

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAFFAEL COSTA DE FIGUEIREDO PINTO

**PROPRIEDADES TÉRMICAS, DIELÉTRICAS E
VIBRACIONAIS DE ORMOSIL'S BASEADOS EM
PDMS E TEOs DOPADOS COM MDS**

São Luís

2008

RAFFAEL COSTA DE FIGUEIREDO PINTO

PROPRIEDADES TÉRMICAS, DIELÉTRICAS E
VIBRACIONAIS DE ORMOSIL'S BASEADOS EM
PDMS E TEOS DOPADOS COM MDS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal

São Luís

2008

FIGUEIREDO PINTO, Raffael Costa de

Propriedades térmicas, elétricas e vibracionais de ormosil's baseados em PDMS e TEOS dopados com MDS. / Raffael Costa de Figueiredo Pinto - 2008.

79 f.

Orientador: **Carlos William de Araújo Paschoal**

Impresso por computador (fotocópia).

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, curso de **Mestrado em Física**, São Luís, 2008.

1. ormosil's. 2. Espectroscopia de Impedância. 3. Espalhamento Raman. 4. Calorimetria. I. Paschoal, Carlos William de Araújo, orient II. Título.

CDU: **531.4-36:536.6**

RAFFAEL COSTA DE FIGUEIREDO PINTO

PROPRIEDADES TÉRMICAS, ELÉTRICAS E
VIBRACIONAIS DE ORMOSIL'S BASEADOS EM
PDMS E TEOS DOPADOS COM MDS

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal do Maranhão para obtenção do grau
de Mestre em Física.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)

Departamento de Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Waldeci Paraguassu

Departamento de Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho

Departamento de Física
Universidade Federal do Ceará

Dedicatória

Aos meus pais João Figueiredo e Maria de Fátima.

Aos meus avós Adão e Aurora.

À minha esposa Wanessa.

*"O universo não é uma idéia minha.
A minha idéia do universo é que é uma idéia minha".*

Fernando Pessoa, "Poemas Inconjuntos"

Agradecimentos

Ao meu orientador, Carlos William de Araujo Paschoal, pela orientação, paciência e por sempre me apoiar ajudar nos momentos de dificuldade no decorrer deste curso.

Aos demais professores do Programa de Mestrado em Física da Universidade Federal do Maranhão pela excelente formação.

Aos professores Carlos Alberto e Waldeci Paraguassu, pelas valiosas discussões à respeito de meu trabalho.

Aos professores do Núcleo de Pesquisa em Física (NPF) da Universidade Católica de Goiás (UCG) pelas boas recomendações e excelente formação.

Aos professores Jalles Franco Ribeiro da Cunha, Hamilton Barbosa Napolitano e Juan Bernardino Marques Barrio, pela amizade e os valiosos conselhos.

Aos professores Nadia Mamede José e Jaime Soares Boaventura Filho, pelas membranas estudadas neste trabalho.

À Professora Maria Consuelo Alves Lima (Coordenadora do Programa de Pós-graduação em Física da UFMA).

Às Secretárias do Programa de Pós-graduação Josy e Graça, pela atenção e presteza.

À minha linda esposa Wanessa por todo o seu apoio, carinho e dedicação que foram determinantes para a realização deste trabalho.

À minha mãe Maria de Fátima, que merece os créditos de parte desse trabalho, uma vez que sempre me incentivou, apoiou as minhas decisões e fez o possível e o impossível para eu ter uma boa formação acadêmica.

Ao meu pai João Figueiredo, que também sempre me incentivou e me ajudou nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos Iranildo, Domingos, Lélío e Ana Patrícia, por toda a motivação e apoio que sempre me deram.

Aos meus tios Fabiano e Neuzileide que me acolheram carinhosamente em sua casa e me suportaram pacientemente durante toda minha graduação.

À minha família, por terem sempre acreditado em mim e me incentivado.

Ao Ronaldo, torneiro mecânico da UFMA, e ao meu amigo Manoel Jr. pela importante ajuda na montagem do porta-amostra usado para realização das medidas.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Infravermelho (LEII), pela amizade, companheirismo e alegre convivência.

Aos demais alunos do Mestrado em Física, pela amizade e companheirismo.

Aos professores Domingos Chaves e Jacione, pela dedicação, incentivo e credibilidade que me deram.

Às minhas amigas Mabel e Zuleide por sempre me estender a mão nos momentos difíceis.

Ao meu amigo Luís Fernando, pela ajuda nos problemas de química.

Aos funcionários do Colégio Estadual Mauro Borges e à todos os meus demais amigos que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

À rede brasileira de Células Combustíveis.

Ao Grupo de Espectroscopia Raman da Universidade Federal do Ceará, por nos fornecer gentilmente seus equipamentos para a realização das medidas.

Ao Grupo dos professores Nadia Mamede José e Jaime Soares Boaventura Filho do Departamento de Química da Universidade Federal da Bahia por fornecer as membranas poliméricas que são a base desse trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Maranhão (FAPEMA) e ao CNPq, pelas bolsas concedidas durante a execução do trabalho e financiamento de projetos.

À Deus...

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades térmicas, dielétricas e vibracionais das membranas de ORMOSIL baseadas em PDMS e TEOS dopadas com MDS através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura, espectroscopias de impedância, Raman e infravermelho. Essas membranas são materiais híbridos orgânico-inorgânico com grande potencialidade de aplicação em células combustíveis do tipo PEM (Proton Exchange Membrane) e foram dopadas nas concentrações de 0%(Pura), 5%, 10%, 20% e 30% de MDS. As medidas térmicas foram realizadas entre a temperatura ambiente e 500 °C e mostraram que as membranas passam a absorver água quando o MDS é inserido. Mostraram também que as membranas têm sua estabilidade térmica reduzida quando o MDS é inserido. As medidas dielétricas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 40 e 100°C. Os resultados mostraram que a condutividade à temperatura ambiente aumenta de maneira praticamente linear com a frequência, mantendo-se assim até 80°C sugerindo uma condução por *hopping* e deixando de ter esse comportamento linear para temperaturas acima de 80°C. Observou-se também que a condutividade não aumenta linearmente com a concentração de MDS, mas atinge um valor máximo para a membrana com 20% de MDS e diminui novamente para a membrana com 30% de MDS caracterizando assim um efeito sinérgico, que provavelmente está associado ao arranjo configuracional dos microcristalitos do MDS. Uma outra característica interessante dessas membranas, é um processo de relaxação visível nos gráficos do módulo elétrico o qual consta apenas nas membranas dopadas, sendo portanto, característico do MDS. As propriedades vibracionais desses materiais híbridos foram determinadas através de medidas do espalhamento Raman. Os resultados da espectroscopia Raman e infravermelho confirmaram a presença dos grupos Si–O–Si, Si–C, Si–OH, C₂H₅, Si–CH₃, CH₃, CH₂, C–H, S=O e S–O. Onde estes dois últimos estão presentes somente no MDS e, por essa razão, seus respectivos picos só se apresentaram no espectro das membranas dopadas.

Palavras-chave: Ormosil's, Espectroscopia de Impedância, Espalhamento Ra-

man, Híbridos Orgânico-inorgânico, Células combustíveis, Condutividade Iônica, Polarização Elétrica, Calorimetria, Espectroscopia de Infravermelho.

Abstract

In this work have been investigated the dielectric and vibrational properties of the ORMOSIL membranes based on PDMS and TEOS doped with MDS using the Differential Scanning Calorimetry (DSC), impedance, Raman and infrareds spectroscopy techniques. Such membranes are hybrid organic-inorganic materials with potential application in PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) and were doped with concentrations 0%(Pure Membrane), 5%, 10%, 20% e 30% of MDS. The thermal measurements were performed in the range from room temperature and 550 °C. The results showed that, after the MDS inclusion, the membranes absorb water. Besides, then thermal stability of the membranes decreased with the MDS inclusion. The dielectrics measurements were performed in temperature range of 313K-373K. The results showed that room temperature conductivity increases linearly with the frequency, until 353K, suggesting a hopping conduction and leaving this linear behavior above 353K. Besides, it was observed that conductivity doesn't increases linearly with MDS concentration, but increases until maximal value for 20% MDS concentration and decreases again for 30% MDS concentration defining a synergetic effect, which probably is associate with configurational arrange of microcristallites MDS. Another feature of that membranes is a relaxation process visible in the electrical module graphics which appear just in doped membranes, being however, due to the MDS. The vibrational properties of hybrids membranes were obtained through Raman scattering and infrared. The results confirmed the presence of Si–O–Si, Si–C, Si–OH, C₂H₅, Si–CH₃, CH₃, CH₂, C–H, S=O and S–O groups. Where the S=O and S–O groups are presents just in MDS compound. Consequently, their respective peaks appear only in the doped membrane spectra.

Keywords: Ormosil's, Impedance Spectroscopy, Raman Scattering, Hybrid Organic-Inorganic, Fuel Cell, Ionic Conductivity, Electrical Polarization, Calorimeter, Infrared Spectroscopy.

Sumário

1	Introdução Geral	1
2	Materiais investigados	10
2.1	Síntese das membranas	12
2.2	Caracterização das membranas	16
2.2.1	Difração de Raios X	16
2.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	17
2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	18
3	Propriedades Térmicas	20
3.1	Introdução teórica	20
3.2	Montagem experimental	21
3.3	Resultados	22
4	Propriedades dielétricas e iônicas	26
4.1	Introdução teórica	26
4.2	Montagem experimental	38
4.3	Resultados	40
4.3.1	Membrana Pura	40
4.3.2	Membranas dopadas	46
4.3.3	Módulo Elétrico	51
4.3.4	Gráficos em função da concentração de MDS	51

5	Propriedades vibracionais: Espectroscopia no infravermelho	55
5.1	Introdução teórica	55
5.2	Montagem experimental	59
5.3	Resultados	60
6	Propriedades vibracionais: Espectroscopia Raman	64
6.1	Introdução teórica	64
6.2	Montagem experimental	68
6.3	Resultados	69
7	Conclusões	75

Lista de Figuras

1.1	Exemplo de reação de polimerização, onde o as moléculas de etileno se unem para formar o polietileno.	1
1.2	Estrutura básica de um homopolímero e de um copolímero. A e B são dois monômeros distintos.	2
1.3	Diagrama das cadeias de polímeros híbridos da classe I.	3
1.4	Exemplo de interação entre cadeias orgânica e inorgânica de um polímero híbrido da classe II.	4
1.5	Exemplo de interação entre cadeias orgânica e inorgânica de um polímero híbrido da classe III.	5
1.6	Estruturas propostas dos híbridos SiO ₂ -PDMS para baixa (A) e alta (B) concentração de PDMS.	6
1.7	Módulo elástico e alongação dos ORMOSIL's em função da concentração de PDMS.	7
1.8	Protótipo de mp3 que utiliza células combustível desenvolvido pela Toshiba.	8
1.9	Esquema básico de uma célula combustível e seus processos eletroquímicos.	8
2.1	Fórmulas estruturais dos monômeros dos polissiloxanos. A última figura constitui um verdadeiro silicato.	12
2.2	Representação estrutural da hidrólise e condensação do alcóxido TEOS para formar uma rede de sílica.	13
2.3	Comparação entre a membrana pura (a) e a membrana dopada com 5% de MDS (b).	14
2.4	Fórmula estrutural do Monododecilsulfato de Sódio.	15
2.5	Fluxograma esquemático do processo de obtenção das membranas de ORMOSIL dopadas com MDS.	15

2.6	Difratogramas de raios-X da série de membranas contendo MDS (a) e do MDS puro (b).	16
2.7	Modelo simplificado de incorporação do condutor à membrana [10].	17
2.8	Análise termogravimétrica da série de membranas contendo MDS e do MDS puro. . .	17
2.9	Micrografia eletrônica de varredura da fratura criogênica da membrana com 30% de MDS.	18
2.10	Micrografia eletrônica de varredura da fratura criogênica da membrana com 30% de MDS com ampliação de (a)1000x e(b)1500x.	19
3.1	Ilustração com uma visualização externa do equipamento (a) e visualização interna do cilindro (b) do equipamento Netzsch DSC 200 PC.	22
3.2	Termogramas de DSC para membrana pura e para todas as membranas dopadas. . .	23
3.3	Termogramas das membranas até 300°C.	23
3.4	Termograma da membrana com 20% de MDS exibindo um pico endotérmico durante o primeiro ciclo de aquecimento.	24
3.5	Entalpias associadas aos dois picos endotérmicos observados nos termogramas em (a) 110°C e (b) 200°C.	25
4.1	Diagrama de Argand-Gauss para a impedância.	27
4.2	Polarização homogênea (à esquerda) e cilindro polarizado (à direita).	30
4.3	Os três principais mecanismos de polarização.	33
4.4	Contribuição de cada elemento da polarizabilidade no gráfico da constante dielétrica em função da frequência.	35
4.5	Arco de impedância para um circuito ideal (a). Arco de impedância com depressão e deslocamento horizontal (b).	36
4.6	Gráfico tridimensional para um circuito ideal RC em paralelo.	37
4.7	Esboço do porta-amostras utilizado na realização das medidas elétricas.	39
4.8	Ilustração esquemática do aparato experimental montado para a realização das medidas elétricas.	40
4.9	Cole-Cole da amostra pura para diversos valores de temperatura	41
4.10	Impedância real versus frequência para amostra pura em diversos valores de temperatura	41
4.11	Impedância imaginária versus frequência para amostra pura em diversos valores de temperatura	41

4.12	Constante dielétrica real versus freqüência para amostra pura em diversos valores de temperatura	42
4.13	Constante dielétrica imaginária versus freqüência para amostra pura em diversos valores de temperatura	42
4.14	Condutividade versus freqüência para amostra pura em diversos valores de temperatura	42
4.15	Parte imaginária da constante dielétrica da membrana pura de ormosil PDMS-TEOS no resfriamento em torno da relaxação de 100 kHz.	43
4.16	Ajuste linear da condutividade da membrana pura de ORMOSIL PDMS-TEOS para a temperatura de 80°C.	44
4.17	Gráfico com os parâmetros de ajuste para a amostra pura.	45
4.18	Dependência da parte real da condutividade com o inverso da temperatura para vários valores de freqüência.	45
4.19	Cole-Cole da amostra com 5% de MDS para diversos valores de temperatura.	46
4.20	Cole-Cole da amostra com 10% de MDS para diversos valores de temperatura.	46
4.21	Cole-Cole da amostra com 20% de MDS para diversos valores de temperatura.	46
4.22	Cole-Cole da amostra com 30% de MDS para diversos valores de temperatura.	46
4.23	Condutividade versus freqüência para amostra com 5% de MDS em diversos valores de temperatura.	47
4.24	Condutividade versus freqüência para amostra com 10% de MDS em diversos valores de temperatura.	47
4.25	Condutividade versus freqüência para amostra com 20% de MDS em diversos valores de temperatura.	47
4.26	Condutividade versus freqüência para amostra com 30% de MDS em diversos valores de temperatura.	47
4.27	Condutividade versus temperatura para a freqüência de 1kHz.	49
4.28	Condutividade versus temperatura para amostra com 5% de MDS em diversos valores de freqüência.	49
4.29	Condutividade versus temperatura para amostra com 10% de MDS em diversos valores de freqüência.	49

4.30	Condutividade versus temperatura para amostra com 20% de MDS em diversos valores de frequência.	49
4.31	Condutividade versus temperatura para amostra com 30% de MDS em diversos valores de frequência.	49
4.32	Constante dielétrica versus temperatura para amostra com 5% de MDS em diversos valores de frequência.	50
4.33	Constante dielétrica versus temperatura para amostra com 10% de MDS em diversos valores de frequência.	50
4.34	Constante dielétrica versus temperatura para amostra com 20% de MDS em diversos valores de frequência.	50
4.35	Constante dielétrica versus temperatura para amostra com 30% de MDS em diversos valores de frequência.	50
4.36	Diagrama de Argand-Gauss para o módulo elétrico de todas as membranas para a temperatura de 100°C.	51
4.37	Condutividade em função da concentração de MDS em diversos valores de temperatura para frequência de 1 kHz.	52
4.38	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra pura à 40°C.	53
4.39	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra pura à 100°C.	53
4.40	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 5% à 40°C.	53
4.41	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 5% à 100°C.	53
4.42	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 10% à 40°C.	53
4.43	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 10% à 100°C.	53
4.44	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 20% à 40°C.	54
4.45	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 20% à 100°C.	54
4.46	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 30% à 40°C.	54
4.47	Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 30% à 100°C.	54
5.1	Os três possíveis modos normais de vibração (a) e esboço dos espectros de infravermelho com diferentes polarizações (b) para a molécula de água.	56
5.2	Ilustração dos componentes internos e externos do espectrômetro Nicolet Nexus 470.	59

5.3	Diagrama simplificado mostrando os principais componentes do espectrômetro Nexus 470.	60
5.4	Espectro de infravermelho completo para todas as membranas e para o MDS.	60
5.5	Espectro de infravermelho na região entre 600 e 2000 cm^{-1} para todas as membranas e para o MDS.	61
5.6	Espectro de infravermelho na região entre 2550 e 3150 cm^{-1} para todas as membranas e para o MDS.	62
6.1	Diagrama esquemático dos processos de absorção no infravermelho, espalhamento Rayleigh e Raman.	65
6.2	Espectro Raman para o clorometano evidenciando as porções Stokes e anti-Stokes.	65
6.3	Diagrama óptico do modelo T64000 equipado com microscópio.	68
6.4	Funções do subtrator e do espectrógrafo.	69
6.5	Espectros Raman na região compreendida entre 100 e 600 cm^{-1} para as diferentes concentrações de MDS.	70
6.6	Espectros Raman na região compreendida entre 660 e 960 cm^{-1} para as diferentes concentrações de MDS.	70
6.7	Espectros Raman na região compreendida entre 1000 e 1500 cm^{-1} para as diferentes concentrações de MDS.	71
6.8	Espectros Raman na região compreendida entre 2820 e 3000 cm^{-1} para as diferentes concentrações de MDS.	72
6.9	Área dos picos referentes ao MDS em função da concentração	73

Lista de Tabelas

2.1	Composição percentual das amostras em relação ao peso total.	15
4.1	Relações entre as quatro grandezas elétricas básicas.	28
4.2	Dimensões das membranas e suas respectivas capacitâncias C_c	39
4.3	Parâmetros do ajuste da dependência da condutividade com a frequência da membrana pura de ormosil PDMS-TEOS após o resfriamento.	44
5.1	Tabela dos picos da absorbância do espectro infravermelho à temperatura ambiente para as membranas de ORMOSIL	63
6.1	Tabela dos picos do espectro Raman à temperatura ambiente para as membranas de ORMOSIL.	74

Capítulo 1

Introdução Geral

Os polímeros constituem uma classe de materiais de grande interesse científico e que vêm ganhando cada vez mais atenção devido a sua grande aplicabilidade industrial. A palavra polímero origina-se do grego; *poli*, "muitas" e *meros*, "partes". Portanto, um polímero é a união de muitas partes e cada parte individual é chamada de *monômero*, que por sua vez são unidas pelo que chamamos de reação de polimerização (Figura 1.1). Nessa

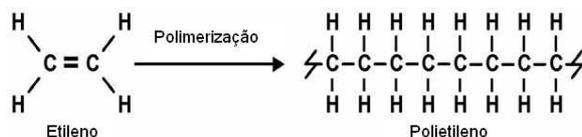


Figura 1.1: Exemplo de reação de polimerização, onde as moléculas de etileno se unem para formar o polietileno.

reação os monômeros vão se ligando uns aos outros e formam os *dímeros*, os *trímeros*, os *tetrâmeros*... , até chegar aos polímeros [1]. Nem todos os compostos de baixa massa molecular geram polímeros. Para que ocorra polimerização é necessário que a molécula (monômero) possua pelo menos dois pontos reativos a fim de que possa se ligar a outros dois monômeros para formar a cadeia. O número de pontos reativos por molécula é chamado de funcionalidade. Sendo assim, para formar um polímero, o monômero deve ter pelo menos funcionalidade 2. A bifuncionalidade pode ser obtida com a presença de grupos funcionais reativos (Hidroxila, Carbonila) e/ou duplas ligações reativas de modo que esses possam gerar radicais livres. Dependendo do tipo do monômero, do número

médio de meros por cadeia e do tipo de interação entre os átomos da molécula, podemos dividir os polímeros em três classes principais: **Plásticos, Borrachas e Fibras**. Os polímeros possuem uma massa molecular entre 10000 e 2800000 e por essa razão são chamados de *macromoléculas* [2].

Quando um polímero é a soma de monômeros idênticos ele é chamado de *homopolímero*. Quando é formado por dois monômeros distintos ele é dito *copolímero*. Este último por sua vez, pode ser alternado, em bloco, aleatório ou ramificado (Figura 1.2). A partir da combinação de dois polímeros ou de seus respectivos monômeros, é

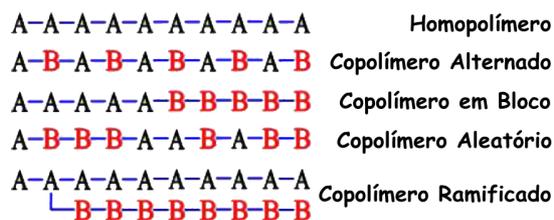


Figura 1.2: Estrutura básica de um homopolímero e de um copolímero. A e B são dois monômeros distintos.

possível formar *polímeros híbridos orgânico-inorgânico* ou formar *compósitos*. O termo híbrido orgânico-inorgânico, como o próprio nome sugere, faz menção a compostos formados a partir de precursores orgânicos e inorgânicos dando origem a um novo material que, por sua vez, apresentam propriedades diferenciadas daqueles que lhes deram origem. Estes materiais são homogêneos devido à sua mistura em nível molecular da ordem de nanômetro a sub-micrômetro [3]. A principal diferença desses polímeros com relação aos compósitos é o fato de que os híbridos são, normalmente, formados por misturas de cadeias poliméricas, onde as cadeias orgânica e inorgânica se entrelaçam dando origem a um novo material. Já os compósitos são compostos materiais em fases distintas.

Os termos compósitos e híbridos orgânico-inorgânicos foram erroneamente empregados na literatura como sinônimos. Os compósitos são materiais formados por duas fases distintas resultando em uma mistura heterogênea, geralmente em escala macroscópica e em proporções consideráveis (>5%) [3]. Em outras palavras, compósitos são combinações de dois ou mais materiais com a finalidade de se obter um outro com melhor

performance. Fazendo uma analogia, podemos dizer que o nosso corpo também é um "compósito", onde ossos, cartilagens, tendões e músculos se unem para dar resistência e flexibilidade ao corpo. O concreto armado seria também um "compósito", onde os vergalhões de aço dão mais resistência ao concreto, ao passo que os materiais híbridos são combinados em escala molecular sem distinção de fases [1]. Desse modo, os dois termos se distinguem principalmente pelas dimensões e dispersão de seus componentes. As propriedades dos materiais híbridos não são apenas a soma dos seus constituintes; existe um sinergismo que depende da natureza dos segmentos dos seus precursores.

De acordo com o tipo de interação entre as cadeias orgânicas e inorgânicas, os materiais híbridos se dividem em diferentes classes: a *classe I* é formada pelos polímeros em que seus componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals e/ou ligações iônicas; na *classe II* os componentes estão unidos através de ligações covalentes ou iônico-covalente; e a *classe III* consiste em uma combinação dos dois tipos de interação descritos anteriormente.

Os polímeros híbridos da Classe I podem ser preparados de três maneiras (Figura 1.3). O primeiro método, e mais utilizado, é o processo *Sol-Gel*, no qual os

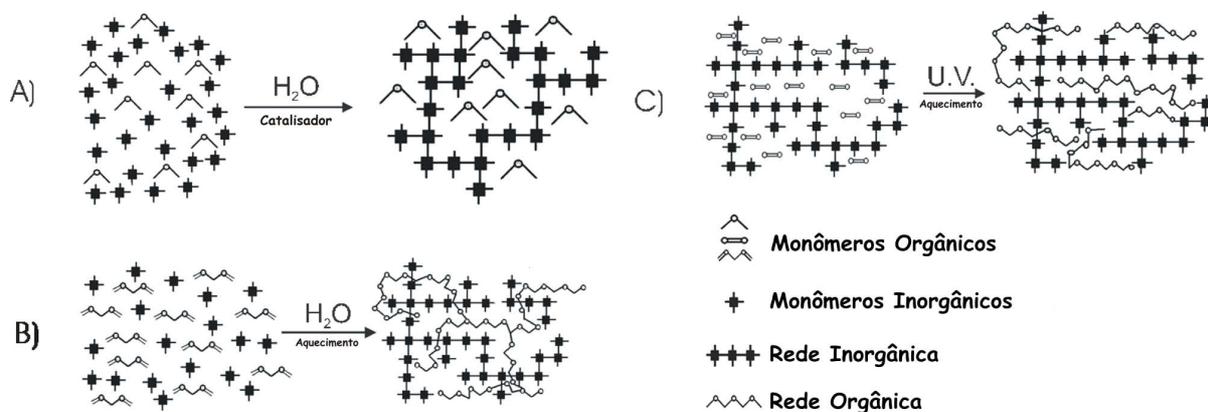


Figura 1.3: Diagrama das cadeias de polímeros híbridos da classe I.

componentes orgânicos podem ser imobilizados numa rede inorgânica basicamente pela mistura homogênea dessas moléculas, em solução, com precursores inorgânicos da rede em um solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas e no ponto de gel ficam aprision-

adas nos interstícios da rede assim permanecendo após a remoção do solvente, conforme ilustrado na Figura (1.3A). O segundo método consiste em embeber os monômeros orgânicos nos poros de uma matriz inorgânica, e então, estimulados a se polimerizarem, por processos iniciados por radiação ultravioleta (reação química de fotólise), por aquecimento ou por iniciadores de polimerização. O cadeia resultante do processo fica entrelaçada à rede inorgânica, formando assim uma rede polimérica híbrida semi-interpenetrante (semi-IPN) como mostra a Figura (1.3B). O terceiro processo se dá pela formação simultânea das duas redes independentes, a partir de seus precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases (o que é característico da classe I), como mostra a Figura (1.3C). Neste caso, o produto final é uma verdadeira rede polimérica interpenetrante (IPN) [3].

Nos polímeros da classe II as fases orgânicas e inorgânicas são fortemente ligadas covalentemente e, por essa razão, tendem a apresentar uma maior resistência mecânica. A Figura (1.4) ilustra um exemplo desta classe de híbrido.

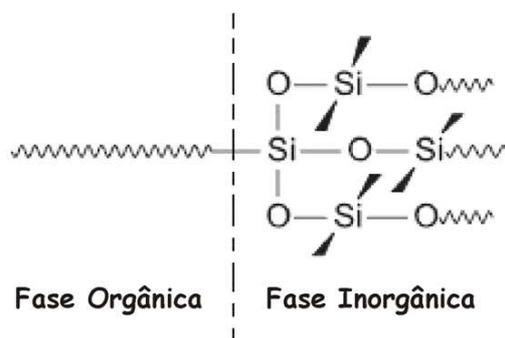


Figura 1.4: Exemplo de interação entre cadeias orgânica e inorgânica de um polímero híbrido da classe II.

Os polímeros híbridos da classe III são baseados em uma combinação dos dois tipos de interação descritas nos polímeros da classe I e classe II. Um exemplo desses híbridos é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcoxissilanos, $(\text{SiOR})_3$ (onde R= Metil, Etil, iso-propil, Propil), hidrolisáveis, e grupos aceitadores de hidrogênio (carbonila, amina, imida etc.). A Figura (1.5) ilustra um exemplo dessas cadeias [3].

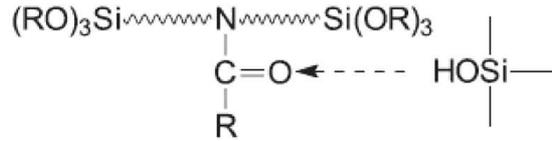


Figura 1.5: Exemplo de interação entre cadeias orgânica e inorgânica de um polímero híbrido da classe III.

Nos últimos 20 anos, a crescente busca por novos materiais levou ao desenvolvimento dos ORMOSIL's (do inglês, "*OR*ganically *MO*dified *SIL*icates", Silicatos Organicamente Modificados), materiais híbridos produzidos a partir da introdução de fragmentos orgânicos em uma rede de sílica. Se os mesmos fragmentos orgânicos forem introduzidos em uma rede de óxido metálico obtêm-se então os ORMOCER's (do inglês, "*OR*ganically *MO*dified *CER*amics", Cerâmicas Organicamente Modificadas). Um método típico de produção dos híbridos orgânico-inorgânicos é por co-hidrólise de um alcóxido e um grupo Alquila(Arila). No caso dos ORMOSIL's são utilizados alcóxissilanos como: metiltrietoxissilano, trimetiletetoxissilano, etiltrietoxissilano, viniltrietoxissilano, aliltrietoxissilano, hexiltrietoxissilano, feniltrietoxissilano (PTEOS), dentre outros [5]. As mais simples classes de Ormosil's são formadas de precursores como $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ onde R é um grupo orgânico que não forma ponte tridimensional. Alternativamente, alguns podem ser feitos com $\text{R}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ misturado com (Tetraetoxissilano) TEOS. Neste trabalho, trataremos do ORMOSIL cuja fase orgânica é o (Poli(dimetilsiloxano)) PDMS e a fase inorgânica é o TEOS em uma razão de 70%/30% em massa, respectivamente, e dopados com (Monododecilsulfato de Sódio) MDS, que é um condutor iônico, nas concentrações de 0% (amostra pura), 5%, 10%, 20% e 30%. Essas amostras foram preparadas via o processo SOL-GEL relatado anteriormente [4, 5].

Devido a seu grande potencial na indústria tecnológica, os ORMOSIL's vêm ganhando cada vez mais atenção dos pesquisadores, em especial os que formam uma rede IPN. Existem duas possíveis justificativas para tão crescente interesse nesses materiais: uma é que estes constituem uma verdadeira família de novos materiais, e o entendimento de reações em soluções e a caracterização dos novos materiais híbridos são imprescindíveis

para aplicações dos mesmos no ramo tecnológico. A outra razão é que estes novos materiais são potencialmente aplicáveis com um custo de confecção menor que os dos materiais convencionais existentes hoje. Muitas das mais recentes contribuições têm vindo de químicos e cientistas de polímeros orgânicos. É evidente que suas crescentes colaborações com ceramistas, os quais têm sido mais ativos no desenvolvimento da tecnologia Sol-Gel, se tornará necessária para o crescimento da ciência e tecnologia destes novos materiais híbridos [4].

Dentre os híbridos, um grupo que se destaca devido à sua flexibilidade mecânica é o dos chamados "*Rubbery ORMOSIL's*". Estas características aparecem em ORMOSIL's cuja a concentração da fase orgânica é maior que 35% em massa. Os ORMOSIL's cuja concentração da fase orgânica é menor que 20% em massa tendem a apresentar uma maior dureza. A explicação para isso é mostrada na Figura (1.6) onde é possível notar que quando a sílica prevalece, esta forma uma rede praticamente contínua dando uma maior dureza ao material. Por outro lado, o comprimento de uma cadeia

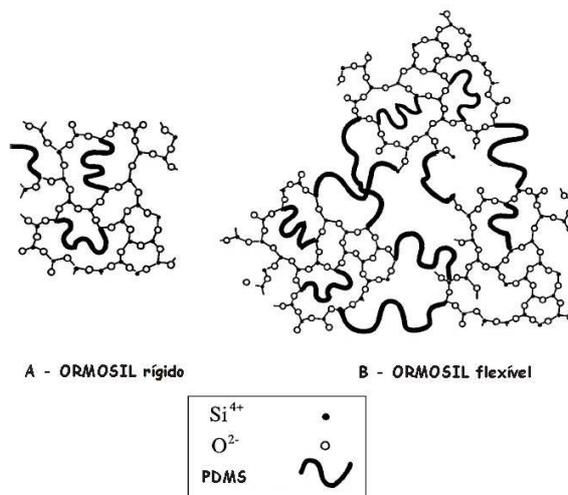


Figura 1.6: Estruturas propostas dos híbridos SiO₂-PDMS para baixa (A) e alta (B) concentração de PDMS.

de PDMS é um parâmetro que pode variar consideravelmente. Quando a concentração deste aumenta na rede, a sílica forma aglomerados que por sua vez se encontram ligados uns aos outros pelas cadeias de PDMS, dando assim, uma maior flexibilidade para

o polímero híbrido [4, 6]. A Figura (1.7) mostra um gráfico do módulo elástico e da elongação em função da concentração de PDMS. É possível determinar uma linha média onde o material tem uma transição de rígido para flexível [7, 8, 9].

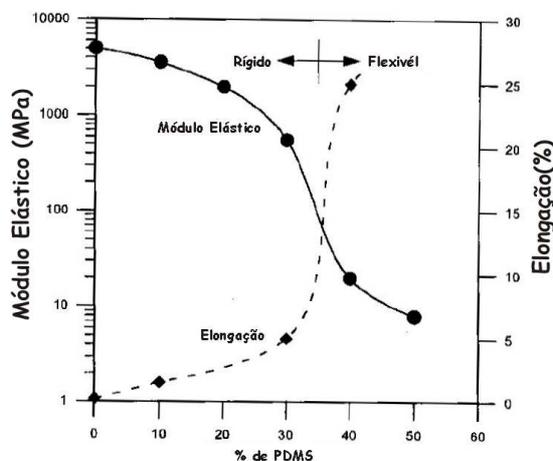


Figura 1.7: Módulo elástico e elongação dos ORMOSIL's em função da concentração de PDMS.

Dentre suas aplicações, as membranas do tipo PEM (do inglês, *Proton Exchange Membrane*, Membrana de Troca de Próton) são as mais promissoras, uma vez que poderão ser empregadas na produção de células combustíveis [10]. Uma célula combustível é um dispositivo que produz eletricidade combinando combustível e ar de forma eficiente e ecologicamente correta. Nos protótipos existentes os combustíveis mais comuns são hidrogênio e álcool. Ao contrário do que acontece em uma bateria, uma célula combustível não armazena energia química. Ela fornece energia elétrica convertendo diretamente a energia química do combustível e continua operando enquanto for alimentada. A Figura (1.8) mostra o protótipo de aparelho de reproduzidor de áudio no formato MP3 desenvolvido pela Toshiba [11] que utiliza células combustíveis como fonte de energia em vez de baterias ou pilhas.

O mecanismo de funcionamento de uma célula à combustível se dá pela passagem do hidrogênio (próton) através de um filme do polímero gerando assim uma diferença de potencial, uma vez que ao penetrar na membrana o hidrogênio libera o seu único elétron e este, por sua vez, é coletado pelo ânodo. Ao concluir a passagem pela membrana o próton se recombina com o elétron e com o oxigênio proveniente do ar formando



Figura 1.8: Protótipo de mp3 que utiliza células combustível desenvolvido pela Toshiba.

moléculas de água. O elétron que foi coletado pelo ânodo vem de encontro ao cátodo, a fim de se recombinar com o próton, surgindo assim, uma corrente elétrica. Dessa forma, uma célula combustível é como uma bateria onde a membrana polimérica utilizada faz o papel do eletrólito (Figura 1.9). Hoje, as membranas comercializadas que podem ser

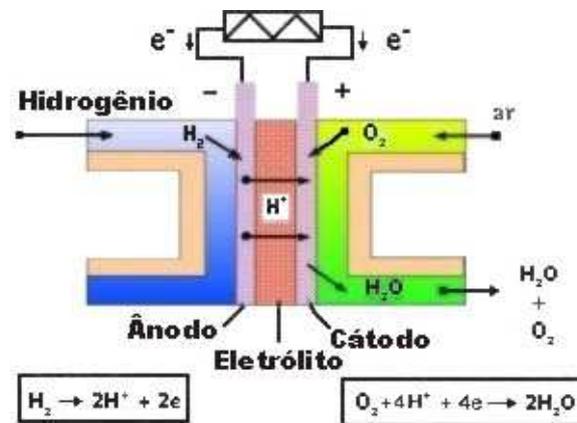


Figura 1.9: Esquema básico de uma célula combustível e seus processos eletroquímicos.

empregadas em células combustíveis são feitas de Nafion[®], marca registrada da DuPont de Nemours (USA) para o poli(ácido perfluorosulfônico). Entretanto, as membranas de Nafion[®] têm um custo bastante elevado e, sendo assim, os ORMOSIL's surgem como uma alternativa viável devido à sua relação custo-benefício [10].

É evidente que para qualquer aplicação tecnológica-industrial, conhecer bem as propriedades físicas e químicas do material empregado é de fundamental importância para garantir o bom funcionamento dos produtos finais. No caso particular das células combustíveis conhecer as propriedades térmicas e elétricas são cruciais para se obter um bom rendimento da mesma. Dois fatores que afetam diretamente as propriedades elétricas de um material são a temperatura e a estrutura molecular. Por essa razão, é de grande utilidade conhecer também as propriedades vibracionais e as propriedades elétricas em função da temperatura, o que motivou este trabalho.

Além de células combustíveis, os ORMOSIL's também são potencialmente empregados em: eletrólitos sólidos para baterias de lítio, membranas para separação de gases, sensores químicos, biomateriais [3], sensores de gases, removedor de cromo em solução [4], dentre outras aplicações. Portanto, é de extrema importância o conhecimento das propriedades térmicas, elétricas e vibracionais do mesmo.

Esse trabalho apresenta no capítulo 2 a descrição da obtenção dos materiais empregados e sua caracterização. No capítulo 3 estão apresentadas as propriedades térmicas investigadas através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura. No capítulo 4 são apresentadas as propriedades dielétricas das membranas obtidas por espectroscopia de impedância. Nos capítulos 5 e 6 estão apresentados os resultados das propriedades vibracionais investigadas através das espectroscopias de infravermelho e Raman, respectivamente. E finalmente, nossas conclusões são mostradas no capítulo 7.

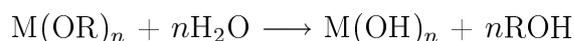
Capítulo 2

Materiais investigados

Neste capítulo serão apresentados os métodos e as etapas de preparação das membranas híbridas das classes I, II e III. O processo SOL-GEL, que foi mencionado no capítulo anterior, é o método mais utilizado na confecção dos materiais híbridos orgânico-inorgânico. O sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios, permanecendo lá após a remoção do solvente.

Esse processo é relativamente complexo, uma vez que envolve diversas variáveis, como tempo e temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes etc. Essas variáveis determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação, homogeneidade do produto etc. Além disso, aditivos químicos podem ser usados para melhorar o processo e obter materiais com melhores propriedades. O preparo de materiais através deste processo envolve, simultaneamente, reações químicas de hidrólise e policondensação, descritas abaixo [3, 9].

1. Hidrólise do precursor



onde M=Si, Sn, Ti, Al, Mo, Na, Ba, Cu, Al, Si, V, W, Y...

e



2. Reações de policondensação



ou



O tipo de catalisador é um outro fator que influencia fortemente a cinética de reação, assim como a estrutura final do gel. Por exemplo, se a hidrólise for catalisada por base, a reação se processará por uma substituição nucleofílica, e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, vai ocorrer uma reação eletrofílica, e a velocidade de condensação será maior que a de hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo [3].

A hidrólise e a condensação de alcóxidos de silício é um método relativamente barato e conveniente para a produção de silicatos, que podem ser finamente dispersos em diferentes matrizes poliméricas. A escolha do catalisador (ácido ou básico) influencia diretamente as estruturas dos materiais obtidos no processo. Estes diferentes arranjos dos silicatos se refletem na distribuição dos domínios de sílica nos híbridos. Encontra-se bem estabelecido que os catalisadores ácidos produzem estruturas mais lineares e fáceis de dispersar que os materiais alcalinos, gerando assim estruturas mais ramificadas e condensadas que não se dispersam bem em matrizes poliméricas. Em matrizes polares, como acrílicos, poli(imidas), poli(amidas), poli(acetato de vinila) e poli(álcool vinílico), a presença de segmentos lineares, ricos em Si-OH favorece a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos carbonila e N-H destes polímeros, aumentando assim a interação entre as fases orgânicas e inorgânicas [3].

De maneira análoga aos híbridos e compósitos, o termo silicato é frequentemente confundido com o termo siloxano. A unidade $\text{SiO}_{4/2}$ é o monômero que constitui a sílica; nesse caso, o termo silicato é perfeitamente aplicável. Porém, quando um

silício apresenta-se ligado por um ou mais substituintes orgânicos e a um oxigênio, é mais adequado utilizar o termo siloxano. Entre os siloxanos, existe ainda a sub-classe dos silsesquioxanos, na qual um átomo de silício está ligado a um radical orgânico (ou hidrogênio) e a três oxigênios como mostra a Figura (2.1).

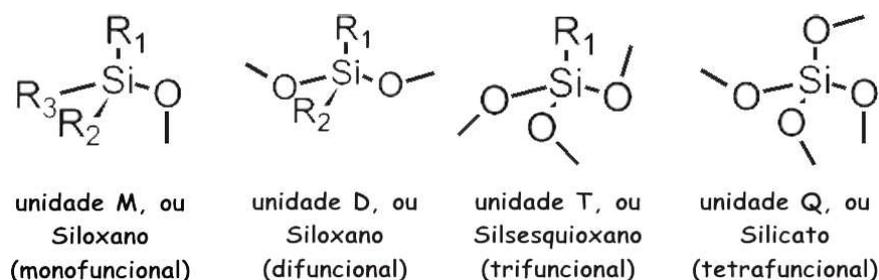


Figura 2.1: Fórmulas estruturais dos monômeros dos polissiloxanos. A última figura constitui um verdadeiro silicato.

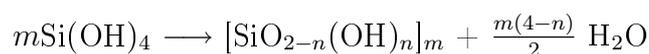
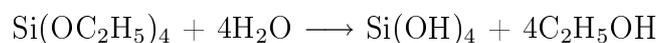
A reatividade e compatibilidade dos siloxanos com as mais diversas matrizes poliméricas podem ser controladas não apenas pelas condições do experimento mas também pelas características impostas pelo substituinte [3].

2.1 Síntese das membranas

As membranas estudadas aqui foram obtidas pela combinação de uma fase polimérica à base de Polidimetilsiloxano (PDMS), reticuladas com Tetraetoxissilano (TEOS) e dopadas com Monododecilsulfato de Sódio (MDS) em diferentes concentrações. Este último, por ser um condutor, torna viável a aplicação destes híbridos em membranas de troca de prótons. Nessa seção trataremos especificamente da síntese destas membranas, bem como das técnicas utilizadas para caracterização das mesmas. As amostras aqui apresentadas foram preparadas pela equipe dos professores Nadia Mamede José e Jaime Soares Boaventura Filho do Departamento de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

O polidimetilsiloxano (PDMS) e Tetraetoxissilano (TEOS) foram fornecidos pela Dow Corning. O catalisador dibutildilaurato de estanho foi fornecido pela Aldrich. O solvente isopropanol foi de procedência da MERCK.

O processo começa com a hidrólise precursor alcóxido TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Este sofre uma hidrólise simultânea com uma condensação *in situ*, levando assim à formação de oligômeros de sílica, os quais atuam como reticulantes nesse sistema. Abaixo estão as reações envolvidas nesse processo:



Uma representação estrutural do processo e do produto final obtido após a hidrólise e a condensação do TEOS é mostrada abaixo na Figura (2.2):

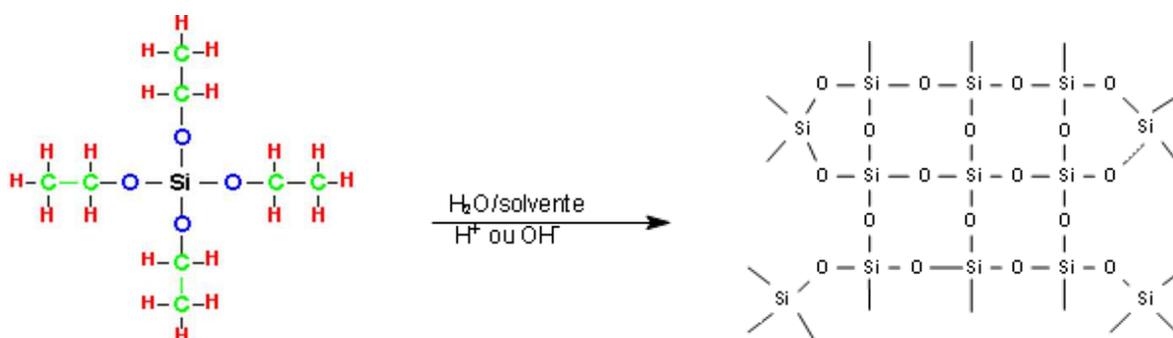
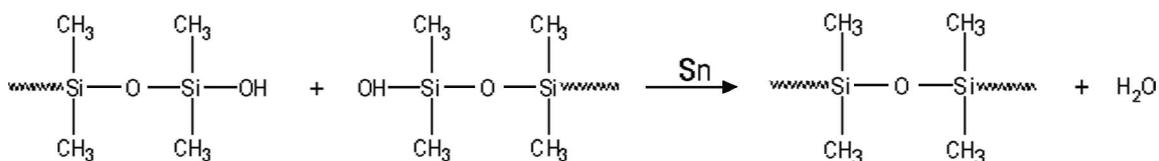
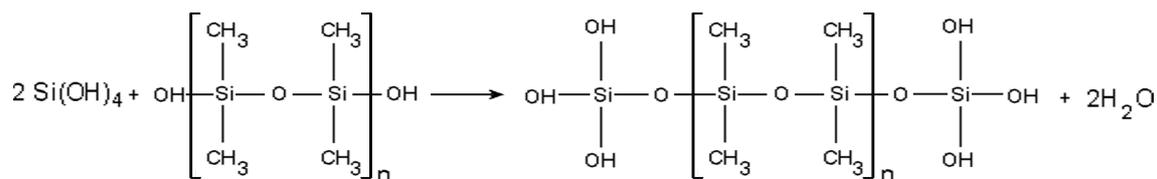


Figura 2.2: Representação estrutural da hidrólise e condensação do alcóxido TEOS para formar uma rede de sílica.

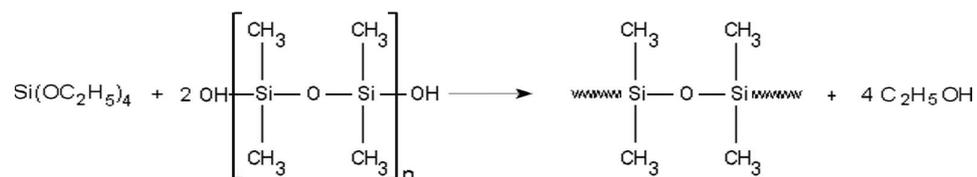
Em processos catalisados por estanho é relatada a ocorrência de policondensação de cadeias lineares de PDMS através dos terminais $\equiv\text{SiOH}$.



Em presença de alcóxissilanos pode ocorrer simultaneamente tanto a policondensação entre as cadeias lineares do PDMS quanto a reação de reticulação dessas cadeias com o alcóxissilano. Dessa maneira, o PDMS pode reagir com o produto da hidrólise do TEOS,



ou ainda reagir com o TEOS sem hidrolisar dando:



Destas reações resulta a formação de um filme transparente, denso e livre de trincas (Figura 2.3a), puramente composto de PDMS/TEOS na razão de 70%/30% em massa, respectivamente.

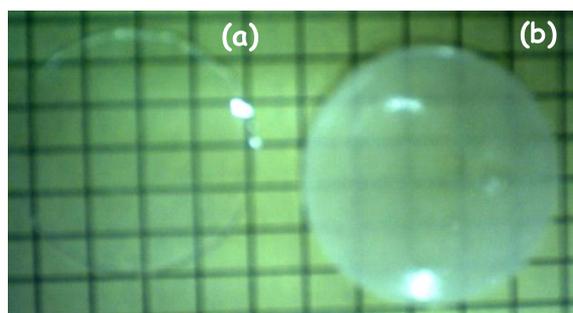


Figura 2.3: Comparação entre a membrana pura (a) e a membrana dopada com 5% de MDS (b).

O primeiro passo para a preparação das membranas é adicionar água ao PDMS para que este sofra a hidrólise e, simultaneamente, policondensação. Posteriormente, é adicionado o TEOS com solvente à mistura de água e PDMS. O catalisador de estanho é adicionado em seguida para abrandar as reações. Após a adição do solvente, as amostras são mantidas em agitação e banho termostático fixado em 40°C. O condutor Monododecilsulfato de Sódio $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (MDS), mostrado na Figura (2.4), é então adicionado à matriz em diferentes proporções em peso (5%, 10%, 20% e 30%), quando esta se encontra em ponto de gel.

Na etapa seguinte o material compósito é transferido para moldes de teflon[®], seguido por evaporação do solvente à temperatura ambiente por 7 dias. Posteriormente,

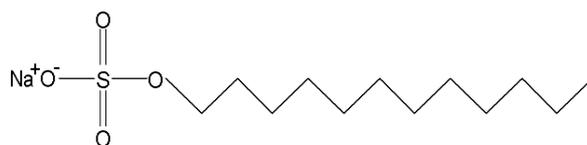


Figura 2.4: Fórmula estrutural do Monododecilsulfato de Sódio.

é feita uma secagem à vácuo à 40°C durante dois dias. A Figura (2.5) mostra um fluxograma esquemático desse processo.

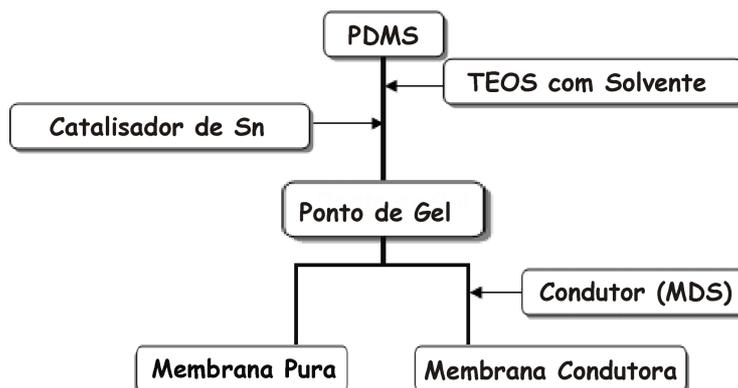


Figura 2.5: Fluxograma esquemático do processo de obtenção das membranas de ORMOSIL dopadas com MDS.

À medida que a concentração de MDS aumenta, as membranas se tornam mais quebradiças e mais opacas. A Tabela (2.1) mostra as composições das membranas dopadas estudadas aqui.

Amostra	Composição (% em peso)	
	PDMS + TEOS	MDS
MDS 5%	95	5
MDS 10%	90	10
MDS 20%	80	20
MDS 30%	70	30

Tabela 2.1: Composição percentual das amostras em relação ao peso total.

Na Figura (2.3) é possível fazer uma comparação entre os aspectos visuais da membrana pura (Figura 2.3a) e da dopada com 5% de MDS [10] (Figura 2.3b).

2.2 Caracterização das membranas

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos pelo Grupo de Química da Universidade Federal da Bahia utilizando as técnicas de Difração de Raios-X, Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para a caracterização das membranas de ORMOSIL dopadas com MDS.

2.2.1 Difração de Raios X

Nos difratogramas de raios-X da Figura (2.6a) é possível observar o halo amorfo da membrana pura. Este mesmo halo amorfo aparece também nos difratogramas das membranas dopadas, com o acréscimo de picos característicos do MDS puro, cujo difratograma é mostrado na Figura (2.6b). Como podemos observar, a intensidade dos picos é maior no difratograma do MDS 30% devido à maior concentração do mesmo nessa membrana.

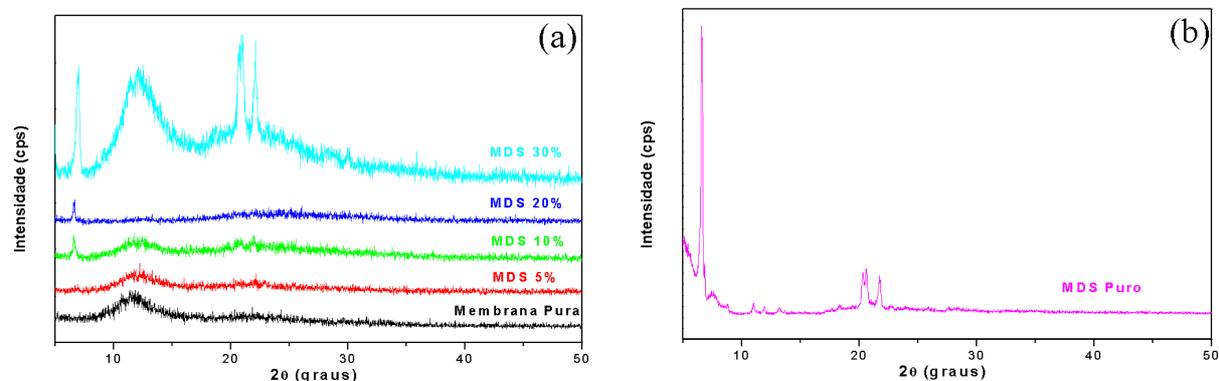


Figura 2.6: Difratogramas de raios-X da série de membranas contendo MDS (a) e do MDS puro (b).

Entretanto, por se tratar de um material compósito e por depender unicamente do MDS, essa cristalinidade é localizada, ou seja, o MDS se agrupa na forma de microcristalitos formando grãos que alteram seriamente as propriedades das membranas,

como relatado anteriormente. A Figura (2.7), mostra um modelo de incorporação do condutor à membrana [10].

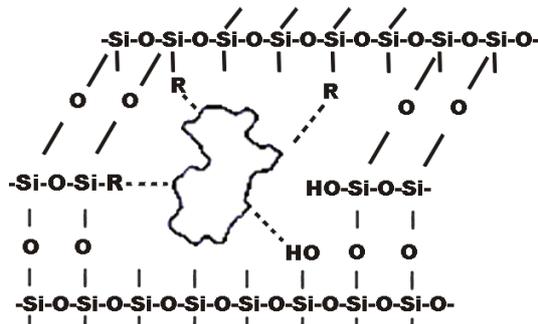


Figura 2.7: Modelo simplificado de incorporação do condutor à membrana [10].

2.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês *ThermoGravimetric Analysis*) da membrana pura PDMS/TEOS apresenta boa estabilidade térmica até 375°C. Para a série contendo MDS, todas as membranas apresentaram boa estabilidade térmica até 200°C, como mostra o gráfico da Figura (2.8). As perdas de massa acima de 200°C podem ser atribuídas às frações orgânicas do condutor MDS com possível decomposição. O aumento

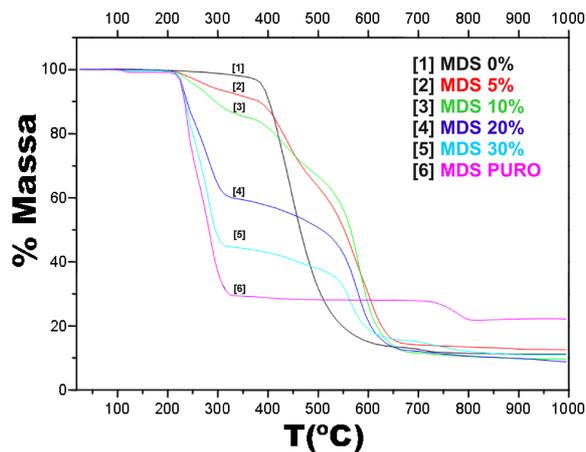


Figura 2.8: Análise termogravimétrica da série de membranas contendo MDS e do MDS puro.

da razão PDMS/TEOS/MDS causa uma diminuição da estabilidade térmica, sofrendo

um aumento da perda de massa para temperaturas inferiores. Para temperaturas acima de 650°C sobra um resíduo sólido, provavelmente silicatos devido sua grande estabilidade térmica.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada com recobrimento da amostra com uma fina camada de ouro, seguido de fratura criogênica da membrana, com o microscópio operando em uma voltagem de 150kV. A Figura (2.9) apresenta a micrografia da membrana com 30% de MDS.

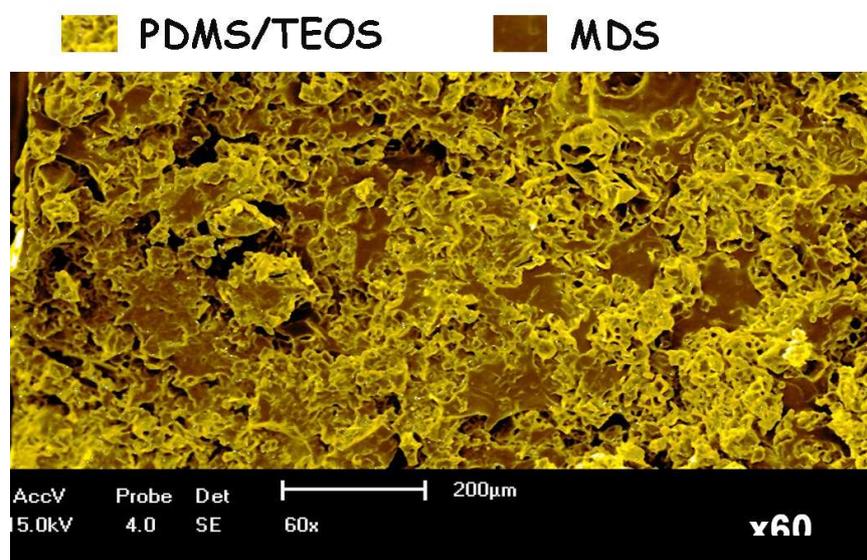


Figura 2.9: Micrografia eletrônica de varredura da fratura criogênica da membrana com 30% de MDS.

É possível distinguir as duas fases distintas do material composto da membrana sendo o MDS na cor marrom. Em algumas regiões, o MDS tem distribuição contínua, o que pode garantir uma boa conectividade, facilitando a condução de prótons através da membrana. A Figura (2.10a) apresenta uma ampliação em 1000x e a Figura (2.10b) apresenta uma ampliação de 1500x da membrana MDS 30%, evidenciando a conectividade das partículas de MDS distribuídas na membrana, ao fundo da figura [10].

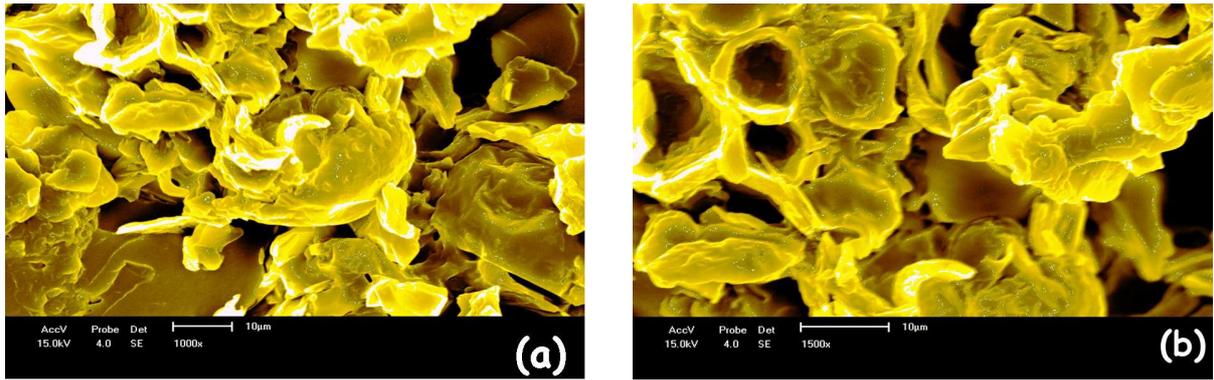


Figura 2.10: Micrografia eletrônica de varredura da fratura criogênica da membrana com 30% de MDS com ampliação de (a)1000x e(b)1500x.

Capítulo 3

Propriedades Térmicas

Neste capítulo discutiremos a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura e a aplicação da mesma para obter as propriedades térmicas das membranas de ORMOSIL dopadas com MDS.

3.1 Introdução teórica

Chamamos de análise térmica o conjunto de todas as técnicas utilizadas para determinar as propriedades térmicas de um material. Nesse conjunto de técnicas destacam-se as análises: Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* - TGA), Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimeter* - DSC) [2].

A Análise Termogravimétrica baseia-se na fração em massa α do material inicial consumido, que é dada pela relação [12]:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (3.1)$$

onde m_0 é a massa inicial, m é a massa atual e m_f é a massa final da amostra.

A Análise Térmica Diferencial é feita com base na diferença de temperatura entre a amostra que se deseja caracterizar e uma amostra de referência em um determinado intervalo de reação $\Delta T/\Delta t$ [2, 12].

A Calorimetria Diferencial de Varredura baseia-se na diferença de fluxo de

calor entre uma amostra do material e uma amostra de referência enquanto ambos são submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlado. Essa diferença de fluxo de calor é proporcional à diferença de temperatura (como está expresso na Equação (3.2)) e pode ser determinado por compensação de calor ou por compensação de potência [14].

$$\Phi_{amostra} - \Phi_{referencia} \propto -\Delta T \quad (\Delta T = T_A - T_R). \quad (3.2)$$

Onde Φ é o fluxo de calor nas amostras, T_A é a temperatura da amostra e T_R é a temperatura da amostra de referência. Em um instrumento de DSC por fluxo de calor, registra-se a diferença em fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto que a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente. A energia fornecida aos aquecedores é ajustada continuamente conforme os efeitos térmicos da amostra, mantendo dessa forma, a amostra e a referência à mesma temperatura. Assim, a área do pico fornece a medida exata da energia elétrica necessária para manter ambas à mesma temperatura, independente das constantes térmicas do equipamento [2].

As principais aplicações da técnica de DSC são: medir as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m), cristalização (T_c); medir as propriedades térmicas do material como entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade ($\%C$), calor específico (c_p), cinética de cristalização, cura, transições de fase etc; análises de modificações de um material durante o processamento (degradação termomecânica, reações químicas, cura etc) ou durante o uso na forma de produto acabado (degradação térmica, efeitos de ultravioleta, envelhecimento etc).

3.2 Montagem experimental

As medidas foram realizadas em um aparelho de DSC Netzsch, modelo 200PC (Figura 3.1a) no intervalo de temperatura de 20 a 500°C com taxa de variação de temperatura de 5°C/min. O esquema do sistema de medida é exibida na Figura (3.1b), em que os recipientes de alumínio (cadinhos) que armazenam as amostras, os quais estão sobre os pinos centrais de dois discos posicionados simetricamente em relação ao centro, discos estes que possuem em sua superfície sensores de temperatura em toda a área do cadinho.

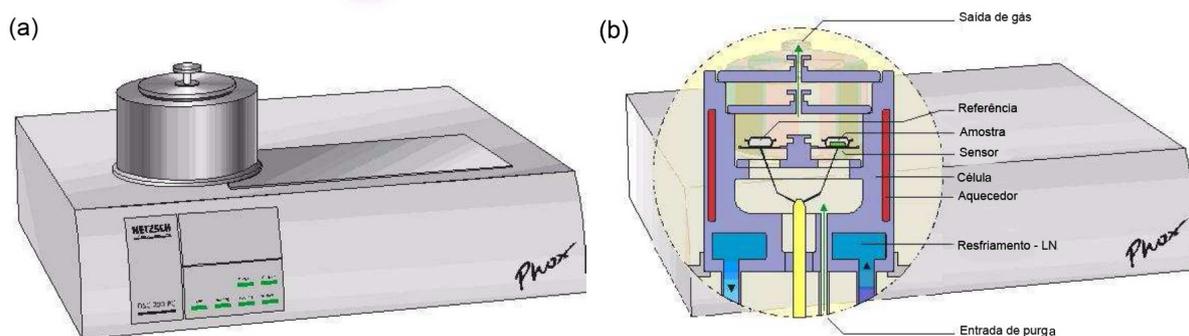


Figura 3.1: Ilustração com uma visualização externa do equipamento (a) e visualização interna do cilindro (b) do equipamento Netzsch DSC 200 PC.

Ao sofrer aquecimento o calor flui para os discos sob as amostras, supondo um arranjo de simetria perfeita com amostras do mesmo tipo este calor deveria ser distribuído simetricamente e a diferença do sinal de temperatura (ΔT) entre as duas amostras deve ser nula então. Entretanto, na prática esta distribuição não é perfeitamente equivalente, pois cada amostra possui uma variação intrínseca de capacidade calorífica à pressão constante C_p , resultando em um sinal ΔT não nulo, que depende da temperatura e propriedades da amostra. A presença de impurezas no cilindro é outro fator que afeta a uniformidade da distribuição calorífica, podendo causar um erro considerável na diferença de temperatura. Tendo em vista este fato, faz-se necessário que, antes da medida por DSC da amostra, realizar uma medida com um cadinho vazio no lugar da amostra (medida de branco ou *background*), cuja curva é denominada de "linha nula", a qual será subtraída da medida propriamente dita.

3.3 Resultados

Os resultados obtidos para as membranas de ORMOSIL dopadas com MDS são mostrados nos termogramas da Figura (3.2). O transiente inicial comum a todo termograma de DSC devido à inércia do sistema foi removido.

O termograma das membranas pode ser claramente subdividido em duas partes. Uma que vai até, aproximadamente, 300°C e outra para temperaturas superiores a 300°C. Para discutirmos melhor a primeira parte, vejamos essa região do termograma

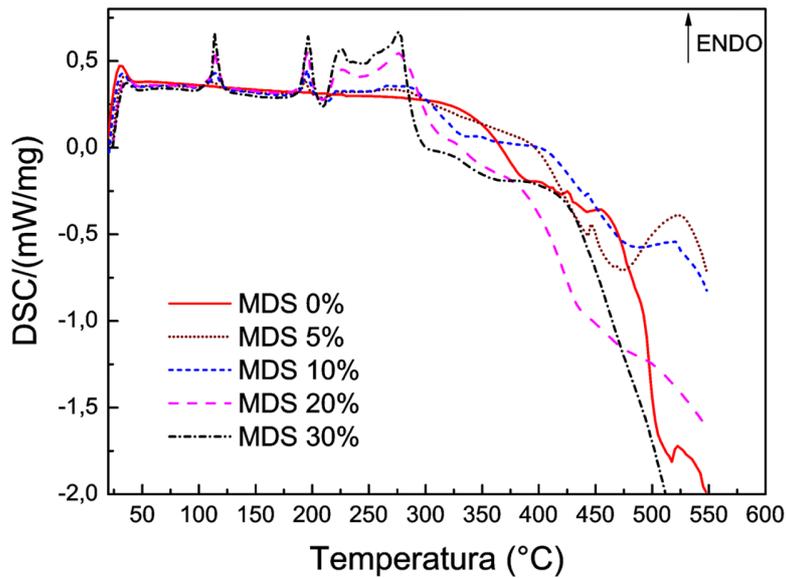


Figura 3.2: Termogramas de DSC para membrana pura e para todas as membranas dopadas.

em detalhe, como mostrado na Figura (3.3).

Podemos observar inicialmente dois picos endotérmicos, por volta de 110°C e 200°C. O pico endotérmico em torno de 110°C é devido à presença de água nas membranas

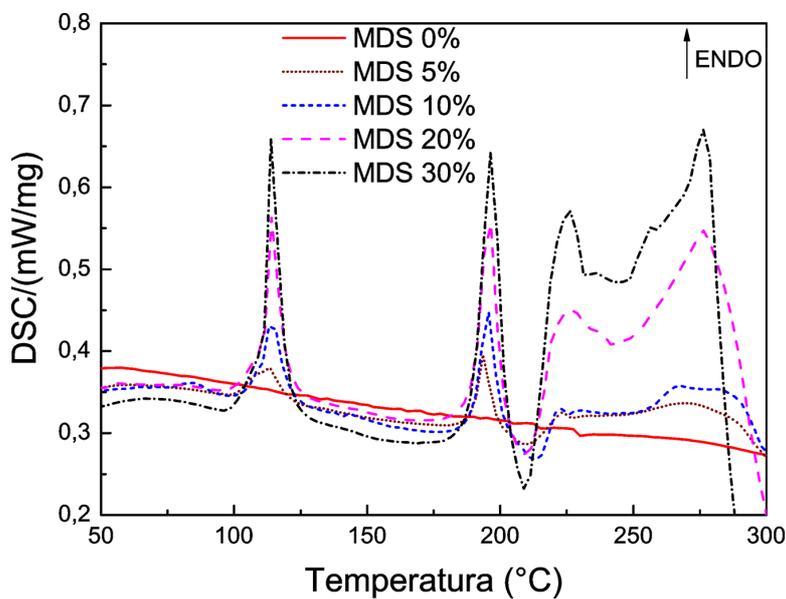


Figura 3.3: Termogramas das membranas até 300°C.

dopadas. Isso pode ser facilmente constatado através do termograma para a membrana com 20% de MDS mostrado na Figura (3.4), onde foi realizado um aquecimento da tem-

peratura ambiente até a temperatura de 150°C seguido de um resfriamento até 80°C e de um novo aquecimento até 150°C. É possível notar que o pico desapareceu completamente no segundo aquecimento, o que deve-se ao fato de que no primeiro aquecimento, a membrana perde toda a água adsorvida anteriormente do meio ambiente. O pico endotérmico em torno de 200°C é devido à fusão do MDS [15], que quando livre, funde-se a 206°C.

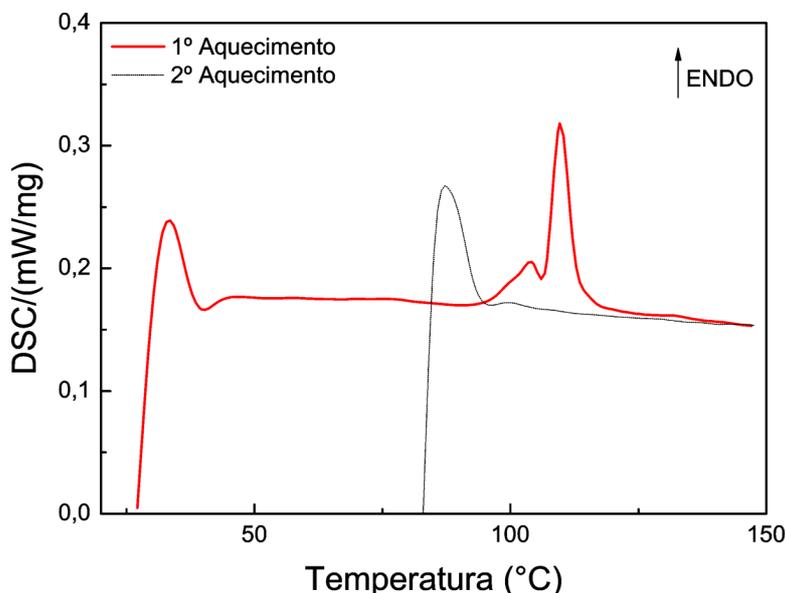


Figura 3.4: Termograma da membrana com 20% de MDS exibindo um pico endotérmico durante o primeiro ciclo de aquecimento.

É interessante notar que a energia envolvida nesses dois processos cresce praticamente linear com a concentração de MDS, como mostra os valores das entalpias dos dois picos em função da concentração de MDS, mostrado na Figura (3.5), ou seja, à medida que a quantidade de MDS aumenta nas amostras, estas tendem a se tornarem mais hidrofílicas.

Finalmente, ainda nessa região uma composição de picos endotérmicos aparecem para as membranas dopadas. A análise desse processo é complicada devido à sobreposição dos picos, mas, é fácil notar que à medida que a concentração de MDS cresce, maior é a variação instantânea de entalpia no começo do processo. Assim, possivelmente, esses picos são devido à quebra das frações orgânicas presentes no MDS.

Na outra parte dos termogramas, a partir de 300°C começa o processo exotérmico de decomposição das cadeias orgânicas do PDMS, o que é perfeitamente condizente com as medidas de TGA mostradas no Capítulo 2.

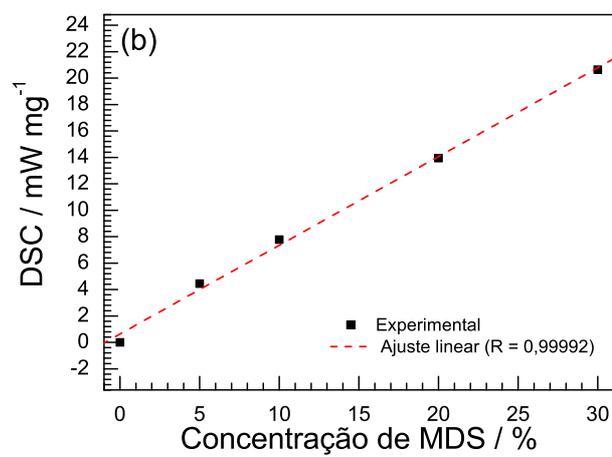
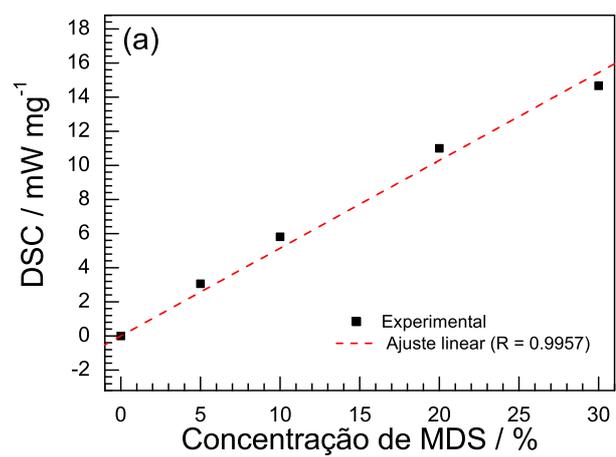


Figura 3.5: Entalpias associadas aos dois picos endotérmicos observados nos termogramas em (a) 110°C e (b) 200°C.

Capítulo 4

Propriedades dielétricas e iônicas

Neste capítulo discutiremos a técnica de Espectroscopia de Impedância e a aplicação da mesma para determinar as propriedades dielétricas das membranas de ORMOSIL dopadas com MDS. As propriedades de maior interesse são a condutividade iônica e a constante dielétrica.

4.1 Introdução teórica

Quando se aplica um campo elétrico em um material este apresenta uma resposta devido aos seus elementos portadores de carga, tais como elétrons, íons, dipolos etc. Para essa resposta ele precisa consumir energia do campo elétrico, se opondo à variação do mesmo, implicando assim, uma *impedância* elétrica. A impedância elétrica assim como a resistência elétrica é medida em Ohms (Ω) e é composta de uma parte real e uma parte imaginária. Portanto, essa pode ser escrita na forma $Z = Z' + iZ''$, onde Z é a impedância elétrica, Z' é a parte real, i é o número imaginário ($i = \sqrt{-1} \equiv e^{\frac{i\pi}{2}}$) e Z'' é a parte imaginária. A impedância é uma grandeza que varia com a frequência de oscilação do campo elétrico. Sendo assim, é mais correto escrevê-la na forma:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (4.1)$$

onde ω é a frequência angular do campo elétrico.

Como se trata de um número complexo, podemos representar a Equação (4.1) através do plano de Argand-Gauss ($Z'' \times Z'$), como mostra a Figura (4.1) [16].

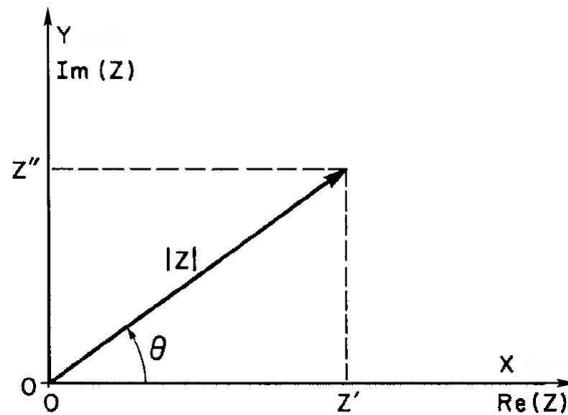


Figura 4.1: Diagrama de Argand-Gauss para a impedância.

Sendo assim, temos:

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \theta \quad e \quad \operatorname{Im}(Z) = Z'' = |Z| \operatorname{sen} \theta \quad (4.2)$$

onde θ é o ângulo da fase que é dado por:

$$\theta = \operatorname{arctg} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (4.3)$$

e $|Z|$ é a magnitude da impedância, dada por:

$$|Z| = \sqrt{Z^* Z} = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (4.4)$$

onde Z^* é o complexo conjugado de Z .

Dessa maneira podemos representar Z em coordenadas polares através da relação de Euler, $e^{i\theta} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta$, tal que [16]:

$$Z = |Z| e^{i\theta} \quad (4.5)$$

Além da impedância, existem outras três grandezas elétricas básicas de grande importância que podem ser obtidas através desta técnica. Uma delas é a *admitância* ($Y = Y' + iY''$) que é composta da parte real (Y') conhecida também como condutância

e uma parte imaginária (Y'') ou susceptância. Assim como a condutância elétrica é o inverso da resistência elétrica, a admitância é o inverso da Impedância ($Y = Z^{-1}$). A sua unidade no SI é o Siemens (S) ou o mho (\mathcal{U}).

Outra grandeza de grande importância é o *módulo elétrico* ($M = M' + iM''$). Esta grandeza é dada pela razão da impedância medida da amostra pela impedância da célula vazia que consiste em um capacitor ideal de vácuo com as mesmas dimensões da amostra. Assim, o módulo elétrico é uma grandeza adimensional e independente das dimensões da amostra, ou seja, para amostras de tamanhos diferentes de um mesmo material o módulo elétrico é o mesmo. Além disso, através dele é possível observar algumas propriedades bem particulares que nem sempre são visíveis nos gráficos das demais grandezas elétricas.

A *constante dielétrica* ($\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$) é uma outra grandeza elétrica dada pelo inverso do módulo elétrico ($\epsilon = M^{-1}$). Ela também pode ser chamada de permissividade relativa, definida pela razão entre a permissividade elétrica do material (ϵ) e a permissividade do vácuo (ϵ_0). A permissividade diz qual é o grau de facilidade que as linhas de campo tem para penetrar no material.

O objetivo da espectroscopia de impedância é determinar estas propriedades mencionadas acima. Para isto é feito um capacitor em que o dielétrico do mesmo é uma amostra do material que se quer caracterizar. As relações entre as quatro grandezas elétricas básicas são dadas na Tabela (4.1) [16]. A capacitância da célula vazia é a

	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ϵ

$\mu \equiv i\omega C_c$, onde C_c é a capacitância da célula vazia

Tabela 4.1: Relações entre as quatro grandezas elétricas básicas.

capacitância de um capacitor com as mesmas dimensões da amostra dada por $C_c = \epsilon_0 A_c / l$, onde A_c é a área da amostra e l é sua espessura.

A partir da constante dielétrica é possível obter facilmente a condutividade elétrica ($\sigma = \sigma' + i\sigma''$), cuja unidade no SI é o Siemens/metro (S/m). As duas grandezas se relacionam pela relação de Maxwell [17]

$$\sigma = i\omega\epsilon_0\epsilon. \quad (4.6)$$

A condutividade elétrica é a grandeza que mede a facilidade que um material tem para conduzir corrente elétrica, oriunda de três mecanismos principais: o movimento dos dipolos elétricos, o movimento dos íons (corrente iônica) e o movimento dos elétrons (corrente eletrônica). Em materiais condutores a corrente eletrônica prevalece sobre a corrente iônica e a corrente devido a oscilação dos dipolos uma vez que há uma banda preenchida com elétrons livres, e estes por serem mais leves possuem uma inércia menor, respondendo mais rapidamente ao campo elétrico aplicado. Como exemplo desses materiais podemos citar os metais em geral, semicondutores dopados, polímeros condutores, nanotubos condutores etc. A condutividade dos metais é $\sim 10^6$ S/m e dos semicondutores é $\sim 10^{-4}$ S/m [18].

Nos materiais dielétricos a condutividade eletrônica é muito baixa, sendo resultado apenas de uma movimentação da nuvem eletrônica dos átomos (eletrosfera), causando assim uma *polarização* momentânea. Sendo assim, prevalece a condutividade iônica e as oscilações dos dipolos. A corrente iônica deve-se ao movimento dos íons. Estes movimentam-se em razão de defeitos na rede (no caso de um cristal) ou falta de alguns prótons na cadeia polimérica (no caso de um polímero). Como exemplo, temos os sais fundidos, cristais iônicos, polímeros etc. A condutividade nesses materiais varia $\sim 10^{-10}$ a 10^{-20} Siemens/metro [18].

Se somarmos todas as respostas do material teremos uma única grandeza denominada polarização \vec{P} . Esta grandeza é definida como sendo a densidade de dipolos elétricos \vec{p} no volume v do respectivo material. Sendo assim, podemos escrever [19]:

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dv} \quad (4.7)$$

Consideremos o modelo representativo de um dielétrico polarizado homogeneamente mostrado na Figura (4.2). Para um determinado elemento de volume dv to-

talmente interno ao dielétrico não há variação de carga, pois a carga deslocada através de sua base superior é completamente compensada pela deslocada através de sua base inferior. Entretanto, isso não acontece na superfície do dielétrico, uma vez que faltam

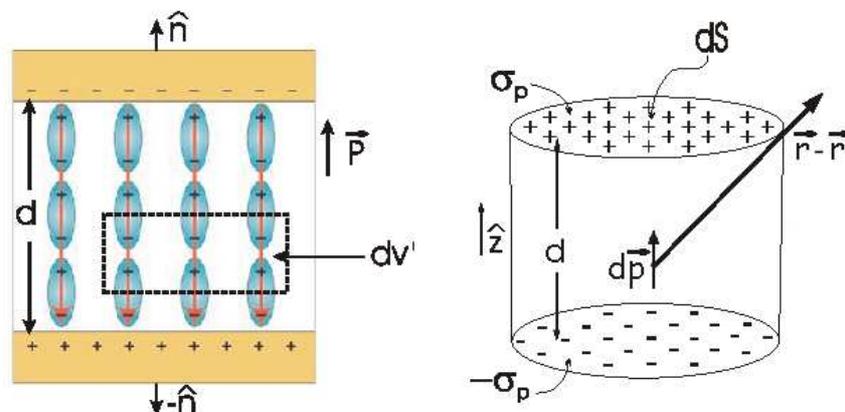


Figura 4.2: Polarização homogênea (à esquerda) e cilindro polarizado (à direita).

vizinhos de um lado, de modo que não há compensação.

O campo elétrico em \vec{r} gerado pela polarização é a soma do campo de todos os dipolos elétricos formados no material. O volume da superfície Gaussiana cilíndrica dv' localizado em \vec{r}' no interior do material terá um momento de dipolo $d\vec{p}$ e seu potencial elétrico é dado por:

$$dV(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot d\vec{p}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3}. \quad (4.8)$$

substituindo a Expressão (4.7) na Expressão (4.8) temos,

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_v \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{P}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dv' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_v \vec{P} \cdot \nabla' \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) dv' \quad (4.9)$$

Utilizando a identidade $\nabla \cdot (f\vec{A}) = f(\nabla \cdot \vec{A}) + \vec{A} \cdot \nabla f$ chegamos à equação,

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\int_v \nabla' \cdot \left(\frac{\vec{P}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) dv' - \int_v \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\nabla' \cdot \vec{P}) dv' \right] \quad (4.10)$$

Aplicando o teorema da divergência no primeiro termo,

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\oint_S \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \vec{P} \cdot \hat{n} dS' - \int_v \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\nabla' \cdot \vec{P}) dv' \right] \quad (4.11)$$

O primeiro termo desta equação se parece com um potencial de uma distribuição superficial de carga e o segundo termo com o de uma distribuição volumétrica de carga, sendo assim,

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\oint_S \frac{\sigma_p}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dS' + \int_v \frac{\rho_p}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv' \right] \quad (4.12)$$

o que finalmente implica em,

$$\sigma_p = \vec{P} \cdot \hat{n} \quad (4.13)$$

e

$$\rho_p = -\nabla \cdot \vec{P} \quad (4.14)$$

Este resultado significa que o potencial (e conseqüentemente o campo elétrico) de um material polarizado é o mesmo gerado por uma distribuição de carga volumétrica (ρ_p) mais uma distribuição de carga superficial (σ_p). Ao invés de integrar a contribuição de todos os dipolos infinitesimais é mais fácil determinar estas *cargas ligadas* e calcular o potencial gerado por elas [19]. Estas cargas determinam a componente normal da polarização na superfície do material dielétrico e as distorções das linhas do campo elétrico dentro do meio dielétrico.

No total, as cargas ligadas no interior do dielétrico devem se anular, e isso é facilmente observado pelas Equações (4.13) e (4.14). Além das cargas ligadas, temos também as cargas livres. Essas consistem em elétrons em um condutor, íons embutidos em um material ou qualquer outra carga que não resulte da polarização. Sendo assim, para um dielétrico, a densidade de carga total será dada por:

$$\rho_{total} = \rho_p + \rho \quad (4.15)$$

onde ρ é a densidade de cargas livres no interior do material dielétrico. A partir da Lei de Gauss temos,

$$\epsilon_0 \nabla \cdot \vec{E} = \rho_{total} = \rho_p + \rho = -\nabla \cdot \vec{P} + \rho \quad (4.16)$$

onde \vec{E} é o campo elétrico total e não apenas aquele gerado pela polarização.

Para esta última equação é conveniente combinar os dois divergentes,

$$\nabla \cdot \underbrace{(\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P})}_{\vec{D}} = \rho \quad (4.17)$$

A expressão entre parêntesis na Equação (4.17) define uma nova grandeza conhecida como deslocamento elétrico \vec{D} , de tal maneira que

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho. \quad (4.18)$$

Para um meio linear, o vetor deslocamento elétrico é proporcional ao campo elétrico aplicado e pode ser representado pela expressão

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (4.19)$$

onde ε é a permissividade elétrica do meio material. Dessa forma, a polarização pode ser escrita como

$$\vec{P} = \varepsilon \vec{E} - \varepsilon_0 \vec{E} = (\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1) \vec{E} \quad (4.20)$$

ε é a constante dielétrica dada pela razão de ε por ε_0 , o qual já foi definida anteriormente.

A Expressão (4.20) nos mostra que assim como o vetor deslocamento elétrico, a polarização é proporcional ao campo elétrico aplicado, ou seja,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (4.21)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica do material. Esta grandeza informa qual é o grau de alinhamento dos momentos de dipolo elétrico do meio dielétrico. Combinando as Equações (4.20) e (4.21), obtemos

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi \quad (4.22)$$

Uma outra maneira de ver e representar a polarização é através da *polarizabilidade* α , que é uma grandeza que relaciona o campo elétrico local \vec{E} ao momento de dipolo elétrico induzido \vec{p} , através da relação

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (4.23)$$

Dessa forma podemos concluir que

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E} \quad \text{com} \quad \alpha = \frac{\chi \varepsilon_0}{N} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{N}. \quad (4.24)$$

Como foi mencionado anteriormente, a polarização ocorre devido a diversos fatores. Os três mais influentes são: Polarização dipolar, onde α_d é a **polarizabilidade**

dipolar que está relacionada com o ordenamento dos dipolos elétricos na direção do campo elétrico aplicado; a **polarizabilidade iônica** α_i , que está relacionada ao movimento dos íons do material; e a **polarizabilidade eletrônica** α_e , que está relacionada ao movimento dos elétrons. A Figura (4.3) ilustra os três mecanismos de polarização.

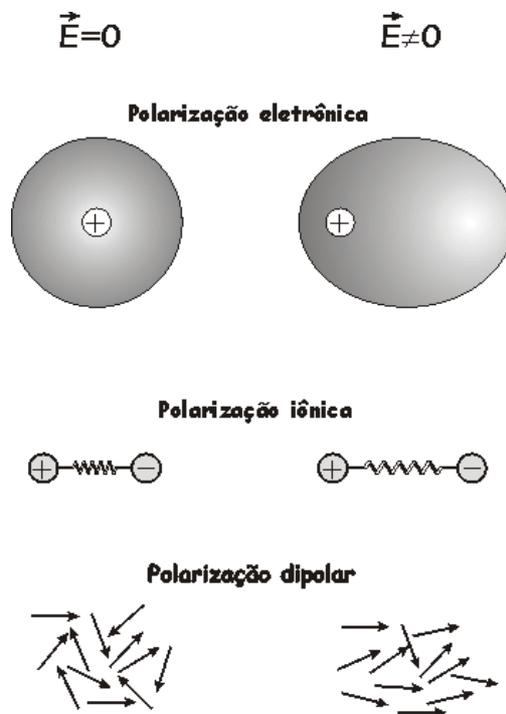


Figura 4.3: Os três principais mecanismos de polarização.

Assim, a polarizabilidade total é a soma de todas as polarizabilidades, como mostra a Expressão (4.25) [20].

$$\alpha = \alpha_d + \alpha_i + \alpha_e \quad (4.25)$$

Para o caso estático e o caso quasi-estático, o vetor polarização \vec{P} sempre acompanha o vetor campo elétrico \vec{E} , obedecendo a Equação (4.21). Entretanto, à medida que a frequência aumenta, os dipolos por serem mais pesados, não conseguem mais acompanhar o campo elétrico visto que devido sua grande inércia, eles necessitam de um tempo de reação razoavelmente grande, e conseqüentemente, sua oscilação sofre um atraso de fase com relação ao campo elétrico. Uma vez alinhado com o campo elétrico, o dipolo

leva um certo tempo para voltar ao estado de equilíbrio depois do campo perturbador ser desligado, e este tempo é definido como tempo de relaxação τ [16].

Se a polarização vai adquirindo um atraso de fase, o mesmo pode-se dizer do vetor deslocamento elétrico, uma vez que o mesmo depende diretamente da polarização e do campo elétrico como é mostrado na Equação (4.19). Portanto, para um campo elétrico que obedece a função,

$$\tilde{E}(t) = \tilde{E}_0 e^{i\omega t} \quad (4.26)$$

teremos a respectiva função vetorial para o deslocamento elétrico,

$$\tilde{D}(t) = \tilde{D}_0 e^{i(\omega t - \delta(\omega))} \quad (4.27)$$

onde $\delta(\omega)$ é o atraso de fase entre o campo elétrico e deslocamento elétrico. Esta grandeza depende da frequência e para o caso estático $\delta(0) = 0$. Aplicando a relação de Euler, obtemos,

$$\tilde{D}(t) = \tilde{D}_0 e^{i\omega t} (\cos\delta - i \operatorname{sen}\delta) \quad (4.28)$$

Substituindo as Expressões (4.19) e (4.26) na Expressão (4.28), temos então

$$\epsilon(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \cos\delta(\omega) - i \frac{D_0}{E_0} \operatorname{sen}\delta(\omega) \quad (4.29)$$

Fazendo $\epsilon'(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \cos\delta(\omega)$ e $\epsilon''(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \operatorname{sen}\delta(\omega)$ obtemos finalmente que:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (4.30)$$

o que condiz com a forma complexa expressa anteriormente para a permissividade, ϵ' é chamado de constante dielétrica real e ϵ'' é chamada de constante dielétrica imaginária e está diretamente relacionada com o fator de perda do dielétrico.

Isso significa que se construirmos um capacitor de placas paralelas com um meio dielétrico de constante dielétrica $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$, a corrente elétrica nesse capacitor não estará adiantada 90° com relação a tensão aplicada em seus terminais, como no caso de um dielétrico ideal ($\epsilon'' = 0$) e sim um ângulo $\theta = 90^\circ - \delta(\omega)$, tal que

$$\operatorname{tg}\delta(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (4.31)$$

Isso é equivalente a um circuito elétrico formado por um capacitor com dielétrico ideal, que pode ser representado pela constante dielétrica ϵ' , em paralelo com um resistor [16]. Estes processos podem ser visualizados no esboço de um gráfico da constante dielétrica (parte real e parte imaginária) em função da frequência mostrado na Figura (4.4).

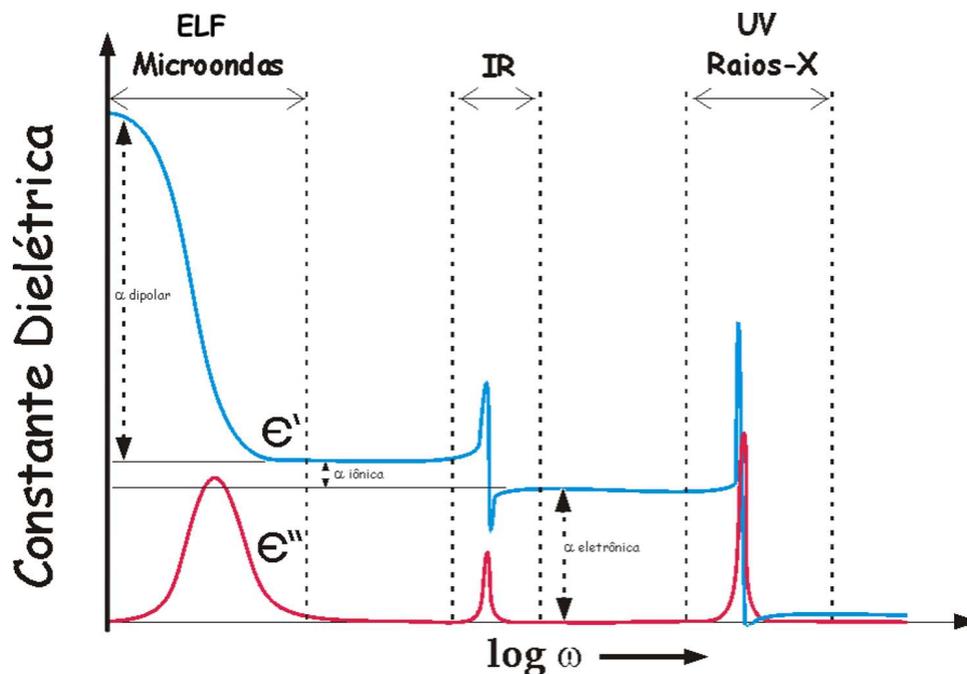


Figura 4.4: Contribuição de cada elemento da polarizabilidade no gráfico da constante dielétrica em função da frequência.

É fácil de associar que parte da perda dielétrica está relacionada com cada uma das três polarizabilidades discutidas anteriormente. A primeira queda é a maior e é devido ao processo de relaxação dos dipolos elétricos que varia de acordo com o tipo de material e ocorre na faixa de frequência que vai de ELF (Extremely Low Frequency) à microondas; a segunda é devido ao processo de relaxação dos íons e é observada na região de frequência de infravermelho; e a terceira é devido aos elétrons e é observada na região do ultravioleta até próximo da região dos Raios-X.

Se plotarmos a impedância de um circuito RC em paralelo no plano de Argand-Gauss (também conhecidos como Cole-Cole) para diversas frequências, obteremos um arco de impedância para um circuito ideal igual ao mostrado na Figura (4.5a). Para o

caso estático, a parte real da impedância de um circuito ideal tem um valor constante e a parte imaginária é zero (exceto para circuitos RC ou LC em série, que é infinita) e para frequências altas a impedância de ambas as partes tende à zero. No entanto, na prática nem todos os materiais podem ser representados por circuitos RC paralelo, ou seja, nem sempre é possível obter um arco de impedância. Os arcos reais sofrem uma depressão ao longo do eixo imaginário e um deslocamento no sentido positivo do eixo real como esquematicamente ilustrado na Figura (4.5b). O principal fator para a depressão é o fato de que o tempo de relaxação não é um só, mas sim uma distribuição discreta ou contínua em torno de um valor médio. O ângulo de depressão θ está relacionado com a largura da distribuição dos tempos de relaxação [16]. Além disso, quando é medida a impedância de um material real, este ainda apresenta uma resistência R_∞ para altas frequências, como mostrado na Figura (4.5b).

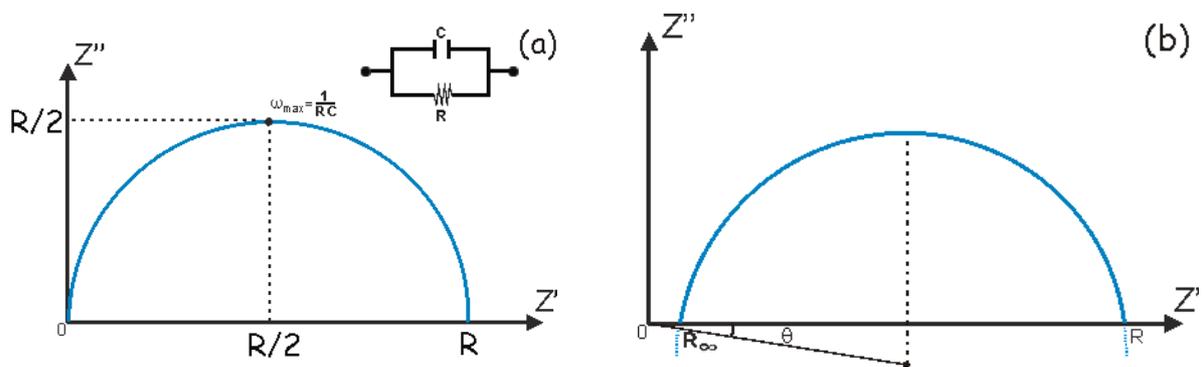


Figura 4.5: Arco de impedância para um circuito ideal (a). Arco de impedância com depressão e deslocamento horizontal (b).

Uma outra maneira interessante de analisar os resultados é através dos gráficos tridimensionais. Estes gráficos têm a vantagem de resumir em apenas um os gráficos da impedância real versus frequência ($Z' \times \omega$), impedância imaginária versus frequência ($Z'' \times \omega$) e o famoso arco de impedância como projeções de uma curva contínua tridimensional nos planos $Z'\omega$, $Z''\omega$ e $Z''Z'$, respectivamente. A Figura (4.6) mostra um exemplo destes gráficos para um circuito ideal RC em paralelo, cuja resistência é 100Ω e a capacitância é 1 nF .

A relaxação de um material dielétrico ideal, com um único valor o tempo de

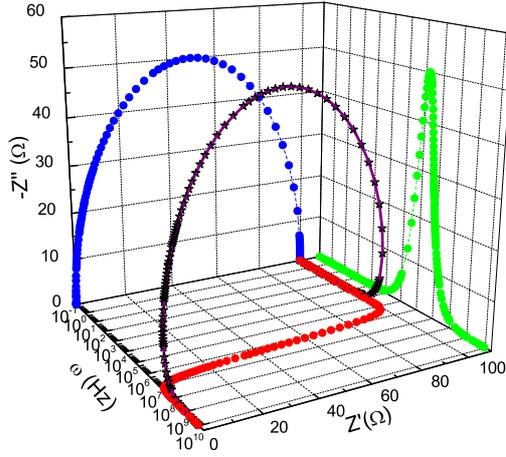


Figura 4.6: Gráfico tridimensional para um circuito ideal RC em paralelo.

relaxação bem definido (τ), pode ser descrita pela relaxação de Debye, dada por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (4.32)$$

onde ϵ_{∞} é a constante dielétrica no limite de altas frequências e ϵ_s é a constante dielétrica para o caso estático. Este modelo de relaxação descreve uma população de dipolos não interagentes [21].

A equação de Cole-Cole descreve o comportamento de muitos materiais cujo tempo de relaxação não é único, mas sim, uma distribuição. Dessa forma, a curva de perda dielétrica sofre uma dispersão simétrica em torno de um valor médio. A equação de Cole-Cole é dada por [21]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (4.33)$$

onde $0 < \alpha < 1$ e está relacionado com a dispersão da largura do pico de perda. A equação de Debye consiste de um caso especial da equação de Cole-Cole quando $\alpha = 0$ [21].

A equação de Cole-Davidson é uma outra generalização da Equação de Debye, e é dada por [21]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}} \quad (4.34)$$

onde $0 < \beta < 1$ e é responsável pela assimetria do pico de perda. Esta expressão se reduz à Equação (4.32) quando $\beta = 1$, ou seja, ela passa a descrever um pico de perdas simétrico. Este modelo descreve a relaxação de materiais em que a curva de perda dielétrica sofre uma dispersão assimétrica.

A Equação de Havriliak-Negami é uma generalização das Equações de Cole-Cole e de Cole-Davidson [21]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta}. \quad (4.35)$$

É fácil ver que essa distribuição pode gerar todas as outras anteriores. Fazendo $\alpha = 0$ temos a Equação de Cole-Davidson; fazendo $\beta = 1$ temos a Equação de Cole-Cole, e finalmente, fazendo simultaneamente $\alpha = 0$ e $\beta = 1$ temos a simples equação de Debye. Este modelo é útil para descrever a relaxação de alguns polímeros.

4.2 Montagem experimental

Para a realização das medidas de impedância é necessário montar um capacitor, cujo dielétrico é uma amostra do material o qual se deseja caracterizar. Dessa forma, um dos métodos mais usados consiste em polir a amostra a fim de deixá-la plana e com faces paralelas e posteriormente pintar as duas faces com tinta prata, que é boa condutora de eletricidade. Assim, temos um capacitor com dielétrico. Porém, para as membranas híbridas de ORMOSIL, não é possível utilizar esta metodologia, pois além de a tinta não aderir bem à superfície da membrana, elas são extremamente sensíveis ao solvente. A tinta está diluída em um solvente com alto poder de solubilidade, o que certamente danificaria as amostras. Assim, essas amostras foram medidas por contato mecânico, onde uma mola pressiona os dois eletrodos um contra o outro com a amostra entre eles, como mostra a Figura (4.7)

O porta-amostras da Figura (4.7) consiste em um cilindro de nylon[®] com um corte lateral onde estão os dois eletrodos de latão com 25mm de diâmetro e um furo concêntrico com a circunferência do cilindro de nylon por onde passam duas barras de latão que posteriormente se unem aos conectores BNC's através dos fios de cobre

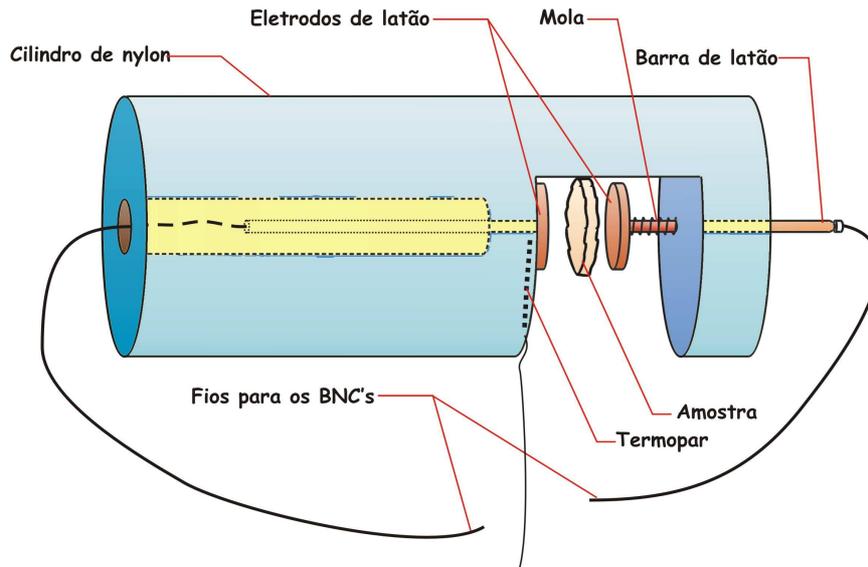


Figura 4.7: Esboço do porta-amostras utilizado na realização das medidas elétricas.

nas extremidades. Abaixo do eletrodo inferior há um sulco para o posicionamento do termopar que segue até o multímetro para a leitura da temperatura da amostra.

O porta-amostras é posicionado então dentro de uma caixa metálica presa no interior de uma estufa como mostra a Figura (4.8). A função da caixa metálica é blindar eletromagneticamente a célula, evitando a interferência de campos externos. As medidas elétricas foram realizadas em um impedancímetro Solartron modelo 1260 acoplado a uma interface dielétrica modelo 1296, o qual é capaz de medir em um intervalo de $1 \mu\text{Hz}$ à 32 MHz.

A Tabela (4.2) mostra as dimensões das membranas. Pode-se notar que as dimensões das amostras são todas da ordem de 1mm. Isso ajuda a reduzir crucialmente o efeito de borda.

Amostra	Área (mm^2)	Espessura (mm)	Capacitância C_c (pF)
Pura (0%)	490,873	1,204	3,61
MDS 5%	490,873	0,972	4,47
MDS 10%	490,873	1,575	2,76
MDS 20%	490,873	1,081	4,02
MDS 30%	490,873	1,196	3,63

Tabela 4.2: Dimensões das membranas e suas respectivas capacitâncias C_c

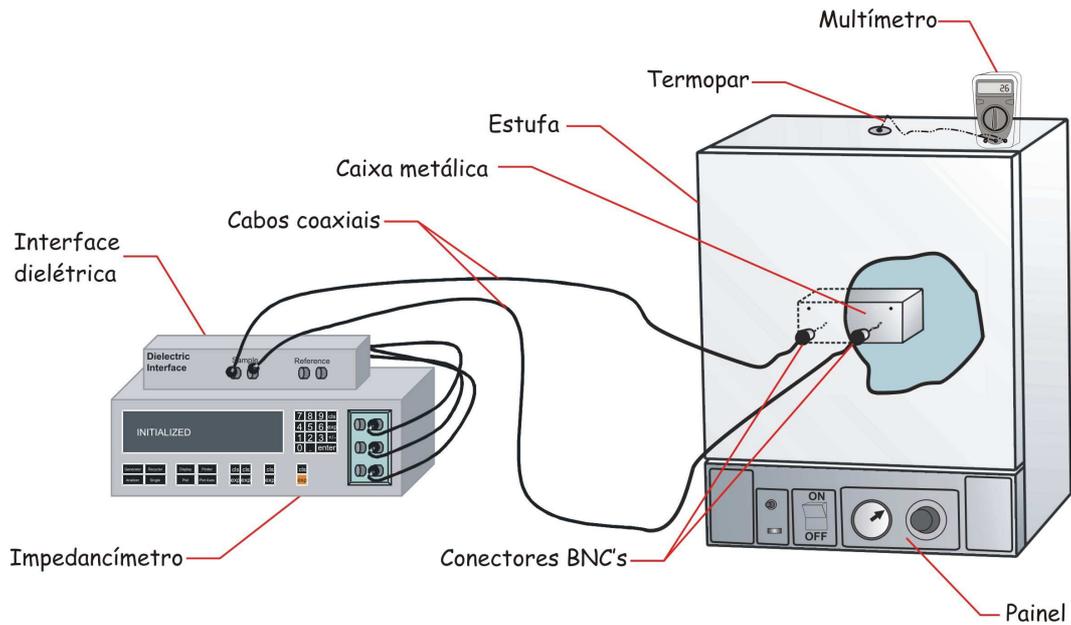


Figura 4.8: Ilustração esquemática do aparato experimental montado para a realização das medidas elétricas.

As medidas para estas membranas foram realizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 40°C e 100°C durante um ciclo de aquecimento e resfriamento, onde a cada 10°C foi feita uma medida. O intervalo de frequência foi de 1 Hz à 1 MHz com 5 pontos por década e o modo de integração utilizado foi o *off* com 1 segundo, ou seja, um mesmo ponto do espectro é medido continuamente para cada ciclo no intervalo de 1 segundo. O software utilizado para a análise dos resultados foi o ZView[®] 2.9.

4.3 Resultados

4.3.1 Membrana Pura

O diagrama Cole-Cole para a amostra pura é mostrado na Figura (4.9). Como era de se esperar, à medida que a temperatura da amostra cresce, sua resistência decresce e o arco de impedância (diâmetro) fica cada vez menor. Essa resistência decresce diretamente com a temperatura. Nas Figura (4.10) e (4.11), são mostrados os comportamentos das partes reais e imaginárias da impedância em função da frequência para vários valores de temperatura no resfriamento da amostra, onde é notável o deslocamento do pico de

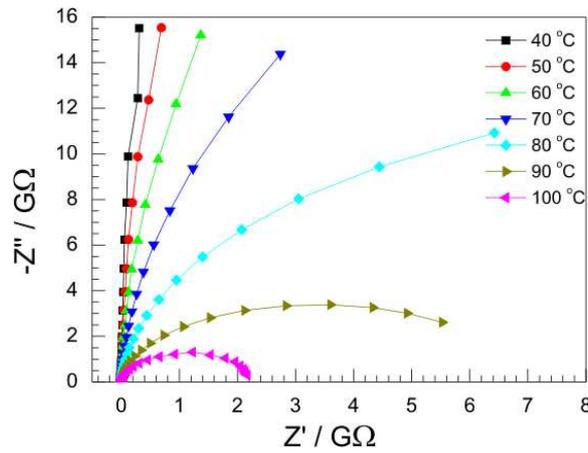


Figura 4.9: Cole-Cole da amostra pura para diversos valores de temperatura

perda [1]. Optamos por analisar apenas o resfriamento pela melhora na qualidade do contato elétrico da membrana dada sua maleabilidade e molde na superfície do eletrodo.

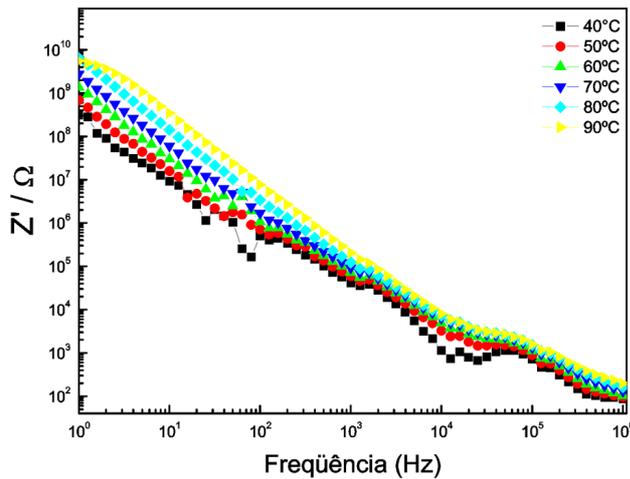


Figura 4.10: Impedância real versus frequência para amostra pura em diversos valores de temperatura

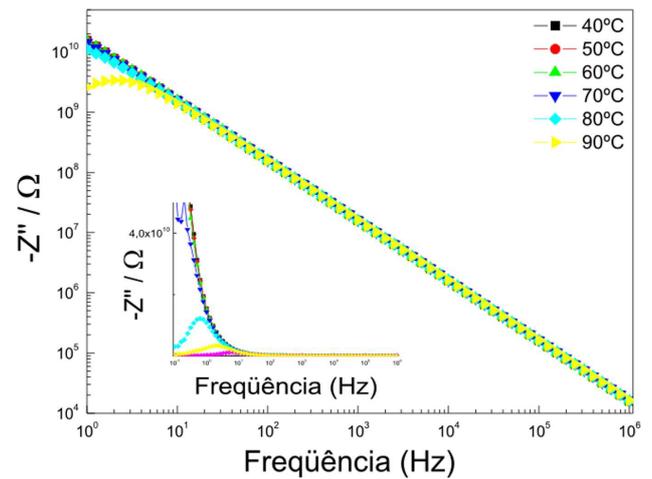


Figura 4.11: Impedância imaginária versus frequência para amostra pura em diversos valores de temperatura

Podemos observar que houve alguns problemas de contato elétrico para temperatura de 40°C. Esse fato era esperado, uma vez que a membrana está bem menos maleável. Os espectros para temperaturas inferiores ficaram ainda piores e não são mostrados. As Figuras (4.12) e (4.13) mostram o comportamento das partes real e imaginária da constante dielétrica e a Figura (4.14) mostra a parte real da condutividade

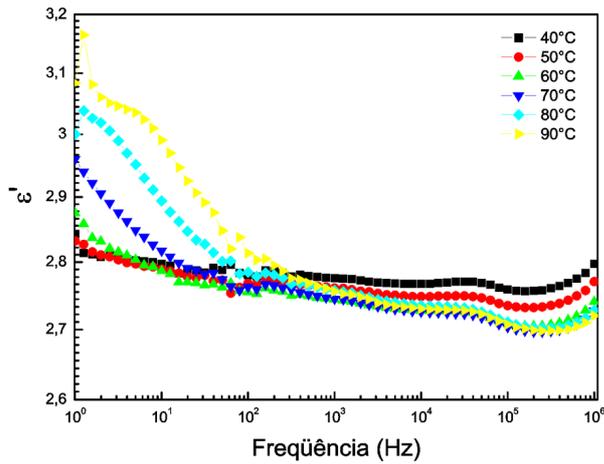


Figura 4.12: Constante dielétrica real versus frequência para amostra pura em diversos valores de temperatura

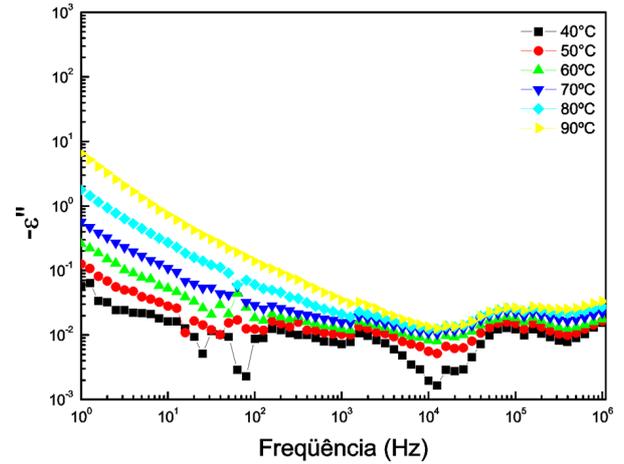


Figura 4.13: Constante dielétrica imaginária versus frequência para amostra pura em diversos valores de temperatura

da amostra pura. Do gráfico da impedância imaginária versus frequência, percebe-se a completa definição de um processo relaxativo com o aumento da temperatura, sendo esse totalmente observado para temperatura acima de a 80°C. No gráfico da parte real da impedância versus frequência, o mesmo é observado como um platô para temperaturas acima de a 80°C.

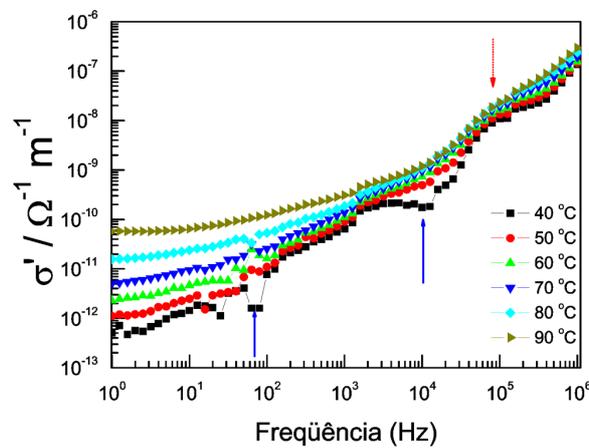


Figura 4.14: Condutividade versus frequência para amostra pura em diversos valores de temperatura

Como podemos ver, houve problemas de contato para baixas temperaturas (ver setas para cima). Observando a constante dielétrica, há a queda comum a um dielétrico. No entanto, percebemos que o pico de relaxação fica mais visível, embora

não seja observado um semicírculo no plano de Cole-Cole para a constante dielétrica. Além disso, há um pico em torno de 100 kHz. A Figura (4.15) mostra um *zoom* da

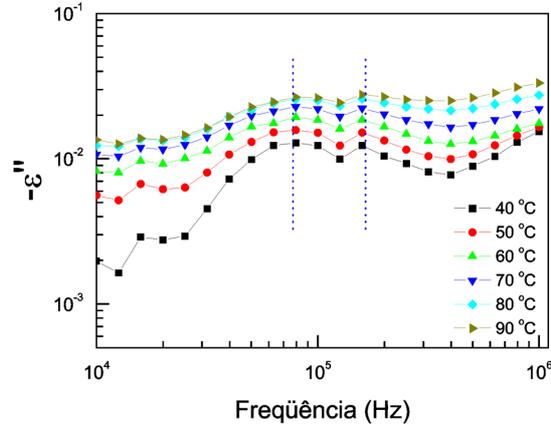


Figura 4.15: Parte imaginária da constante dielétrica da membrana pura de ormosil PDMS-TEOS no resfriamento em torno da relaxação de 100 kHz.

região de frequência na qual ocorre a possível relaxação. Como podemos observar há um pico duplo nos espectros, mas esses dois possíveis processos são ambos independentes da temperatura. O que está ocorrendo é um efeito de eletrodo/porta-amostras, ou seja, o conjunto a vazio apresenta este processo que deve ser desconsiderado dos espectros como um todo.

Como podemos ver, na Figura (4.14), a condutividade à temperatura ambiente depende linearmente da frequência a partir de 100 Hz, desprezando os efeitos dos eletrodos. O ajuste desta curva é mostrado na Figura (4.16), onde se obteve um fator de confiabilidade de R igual a 0.98598, o que é prejudicado pelos picos de eletrodo. Logo, como a condutividade ac em materiais amorfos, que é o nosso caso (ver difratograma da Figura (2.6)), é da forma [22]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 + \sigma(\omega) \quad (4.36)$$

onde σ_0 é a parte independente da frequência da condutividade e normalmente, a parte dependente da frequência, $\sigma(\omega)$, tem o seguinte comportamento:

$$\sigma(\omega) = A\omega^{s(T)} \quad (4.37)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e $s(T)$ é um expoente dependente da

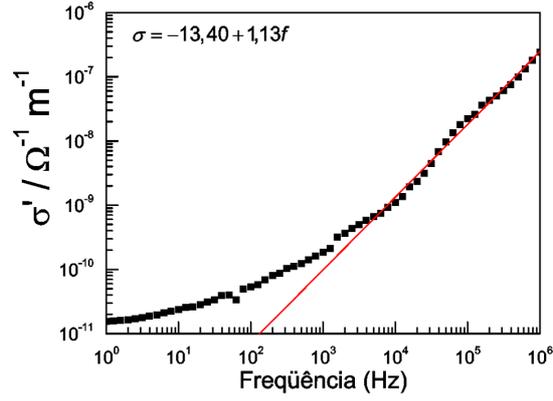


Figura 4.16: Ajuste linear da condutividade da membrana pura de ORMOSIL PDMS-TEOS para a temperatura de 80°C.

temperatura, temos que

$$\log[\sigma(\omega)] = \log(A) + s(T)\log[\omega] \quad (4.38)$$

Do ajuste, observamos que s para temperatura de 310K é igual a 0,99. Este ajuste permanece praticamente linear no intervalo de 10 Hz a 1 MHz até 80°C, o que indica uma condução eletrônica por hopping [22, 23]. Na Tabela (4.3), mostramos o resultado do ajuste até 80°C. Podemos observar que o expoente cai com o aumento da temperatura.

T(°C)	log(A)	s(T)	R
40	-13,14885	0,99257	0,98598
50	-12,88207	0,96961	0,99513
60	-12,57557	0,92563	0,9941
70	-12,32794	0,89179	0,99096
80	-11,9373	0,82522	0,98189

Tabela 4.3: Parâmetros do ajuste da dependência da condutividade com a frequência da membrana pura de ormosil PDMS-TEOS após o resfriamento.

Para 90 e 100°C, o ajuste não é mais linear neste intervalo de frequência. A dependência de $\beta = 1 - s$ com a temperatura é dada na Figura (4.17).

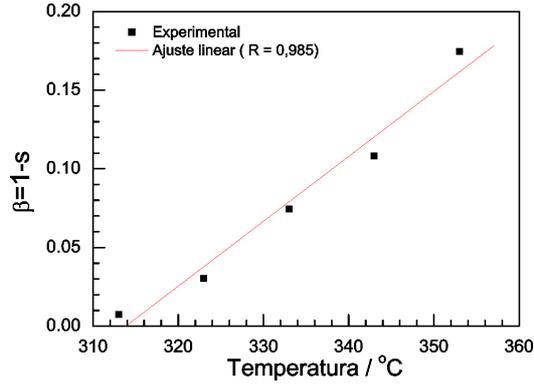


Figura 4.17: Gráfico com os parâmetros de ajuste para a amostra pura.

Podemos então obter a energia da barreira através da relação [22]

$$\beta = 1 - s = \frac{6k_B T}{W_N}. \quad (4.39)$$

Assim, usando $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$, o valor da barreira de energia W_N pode ser estimado como sendo 0,125 eV.

A dependência com a temperatura da condutividade para vários valores de frequências é dada na Figura (4.18). Como ocorre normalmente, a condutividade cresce

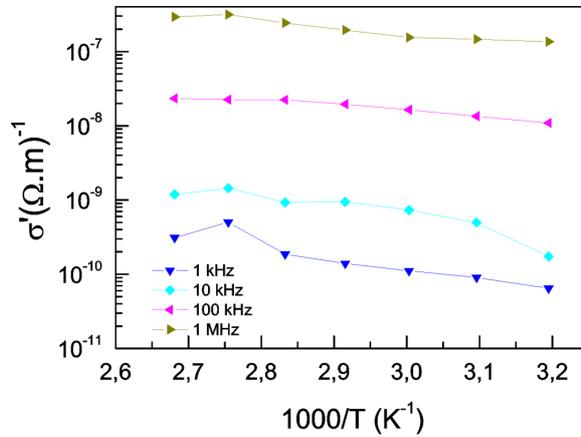


Figura 4.18: Dependência da parte real da condutividade com o inverso da temperatura para vários valores de frequência.

à medida que a frequência aumenta. Além disso, ela cresce exponencialmente com a temperatura.

4.3.2 Membranas dopadas

As membranas dopadas podem ser analisadas como compósitos. A seguir serão discutidos os medidas das membranas dopadas.

Impedância das membranas dopadas

Assim como ocorre para a membrana pura, para as membranas dopadas a impedância cai quando a temperatura aumenta. Isto pode ser visto através da considerável redução do diâmetro dos arcos de impedância nos gráficos de Cole-Cole das Figuras (4.19) a (4.22).

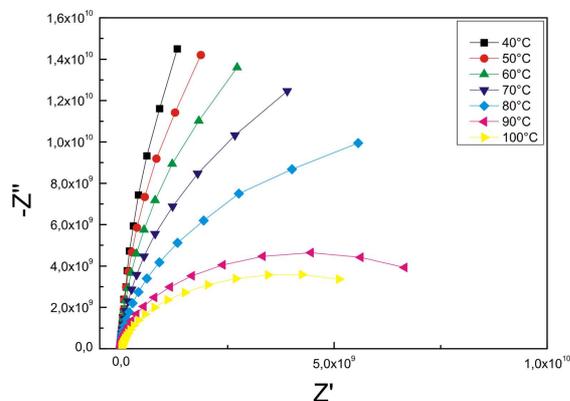


Figura 4.19: Cole-Cole da amostra com 5% de MDS para diversos valores de temperatura.

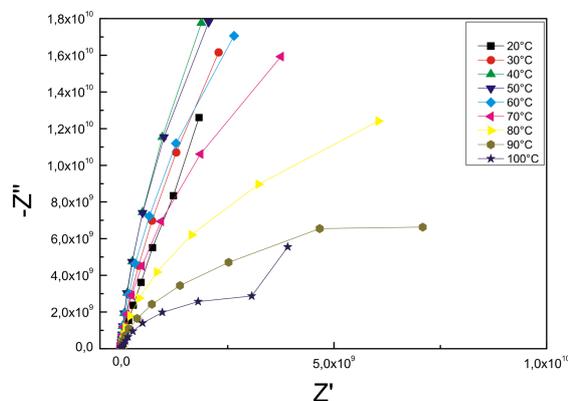


Figura 4.20: Cole-Cole da amostra com 10% de MDS para diversos valores de temperatura.

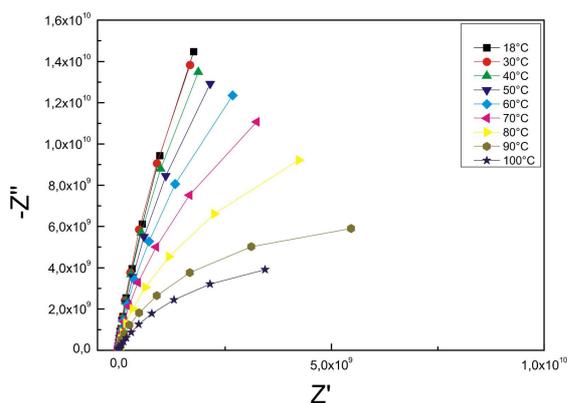


Figura 4.21: Cole-Cole da amostra com 20% de MDS para diversos valores de temperatura.

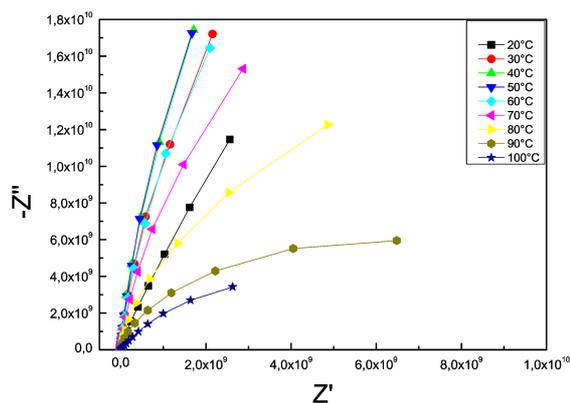


Figura 4.22: Cole-Cole da amostra com 30% de MDS para diversos valores de temperatura.

Condutividade das membranas dopadas

As Figuras (4.23) a (4.26) mostram o comportamento da condutividade em função da frequência para todas as amostras dopadas investigadas para vários valores de temperatura.

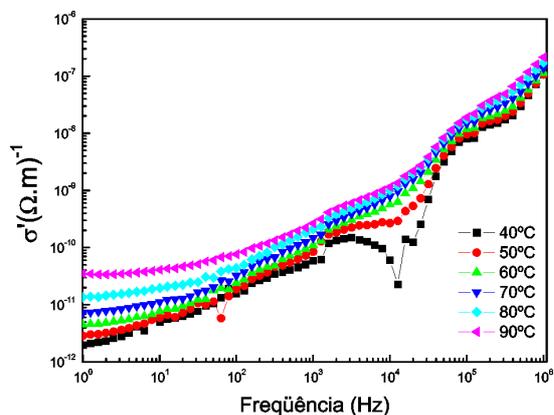


Figura 4.23: Condutividade versus frequência para amostra com 5% de MDS em diversos valores de temperatura.

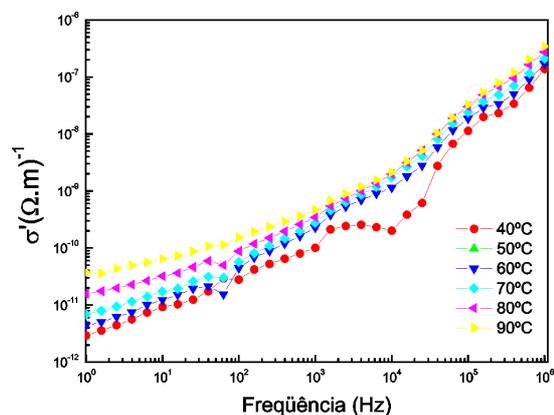


Figura 4.24: Condutividade versus frequência para amostra com 10% de MDS em diversos valores de temperatura.

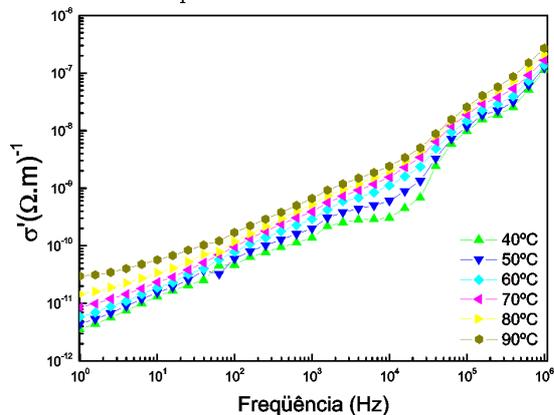


Figura 4.25: Condutividade versus frequência para amostra com 20% de MDS em diversos valores de temperatura.

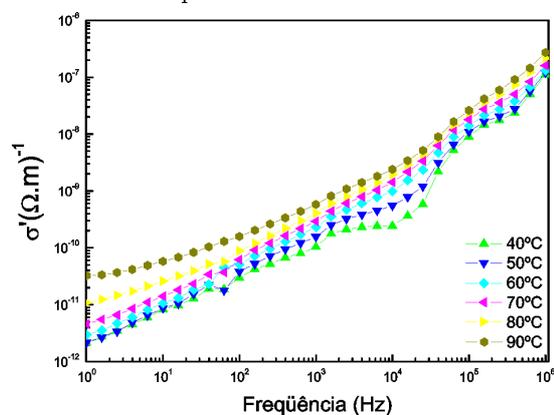


Figura 4.26: Condutividade versus frequência para amostra com 30% de MDS em diversos valores de temperatura.

Como era esperado, a condutividade de todas as amostras cresce com aumento da temperatura e/ou da frequência, assim como aconteceu com a membrana pura. No entanto para 5%, 10% e 20% praticamente inexistente o patamar que ocorre em altas temperaturas a baixas frequências.

Podemos observar também que a condutividade é maior para 20% de MDS (exceção feita ao ponto em 100°C para a concentração de 5% de MDS) com inclinação muito próximas. Esse fato é melhor observado através da Figura (4.27), onde mostramos a dependência da condutividade para vários valores de MDS em função da temperatura para a frequência de 1 kHz. Observa-se que a condutividade é praticamente linear com a temperatura para todas as concentrações de MDS. A dependência com a temperatura pode ser claramente observada nas Figuras (4.28) a (4.31). Como podemos observar, a condutividade cresce linearmente com a temperatura para todas as amostras independente da frequência.

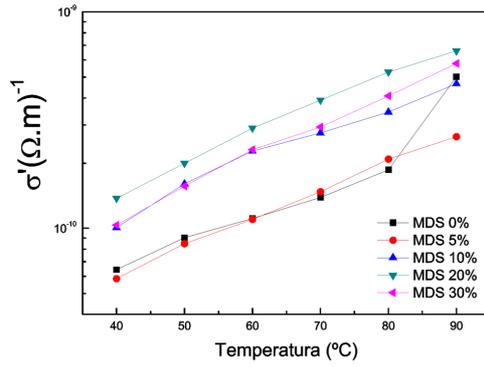


Figura 4.27: Condutividade versus temperatura para a frequência de 1kHz.

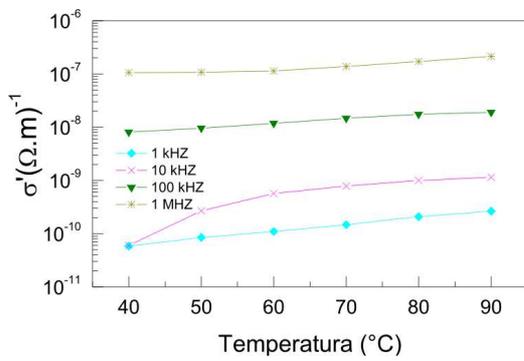


Figura 4.28: Condutividade versus temperatura para amostra com 5% de MDS em diversos valores de frequência.

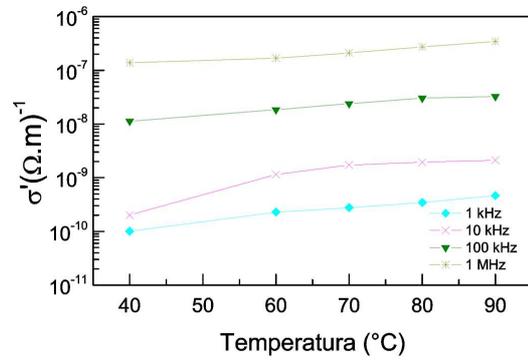


Figura 4.29: Condutividade versus temperatura para amostra com 10% de MDS em diversos valores de frequência.

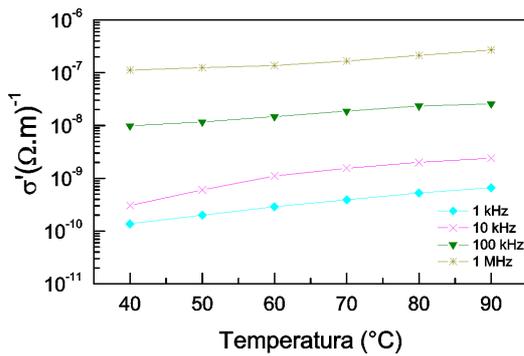


Figura 4.30: Condutividade versus temperatura para amostra com 20% de MDS em diversos valores de frequência.

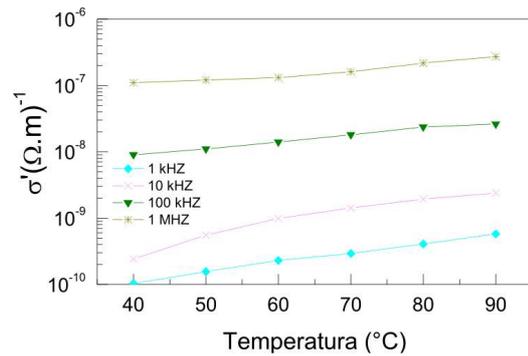


Figura 4.31: Condutividade versus temperatura para amostra com 30% de MDS em diversos valores de frequência.

Constante dielétrica das membranas dopadas

A dependência da constante dielétrica com a temperatura das amostras investigadas para vários valores de frequência é dada nas Figuras (4.32) a (4.35) para as membranas com 5%, 10%, 20% e 30%, respectivamente.

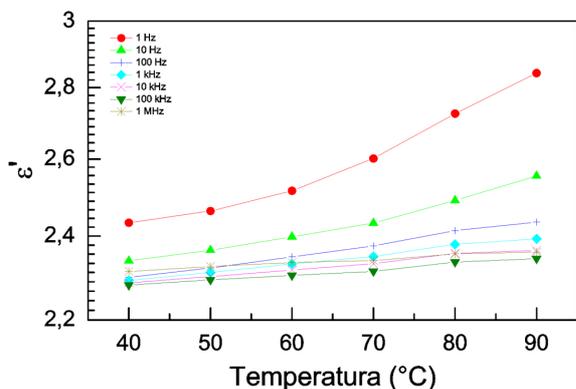


Figura 4.32: Constante dielétrica versus temperatura para amostra com 5% de MDS em diversos valores de frequência.

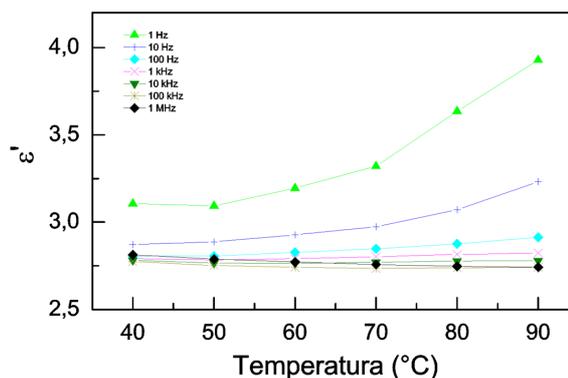


Figura 4.33: Constante dielétrica versus temperatura para amostra com 10% de MDS em diversos valores de frequência.

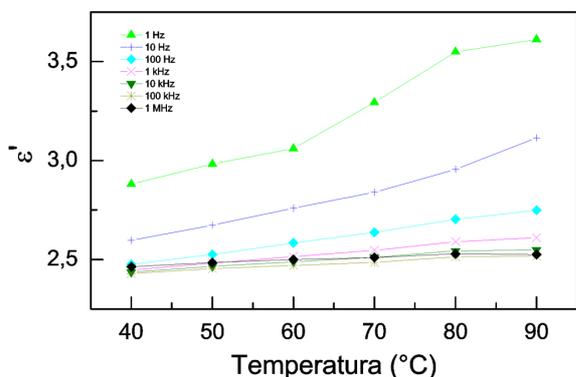


Figura 4.34: Constante dielétrica versus temperatura para amostra com 20% de MDS em diversos valores de frequência.

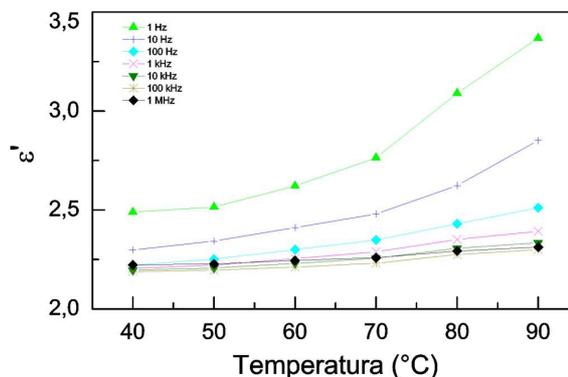


Figura 4.35: Constante dielétrica versus temperatura para amostra com 30% de MDS em diversos valores de frequência.

Como esperado, maiores frequências implicam em valores menores de constante dielétrica para todas as amostras. No entanto, um leve crescimento é observado para a permissividade em função da temperatura para baixas frequências como contribuição da condução.

4.3.3 Módulo Elétrico

Relaxação dielétrica nas membranas dopadas

Como as diversas amostras investigadas possuem dimensões diferentes, não podemos comparar os espectros de impedância das mesmas. A comparação deve ser feita no espectro do módulo elétrico, por ser uma grandeza que independe das dimensões. Além disso, o módulo elétrico salienta mais os processos relaxativos que a constante dielétrica. A Figura (4.36) mostra o comportamento dos espectros do módulo elétrico para 100°C para todas as amostras investigadas. Podemos observar que as membranas dopadas apresentam dois arcos de relaxação para o módulo elétrico. Observe que a amostra pura apresenta apenas um arco. Isto indica que a presença do MDS é responsável pela indução de um novo processo relaxativo no sistema.

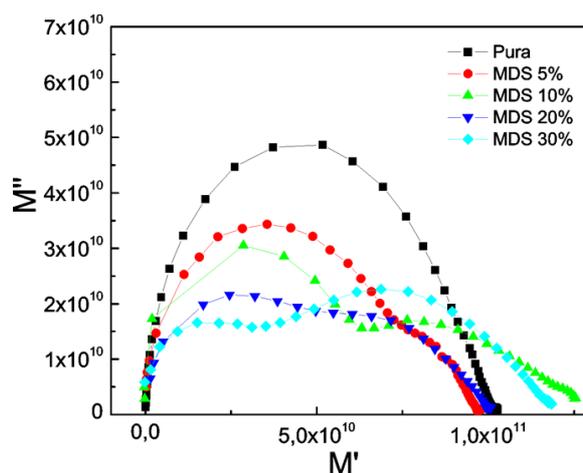


Figura 4.36: Diagrama de Argand-Gauss para o módulo elétrico de todas as membranas para a temperatura de 100°C.

4.3.4 Gráficos em função da concentração de MDS

A Figura (4.37) mostra o espectro da parte real da condutividade em função da concentração de MDS para vários valores de temperaturas na freqüências de 1kHz.

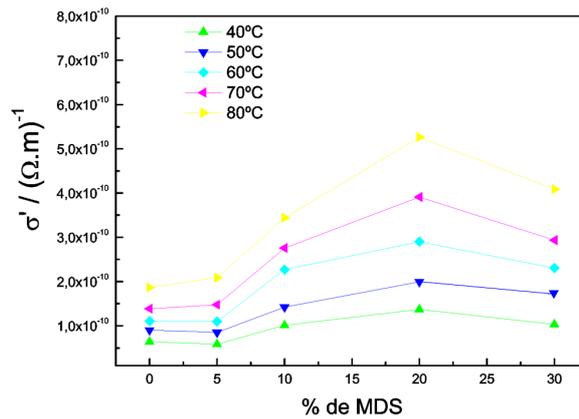


Figura 4.37: Condutividade em função da concentração de MDS em diversos valores de temperatura para frequência de 1 kHz.

Podemos observar novamente que, para 20% de concentração de MDS, a condução é maior para todas as temperaturas. Além disso, o comportamento não é linear com a concentração de MDS. Podemos salientar dois fenômenos mais interessantes. No primeiro, a concentração de 5% praticamente não altera a condução da membrana pura. E, no segundo, a amostra de 30% tem condução menor que a de 20%. Ou seja, algum efeito competitivo que faz com que a maior concentração de MDS (30% versus 20%) não implique em maior condução.

Gráficos em 3D com Cole-Cole

Os gráficos em 3D tem a vantagem de fornecer uma visão mais geral do processo de relaxação, uma vez que resumem em um único gráfico o plano de Argand-Gauss da impedância, além da parte real da impedância e da parte imaginária em função da frequência. Da Figura (4.38) à Figura (4.47) estão os gráficos 3D para todas as amostras na temperatura de 40°C e 100°C.

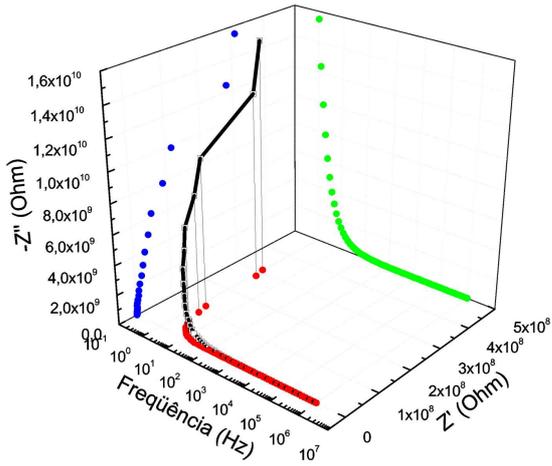


Figura 4.38: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra pura à 40°C.

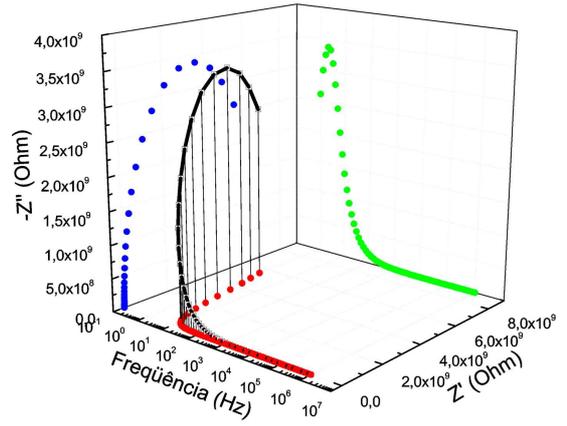


Figura 4.39: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra pura à 100°C.

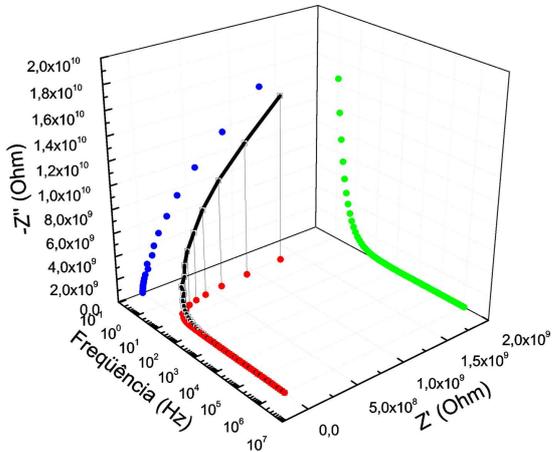


Figura 4.40: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 5% à 40°C.

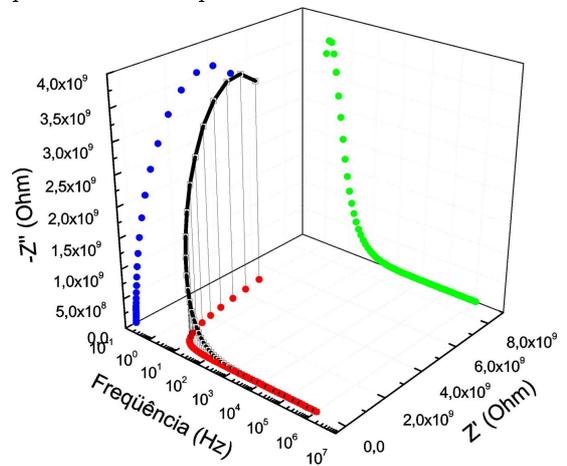


Figura 4.41: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 5% à 100°C.

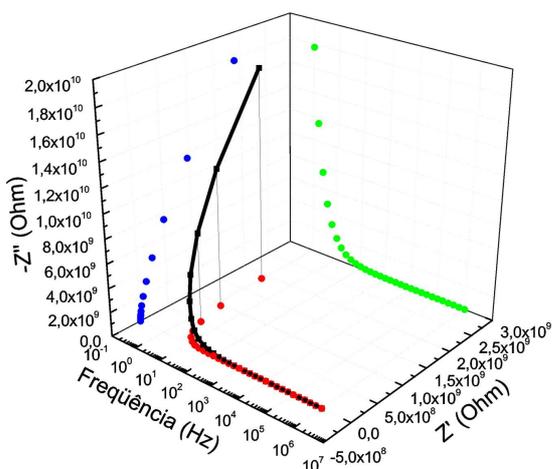


Figura 4.42: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 10% à 40°C.

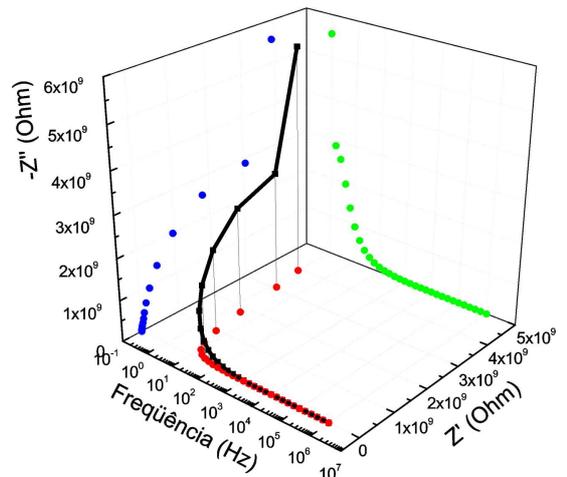


Figura 4.43: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 10% à 100°C.

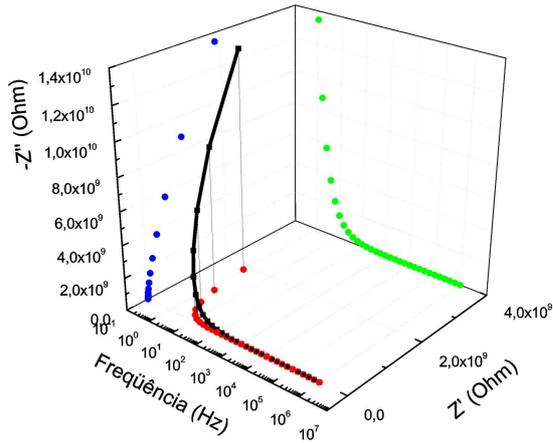


Figura 4.44: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 20% à 40°C.

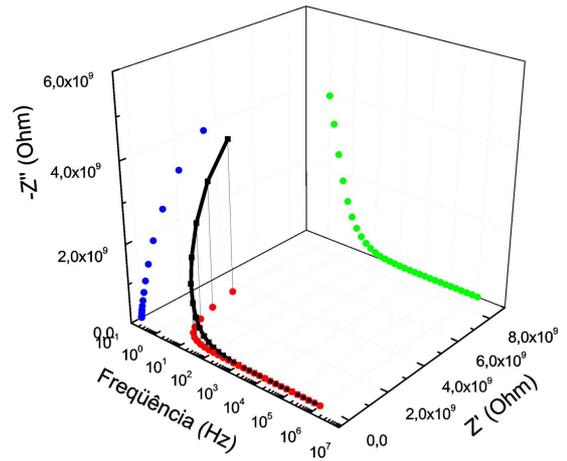


Figura 4.45: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 20% à 100°C.

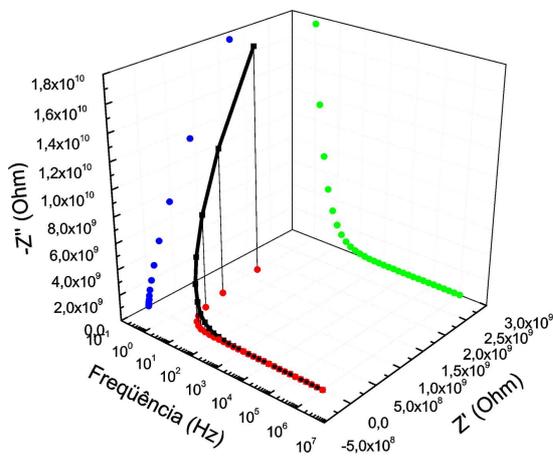


Figura 4.46: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 30% à 40°C.

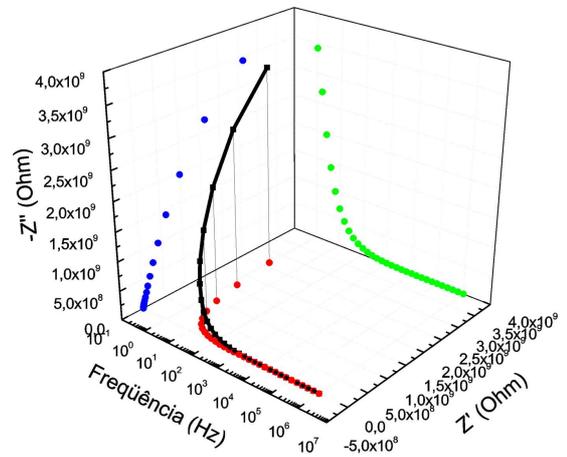


Figura 4.47: Gráfico 3D com Cole-Cole para a amostra com MDS 30% à 100°C.

Capítulo 5

Propriedades vibracionais:

Espectroscopia no infravermelho

Neste capítulo discutiremos a técnica de Espectroscopia no Infravermelho a qual foi utilizada para determinar as propriedades vibracionais das membranas de ORMOSIL dopadas com MDS.

5.1 Introdução teórica

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. As espectroscopias no infravermelho e Raman são os métodos experimentais mais utilizadas para estudar as propriedades vibracionais de um material, em outras palavras, estas técnicas são complementares tendo em vista que uma técnica permite observar modos normais de vibração que algumas vezes são inativos na outra. Estas duas técnicas consistem em uma poderosa ferramenta para caracterização de compostos orgânicos [24]. O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades mais características e, devido à isso, a espectroscopia na região do infravermelho é amplamente aplicável para a identificação dos mais variados compostos químicos.

Um modo normal de vibração é um movimento da molécula em torno de sua posição de equilíbrio, em que o centro de massa da molécula permanece inalterado,

caso contrário o modo de vibração será acústico (translacional). Os modos de vibração acústicos são devido à translação de todos os átomos da molécula simultaneamente em uma dada direção. O número total de modos normais que uma determinada molécula com n átomos pode ter é $3n - 6$ modos, ou seja, são considerados todos os graus de liberdade da molécula subtraindo apenas as translações e as rotações ao longo dos 3 eixos cartesianos. Uma molécula linear tem $3n - 5$ modos, uma vez que não há rotação ao longo do eixo da própria molécula e para o caso de um sólido, o número total de modos é $3n - 3$, visto que não há rotações de moléculas em um sólido. A Figura (5.1a) mostra os três possíveis modos normais de vibração da água e o esboço dos espectros de infravermelho com diferentes polarizações para a molécula de água Figura (5.1b) [25].

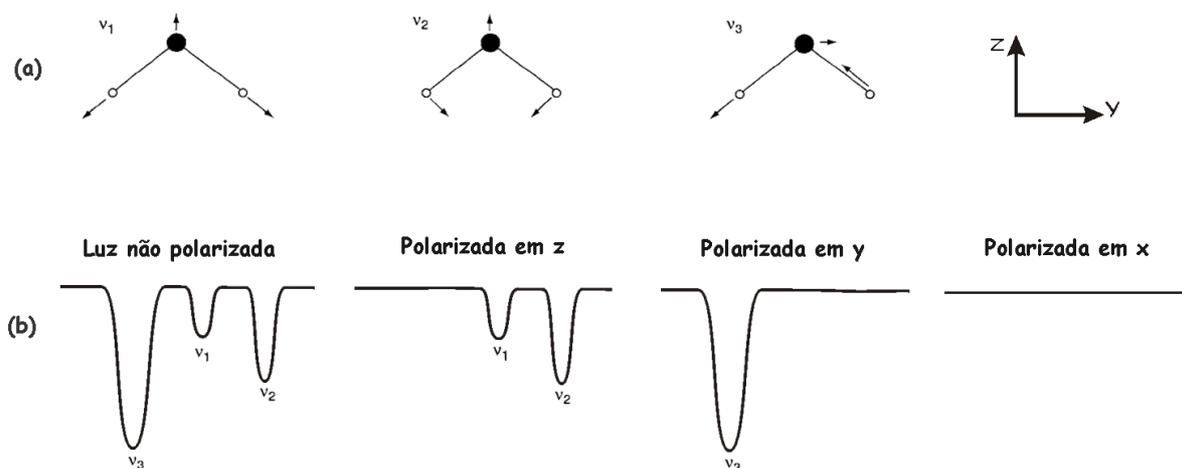


Figura 5.1: Os três possíveis modos normais de vibração (a) e esboço dos espectros de infravermelho com diferentes polarizações (b) para a molécula de água.

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais poliméricos. A análise vibracional dos polímeros pode fornecer informações importantes da composição, estrutura configuracional, concentração de um determinado composto etc, e além disso, pode fornecer também indicações de forças interatômicas devido à presença de interações moleculares.

Enquanto que a espectroscopia Raman é dada por um espalhamento inelástico, a espectroscopia no infravermelho se baseia na absorção de luz através de ressonâncias das

vibrações moleculares, uma vez que estas vibram com frequências quantizadas na região correspondente à radiação infravermelha do espectro. Assim é possível fazer uma perfeita analogia com o oscilador harmônico forçado. Entretanto, um modo normal de vibração só será visível no espectro de infravermelho se o momento de dipolo da molécula muda durante a vibração. Quando a radiação incidente tem exatamente ou aproximadamente a mesma frequência de oscilação deste modo, esta é absorvida pela mesma causando um pico no espectro de absorbância, e conseqüentemente, permitindo identificar cada uma das ligações químicas através de seus modos normais de vibração [26].

Se uma energia radiante, com intensidade conhecida em todos os comprimentos de onda de seu espectro, é fornecida à amostra por meio de um feixe incidente e a intensidade do feixe transmitido for analisada, poderá ser observado que a intensidade será menor em alguns números de onda particulares. Isso significa que as vibrações das ligações presentes na amostra absorveram seletivamente estas frequências. Tal conhecimento permite a identificação de algumas das ligações presentes na amostra, contribuindo para sua caracterização. Em termos mais práticos, os espectros da amostra desconhecida podem ser comparados com espectros de amostras padrões, facilitando a identificação do material [2].

Nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde exatamente ao número de bandas observadas no espectro. Isso acontece devido à existência de vibrações de mesma energia (estados degenerados), apresentando a mesma frequência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro .

A polarização da luz incidente é um outro fator que influencia seriamente nos resultados. Para o caso anterior da molécula de água, o esboço do espectro ilustra os seus três modos normais possíveis, ν_1 (estiramento simétrico), ν_2 (dobramento ou "*bending*") e ν_3 (estiramento assimétrico), os dois primeiros modos causam uma variação da polarizabilidade ao longo do eixo Z e o terceiro ao longo do eixo Y. Dessa forma, se um cristal de água for irradiado com luz não polarizada, todos os modos normais deverão aparecer no espectro. Se o cristal for irradiado com luz polarizada em Z, os dois primeiros modos deverão aparecer, uma vez que estes causam uma variação da polarizabilidade ao longo desse eixo. Se o cristal for irradiado com luz polarizada em Y, somente o modo do

estiramento assimétrico deverá aparecer já que a polarizabilidade varia ao longo de Y e se o cristal for irradiado com luz polarizada em X, nenhum modo deverá se apresentar pois nenhum deles causam variação da polarizabilidade ao longo de X. Porém, para materiais amorfos como a maioria dos polímeros, todos os modos de todas as moléculas irão aparecer no espectro devido ao fato de não haver um arranjo periódico da rede.

Há duas formas comumente usadas para expressar a fração da luz absorvida pela amostra: a *transmitância* e a *absorbância*. Se a intensidade da luz incidente é I_0 e a intensidade da luz que passa através da amostra é I a transmitância (T) é dada pela razão [25]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.1)$$

A *transmitância percentual* ($T\%$), também é muito utilizada e é facilmente encontrada pela expressão $T\% = 100T$. Entretanto, é mais comum representar a luz absorvida diretamente pela absorbância (A) definida como [25, 27]

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

A absorbância é frequentemente chamada de *densidade óptica*. Quando $I = I_0$, nenhuma luz é absorvida e $A = 0$. Quando $I = 0,01I_0$, a fração da luz que passa através da amostra é $\frac{1}{100}$ e a absorbância é 2 [25].

A razão pela qual é mais útil medir a absorbância é que essa grandeza é diretamente proporcional à concentração (C) e à distância que a luz percorre através da amostra (ℓ). Esta é então expressa pela *Lei de Beer* [25, 27],

$$A = \epsilon C \ell \quad (5.3)$$

onde a constante de proporcionalidade (ϵ) é chamada de coeficiente de extinção. Se C é dado em moles por litro, e ℓ é dado em cm, ϵ tem unidades de litros moles⁻¹ cm⁻¹ (M⁻¹cm⁻¹) e é frequentemente mencionado como *absorbtividade molar*. O coeficiente de extinção diz o quanto uma amostra absorve luz em um comprimento de onda específico.

Há diversos métodos para se obter um espectro infravermelho de uma determinada amostra, um deles é o da Reflectância Total Atenuada (ATR). A espectroscopia de Reflexão Interna ou Reflectância Total Atenuada (ATR) é uma técnica utilizada para

se obter espectros no infravermelho de amostras de materiais muito densos ou com alta absorção, que não podem ser analisados pelos métodos convencionais, como pastilhas ou filmes. O princípio deste tipo de espectroscopia baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão. No ponto de reflexão (de acordo com observações experimentais) o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra.

5.2 Montagem experimental

As medidas dos espectros de infravermelho das amostras de ORMOSIL foram realizadas à temperatura ambiente através do método de ATR com 64 aquisições no intervalo de 600 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} em um espectrômetro Nicolet Nexus 470 com interferômetro que analisa o espectro por transformada de Fourier (FTIR), como mostra a Figura (5.2). Nesse aparato experimental, a radiação de uma fonte monocromática com

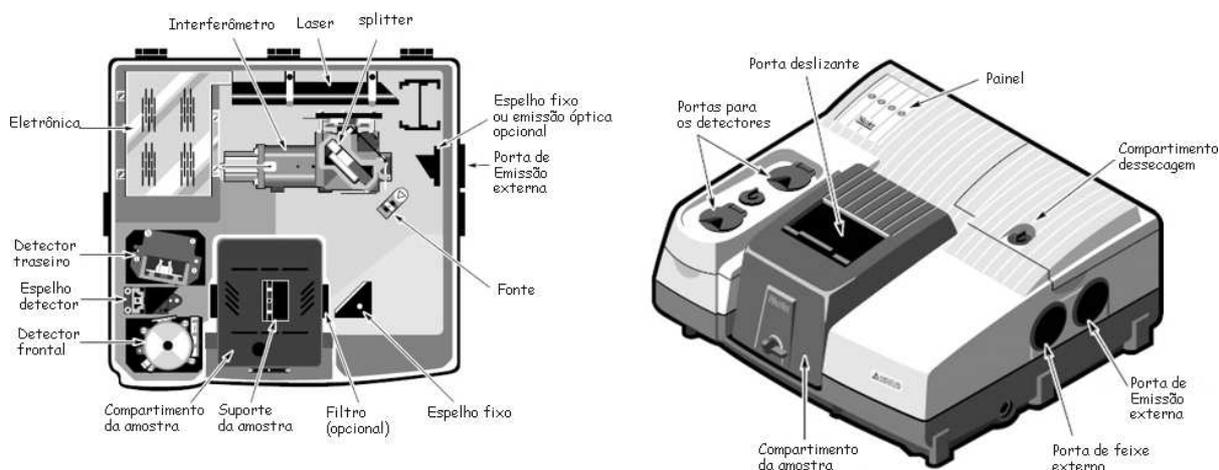


Figura 5.2: Ilustração dos componentes internos e externos do espectrômetro Nicolet Nexus 470.

um comprimento de onda bem definido (λ) é dividida em dois feixes A e B, cada um correspondendo idealmente a 50% do original, no *beamsplitter* (divisor de feixe). O feixe A segue em direção ao espelho fixo que o reflete novamente para o *beamsplitter* onde parte desse feixe volta para a fonte e parte segue para o detector. O feixe B segue em direção ao espelho móvel. O espelho móvel também reflete o segundo feixe mandando

parte para a fonte e parte segue para o detector. Se a posição do espelho móvel é tal que o feixe B percorre a distância que o feixe A percorre mais ou menos um fator $n\lambda$ (com $n=0, 1, 2, 3, \dots$), então os dois feixes estão em fase, reforçando um ao outro (interferência construtiva) e, neste caso, a energia que chega ao detector é máxima. Por outro lado, se a posição do espelho móvel for tal que o caminho do feixe B seja diferente daquele do feixe A por $(n + \frac{1}{2})\lambda$, então os dois feixes estarão 90° fora de fase, anulando um ao outro. Nesse caso, a energia que chega no detector é mínima. Todo esse processo está ilustrado na Figura (5.3).

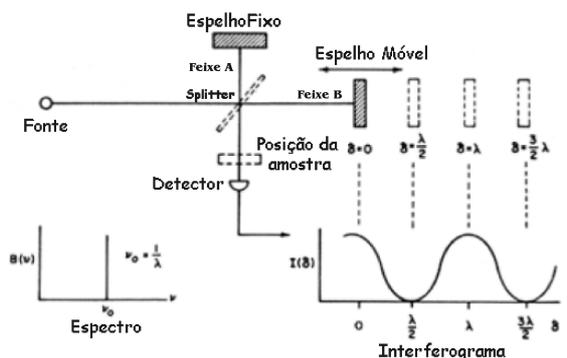


Figura 5.3: Diagrama simplificado mostrando os principais componentes do espectrômetro Nexus 470.

5.3 Resultados

Na Figura (5.4) é mostrado o espectro de infravermelho para as amostras de ORMOSIL na região entre 650 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} e na região 2750 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} .

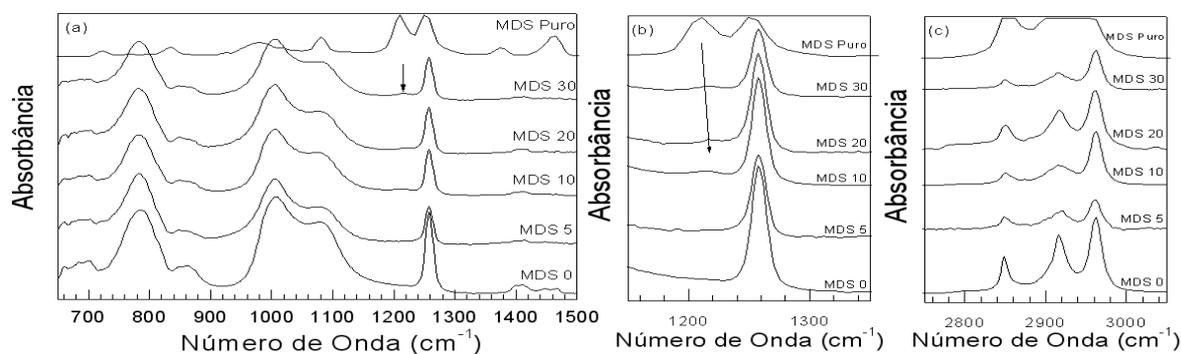


Figura 5.4: Espectro de infravermelho completo para todas as membranas e para o MDS.

Para garantir uma melhor resolução na análise, os espectros foram divididos em duas regiões: Uma região 1 localizada entre 600 e 2000 cm^{-1} e uma região 2 localizada entre 2550 e 3150 cm^{-1} . A primeira região é mostrada na Figura (5.5), e é nela que estão contidos a maioria dos picos do espectro. Nesta região foram observado picos

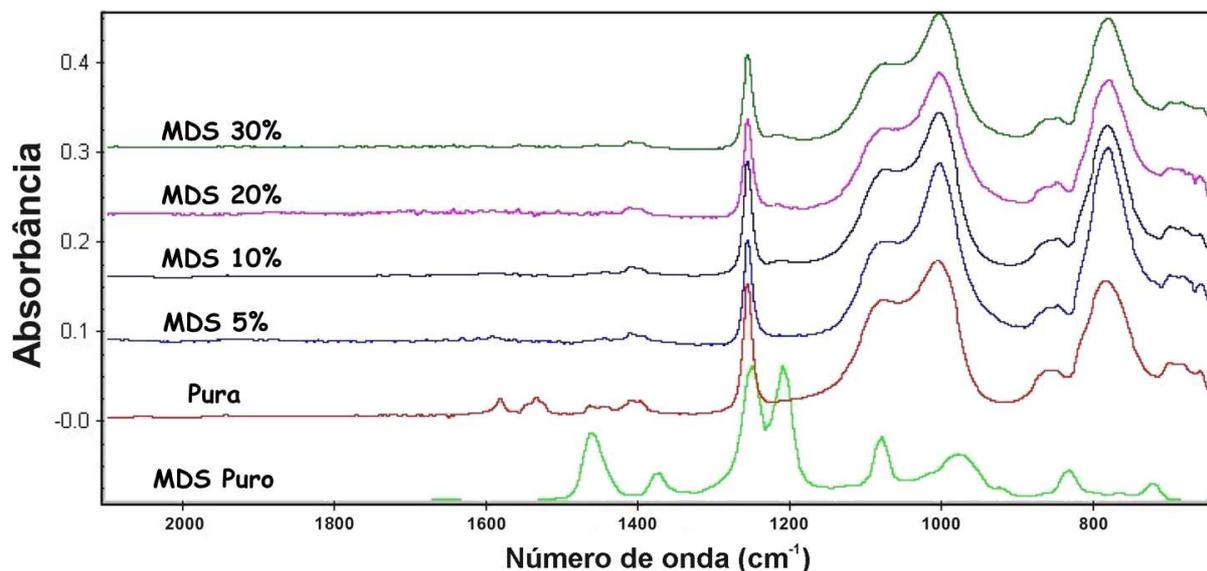


Figura 5.5: Espectro de infravermelho na região entre 600 e 2000 cm^{-1} para todas as membranas e para o MDS.

em 662 cm^{-1} , 673 cm^{-1} , 685 cm^{-1} , 701 cm^{-1} que são devido às vibrações de grupos pertencentes às cadeias do PDMS. O pequeno pico localizado em 722 cm^{-1} é devido ao movimento *rocking* do radical orgânico CH_2 que existe em abundância no MDS mas em pouca quantidade no TEOS, o que explica o fato de o pico ficar mais evidente nas membranas dopadas do que na pura. Os picos em 783 cm^{-1} e em 862 cm^{-1} são referentes o estiramento simétrico do conjunto Si-O-Si . O pico em 862 cm^{-1} é possivelmente devido à deformação da ligação Si-CH_3 . O pico em 1007 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação Si-O . O pico em 1078 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si . O pico localizado em 1217 cm^{-1} é a única evidência clara do MDS, visto que esse pico não aparece no espectro da membrana pura e sua intensidade cresce com a concentração de MDS, esse pico é devido à oscilação da ligação S=O . Em 1257 cm^{-1} está localizado um outro pico referente à deformação assimétrica da ligação Si-CH_3 . Os picos localizados em 1398 cm^{-1} e 1412 cm^{-1} e são referentes à deformação assimétrica

do grupo CH_2 .

A segunda região do espectro é mostrada na Figura (5.6). Nessa região apareceram apenas três modos de vibração e todos são referentes à diferentes frequências de oscilação da ligação C–H. Em trabalhos similares à este, onde há a presença de grupos S=O, S–O, C–H, C–S, OH etc, foram observados picos semelhantes. Todos os picos discutidos anteriormente estão sintetizados na Tabela (5.1)

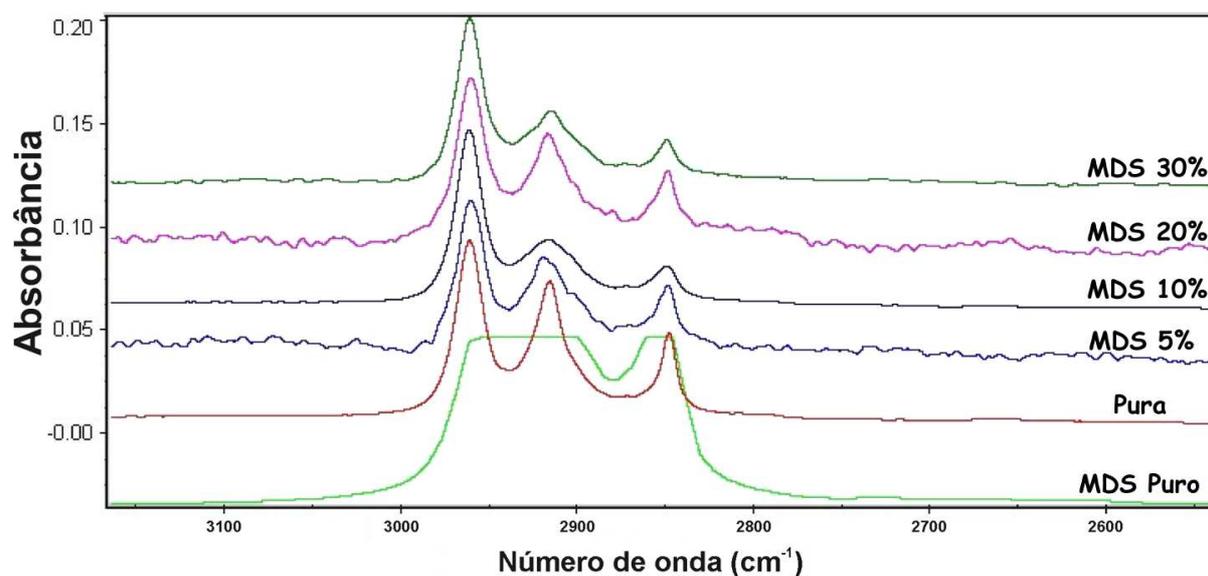


Figura 5.6: Espectro de infravermelho na região entre 2550 e 3150 cm^{-1} para todas as membranas e para o MDS.

Número da banda	Concentração de MDS					Modo Normal de Vibração Relacionado
	0%	5%	10%	20%	30%	
1	662	660	661	662	662	siloxano esquelético
2	672	673	673	675	674	siloxano esquelético
3	685	685	685	685	686	Si-C esquelético
4	701	701	702	699	700	PDMS ou Si-C
5	fraco	723	722	721	722	CH ₂ rock
6	785	783	783	782	782	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$ ou ρCH_3 $\delta\text{Si-CH}_3$
7	849	848	848	847	848	
8	864	858	862	860	862	Etil ou Si-CH ₃
9	1007	1004	1006	1007	1005	$\nu_s(\text{C-C})$
10	1080	1078	1072	1074	1076	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$
11		1217	1213	1217	1216	$\nu(\text{S} = \text{O})$
12	1258	1259	1257	1257	1257	Si-CH ₃
13	1399	1396	1398	1401	1400	CH ₂ scissor
14	1412	1412	1410	1412	1413	
15	1548	1552	1549	1544	1558	
16	1585	1592	1595	1594	1593	
17	2849	2848	2850	2849	2849	$\nu(\text{C-H})$
18	2915	2917	2917	2918	2916	
19	2961	2961	2961	2961	2962	

Tabela 5.1: Tabela dos picos da absorvância do espectro infravermelho à temperatura ambiente para as membranas de ORMOSIL

Capítulo 6

Propriedades vibracionais:

Espectroscopia Raman

Neste capítulo discutiremos a técnica de Espectroscopia Raman a qual foi utilizada para determinar as propriedades vibracionais das membranas de ORMOSIL dopadas com MDS.

6.1 Introdução teórica

A espectroscopia Raman, ao lado da espectroscopia no infravermelho, é uma das principais técnicas utilizadas no estudo das propriedades vibracionais de moléculas. Para isso, o material a ser estudado é irradiado com uma luz monocromática estável numa frequência bem definida ν_0 . Esta por sua vez interage com o material sofre um espalhamento emitindo de volta uma luz policromática. A maior parte da luz espalhada não é modificada e possui a mesma frequência ν_0 . Esse processo é conhecido como *espalhamento elástico ou Rayleigh*. Uma pequena fração ($\sim 10^{-3}$) da luz espalhada possui frequência $\nu_0 \pm \nu_i$. Esse fenômeno é conhecido como *espalhamento inelástico ou Raman*. A Figura (6.1) ilustra os diversos tipos de espalhamento e os compara com a absorção de radiação no infravermelho.

Como podemos observar, a luz incidente pode tanto ceder energia ao sistema, criando um modo normal de vibração, quanto absorver energia do mesmo, destruindo

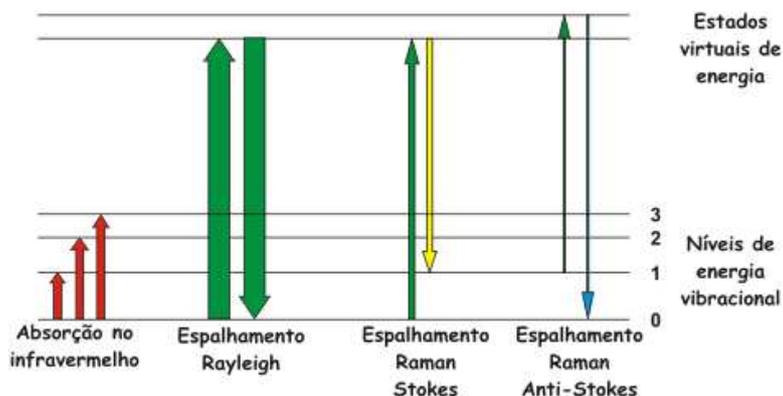


Figura 6.1: Diagrama esquemático dos processos de absorção no infravermelho, espalhamento Rayleigh e Raman.

um modo normal de vibração. Dessa maneira temos as linhas Stokes com $\nu = \nu_0 - \nu_i$ e Anti-Stokes com $\nu = \nu_0 + \nu_i$. Essas linhas não são bem definidas em uma única posição, mas na verdade, obedecem a uma distribuição lorentziana em torno de um valor máximo ω_i . A Figura (6.2) mostra o espectro Raman do clorometano [27]. É possível notar que

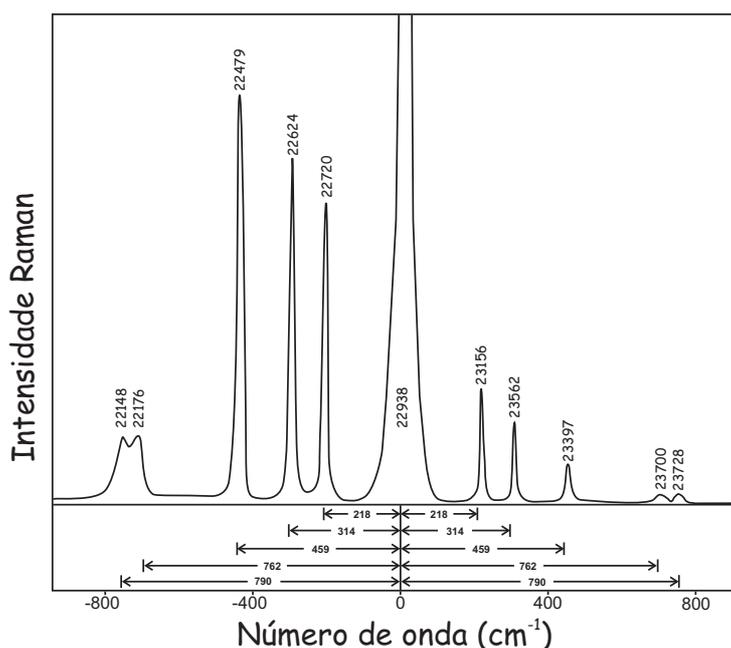


Figura 6.2: Espectro Raman para o clorometano evidenciando as porções Stokes e anti-Stokes.

os picos Stokes são bem mais intensos do que os picos anti-Stokes. Isso deve-se ao fato de que é muito mais provável criar um fônon no material do que destruir um fônon no mesmo, uma vez que estes obedecem uma distribuição estatística que depende da energia

e da temperatura do sistema. Dada pela Expressão [25],

$$n_i = Ag_i e^{-E_i/k_B T} \quad (6.1)$$

onde n_i é o número de moléculas no estado i , A é uma constante de normalização adimensional, k_B é a constante de Boltzmann, E_i é a energia da molécula no estado i , g_i é o fator de degenerescência e T é a temperatura. Pode-se determinar então a relação entre as populações de dois estados i e j através da razão,

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\Delta E_i/k_B T} \quad (6.2)$$

Uma molécula diatômica pode ser representada pelo oscilador harmônico, ou seja, a energia E_0 para o estado fundamental E_0 será $\frac{1}{2}\hbar\omega$ e a energia E_j para um estado qualquer será $(j + \frac{1}{2})\hbar\omega$. Assim, substituindo na Expressão (6.2) e admitindo que não há estados degenerados ($g_j = g_i = 1$), obtemos

$$\frac{n_j}{n_0} = \frac{e^{-(j+\frac{1}{2})\hbar\omega/k_B T}}{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T}} = e^{-j\hbar\omega/k_B T}. \quad (6.3)$$

Esta expressão relaciona a população de moléculas em um estado qualquer j com o número de moléculas no estado fundamental. Quanto maior a temperatura maior será a população de moléculas em estados excitados, e no caso de um cristal, maior será a população de fônons. Portanto, a melhor maneira de estudar as fracas linhas Anti-Stokes, é aquecendo o material para assim aumentar a população de fônons e conseqüentemente aumentar a probabilidade de destruir o mesmo, retirando assim, energia do sistema.

Todos esses processos estão vinculados à conservação da energia do sistema. Dessa forma, podemos escrever a equação de conservação,

$$h\nu_0 = h\nu \pm h\nu_i \quad (6.4)$$

onde h é a constante de planck, ν_0 a freqüência da luz incidente, ν a freqüência da luz espalhada e ν_i é a freqüência da vibração molecular.

Para compreender melhor como acontece a interação da radiação com a matéria, consideremos um campo elétrico senoidal \vec{E} com freqüência angular ν_0 dado por,

$$\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (6.5)$$

onde \vec{E}_0 é o valor máximo do campo elétrico. Como foi mostrado na Equação (4.23), o momento de dipolo elétrico \vec{p} está relacionado com o campo elétrico através da polarizabilidade

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}. \quad (6.6)$$

Se uma molécula é posicionada no campo elétrico representado pela Equação (6.5), um momento de dipolo elétrico \vec{p}_{ind} é induzido na mesma, pois o núcleo se desloca na direção do campo e a nuvem eletrônica na direção oposta. Assim, temos que,

$$\vec{p}_{ind} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (6.7)$$

Entretanto, α é uma propriedade molecular cuja magnitude varia quando a molécula oscila, assim, assumindo harmonicidade a polarizabilidade varia em torno de um valor de equilíbrio α_0 com uma frequência natural de vibração ν_i da ligação química:

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos(2\pi\nu_i t) \quad (6.8)$$

onde $\Delta\alpha$ é a variação máxima da polarizabilidade. Substituindo a Equação (6.8) na Equação (6.7), obtemos

$$\vec{p}_{ind} = [\alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos(2\pi\nu_i t)] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (6.9)$$

Esta última expressão pode ser reorganizada com o auxílio da identidade trigonométrica $\cos\theta\cos\phi = \frac{1}{2}[\cos(\theta + \phi) + \cos(\theta - \phi)]$. Sendo assim, temos

$$\vec{p}_{ind} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 t) + \frac{1}{2} (\Delta\alpha) \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_i)t] \quad (6.10)$$

Embora um modelo clássico simplificado tenha sido usado, a Equação (6.10) prediz que o momento de dipolo induzido oscila com componentes de frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh), $\nu_0 - \nu_i$ (radiação Stokes) e $\nu_0 + \nu_i$ (radiação anti-Stokes) [25, 28]. Este resultado é consistente com o que foi mencionado anteriormente.

Em materiais cristalinos, os quais as moléculas se arranjam periodicamente, os fônons são bem definidos em cada uma das orientações x, y ou z e se propagam quase que livremente ao longo da rede. Porém, em materiais amorfos como a maioria dos polímeros, não há uma periodicidade no arranjo das moléculas e por essa razão a espectroscopia Raman em polímeros é mais voltada para estudo da composição, grupos funcionais, estrutura configuracional, concentração de um determinado composto etc.

6.2 Montagem experimental

Nas medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro da Jobin Yvon modelo T64000 de três estágios: um duplo subtrativo e um espectrógrafo, como mostra o diagrama da Figura (6.3)

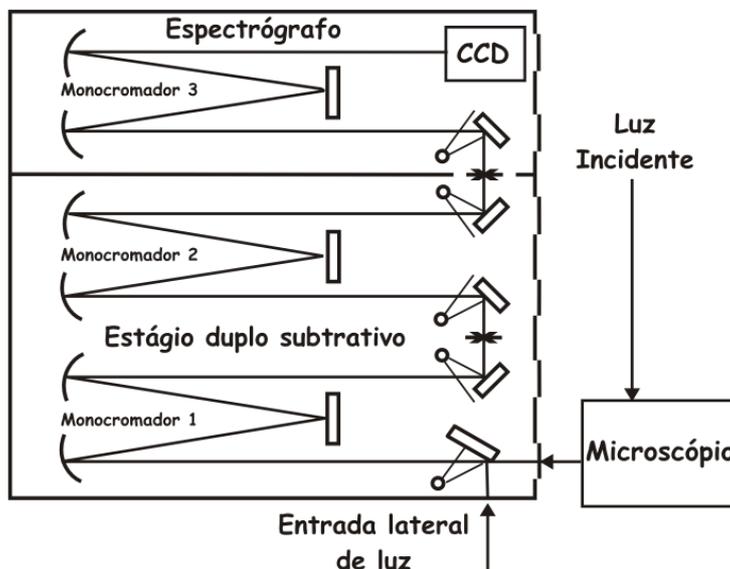


Figura 6.3: Diagrama óptico do modelo T64000 equipado com microscópio.

Nessa configuração, o subtrativo duplo é usado como um filtro sintonizável na região do espectro definida pelos mecanismos de varredura e grades de difração, como mostra a Figura (6.4). A luz policromática espalhada pelo material entra pela fenda S_1 e é dispersa pela grade de difração G_1 . A saída do primeiro monocromador, a fenda $S_{i\frac{1}{2}}$ seleciona uma banda espectral entre λ_1 e λ_2 . A grade de difração G_2 , no segundo monocromador, recombina a radiação dispersa na fenda de saída $S_{i\frac{2}{3}}$, resultando novamente em uma luz policromática, porém limitada ao intervalo de comprimento de onda $\lambda_1 - \lambda_2$. Essa radiação então segue o espectrógrafo que serve como um dispersor, onde a luz vinda da fenda $S_{i\frac{2}{3}}$ é dispersa pela grade G_3 . Em seguida é detectada em um dispositivo de carga-acoplada (CCD) resfriado com N_2 líquido de 1024×512 pixels, com pixels de $26 \times 26 \mu m^2$. Em nosso sistema, a luz de um laser Coherent modelo Innova de luz verde cujo comprimento de onda $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ foi levada à amostra por meio de um microscópio confocal Olympus modelo BX40 com uma lente Nycon 20X/0,35, o que permite realizar

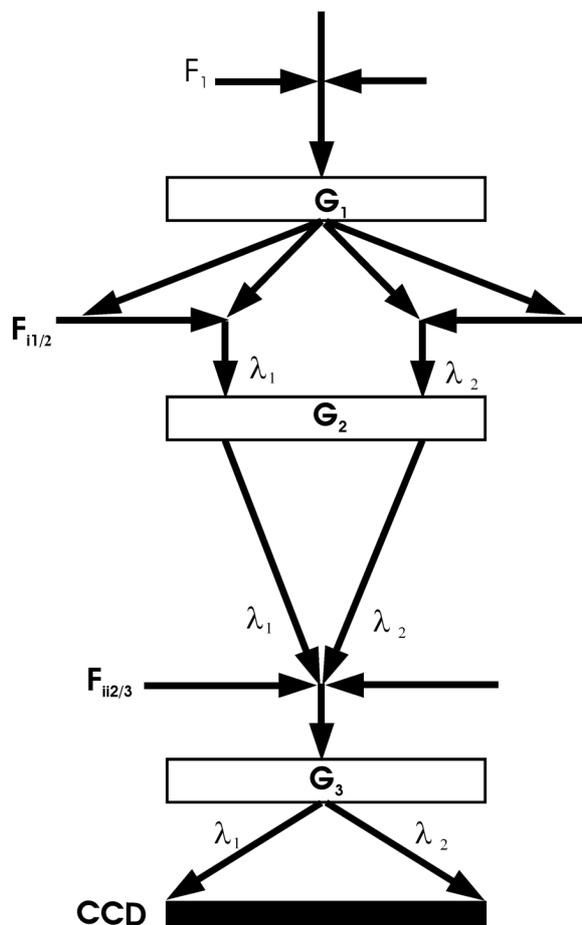


Figura 6.4: Funções do subtrator e do espectrógrafo.

apenas medidas na configuração de retroespalhamento. Os dois monocromadores servem para garantir uma melhor resolução do espectro detectado pelo CCD. Mas para garantir o máximo aproveitamento dessa resolução, o espectro foi então dividido em quatro partes: no intervalo de 100 à 600 cm^{-1} , no intervalo de 660 à 960 cm^{-1} , no intervalo de 1000 à 1500 cm^{-1} e no intervalo de 2820 à 3000 cm^{-1} , todos medidos à temperatura ambiente.

6.3 Resultados

Os espectros Raman das cinco membranas para a região compreendida entre 100 e 600 cm^{-1} são mostrados na Figura (6.5). Nesta região, foram observados quatro picos nas posições 156 cm^{-1} e 193 cm^{-1} são referentes às oscilações do esqueleto do siloxano. Os picos localizados em 490 cm^{-1} e 500 cm^{-1} são referentes ao anel de

tetrasiloxano. Isso explica a intensidade dos mesmos, uma vez que a fase PDMS/TEOS é a mais abundante nas membranas [29, 30, 24].

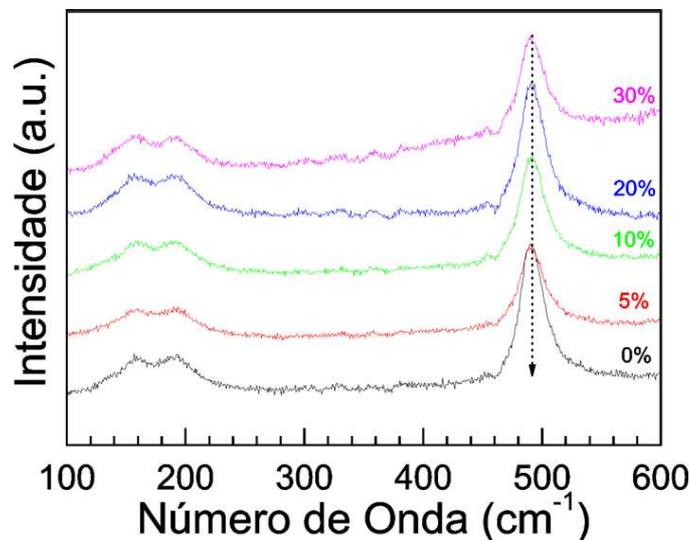


Figura 6.5: Espectros Raman na região compreendida entre 100 e 600 cm^{-1} para as diferentes concentrações de MDS.

Os espectros para a região compreendida entre 660 à 960 cm^{-1} são mostrados na Figura (6.6). Para essa região do espectro, o pico mais intenso observado em 689

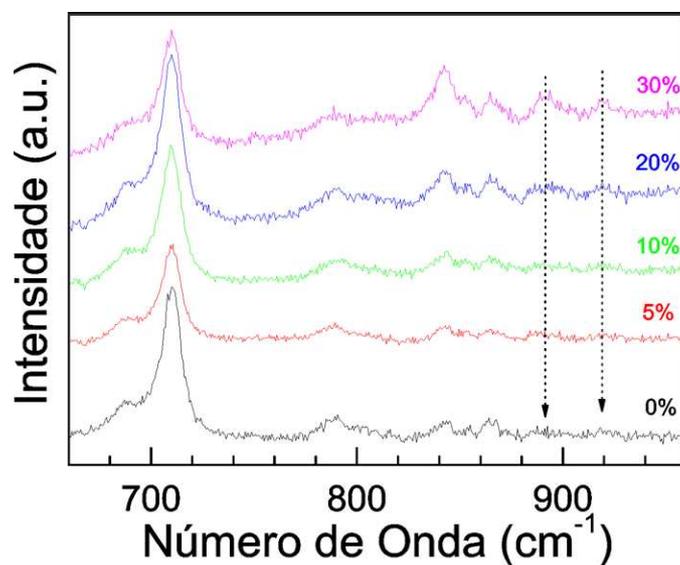


Figura 6.6: Espectros Raman na região compreendida entre 660 e 960 cm^{-1} para as diferentes concentrações de MDS.

cm^{-1} é possivelmente devido à ligação Si-C na fase PDMS/TEOS e o pico em 710 cm^{-1}

é devido ao estiramento da ligação química Si-OH. Os picos em 789 cm^{-1} e 808 cm^{-1} são devido ao estiramento simétrico do conjunto Si-O-Si presente nos silicatos ou ao *rocking* do radical CH_3 . Os picos em 842 cm^{-1} e 853 cm^{-1} são possivelmente devido aos movimentos de dobramento e estiramento da ligação Si- CH_3 , respectivamente. O pico em 866 cm^{-1} é referente à ligação Si- CH_3 no PDMS. O pico em 892 cm^{-1} é referente ao dobramento CH_2 e em 920 cm^{-1} são referente ao estiramento simétrico da ligação CH_2 . Isso justifica o fato deles aparecerem mais fracos no espectro da membrana pura do que no das membranas dopadas, uma vez que a membrana pura só possui este tipo de ligação na fase do TEOS, ao passo que as membranas dopadas também possuem este tipo de ligação na fase do MDS [30, 24].

A região entre 1000 e 1500 cm^{-1} é mostrada na Figura 6.7. Os picos que aparecem em 1063 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} não aparecem no espectro da membrana pura. Estes modos são referentes ao estiramento do ligação química S=O que só existe

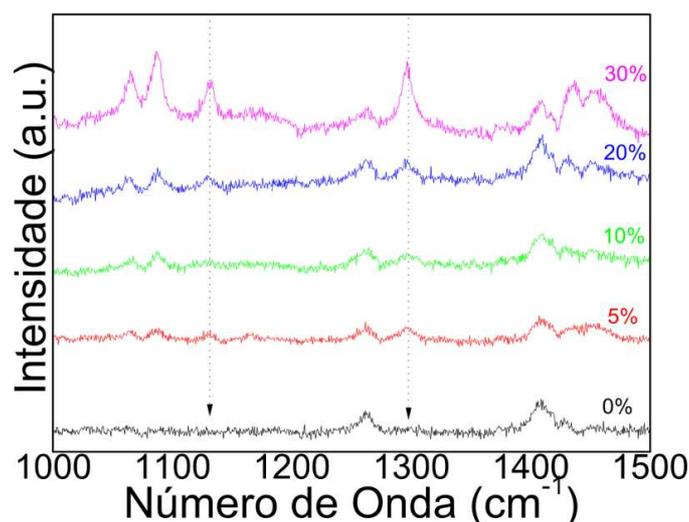


Figura 6.7: Espectros Raman na região compreendida entre 1000 e 1500 cm^{-1} para as diferentes concentrações de MDS.

no MDS. O pico em 1262 cm^{-1} é referente ao dobramento simétrico do radical CH_3 . O pico em 1297 cm^{-1} é referente ao dobramento do grupo CH_3 . O pico localizado em 1297 cm^{-1} é um outro pico que não aparece no espectro da membrana pura por ser referente ao estiramento da ligação S-O. Os picos em 1409 cm^{-1} e 1431 cm^{-1} são referentes ao movimento de tesoura do grupo CH_2 . E o pico em 1455 cm^{-1} é devido ao dobramento

assimétrico da ligação CH_3 [29, 24].

Os espectros da região compreendida entre 2820 à 3000 cm^{-1} apresentaram picos em 2846 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} , 2879 cm^{-1} , 2906 cm^{-1} , 2936 cm^{-1} , 2965 cm^{-1} e 2976 cm^{-1} como mostra a Figura (6.8). Alguns desses picos ficaram muito fracos no espectro

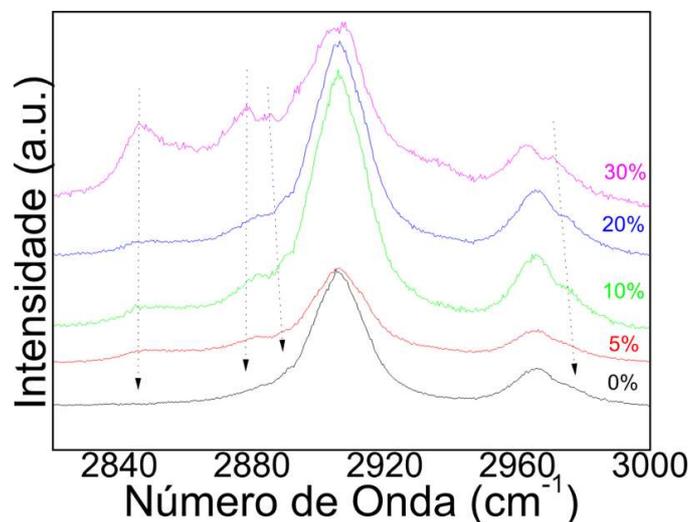


Figura 6.8: Espectros Raman na região compreendida entre 2820 e 3000 cm^{-1} para as diferentes concentrações de MDS.

da membrana pura e o pico em 2846 cm^{-1} só ficou evidente na membrana com 30% de MDS. Isso se deve ao fato deles serem referente ao estiramento da ligação C-H que existe no PDMS e no TEOS, porém é muito mais abundante do MDS [29, 30, 24].

Observando os picos referentes ao MDS mais cuidadosamente, é possível perceber que a área dos picos aumenta com a concentração de MDS. O gráfico da Figura (6.9) mostra o crescimento proporcional da área com o aumento da quantidade de MDS. Todos os picos observados nos espectros das membranas estão sintetizados na Tabela (6.1) juntamente com os modos normais de vibração relacionados.

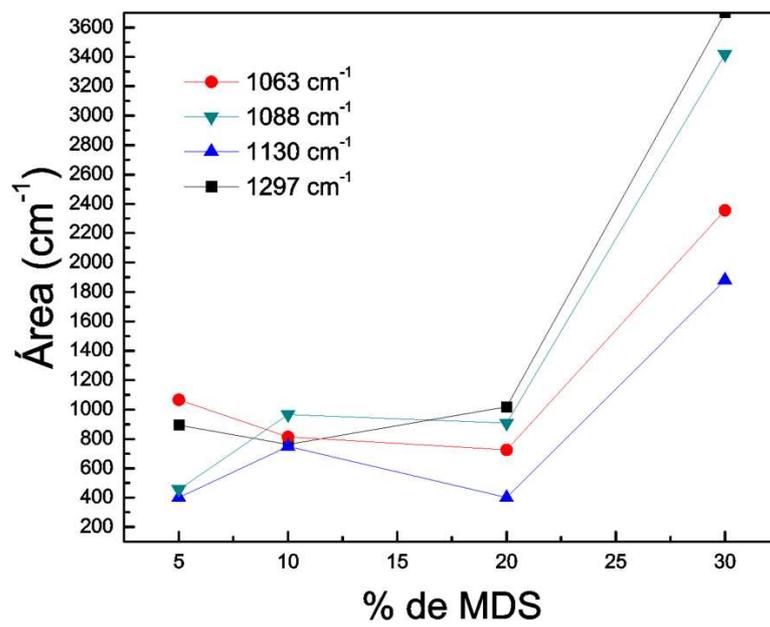


Figura 6.9: Área dos picos referentes ao MDS em função da concentração

Número da banda	Concentração de MDS					Modo Normal de Vibração Relacionado
	0%	5%	10%	20%	30%	
1	156	157	157	156	155	Siloxano esqueletal
2	193	193	193	193	194	Siloxano esqueletal
3	488	490	491	489	490	Anel tetrasiloxano
4	496	503	503	496	499	
5	689	688	688	689	689	Si-C esqueletal
6	710	710	710	710	710	$\rho(\text{Si-OH})$
7	791	789	791	789	788	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$ ou
8	fraco	806	808	807	811	$\rho(\text{CH}_3)$
9	843	842	843	842	842	$\delta\text{Si-CH}_3$
10	853	853	853	853	853	$\nu\text{Si-CH}_3$
11	865	866	865	866	866	PDMS (Si-CH ₃)
12	fraco	889	893	892	892	$\delta(\text{CH}_2)$
13	fraco	921	920	919	921	$\nu_s(\text{Si-OH})$
14	–	1061	1062	1063	1065	$\nu(\text{S=O})$
15	–	1088	1088	1088	1087	
16	–	1130	1129	1130	1131	
17	1262	1262	1261	1262	1261	$\delta_s(\text{CH}_3)$
18	–	1297	1298	1296	1297	$\nu(\text{S-O})$
19	1409	1409	1409	1408	1408	CH ₂ scissor ou $\delta_{as}(\text{CH}_3)$
20	1429	1435	1429	1431	1435	
21	1457	1455	1455	1455	1456	
22	fraco	fraco	fraco	fraco	2846	$\nu(\text{C-H})$
23	fraco	2851	2852	2851	2857	
24	2879	2879	2879	2879	2878	
25	2906	2906	2906	2906	2906	
26	fraco	2936	2914	2914	2936	
27	2965	2966	2965	2965	2962	
28	2976	fraco	2977	2976	2970	

Tabela 6.1: Tabela dos picos do espectro Raman à temperatura ambiente para as membranas de ORMOSIL.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as propriedades térmicas, dielétricas e vibracionais de membranas de ORMOSIL baseadas em Polidimetilsiloxano (PDMS) e Tetraetoxissilano (TEOS) e dopadas com Monododecilsulfato de Sódio (MDS) através das técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia de Impedância, Espectroscopia no Infravermelho e Espalhamento Raman.

Os resultados das medidas de DSC confirmaram a presença de água em todas as membranas dopadas devido a um pico posicionado em 110°C devido à ebulição da água. Mostraram também a fusão do MDS por volta de 200 °C. Mostraram também que a estabilidade térmica das membranas foi reduzida devido à presença do MDS.

As propriedades dielétricas das membranas foram determinadas através da espectroscopia de impedância e os resultados mostraram que a impedância de todas as membranas, como esperado, diminui com o aumento da temperatura. Isso ocorre, devido ao aumento da mobilidade da cadeia polimérica e o aumento do número de defeitos na mesma, facilitando assim a condução.

A condutividade à temperatura ambiente aumenta de maneira praticamente linear com a frequência, permanecendo assim no intervalo entre 40 e 80°C o que sugere uma condução por *hopping*.

A condutividade é maior para a concentração de MDS de 20% para todos os valores de temperatura.

Houveram alguns problemas de contato elétrico para temperatura de 40°C.

Esse fato era esperado, uma vez que a membrana está bem menos maleável e devido a sua rugosidade o contato elétrico fica prejudicado, sendo que somente os picos da superfície da membrana entram realmente em contato com os eletrodos. Os espectros para temperaturas inferiores ficaram ainda piores e não foram mostrados. Esse problema vai desaparecendo para temperaturas mais elevadas devido ao aumento da maleabilidade da membrana, permitindo assim que essa molde na superfície dos eletrodos melhorando o contato elétrico.

Como esperado, maiores frequências implicam em valores menores de constante dielétrica para todas as amostras. No entanto, um leve crescimento é observado para a permissividade em função da temperatura para baixas frequências, provavelmente devido à contribuição da condução.

No gráfico do módulo elétrico de todas as membranas para a temperatura de 100°C, surge um segundo processo de relaxação que somente é observado nas membranas dopadas e que aumenta com o aumento da concentração de MDS, isso leva à conclusão de que trata-se de um efeito especificamente causado pelo MDS contido nas mesmas.

Os resultados das medidas dos espectros Raman e Infravermelho confirmaram a presença dos grupos Si–O–Si, Si–C, Si–OH, C₂H₅, Si–CH₃, CH₃, CH₂, C–H, S=O e S–O. Estes dois últimos são exclusivos do MDS e, por essa razão, seus respectivos picos só se apresentaram no espectro das membranas dopadas. As áreas dos picos referentes ao MDS estão diretamente relacionados com a concentração do mesmo nas membranas. Por esse motivo, o gráfico da área desses picos em função da concentração de MDS teve um comportamento praticamente linear.

Referências Bibliográficas

- [1] Alfrey, Turner; Gurnes, Edward F. *Polímeros Orgânicos*, Tradução: Júlio Buschinelli, São Paulo: Edgard Blücher, 1971.
- [2] Canevarolo Jr, Sebastião V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2. ed., São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- [3] N. M. Jose and L. A. S. D. Prado, *Quimica Nova* **28**, 281 (2005).
- [4] J. D. Mackenzie and E. P. Bescher, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **13**, 371 (1998).
- [5] K. A. Vorotilov and V. A. Vasiljev and M. V. Sobolevsky and A. S. Sigov, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **13**, 467 (1998).
- [6] Y. Hu and J. D. Mackenzie, *Journal of Materials Science* **27**, 4415 (1992).
- [7] J. D. Mackenzie and Q. X. Huang and T. Iwamoto, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **7**, 151 (1996).
- [8] J. D. Mackenzie and Y. J. Chung and Y. Hu, *Journal of Non-Crystalline Solids* **147**, 271 (1992).
- [9] S. Yano and K. Iwata and K. Kurita. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **6**, 75 (1998).
- [10] N. M. José. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.ifi.unicamp.br/ceneh/WICaC2006/PDF/08-NadiaMamede.pdf>. Arquivo capturado em 23 de março de 2008.

- [11] Portal de Notícias. [online] Disponível na Internet via <http://www.gizmag.com/go/4609/>. Arquivo capturado em 28 de março de 2008.
- [12] T. Hatakeyama and F.X. Quinn. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2. ed., New York: John Wiley, 1999.
- [13] Bernhard Wunderlich. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, New York: Springer, 2005.
- [14] G. W. H. Höhne and W. Hemminger and H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, New York: Springer, 1996.
- [15] Wikipedia. [online] Disponível na Internet via WWW. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_Dodecyl_Sulfate. Arquivo capturado em 23 de abril de 2008.
- [16] Macdonald, J. Ross; Barsoukov Evgenij. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, ed. 2, Hoboken: Wiley-Interscience, 2005.
- [17] J. D. Jackson. *Classical Eletrodynamics*, John Wiley & Sons,(1962).
- [18] Reitz, John R. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, 1. ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 1982.
- [19] Griffiths, David J. *Introduction to electrodynamics*,ed. 3, London: Prentice-Hall, 1999.
- [20] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*, ed. 7, EUA: John Wiley, 1996.
- [21] Böttcher,C. J. F.; Bordewijk, P. *Theory of Electric Polarization*, v. 2, ed. 1, Nova Iorque: Elsevier, 1978.
- [22] Kuczkowski A, Zielinski R. *Journal of Physics D-Applied Physics* **15**, 1765 (1982).
- [23] S. Selvasekarapandian and R. Baskaran and M. Hema, *Physica B-Condensed Matter* **357**, 412 (2005).

- [24] Lambert, Joseph B. *Introduction to Organic Spectroscopy*, 2. ed., New Jersey: Prentice-Hall, 1987.
- [25] Harris, Daniel C.; Michael, D. Bertolucci. *Symmetry and Spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*, Reimpressão. Originalmente publicado, Nova Iorque: Oxford University Press, 1978.
- [26] Coleman, Patricia B. *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*, Boca Raton: CRC Press, 1993.
- [27] Ferraro, John R. and Nakamoto, K. and Brown, Chris W. *Introductory Raman Spectroscopy*, 2. ed., USA: Elsevier, 2003.
- [28] E. Brigh Wilson, Jr; Decius, J. C.; Cross, Paul C. *Molecular Vibrations*, Nova Iorque: Dover, 1980.
- [29] R. L. Frost and J. Kristof and G. N. Paroz and J. T. Kloprogge, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 8519 (1998).
- [30] H. Y. Jung and R. K. Gupta and E. O. Oh and Y. H. Kim and C. M. Whang, *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 372 (2005).