequência foi necessário normalizar o sinal fotoacústico com a função resposta do microfone Equação 2.17.

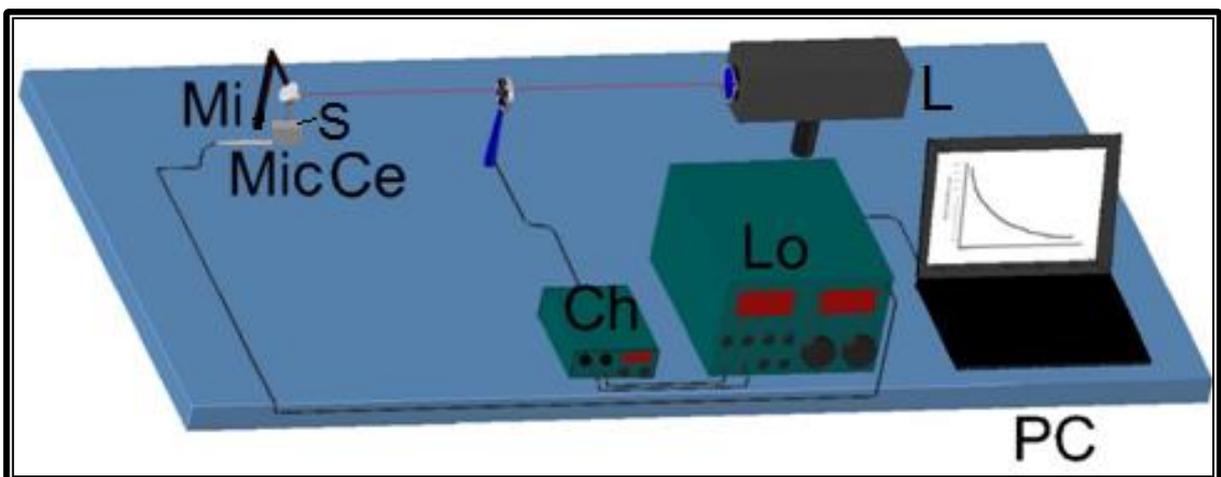


Figura 20 - Montagem OPC, em que: L = Laser; Lo = Amplificador; Ch = *Choper*; Mi = Espelho; Mic Ce = Microfone-Célula fotoacústica; S = Amostra; PC = Computador
Fonte: Autoria Própria.

3.2.3 Características Gerais com Respeito às Amostras

Para as medidas de Espectroscopia Fotoacústica as amostras foram cortadas na forma de discos com diâmetro de 5 mm, adequado para a célula fotoacústica, sendo a espessura variante conforme já discutido neste Capítulo (seção 3.1). O alinhamento dos aparatos óticos foi realizado de forma que radiação não incidisse no alumínio da célula.

Para a realização das medidas de difusividade térmica em fotoacústica as amostras foram cortadas em forma de discos com diâmetro aproximado de 9 mm.

Para garantir a opacidade de amostras transparentes e sua absorção superficial foi colado em cada amostra um disco de alumínio com 5 mm de diâmetro e 12 μm de espessura. Para aderir o alumínio na amostra e garantir o bom contato térmico foi usada uma fina camada de óleo especial para microscópio (figura 21). Alumínio e óleo não interferem no sinal fotoacústico (ROSENCWAIG, 1980), pois ambos são termicamente finos até alguns kHz de frequência de modulação, fazendo com que o calor seja instantaneamente transmitido para a superfície da amostra (DIAS, 2005-a).

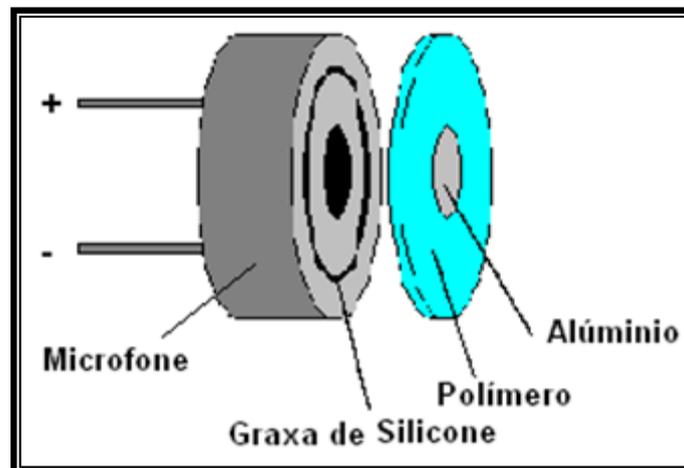


Figura 21 - Detalhes da Célula Fotoacústica Aberta
Fonte: Dias (2005).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESPECTROSCOPIA (UV-VIS – IVP – IVM)

O procedimento descrito no Capítulo 3, seção 3.2, foi utilizado para a análise de Espectroscopia Fotoacústica, na região de 200 - 2600 nm. A figura 22 mostra um total de 15 bandas de absorção designadas para o nafion *in natura* (ensaio I, seção 3.1) na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) (figura 22a), do infravermelho próximo (IVP) (figura 22b) e do infravermelho médio (IVM) (figura 22c).

A figura 22a mostra duas bandas de absorção centradas em aproximadamente 230 nm e 273 nm. A absorção em 230 nm é usualmente designada à estrutura de dieno (ALMEIDA; KAWANO, 1997). Este cromóforo pode ser produzido por um radical durante a polimerização ou reações de modificação, e ele permanece fixo por um longo tempo, particularmente na região cristalina dentro da estrutura da membrana. A banda em 273 nm pode ser designada ao cromóforo contendo um grupo carbonila derivado de um grupo radical, o qual é transformado em radical peróxi na atmosfera. As absorções em 230 e 273 nm não estão associadas com os grupos sulfônicos da membrana. Outros grupos que também aparecem entre 200-300 nm são CF_3H e sistema $CF_2(^1B_1-^1A_1)$ (SUTO; WASHIDA, 1983). Estas bandas de absorção foram utilizadas para determinar a energia de gap, da membrana nafion *in natura*, usando o método linear e o método da derivada, descritos no Capítulo 4 (seção 4.5.3).

No estudo dos espectros das figuras 22b e 22c, decidiu-se monitorar a evolução das bandas de OH, que estão relacionadas com o comportamento do polímero em relação ao processo de hidratação. A região entre 800-2600 nm é dominada pelos modos de estiramento e combinações O-H. As figuras 22b e 22c mostram em torno de oito e cinco bandas de absorção significativas, para o infravermelho próximo e médio, respectivamente. O sinal PA foi dividido por um fator estético uma vez que possui unidade arbitrária.

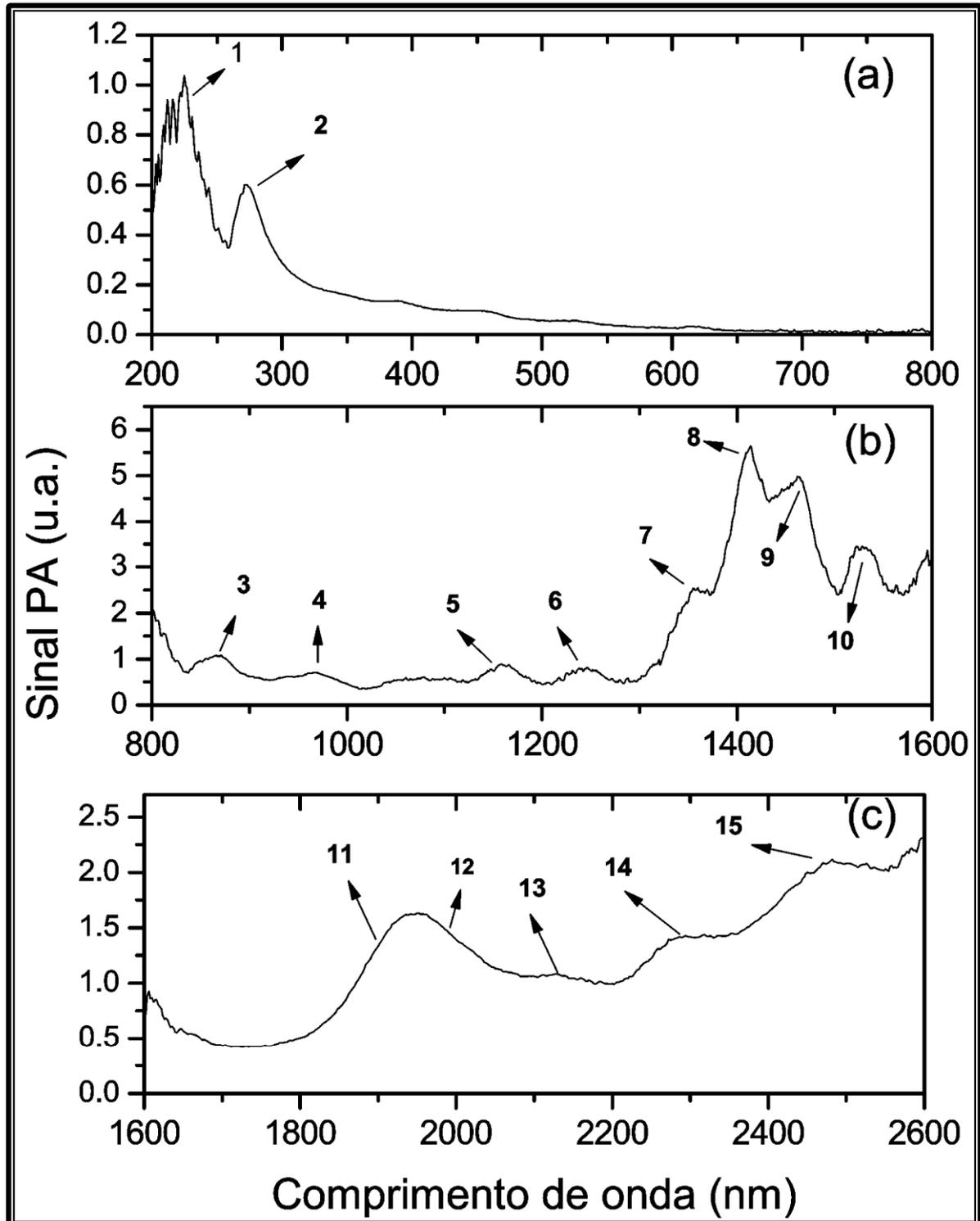


Figura 22 - Espectro PA do nafion *in natura*, 800 W, 20 Hz, fenda 3 mm, nas regiões: (a) UV-VIS, (b) IVP e (c) IVM
 Fonte: Autoria Própria.

Para a atribuição das bandas de absorção os picos foram enumerados e catalogados conforme a tabela 2, em que os “*overtones*” de banda referem-se aos harmônicos das bandas que se repetem em determinadas frequências.

Tabela 2 – Classificação das bandas de absorção para a amostra nafion.

PICO	Comprimento de Onda		Descrição
	nm	cm ⁻¹	
1	230	43478	Estrutura de dieno
2	273	36630	Grupo carbonila derivada de grupo radical
2	200-300	50.000-33.333	CF ₃ H e sistema CF ₂ (¹ B ₁ - ¹ A ₁)
3	878	11.390	3° overtone $\nu(\text{CH}_2)$
4	988	10.120	2° overtone $\nu(\text{OH})$
5	1.189	8.410	2° overtone $\nu(\text{CH}_2)$
6	1.250	8.000	2° overtone característico de grupo -CH ₂ - e CH ₃ -
7	1.340	7.460	Combinação de grupos metileno terminal.
8	1.400	7.142	OH Livre, primeiro overtone.
9	1.450-1.490	6.896 – 6.711	Banda OH, 1° overtone, superposto ao 3° overtone
10	1.540	6.495	1° overtone $\nu(\text{OH})$
11	1.800-1.920	5.555-5.208	Combinação, OH livre
12	1.932	5.176	2° overtone $\nu(\text{C}=\text{O})$
13	2.141	4.670	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CH}_2)$
14	2.240	4.464	Combinação ν_{CH} característica de grupos -CH ₃
15	2.466	4.055	3° overtone $\delta(\text{CC})$

Fonte: Adaptado de Dias et al (2002); Almeida; Kawano (1997); Vagnini et al (2009) e Suto; Washida (1983).

Conforme a tabela 2 o monitoramento do processo de hidratação foi realizado avaliando as bandas de absorção referente aos picos 9 e 11. Estas absorções devem corresponder às vibrações de estiramento O-H, que ocorrem em grupos SO₂-OH e em hidroxilas envolvidas em ligações de hidrogênio de diferentes intensidades, formadas entre os grupos sulfônicos, entre as moléculas de ácido sulfônico e de água e, entre as moléculas de água. Além disso, as moléculas de água podem se ligar ao oxigênio das cadeias laterais de éter fluorado.

4.2 MONITORAMENTO DA BANDA DE OH

O monitoramento da hidratação do polímero e a análise das bandas de OH, em 1400 e 1850 nm, foi realizado conforme ensaios I (*in natura*), II (hidratado 1 em 1 h até 11 h) e III (hidratado por 24 e 25 h) descritas na seção 3.1 do Capítulo 3. A figura 23 mostra a evolução destas bandas de absorção para esses experimentos realizados para a região do IVP (figuras 23a e 23b) e IVM (figuras 23c e 23d). Para fins de comparação, os espectros foram normalizados para iniciarem com o mesmo sinal fotoacústico.

Podemos observar nas figuras 23a e 23c, que na primeira hora de hidratação há um aumento significativo do sinal fotoacústico entre 1400 – 1475 (IVP) e 1850 - 2000 nm (IVM). E a partir de uma hora ocorre um pequeno aumento gradual. A tendência de estabilização permanece até 25 horas de hidratação, conforme figuras 23b e 23d.

Conforme a tabela 2 os principais picos de absorção são referentes a bandas de OH (pico 8, 9 e 11), grupos metileno terminal (pico 7) e $\nu(\text{C}=\text{O})$ (pico 12). Para uma análise comparativa das diferentes intensidades do sinal fotoacústico durante a hidratação do nafion aplicou-se uma ferramenta capaz de realizar um perfil de profundidade das amostras. Essa ferramenta, conhecida como Método Fotoacústico de Separação de Espectros na Fase, foi descrita no Capítulo 2 (seção 2.4) e os resultados serão demonstrados na seção 4.3 deste Capítulo.

O estiramento C=O referente ao pico 12 mostrou-se dependente do grau de hidratação da membrana. A banda em 1932 nm pode estar associado a grupos C=O localizados no interior da cadeia lateral. Desta forma, os grupos C=O estariam mais próximos de grupos iônicos e ficariam sujeitos aos efeitos do campo eletrostático do cátion e explicaria a dependência da vibração destes grupos com o grau de hidratação da membrana.

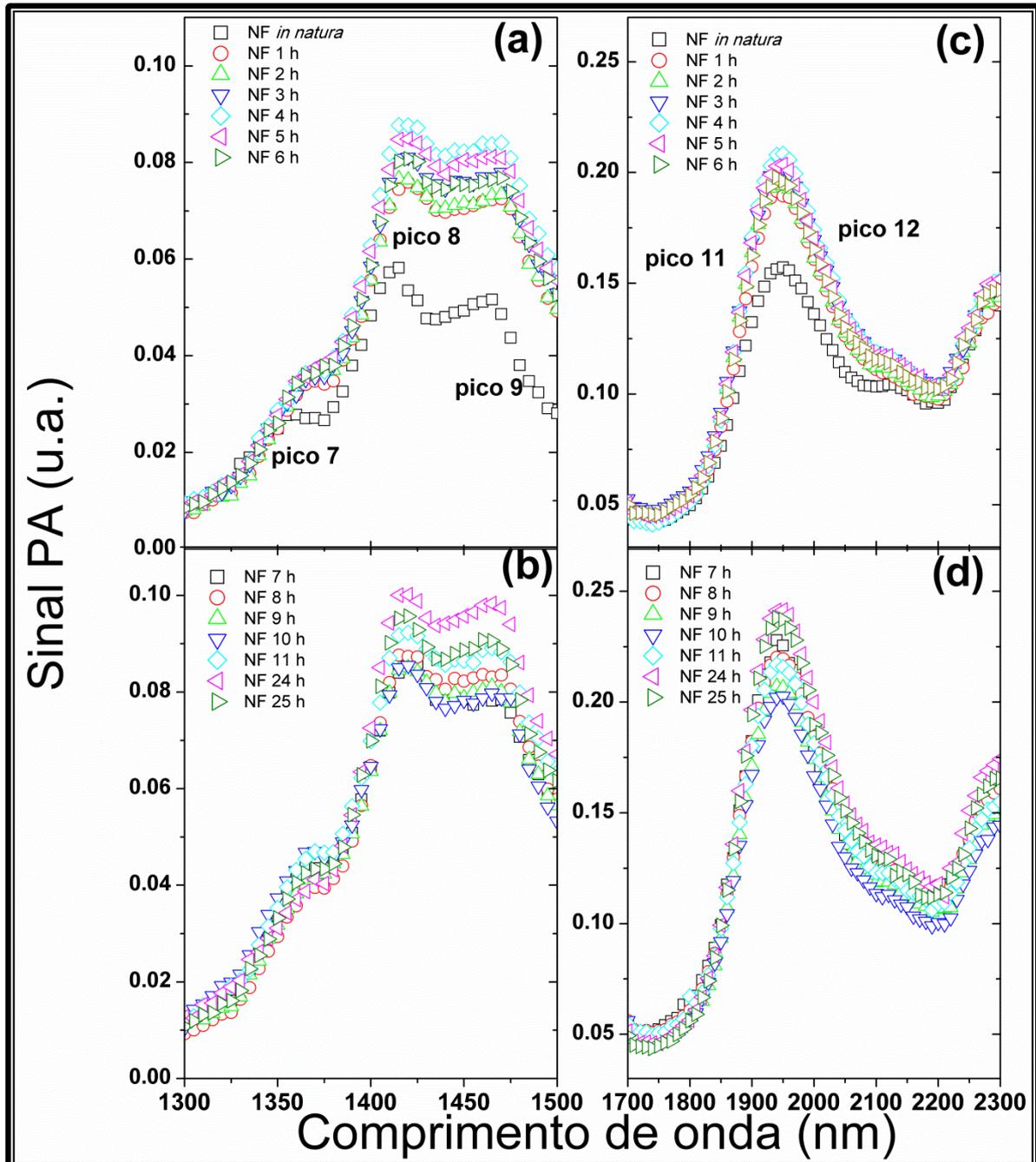


Figura 23 - Evolução da banda OH nas regiões IVP: (a) nafion *in natura* e hidratado 1-6h (b) nafion hidratado 7-11, 24- 25 h e IVM: (c) nafion *in natura* e hidratado 1-6h (d) nafion hidratado 7-11, 24-25 h

Fonte: Autoria Própria.

A figura 24 mostra os resultados encontrados para o ensaio IV, nas regiões do IVP (figura 24a) e IVM (figura 24b), em comparação das bandas de absorção para o material *in natura* e hidratado por 1 h.

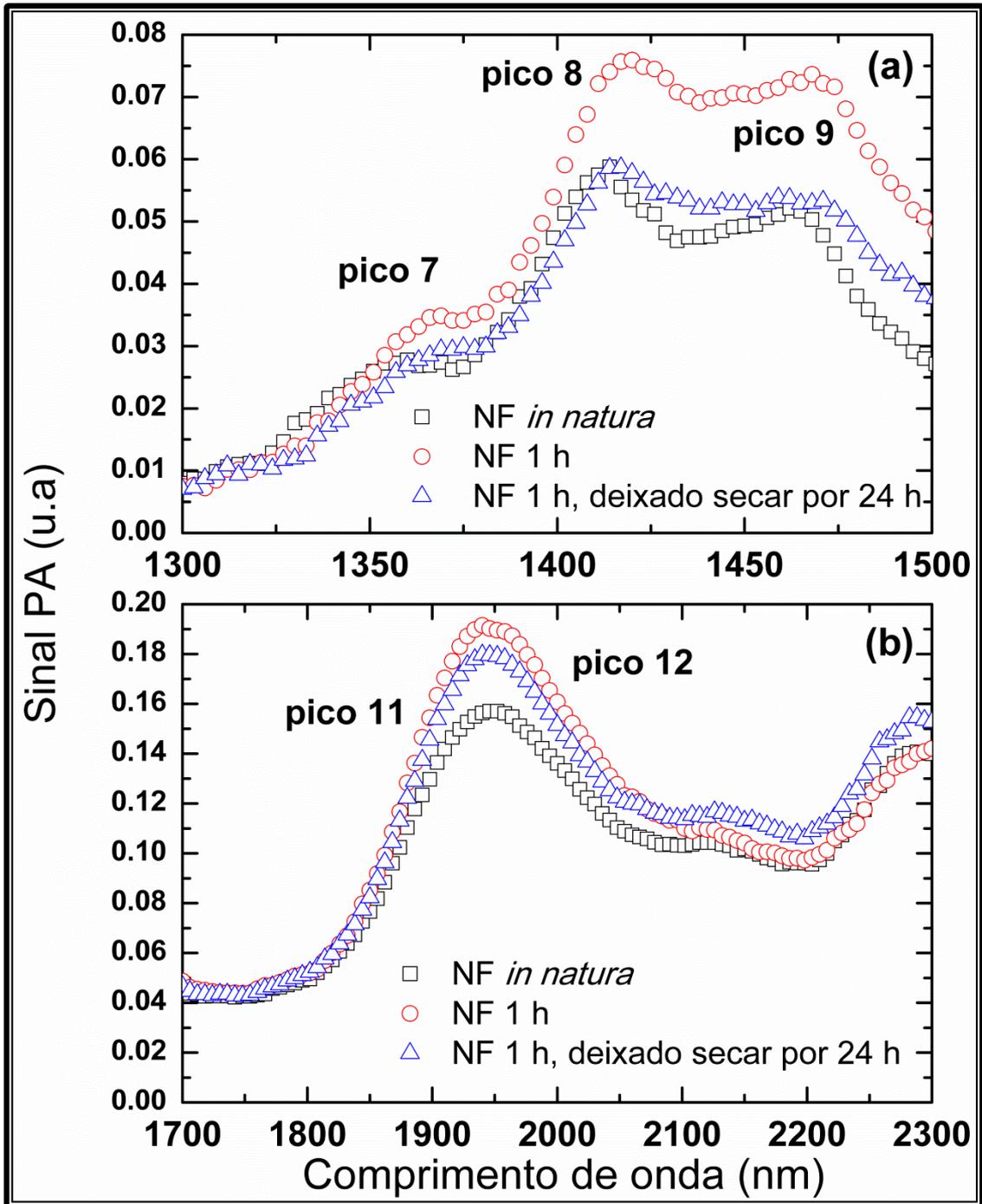


Figura 24 – Monitoramento das bandas de OH para o ensaio I, amostra hidratada por 1h e ensaio IV para as regiões: (a) IVP e (b) IVM
Fonte: Autoria Própria.

Percebe-se na figura 24a que após 24 h de secagem, em temperatura ambiente, a intensidade da banda de OH em 1400 nm é aproximadamente igual à intensidade desta banda para o material *in natura*, sugerindo que esta banda de absorção é OH livre. Este resultado não foi observado para a região 1850-1950 nm, figura 24b, sugerindo uma combinação de grupos OH que permanecem nas regiões hidrofílicas. Em outras palavras, as moléculas de OH podem ficar presas nos clusters,

em função das ligações do tipo *Van der Waals* (LIU et al, 2013), formadas entre o oxigênio do terminal de sulfeto, e o hidrogênio da água (PERLES, 2008). A formação de ligações de hidrogênio diminui a densidade eletrônica do orbital da ligação O-H, enfraquecendo-a. Assim, as hidroxilas que participam de ligações de hidrogênio apresentam vibrações a comprimentos de onda mais alto (daquelas esperadas para hidroxilas não ligadas). Este deslocamento será tanto maior, quanto mais fortes forem as ligações de hidrogênio, pois maior será o enfraquecimento da ligação O-H. Portanto, as absorções em torno de 1400 nm devem corresponder à ligações de hidrogênio mais fracas, enquanto absorções em torno de 1850-1950 nm podem ser atribuídas às ligações de hidrogênio mais fortes.

4.3 PRPA

Devido à importância em se analisar e correlacionar as mudanças de propriedades em consequência da hidratação da membrana nafion foi aplicado o Método Fotoacústico de Separação de Espectros na Fase (PRPA) nos ensaios experimentais I, II e III. A figura 25 demonstra a separação de espectros via PRPA, tipicamente para a amostra *in natura*. Cada curva representa a projeção total do espectro para o ângulo de fase indicado. Usando o método foi possível separar as bandas referentes ao metileno terminal em 1340 nm (pico 7) e ao OH *overtone* 1400 nm (pico 9). Na figura 25b observa-se que a banda de absorção referente ao pico 9, que representa a separação em fase da banda de absorção em 1450 nm, diminui até desaparecer por completo em torno de um ângulo de fase de 48°. Isso significa que o pico máximo de absorção desta banda ocorre para um ângulo de fase de 138°, conforme a expressão $\theta = \phi \pm 90^\circ$ da seção 2.4. Analogamente na figura 25a, o pico 7, em 1350 nm, zera em torno de 89°, portanto a absorção máxima ocorre em ângulo de 179°. As bandas de absorção superpostas em 1400 – 1490 nm mostraram a não separação de grupos do primeiro e terceiro *overtone* de OH (pico 8 e 9) (ver figura 26), ou seja, estas bandas têm absorção máxima em torno de 95°, zerando juntas em 5°, indicando que nesta região existe apenas um tempo de relaxação, isto é, os centros absorvedores são simultâneos.

Para o espectro IVM em 1850 nm (pico 11), devido à combinação OH livre, a absorção máxima ocorre em torno de 144° , como mostra a figura 25c, enquanto que o pico devido ao grupo C=O (pico 12) em 1950nm tem absorção máxima em 136° , zerando em 46° , figura 25d.

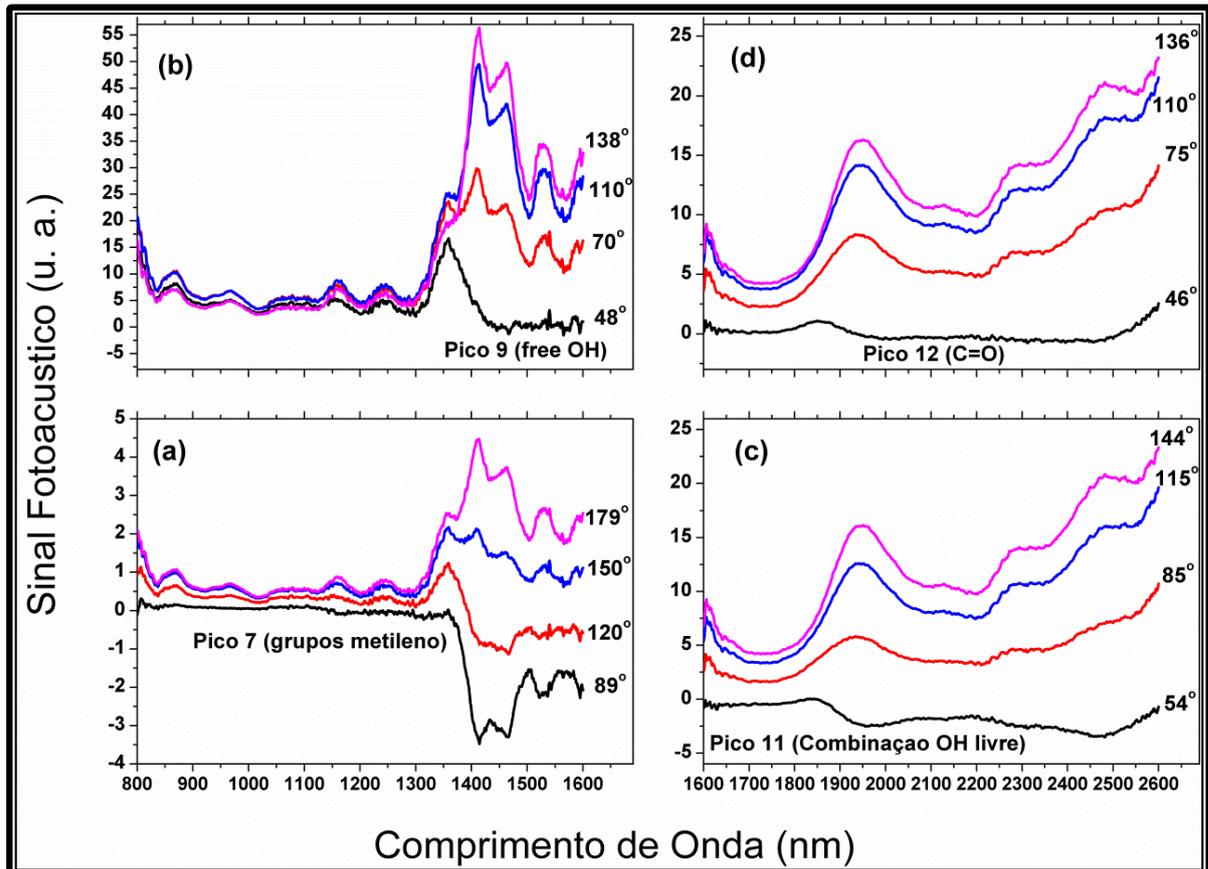


Figura 25 – Espectro PA para o nafion *in natura*. IVP, zerando o pico de absorção referente ao pico: (a) 7 e (b) 9. IVM, zerando o pico de absorção referente ao pico: (c) 11 e (d) 12
Fonte: Autoria Própria.

A figura 26 representa a diferença de fase de aproximadamente 41° entre os picos 7 e 9, para o nafion *in natura*, discutida anteriormente. A diferença de fase de aproximadamente 5° , representada na figura 26, mostra a não separação de grupos do primeiro e terceiro *overtone* de OH (picos 8 e 9). Lembrando que o limite assumido foi de $\Delta\varphi > 5^\circ$ (Capítulo 2, seção 2.4).

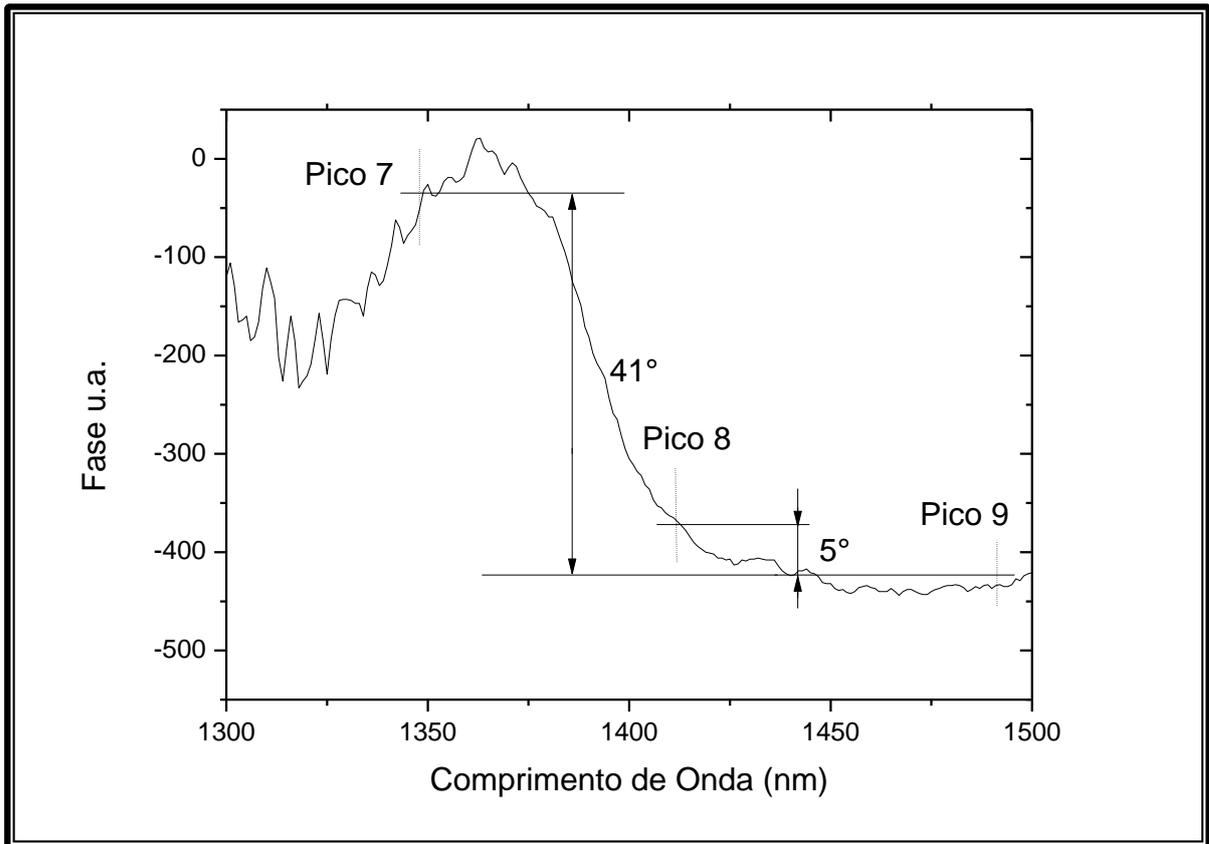


Figura 26 – Diferença de fase da amostra nafion *in natura* para os picos 7, 9 ($\approx 41^\circ$) e 8,9 ($\approx 5^\circ$)
 Fonte: Autoria Própria.

Na figura 27 são apresentados os diagramas fasoriais para a amostra nafion *in natura*. A partir do espectro IVP em quadratura, representado pela figura 27a, compõem-se os sinais e obtém-se o espectro do centro absorvedor, grupo metileno terminal (pico7) isolado na fase 89° , e do centro absorvedor *overtone* OH (pico9) em 48° , assim o sinal referente ao pico 7 está em $\phi_7 = 179^\circ$ e do pico 9 em $\phi_9 = 138^\circ$. Dessa forma, a defasagem é de $\psi = 41^\circ$. Da mesma forma para o espectro IVM, representado pela figura 27b, o centro absorvedor, combinação OH livre (pico 11) é isolado na fase 54° , e o sinal encontra-se em 144° , e o centro absorvedor grupo C=O (pico12) é isolado em 46° , encontrado em 136° . Os sinais estão assim defasados em $\psi = 8^\circ$.

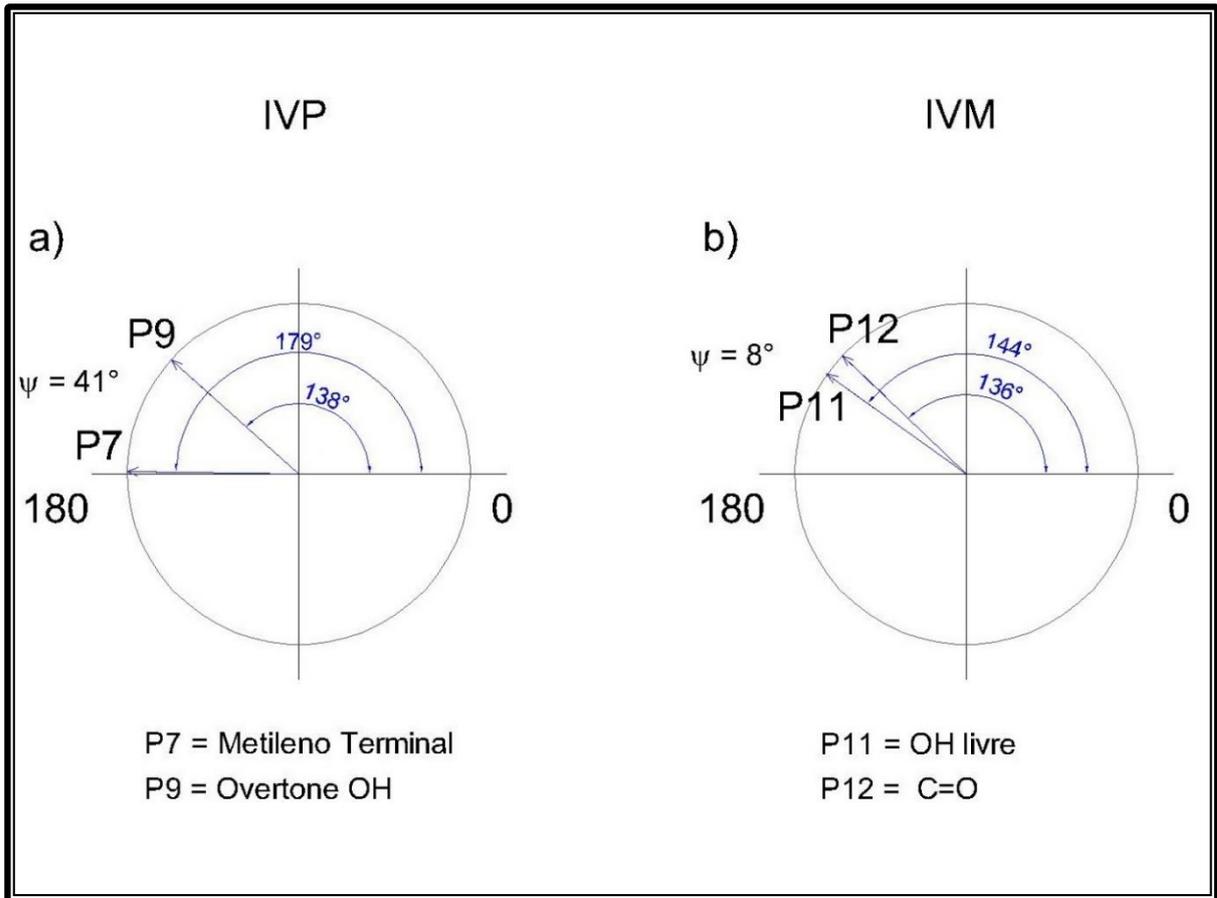


Figura 27 – Diagrama fasorial para o nafion *in natura*
Fonte: Adaptado de Dias (2005-a).

Nas figuras 28a e 28b, encontram-se todas as medidas realizadas para verificar a hidratação da membrana, para a região do IVM, usando PRPA. Esses experimentos foram realizados conforme os ensaios (V), (VI) e (VII) descritos no Capítulo 3, seção 3.1. Os espectros foram normalizados em 1700 nm. Percebe-se um aumento repentino do sinal fotoacústico em torno de 1 hora de hidratação. Após 1,5 h o sinal PA sofre um pequeno aumento gradual e imediata saturação.

A figura 28c mostra a evolução da banda de absorção OH em 1950 nm, dentro de todo o intervalo de tempo, mostrando apenas as diferenças do sinal PA mais significativas. Percebe-se novamente a formação de possíveis ligações entre as moléculas de OH e os oxigênios dos terminais de sulfeto das zonas hidrofílicas.

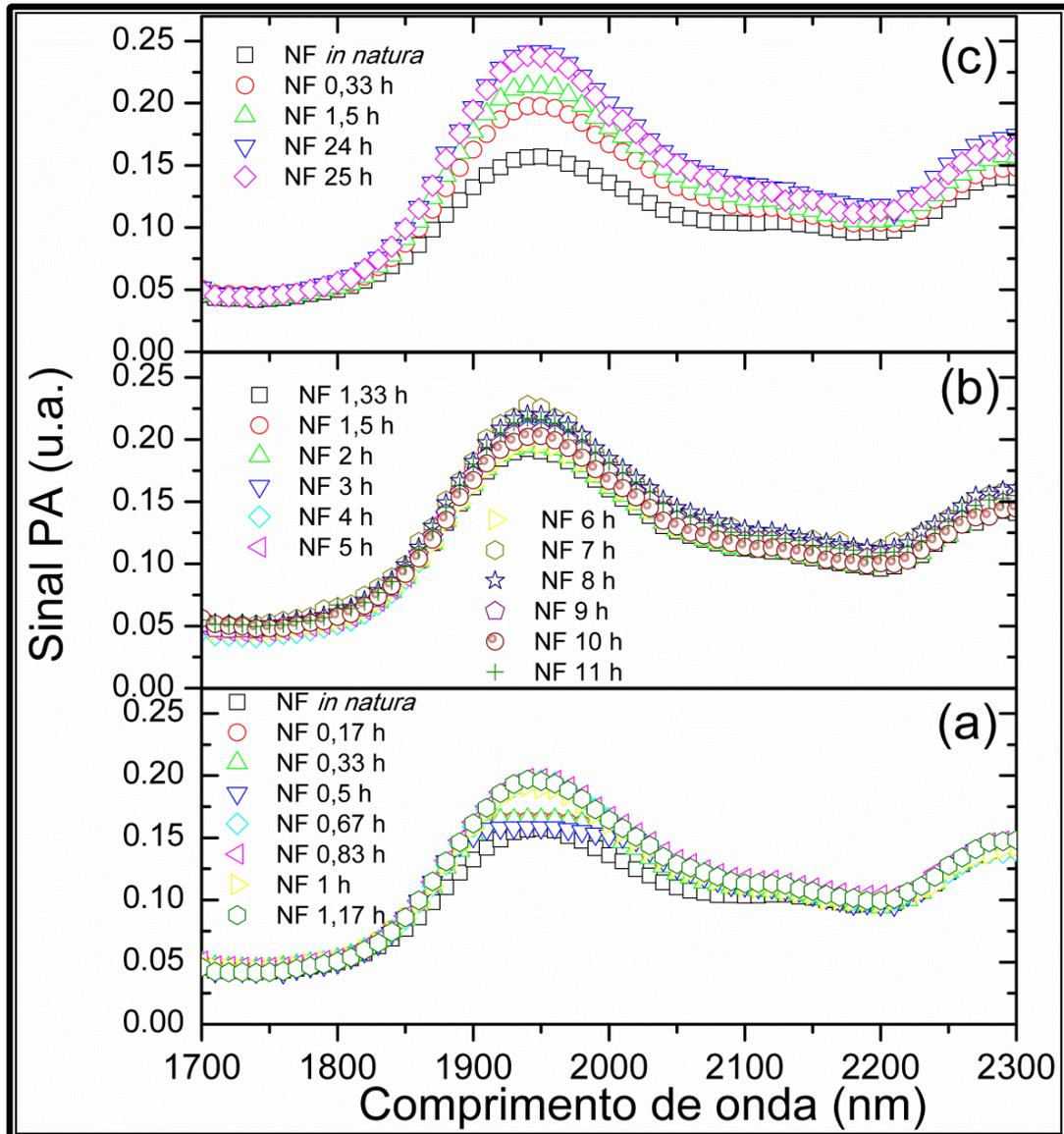


Figura 28 – Espectro PA, evolução da banda de OH em 1850 nm no nafion
Fonte: Autoria Própria.

Na tabela 3 encontram-se as fases em que os espectros são separados (ϕ_i' e ϕ_j'') e a defasagem entre os sinais dos grupos absorvedores (ψ) para todos os ensaios realizados no IVP e IVM. Lembrando que $\psi_{i,j} = \theta_i - \theta_j$, para $i = 7$ e 11 (referente aos picos 7 e 11) e $j = 9$ e 12 (referente aos picos 9 e 12).

Percebe-se que as diferenças de fases aumentam nas primeiras horas de hidratação e tendem a uma saturação. Os valores $\psi_{7,9}$ são em torno de quatro vezes maiores que o $\psi_{11,12}$. Lembrando que as duas regiões espectrais se referem a diferentes grupos de hidroxilas: o pico 9 é referente a banda de absorção de OH livre, e o pico 11 é uma combinação de grupos OH que permanecem nas regiões hidrofílicas (ver a figura 24).

Tabela 3 – Fase e defasagem dos grupos absorvedores para os ensaios (I)-(III) e (V)-(VII)

IVP				
Medição	Tempo (h)	ϕ'_{7} (1350 nm) ($^{\circ}$)	ϕ''_{9} (1400-1500 nm) ($^{\circ}$)	$\Psi_{7,9}$ ($^{\circ}$)
1	<i>in natura</i>	89	48	41
2	1	91	47	44
3	2	89	46	43
4	3	90	49	41
5	4	90	51	39
6	5	87	47	40
7	6	88	46	42
8	7	87	42	45
9	8	91	50	41
10	9	91	46	45
11	10	87	54	33
12	11	89	46	43
13	24	88	51	37
IVM				
Medição	Tempo (h)	ϕ'_{11} (1850 nm) ($^{\circ}$)	ϕ''_{12} (1950 nm) ($^{\circ}$)	$\Psi_{11,12}$ ($^{\circ}$)
1	<i>in natura</i>	54	46	8
2	0,17	54	45	9
3	0,33	54	45	9
4	0,50	56	45	11
5	0,67	57	47	10
6	0,83	59	51	8
7	1,00	54	45	9
8	1,17	59	50	9
9	1,33	56	45	11
10	1,50	65	57,5	7,5
11	2,00	65	44,5	10,5
12	3,00	58	48,5	9,5
13	4,00	57	48	9
14	5,00	56	46,5	9,5
15	6,00	54	43,5	10,5
16	7,00	52	41	11
17	8,00	58	47,5	10,5
18	9,00	55	44	11
19	10,00	59	47	12
20	11,00	57	46	11
21	24,00	54,5	46,5	8
22	25,00	54	44,5	9,5

Fonte: Autoria Própria.

4.4 DIFUSIVIDADE TÉRMICA E DIFERENÇA DE FASE

Os resultados da difusividade térmica realizados para o experimento (A), (B) e (C), descritos no Capítulo 3 (seção 3.1), foram normalizados pelo valor da difusividade térmica, $(6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, encontrada para o nafion *in natura*, experimento (A). A figura 29a, representa a tendência da difusividade térmica em função do conteúdo de água, em que zero hora representa a amostra *in natura*. Nota-se que no caso da

umidificação da membrana a difusividade térmica é menor do que o polímero como recebido. Segundo os autores Dias et al (2005-b) talvez a água ocupe alguns poros do nafion e, devido ao alto calor específico da água, o calor passa a ser retido. Na figura 29a observa-se um mínimo perto de 2 h ($\cong 0,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$), possivelmente saturando após 24h ($\cong 0,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$). Em nenhum intervalo de tempo a difusividade térmica retorna ao valor inicial. Isto pode ser relacionado à perda de água que ocorre durante as medidas e a reorganização dos lugares de trocas iônicas.

Os resultados encontrados para a diferença de fase, na tabela 3, foram também normalizados com os respectivos valores do nafion *in natura*. As figuras 29b e 29c mostram a tendência da diferença de fase em função do teor de hidratação para as regiões IVP e IVM respectivamente. Percebe-se que o comportamento para a diferença de fase é inverso ao da difusividade térmica. Na figura 29b, para o IVP, durante a hidratação a diferença de fase é próxima a do polímero *in natura*, e observa-se um máximo perto de 2 h ($\cong 0,9^\circ$), possivelmente saturando após 24 h. Para o IVM, figura 29c, durante a hidratação a diferença de fase é maior do que o polímero *in natura* até 24 h, e observa-se um máximo perto de 2 h ($\cong 1,4^\circ$) e 10 h ($\cong 1,5^\circ$).

Para ambos os casos ($\psi_{7,9}$ e $\psi_{11,12}$) um máximo na tendência da diferença de fase representará aumento da banda de absorção OH, uma vez que a diferença de fase para os picos em IVP e IVM são avaliados em módulo $\Delta\varphi = |\phi_i - \phi_j|_{\text{hidratado}} - |\phi_i - \phi_j|_{\text{in natura}} = [(S_i/S_j)_{\text{hidratado}}] / (S_i/S_j)_{\text{in natura}}$ (DIAS et al, 2002). Portanto, esta tendência aproximadamente “espelhada” para a diferença de fase quando comparada a difusividade térmica sugere que a gestão da hidratação governa a propagação de calor. Com o aumento de hidratação na membrana a difusividade térmica diminui e vice-versa. Este efeito é mais visível para o IVM (figura 29c) do que o IVP (figura 29b). Resultado que concorda com o discutido na figura 24 para a espectroscopia fotoacústica, ou seja, a banda em 1400 nm é devido a OH livre e a região 1850-1950 nm trata-se de uma combinação de grupos OH que permanecem nas regiões hidrofílicas, podendo ser atribuída a grupos –OH que não participam de ligações de hidrogênio e que possivelmente, estariam expostos ao meio fluorocarbônico.

A difusividade térmica, portanto, é afetada por uma soma de efeitos e constante reorganização de trocas iônicas. Com a hidratação da membrana há um efeito plastificante da água (JUNG; KIM, 2012), que favorece a mobilidade dos segmentos de cadeia. A hidratação também aumenta drasticamente o diâmetro dos agregados

iônicos, provocando a coalescência entre eles e formando assim grandes domínios iônicos.

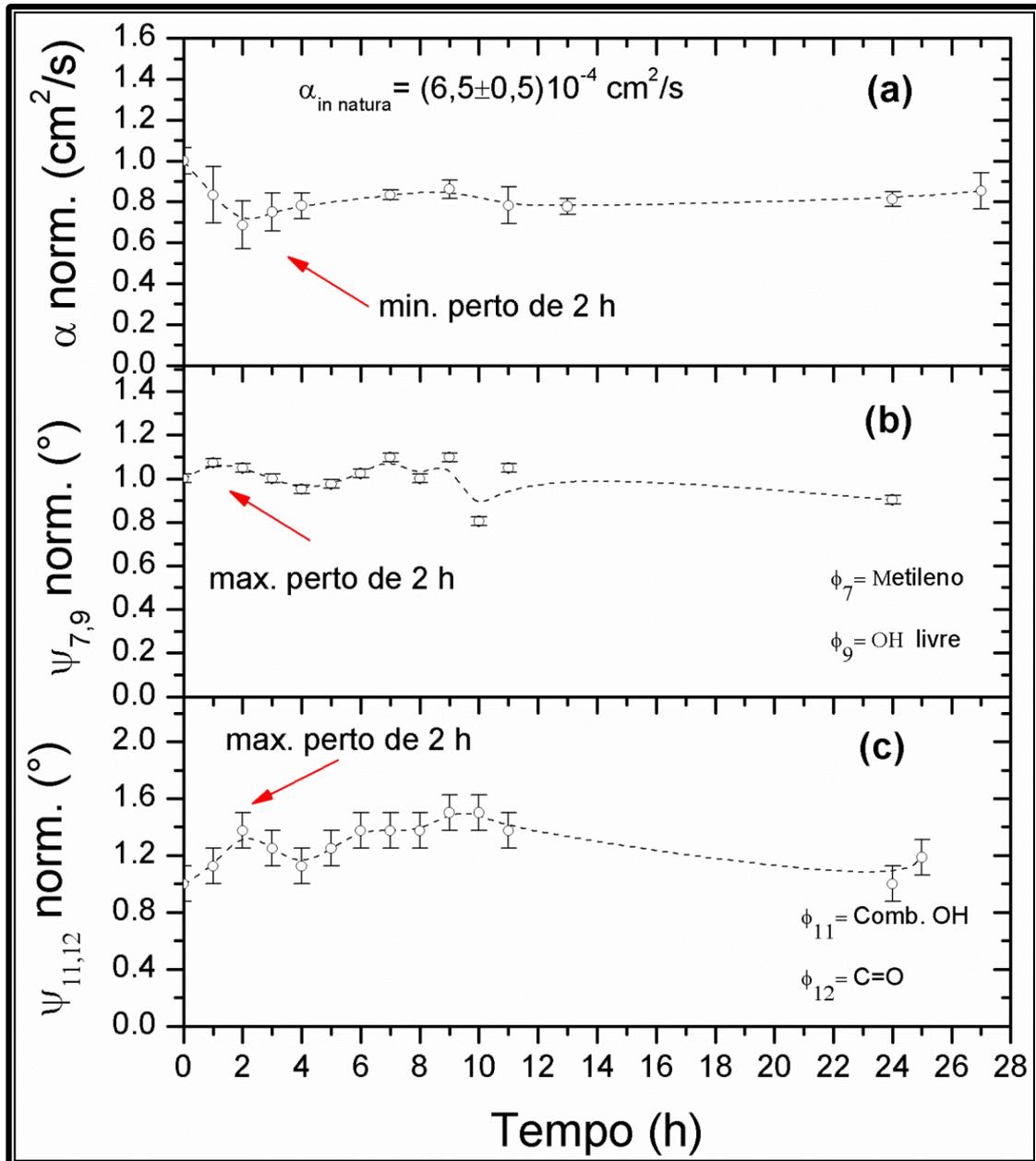


Figura 29 - Comparação entre: (a) a difusividade térmica, e a diferença de fase em função do tempo de hidratação para as regiões: (b) IVP e (c) IVM

Fonte: Autoria Própria.

De um modo geral, os resultados em Espectroscopia Fotoacústica revelaram um ponto ótimo de máxima difusividade térmica próxima à saturação, ou seja, em torno de uma hora de hidratação, evitando o aquecimento e facilitando a refrigeração da membrana.

4.5 MEDIDAS COMPLEMENTARES

Para complementar a caracterização e obter melhor compreensão do material estudado, foram aplicadas as técnicas: Termogravimetria/Calorimetria Diferencial de Varredura (TG/DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios X (DRX) cujo os resultados, são apresentados a seguir:

4.5.1 Análises Térmicas (TGA/DSC)

Para melhor compreender os resultados encontrados na figura 24, por Espectroscopia Fotoacústica, e avaliar as mudanças após a hidratação em função das ligações formadas entre as moléculas de água com as paredes das micelas, foram usadas as técnicas de análises térmicas.

Estudos têm sido realizados (DEVANATHAN, 2008; WU et al, 2008; Rodgers et al, 2012; MATOS et al, 2009) para projetar as células de combustível com operação acima de 100 °C e aumentar a cinética dos eletroquímicos, simplificar os sistemas de refrigeração, facilitar a gestão da água, e melhorar a tolerância do sistema CO. Portanto, caracterizar a termólise da membrana nafion é também de fundamental importância para compreender os impactos da sua incineração ou operação de alta temperatura (FENG et al, 2015). Este último, poderia potencialmente causar o lançamento de espécies de composto perfluorado (PFC) que poderiam contribuir para a poluição ambiental e deterioração do desempenho da membrana.

A Termogravimetria (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento da SETARAM modelo (LABSYS evo) no Laboratório de Análises Térmicas no setor de Fundição da UTFPR – câmpus Ponta Grossa. Com base nos resultados fotoacústicos, para estas medidas foram utilizados quatro ensaios experimentais: (1) nafion *in natura*; (2) nafion colocado em água por 10 minutos e (3) por 1 hora e (4) colocado para secar por 24 h, em temperatura ambiente, após 1 h em água. A massa *in natura* das amostras e a massa inicial (M_i) para os ensaios experimentais se encontram na tabela 4, onde P_h é a proporção de aumento de massa

com relação à hidratação. As amostras eram discos de diâmetro 3 mm e foram colocadas em cadinhos de alumina (Al_2O_3), de 100 μl , do tipo cápsula aberta.

Tabela 4 – Variação das massas das amostras para os quatro ensaios

Ensaio	<i>In natura</i> (mg)	M_i (mg)	P_h (%)
1	30,00	30,00	0,0
2	29,16	32,49	11,4
3	29,54	32,52	10,1
4	29,40	29,49	0,3

Fonte: Autoria Própria

Os Experimentos de TG/DSC foram conduzidos a uma taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de argônio, com vazão de 30 ml/min, o instrumento foi calibrado, usando níquel como padrão $T = 354$ $^{\circ}\text{C}$ (temperatura Curie). Todas as amostras foram inicialmente mantidas a 30 $^{\circ}\text{C}$ por 300 s em todas as análises.

As curvas obtidas para a TG e DSC estão demonstradas nas figuras 30a e 30b, respectivamente.

Termogravimetria

De acordo com os resultados da figura 30a, que representa a perda de massa em função da temperatura, os quatro ensaios experimentais da amostra exibiram perfis semelhantes. A membrana nafion *in natura* parece sofrer um processo de decomposição térmica, destacando-se quatro estágios de transformação, marcados pelas temperaturas 146, 280, 400 e 450 $^{\circ}\text{C}$. Em função da hidratação, os ensaios 2, 3 e 4 apresentaram deslocamentos para temperaturas crescentes para o primeiro (146 – 172 $^{\circ}\text{C}$) e último estágio (450 – 462 $^{\circ}\text{C}$).

Analisando a curva TG para o nafion *in natura*, observa-se que a perda de massa em 72-160 $^{\circ}\text{C}$ foi de 4% e em 324-422 $^{\circ}\text{C}$ foi de 10,3%. Na faixa de temperatura 460-495 $^{\circ}\text{C}$ foi cerca de 24,0%, e em 495-560 $^{\circ}\text{C}$ ocorreu uma perda de massa mais expressiva em torno de 44,0%, relacionada com a destruição oxidativa da matriz de perfluorados. Ao final do processo restaram aproximadamente 4,0% de resíduo. Para as amostras hidratadas o resíduo teve proporções menores em torno de 1,5%, provavelmente em função de reações de oxidação na membrana com o oxigênio da água.

Na faixa de temperatura entre 72 °C e 160 °C, encontra-se a curva da desidratação, como esperado a perda de massa foi maior para as membranas hidratadas. Além disso, os espectros fotoacústicos das figuras 22b e 24a (IVP) mostraram uma banda referente à OH livre para a amostra *in natura* e a diminuição desta banda para a amostra colocada para secar por 24 h, respectivamente. Segundo Surowiec e Bogoczek (1988) esta perda de umidade é também provada pelo aumento da capacidade de permuta iônica a 180 °C. De 165 °C até 250 °C, ocorre a desidratação da cadeia secundária, provavelmente devido à hidroxila ligada ao SOF₂ que permanecem no polímero, conforme também observado nas figuras 22c e 24b (IVM). Entre 280 e 355 °C a liberação de SO₂ e CO₂ aumenta enquanto a de H₂O decresce, nesta faixa de temperatura também é detectada a presença de HF e SiF₄ (ALMEIDA et al, 1999). Deng et al (1998) relataram que o SiF₄ deriva de uma reação entre HF, que está envolvido na decomposição da cadeia lateral e/ou principal, e nanopartículas de óxido de silício (SiO₂) nos clusters. A partir de 325 °C inicia-se a liberação do SOF₂ até aproximadamente 425 °C. A perda de massa nesta faixa de temperatura é acompanhada pela perda total da capacidade de permuta iônica, causada pela cisão de grupos sulfônicos (SUROWIEC; BOGOCZEK, 1988). Entre 355 e 500 °C inicia-se uma completa decomposição da cadeia polimérica liberando moléculas de vários tamanhos, sendo representadas como C_xF_yO_z ou C_xF_y, (SAMMS et al, 1996). Outros gases liberados em maior quantidade são HF e SiF₄, indicando a predominância da degradação do teflon (PTFE).

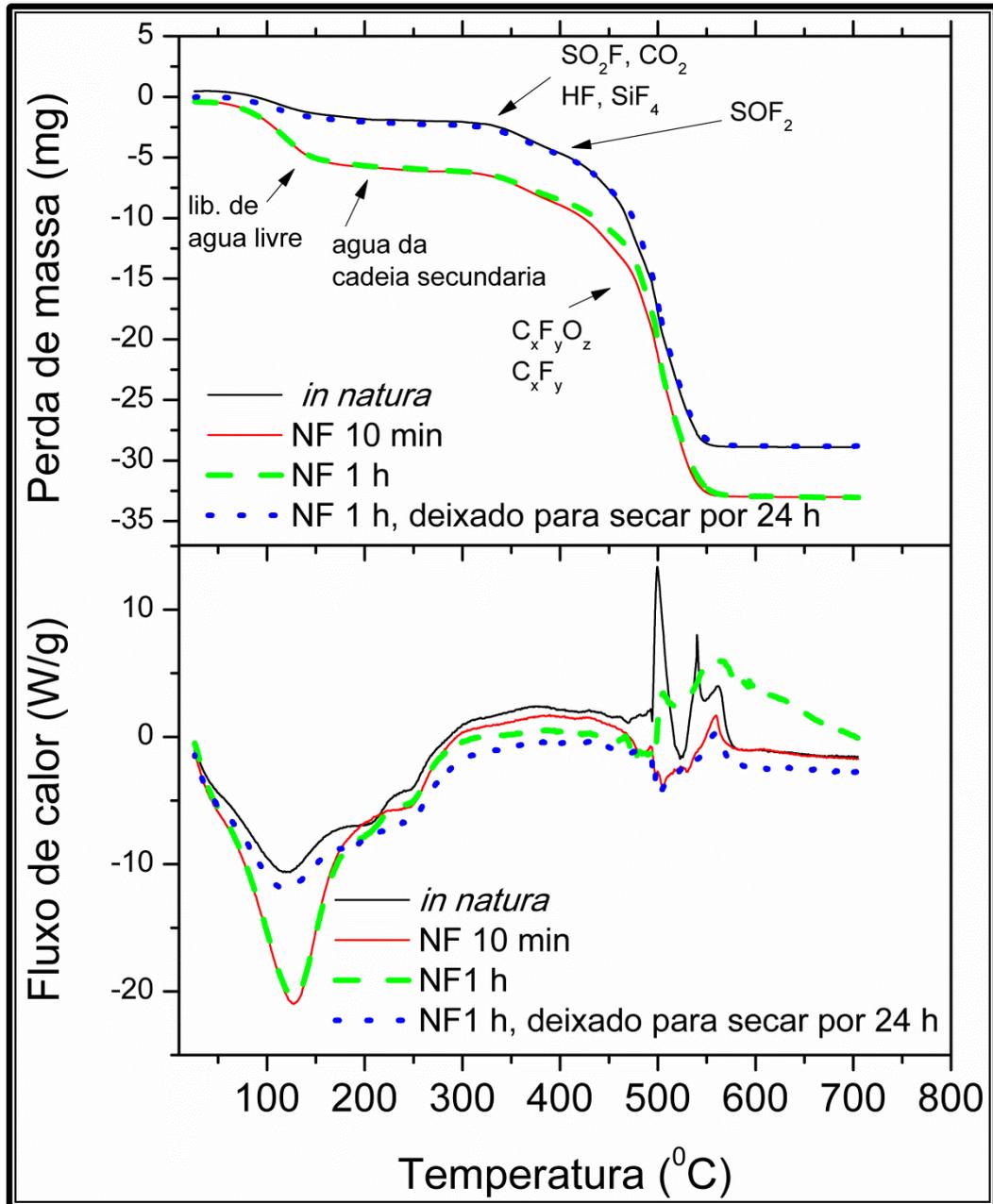


Figura 30 – Análises Térmicas para os ensaios 1, 2, 3 e 4: (a) TG e (b) DSC
Fonte: Autoria Própria.

Calorimetria Diferencial de Varredura

A figura 30b apresenta os resultados do fluxo de calor em função da temperatura (DSC) para todos os ensaios. Na faixa de temperatura entre 50 e 130 °C, nota-se uma grande zona endotérmica (depressão) causada principalmente pela evaporação da água. Este resultado reforça a presença de umidade, na amostra como recebida, conforme os espectros das figuras 22b e 22c para a membrana *in natura*. Na figura 30b, os eventos térmicos observados acima de 250 °C devem estar

associados à degradação térmica da membrana de acordo com a curva TG do material (figura 30a).

Na faixa de temperatura entre 225 e 300 °C, observam-se flutuações no valor de energia, que possivelmente estão relacionadas com a liberação de SO₂, conforme discutido anteriormente. A tabela 5 mostra que em geral as curvas DSC das membranas nafion apresentaram pico térmico T_p em função do grau de hidratação das amostras. O comportamento das curvas é semelhante, porém apresentam variações no fluxo de energia. Destacando-se a curva do ensaio quatro (membrana seca por 24h), que apresentou o menor fluxo de calor após 200 °C, sugerindo que esta amostra manteve um grau de hidratação, provavelmente causado pelas moléculas de água e hidroxilas que aderiram as extremidades da cadeia secundária do copolímero, localizadas principalmente nas bordas das micelas internas. Outra hipótese é que houve uma mudança em sua estrutura, ou de alguma forma, parte da água interagiu com a estrutura, podendo ter ocorrido o fenômeno conhecido como plastificação da água (JUNG; KIM, 2012). Almeida e Kawano (1997) investigaram os efeitos da temperatura (120, 160 200 e 235 °C) na membrana nafion usando espectroscopia de absorção UV/VIS. A banda de absorção a 196 nm que pode ser associada à dupla ligação carbono-carbono produzida durante as reações de polimerização ou modificação das membranas aumentou com a temperatura o que sugeriu aos autores uma reorganização entre os clusters e cadeias poliméricas induzidas pelo conteúdo de água durante hidratação.

Tabela 5 – Variação do pico térmico e das temperaturas das endotérmicas

Ensaio	T_p (°C)	T₁ (°C)	T₂=T_F (°C)	T₃=T_F (°C)	T₄ (°C)
1	118	55	140	225	265
2	128	55	147	212	265
3	128	55	150	215	265
4	117	55	140	200	265

Fonte: Autoria Própria

A tabela 5 mostra também a variação das temperaturas endotérmicas em função do teor de umidade. Considerando-se que a transição na temperatura T₂ mostrou-se dependente do grau de hidratação, parece que tal evento está associado a transição dos clusters iônicos. Portanto esta transição não está associada a destruição dos agregados, mas a um desordenamento no interior dos clusters. A transição T₃ observada em torno de 200 – 225 °C nos diferentes ensaios da membrana deve estar associada a transformação das regiões cristalinas do ionômero. Almeida

(1996 e 1999) associou esta temperatura a fusão destas regiões, uma vez que o pico cristalino presente no nafion desaparece quando o material é aquecido a 275 °C. Este resultado é coerente uma vez que a fusão da membrana na forma ácida deve ocorrer em temperaturas próximas e, além disso, inferiores a temperatura de fusão do PTFE (190...355°C) onde 327°C é o valor mais frequentemente mencionado na literatura (CANEVAROLO, 2007).

De um modo geral, a hidratação pode ter causado uma modificação estrutural do copolímero, notada através da variação da quantidade de energia necessária para que ocorra total fusão seguida da degradação do polímero. Tal efeito é mais proeminente na curva do ensaio experimental quatro, nafion hidratado por 1 h e deixado secar por 24 h, uma vez que esta amostra esteve por mais tempo em contato com moléculas de H₂O durante a secagem.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

Com a intenção de analisar a superfície da amostra e visualizar as regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, além de micelas e canais, foram realizadas imagens da superfície da membrana nafion *in natura* usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica por Efeito de Campo (FEG).

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens em MEV foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG usando um equipamento da Shimadzu, modelo SSX-550. A condutividade elétrica limitada deste material faz com que seja difícil analisar com o MEV. Portanto, as amostras *in natura*, receberam eletrodeposição de ouro para possibilitar a condutividade elétrica. E ainda, na tentativa de avaliar a região com qual a água entra em contato, foram analisadas imagens do material fraturado após tratamento criogênico em banho de nitrogênio líquido.

Na figura 31 observam-se as imagens de MEV do nafion *in natura*. Na figura 31a, observam-se alguns aglomerados de aproximadamente 500 - 2.500 nm. Com a ampliação mostrada na figura 31b, percebem-se algumas nanoestruturas com formas irregulares e distribuídas aleatoriamente. Rameshkumar e Ramaraj (2005) prepararam nanoestruturas de ouro (Au) no Nafion-poli (o-fenilenodiamina) (Nf-PPD, do inglês poly(o-phenylenediamine)) e verificaram sua morfologia em MEV com ampliação de 15.000X com 25 kV. Estes autores encontraram imagens das nanoestruturas de ouro formadas sobre eletrodo de ITO/Nf-PPD com diferentes tamanhos, com algumas arestas na superfície e também algumas nanoestruturas enterradas dentro da membrana nafion como imagens desfocadas. Uma descrição muito semelhante à observada na figura 31b, com a diferença de um formato mais arredondado. Na figura 31b, notam-se, também, três nanoporos (setas brancas) de tamanhos irregulares (≈ 25 nm) e vários aglomerados em torno de 500 nm. Em 31c, vemos um aumento de 540% dos aglomerados formados, observados na figura 31a. Finalmente na figura 31d temos uma imagem lateral do nafion fraturado, onde a linha tracejada em verde representa a medição da espessura em torno de 164 μm .

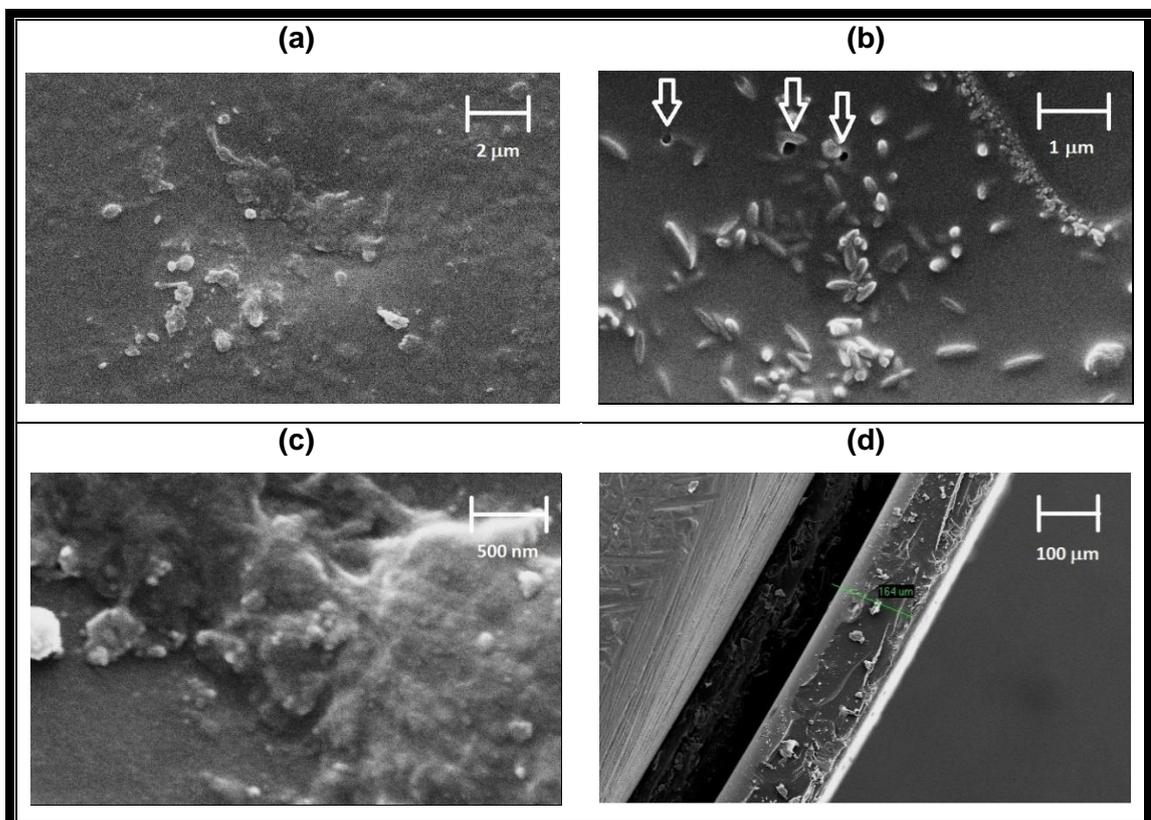


Figura 31 – Nafion *in natura*, 15,0 kV, aumento de: (a) 5.000; (b) 12.000; (c) 27.000 e (d) 100X.
Fonte: Autoria Própria.

Apesar do aumento de 27.000 vezes não foi possível observar os poros e clusters através de MEV, apenas algumas anomalias denominadas neste estudo de nanoporos, (figura 31b), pois são maiores (25 nm) que o previsto e em pouca quantidade. Segundo o modelo de Gierke (GIERKE; HSU, 1982), estes poros deveriam ter diâmetros aproximados de 1,8 nm no estado seco. No estado hidratado os poros atingem até 4-5 nm de diâmetro e possuem cerca de 1000 moléculas de água dentro de um único poro.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

A Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG, do inglês *Field Emission Gun*) foi realizada no Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-LABMU) da UEPG em um equipamento da Tescan, modelo Mira 3 LMH. Para a análise no FEG, foi utilizado uma parte do polímero que sofreu estiramento, após a retirada de material com vazador, fazendo com que sua estrutura se alongasse nesta região. Para a captação de imagens utilizamos a área deformada. O material foi revestido com ouro por eletrodeposição para melhorar a condutividade e conseqüentemente gerar uma imagem nítida.

As figuras 32a-c revela um aumento progressivo na zona em que houve o estiramento da amostra. A figura 32a apresenta a imagem da superfície da amostra, sendo que no canto inferior direito encontra-se a superfície sem estiramento. Na região próxima ao centro observa-se a deformação gradual da superfície até a borda próxima ao canto superior esquerdo, onde aparece o porta amostra. A figura 32b é a imagem ampliada da região de estiramento em 5.000 vezes. Com esta ampliação notam-se diversos poros dispersos uniformemente e algumas trincas. O tamanho do diâmetro destes poros, medido no FEG, foi de aproximadamente 189 nm, conforme a figura 32c ampliada 30.000 vezes. A figura 32d mostra a imagem ampliada em 5.000 vezes da região não estirada da membrana. Notam-se aglomerados com formas e tamanhos irregulares (500-2500 nm), semelhantes aos encontrados nas imagens de MEV, conforme figura 31a e 31c.

De um modo geral, a região estirada revelou diversos poros, estes com grandes chances de serem as regiões das micelas, pois com o estiramento, as dimensões destas tendem a aumentar.

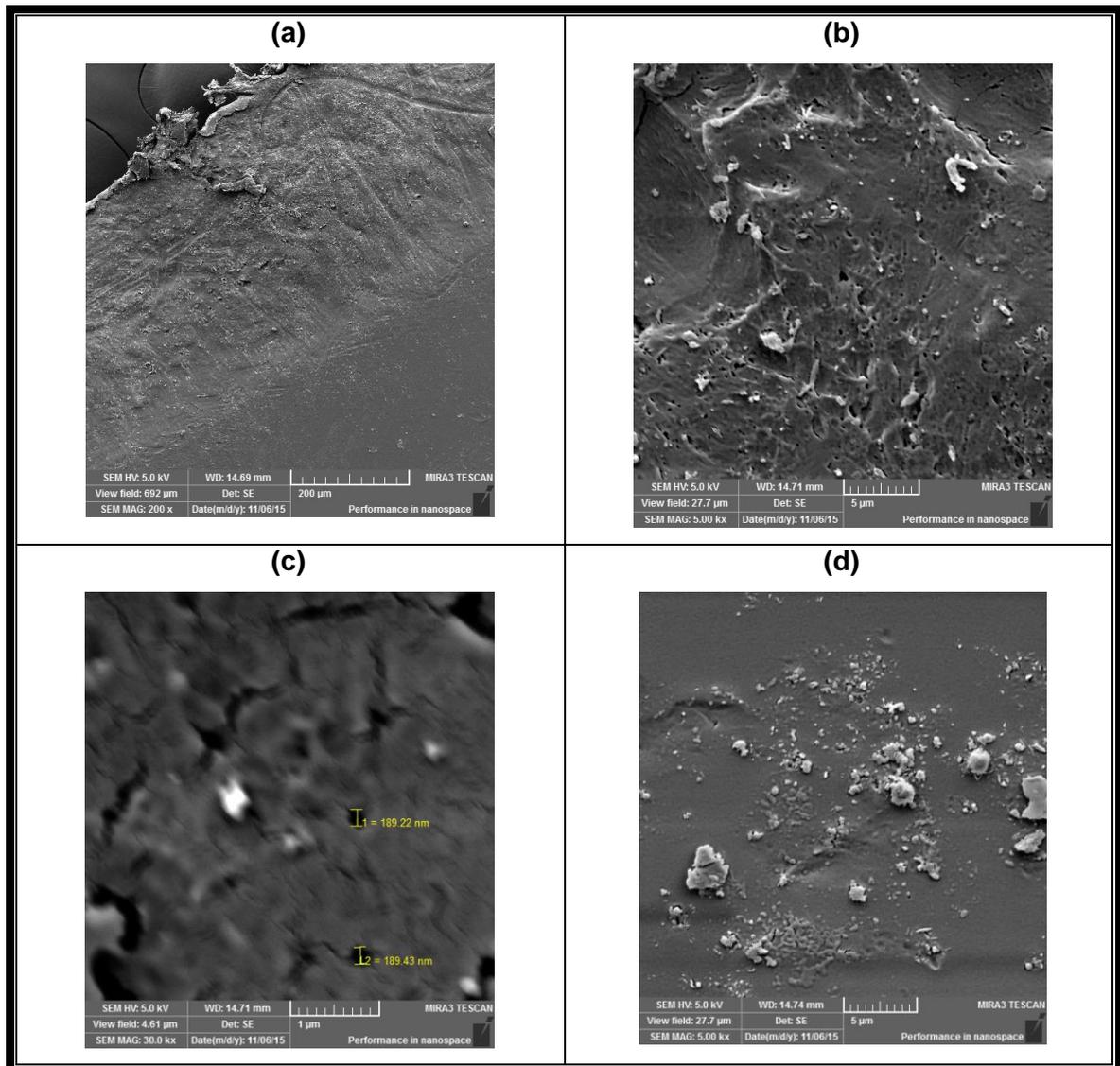


Figura 32 – Nafion *in natura*, aumento de: (a) 200, (b) 5.000 (c) 30.000 e (d) 5.000.
Fonte: Autoria Própria.

4.5.3 Energia de Gap e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Energia de Gap

A análise da energia de *gap* do material *in natura* foi direcionada aos picos 1 e 2 da figura 22a, 230 nm (43.478 cm^{-1}) e 273 nm (36.630 cm^{-1}) respectivamente, que estão na região do ultravioleta, sendo esta a região de maior energia. Para esta análise foram empregados os métodos: Linear e da Derivada (CASTRO MEIRA, 2013). Em ambos os métodos se utiliza o espectro de absorção fotoacústico normalizado.

No método linear, para a representação do novo gráfico a abcissa que representa o comprimento de onda é substituída pelo da energia em eV, através da expressão $E=h(c/\lambda)$, que é a energia do fóton incidente. Com o gráfico resultante faz-se a extrapolação das retas interseccionando o eixo da energia, como mostra a figura 33. Assim,

$$[\alpha(h\nu)]^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

em que α é o coeficiente de absorção e $h=4,14 \times 10^{-15}$ eV.s é a constante de Plank, $\nu=c/\lambda$ é a frequência de radiação e A é uma constante (GONZÁLES-BARRERO et al, 2010). Portanto o gráfico α^2 em função da energia do fóton incidente $E = h\nu$, fornece o *gap* de energia E_g na interseção do eixo x quando $\alpha^2 = 0$.

A figura 33 mostra que utilizando o método linear os valores da energia de *gap* encontrados foram de $(4,4 \pm 0,3)$ eV e $(4,7 \pm 0,4)$ eV para ao nãion *in natura* na região UV-VIS

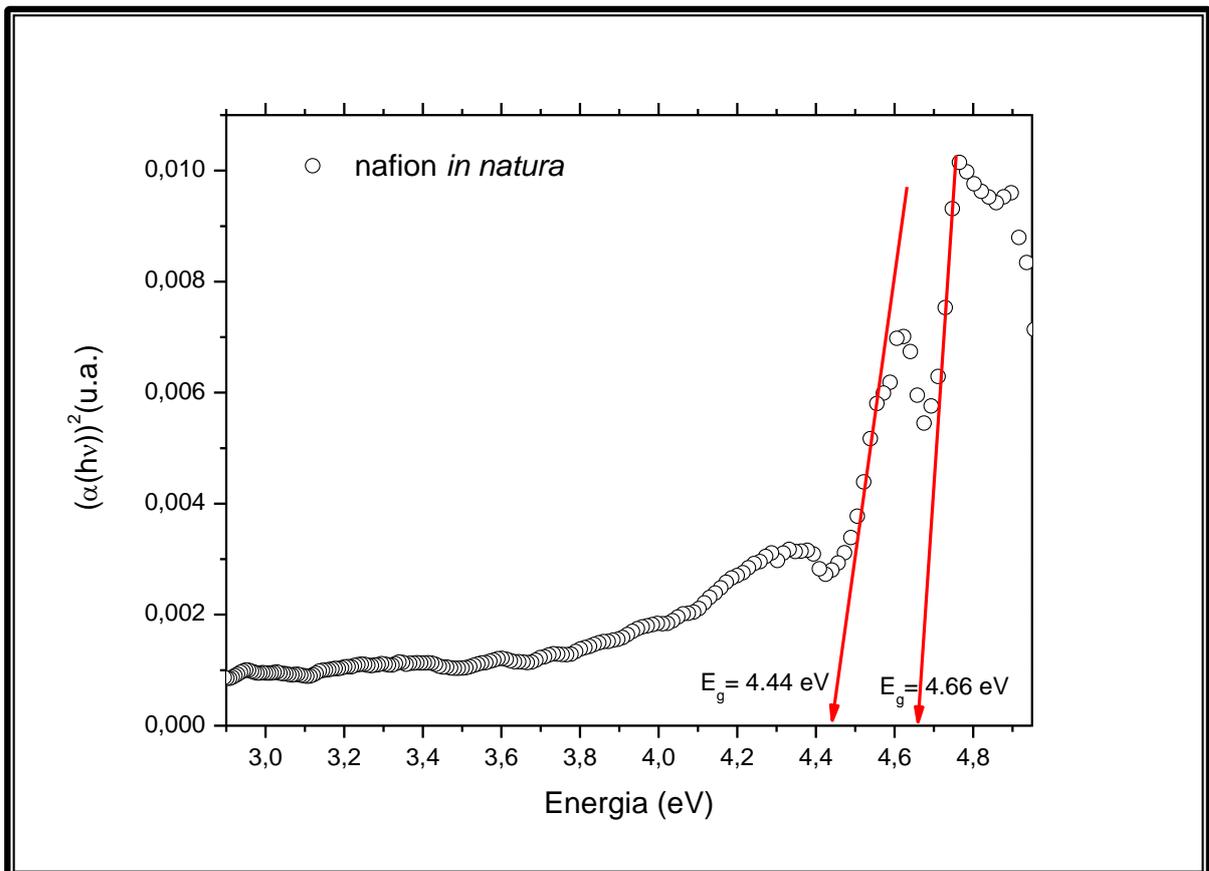


Figura 33 - Método linear aplicado ao espectro de absorção fotoacústica para o nãion *in natura*.

Fonte: Autoria Própria.

Para o método da derivada, novamente utilizamos a fórmula $E=h(c/\lambda)$, para transformar os comprimentos de onda do eixo da abcissa em energia (eV). Posteriormente foi usado a derivada numérica dos resultados experimentais que compõem o espectro. Esta operação resultou em pontos de inflexões, e conseqüentemente em picos, onde o cume representa a energia de *gap*. Na figura 34 encontram-se os valores determinados através da análise criteriosa dos pontos medianos dos picos de interesse (SILVA, 2000). Neste caso, os valores para a energia de *gap* para o nafion *in natura* foram $(4,5\pm 0,3)$ eV e $(4,7\pm 0,3)$ eV.

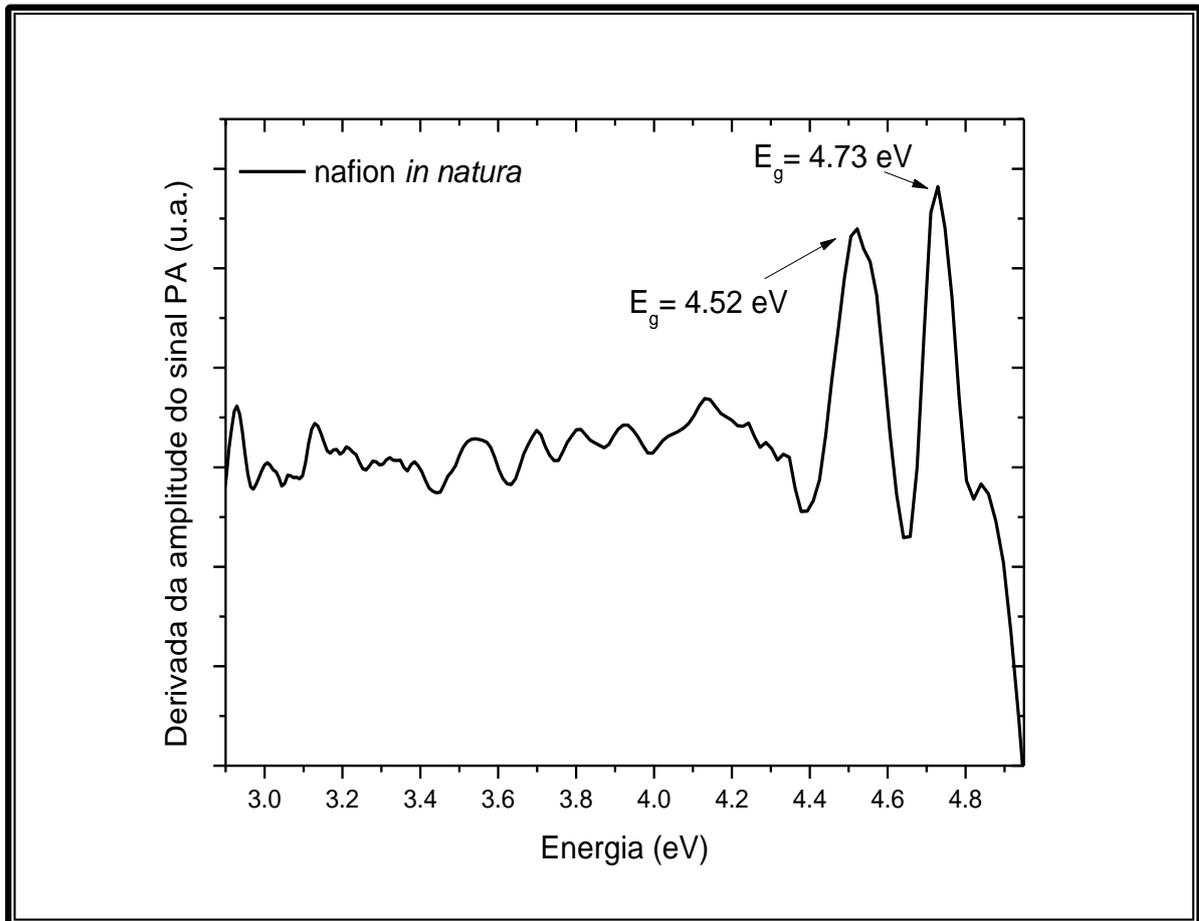


Figura 34 - Método da derivada aplicado ao espectro de absorção fotoacústica do nafion *in natura*.

Fonte: Autoria Própria.

Os erros associados às medidas experimentais foram calculados a partir da expressão da propagação de erros:

$$\Delta E = \left| \frac{dE}{d\lambda} \right| \Delta\lambda = E \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (4.2)$$

Na região do UV, figura 22a, as bandas de absorção localizadas em 4,4 e 4,7 eV são referentes aos grupos dieno e grupos de carbonila e sistema CF₂ derivados do grupo radical que existem na amostra e/ou no ar contido na célula fotoacústica e/ou deformações causadas provavelmente pela decomposição do polímero.

As presenças destes elementos também foram detectadas através da análise da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do MEV, onde além da identificação, temos também uma análise quantitativa destes elementos conforme será avaliado na figura 35.

Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva

Análise semi-quantitativa da amostra foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplado ao MEV (TESCAN, modelo VEGA 3) do Laboratório de Metalografia da UTFPR – câmpus Ponta Grossa com intuito de analisar a superfície da membrana nafion, os elementos químicos que a compõem, sua distribuição e porcentagem.

A análise da composição química do nafion usando o EDS do MEV, figura 35, confirma a presença do carbono, enxofre e flúor e a quantidade destes encontrados na superfície do polímero *in natura*. A ordem da quantidade da composição do material foram as seguintes: 67,9% de flúor, 26,2% de carbono, 4,5 de oxigênio e 1,4 % de enxofre. Estas quantidades são uma boa estimativa, se comparados com a fórmula do nafion representada na figura 2.

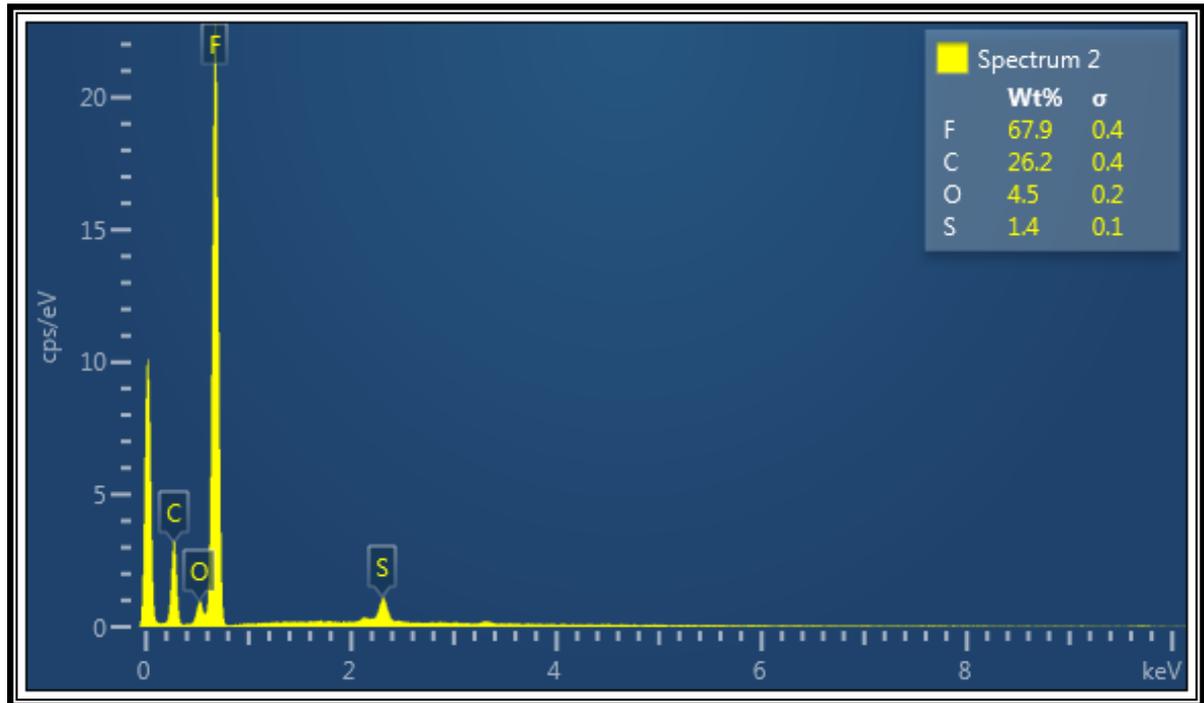


Figura 35 – EDS do nafion *in natura*
Fonte: Autoria Própria.

4.5.4 Difração de Raios X

A difratometria de raios X (DRX) fornece informações da estrutura atômica ou molecular de um material. A técnica tem se tornado indispensável para a caracterização da estrutura cristalina dos polímeros. Como o grau de cristalinidade afeta a condutividade protônica de ionômeros (YANG, 2013) é de grande importância a análise da difratometria de raios X de membranas nafion. O difratograma de um polímero semicristalino é constituído da superposição de picos associados às regiões cristalinas do polímero (reflexões cristalinas) e de halos associados às regiões amorfas (espalhamento difuso), conforme figura 36.

A análise por difratometria de raios X, para o nafion *in natura*, foi realizada no C-LABMU, na UEPG, em um difratômetro da Rigaku, modelo Ultima IV, equipado com tubo de cobre, operando a 40 kV e 30 mA. A radiação selecionada foi a $K\alpha$ ($\lambda=1,54056$ Å).

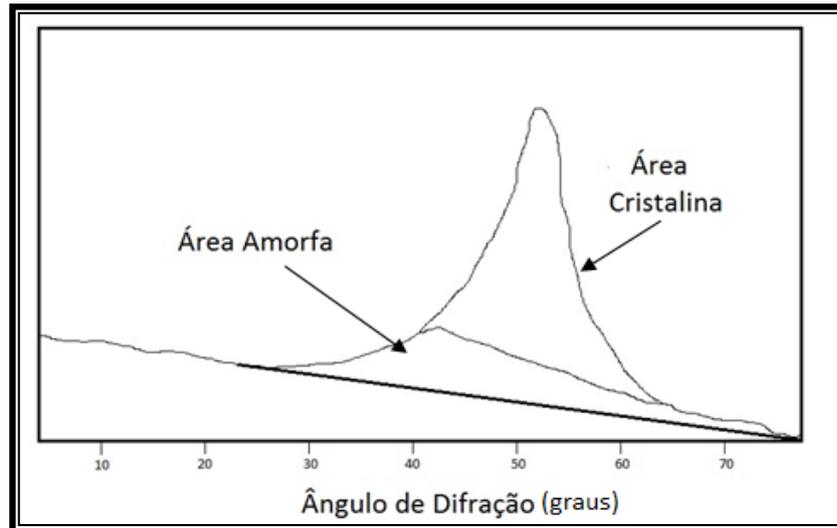


Figura 36 - Exemplo de um difratograma de Raios X
Fonte: Adaptado de Almeida (1996).

O perfil do difratograma é mostrado na figura 37, em que a curva: com símbolo “□” é para uma membrana nova (não degradada pelo tempo) e com símbolo “O” é para uma membrana armazenada em ambiente normal por treze anos (degradada). A curva para a amostra não degradada mostra um largo halo amorfo (2θ entre 10 a 22°), no qual está superposto um pico de reflexão cristalina com o máximo em $2\theta \approx 17,4^\circ$. Este máximo é atribuído à distância entre dois segmentos de PTFE o qual forma clusters na membrana (CHABÉ et al, 2012). Na literatura encontra-se que o PTFE apresenta a fase amorfa I, caracterizada pelo pico principal em $2\theta \approx 18^\circ$ (LEBEDEV et al, 2010), atribuído à reflexão cristalina de uma estrutura hexagonal (CANEVAROLO, 2007). Garaev et al (2013) estudaram um ionômero com a mesma composição química do nafion 117, porém com espessura diferente e encontraram este máximo em $\approx 18,1^\circ$ para a membrana nafion 112 seca a 80°C . Entretanto, membranas nafion submetidas a altas temperaturas durante processo de secagem exibiram mudanças descritas como encolhimento de clusters e reorientação polimérica (ALMEIDA; KAWANO, 1997). Portanto, a diferença de aproximadamente 4% encontrada por Garaev et al (2013) pode ser devido ao aquecimento e consequente degradação térmica ocorrida pela possível produção de radicais sulfônicos, o que afetaria as ligações químicas e de hidrogênio, resultando na diminuição da condutividade protônica (SHIBAHARA et al, 2008). A figura 37 mostra um efeito do envelhecimento (amostra 13 anos - degradada) representado por um pico máximo mais estreito e levemente deslocado para $2\theta \approx 16,4^\circ$. A mudança para baixo ângulo encontrada para o nafion 117 sugere que a distância entre dois seguimentos

de PTFE aumenta para a amostra *in natura* nova seguida pela degradada. Lage et al (2004) também observaram um efeito de envelhecimento no nafion por curvas de DSC. Estes autores verificaram que as membranas hidratadas pela primeira vez possuem curvas de DSC típicas. Algum tempo depois a membrana perde moléculas de água e irreversivelmente muda sua estrutura cluster. Almeida e Kawano (1997) estudaram o efeito de envelhecimento do nafion hidratado na região espectral UV/VIS e observaram um aumento na intensidade da banda a 196 nm com diferentes tempos de envelhecimento (um e quatro meses, um e dois anos). Os resultados da hidratação encontrados por estes autores revelaram que as mudanças estruturais induzidas pela desidratação no envelhecimento das membranas são irreversíveis.

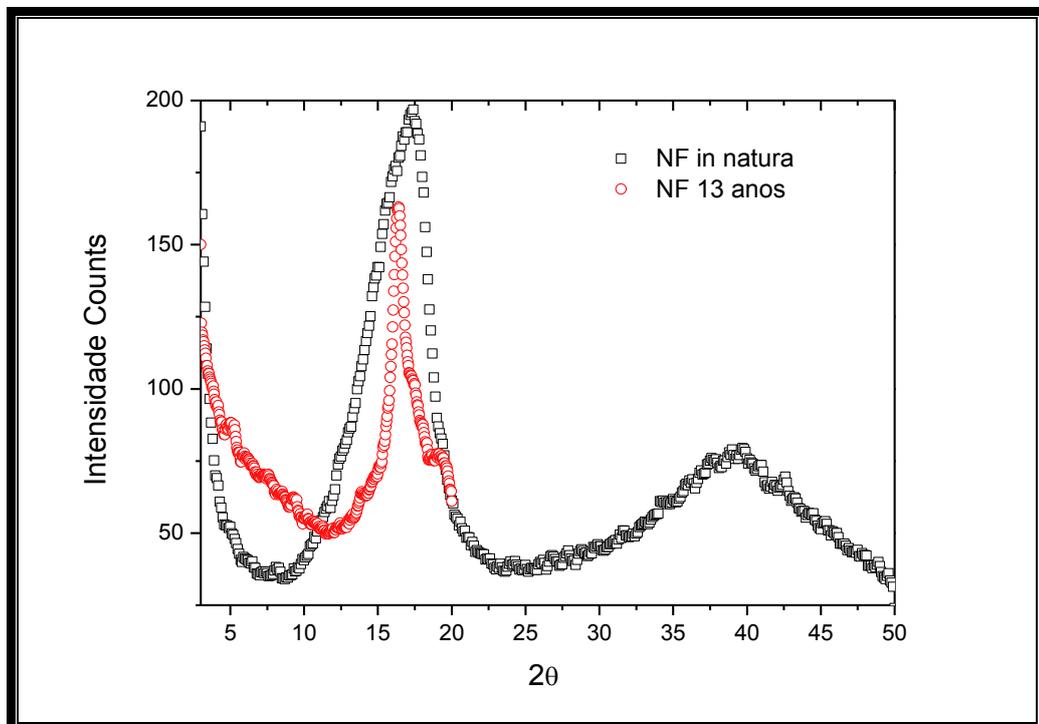


Figura 37 – DRX da membrana nafion 117 *in natura* e com 13 anos de degradação
Fonte: Autoria Própria.

O difratograma do nafion (figura 37) também apresentou um máximo de espalhamento centrado em $2\theta \approx 39,7^\circ$, correspondente a um espaçamento de Bragg de 2,4 Å. Este valor é da ordem da distância entre as unidades de CF_2 na cadeia polimérica (ZALUSKI; XU, 1994).

Cristalinidade e Difusividade Térmica

Os autores Tang et al (2013) caracterizaram a superfície de membranas ionômero perfluorossulfonado (PFSI) através de síncrotron GIXRD (do inglês, grazing incidence X-ray diffraction) e síncrotron GISAXS (do inglês, grazing incidence small

angle X-ray scattering). Eles concluíram que a cristalinidade média do ionômero é de aproximadamente 20%, podendo variar em função de processos térmicos e na superfície do polímero. Baseado nos resultados da caracterização há duas camadas na superfície da membrana, conforme a figura 38: uma pele exterior e uma camada intermediária. A pele é uma camada rica em cristaltos de espessura 4 nm com uma cristalinidade de 40% maior do que a maior parte (pode alcançar 27%), e é proposto para ser uma monocamada de cristaltos preferencialmente alinhadas paralela à superfície da membrana. Segundo os autores, esta camada com maior cristalinidade tem em torno de 4 nm, e como o tamanho do cristalito é de $\approx 4,5$ nm, esta camada pele pode ser considerada uma monocamada de cristaltos. A força motriz para a formação desta estrutura da pele pode ser o enriquecimento e orientação dos grupos de flúor à superfície, o que minimiza a energia interfacial. A camada intermédia representa a região entre a camada pele e a região com tamanho de cristalito, cristalinidade e a tendência para os cristais a estarem orientados na direção do plano da membrana crescentes a partir da camada interior para a exterior. Portanto, os cristais perdem a orientação gradativamente de 4-400 nm de profundidade e a partir de 400 nm têm orientação aleatória.

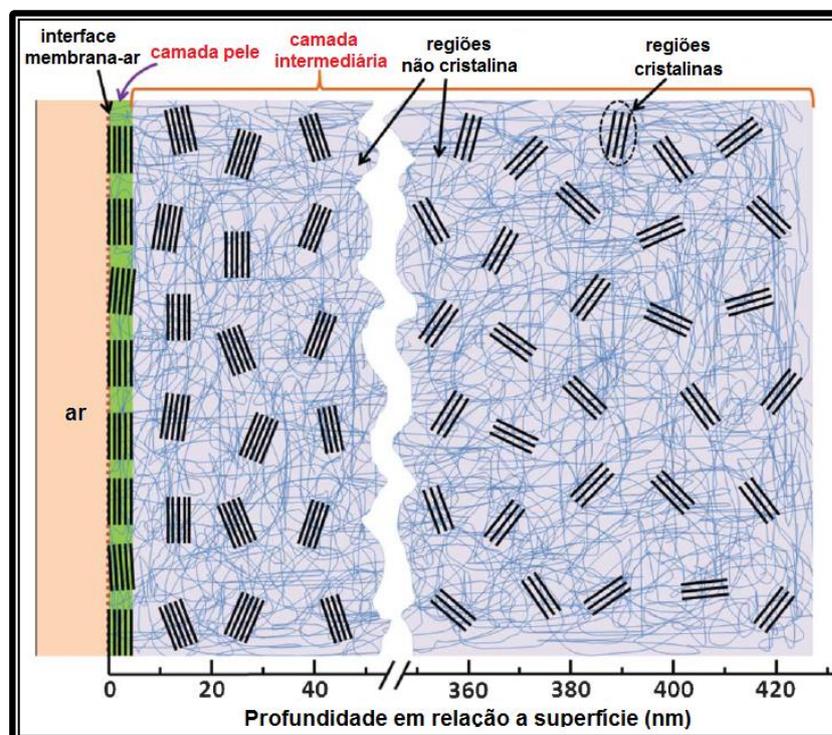


Figura 38 - Corte esquemático mostrando a superfície e a estrutura proposta para o ionômero perfluorosulfonado (PFSI)

Fonte: Adaptado de Tang et al (2013).

É de conhecimento que o grau de cristalinidade afeta a difusividade térmica. A orientadora desta dissertação e seus colaboradores (DIAS et al, 2005-b) encontraram valores diferentes de difusividade térmica usando as técnicas fototérmicas OPC e Lente Térmica (LT). A tabela 6 apresenta os resultados corrigidos, encontrados pelos autores, para a difusividade térmica do nafion *in natura* (I), hidratado por uma hora em água deionizada (II) e deixado para secar por 24 h após 1h em água (III). Percebe-se que o valor da difusividade térmica para (II) e (III) foi menor do que (I) em ambas as técnicas. Entretanto os valores encontrados para a Lente Térmica foram maiores do que os da OPC. Os autores descreveram que as medidas em OPC são perpendiculares a superfície da amostra enquanto na Lente Térmica são paralelas (radiais). Portanto, observando a figura 38, sugere-se que na lente térmica o sinal gerado teve uma maior contribuição da região cristalina organizada da superfície e rica em cristalitos. Por outro lado, nas medidas em OPC o sinal gerado é resultante tanto da região cristalina organizada (camada pele) quanto das camadas com orientação cristalina aleatória.

Tabela 6 – Resultados para difusividade térmica

Ensaio	OPC α_{\perp} ($10^{-4}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	LT α_{\parallel} ($10^{-4}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)
(I)	6,5 ± 0,5	7,4 ± 0,3
(II)	6,1 ± 0,3	7,1 ± 0,4
(III)	4,0 ± 0,3	6 ± 3

Fonte: Adaptado Dias et al (2005-b)

De um modo geral, a existência de uma monocamada de cristalitos orientados paralelo à superfície (TANG et al, 2013) auxiliou a explicação de perguntas de longa data sobre fenômenos de difusão de calor. Finalmente pode-se concluir que as medidas de difusividade térmica através das diferentes técnicas fototérmicas mostraram-se sensíveis a orientação cristalina na membrana nafion.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A espectroscopia fotoacústica permitiu a análise investigativa não destrutiva do material, e o monitoramento de sua hidratação. O estudo espectroscópico da membrana indicou diferentes comportamentos das bandas de absorção OH que proporcionou o monitoramento da hidratação do nafion, também direcionou à estudos complementares como por exemplo o estudo para uma melhor compreensão do fenômeno da plastificação da água, e sua influência no Nafion 117.

O PRPA foi capaz de separar as bandas de OH de combinações de grupos metileno terminal e de estiramentos C=O. A tendência para a diferença de fase em função do tempo de hidratação reforça os resultados encontrados para a difusividade térmica e a constante mudança estrutural, associada principalmente à variação no número de agregados iônicos. As análises térmicas em TGA e DSC também revelaram que a membrana, quando em contato com a água, tem sua estrutura modificada.

De um modo geral, as conclusões apontam que para uma melhor performance da membrana nafion o ponto ótimo será para a região de maior difusividade térmica e anterior a saturação (1 h) de conteúdo de água.

No estudo através do MEV, as imagens identificaram a superfície do polímero, e sugeriu possíveis interações e modificações causadas pela eletrodeposição de ouro. Complementarmente as imagens do FEG de uma região estirada da membrana revelaram diversos poros, estes com grandes chances de serem as regiões das micelas.

A análise do EDS identificou de forma direta os elementos químicos contidos no polímero, sua distribuição e quantidade. Entretanto o equipamento limita-se apenas a identificar os elementos da cadeia periódica em sua forma elementar e a partir de um determinado peso atômico. Moléculas compostas, como água, ou elementos orgânicos como o dieno, são normalmente detectáveis por meio de outras análises, como por exemplo, a Espectroscopia Raman, Espectroscopia Infravermelha, e com várias vantagens, a Espectroscopia Fotoacústica.

Na análise de DRX, constatamos a existência de um pequeno grau de cristalinidade nestes copolímeros. Os difratogramas para as amostras *in natura* sugerem que o envelhecimento da membrana tem influência significativa sobre o grau

de cristalinidade. Em revisão bibliográfica, encontramos uma variação da orientação e do tamanho de cristalitos, em função da distância em que o cristal se encontra da superfície. E ainda, que esta mudança de orientação dos cristais influencia na difusividade térmica do material.

Devido a importância do estudo em energias renováveis esta pesquisa não está concluída. Como perspectivas de trabalho apontamos medidas complementares com respeito ao monitoramento da hidratação para espectroscopia da região UV-VIS, principalmente com respeito à energia de *gap*, análises térmicas e DRX. E ainda, a possibilidade de exibir imagens com melhor resolução dos *clusters* por meio de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, S. H. **Caracterização do ionômero nafion e sua modificação por irradiação de raios X**. 1996. 157 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, 1996.
- ALMEIDA, S. H.; KAWANO, Y. Ultraviolet – visible spectra of nafion membrane. **European Polymers Journal**, v. 33, n.8, p. 1307-11311, 1997.
- ALMEIDA, S. H.; KAWANO, Y. Thermal behavior of nafion membranes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 58, n.8, p. 569-569, 1999.
- AMADO, R. S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, p.189-197, 2007.
- ASTRATH, N. G.C. et al. An open-photoacoustic-cell method for thermal characterization of a two-layer system. **Journal of Applied Physics**, v. 107, p. 0435141–0435145, 2010.
- BAESSO, F. G., **Determinação de propriedades térmicas de materiais odontológicos utilizando a técnica fotoacústica**, 2007. 68 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2007.
- BELL, A. G. Selenium and the photophone. **American Journal of Science**, v. 20, p. 305-324, 1880.
- BERNARDINO, K. Disponível em:
<<https://kalilbn.files.wordpress.com/2011/09/solvatacao.png>>. Acesso em: 13 maio 2016.
- BIYIKOGLU, A. Review of proton exchange membrane fuel cell models. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1181-1212, 2005.
- BLOMEN, L. J. M. J.; MUGERWA, M. N., **Fuel Cell Systems**, New York: Plenum Press, 1993.
- CANEVAROLO, S. V. Jr. **Polímeros e Polimerização: Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, p. 209-283, 2007.
- CARVALHO, A. P. N. et al. In vitro thermal diffusivity measurements as aging process study in human tooth hard tissues **Journal of Applied Physics**, v. 114, p.1947051-1947055, 2013.
- CASTRO MEIRA, M. V. **Análise espectroscópica de óxidos semicondutores usando a técnica fotoacústica**. 2013, f. 86, Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física – Universidade Federal da Bahia, 2013.

CESAR, C. L. et al. Photoacoustic effects in solids. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 23, p. 1570-1571, 1979.

CESAR, C. L. et al. Phase-resolved photoacoustic microscopy: application to ferromagnetic layered samples. **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 10, p. 3460-3464, 1984.

CHABÉ, J.; BARDET M.; GÉBEL G. NMR and X-ray diffraction study of the phases of zirconium phosphate incorporated in a composite membrane Nafion (R)-ZrP. **Solid State Ionics**, v. 229, p.20-25, 2012.

CHARPENTIER, P.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. J. Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the “drum effect”. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n.1, p. 608-614, 1982.

CHOI YOUNGHO, J. Thermodynamics and proton transport in nafion - Proton diffusion mechanisms and conductivity. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, p. 123-130, 2005.

CHOW, H. C. Theory of three-dimensional photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 8, p. 4053-4058, 1980.

CHURCH, S. Del. firm installs fuel cell. **The News Journal**, v. 22, p. B7-19, 2006.

CYBERCARONTE. Disponível em:

<<https://www.cyberhades.com/2008/10/08/dmfc-para-dispositivos-portatiles-mas-cerca-de-convertirse-en-realidad/>>. Acesso em: 13 maio 2016.

DENG, Q. et al. TGA-FTi.r Investigation of the Thermal defradation of nafion® and nafion®/[silicon oxide]-based nanocomposites. **Polymers**, v. 39, n.24, p. 5961-5972, 1998.

DEVANATHAN, R. Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v.1, p. 101–119, 2008.

DIAS, D. T. **Caracterização óptica e térmica de materiais poliméricos via métodos fototérmicos**. 2005. 165 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2005-a.

DIAS, D. T. **Estudo da reticulação do polietileno/silano enxertado e copolimerizado usando métodos fototérmicos**. 2001. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2001.

DIAS, D. T. et al. Open photoacoustic cell study of thermal diffusivity of nafion as a function of water content. **Journal de Physique IV**, v. 125, p. 383-386, 2005-b.

DIAS, D. T. et al. Photoacoustic study of cross-linking process in grafted polymer and copolymer based on ethylene and vinyltrimethoxy silane. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, p. 3240-3248, 2002.

- FENG, M. et al. Characterization of the thermolysis products of nafion membrane: A potential source of perfluorinated compounds in the environment. **Scientific Reports**, v. 5, p. 98591-98598, 2015.
- GARAEV, V. et al. Mechanical properties and XRD of nafion modified by 2-hydroxyethylammonium ionic liquids. **Materials Science and Engineering**, v. 49, p. 0120581-0120584, 2013.
- GIERKE, T. D.; HSU, W. Y. The cluster network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes. **ACS Symposium Series**, v. 180, p. 283-307, 1982.
- GONZÁLES-BARRERO, P. P. et al. Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 061909 1-3, 2010.
- GROTTHUSS, T. J. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. **Annales de Chimie et Physique**, v. 58, p. 54-73, 1806.
- HELANDER, P.; LUDSTRÖM, I.; MCQUEEN, D. Photoacoustic study of layered samples. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 3, p. 1146-1151, 1981.
- JANNASCH, P. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 8, p.96-102, 2003.
- JANSSEN, G. J. M. A phenomenological model of water transport in a proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Electrochemist Society**, v. 148, p. A1313-A1323, 2001.
- JUNG, H.; KIM J. W. Role of the glass transition temperature of nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12580-12585, 2012.
- KREUER, K. et al. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. **Chemistry Review**, v.104, n. 10, p. 4637-4678, 2004.
- LAGE, L. G.; DELGADO, P. G.; KAWANO, Y. Vibrational and thermal characterization of nafion[®] membranes substituted by alkaline earth cations. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1309-1316, 2004.
- LEBEDEV, Y. A. et al. X-Ray powder diffraction study of polytetrafluoroethylene. **Crystallography Reports**, v. 55, n. 4, p. 609-614, 2010.
- LIMA, G. A. R. et al. Phase-resolved photoacoustic spectroscopy application to metallic-ion-doped glasses. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 36, n. 18, p. 9812-9815, 1987.

LIU S.; AQUINO, A. J. A.; KORZENIEWSKI, C. Water - ionomer interfacial interactions investigated by infrared spectroscopy and computational methods. **Lagmuir**, v. 29, n. 45, p. 13890-13897, 2013.

LONG, C; GROTH, M. Disponível em:
<<http://www.bluehaze.com.au/modlight/modlightbiblio.htm>>. Acesso em: 13 maio 2016.

MANSANARES, A. M. et al. Photoacoustic measurements of the thermal properties of two-layer system. **Physical Review B - Condensed Matter**, v. 42, p. 4477-4486, 1990.

MARQUEZINI, M. V. et al. Open photoacoustic cell technology. **Measurement Science Technology**, v. 2, n. 4, p.396-401, 1991.

MATOS, B. R. et al. Thermal properties of Nafion–TiO₂ composite electrolytes for PEM fuel cell. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 591-594, 2009.

MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of understanding of nafion. **Chemicals Review**, 104, p.4535-4585, 2004.

MCDONALD, F. A.; WETSEL, Jr. G. C. J. Generalized theory of photoacoustic effect. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 4, p. 2313-2322, 1978.

MERCADIER, E. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences**, v. 92, p. 409, 1881.

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEN, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxidos sólidos. **Cerâmica**, v. 55, p.46-52, 2009.

ORIOLO, G. G.; GARCÍA-VALLS, R.; GIAMBERINI, M.. Membranes for artificial photosynthesis. **Seguridad y medio ambiente**, v. 126, p. 1-2, 2012.

PARKER, J. G. Optical Absorption in Glass: Investigation using an acoustic technique. **Applied Optics**, v. 12, p. 2974-2977, 1973.

PEDROCHI, F. **Estudo de sistemas biológicos *in vitro* e *in vivo* utilizando a espectroscopia fotoacústica**. 2004. f. 96. Dissertação (mestrado em física) - Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), 2004.

PERLES, C. E. Propriedades físico – químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de nafion[®] para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 281-288, 2008.

PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. J. Open-cell photoacoustic radiation detector. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 7, p. 2955-2959, 1987.

PREECE, W. H. On the Conversion of Radiant Energy into Sonorous Vibrations. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 31 p. 506, 1881.

PESSOA, O. Jr. **Aplicações de medidas de fase do efeito fotoacústico**, 1985. f. 93. Dissertação (Mestrado em física), IFGW-UNICAMP, 1985.

PIVOVAR, B. S. An Overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. **Polymers**, v. 47, n. 11, p.4194-4202, 2006.

QUIMBY, R. S.; YEN, W. M. Three-dimensional heat-flow effects in photoacoustic spectroscopy of solids. **Applied Physics**, v. 35, n. 1, p. 43-45, 1979.

RAMESHKUMAR, P.; RAMARAJ, R. Electrodeposited gold nanostructures at nafion–poly(o-phenylenediamine) modified electrode and its electrocatalytic application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 741, p. 64-70, 2015.

RAYLEIGH, L. The photophone. **Nature**, London, v. 23, p. 274, 1881.

REN, X. M.; GOTTESFELD, S. Electro-osmotic drag of water in poly(perfluorosulfonic acid) membranes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.148, n. 1, p. A87-A93, 2001.

RINKEN, T.. **State of the Art in Biosensors - General Aspects**. InTech, Croácia, 2013.

RODGERS, M. P. et al. Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 6075–6103, 2012.

ROSENCWAIG, A. Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1980.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 64-69, 1976.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Photoacoustic effect with solids: A theoretical treatment. **Science**, v. 190, p. 556-557, 1975.

ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. J. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. **Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 5, p. 2383-2391, 1983.

SAMMS, S. R.; WASMUS, S.; SAVINELL, R. F. Thermal stability of nafion® in simulated fuel cell environments. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, p. 1498-1504 ,1996.

SHIBAHARA, Y. et al. Analysis of thermal degradation processo f nafion-117 with age-momentum correlation method. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 46, p. 1-7, 2008.

SILVA, E. N. **Aplicação de métodos fototérmicos para análise de propriedades ópticas e térmicas de polímeros impregnados, pastilhas metálicas e de revestimentos acrílicos**. 2005. f. 156. Tese (doutorado em física) - Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), 2005.

SILVA, M. D.; BANDEIRA, I. N.; MIRANDA, L. C. M. Open-cell photoacoustic radiation detector. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**. v. 20, n. 12, p. 1476-1478, 1987.

SILVA, T. S. **Caracterização térmica e ótica de novos materiais semicondutores por espectroscopia fotoacústica**. 2000, 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 2000.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Chitosan–sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. **European Polymers**, v. 41, n. 8, p. 1859-1866, 2005.

SUROWIEC, J.; BOGOCZEK, R. Studies on the thermal stability of the perfluorinated cation-exchange membrane nafion 417. **Journal of Thermal Analysis**, v. 33, p. 1097-1102, 1988.

SUTO, M.; WASHIDA, N.. Emission spectra of CF_3 radicals. I. UV and Visible emission spectra of CF_3 observed in the VUV photolysis and the metastable argon atom reaction of CF_3H . **The Journal of Chemical Physics**, v. 78, n. 3, p. 1007-1011, 1983.

TANG, J. et al. Evidence for a crystallite-rich skin on perfluorosulfonate ionomer membranes. **The Royal Society of Chemistry**, v. 3, p. 8947-8952, 2013.

VAGNINI, M. et al. FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel painting. **Analytical and Bio Analytical Chemistry**, v. 395, p.2107-2118, 2009.

VENDRELL, O.; GATTI, F.; MEYER, H. Full dimensional (15 dimensional) quantum-dynamical simulation of the protonated water-dimer IV: Isotope effects in the infrared spectra of $D(D_2O)_2^+$, $H(D_2O)_2^+$, and $D(H_2O)_2^+$ isotopologues. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 3, p. 0343081-0343089, 2009.

WU, J. et al. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. **Journal of Power Sources**, v. 184, n.1, p. 104–119, 2008.

XANTHEAS, S. S. Computational chemistry: Dances with hydrogen cations. **Nature**, v. 457, p. 673-674, 2009.

YANG, A. C. C. et al. Controlling crystallinity in graft ionomers, and its effect on morphology, water sorption, and proton conductivity of graft ionomers membranes. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 9, p. 1932-1946, 2013.

ZALUSKI, C.; XU, G. Blends of nafion and dow perfluorosulfonated ionomer membranes. **Macromolecules**, v. 27, n. 23, p. 6750-6754, 1994.

ZHANG, J. **PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers**. Vancouver, BC, Canada: Springer, 2008.

ZIEGLER, G.; HASSELMAN, D. P. H. Effect of phase composition and microstructure on the thermal diffusivity of silicon nitride. **Journal of Material Science**, v. 16, p. 495-503, 1981.