UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

TATIANI MARCASSO

Preparação e Caracterização de Compósitos
SiO₂/Nafion[®] e TiO₂/Nafion[®]

Versão corrigida da tese conforme Resolução CoPgr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
10/02/2011

TATIANI MARCASSO

**Preparação e Caracterização de Compósitos
SiO₂/Nafion[®] e TiO₂/Nafion[®]**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Química
Inorgânica)*

Orientador: Prof. Dr. Flavio Maron Vichi

São Paulo
2011

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

Marcasso, Tatiani
M313p Preparação e caracterização de compósitos SiO₂/Nafion® e
TiO₂/ Nafion® / Tatiani Marcasso. -- São Paulo, 2011.
162p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Vichi, Flavio Maron

1. Oxido de silício 2. Oxido de titânio 3. Química de materiais
I. T. II. Vichi, Flavio Maron, orientador.

546.683 CDD

Tatiani Marcasso

Preparação e Caracterização de Compósitos SiO₂/Nafion[®] e TiO₂/Nafion[®].

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química – Área: Química
Inorgânica.*

Aprovado em: 10/06/2011

Banca Examinadora

Prof. Dr. Flavio Maron Vichi

Instituição: Instituto de Química - USP

Assinatura: _____

Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

Instituição: Instituto de Química - USP

Assinatura: _____

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino

Instituição: Instituto de Química - USP

Assinatura: _____

Profa. Dra. Lucildes Pita Mercuri

Instituição: Universidade Federal de São Paulo - Diadema

Assinatura: _____

Profa. Dra. Claudia Longo

Instituição: Instituto de Química - UNICAMP

Assinatura: _____

*Dedico esta tese ao meu marido,
Ayrres pelo incentivo, apoio e
paciência.*

Agradecimentos

- ☆ Em primeiro lugar, a Deus, por iluminar o meu caminho nesta longa jornada.
- ☆ Ao Prof. Dr. Flavio Maron Vichi, pela oportunidade, confiança, orientação, paciência e amizade.
- ☆ Ao meu marido, Ayres, por compreender e ainda me dar forças para suportar quase dois anos de solidão. Também pelo grande incentivo.
- ☆ Aos meus pais, Osvaldo e Sônia, e minhas irmãs, Fabiana, Juliana e Bianca, por perdoarem minhas ausências em momentos importantes.
- ☆ Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Clarissa A. Biaggio, Ruy B. da Silva Filho, Jones L. Soares, Welber S. Neves, Eiwalt R. Hanzl, Carlos A. P. Domingues e Leonardo P. Santana, pelo companheirismo, ajuda e amizade.
- ☆ Em especial, às minhas amigas Michelle de O. Chagas e Marina M. Leite, também companheiras de laboratório, pela grande ajuda e por compartilharem pacientemente meus momentos de alegrias e tristezas.
- ☆ À Profa. Dra. Vera R. L. Constantino, pela concessão do uso do Difratômetro de raios x e ao Especialista Ricardo A. A. Couto pelo auxílio na aquisição das medidas.
- ☆ À Profa. Dra. Paola Corio, pela concessão dos equipamentos e discussões na área de Espectroscopia Vibracional, e à pós-graduanda Michele Lemos de Souza, pela aquisição das medidas e valiosa ajuda no tratamento e discussão dos resultados.

- ☆ Aos professores Dr. Roberto Torresi, Dra. Susana Torresi e Dr. Reginaldo Muccilo, pelas discussões dos resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.
- ☆ Ao José Carlos Eduardo de Almeida, técnico da oficina mecânica do IQ, por todos os serviços prestados e pela amizade.
- ☆ A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho e me ajudaram a atingir meus objetivos.
- ☆ À PETROBRAS, pelo auxílio financeiro na aquisição do Espectrômetro de Impedância Eletroquímica.
- ☆ Ao CNPq, pela bolsa concedida.

RESUMO

(Marcasso, T.) **Preparação e Caracterização de Compósitos SiO₂/Nafion[®] e TiO₂/Nafion[®]**, 2011, 165 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho tem como objetivo principal a preparação e a caracterização de compósitos sílica/Nafion[®] e titânia/Nafion[®], sendo o óxido a fase maioritária. A incorporação do Nafion[®] se deu durante o processo sol-gel. Foram testadas duas rotas sintéticas para a sílica, sendo uma delas catalisada por HNO₃ e a outra por NH₄OH, e uma rota, catalisada por HNO₃, para a titânia. Posteriormente, as amostras foram calcinadas e analisadas por diversas técnicas.

A DRX mostrou que as sílicas obtidas eram amorfas e que as amostras de titânia, por sua vez, apresentavam as fases cristalinas anatase e bruquita.

A partir das análises de área superficial (BET) e tamanho de poros, verificou-se que um pH de hidrólise mais baixo leva a formação de sílica e compósitos com maiores áreas superficiais e distribuições unimodais de tamanho de poros (inferiores a 2 nm), e um pH mais elevado a uma distribuição mais larga. A incorporação do Nafion[®] leva a uma diminuição dos valores de área superficial. As amostras de titânia e seus compósitos apresentaram áreas superficiais mais baixas e distribuição de tamanho de poros semelhantes às obtidas para as amostras do grupo da sílica básica.

As isotermas de adsorção de água mostraram que a sílica ácida e seus compósitos têm seus microporos saturados em aproximadamente 50% de UR (umidade relativa). Já nas amostras de sílica básica e seus compósitos, essa

saturação parece ocorrer em 75% de UR, mas a partir de 84% de UR há um súbito aumento de adsorção. Todos os compósitos apresentaram menor capacidade de adsorver água com relação aos respectivos óxidos.

Os resultados obtidos por Análise Térmica levam a crer que a sílica confere maior estabilidade térmica ao Nafion[®] ao passo que o TiO₂ parece catalisar a decomposição do mesmo.

As análises de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho e no Raman, não apresentaram indícios de ligações químicas formais entre o Nafion[®] e as matrizes de sílica e titânia.

As micrografias obtidas por MEV das amostras selecionadas revelaram morfologia semelhante para as amostras “SiO₂/Naf 15%” mesmo após calcinação a 100 e 200°C e um aumento da porosidade nas amostras “SiO₂ b/Naf 5%”. Já nas amostras “TiO₂/Naf 15%” notou-se a coalescência das partículas se refletindo numa menor rugosidade no material.

A EIE mostrou que a incorporação do Nafion[®] nas matrizes de sílica trouxe significativo aumento de condutividade protônica para a sílica ácida e diminuição da mesma para a sílica básica. Os compósitos titânia/Nafion[®] analisados na forma de monolitos exibiram altos valores de condutividade protônica, principalmente em umidades relativas acima de 53%.

Palavras-chave: sol-gel, condutividade protônica, compósito, sílica, titânia, Nafion[®].

ABSTRACT

Marcasso, T. **Preparation and Characterization of SiO₂/Nafion[®] and TiO₂/Nafion[®] Composites**. 2011, 165 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The main aim of this work is the preparation and characterization of silica/Nafion[®] and titania/Nafion[®] composites, with the oxides as the major phase. Nafion[®] was incorporated during the sol-gel process. Two synthetic routes were tested for silica: catalyzed by HNO₃ and NH₄OH, and an HNO₃-catalyzed route was used for titania. Subsequently, the samples were calcined and analyzed by different techniques.

XRD showed that the obtained silicas were amorphous and the samples of titania showed the anatase and brookite crystalline phases.

From the analysis of surface area (BET) and pore size, it was found that at a lower hydrolysis pH both silica and its composites present larger surface areas and unimodal pore size distributions (less than 2 nm). At higher pH, a wider pore size distribution is observed. The incorporation of Nafion[®] leads to a decrease in surface area in all cases. Titania and its composites showed lower surface area and pore size distribution similar to those obtained for basic silica samples.

The water adsorption isotherms showed that the acid-catalyzed silica and its composites have their micropores saturated at approximately 50% RH. In the basic-catalyzed silica samples and their composites, the saturation seems to occur at 75% RH, but above 84% RH a sudden increase in adsorption occurs. All composites

exhibited lower water adsorption capacities when compared to the respective pure oxides.

The Thermal Analysis results suggest that the silica thermally stabilizes the Nafion[®] while titania seems to catalyze the decomposition of it.

Vibrational spectroscopy (Infrared and Raman) spectra showed no evidence of formal chemical bonds between Nafion[®] and silica or titania.

The SEM micrographs of selected samples reveal similar morphology for the samples "SiO₂/Naf 15%" even after calcination at 100 and 200 °C, and a porosity increase in samples "SiO₂ b/Naf 5%". In the "TiO₂/Naf 15%" samples, particle coalescence was observed, which is reflected in a lower roughness in the material.

According to EIS results the incorporation of Nafion[®] into the silica matrices caused significant increase in proton conductivity for acid silica and its reduction for the basic silica. The titania/Nafion[®] composites that were analyzed as monoliths exhibited high proton conductivity, mainly in relative humidities above 53%.

Keywords: sol-gel, proton conductivity, composite, silica, titania, Nafion[®].

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

nc	Não calcinada
NEMCA	Modificação Eletroquímica não-faradaica da Atividade Catalítica
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana de troca de Prótons
PFSA	Ácido Perfluorsulfônico
DMFC	Célula a Combustível a Metanol Direto
TEOS	Tetraetilortosilicato
DMS	Dimetilsulfeto
PWA	Ácido fosfotungstico
MeOH	Metanol
BET	Método <i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DRX	Difratogramas de raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
IV	Infravermelho
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
SiO ₂ /Nafion [®]	Compósitos entre sílica obtida por rota ácida e Nafion [®]
SiO ₂ b/Nafion [®]	Compósitos entre sílica obtida por rota básica e Nafion [®]
TiO ₂ /Nafion [®]	Compósitos entre titânia e Nafion [®]
TiP	Isopropóxido de titânio
JCPDS	Comissão Conjunta em Padrões de Difração do Pó
IUPAC	<i>Internation Union of Pure and Applied Chemistry</i>
Volume STP	Padrão de Temperatura e Pressão
UR	Umidade Relativa
TG/MS	Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massas
MW	Megawatts
T _{pico}	Temperatura de pico obtida pela DTG
E	Diferença de potencial da célula a combustível
ΔG_r	Variação da Energia livre de Gibbs da reação global

z	número de mols de elétrons que passam pelo circuito por mol da reação
F	Constante de Faraday
MWCO	<i>Nominal molecular Weight cutoff</i>

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ilustração esquemática da aplicação de condutores protônicos em células eletroquímicas: a) Célula a Combustível, b) Sensor Eletroquímico de Hidrogênio, c) Reator Eletroquímico e d) <i>Display</i> Eletrocromico. ^[2]	25
Figura 2. Estrutura química do Nafion [®]	30
Figura 3. Evolução da formação do gel com o aumento da fração de microgel. ^[76]	37
Figura 4. Mecanismo de hidrólise e condensação catalisado por ácido. ^[79]	39
Figura 5. Mecanismo de hidrólise e condensação catalisado por base. ^[79]	40
Figura 6. Esquema ilustrativo do processo de formação do gel: a) catálise ácida e b) catálise básica. ^[76]	41
Figura 7. Fluxograma da rota de síntese da sílica catalisada por ácido.	51
Figura 8. Fluxograma das rotas de síntese dos compósitos sílica/Nafion [®] catalisadas por ácido.	53
Figura 9. Fluxograma da rota de síntese da sílica catalisada por base.	54
Figura 10. Fluxograma das rotas de síntese dos compósitos sílica/Nafion [®] catalisadas por base.	55
Figura 11. Fluxograma da rota de síntese da titânia.	56
Figura 12. Fluxograma das rotas de síntese dos compósitos titânia/Nafion [®]	58
Figura 13. Fluxograma de amostras obtidas após a etapa de calcinação.	59
Figura 14. Xerogéis: a) “SiO ₂ ”, b) “SiO ₂ /Naf 5%” e c) “SiO ₂ /Naf 10%”.	60
Figura 15. Sóis “SiO ₂ b/Nafion [®] ”. Da esquerda para direita: “SiO ₂ b/Naf 5%”, “SiO ₂ b/Naf 10%” e “SiO ₂ b/Naf 15%”.	60
Figura 16. Xerogéis :a) “SiO ₂ b”, b) “SiO ₂ b/Naf 5%”, c) “SiO ₂ b/Naf 10%” e d) “SiO ₂ b/Naf 15%”.	61
Figura 17. a) Sol de TiO ₂ ; b) Aparência das dispersões “TiO ₂ /Nafion [®] ” após 10 dias sob agitação. Da esquerda para direita: “TiO ₂ /Naf 5%”, “TiO ₂ /Naf 10%” e “TiO ₂ /Naf 15%”.	62
Figura 18. Amostras: a) “TiO ₂ ”, b) “TiO ₂ /Naf 5%”, c) “TiO ₂ /Naf 10%” e d) “TiO ₂ /Naf 15%”.	62

Figura 19. Amostra “Nafion nc”.	63
Figura 20. DRX das amostras “SiO ₂ ” (sílica obtida por rota ácida): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200 e 500°C.	64
Figura 21. DRX das amostras “SiO ₂ b” (sílica obtida por rota básica): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200 e 500°C.	64
Figura 22. DRX dos compósitos “SiO ₂ /Naf”: sílica obtida por rota ácida com 5, 10 e 15% de Nafion®.	65
Figura 23. DRX dos compósitos “SiO ₂ b /Naf”: sílica obtida por rota básica com 5, 10 e 15% de Nafion®.	65
Figura 24. DRX das amostras de TiO ₂ : não calcinada (nc), calcinada a 100, 200, 500 e 800°C.	67
Figura 25. DRX das amostras “TiO ₂ /Naf nc”: titânia com 5, 10 e 15% de Nafion®, não calcinadas.	68
Figura 26. DRX das amostras “TiO ₂ /Naf 5%”: titânia com 5% de Nafion®, não calcinada (nc), calcinada a 100 e 200°C.	68
Figura 27. DRX das amostras “TiO ₂ /Naf 10%”: titânia com 10% de Nafion®, não calcinada (nc), calcinada a 100 e 200°C.	69
Figura 28. DRX das amostras “TiO ₂ /Naf 15%”: titânia com 15% de Nafion®, não calcinada (nc), calcinada a 100 e 200°C.	69
Figura 29. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras “SiO ₂ ” (sílica obtida por rota ácida): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200 e 500°C.	70
Figura 30. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras “SiO ₂ /Naf nc”: sílica obtida por rota ácida com 5, 10 e 15% de Nafion®, não calcinadas.	71
Figura 31. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras de sílica ácida não calcinada (a) e calcinadas a 100 (b), 200 (c) e 500°C (d).	72
Figura 32. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “SiO ₂ nc” (a), “SiO ₂ /Naf5%nc” (b), “SiO ₂ /Naf10%nc” (c) e “SiO ₂ /Naf15%nc” (d).	73
Figura 33. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro dos compósitos “SiO ₂ /Nafion®”.(a) “SiO ₂ /Naf5%nc”, (b) “SiO ₂ /Naf5%100C”, (c) “SiO ₂ /Naf5%200C”, (d) “SiO ₂ /Naf10%nc”, (e) “SiO ₂ /Naf10%100C”, (f) “SiO ₂ /Naf10%200C”, (g) “SiO ₂ /Naf15%nc”, (h) “SiO ₂ /Naf15%100C” e (i) “SiO ₂ /Naf15%200C”.	74
Figura 34. Isotermas de adsorção/dessorção da amostras “SiO ₂ b” (sílica obtida por rota básica): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200 e 500°C.	76

Figura 35. Isotermas de adsorção/dessorção da amostras “SiO ₂ b/Naf nc”: sílica obtida por rota básica com 5, 10 e 15% de Nafion [®] , não calcinadas.	77
Figura 36. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras de sílica básica não calcinada (a) e calcinadas a 100 (b), 200 (c) e 500°C (d).	78
Figura 37. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro dos compósitos “SiO ₂ b/Nafion [®] ”.(a) “SiO ₂ b/Naf5%nc”, (b) “SiO ₂ b/Naf5%100C”, (c) “SiO ₂ b/Naf5%200C”, (d) “SiO ₂ b/Naf10%nc”, (e) “SiO ₂ b/Naf10%100C”, (f) “SiO ₂ b/Naf10%200C”, (g) “SiO ₂ b/Naf15%nc”, (h) “SiO ₂ b/Naf15%100C” e (i) “SiO ₂ b/Naf15%200C”.	79
Figura 38. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “SiO ₂ b nc” (a), “SiO ₂ b/Naf5%nc” (b), “SiO ₂ b/Naf10%nc” (c) e “SiO ₂ b/Naf15%nc” (d).	80
Figura 39. Isotermas de adsorção/dessorção da amostras “TiO ₂ ” (titânia): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200, 500 e 800°C.	81
Figura 40. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras “TiO ₂ /Naf nc”: titânia com 5, 10 e 15% de Nafion [®] , não calcinadas.	81
Figura 41. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras de titânia não calcinada (nc) (a) e calcinadas a 100 (b), 200 (c), 500 (d) e 800°C (e).	83
Figura 42. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro dos compósitos “TiO ₂ /Nafion [®] ”.(a) “TiO ₂ /Naf5%nc”, (b) “TiO ₂ /Naf5%100C”, (c) “TiO ₂ /Naf5%200C”, (d) “TiO ₂ /Naf10%nc”, (e) “TiO ₂ /Naf10%100C”, (f) “TiO ₂ /Naf10%200C”, (g) “TiO ₂ /Naf15%nc”, (h) “TiO ₂ /Naf15%100C” e (i) “TiO ₂ /Naf15%200C”.	84
Figura 43. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “TiO ₂ nc” (a), “TiO ₂ /Naf5%nc” (b), “TiO ₂ /Naf10%nc” (c) e “TiO ₂ /Naf15%nc” (d).	85
Figura 44. Sistema montado para a construção das isotermas de adsorção de água.	87
Figura 45. Isotermas de adsorção de água do Nafion [®] e das amostras do grupo da sílica ácida.	90
Figura 46. Isotermas de adsorção de água do Nafion [®] e das amostras do grupo da sílica básica.	91
Figura 47. Isotermas de adsorção de água do Nafion [®] e das amostras do grupo da titânia.	93
Figura 48. Mecanismo de degradação térmica do Nafion [®] proposto por Adjemian e colaboradores. ^[89]	95
Figura 49. Curva TG e Espectro de massas do Nafion [®] . ^[89]	95

Figura 50. Curva TG e Espectro de Massas da membrana compósita Nafion [®] /TiO ₂ : [89]	96
Figura 51. Curvas TG/DTG da amostra “Nafion nc”	98
Figura 52. Curvas TG/DTG da amostra “SiO ₂ nc”	99
Figura 53. Curvas TG/DTG da amostra “SiO ₂ /Nafion 5% nc”	100
Figura 54. Curvas TG/DTG da amostra “SiO ₂ /Nafion 10% nc”	101
Figura 55. Curvas TG/DTG da amostra “SiO ₂ /Nafion 15% nc”	102
Figura 56. Curvas TG/DTG da amostra “SiO ₂ b nc”	103
Figura 57. Curvas TG/DTG da amostra “SiO ₂ b/Nafion 5% nc”	105
Figura 58. Curvas TG/DTG da amostra “SiO ₂ b/Nafion 10% nc”	106
Figura 59. Curvas TG/DTG da amostra “SiO ₂ b/Nafion 15% nc”	107
Figura 60. Curvas TG/DTG da amostra “TiO ₂ nc”	109
Figura 61. Curvas TG/DTG da amostra “TiO ₂ /Nafion 5% nc”	110
Figura 62. Curvas TG/DTG da amostra “TiO ₂ /Nafion 10% nc”	111
Figura 63. Curvas TG/DTG da amostra “TiO ₂ /Nafion 15% nc”	112
Figura 64. Espectro de absorção no Infravermelho da amostra “Nafion nc”	116
Figura 65. Espectros de absorção no Infravermelho das amostras “SiO ₂ nc” e “SiO ₂ b nc”	117
Figura 66. Espectros de absorção no Infravermelho das amostras “SiO ₂ ”, “Nafion” e seus compósitos.	119
Figura 67. Espectro de absorção no Infravermelho das amostras “SiO ₂ ”, “Nafion” e do compósito “SiO ₂ /Naf 15%”.	120
Figura 68. Espectros de espalhamento Raman das amostras “SiO ₂ ”, “Nafion” e seus compósitos.	121
Figura 69. Espectros de absorção no Infravermelho das amostras “SiO ₂ b”, “Nafion” e seus compósitos.	122
Figura 70. Espectros de espalhamento Raman das amostras “SiO ₂ b”, “Nafion” e seus compósitos.	123

Figura 71. Espectros de absorção no Infravermelho das amostras “TiO ₂ ”, “Nafion” e seus compósitos.	124
Figura 72. Espectros de espalhamento Raman das amostras “TiO ₂ ”, “Nafion” e seus compósitos.	125
Figura 73. Micrografias de varredura das amostras “SiO ₂ /Nafion 15%” (sílica obtida por rota ácida).	128
Figura 74. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “SiO ₂ /Naf 15%” (sílica obtida por rota ácida) não calcinada (a), calcinada a 100 (b) e 200°C (c).	129
Figura 75. Micrografias de varredura das amostras “SiO ₂ b/Nafion 5%” (sílica obtida por rota básica).	130
Figura 76. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “SiO ₂ b/Naf 5%” (sílica obtida por rota básica) não calcinada (a), calcinada a 100 (b) e 200°C (c).	131
Figura 77. Micrografias de varredura das amostras “TiO ₂ /Nafion 15%”.	132
Figura 78. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro para das amostras “TiO ₂ /Naf 15%”: não calcinada (a), calcinada a 100 (b) e 200°C (c).	133
Figura 79. a) Monolito com eletrodos de Pt e fios de Pt colados com cola de Ag. b) Amostra em frasco contendo solução salina saturada.	135
Figura 80. Sistema de aquecimento utilizado para aquisição das medidas de EIE.	135
Figura 81. Exemplos de Diagramas de <i>Nyquist</i> construídos no “ZView™”: a) arco de alta frequência presente, b) arco de alta frequência ausente.	137
Figura 82. Condutividade protônica do Nafion® em função da UR (50°C).	141
Figura 83. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida, em função da UR (25°C).	142
Figura 84. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida, em função da UR (35°C).	143
Figura 85. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida, em função da UR (50°C).	143
Figura 86. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida, em função da UR (80°C).	144
Figura 87. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica, em função da UR (25°C).	146

Figura 88. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica, em função da UR (35°C).	147
Figura 89. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica, em função da UR (50°C).	147
Figura 90. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica, em função da UR (80°C).	148
Figura 91. Condutividade protônica das amostras do grupo da titânia, em função da UR (25°C).	150
Figura 92. Condutividade protônica das amostras do grupo da titânia, em função da UR (35°C).	150
Figura 93. Condutividade protônica das amostras do grupo da titânia, em função da UR (50°C).	151
Figura 94. Condutividade protônica das amostras do grupo da titânia, em função da UR (80°C).	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades de solução 10% (m) de Nafion [®] utilizadas para obtenção dos compósitos “SiO ₂ /Nafion [®] ”	52
Tabela 2. Quantidades de solução 10% (m) de Nafion [®] utilizadas para obtenção dos compósitos “SiO ₂ b/Nafion [®] ”	55
Tabela 3. Quantidades de solução 10% (m) de Nafion [®] utilizadas para obtenção dos compósitos “TiO ₂ /Nafion [®] ”	57
Tabela 4. Atribuição das reflexões características das três fases cristalinas da titânia. ^[84]	66
Tabela 5. Valores de área superficial específica obtidos para os três grupos de amostras: sílica ácida, sílica básica, titânia e seus respectivos compósitos com Nafion [®]	75
Tabela 6. Soluções salinas saturadas e suas respectivas umidades relativas a 23°C ^[88]	86
Tabela 7. Resultados obtidos no experimento de construção das curvas isotermas de adsorção de água.....	88
Tabela 8. Comparação entre as composições “nominal” e “real” dos compósitos sintetizados.....	114
Tabela 9. Atribuições das bandas de Espectroscopia vibracional no Infravermelho e no Raman.	115
Tabela 10. Soluções salinas saturadas, temperaturas e umidades relativas utilizadas nas análises de EIE.....	134
Tabela 11. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida.....	138
Tabela 12. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica.....	139
Tabela 13. Condutividade protônica do Nafion [®] e das amostras do grupo da titânia	140

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	24
I. 1 Condutores de Prótons: aplicações.....	24
I. 1.1 Sensores Eletroquímicos	24
I. 1.2 Reatores Eletroquímicos	26
I. 1.3 Dispositivos Eletrocrômicos	27
I. 1.4 Células a Combustível e Eletrolisadores	28
I. 2 O Nafion®	29
I. 3 Membranas híbridas	32
I. 4 Processo Sol-Gel	35
I.4.1. Preparação de SiO ₂	37
I.4.1.1. Mecanismos de hidrólise e condensação	39
I.4.1.2. Formação das partículas coloidais e da sílica condensada	40
I.4.1.3. Efeito da remoção do solvente	42
I.4.2. Preparação de TiO ₂	43
II. OBJETIVOS.....	45
III. PARTE EXPERIMENTAL	46
III.1 Material	46
III.2 Métodos.....	47
III.2.1 Caracterização.....	47
III.2.1.1 Isotermas de adsorção/dessorção.....	47
III.2.1.2 Difração de Raio x (DRX).....	48
III.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48

III.2.1.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	49
III.2.1.5 Espectroscopia Vibracional Raman.....	49
III.2.1.6 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG).....	49
III.2.1.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	50
III.2.2 Sínteses.....	50
III.2.2.1 SiO ₂ , Rota Ácida	51
III.2.2.1.1 Compósitos “SiO ₂ /Nafion [®] ”	52
III.2.2.2 SiO ₂ b, Rota Básica	53
III.2.2.2.1 Compósitos “SiO ₂ b/Nafion [®] ”	54
III.2.2.3 TiO ₂	56
III.2.2.3.1 Compósitos “TiO ₂ /Nafion [®] ”	57
III.2.2.4 Nafion [®]	58
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
IV.1 Sínteses.....	59
IV.1.1 SiO ₂ , Rota Ácida.....	60
IV.1.2 SiO ₂ , Rota Básica.....	60
IV.1.3 TiO ₂	61
IV.1.4 Nafion [®]	63
IV.2 Difractometria de raios X (DRX)	63
IV.3 Isotermas de adsorção/dessorção	70
IV.3.1 Sílica, Rota Ácida	70
IV.3.2 Sílica, Rota Básica	76
IV.3.3 Titânia	80
IV.4 Isotermas de adsorção de água	86

IV.5 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	94
IV.6 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho e no Raman	114
IV.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	126
IV.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	134
IV.8.1. Efeito da Umidade Relativa e da Temperatura	141
V. CONCLUSÕES	154
VI. PERSPECTIVAS	158
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
SÚMULA CURRICULAR	165

I. INTRODUÇÃO

I. 1 Condutores de Prótons: aplicações

Desde a revolução industrial, sempre houve dispositivos que dependessem da condução de prótons, como por exemplo muitas das baterias convencionais e sensores de gases. Até mesmo células a combustível de larga escala com geração de energia na faixa de MW se beneficiam da alta condutividade protônica do ácido fosfórico. Além dessas aplicações tradicionais, a crescente disponibilidade de sólidos condutores de prótons estimula a utilização desta propriedade em uma variedade de dispositivos para conversão de energia, sensores químicos, produção de produtos químicos e *displays* eletrocromáticos. A Figura 1 ilustra algumas aplicações para materiais condutores de prótons e é detalhada nos subítens a seguir.

I. 1.1 Sensores Eletroquímicos

Muitos sensores eletroquímicos baseados em reações ácido-base fazem uso de materiais condutores de prótons. O sensor eletroquímico mais popular é o pHmetro no qual um eletrodo padrão de membrana de vidro é utilizado na determinação da atividade iônica do hidrogênio num determinado meio, por potencial elétrico, a qual posteriormente é convertida em valor de pH. Em analogia com o já bem conhecido sensor de oxigênio baseado em zircônia estabilizada com ítria, foi desenvolvido^[1] e comercializado um sensor potenciométrico para medir as atividades do hidrogênio em alumínio fundido baseado em CaZrO_3 dopado com In (Figura 1b).

a) Célula a combustível

b) Sensor de hidrogênio

c) Reator Eletroquímico (NEMCA)

d) Display Eletrocrômico

Figura 1. Ilustração esquemática da aplicação de condutores protônicos em células eletroquímicas: a) Célula a Combustível, b) Sensor Eletroquímico de Hidrogênio, c) Reator Eletroquímico e d) Display Eletrocrômico. ^[2]

Qualquer reação de protonação/desprotonação que acompanha uma mudança na atividade do hidrogênio pode ser utilizada em sensores similares operando em modo potenciométrico, amperométrico ou até em um modo mais

complexo. Além disso, o uso de eletrodos cataliticamente ativos pode proporcionar a seletividade desejada para uma dada reação.

Sensores baseados em óxidos condutores de prótons foram sugeridos para a detecção de umidade ^[3,4] em alcanos (metano, etano, propano) ^[5], em álcoois (por exemplo o etanol) ^[6], e até mesmo CO₂ ^[7] e foram revisitados por Iwahara, 1995. ^[8] Tais sensores operam em elevadas temperaturas, mas uma variedade de sensores baseados em eletrólitos hidratados que operam em temperatura ambiente também foi proposta. Sensores para CO, NH₃, O₂, H₂O₂, e até glicose, utilizando óxido de antimônio hidratado como eletrólito foram revisitados por Miura e Yamazoe, 1992. ^[9]

O revestimento dos eletrodos por polímeros condutores de prótons hidratados também é relativamente comum. Eles têm sido usados, por exemplo, em sensores que utilizam enzimas para a detecção de glicose ^[10-12] ou colesterol ^[13] ou simplesmente oxigênio ^[14].

Sensores baseados em filmes finos de fosfato de zircônio foram testados para a detecção de CO ^[15], O₂ ^[16] e, obviamente, H₂ ^[17]. Tais sensores, baseados em fosfatos e fosfonatos ácidos de zircônio, foram revisitados por Alberti, Casciola e Palombari, 1993. ^[18]

I. 1.2 Reatores Eletroquímicos

Condutores de prótons também são utilizados para inserir ou remover eletroquimicamente hidrogênio em um reator eletroquímico, influenciando ou até mesmo controlando as reações de hidrogenação ou desidrogenação ^[19]. Na Figura 1c, etano é convertido em etileno por desidrogenação em um reator que utiliza o efeito NEMCA (do inglês, modificação eletroquímica não-faradaica da atividade

catalítica) usando óxidos do tipo perovskita como condutores de prótons ^[20,21]. Pode-se, inclusive, extrair hidrogênio do metano (CH_4) que, eventualmente, leva à formação de compostos C_2 (C_2H_4 , C_2H_6) ^[22-25].

I. 1.3 Dispositivos Eletrocrômicos

O desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos (telas, janelas, espelhos, etc) baseados em sólidos de rápida condução iônica, inclusive condutores de prótons, tem recebido muita atenção e foi revisitado por Bohnke, 1992. ^[26]

A Figura 1d ilustra esquematicamente um *display* eletrocrômico que é, essencialmente, uma “bomba” (*pump*) de hidrogênio reversível proporcionando a hidrogenização e a desidrogenização de uma camada eletrocrômica que responde com a coloração e a descoloração, respectivamente. Para o material do cátodo, compostos metalorgânicos, tais como, ftalocianinas de terras raras ^[27-29] ou compostos inorgânicos de intercalação de hidrogênio tais como WO_3 e MoO_3 são largamente utilizados. Estes últimos são frequentemente usados especialmente em janelas, juntamente com outro material eletrocrômico, como contraeletrodo, que apresenta coloração anódica tais como o Azul da Prússia ^[30], o óxido de irídio ^[31] ou polianilina ^[32].

Muitos condutores de prótons hidratados foram utilizados inicialmente pois proporcionam altas condutividades protônicas e bons contatos entre o separador e a camada eletrocrômica. Embora a água cause alterações irreversíveis em tais camadas (por hidratação e dissolução, por exemplo), limitando, assim, a estabilidade a longo prazo, sistemas mais avançados permitem hoje mais que 10^7 ciclos e uma vida útil de mais de 5 anos ^[33]. O uso de eletrólitos livres de água e com alta

condutividade protônica^[31] oferecem outro caminho interessante para a superação do problema das reações secundárias irreversíveis.

I. 1.4 Células a Combustível e Eletrolisadores

As leis ambientais nos países industrializados estão cada vez mais rigorosas, o que tem estimulado o desenvolvimento de baterias e células a combustível, ou seja, dispositivos que convertem diretamente a energia química em elétrica. O objetivo é evitar os processos de combustão com suas inerentes limitações de eficiência termodinâmica e liberação de gases nocivos tais como NO_x e CO.

A função de qualquer célula a combustível pode ser revertida e a célula ser usada para fazer eletrólise ou separação dos isótopos do Hidrogênio^[34]. As membranas poliméricas condutoras de prótons são utilizadas como eletrólitos em muitos eletrolisadores comerciais.

O princípio de funcionamento das células a combustível de hidrogênio é ilustrado na Figura 1a. Gás hidrogênio, seco ou umidificado, é alimentado no ânodo e oxigênio puro ou simplesmente ar atmosférico é alimentado no cátodo, dependendo se o transporte de próton no eletrólito está associado ao transporte de água ou não. Se as reações redox que acontecem no contato triplo do eletrólito com a fase gasosa e o correspondente ânodo ou cátodo são reversíveis, e não há queda ohmica no eletrólito (condições de circuito aberto), a diferença de potencial reversível (E) através da célula eletroquímica corresponde diretamente à energia livre de Gibbs da reação global ($E = -\Delta G_r / zF$). É claro que, em qualquer sistema real há perdas irreversíveis devido aos sobrepotenciais nos eletrodos e à queda de potencial no eletrólito.

Atualmente, os sistemas de célula a combustível mais investigados são os do tipo PEM (*Proton-Exchange Membrane*), alimentados por gás hidrogênio, especialmente para sistemas de transporte. Até o momento, apenas membranas perfluoradas hidratadas, como o Nafion[®], exibem suficiente estabilidade química, eletroquímica e morfológica para operar durante milhares de horas sob as condições da célula a combustível (temperaturas próximas de 90°C e densidades de energia acima de 2 W.cm⁻²).^[35, 36] Ainda assim, trata-se de um material com limitações, como custo elevado, baixa estabilidade química em temperaturas mais elevadas (acima de 100°C) e que apresenta acentuada queda de condutividade com o aumento da temperatura. Uma outra limitação importante é o fato do Nafion[®] ser de produção exclusiva de uma determinada empresa, o que certamente levanta questões econômicas relacionadas ao monopólio comercial.

Também estão sendo desenvolvidos outros microdispositivos que fazem uso de condutores protônicos tais como supercapacitores^[37-39] e todas as baterias de estado sólido^[40,41].

I. 2 O Nafion[®]

As membranas poliméricas de ácido perfluorsulfônico (PFSA) possuem estruturas perfluoradas com grupos ácido sulfônico ligados às pontas das cadeias laterais. O polímero perfluorado mais frequentemente utilizado é produzido pela DuPont e leva o nome de Nafion[®]. Sua estrutura é mostrada na Figura 2.

Figura 2. Estrutura química do Nafion®.

A cadeia molecular do tipo Teflon® confere a este material uma excelente estabilidade tanto em ambientes oxidantes quanto em redutores. As membranas de Nafion® chegam a alcançar um tempo de vida de mais de 60.000 horas sob condições de operação da célula a combustível e exibem alta condutividade protônica ($0,10 \text{ S.cm}^{-1}$) quando completamente hidratadas.^[42]

Tais membranas possuem boas propriedades mecânicas e baixa permeabilidade a gases. Dessa forma, atuam ao mesmo tempo como suporte para o catalisador e como um efetivo separador de gases. A permeabilidade do oxigênio e do hidrogênio através da membrana é da ordem de 10^{-11} a $10^{-10} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, correspondendo a uma perda de corrente de $1\text{-}10 \text{ mA.cm}^{-2}$, ou seja, 1% do desempenho. No entanto, quando o metanol é utilizado diretamente como combustível, este tipo de membrana sofre de uma alta taxa de *cross-over*, ou seja, a permeação indesejada do metanol do compartimento anódico, através da membrana, ao compartimento catódico, levando a uma grande perda de desempenho da célula.^[43]

Apesar das qualidades acima mencionadas, o uso das membranas de Nafion® limita-se a uma temperatura de operação de célula em torno de 90°C . Acima desta temperatura ocorre a degradação das propriedades da membrana. A condutividade protônica a 80°C é mais de dez vezes menor do que a 60°C .^[44] Isso porque a membrana sofre desidratação devido ao decréscimo de sua afinidade por água em

temperaturas próximas ao ponto de ebulição da água (o efeito hidrofóbico da cadeia tipo Teflon[®] torna-se mais forte que o hidrofílico dos grupos sulfônicos). Além disso, ocorre a perda das propriedades mecânicas devido ao amolecimento da cadeia polimérica e também à crescente permeação do combustível através da membrana.

Muitas das falhas associadas à tecnologia das células PEMFC baseadas nas membranas de PFSA poderiam ser resolvidas ou evitadas pelo desenvolvimento de membranas alternativas que operassem em temperaturas superiores a 100°C. São listadas abaixo as principais razões:

- A cinética de reação de ambos os eletrodos seria melhorada. Isto tem especial importância para a oxidação direta do metanol em DMFC.
- Em temperaturas acima do ponto de ebulição da água, a operação das PEMFCs envolve somente água na fase de vapor, sendo, portanto, simplificada.
- O sistema de resfriamento poderia ser mais simples e prático devido ao aumento no gradiente de temperatura entre a célula a combustível e o sistema de resfriamento.
- O calor gerado poderia ser reaproveitado, como por exemplo, na produção de vapor, o qual poderia ser utilizado tanto para aquecimento direto quanto para reforma a vapor ou para operações pressurizadas. Dessa forma, a eficiência global do sistema seria significativamente aumentada.
- A tolerância ao CO aumentaria muito, de 10-20 ppm de CO a 80°C para 1000 ppm a 130°C, e acima de 30 000 ppm a 200°C.^[45] Esta alta tolerância ao CO possibilitaria o uso direto de hidrogênio proveniente de um reformador simples, e a unidade de eliminação do CO poderia ser retirada do sistema de processamento do combustível.

- A temperatura operacional de uma célula a combustível ao redor de 200°C seria próxima à temperatura da reforma do metanol e da temperatura necessária para a dessorção de hidrogênio nos novos materiais sólidos de alta capacidade de armazenamento. Isto permitiria uma integração da célula a combustível com o reformador de metanol ou com o reservatório de hidrogênio. Esta integração conferiria características avançadas ao sistema global, tais como maior eficiência, menor tamanho, menor peso, construção e operação simplificadas e menor custo. [46]

Sendo assim, muito esforço tem sido feito no sentido de se modificar a membrana de Nafion[®] ou criar novos materiais condutores de prótons que permitam a elevação da temperatura de operação da célula a combustível, além de diminuir o custo da membrana, uma vez que o Nafion[®] é um material muito caro.

I. 3 Membranas híbridas

Uma abordagem comum para melhorar as características operacionais das membranas de Nafion[®] aumentando a sua capacidade de absorção de água e prevenindo a sua desidratação em temperaturas mais elevadas de operação da célula, é a sua modificação com componentes inorgânicos hidrofílicos com alta capacidade de retenção de água e/ou condutividade protônica, como por exemplo SiO₂,^[47-52] TiO₂^[53], ZrO₂^[54], fosfatos de zircônio^[55-57], heteropoliácidos (H₃PM₁₂O₄₀)^[58-60], além de outros.

Em 1989, Mauritz e Warren, publicaram pela primeira vez um método simples para a produção de membranas compósitas de Nafion[®] pelo crescimento *in situ* de uma fase de SiO₂ em ácido perfluorosulfônico via processo sol-gel partindo de TEOS

(tetraetilortosilicato).^[61] Tal método permitia difundir partículas de sílica nos filmes a partir de uma solução alcólica.^[50,62] Após a imersão nessa solução, por tempo determinado, a membrana foi cuidadosamente seca para otimizar a conectividade de rede do componente em gel incorporado pela condensação dos grupos “OH” não reagidos.

Nos últimos anos, muitos autores têm estudado a preparação, caracterização e propriedades de membranas compósitas Nafion[®]/sílica. Dimitrova e colaboradores prepararam membranas Nafion[®]/sílica partindo de solução de Nafion[®] e DMS (dimetilsulfeto). Uma quantidade conhecida de uma solução comercial de Nafion[®] foi misturada com DMS e uma quantidade pré-determinada de sílica em pó. Depois de 15 minutos de dispersão ultrassônica o substrato homogêneo foi posto em uma placa de Petri e mantido em temperatura ambiente por 24 horas. Depois a placa foi aquecida gradualmente até uma temperatura máxima de 150°C. Depois de resfriada, a membrana foi removida da placa pela adição de água. O passo seguinte foi a protonação da membrana pelo tratamento com ácido sulfúrico (1,5 mol L⁻¹) em ebulição e posterior lavagem da mesma com água deionizada por diversas vezes para remover o excesso de ácido.^[63] Antonucci e colaboradores e Shao e colaboradores usaram a mesma técnica para fabricar membranas compósitas Nafion[®]/sílica. ^[64;65] Em outro trabalho, Staiti e colaboradores produziram um compósito Nafion[®]/sílica/ácido fosfotungstico (PWA) por uma técnica de redissolução por solvente. ^[66]

Adjemian e colaboradores e Jung e colaboradores modificaram membranas de Nafion[®] 115 com reação sol-gel de TEOS e as testaram em células a H₂/O₂ e metanol direto (DM), respectivamente. Eles concluíram que a sílica incorporada às

membranas causa redução da condutividade protônica das mesmas em baixas temperaturas ($< 100^{\circ}\text{C}$).^[67;68]

Recentemente, Xu e colaboradores reportaram a preparação de membranas compósitas Nafion[®]/sílica/PWA para aplicação em DMFC de baixas temperaturas. As membranas foram preparadas pela reação sol-gel *in situ* em uma membrana de Nafion[®] 117, pré-tratada inicialmente em água e álcool, por imersão em soluções 3:2 v/v de TEOS/MeOH, por diferentes períodos de tempo, e subsequente tratamento em solução de PWA. Depois de diferentes intervalos de tempo, as membranas foram removidas, secas superficialmente, submetidas a alto vácuo por 72h em temperatura ambiente e então secas a 110°C por 2 horas. Em seguida as membranas foram imersas em uma solução saturada PWA/água por 24h. Depois foram lavadas com água deionizada por três vezes para remover as moléculas de PWA absorvidas pela superfície e, finalmente, reconformadas sob vácuo a 80°C por 24h.^[69]

Li e colaboradores analisaram membranas nanocompósitas baseadas em Nafion[®] e sílica sulfonada para uso em DMFCs. Eles concluíram que as membranas com sílica sulfonada tiveram melhor desempenho do que as membranas de Nafion[®] com sílica não-sulfonada, sendo que a mesma quantidade de sílica foi usada na preparação das membranas. Os resultados mostraram que a permeabilidade ao MeOH foi reduzida, apesar da condutividade protônica da membrana ter diminuído.^[70]

Noto e colaboradores publicaram que nanopartículas de óxidos afetam a dinâmica macromolecular da matriz de Nafion[®] devido à formação de entrecruzamentos dinâmicos, $\text{R-SO}_3\text{H}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{HSO}_3\text{-R}$, nos canais polares hidrofílicos. Publicaram também as condutividades a 135°C e 100% de umidade relativa de membranas $[\text{Nafion}/(\text{M}_x\text{O}_y)_n]$, com $n = 5\%$ m/m: TiO_2 ($2,3 \cdot 10^{-2}$), ZrO_2 ($2,4 \cdot 10^{-2}$), HfO_2

($2,8 \cdot 10^{-2}$), Ta_2O_5 ($1,6 \cdot 10^{-2}$) e WO_3 ($2,5 \cdot 10^{-2}$). Noto e colaboradores concluem que o compósito com HfO_2 apresentou-se como o melhor material em termos de condutividade e estabilidade térmica. [53]

A quantidade de trabalhos publicados nesta área é muito grande, mas a estratégia adotada é sempre a mesma: adição de uma pequena quantidade de partículas (orgânicas ou inorgânicas) na matriz de Nafion[®]. No presente trabalho, adotamos a estratégia inversa: incorporação de pequenas quantidades de Nafion[®] (máximo de 15% m/m) em matrizes de sílica e titânia via processo sol-gel.

I. 4 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel já é conhecido há mais de um século [71] e foi empregado pela primeira vez em escala industrial por Shott Glass [72] em 1939, para deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. No final dos anos 60, Dislich [73] mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. Desde então houve uma explosão do uso do processo sol-gel nas mais diversas áreas da tecnologia. [74]

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. [75] Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Já os géis poliméricos, geralmente são preparados a partir

de soluções onde promove-se as reações de polimerização e, nesse caso, a formação do gel ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares.^[76]

Segundo Livage, a química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores podem ser soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares.^[77]

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire caráter elástico. Após a transição a estrutura permanece extremamente aberta e permeada pela fase líquida. A Figura 3 ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel.^[77] Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 3a), resultantes de polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio (temperatura e pH, por exemplo), estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figura 3b, 3c), denominadas microgel. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total (Figura 3d), situação onde a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a se comportar como um sólido elástico. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Figura 3e), culminando na formação de uma rede contínua por todo sistema (Figura 3f).

Figura 3. Evolução da formação do gel com o aumento da fração de microgel.^[76]

As reações químicas que descrevem o processo são exemplificadas com a obtenção de sílica e titânia, que são os óxidos metálicos objetos de estudo deste trabalho.

I.4.1. Preparação de SiO_2

Gel de sílica pode ser preparado via sol-gel pela polimerização de alcóxidos de silício, como por exemplo o TEOS $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$. A hidrólise ocorre quando TEOS e água são misturados em um solvente compatível com os dois reagentes, geralmente o etanol, ou simplesmente água em excesso.

Dentre os intermediários que resultam da hidrólise parcial estão os grupos Si-OH, chamados de “silanol”. A hidrólise completa do $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ resultaria em $\text{Si}(\text{OH})_4$, mas isso não acontece. Ao invés disso, ocorre a condensação entre dois grupos silanol ou entre um silanol e um grupo etóxi formando um grupo siloxano Si-O-Si. Moléculas de água ou etanol são eliminadas. Um exemplo de condensação com eliminação de água é dado abaixo.

As reações de hidrólise e policondensação tem início em numerosos sítios na solução de TEOS e H_2O quando é feita a mistura e, embora ocorram simultaneamente, é possível favorecer uma em detrimento da outra selecionando-se condições de síntese como a razão água/alcóxido, diluição, temperatura e catalisadores apropriados. Ambas as reações podem acontecer por reações de substituição nucleofílica bimolecular catalisadas por ácido ou base. O mecanismo catalisado por ácido é precedido por uma rápida desprotonação dos substituintes -OR ou -OH ligados ao Si. O próton é atraído pelo átomo de oxigênio do grupo - OC_2H_5 . Isso causa um deslocamento da nuvem eletrônica da ligação Si-O em direção ao oxigênio e, como resultado, a carga positiva do átomo de silício aumenta, deixando-o susceptível ao ataque de uma molécula de água e forma-se então um estado de transição. Sob catálise básica, os ânions hidroxilas ou silanولاتos tem alto poder nucleofílico e por isso atacam diretamente o Si. Estes ataques são favorecidos porque o átomo de silício é portador da maior carga positiva.^[78] Os catalisadores

mais frequentemente utilizados são os ácidos minerais e a amônia. Os mecanismos dos processos catalisados por ácido e por base são mostrados a seguir.

I.4.1.1. Mecanismos de hidrólise e condensação

A hidrólise do alcóxido ocorre por mecanismos diferentes, dependendo do pH do meio. Essa diferença entre os mecanismos é importante, pois influencia diretamente a morfologia do produto resultante, como veremos mais adiante.

Hidrólise catalisada por ácido

Condensação catalisada por ácido

Figura 4. Mecanismo de hidrólise e condensação catalisado por ácido.^[79]

Hidrólise catalisada por base

Condensação catalisada por base

Figura 5. Mecanismo de hidrólise e condensação catalisado por base.^[79]

Outro efeito da razão água/alcóxido está na extensão da polimerização para formação do gel e na porosidade do sistema. No caso de quantidades de água subestequiométricas, ou exatamente estequiométricas, a hidrólise do alcóxido não é completa. Com excesso de água a hidrólise é completa e observa-se aumento da área superficial e a diminuição do tamanho de poros, mas o tempo de formação do gel aumenta.^[80]

I.4.1.2. Formação das partículas coloidais e da sílica condensada

Em baixos níveis de pH, ou seja, condições ácidas, a hidrólise é lenta e a sílica tende a formar moléculas lineares que se entrecruzam ocasionalmente (Fig.6a). Tais cadeias moleculares se emaranham e formam novas ramificações o que resulta na formação do gel. Sob condições básicas, a hidrólise é rápida e

formam-se clusters mais ramificados que não são interpenetráveis antes da secagem, comportando-se como espécies discretas. A formação do gel ocorre pela ligação entre os clusters (Fig. 6b).

a) Catálise ácida

b) Catálise básica

Figura 6. Esquema ilustrativo do processo de formação do gel: a) catálise ácida e b) catálise básica.
[76]

O número de ligações Si-O-Si vai aumentando até que as partículas atingem tamanho coloidal e está formado o sol. Com o tempo, as partículas coloidais e as espécies de sílica condensadas ligam-se formando uma rede tridimensional. No ponto de gelificação a viscosidade aumenta drasticamente e o resultado é um objeto sólido na forma do molde chamado de alcogel. Ao término da transição sol-gel, o

solvente é removido da rede porosa interconectada. Se essa remoção for feita por secagem convencional, como por exemplo, evaporação, o resultado é chamado de xerogel. Se o solvente for removido via evacuação supercrítica, resulta o aerogel.

I.4.1.3. Efeito da remoção do solvente

O processo de secagem afeta profundamente as propriedades texturais dos géis obtidos pelo processo sol-gel. Tanto as unidades poliméricas individuais, como a própria estrutura podem romper devido às forças capilares e interfaciais entre a parte sólida e a fase líquida. Este colapso irreversível da rede leva a uma grande variação das propriedades mecânicas do material, à diminuição da área superficial, do volume de poros, etc. ^[81]

Quando o solvente é removido por evaporação para que se forme o xerogel, acontece o colapso da rede e a formação de entrecruzamentos adicionais conforme grupos –OH e –OR que não reagiram anteriormente entram em contato. Além disso, as diferentes estruturas, geradas vagarosamente pela catálise ácida e rapidamente pela catálise básica, respondem de maneiras diferentes à remoção do solvente durante a secagem.

O gel formado sob catálise ácida é denso, tem pouco volume de poros e o sistema é pouco entrecruzado. Na secagem, à medida que as cadeias poliméricas se aproximam, elas se deformam e formam uma estrutura de gel denso. Quando a hidrólise é mais rápida (catalisada por base), os polímeros são maiores e altamente entrecruzados. Com a remoção do solvente elas se aproximam, mas não se deformam prontamente. O gel seca formando um arranjo mais ou menos aleatório de partículas discretas ao redor das quais existem poros largos.

I.4.2. Preparação de TiO₂

Em condições ácidas e com uma elevada razão água/alcóxido, a reação de hidrólise dos alcóxidos de titânio (nucleação) é mais rápida do que a de condensação, o que produz um gel com muitos grupos hidroxilas. Em condições básicas, no entanto, a hidrólise é mais lenta resultando em menor quantidade de hidroxilas formadas.^[82] Neste trabalho, nos limitamos à síntese de TiO₂ catalisada por HNO₃, dessa forma abordaremos apenas os mecanismos catalisados por ácido.

As reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de titânio catalisadas por ácido seguem os mesmos mecanismos descritos anteriormente para a obtenção de sílica por rota ácida.

Em contato com a água, o isopropóxido de titânio (Ti(iOPr)₄) sofre hidrólise, formando hidróxido de titânio e 2-propanol (isopropanol):

O próton é atraído pelo átomo de oxigênio do grupo -OCH(CH₃)₂. Isso causa um deslocamento da nuvem eletrônica da ligação Ti-O em direção ao oxigênio e, como resultado, a carga positiva do átomo de titânio aumenta, deixando-o susceptível ao ataque nucleofílico dos átomos de oxigênio de uma molécula de água. Forma-se assim um estado de transição. Em seguida, ocorre uma transferência de um próton da molécula de água para um grupo alcóxido ligado inicialmente ao Ti. Por fim, há a liberação das moléculas de álcool resultantes ^[83].

As unidades de hidróxido, por sua vez, ao se encontrarem, sofrem um processo de condensação:

Esse processo, dinâmico e simultâneo, leva à formação de partículas por policondensação que se arranjam tridimensionalmente a partir dos centros tetraédricos formados pelos átomos de titânio.

As considerações anteriores sobre as etapas de gelificação e remoção do solvente feitas para a sílica também se aplicam à titânia.

II. OBJETIVOS

GERAL: O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e a caracterização de compósitos $\text{SiO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}$ e $\text{TiO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}$ tendo os óxidos como matrizes.

ESPECÍFICOS:

- Desenvolver rotas de síntese adequadas para a incorporação do $\text{Nafion}^{\text{®}}$ nas matrizes de sílica e titânia;
- Nos compósitos $\text{SiO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}$, verificar a influência do pH de hidrólise do precursor nas propriedades do material resultante, mais especificamente a área superficial, morfologia e condutividade protônica.
- Nos compósitos $\text{TiO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}$, estudar as propriedades do material, mais especificamente a área superficial, morfologia e condutividade protônica e comparar esses resultados com os obtidos para os compósitos com SiO_2 .

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Material

Os reagentes relacionados nesse trabalho foram utilizados sem a necessidade de serem purificados e vão listados a seguir:

- Tetraetoxisilano ou Tetraetilortossilicato (TEOS) [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, marca Aldrich, pureza 98%];
- Tetraisopropóxido de Titânio [$\text{Ti}(\text{iOPr})_4$, marca GELEST, pureza >96%];
- Hidróxido de amônio (NH_4OH , marca Synth, P.A. 28%);
- Ácido nítrico (HNO_3 , marca Merck, P.A. 65%);
- Água destilada;
- Solução de Nafion[®] em água, marca DuPont, mín.10 e máx. 12% (m);
- Cloreto de Magnésio hidratado (MgCl_2 , marca Nuclear, P.A.);
- Carbonato de Potássio (K_2CO_3 , marca Synth, P.A.);
- Nitrato de Magnésio hidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, marca Ecibra, P.A.);
- Cloreto de sódio (NaCl , marca Synth, P.A.);
- Cloreto de Potássio (KCl , marca Synth, P.A.);
- Sulfato de Potássio (K_2SO_4 , marca Synth, P.A.);
- Gás nitrogênio (N_2 , marca White Martins, ultrapuro);
- Membrana de celulose regenerada para diálise, marca *Thermo Scientific Snakeskin Pleated Dialysis Tubing*, MWCO de 3.500, 3.7mL/cm;
- Cola de prata (marca Joint Metal);
- Óleo de silicone para banho de aquecimento;
- Sílica Gel (marca Synth, capacidade de absorção 20,0%);

- Fios de Platina (Pt 99,9% , marca Aldrich, diâmetro de 0,25 mm);
- Agitador magnético e aquecedor (marca Corning, modelo PC-240, 698 watts);
- Balança analítica (marca Quimis, modelo Q500L210C);
- Estufa de secagem (marca Quimis, modelo Q-317B43, 1500 watts);
- Mufla (marca EDG, modelo 3P-S, 1800 watts);
- Termômetro graduado de 0°C a 250°C;
- pHmetro (marca Digimed, modelo DM-20);
- Pastilhador (marca Perkin Elmer, modelo 13 mm DIE);
- Prensa hidráulica (modelo Ribeiro, 15000 kgf.m⁻²).

III.2 Métodos

III.2.1 Caracterização

III.2.1.1 Isotermas de adsorção/dessorção

As medidas de área superficial foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ pelo método BET com a utilização de 40 pontos. O equipamento utilizado foi um “Analisador de Área Superficial e Tamanho de Poros da marca Quantachrome, Nova 1000e”. Antes das medidas, as amostras passaram por um processo de degaseificação a pressão reduzida e temperatura de 50°C por 12 horas. Apenas a amostra “TiO₂ 800 °C” necessitou de uma maior temperatura para a degaseificação e ficou em 150°C por 2 horas. O *software* utilizado para obtenção das isotermas foi o NovaWin versão 10.01 (Copyright © 1994-2007, *Quantachrome*

Instruments). Os valores de área superficial foram calculados utilizando o método de *Brunauer, Emmett e Teller* (BET) e os valores de volume total de poro foram obtidos pelo método DFT (*Density Functional Theory*).

III.2.1.2 Difração de Raio x (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos por um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, usando o método do pó nas seguintes condições experimentais: a) radiação K_{α} do cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, operando em 30 kV, 15 mA de corrente e empregando um filtro de níquel; b) a amplitude de varredura foi de 2θ entre 5° e 40° para as amostras de sílica e 15° a 70° para as amostras de titânia; c) a velocidade de varredura foi de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$ e o passo de leitura foi de $0,05^{\circ}$. O difratômetro da marca Shimadzu, modelo Maxima XD-7000 também foi usado, operando sob as mesmas condições, exceto a corrente, que foi de 30 mA.

III.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras selecionadas foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM) da marca JEOL, modelo JSM 7401F, utilizando um detector de elétrons secundários (SEI), com aceleração de 5,0 kV e uma distância de observação entre 2,1 e 3,3 mm. Uma porção da amostra foi macerada e colocada em frasco *Eppendorf* com aproximadamente 1,5 mL de 2-propanol. Em seguida, a dispersão da amostra foi feita utilizando um ultrassom durante 10 minutos. Com o auxílio de uma pipeta *Pasteur* colocou-se de uma a duas gotas da suspensão no porta-amostra de alumínio e este foi posto na

estufa a $T = 40^{\circ}\text{C}$ para a secagem. Por fim, as amostras foram recobertas com ouro por *sputtering*.

III.2.1.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foram registrados em um espectrômetro FT-IR da marca Bomem, modelo MB-100. Os espectros foram registrados na região entre 1900 e 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se o método de pastilha em KBr no modo reflectância difusa.

III.2.1.5 Espectroscopia Vibracional Raman

Os espectros vibracionais Raman dos sólidos foram registrados em um espectrômetro Raman In Via Reflex, equipado com microscópio Leica, lente objetiva Leica com aumento de $\times 100$ (N.A. 0.85), com radiação de diodo em 785 nm e resolução de 4 cm^{-1} .

III.2.1.6 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas (TG) das amostras não calcinadas foram obtidas pela Central Analítica do IQ-USP em um equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA 2950 HR, utilizando cadinho de platina, ar sintético como gás de purga a uma vazão de 50 mL/min e velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até 850°C .

III.2.1.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas em um equipamento da marca Agilent, modelo 4294A, em corrente alternada (*ac*), no intervalo de frequência de 40 Hz -110 MHz. As amostras foram analisadas na forma de monolitos e/ou maceradas e prensadas na forma de pastilhas. Eletrodos de Platina foram depositados por *sputtering* (tempo de deposição de 90 segundos) e os contatos foram feitos com fios de Pt fixados com cola de prata. As medidas foram realizadas em quatro diferentes temperaturas (25, 35, 50 e 80°C) e em três diferentes umidades relativas (aproximadamente 0, 50 e 80%). Maiores detalhes são dados na seção IV.8.

III.2.2 Sínteses

A incorporação do Nafion[®] nas matrizes de SiO₂ e TiO₂ se deu pela adição de uma quantidade pré-determinada de solução 10% em massa do polímero durante a síntese sol-gel dos óxidos metálicos.

No caso da sílica, duas rotas foram testadas: uma catalisada por ácido (HNO₃) e outra por base (NH₄OH). O pH final de todos os sóis, antes dos mesmos serem levados à estufa para evaporação do solvente, foi padronizado para aproximadamente 3.

As amostras que não passaram pelo processo de calcinação (a partir de agora chamadas de “não calcinada” e abreviadas por “nc”) foram caracterizadas por TG/DTG, Isoterma de Adsorção de Água, Espectroscopia Vibracional no Infravermelho e no Raman. Todas as amostras foram analisadas por DRX, Análise

de Adsorção-Dessorção de N_2 e EIE. Contudo, algumas amostras selecionadas foram submetidas a análise por MEV.

III.2.2.1 SiO_2 , Rota Ácida

Uma solução $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 foi preparada previamente por diluição do ácido concentrado. Em 280 mL dessa solução adicionou-se 44 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) 98% (V), sob agitação magnética, e o sistema permaneceu sob agitação por 24 h. O pH final do sol era de aproximadamente 3. O sol foi filtrado em papel de filtro e posto para evaporar o solvente em placas de policarbonato na estufa a 45°C . Depois de seco, o xerogel foi dividido em 4 partes: uma que não foi calcinada e o restante calcinado a 100, 200 e 500°C . Todas tiveram rampa de aquecimento de 2°C.min^{-1} e permaneceram por 2 horas na temperatura estipulada. O fluxograma a seguir ilustra a rota de síntese descrita:

Figura 7. Fluxograma da rota de síntese da sílica catalisada por ácido.

III.2.2.1.1 Compósitos “SiO₂/Nafion[®]”

A síntese dos compósitos “SiO₂/Nafion[®]” seguiu a mesma rota e quantidades de reagentes já descritas para o “SiO₂”. A diferença está na adição de uma quantidade pré-determinada de solução 10% (m) de Nafion[®] à solução 10⁻³ mol.L⁻¹ de HNO₃ antes da adição do TEOS. As quantidades de solução de Nafion[®] adicionadas para obtenção dos compósitos com 5, 10 e 15% (m) do polímero são mostradas na Tabela abaixo:

Tabela 1. Quantidades de solução 10% (m) de Nafion[®] utilizadas para obtenção dos compósitos “SiO₂/Nafion[®]”

Compósito (% de Nafion [®] em massa)	Massa de sol. Nafion [®] (g)
SiO ₂ /Naf 5%	6,16
SiO ₂ /Naf 10%	12,98
SiO ₂ /Naf 15%	20,61

O sol contendo 15% de Nafion[®] tinha pH final de 2,6 e foi posto para dialisar até pH próximo de 3.

Os compósitos “SiO₂/Nafion[®]” não foram calcinados a 500°C porque nesta temperatura o Nafion[®] já estaria degradado.

A seguir, um fluxograma ilustra as rotas de sínteses desenvolvidas para a obtenção dos compósitos sílica/Nafion[®] catalisadas por ácido:

Figura 8. Fluxograma das rotas de síntese dos compósitos sílica/Nafion® catalisadas por ácido.

III.2.2.2 SiO₂ b, Rota Básica

Para a preparação do sol de “sílica básica”, foram adicionados 422 mL de água destilada num erlenmeyer e, em seguida, adicionou-se 14 mL de NH₄OH (concentrado). A adição de 63 mL TEOS foi feita sob agitação magnética e a agitação foi mantida por 24 horas. O sol fica pronto em aproximadamente 3 horas, quando desaparece a interface e a solução fica límpida e monofásica. O pH do sol formado era de aproximadamente 10, então foi feita a filtração do mesmo (papel de filtro) e, em seguida, a diálise. Quando atingiu pH aproximadamente 9, o sol foi removido da membrana de diálise e acidificado por adição de HNO₃ (conc.) até pH próximo de 3. Depois disso, o sol foi posto em placas de polycarbonato e levado à estufa a 45°C para evaporação do solvente. Quando seco, o xerogel foi dividido em 4 partes: uma parte que não foi calcinada e o restante calcinado a 100, 200 e 500°C.

A rampa de aquecimento foi de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e as amostras permaneceram por 2 horas na temperatura estipulada. O fluxograma a seguir ilustra a rota de síntese descrita:

Figura 9. Fluxograma da rota de síntese da sílica catalisada por base.

III.2.2.2.1 Compósitos “SiO₂ b/Nafion[®]”

A síntese dos compósitos “SiO₂ b/Nafion[®]” seguiu a mesma rota e quantidades de reagentes já descritas para o “SiO₂ b”, exceto pela adição de uma quantidade pré-determinada de solução 10% (m) de Nafion[®] à mistura (H₂O+NH₄OH+TEOS). As quantidades de solução de Nafion[®] adicionadas para obtenção dos compósitos com 5, 10 e 15% (m) do polímero são mostradas na Tabela abaixo:

Tabela 2. Quantidades de solução 10% (m) de Nafion[®] utilizadas para obtenção dos compósitos “SiO₂ b/Nafion[®]”

Compósito (% de Nafion [®] em massa)	Massa de sol. Nafion [®] (g)
SiO ₂ b/Naf 5%	8,78
SiO ₂ b/Naf 10%	18,57
SiO ₂ b/Naf 15%	29,58

Os compósitos “SiO₂ b/Nafion[®]” também não foram calcinados a 500°C para evitar a degradação do Nafion[®]. O fluxograma a seguir ilustra as rotas de sínteses desenvolvidas para a obtenção dos compósitos sílica/Nafion[®] catalisadas por base:

Figura 10. Fluxograma das rotas de síntese dos compósitos sílica/Nafion[®] catalisadas por base.

III.2.2.3 TiO₂

Na preparação do sol de TiO₂, 400 mL de água destilada foram acidificados com 3 mL de HNO₃ (conc.) e, sob agitação, adicionou-se 33 mL de Tetraisopropóxido de Titânio (TiP). O sistema permaneceu sob agitação magnética até a formação do sol (aproximadamente 3 dias) que tinha pH inicial de aproximadamente 1. O sol foi então filtrado com papel de filtro e posto para dialisar até atingir pH 3. Em seguida o mesmo foi levado à estufa a 45°C para evaporação do solvente. Depois de seco, o xerogel foi dividido em 5 porções: uma parte que não calcinada e o restante foi calcinado a 100, 200, 500 e 800°C por 2 horas com rampa de aquecimento de 2°C min⁻¹. O fluxograma a seguir ilustra a rota de síntese descrita:

Figura 11. Fluxograma da rota de síntese da tiânia.

III.2.2.3.1 Compósitos “TiO₂/Nafion[®]”

A síntese dos compósitos “TiO₂/Nafion[®]” seguiu a mesma rota e quantidades de reagentes já descritas para o “TiO₂”. A diferença está na adição de uma quantidade pré-determinada de solução 10% (m) de Nafion[®] à água já acidificada antes da adição do TiP. As quantidades de solução de Nafion[®] adicionadas para obtenção dos compósitos com 5, 10 e 15% (m) do polímero são mostradas na tabela a seguir:

Tabela 3. Quantidades de solução 10% (m) de Nafion[®] utilizadas para obtenção dos compósitos “TiO₂/Nafion[®]”

Compósito (% de Nafion [®] em massa)	Massa de sol. Nafion [®] (g)
TiO ₂ /Naf 5%	4,39
TiO ₂ /Naf 10%	9,27
TiO ₂ /Naf 15%	14,73

O fluxograma a seguir ilustra as rotas de sínteses desenvolvidas para a obtenção dos compósitos titânia/Nafion[®]:

Figura 12. Fluxograma das rotas de síntese dos compósitos titânia/Nafion®.

III.2.2.4 Nafion®

As amostras de Nafion® foram obtidas pela evaporação do solvente da solução comercial 10% (m) do polímero em estufa a 45°C. O material obtido foi separado em 3 partes: uma que não foi calcinada, outras duas calcinadas a 100 e 200°C, respectivamente, por 2 horas com rampa de aquecimento de 2°C min⁻¹. A amostra calcinada a 200°C se degradou completamente e foi descartada.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 Sínteses

O fluxograma, a seguir, ilustra as amostras obtidas após a etapa de calcinação:

Figura 13. Fluxograma de amostras obtidas após a etapa de calcinação.

A amostra de TiO_2 calcinada a 800°C não foi representada no fluxograma acima para efeito de simplificação.

IV.1.1 SiO₂, Rota Ácida

A incorporação do Nafion[®] na matriz de sílica obtida através da rota catalisada por ácido nítrico favoreceu a obtenção de monolitos de maiores dimensões e totalmente translúcidos, tal qual a própria sílica, como pode ser visto na Figura 14.

Figura 14. Xerogéis: a) “SiO₂”, b) “SiO₂/Naf 5%” e c) “SiO₂/Naf 10%”.

IV.1.2 SiO₂, Rota Básica

O aspecto dos sóis obtidos por esta rota de síntese pode ser conferido na Figura 15 a seguir:

Figura 15. Sóis “SiO₂ b/Nafion[®]”. Da esquerda para direita: “SiO₂ b/Naf 5%”, “SiO₂ b/Naf 10%” e “SiO₂ b/Naf 15%”.

A incorporação do Nafion[®] na matriz de sílica obtida através da rota catalisada por hidróxido de amônio favoreceu a obtenção de monolitos maiores (principalmente o material com 15% do polímero), menos quebradiços e com opacidade crescente, acompanhando a proporção de Nafion[®] (Figura 16).

Figura 16. Xerogéis :a) “SiO₂ b”, b) “SiO₂ b/Naf 5%”, c) “SiO₂ b/Naf 10%” e d) “SiO₂ b/Naf 15%”.

IV.1.3 TiO₂

Mesmo após 10 dias sob agitação, as dispersões dos compósitos TiO₂/Nafion[®] não evoluíram para sol continuando com aparência leitosa e presença de precipitado branco, mas foram dialisados, secos e calcinados da mesma forma que o sol de TiO₂. As Figuras 17 e 18 mostram os aspectos físicos das dispersões e xerogéis, respectivamente.

Figura 17. a) Sol de TiO₂; b) Aparência das dispersões “TiO₂/Nafion[®]” após 10 dias sob agitação. Da esquerda para direita: “TiO₂/Naf 5%”, “TiO₂/Naf 10%” e “TiO₂/Naf 15%”.

No caso do TiO₂, a incorporação de 15% de Nafion[®] proporcionou a obtenção de monolitos maiores, porém, indiferentemente da proporção de polímero, mais quebradiços com relação ao óxido puro. Todos apresentaram separação de fases, sendo uma face lisa e reluzente e a outra áspera e opaca (Figura 18).

Figura 18. Amostras: a) “TiO₂”, b) “TiO₂/Naf 5%”, c) “TiO₂/Naf 10%” e d) “TiO₂/Naf 15%”.

IV.1.4 Nafion[®]

O aspecto da amostra de Nafion[®], tal qual obtida pela evaporação do solvente da solução comercial de Nafion[®] 10% (m), pode ser conferido na Figura 19. A amostra calcinada a 100°C por duas horas apresentou aspecto ligeiramente escurecido e a que foi calcinada a 200°C degradou-se completamente, transformando-se numa massa negra, sendo então descartada.

Figura 19. Amostra “Nafion nc”.

IV.2 Difractometria de raios X (DRX)

As Figuras 20 e 21 apresentam os difratogramas de raio X obtidos para as amostras de sílica ácida e básica, respectivamente. A ausência de picos estreitos e a presença de uma curva suave (halo amorfo) entre 17 e 30° confirmam que tais amostras encontram-se no estado amorfo, mesmo após calcinação a 500°C.

Figura 20. DRX das amostras “ SiO_2 ” (sílica obtida por rota ácida): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200 e 500°C.

Figura 21. DRX das amostras “ SiO_2 b” (sílica obtida por rota básica): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200 e 500°C.

As Figuras 22 e 23 nos mostram que a incorporação do Nafion[®] não alterou o perfil de DRX das amostras de sílica. Todos os compósitos sílica/Nafion[®] mostraram-se amorfos, independentemente da rota de síntese e das quantidades de polímero adicionadas.

Figura 22. DRX dos compósitos “SiO₂/Naf”: sílica obtida por rota ácida com 5, 10 e 15% de Nafion®.

Figura 23. DRX dos compósitos “SiO₂ b /Naf”: sílica obtida por rota básica com 5, 10 e 15% de Nafion®.

As calcinações a 100 e 200°C dos compósitos sílica/Nafion® não causaram qualquer alteração em seus difratogramas que, por esta razão, não serão apresentados.

As amostras de titânia também foram submetidas à Difractometria de raio X e, neste caso, picos cristalinos foram registrados (Figura 24). A fim de se identificar quais fases cristalinas estariam presentes nas amostras, consultou-se o banco de

dados do JCPDS ^[84] e os dados das reflexões referentes aos picos característicos, isto é, aqueles que aparecem em cada fase com intensidade relativa (Int) alta e separados de picos de outras fases, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Atribuição das reflexões características das três fases cristalinas da titânia^[84]

Anatase		
2θ	Int	(h k l)
25,281	100	1 0 1
48,049	35	2 0 0
75,029	10	2 1 5

Bruquita		
2θ	Int	(h k l)
30,807	90	1 2 1

Rutila		
2θ	Int	(h k l)
27,446	100	1 1 0
36,085	50	1 0 1
41,225	25	1 1 1

No processo sol-gel, o óxido de titânio se forma através da aglutinação de partículas nanométricas. A energia superficial média das partículas de anatase, no tamanho de equilíbrio, é menor do que a das outras fases.^[85] Por esta razão o polimorfo anatase está presente em amostras que não foram calcinadas em altas temperaturas.

Dessa forma, a amostra de titânia analisada tal qual obtida, ou seja, não calcinada, apresenta picos característicos da fase anatase (identificados nos difratogramas pela letra “A”) e também um pico de pequena intensidade referente à fase bruquita (identificado pela letra “B”). Os picos são alargados, indicando a presença de microcristalitos de pequenas dimensões (Figura 24). As amostras de

TiO₂ calcinadas a 100 e 200°C exibem esse mesmo perfil de DRX. Já a amostra calcinada a 500°C começa a apresentar estreitamento dos picos característicos da anatase, o que significa aumento no tamanho dos cristalitos, desaparece o pico relativo à bruquita e surgem picos característicos da fase rutila (identificados pela letra “R”), sinalizando a transição de fase. Finalmente, na amostra calcinada a 800°C a transição para a fase rutila já está completa e os picos são bastante estreitos. Este comportamento já era esperado, pois o aumento da temperatura confere maior mobilidade aos átomos, que tendem a se rearranjar num sistema mais estável.

Figura 24. DRX das amostras de TiO₂: não calcinada (nc), calcinada a 100, 200, 500 e 800°C.

A incorporação de 5% e 10% de Nafion[®] não alterou o perfil de DRX das amostras não calcinadas: predomínio das fases anatase e bruquita com picos largos (Figura 25). Porém, no difratograma da amostra com 15% do polímero parece surgir também a fase rutila com um pico em $2\theta = 36,1$. Além disso, um ombro no pico $2\theta = 25,3$ da anatase sugere tratar-se do pico $2\theta = 27,4$, também referente à fase rutila. Sendo assim, a incorporação de maiores quantidades de Nafion[®] favoreceria a

transição de fase para rutila, mas se faz necessária a síntese de compósitos com mais de 15% de Nafion[®] para se avaliar a veracidade desta hipótese.

Figura 25. DRX das amostras “TiO₂/Naf nc”: titânia com 05, 10 e 15% de Nafion[®], não calcinadas.

As calcinações a 100 e 200°C do compósito “TiO₂/Nafion 5%” não causaram qualquer alteração em seus difratogramas (Figura 26).

Figura 26. DRX das amostras “TiO₂/Naf 5%”: titânia com 5% de Nafion[®], não calcinada (nc), calcinada a 100°C e 200°C.

No entanto, pode-se identificar os picos referentes à fase rutila na amostra “TiO₂/Nafion 10%” calcinada a 200°C (Figura 27), levando a crer, mais uma vez, que

não apenas a temperatura favorece a transição para a fase rutila, mas também a presença de Nafion[®] em maior proporção na amostra.

Figura 27. DRX das amostras “TiO₂/Naf 10%”: titânia com 10% de Nafion[®], não calcinada (nc), calcinada a 100 e 200°C.

A calcinação não trouxe modificações aos difratogramas das amostras “TiO₂/Nafion 15%”, conforme mostra a Figura 28:

Figura 28. DRX das amostras “TiO₂/Naf 15%”: titânia com 15% de Nafion[®], não calcinada (nc), calcinada a 100 e 200°C.

IV.3 Isotermas de adsorção/dessorção

Seguindo a classificação da IUPAC, quatro tipos de isotermas foram obtidas e são comentadas a seguir. Será adotada também a convenção da IUPAC segundo a qual microporos são aqueles com diâmetro abaixo de 2 nm, mesoporos são aqueles com diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporos são aqueles com diâmetros superiores a 50 nm.^[86]

IV.3.1 Sílica, Rota Ácida

Todas as amostras de sílica obtidas por rota ácida, e também seus compósitos com Nafion[®], apresentaram isotermas Tipo I, típicas de materiais microporosos. As isotermas são côncavas em relação ao eixo da pressão relativa e a quantidade de gás adsorvido aproxima-se de um valor limite conforme P/P_0 tende a 1 (Figuras 29 e 30).

Figura 29. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras “ SiO_2 ” (sílica obtida por rota ácida): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200 e 500°C.

Figura 30. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras “SiO₂/Naf nc”: sílica obtida por rota ácida com 5, 10 e 15% de Nafion[®], não calcinadas.

Na Figura 29 constata-se o efeito da calcinação sobre as amostras de sílica obtidas via rota catalisada por ácido. As isotermas deslocam-se para menores valores no eixo “Volume STP” conforme aumenta a temperatura de calcinação. Esse comportamento é reflexo da diminuição dos valores de área superficial específica que ocorre devido à reestruturação do sistema ao receber energia térmica, resultando num volume menor de gás adsorvido. Os valores de área superficial específica, obtidas pelo método de BET, para os três grupos de amostras objetos de estudo deste trabalho são apresentados na Tabela 5.

Como pode ser visto na Tabela 5, a amostra de SiO₂ que não foi calcinada apresentou o maior valor de área superficial (656 m² g⁻¹) e este vai decaindo conforme aumenta a temperatura de calcinação, devido à coalescência das partículas através da condensação de grupos –OH superficiais com eliminação de água. A amostra calcinada a 500°C apresentou 374 m² g⁻¹ de área superficial, ou seja, valor 43% menor que o obtido para a amostra que não fora calcinada. A Figura 31 apresenta os perfis de distribuição de tamanhos de poros das amostras de sílica

ácida antes e depois das etapas de calcinação. Nota-se uma distribuição praticamente unimodal, com poros de aproximadamente 2 nm (microporos), que sofre um deslocamento em direção a menores diâmetros de poros após a calcinação a 200°C/2h.

Figura 31. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras de sílica ácida não calcinada (a) e calcinadas a 100 (b), 200 (c) e 500°C (d).

Nos compósitos de sílica ácida com 5, 10 e 15% de Nafion[®], não calcinados, também nota-se a diminuição da área superficial, desta vez devido à incorporação do Nafion[®] na matriz de sílica (Tabela 5). A área superficial diminui conforme aumenta a proporção de Nafion[®] na amostra e isto se deve, provavelmente, à obstrução parcial dos poros da matriz pelo polímero. O perfil unimodal de distribuição de tamanhos de poros (Figura 32) se desloca para a região de menor largura de poro quando 5 e 10% de Nafion são incorporados e volta à posição original (2 nm) quando 15% do polímero é incorporado, porém o volume de

microporos é diminuído de aproximadamente $0,25$ (“SiO₂ nc”) para $0,18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (“SiO₂/Naf15% nc”).

Figura 32. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “SiO₂ nc” (a), “SiO₂/Naf5%nc” (b), “SiO₂/Naf10%nc” (c) e “SiO₂/Naf15%nc” (d).

Os compósitos SiO₂/Nafion[®] obtidos por rota ácida tem suas áreas superficiais decrescidas com o aumento da temperatura de calcinação, de maneira similar à já mencionada para as amostras de sílica, indiferentemente da quantidade de Nafion[®] incorporada na matriz. Apenas a amostra “SiO₂/Nafion 15%” apresentou aumento de área superficial após calcinação a 200°C com relação à sua amostra calcinada a 100°C (conforme valores mostrados na Tabela 5). Isso provavelmente se deve à presença de água e etanol em poros fechados que, ao serem eliminados devido ao aumento da temperatura, rompem os poros, tornando-os acessíveis ao N₂, o que leva a um aumento da área superficial. A influência da temperatura sobre os perfis de distribuição de tamanho de poro dos compósitos sílica ácida/Nafion[®] são

mostrados na Figura 33. O compósito com 5% do polímero apresentou um deslocamento em direção a maiores diâmetros de poro após calcinação a 100°C, mas depois de calcinada a 200°C voltou a apresentar o mesmo perfil de distribuição que exibia antes de qualquer calcinação. A amostra com 10% de Nafion[®] não apresentou alterações significativas de perfil de distribuição de tamanhos de poro com a temperatura. E, finalmente, o compósito com 15% de Nafion[®] apresentou diminuição de diâmetro dos microporos e menor volume de poros.

Figura 33. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro dos compósitos “SiO₂/Nafion[®]”: (a) “SiO₂/Naf5%nc”, (b) “SiO₂/Naf5%100C”, (c) “SiO₂/Naf5%200C”, (d) “SiO₂/Naf10%nc”, (e) “SiO₂/Naf10%100C”, (f) “SiO₂/Naf10%200C”, (g) “SiO₂/Naf15%nc”, (h) “SiO₂/Naf15%100C” e (i) “SiO₂/Naf15%200C”.

Tabela 5. Valores de área superficial específica obtidos para os três grupos de amostras: sílica ácida, sílica básica, titânia e seus respectivos compósitos com Nafion®

Sílica ácida	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Sílica básica	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Titânia	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
SiO ₂ nc	656	SiO ₂ b nc	529	TiO ₂ nc	351
SiO ₂ 100 °C	625	SiO ₂ b 100 °C	514	TiO ₂ 100 °C	340
SiO ₂ 200 °C	565	SiO ₂ b 200 °C	573	TiO ₂ 200 °C	258
SiO ₂ 500 °C	374	SiO ₂ b 500 °C	568	TiO ₂ 500 °C	56
				TiO ₂ 800 °C	40
SiO ₂ /Nafion 5% nc	531	SiO ₂ b/Nafion 5% nc	505	TiO ₂ /Nafion 5% nc	302
SiO ₂ /Nafion 5% 100 °C	524	SiO ₂ b/Nafion 5% 100 °C	470	TiO ₂ /Nafion 5% 100 °C	305
SiO ₂ /Nafion 5% 200 °C	509	SiO ₂ b/Nafion 5% 200 °C	518	TiO ₂ /Nafion 5% 200 °C	244
SiO ₂ /Nafion 10% nc	478	SiO ₂ b/Nafion 10% nc	408	TiO ₂ /Nafion 10% nc	270
SiO ₂ /Nafion 10% 100 °C	458	SiO ₂ b/Nafion 10% 100 °C	404	TiO ₂ /Nafion 10% 100 °C	282
SiO ₂ /Nafion 10% 200 °C	412	SiO ₂ b/Nafion 10% 200 °C	478	TiO ₂ /Nafion 10% 200 °C	216
SiO ₂ /Nafion 15% nc	452	SiO ₂ b/Nafion 15% nc	349	TiO ₂ /Nafion 15% nc	240
SiO ₂ /Nafion 15% 100 °C	340	SiO ₂ b/Nafion 15% 100 °C	340	TiO ₂ /Nafion 15% 100 °C	250
SiO ₂ /Nafion 15% 200 °C	389	SiO ₂ b/Nafion 15% 200 °C	361	TiO ₂ /Nafion 15% 200 °C	218

IV.3.2 Sílica, Rota Básica

Todas as amostras de sílica obtidas por rota básica, e também seus compósitos com Nafion[®], apresentam isotermas Tipo I, típica de materiais microporosos, porém a presença de histerese indica a formação de mesoporos podendo-se dizer que as isotermas são Tipo I tendendo a Tipo IV (Figuras 34 e 35).

Figura 34. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras “SiO₂ b” (sílica obtida por rota básica): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200 e 500°C.

Figura 35. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras “SiO₂ b/Naf nc”: sílica obtida por rota básica com 5, 10 e 15% de Nafion[®], não calcinadas.

Assim como as amostras de sílica obtidas por rota ácida, as amostras obtidas por rota básica também apresentam decréscimo em seus valores de área superficial com o aumento da temperatura de calcinação. No entanto, quando esta aumenta de 100 para 200°C, um aumento de área superficial foi observado não só para as amostras de sílica básica, mas também para todos os compósitos “SiO₂ b/Nafion” (Tabela 5). Este aumento inesperado também sugere a presença de poros fechados aos quais o N₂ não teria acesso. Com o aquecimento, gases retidos no interior desses poros durante a síntese, se expandiriam e romperiam os poros onde estavam aumentando assim a área superficial das amostras. A Figura 36 apresenta os perfis de distribuição de tamanhos de poros das amostras de sílica básica antes e depois das etapas de calcinação. Observa-se uma distribuição mais larga de tamanhos de poros com uma parcela grande de poros abaixo de 2 nm de diâmetro e o restante consistindo em mesoporos variando de 2 a 4 nm de diâmetro. Após

calcinação a 200°C/2h ocorreu um ligeiro aumento da quantidade de microporos mas depois de 500°C/2h esse aumento foi mais pronunciado e acompanhado de um pequeno alargamento dos mesmos.

Figura 36. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras de sílica básica não calcinada (a) e calcinadas a 100 (b), 200 (c) e 500°C (d).

A influência da temperatura sobre os perfis de distribuição de tamanho de poro dos compósitos sílica básica/Nafion[®] é mostrada na Figura 37. Os compósitos com 5 e 10% de Nafion não apresentaram alterações significativas de perfil, apenas um ligeiro aumento da quantidade de microporos após a calcinação a 200°C. Já a amostra com 15% do polímero e calcinada a 100°C exibiu um deslocamento em direção a maiores diâmetros de poro e um pequeno aumento da quantidade de microporos. No entanto, após calcinação a 200°C esta amostra volta a apresentar um perfil de distribuição de tamanho de poros muito similar ao da respectiva amostra não calcinada.

Figura 37. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro dos compósitos “SiO₂ b/Nafion®”: (a) “SiO₂ b/Naf5%nc”, (b) “SiO₂ b/Naf5%100C”, (c) “SiO₂ b/Naf5%200C”, (d) “SiO₂ b/Naf10%nc”, (e) “SiO₂ b/Naf10%100C”, (f) “SiO₂ b/Naf10%200C”, (g) “SiO₂ b/Naf15%nc”, (h) “SiO₂ b/Naf15%100C” e (i) “SiO₂ b/Naf15%200C”.

A incorporação do Nafion® na matriz de sílica obtida por rota básica, também causou diminuição de área superficial (Tabela 5). A área superficial diminui conforme aumenta a proporção de Nafion® na amostra, e assim como no caso das amostras de sílica obtidas por rota ácida, isto se deve, provavelmente, à obstrução parcial dos poros da matriz pelo polímero. O efeito da incorporação do Nafion® nos perfis de distribuição de tamanho de poros dos compósitos de sílica básica pode ser visto na Figura 38.

Figura 38. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “SiO₂ b nc” (a), “SiO₂ b/Naf5%nc” (b), “SiO₂ b/Naf10%nc” (c) e “SiO₂ b/Naf15%nc” (d).

O perfil de distribuição de poros da sílica básica (Figura 38 a) não sofreu grandes alterações após a incorporação do Nafion[®], sendo interessante destacar o aumento da fração de mesoporos nas amostras com 5 e 10% de Nafion[®] e a diminuição da mesma no compósito com 15% do polímero.

IV.3.3 Titânia

As Figuras abaixo apresentam as isotermas de adsorção/dessorção das amostras de TiO₂ (Figura 39) e seus compósitos com Nafion[®] (Figura 40).

Figura 39. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras “TiO₂” (titânia): não calcinada (nc), calcinada a 100, 200, 500 e 800°C.

Figura 40. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras “TiO₂/Naf nc”: titânia com 5, 10 e 15% de Nafion[®], não calcinadas.

As isotermas obtidas para as amostras de TiO₂ (Figura 39), e também seus compósitos com Nafion[®] (Figura 40), são do Tipo IV, típicas de materiais mesoporosos. O aspecto característico deste tipo de isoterma é a histerese, que é

associada à ocorrência de condensação nos poros. Após a formação de uma monocamada de N_2 em baixas pressões relativas começa a adsorção de multicamadas. Quando o filme atinge uma espessura crítica acontece a inundação dos poros por condensação capilar e o volume adsorvido aumenta bruscamente até atingir um platô na região de alta pressão relativa, indicando completo preenchimento dos poros pelo líquido. A curva de dessorção começa com a evaporação do líquido nos poros num processo inverso ao descrito, e a pressão na qual a curva de dessorção encontra a curva de adsorção corresponde novamente à situação de um filme multicamadas adsorvido em equilíbrio com o vapor no interior dos poros e com a fase gasosa. A dessorção continua até restar apenas uma monocamada e termina com a dessorção completa.^[87]

Apenas a amostra de TiO_2 que fora calcinada a $800^\circ C$ apresenta isoterma do Tipo III, praticamente sem histerese, indicando que as interações adsorbato-adsorvente, são relativamente fracas. A área superficial apresentada por esta amostra foi de apenas $40\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, indicando que ocorre a sinterização parcial do TiO_2 .

Observando-se os valores de área superficial apresentados pelas amostras de titânia (Tabela 5), também constatamos a diminuição desses valores conforme aumenta a temperatura de calcinação. Como já explicado anteriormente, isto se deve à coalescência das partículas ao receber energia térmica. Os compósitos “ TiO_2 /Nafion”, no entanto, apresentam um pequeno aumento nos valores de área superficial após calcinação a $100^\circ C$, que depois voltam a decrescer com a calcinação a $200^\circ C$, novamente devido ao rompimento de poros fechados causado pela eliminação de água e álcool, como descrito anteriormente. A Figura 41 apresenta a variação nos perfis de distribuição de tamanho de poros das amostras de titânia conforme aumenta a temperatura de calcinação.

Figura 41. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras de titânia não calcinada (nc) (a) e calcinadas a 100 (b), 200 (c), 500 (d) e 800°C (e).

Antes da calcinação, a amostra de titânia apresentava distribuição larga de diâmetro de poros com grande número de microporos de diâmetros aproximadamente 2 nm e o restante consistindo em mesoporos com diâmetros entre 2,5 e 4,5 nm. Até 200°C de calcinação, nota-se um aumento na quantidade de mesoporos em detrimento dos microporos e, além disso, os últimos tornam-se mais estreitos. Após a calcinação a 500°C o perfil muda drasticamente. Os microporos são extintos, a quantidade de mesoporos com diâmetros entre 2,5 e 4,0 nm diminui

significativamente e passam a predominar mesoporos com diâmetros entre 4,5 e 7,5 nm. Por fim, depois de ser calcinado a 800°C, o TiO_2 apresentou uma ampla distribuição de tamanho de mesoporos, iniciando em 2,5 nm e decaindo em quantidade até 20 nm de diâmetro. O efeito da calcinação sobre as amostras dos compósitos titânia/Nafion[®] pode ser observado na Figura 42.

Figura 42. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro dos compósitos “ TiO_2 /Nafion[®]”: (a) “ TiO_2 /Naf5%nc”, (b) “ TiO_2 /Naf5%100C”, (c) “ TiO_2 /Naf5%200C”, (d) “ TiO_2 /Naf10%nc”, (e) “ TiO_2 /Naf10%100C”, (f) “ TiO_2 /Naf10%200C”, (g) “ TiO_2 /Naf15%nc”, (h) “ TiO_2 /Naf15%100C” e (i) “ TiO_2 /Naf15%200C”.

Observando-se os perfis de distribuição dos tamanhos de poro dos compósitos titânia/Nafion[®] após o processo de calcinação, nota-se o aparecimento de uma pequena quantidade de poros mais largos, com diâmetros entre 5 e 8 nm, depois da calcinação a 100°C. Após 200°C, a quantidade de mesoporos aumenta de

forma significativa, ao passo que a de microporos diminui, e há o surgimento de poros ainda mais largos, com diâmetros de até 14 nm. Dos compósitos analisados, apenas aquele com 15% de Nafion[®] conservou grande quantidade de microporos após calcinação a 200°C.

A incorporação do Nafion[®] na matriz de titânia causou diminuição dos valores de área superficial (Tabela 5) e também da fração de mesoporos (Figura 43). Além disso, há um deslocamento no perfil de distribuição de tamanho de poros em direção a menores diâmetros de poro, mostrando que os microporos tornaram-se ainda mais estreitos. Mais uma vez, acredita-se que isso ocorra devido à obstrução parcial dos poros da matriz pelo polímero.

Figura 43. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “TiO₂ nc” (a), “TiO₂/Naf5%nc” (b), “TiO₂/Naf10%nc” (c) e “TiO₂/Naf15%nc” (d).

IV.4 Isotermas de adsorção de água

Isotermas de adsorção de água foram construídas com o objetivo de avaliar a intensidade de interação das diferentes amostras com a água e obter também informações sobre os mecanismos de preenchimento dos poros. Para isso, a água fisisorvida nas amostras não-calcinadas foi quantificada em função da umidade relativa em temperatura constante de 23°C e pressão atmosférica média de 695 mmHg. Neste experimento, porções das amostras não calcinadas (cerca de 0,4 g) foram acondicionadas em pequenos frascos de massa conhecida. Esses frascos foram colocados sobre a placa perfurada de um dessecador embaixo da qual havia um recipiente com uma solução salina saturada. As soluções salinas saturadas utilizadas e suas respectivas umidades relativas estão descritas na Tabela abaixo:

Tabela 6. Soluções salinas saturadas e suas respectivas umidades relativas a 23°C^[88]

Soluções salinas saturadas	Umidade Relativa (%)
MgCl ₂	32
K ₂ CO ₃	43
Mg(NO ₃) ₂	53
NaCl	75
KCl	84
K ₂ SO ₄	97

Antes de iniciar a adsorção, as amostras permaneceram em um dessecador com sílica gel a 0% de umidade relativa durante 10 dias a fim de remover toda a água previamente adsorvida. As amostras permaneceram em cada uma das

diferentes umidades relativas até que não houvesse mais variação significativa de massa, indicando assim que o equilíbrio fora atingido, o que levou em média 9 dias. Antes da pesagem os frascos eram lacrados rapidamente para evitar perda ou ganho de água. A Figura 44 apresenta o sistema descrito:

Figura 44. Sistema montado para a construção das isotermas de adsorção de água.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7. Resultados obtidos no experimento de construção das curvas isotermas de adsorção de água

Amostra\UR%	mol de H ₂ O fisisorvida/g de amostra					
	32	43	53	75	84	97
SiO₂/Naf 5% nc	6.72 x 10 ⁻⁰³	7.92 x 10 ⁻⁰³	8.84 x 10 ⁻⁰³	9.89 x 10 ⁻⁰³	1.02 x 10 ⁻⁰²	1.07 x 10 ⁻⁰²
SiO₂/Naf 10% nc	5.48 x 10 ⁻⁰³	6.40 x 10 ⁻⁰³	7.18 x 10 ⁻⁰³	8.24 x 10 ⁻⁰³	8.56 x 10 ⁻⁰³	9.01 x 10 ⁻⁰³
SiO₂/Naf 15% nc	4.96 x 10 ⁻⁰³	6.01 x 10 ⁻⁰³	6.97 x 10 ⁻⁰³	8.26 x 10 ⁻⁰³	8.71 x 10 ⁻⁰³	9.28 x 10 ⁻⁰³
SiO₂ nc	8.58 x 10 ⁻⁰³	1.03 x 10 ⁻⁰²	1.15 x 10 ⁻⁰²	1.26 x 10 ⁻⁰²	1.28 x 10 ⁻⁰²	1.34 x 10 ⁻⁰²
SiO₂ b nc	6.30 x 10 ⁻⁰³	9.30 x 10 ⁻⁰³	1.27 x 10 ⁻⁰²	1.50 x 10 ⁻⁰²	1.55 x 10 ⁻⁰²	2.94 x 10 ⁻⁰²
SiO₂ b/Naf 5% nc	5.34 x 10 ⁻⁰³	8.07 x 10 ⁻⁰³	1.16 x 10 ⁻⁰²	1.52 x 10 ⁻⁰²	1.57 x 10 ⁻⁰²	2.41 x 10 ⁻⁰²
SiO₂ b/Naf 10% nc	4.94 x 10 ⁻⁰³	7.40 x 10 ⁻⁰³	1.04 x 10 ⁻⁰²	1.38 x 10 ⁻⁰²	1.43 x 10 ⁻⁰²	2.68 x 10 ⁻⁰²
SiO₂ b/Naf 15% nc	5.21 x 10 ⁻⁰³	7.36 x 10 ⁻⁰³	8.58 x 10 ⁻⁰³	9.78 x 10 ⁻⁰³	1.03 x 10 ⁻⁰²	2.19 x 10 ⁻⁰²
TiO₂/Naf 5% nc	3.74 x 10 ⁻⁰³	5.28 x 10 ⁻⁰³	7.09 x 10 ⁻⁰³	8.99 x 10 ⁻⁰³	9.24 x 10 ⁻⁰³	9.57x. 10 ⁻⁰³
TiO₂/Naf 10% nc	3.40 x 10 ⁻⁰³	4.81 x 10 ⁻⁰³	6.50 x 10 ⁻⁰³	8.66 x 10 ⁻⁰³	8.87 x 10 ⁻⁰³	9.32 x 10 ⁻⁰³
TiO₂/Naf 15% nc	3.16 x 10 ⁻⁰³	4.35 x 10 ⁻⁰³	5.67 x 10 ⁻⁰³	7.03 x 10 ⁻⁰³	7.24 x 10 ⁻⁰³	7.79 x 10 ⁻⁰³
TiO₂ nc	3.83 x 10 ⁻⁰³	5.38 x 10 ⁻⁰³	7.49 x 10 ⁻⁰³	1.17 x 10 ⁻⁰²	1.19 x 10 ⁻⁰²	1.23 x 10 ⁻⁰²
Nafion nc	2.07 x 10 ⁻⁰³	2.71 x 10 ⁻⁰³	3.43 x 10 ⁻⁰³	5.68 x 10 ⁻⁰³	7.42 x 10 ⁻⁰³	1.51 x 10 ⁻⁰²

As curvas de adsorção de água em função da umidade relativa foram construídas a partir dos dados da tabela acima e as isotermas foram classificadas seguindo a classificação da IUPAC para adsorção de gases.^[86]

As amostras do grupo da sílica ácida (Figura 45) apresentaram isotermas do Tipo I, típica de materiais microporosos. A isoterma é côncava com relação ao eixo da umidade relativa e a quantidade de água adsorvida tende a um valor limite quando a umidade relativa tende a 100%. Este tipo de isoterma é obtido quando a adsorção limita-se a poucas camadas moleculares. O preenchimento dos microporos e a maior taxa de adsorção de água são observados em umidades relativamente baixas por causa da largura de poro estreita e do grande potencial de adsorção.^[87]

Não foram coletados dados em baixas umidades relativas e, portanto, não se pode afirmar com certeza se a isoterma apresentada pelo Nafion[®] é do Tipo II ou III. A isoterma Tipo II é típica de materiais não porosos ou macroporosos nos quais podem ocorrer irrestritas adsorções monocamadas-multicamadas. Sua aparência é muito semelhante à da isoterma Tipo III, porém apresenta um ponto de inflexão na região de baixas umidades relativas, chamado ponto B, que indica o estágio no qual a monocamada está completa e começam-se a formar as multicamadas. A isoterma Tipo III é convexa em relação ao eixo da UR% em toda a sua extensão e, portanto, não exibe o chamado ponto B. Isso indica que as interações atrativas adsorbato-adsorvente são relativamente fracas mas desempenham um papel importante.^[87] Como a cadeia do Nafion[®] é majoritariamente hidrofóbica, acredita-se que sua isoterma seja do Tipo III.

Figura 45. Isotermas de adsorção de água do Nafion[®] e das amostras do grupo da sílica ácida.

Embora o mecanismo de adsorção de água seja o mesmo para todas as amostras do grupo da sílica ácida, a quantidade de água adsorvida por elas é bastante diferente. A partir de aproximadamente 50% UR, os microporos já estão quase saturados e a quantidade de água adsorvida nas superfícies das amostras tende a uma constante. Observa-se também que até 84% de umidade relativa todas as amostras adsorveram mais água do que o Nafion[®], mas a partir daí o polímero adsorve água numa taxa muito maior do que as amostras de sílica e seus compósitos, a tal ponto que em 97% de UR a amostra de Nafion[®] tem mais água adsorvida do que todas as outras.

As amostras de sílica ácida com Nafion[®] apresentaram menor capacidade de adsorver água com relação à amostra sem o polímero. Este comportamento pode estar associado à ocupação de sítios de adsorção pela cadeia hidrofóbica do Nafion[®].

Os compósitos com 10 e 15% de Nafion[®] apresentaram isotermas muito próximas, quase sobrepostas, o que pode indicar saturação dos sítios de adsorção.

As isotermas de adsorção de água obtidas para as amostras do grupo da sílica básica são mostradas na figura abaixo:

Figura 46. Isotermas de adsorção de água do Nafion[®] e das amostras do grupo da sílica básica.

Assim como ocorreu com as isotermas de adsorção de N₂, as isotermas de adsorção de água das amostras de sílica básica e seus compósitos (Figura 46) parecem não ter tipo definido, apresentando-se, neste caso, como um misto entre os Tipos I e III. Até 84% de umidade relativa as isotermas assemelham-se à uma curva Tipo I, típica de materiais microporosos e nota-se, inclusive, os microporos tendendo a saturação no intervalo de 50 a 84% UR. Entre 84 e 97% de umidade relativa, observa-se um aumento brusco na quantidade de água adsorvida, assim como ocorre com as isotermas Tipo III quando a umidade relativa tende a 100%. Este tipo de comportamento já foi observado para TiO₂ preparado pelo processo sol-gel e

calcinado a 400°C, e pode ser atribuído à formação de clusters de moléculas de água no interior dos poros até certo ponto, a partir do qual os poros são rapidamente preenchidos por condensação capilar.^[97] A diferença é que, no caso do TiO₂ calcinado, cerca de dois terços da água pode ser atribuída aos clusters (água interfacial) e um terço à água de condensação capilar (água “*bulk*”). No caso dos compósitos, a fração de água de condensação capilar é significativamente menor, da ordem de 15 a 20%, o que nos permite inferir que a maior parte da água presente neste tipo de sistema tem características de água interfacial, ou seja, apresenta interações mais fortes com as fases inorgânica e polimérica.

A capacidade de adsorção de água das amostras do grupo da sílica básica é muito grande, podendo-se dizer que, com exceção da amostra “SiO₂b/Nafion 15% nc”, todas as outras adsorveram o dobro de água comparado ao Nafion[®] no intervalo de umidade relativa estudado (de 32 a 97% de UR). O compósito com 15% do polímero não apresentou capacidade de adsorção tão grande quanto às outras amostras, porém, ainda sim, bastante superior ao Nafion[®].

Também neste grupo de amostras, a incorporação do Nafion[®] parece bloquear alguns sítios de adsorção de água, pois a capacidade de adsorção diminui conforme aumenta a proporção de Nafion[®] na amostra. No entanto, a incorporação de 5 e 10% de Nafion[®] não alterou significativamente a capacidade de adsorção da “SiO₂b nc”.

Por fim, a Figura 47 apresenta as isotermas de adsorção de água obtidas para as amostras do grupo da titânia:

Figura 47. Isotermas de adsorção de água do Nafion[®] e das amostras do grupo da titânia.

As amostras de titânia e seus compósitos com Nafion[®] apresentam isotermas do Tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, indicando adsorção de sucessivas camadas de moléculas de água, até a saturação dos poros em 75% de umidade relativa.

A capacidade de adsorção das amostras deste grupo é superior à do Nafion[®] até 75% de UR, em 84% de UR o Nafion[®] iguala-se à amostra “TiO₂/Nafion 15% nc” e, em 97% de umidade relativa a capacidade de adsorção do Nafion[®] é superior a todas as outras.

Mais uma vez, a capacidade de adsorção diminui conforme aumenta a proporção de Nafion[®] na amostra levando a crer que a incorporação do Nafion[®] bloqueia sítios de adsorção de água no óxido. Não houve diferença significativa entre a capacidade de adsorção das amostras com 5 e 10% de Nafion[®].

IV.5 Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG)

Todas as amostras não calcinadas de sílica, titânia e seus compósitos foram submetidas à análise Termogravimétrica, além do próprio polímero Nafion[®], a fim de se obter informações sobre a degradação térmica dos mesmos.

Adjemian e colaboradores ^[89] estudaram o processo de decomposição do Nafion[®] e de seus compósitos com óxidos metálicos. Prepararam membranas compósitas Nafion[®]/SiO₂ e Nafion[®]/TiO₂, ambas com 3% em massa de óxido metálico, partindo de solução 5% m de Nafion[®] e partículas de óxidos obtidas comercialmente. O método empregado foi o de evaporação do solvente. Posteriormente, as membranas foram tratadas por aquecimento (145°C por 20 min) e também por refluxo em solução de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico para remoção de impurezas orgânicas e metálicas, respectivamente. O refluxo em H₂SO₄ também garantiria completa protonação do Nafion[®].

Com o intuito de demonstrar que a interação entre a matriz polimérica e as partículas de óxidos metálicos se dariam por coordenação dos íons metálicos insaturados ligando-se a átomos de oxigênio do grupo SO₃⁻, Adjemian e colaboradores propuseram o mecanismo de degradação do Nafion[®], mostrado na Figura 48, baseando-se nos resultados de Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massas (TG/MS) do Nafion[®] (Figura 49) e da membrana compósita Nafion[®]/TiO₂ (Figura 50) mostrados a seguir: ^[89]

Figura 48. Mecanismo de degradação térmica do Nafion[®] proposto por Adjemian e colaboradores.^[89]

Figura 49. Curva TG e Espectro de massas do Nafion[®].^[89]

Figura 50. Curva TG e Espectro de Massas da membrana compósita Nafion[®]/TiO₂.^[89]

O processo de degradação do Nafion[®] se iniciaria com a perda do grupo ácido sulfônico das cadeias laterais, seguido pela decomposição das cadeias laterais e principal. O quadro inferior da Figura 49 (resposta termogravimétrica do Nafion[®]) mostra que a decomposição térmica total se inicia por volta de 400°C, porém eventos menores começam por volta de 300°C. O quadro superior mostra a abundância de fragmentos $m/z = 18$ u em função da temperatura, os quais correspondem à água em fase gasosa. No referido quadro, dois picos são observados. O pico que aparece em temperaturas mais baixas (iniciando em 80°C e com máximo em 150°C) é atribuído à água de hidratação presente no polímero. O pico em maior temperatura (iniciando em 280°C) é concomitante com o pico das espécies $m/z = 64$ u (quadro central) atribuído ao SO₂. Esses dois picos aparecendo juntos são um bom indicativo da decomposição térmica dos grupos do ácido

sulfônico (SO_3H) presentes nas extremidades das cadeias laterais do Nafion[®]. O quadro central também apresenta picos de espécies $m/z = 47$ u e $m/z = 131$ u, que correspondem aos fragmentos CFO^+ das cadeias laterais e aos fragmentos C_3F_5^+ da cadeia principal do Nafion[®], respectivamente.^[89]

A presença do TiO_2 na membrana de Nafion[®] altera substancialmente as curva TG e o Espectro de massa (Figura 50). A principal diferença é o estreitamento, e também o deslocamento em direção a temperaturas mais baixas (aproximadamente 300°C), dos picos $m/z = 18$ u e $m/z = 64$ u relacionados à clivagem dos grupos SO_3H . Este estreitamento indica que a perda dos grupos do ácido sulfônico ocorre de forma mais rápida na membrana de compósito. Uma pequena parte das cadeias laterais também se decompuseram em 300°C no caso da membrana Nafion[®]/ TiO_2 , no entanto, a maior parte delas e também as cadeias principais não foram afetadas pela presença da titânia.^[89]

Baseando-se em tais dados, Adjemian e colaboradores^[89] sugerem que a titânia removeu cataliticamente os grupos sulfonato em 300°C , um processo que é possível apenas se houver contato molecular direto entre a superfície da titânia e os grupos sulfonato. Dessa forma, concluem que a interação interfacial mais provável entre o Nafion[®] e titânia no compósito Nafion[®]/ TiO_2 estudado se daria por ligações de coordenação entre os grupos sulfonato e os sítios superficiais de Ti (IV) insaturados. Os autores afirmam ainda que a adição de sílica na matriz de Nafion[®] também causou estreitamento dos picos de perda dos grupos sulfonato no intervalo de 300 a 400°C , mas não apresentam resultados experimentais neste caso.

No presente trabalho, uma amostra de Nafion[®] fora obtida por secagem em estufa a 45°C de uma porção de solução comercial 10% em massa de Nafion[®] em água, sem tratamento posterior. A figura a seguir apresenta as curvas TG/DTG da

referida amostra. Um comentário importante é que, embora o equipamento forneça resultados com duas casas decimais, a própria natureza dos fenômenos observados é tal que não se pode atribuir essas temperaturas com este grau de precisão. Isso deve ser levado em consideração pelo leitor, apesar das temperaturas serem relatadas de acordo com os dados fornecidos pelo equipamento.

Figura 51. Curvas TG/DTG da amostra “Nafion nc”.

Verifica-se no início da medida uma perda constante de massa, não quantificada, que corresponderia à perda das moléculas de água de hidratação, seguida por duas etapas distintas de perda de massa (Figura 51). O primeiro evento, que começa em 318°C e se estende até 359°C (perda de massa de 7,8%), foi atribuído à perda dos grupos SO_3H . O segundo evento, bem mais intenso que o primeiro, ocorreu entre 475 e 525°C (perda de massa de 85,1%) e foi relacionado à degradação das cadeias laterais e principais do polímero.

A Figura 52 mostra a resposta termogravimétrica da amostra “SiO₂ nc”, ou seja, sílica obtida por rota ácida, amostra não calcinada:

Figura 52. Curvas TG/DTG da amostra “SiO₂ nc”.

Dois eventos de perda de massa são observados nas curvas TG/DTG da amostra “SiO₂ nc”: o primeiro entre 56 e 110°C (perda de massa de 20,6%) e T_{pico} em 83°C, está relacionado com a saída de moléculas de água fisisorvidas na superfície do óxido metálico e/ou retidas nos poros do material. O segundo evento, bem menos intenso, ocorre entre 241 e 308°C (perda de massa de 2,3%) e sua origem não pôde ser identificada. Este evento não voltará a aparecer nas curvas TG/DTG das amostras de compósitos “SiO₂/Nafion” comentadas na sequência, portanto, impurezas e subprodutos da síntese devem ser considerados, uma vez que as amostras não passaram por qualquer tratamento antes das medidas. Outra

possibilidade seria a presença de água e etanol (subproduto da síntese) em poros fechados que seriam liberados quando os poros se rompem devido ao aquecimento.

As curvas TG/DTG dos compósitos “SiO₂/Nafion” apresentaram comportamentos muito similares entre si em todas as composições, com as perdas de massa acontecendo em duas etapas. A primeira delas é atribuída à perda de moléculas de água fisisorvidas na superfície do óxido. A segunda etapa é relacionada à decomposição do Nafion[®]. Neste caso não é possível distinguir entre a saída dos grupos sulfatos e a degradação das cadeias laterais e principais do polímero. Os dois eventos parecem ocorrer em intervalos de temperatura que se sobrepõem. O detalhamento de cada caso é feito a seguir.

Figura 53. Curvas TG/DTG da amostra “SiO₂/Nafion 5% nc”.

O primeiro evento de perda de massa da amostra “SiO₂/Nafion 5% nc” (Figura 53) ocorre entre 62 e 106°C (perda de massa de 17,0%) e tem sua T_{pico} em 85°C. O segundo ocorre entre 450 e 498°C (perda de massa de 5,9%) e sua T_{pico} acontece em 481°C.

Figura 54. Curvas TG/DTG da amostra “SiO₂/Nafion 10% nc”.

O primeiro evento de perda de massa da amostra “SiO₂/Nafion 10% nc” (Figura 54) ocorre entre 58 e 108°C (perda de massa de 14,3%) e tem sua T_{pico} em 70°C. O segundo evento vai de 449 a 501°C (perda de massa de 11,4%) e sua T_{pico} acontece em 481°C.

Figura 55. Curvas TG/DTG da amostra “SiO₂/Nafion 15% nc”.

O primeiro evento de perda de massa da amostra “SiO₂/Nafion 15% nc” (Figura 55) ocorre entre 54 e 97°C (perda de massa de 13,2%) e tem sua T_{pico} em 66°C. O segundo evento ocorre entre 448 e 497°C (perda de massa de 15,6%) e sua T_{pico} acontece em 479°C.

A Figura 56, a seguir, apresenta as curvas TG/DTG da amostra de sílica obtida por rota de síntese catalisada por NH₄OH:

Figura 56. Curvas TG/DTG da amostra “SiO₂ b nc”.

São observados dois eventos de perda de massa nas curvas TG/DTG da amostra “SiO₂ b nc” (Figura 56): o primeiro deles, entre 56 e 93°C (perda de massa de 16,1%) com T_{pico} em 75°C, foi atribuído à saída de moléculas de água fisissorvidas na superfície do óxido metálico. O segundo evento ocorre entre 206 e 236°C (perda de massa de 4,7%) e tem a T_{pico} em 228°C. A origem desse segundo evento pode ser relacionada à saída de água e subprodutos da síntese que estariam presos em poros fechados e, com o aquecimento, tais gases se expandiriam rompendo os poros e sendo liberados. Este segundo evento é coerente com o aumento de área superficial apresentado por todas as amostras do grupo da sílica básica analisadas após calcinação a 200°C (conforme dados apresentados na seção IV.3 Isotermas de adsorção/dessorção). Apesar da temperatura de início do segundo evento ser ligeiramente superior a 200°C, vale lembrar que a rampa de aquecimento da mufla

na qual as amostras foram calcinadas era de 2°C/min, levando assim aproximadamente 75 minutos para se chegar a 200°C (partindo da temperatura ambiente). Depois de atingido os 200°C as amostras permaneciam mais duas horas nesta temperatura e só depois tinha início o lento processo de resfriamento por troca de calor da mufla com o ambiente. Sendo assim, as amostras eram expostas a longos períodos de aquecimento o que favoreceria o rompimento dos poros fechados em temperaturas ligeiramente mais baixas do que os 206°C apontados nas curvas TG/DTG, cuja rampa de aquecimento foi de 10°C/min. Deve-se considerar também que esses 6°C de diferença de temperatura podem estar dentro do erro da medida, uma vez que a mufla utilizada no processo de calcinação tem precisão menor, em termos de temperatura, do que a termobalança.

Os compósitos “sílica básica/Nafion” também exibiram curvas TG/DTG de comportamentos muito similares entre si, exceto a amostra com 15% do polímero na composição que será discutida separadamente. As amostras “SiO₂ b/Nafion 5% nc ” e “SiO₂ b/Nafion 10% nc” apresentam três eventos de perda de massa. O primeiro deles é atribuído à perda de moléculas de água fisisorvidas na superfície do óxido. O segundo evento estaria relacionado à saída de moléculas de água e subprodutos da síntese que estavam aprisionados em poros fechados e foram liberados com o colapso desses poros em temperaturas próximas a 200°C (conforme discutido para a amostra “SiO₂ b nc”). O terceiro e último evento de perda de massa é atribuído à decomposição do Nafion[®]. Assim como no caso das amostras do grupo da “sílica ácida”, aqui também não é possível distinguir entre a saída dos grupos SO₃H e a degradação das cadeias laterais e principais do Nafion[®], pois os dois eventos parecem ocorrer em intervalos de temperatura que se

sobrepõem. A seguir são mostrados os detalhes das análises de cada um dos compósitos “sílica básica/Nafion[®]”.

Figura 57. Curvas TG/DTG da amostra “SiO₂ b/Nafion 5% nc”.

O primeiro evento de perda de massa da amostra “SiO₂ b/Nafion 5% nc” (Figura 57) ocorre entre 54 e 86°C (perda de massa de 13,0%) e tem seu máximo em 66°C. O segundo evento ocorre entre 200 e 232°C (perda de massa de 4%) e tem sua T_{pico} em 222°C. O terceiro e último evento ocorre entre 448 e 498°C (perda de massa de 5,8%), com a T_{pico} em 480°C.

Figura 58. Curvas TG/DTG da amostra "SiO₂ b/Nafion 10% nc".

O primeiro evento de perda de massa da amostra "SiO₂ b/Nafion 10% nc" (Figura 58) ocorre entre 52 e 88°C (perda de massa de 14,0%) e tem sua T_{pico} em 69°C. O segundo evento ocorre entre 204 e 236°C (perda de massa de 4,6%) e sua T_{pico} em 227°C. O terceiro e último evento começa em 454°C e termina em 495°C (perda de massa de 9,7%), apresentando sua T_{pico} em 477°C.

Figura 59. Curvas TG/DTG da amostra “SiO₂ b/Nafion 15% nc”.

Conforme destacado anteriormente, a amostra “SiO₂ b/Nafion 15% nc” (Figura 59) apresentou resultado um pouco diferente das duas outras amostras do grupo. Além dos três eventos de perda de massa já apresentados pelas amostras com 5 e 10% de Nafion[®], a amostra com 15% apresentou um evento adicional em temperatura mais elevada.

Os três primeiros eventos de perda de massa seguem as atribuições já feitas para os compósitos “SiO₂ b/Nafion 5% nc” e “SiO₂ b/Nafion 10% nc”. O primeiro evento ocorre entre 53 e 88°C (perda de massa de 11,0%) e tem sua T_{pico} em 66°C. O segundo evento ocorre entre 201 e 234°C (perda de massa de 3,7%) e sua T_{pico} acontece em 223°C. O terceiro evento começa em 451°C e termina em 488°C (perda de massa de 15,7%), com uma T_{pico} em 477°C. O quarto e último evento ocorre entre 488 e 545°C (perda de massa de 1,6%), tem sua T_{pico} em 528°C e sua

origem não pôde ser identificada. Ele ocorre em temperatura acima da decomposição completa do Nafion[®] nos compósitos com 5 e 10% do polímero. Além disso, a amostra com 15% de Nafion[®] apresenta um evento de perda de massa (o terceiro) que coincide com a etapa de degradação do polímero nos demais compósitos deste grupo e cuja perda de massa (15,7%) também coincide com a composição nominal (15%) esperada para este compósito. Sendo assim, uma nova medida Termogravimétrica, desta vez acoplada a Espectrometria de Massas (TG/MS), se faz necessária para elucidar a origem deste quarto evento de perda de massa da amostra “SiO₂ b/Nafion 15% nc”.

Em suma, as medidas termogravimétricas dos compósitos sílica/Nafion[®] nos mostram que, independentemente da síntese ter sido catalisada por HNO₃ ou NH₄OH, a sílica obtida parece conferir maior estabilidade térmica ao Nafion[®], principalmente aos seus grupos -SO₃H. Nas amostras de compósitos, a decomposição térmica do Nafion[®] acontece no intervalo entre 450 e 500°C aproximadamente. Em contrapartida, a amostra de Nafion[®] analisada degradou-se no intervalo entre 318 e 525°C, somando-se os dois eventos de perda de massa. Nota-se um estreitamento na faixa de temperatura de degradação do Nafion[®] quando inserido na matriz de sílica, o que significa que, uma vez iniciada, a decomposição térmica acontece mais rapidamente. No entanto, a degradação do polímero tem início em uma temperatura muito superior nos compósitos, saltando de 318°C (Nafion[®]) para aproximadamente 450°C (compósitos sílica/Nafion[®]). Jiang e colaboradores e Deng e colaboradores relataram um fenômeno similar para suas membranas Nafion[®]/sílica.^[90;91] Como o primeiro evento de perda de massa corresponde à clivagem dos grupos sulfonatos ^[89], conclui-se que tais grupos sejam, de alguma forma, estabilizados quando em contato com o SiO₂. Uma possível

explicação para tal seria que a interação do Si com o grupo SO_3H é uma interação de menor distância e, portanto, mais forte do que a interação do Ti com o grupo SO_3H se a mesma se der através da esfera de coordenação do Titânio conforme sugere Adjemian e colaboradores ^[89]. Esta interação mais forte entre o polímero e a fase inorgânica seria responsável pela maior estabilidade térmica do polímero na presença de sílica.

O último grupo de amostras a ser comentado é o da titânia. A Figura 60 apresenta as curvas TG/DTG da amostra de titânia não calcinada:

Figura 60. Curvas TG/DTG da amostra "TiO₂ nc".

As curvas TG/DTG da amostra "TiO₂ nc" (Figura 60) apresentam um único evento de perda de massa que se inicia em 56°C e termina em 88°C (perda de

massa de 15,6%), com a T_{pico} em 63°C. O evento é atribuído à perda de moléculas de água fisisorvidas na superfície da titânia.

As curvas TG/DTG dos compósitos “TiO₂/Nafion 5% nc” e “TiO₂/Nafion 10% nc” (Figuras 61 e 62) apresentaram o mesmo perfil, com duas etapas de perda de massa, sendo a primeira atribuída à perda de água fisisorvida na superfície do óxido e a segunda relacionada à decomposição do Nafion[®]. No entanto, pode-se observar um segundo pico na derivada de perda de massa do segundo evento, indicando haver mais de um evento acontecendo naquele intervalo de temperatura. Na amostra com 15% de Nafion[®] esses dois picos aparecem como eventos distintos, como será mostrado mais adiante.

Figura 61. Curvas TG/DTG da amostra “TiO₂/Nafion 5% nc”.

O primeiro evento de perda de massa da amostra “TiO₂/Nafion 5% nc” (Figura 61) ocorre entre 55 e 97°C (perda de massa de 15,1%) e tem sua T_{pico} em 70°C. O segundo evento ocorre entre 328 e 378°C (perda de massa de 7,2%) e sua T_{pico} acontece em 341°C.

Figura 62. Curvas TG/DTG da amostra “TiO₂/Nafion 10% nc”.

O primeiro evento de perda de massa da amostra “TiO₂/Nafion 10% nc” (Figura 62) ocorre entre 54 e 98°C (perda de massa de 13,7%) e tem sua T_{pico} em 71°C. O segundo evento ocorre entre 329 e 379°C (perda de massa de 10,9%) e sua T_{pico} acontece em 348°C.

Figura 63. Curvas TG/DTG da amostra “TiO₂/Nafion 15% nc”.

O primeiro evento de perda de massa da amostra “TiO₂/Nafion 15% nc” (Figura 63) ocorre entre 56 e 96°C (perda de massa de 11,0%) e tem sua T_{pico} em 64°C. O segundo evento ocorre 332 a 345°C (perda de massa de 7,5%) e sua T_{pico} acontece em 342°C. Nestas curvas TG/DTG, o evento que antes aparecia como um segundo pico na derivada de perda de massa do segundo evento das amostras “TiO₂/Nafion 5% nc” e “TiO₂/Nafion 10% nc”, agora é registrado como um terceiro evento, apesar de ainda se sobrepor parcialmente ao segundo. Este terceiro evento ocorre entre 370 e 447°C (perda de massa de 8,6%) e tem sua T_{pico} em 386°C.

Baseando-se nos resultados de TG/MS divulgados por Adjemian e colaboradores^[89] e comentados no início dessa seção, o segundo evento é atribuído à perda dos grupos SO₃H e o terceiro evento atribui-se à decomposição das cadeias laterais e principal do Nafion®. A soma das perdas de massa do segundo e do

terceiro evento (16,1%) aproxima-se muito da composição nominal da amostra em questão (15%), o que seria mais um indício de que os dois eventos se originam da decomposição térmica do Nafion[®]. Por conter maior quantidade do polímero, é possível que parte dele seja preservada do contato com os íons Ti^{4+} , que catalisariam a decomposição do Nafion[®] [89], por estar no cerne de aglomerados poliméricos. Isso explicaria porque parte do Nafion[®] contido na amostra “TiO₂/Nafion 15% nc” só veio a se decompor em temperatura mais elevada.

Baseando-se nos resultados obtidos para as amostras de compósitos “TiO₂/Nafion”, conclui-se que o Nafion[®] começa a sofrer degradação em uma temperatura ligeiramente superior (cerca de 10°C) quando inserido numa matriz de titânia. No entanto, sua degradação acontece num intervalo de temperatura bem menor (de 330 a 380°C para as amostras com 5 e 10% do polímero) do que quando analisado sem a titânia (de 318 a 525°C). Sendo assim, o TiO₂ parece mesmo catalisar a decomposição do Nafion[®] como foi proposto por Adjemian e colaboradores. [89]

A partir dos valores de perda de massa dos eventos atribuídos à decomposição do Nafion[®], construiu-se uma tabela comparando a composição “nominal” (esperada por cálculos teóricos) e “real” (obtida pelas medidas termogravimétricas). Os valores são apresentados na Tabela 8 e estão bastante próximos do esperado, mostrando que as rotas escolhidas possibilitam a obtenção de compósitos com a composição química desejada.

Tabela 8. Comparação entre as composições “nominal” e “real” dos compósitos sintetizados

Amostra	Composição (% de Nafion [®] em massa)	
	Nominal	Real
SiO ₂ /Naf 5% nc	5,0	5,9
SiO ₂ /Naf 10% nc	10,0	11,4
SiO ₂ /Naf 15% nc	15,0	15,6
SiO ₂ b/Naf 5% nc	5,0	5,8
SiO ₂ b/Naf 10% nc	10,0	9,7
SiO ₂ b/Naf 15% nc	15,0	15,7
TiO ₂ /Naf 5% nc	5,0	7,2
TiO ₂ /Naf 10% nc	10,0	10,9
TiO ₂ /Naf 15% nc	15,0	16,1

IV.6 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho e no Raman

Os compósitos sílica/Nafion[®] e titânia/Nafion[®] foram submetidos à espectroscopia vibracional com o intuito de se compreender as interações entre a matriz inorgânica e o sistema macromolecular do Nafion[®]. Todas as amostras foram analisadas na forma “não calcinada”.

Os espectros apresentam diferentes elementos que estão diretamente correlacionados aos modos vibracionais a) da cadeia tipo Teflon[®] dos domínios hidrofóbicos do Nafion[®][92], b) das cadeias laterais tipo poliéter^[92], c) dos grupos ácidos ⁻SO₃H^[92], d) dos componentes inorgânicos do SiO₂^[92,93] e, por fim, e) dos componentes inorgânicos do TiO₂^[94]. As bandas vibracionais detectadas e suas correspondentes atribuições são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9. Atribuições das bandas de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho e no Raman

Frequência observada (cm ⁻¹) ^a											Atribuições das bandas ^b	Ref.	
Sílica	Sílica b	Titânia	Nafion		SiO ₂ /Nafion		SiO ₂ b/Nafion		TiO ₂ /Nafion				
IV	IV	Raman	IV	Raman	IV	Raman	IV	Raman	IV	Raman			
463 (m)	470 (m)	410 (m)								410 (m)	[TiO ₂]	94	
					463 (m)		470 (m)				r(Si-O)	92	
		515 (m)								515 (m)	[TiO ₂]	94	
		528 (m)									δ(CF ₂)	92	
		555 (m)									t(CF ₂)	12	
		634 (F)								634 (F)	[TiO ₂]	94	
		638 (m)			638 (mf, l)		638 (mf, l)				ω,δ(CF ₂);(H ₂ O)	92	
		656 (o, mf)					656 (mf, l)						92
		723 (f, l)	730 (mF)	729(mf, l)	730 (m)		730 (m)		730 (m)		υ _S (CF ₂)	92	
		779 (mf, l)		779 (o, mf)						υ _S (CF ₂)	92		
955 (m)	970 (m)	804 (f)	805 (m)		805 (f, l)		805 (f, l)		805 (mf)		υ(C-S)	92	
					955 (m)		970 (m)				υ(Si-OH)	93	
		970 (o)	968 (f)		968 (f)		968 (f)		968 (mf)		υ _S (C-O-C)	92	
		984 (mF)						984 (mf, l)			υ _{as} (C-O-C)	92	
		1059 (F)	1059 (m)		1059 (f)		1059 (o)	1059 (f)	1059 (o, mf)		υ _S (SO ₃ ⁻)	92	
		1084 (mF)			1084 (mF)		1090 (o, mf)				υ _{as} (Si-O-Si) linear	93	
		1117 (mF)					1117 (mF)				υ _{as} (Si-O-Si) cíclica	93	
		1151 (F)			1151 (o, mf)						υ _{as} (CF ₂)	92	
		1205 (o)									υ _{as} (CF ₂),υ _{as} (SO ₃ ⁻)	92	
		1232 (F)	1296 (f, l)		1296 (mf, l)		1296 (mf, l)	1234 (m)	1296 (mf, l)		υ _{as} (CF ₂)	92	
1321 (o)						1321 (mf)			υ(C-C)	92			
1385 (f)	1385 (m)	1383 (f)	1376 (f, l)	1385 (f)	1376 (mf, l)	1385 (m)	1376 (mf, l)	1385 (F)	1376 (mf, l)	υ _S (C-C)	92		
1635 (f, l)	1637 (f, l)	1632 (f, l)		1635 (f, l)		1637 (f, l)		1633 (m,l)		δ([H ₂ O] _n)	92		

^a As intensidades relativas das bandas observadas são apresentadas entre parênteses: mF, muito forte; F, forte; m, médio; f, fraco; mf, muito fraco; l, largo;

o, ombro. ^b ν, estiramento; δ, deformação angular; ω, wag; t, twist; r, rocking; as, modo assimétrico; S, modo simétrico.

A Figura 64 apresenta o espectro vibracional no Infravermelho da amostra “Nafion nc” com as bandas de absorção atribuídas ao Nafion®.

Figura 64. Espectro de absorção no Infravermelho da amostra “Nafion nc”.

As bandas centradas em 984 e 970 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos axiais assimétricos (C - O - C) e simétricos (C - O - C), respectivamente, das cadeias poliéter laterais. As bandas medidas em 1059 cm^{-1} , tanto no Infravermelho quanto no Raman, são atribuídas aos estiramentos axiais simétricos dos grupos ácidos (SO_3^-). O ombro situado em 1205 cm^{-1} corresponde aos estiramentos axiais assimétricos dos grupos (CF_2) e (SO_3^-). A banda em 1632 cm^{-1} foi atribuída às moléculas de água $[(\text{H}_2\text{O})_n]$ não associadas aos íons H_3O^+ .

A Figura 65 traz uma comparação entre os espectros no IV das amostras de sílica obtidas pelas rotas catalisadas por ácido e por base.

Figura 65. Espectros de absorção no Infravermelho das amostras “SiO₂ nc” e “SiO₂ b nc”.

As bandas de absorção em 1635 cm⁻¹ (sílica ácida) e em 1637 cm⁻¹ (sílica básica) são atribuídas às vibrações de deformação angular de moléculas de água. Já a banda fina em 1385 cm⁻¹, presente em maior intensidade na sílica básica, é atribuída às vibrações de estiramento simétrico dos grupos C-C das moléculas de etanol (subproduto das sínteses) remanescentes nas amostras. Isso corrobora alguns dados de TG, pois esse álcool pode estar preso em poros fechados. Os espectros de absorção no IV das respectivas amostras calcinadas a 200°C poderiam esclarecer melhor a origem dessa banda, pois espera-se que a mesma desapareça, ou tenha sua intensidade drasticamente diminuída, com a eliminação do etanol no

processo de calcinação. As bandas em 1084 cm^{-1} (sílica ácida) e em 1090 cm^{-1} (sílica básica) são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico das subestruturas moleculares lineares dos grupos Si-O-Si, e a banda em 1117 cm^{-1} (sílica básica) corresponde a essas mesmas vibrações, porém das subestruturas moleculares cíclicas. A ausência dessa segunda banda na amostra de sílica obtida por rota ácida já era esperada uma vez que a lenta reação de hidrólise no processo sol-gel, a baixos valores de pH, tende a formar moléculas lineares que se entrecruzam ocasionalmente. Sob condições básicas, a hidrólise é mais rápida formando clusters altamente ramificados. Essas bandas verificam e quantificam a extensão das reações de condensação entre os grupos SiOR. As bandas em 955 cm^{-1} (sílica ácida) e 970 cm^{-1} (sílica básica), atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos Si-OH, representam a condensação incompleta dos grupos SiOH e são, muitas vezes, referidas como “banda do defeito” dentro da estrutura de rede da sílica.

A Figura 66 apresenta os espectros de absorção no Infravermelho dos compósitos “sílica ácida/Nafion[®]”.

Figura 66. Espectros de absorção no Infravermelho das amostras “ SiO_2 ”, “Nafion” e seus compósitos.

As amostras “ SiO_2/Naf 05%” e “ SiO_2/Naf 10%” apresentaram espectros de IV muito similares ao espectro da amostra “ SiO_2 ”, nos quais não é possível identificar nenhuma banda referente ao Nafion[®], provavelmente devido à menor quantidade do polímero nas amostras. Quando a quantidade de Nafion[®] é aumentada para 15%, começam a ficar visíveis algumas bandas referentes ao polímero. A Figura 67 mostra, numa escala mais favorável à visualização, quais as bandas detectadas neste compósito:

Figura 67. Espectro de absorção no Infravermelho das amostras “SiO₂”, “Nafion” e do compósito “SiO₂/Naf 15%”.

Com relação às bandas atribuídas ao Nafion[®] (Figura 64), algumas delas aparecem no compósito com 15% do polímero (Figura 67), porém com intensidades muito baixas e alargadas. A banda em 1151 cm⁻¹, referente aos estiramentos assimétricos dos grupos CF₂ do Nafion[®], aparece, no espectro do compósito, inserida (como um ombro) na banda larga na região de 1200 cm⁻¹ originária da sílica.

Este seria um indício que o Nafion[®] não causa alterações na rede do SiO₂ por esta rota sintética. Além disso, as bandas relativas às vibrações dos grupos da sílica não sofreram deslocamento.

Figura 68. Espectros de espalhamento Raman das amostras “SiO₂”, “Nafion” e seus compósitos.

As bandas atribuídas ao Nafion[®] no espectro Raman estão devidamente indicadas na cor azul (Figura 68). No caso dos compósitos, a banda centrada em 968 cm⁻¹ se sobrepõe a uma forte banda não identificada presente na amostra de sílica e, portanto, nenhuma informação pode ser extraída dela. As demais bandas referentes ao polímero aparecem em todos os compósitos e aumentam de intensidade conforme aumenta a proporção de Nafion[®] na amostra. Nenhum

deslocamento de posição de banda foi observado. A amostra “SiO₂/Naf 10%” parece apresentar três novas bandas centradas em 1154, 1122 e 1093 cm⁻¹ (circuladas em vermelho). A origem destas supostas bandas não é conhecida e acredita-se não se tratar de novas ligações entre o Nafion[®] e a matriz de sílica uma vez que tais bandas não estão presentes no espectro Raman do compósito com 15% do polímero.

Os espectros de absorção no Infravermelho e espalhamento Raman dos compósitos “sílica básica/Nafion[®]” são mostrados nas Figuras 69 e 70 a seguir.

Figura 69. Espectros de absorção no Infravermelho das amostras “SiO₂ b”, “Nafion” e seus compósitos.

Não foi possível identificar nos espectros de absorção no Infravermelho dos compósitos de sílica básica/Nafion[®] as bandas referentes ao polímero. As bandas referentes ao SiO₂ (identificadas em vermelho) não sofreram alterações.

Figura 70. Espectros de espalhamento Raman das amostras “SiO₂ b”, “Nafion” e seus compósitos.

Nos espectros vibracionais Raman dos compósitos “SiO₂ b/Nafion” não há o surgimento de novas bandas. As bandas em 1296 e 1376 cm⁻¹ referentes aos estiramentos axiais e axiais simétricos dos grupos (C-C) aparecem extremamente fracos. As bandas em 968 e 1059 cm⁻¹, atribuídas ao $\nu_s(\text{C-O-C})$ e $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ se sobrepõem a bandas não identificadas presentes na amostra de sílica básica e, dessa forma, não fornecem informações relevantes. As bandas em 730 e 805 cm⁻¹,

atribuídas a $\nu_s(\text{CF}_2)$ e $\nu(\text{C-S})$ respectivamente, não apresentam deslocamento de posição, mas mostram-se menos intensas na amostra com 10% de Nafion[®].

Por fim, são apresentados os espectros de absorção no Infravermelho e espalhamento Raman dos compósitos “titânia/Nafion[®]” (Figuras 71 e 72).

Figura 71. Espectros de absorção no Infravermelho das amostras “ TiO_2 ”, “Nafion” e seus compósitos.

As bandas de absorção referentes ao Nafion[®] que estão presentes nos espectros de IV dos compósitos “ $\text{TiO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}$ ” estão identificadas na cor azul nos espectros e suas atribuições podem ser conferidas na Tabela 9. Aqui também nota-

se um aumento na intensidade relativa das bandas referentes ao polímero, conforme aumenta a proporção deste nos compósitos, e nenhum deslocamento de banda.

Figura 72. Espectros de espalhamento Raman das amostras “TiO₂”, “Nafion” e seus compósitos.

Os monolitos dos compósitos “TiO₂/Nafion[®]” apresentavam duas faces de aparências bem distintas: uma face lisa e brilhante (aqui chamada de “lado liso”) e outra áspera e fosca (chamada de “lado fosco”) que foram analisadas por espectroscopia Raman individualmente. O “lado liso” não apresentou bandas de absorção referentes ao Nafion[®] e esse comportamento já era previsto uma vez que durante a síntese sol-gel houve a formação de partículas grandes de precipitado (provavelmente envolvendo as cadeias do Nafion[®]) que se segregaram no fundo do

molde. Dessa forma, o “lado liso” corresponderia ao TiO_2 remanescente no sobrenadante (comprovado pela presença das bandas referentes ao TiO_2) e o “lado fosco” às partículas de TiO_2 envolvidas nas macromoléculas do polímero que se depositaram no fundo do molde de secagem (comprovado pela presença de bandas dos dois componentes). Tanto as bandas atribuídas ao Nafion[®] quanto aquelas referentes ao TiO_2 não sofreram deslocamento de posição nos espectros dos compósitos e, mais uma vez, têm suas intensidades relativas aumentadas conforme aumenta a proporção de Nafion[®].

Os resultados obtidos para as análises por espectroscopia vibracional no Infravermelho e no Raman das amostras de compósitos “sílica ácida/Nafion[®]”, “sílica básica/Nafion[®]” e “titânia/Nafion[®]” não apresentaram indícios de ligações químicas formais entre os componentes, pois não foram encontradas bandas diferentes das já presentes nos dois sistemas separadamente, nem deslocamentos de bandas significativos. Sendo assim, não foi possível comprovar a hipótese levantada por Adjemian e colaboradores.^[89] (discutida na seção IV.5) de que a interação entre a matriz polimérica e as partículas de TiO_2 se daria por ligações de coordenação entre os íons metálicos superficiais insaturados Ti (IV) e átomos de oxigênio dos grupos SO_3^- .

IV.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de estudar a morfologia, algumas amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura. Dado o grande número de amostras, escolheu-se uma amostra de cada série para observação no microscópio. Foram selecionadas as amostras “ SiO_2 /Naf 15%”, “ SiO_2 b/Naf 5%” e “ TiO_2 /Naf 15%”. Os

resultados estão apresentados nas Figuras 73, 75 e 77. Colocamos em destaque os valores de área superficial, volume total de poros e diâmetro médio dos poros. Além disso, os perfis de distribuição dos tamanhos de poro de tais amostras são reapresentados nesta seção para facilitar a interpretação.

As micrografias obtidas para a amostra “SiO₂/Naf 15%” estão apresentadas na Figura 73. À esquerda nota-se a presença de aglomerados monolíticos de escala micrométrica, tanto no material não calcinado como nas amostras calcinadas a 100 e 200°C. Uma observação destes monolitos sob maior magnificação (à direita) mostra que estes são constituídos por nanopartículas aproximadamente esféricas, com diâmetros variáveis, quase sempre inferiores a 50 nm. Não foi possível obter uma imagem de boa qualidade com alta magnificação para a amostra aquecida a 100°C pois houve muito acúmulo de carga na amostra sob estas condições. Embora a morfologia seja semelhante na amostra não calcinada e nas amostras calcinadas, verifica-se que há uma diminuição do volume total de poros com o aquecimento e que o diâmetro médio dos poros permanece praticamente inalterado, entre 2,5 e 2,6 nm.

Figura 73. Micrografias de varredura das amostras " $\text{SiO}_2/\text{Nafion 15\%}$ " (sílica obtida por rota ácida).

Figura 74: Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “ $\text{SiO}_2/\text{Naf 15\%}$ ” (sílica obtida por rota ácida) não calcinada (a), calcinada a 100 (b) e 200°C (c).

Os perfis de distribuição dos tamanhos de poros apresentam diferenças mínimas (Figura 74). Na amostra não calcinada predominam microporos com diâmetros próximos a 2 nm e uma pequena parcela de mesoporos com diâmetros entre 2 e 4 nm. Nas amostras calcinadas observa-se uma diminuição do diâmetro dos microporos, para valores mais próximos de 1,5 nm. Isso se deve provavelmente ao fechamento parcial destes poros, o que é evidenciado pela diminuição do volume total de poros.

As micrografias das amostras de “ SiO_2 b/Nafion 5%” (obtidas através da rota básica) são mostradas na Figura 75.

Figura 75. Micrografias de varredura das amostras “ SiO_2 b/Nafion 5%” (sílica obtida por rota básica).

As diferenças morfológicas são mais evidentes neste material, tanto em baixa (à esquerda) quanto em alta magnificação (à direita). Nota-se um aumento da

porosidade das amostras com a calcinação, causado pela saída de água durante o processo de aquecimento.

Observa-se também um comportamento diferente em relação ao volume total de poros, que aumenta à medida que aumenta a temperatura de aquecimento. A distribuição dos diâmetros de poro é mostrada na Figura 76. Predominam microporos em todos os casos, mas nas amostras aquecidas a quantidade de mesoporos maiores que 4 nm é menor em relação ao material não calcinado. Lembrando que a sílica obtida por rota básica é formada por cadeias mais ramificadas, imagina-se que a saída de água seja mais difícil e se dê com a formação de novos microporos, que levam a um aumento do volume total de poros.

Figura 76: Perfis de distribuição dos tamanhos de poro das amostras “ SiO_2 b/Naf 5%” (sílica obtida por rota básica) não calcinada (a), calcinada a 100 (b) e 200°C (c).

As micrografias obtidas para as amostras de TiO_2 com 15% de Nafion estão mostradas na Figura 77.

Figura 77. Micrografias de varredura das amostras “TiO₂/Nafion 15%”.

Temos também a presença de monolitos de dimensões micrométricas (à direita), formados por aglomerados de TiO₂ com diâmetros inferiores a 30 nm. O aspecto destes agregados é notadamente diferente quando as amostras são

aquecidas: nota-se a coalescência das partículas, o que reflete uma menor rugosidade no material. Este efeito é mais pronunciado na amostra calcinada a 200°C, em que se observa a formação de filamentos que provavelmente se mantêm unidos pela presença do material polimérico.

A distribuição dos diâmetros de poro é mostrada na Figura 78. Não se observa variação significativa no volume total de poros, mas há um aumento do diâmetro médio dos poros, pois observa-se um aumento da quantidade de mesoporos, especialmente no material calcinado a 200°C.

Figura 78. Perfis de distribuição dos tamanhos de poro para das amostras “ $\text{TiO}_2/\text{Naf 15\%}$ ”: não calcinada (a), calcinada a 100 (b) e 200°C (c).

IV.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As amostras foram analisadas na forma de monolitos e/ou maceradas e prensadas na forma de pastilhas (identificadas com a letra “P” antes do nome da amostra). Todas as amostras que não possuem a letra “P” em frente ao nome foram analisadas na forma de monolitos.

As amostras foram acondicionadas em frascos lacrados contendo diferentes soluções salinas saturadas que produziam, no ambiente do frasco, umidades relativas conhecidas e tabeladas ^[88], conforme mostrado na Figura 79. Todas as amostras permaneceram 24 horas em cada umidade relativa a fim de que o equilíbrio fosse atingido antes do início das análises. Tais frascos foram acomodados em um recipiente contendo óleo de silicone e o sistema foi aquecido utilizando-se para isso uma chapa de aquecimento. A temperatura do banho foi monitorada por um termômetro e o sistema foi isolado termicamente por um tecido de espuma (Figura 80). As umidades relativas e temperaturas nas quais foram realizadas as análises são mostradas a seguir:

Tabela 10. Soluções salinas saturadas, temperaturas e umidades relativas utilizadas nas análises de EIE

Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)		
	Sílica Gel	Mg(NO ₃) ₂	KCl
25	0	52.9	84.3
35	0	49.9	82.9
50	0	45.4	81.2
80			78.9

Figura 79. a) Monolito com eletrodos de Pt e fios de Pt colados com cola de Ag. b) Amostra em frasco contendo solução salina saturada.

Figura 80. Sistema de aquecimento utilizado para aquisição das medidas de EIE.

Os dados foram obtidos no intervalo de frequência (ω) de 40 Hz a 110 MHz e analisados através do software “ZView™” da *Scribner Associates Incorporated*, versão “2.9c”, no qual foram construídos os diagramas de Nyquist. No entanto, não foram construídos os circuitos equivalentes aos sistemas estudados e os valores das resistências das amostras (**R**) foram obtidos através do intercepto com o eixo “Z_{Real}” de semi-círculos que melhor se ajustassem às curvas (Figura 81a). Nos diagramas

onde os arcos de alta frequência não estavam presentes, o valor de **R** foi obtido como sendo o valor de “ Z_{Real} ” no qual “ $Z_{\text{Imaginário}}$ ” = 0 ^[95] (Figura 81b). Sendo assim, os valores de condutividade aqui apresentados são estimados, porém são válidos para efeito de comparação entre as amostras analisadas neste trabalho, uma vez que a mesma aproximação foi feita para todos eles.

A condutividade protônica (σ) foi determinada em função de ambos, umidade relativa e temperatura, e é calculada através da seguinte equação:

$$\sigma(\text{S.cm}^{-1}) = \frac{d(\text{cm})}{A(\text{cm}^2) \times R(\Omega)}$$

Na qual, **d** é a espessura da pastilha ou monolito, **A** é a área do eletrodo de Platina e **R** é a resistência da amostra.

Foram analisadas 42 amostras (entre calcinadas e não calcinadas) por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, em três diferentes umidades relativas (aproximadamente 0, 50 e 80%) e em quatro diferentes temperaturas (25, 35, 50 e 80°C), o que resultou em 420 medidas. Os valores de condutividade protônica, calculados para cada uma delas, são mostrados nas Tabelas 11-13.

Figura 81. Exemplos de Diagramas de *Nyquist* construídos no “ZView™”: a) arco de alta frequência presente, b) arco de alta frequência ausente.

Tabela 11. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)									
	Umidade Relativa (%)									
	0			52.9	49.9	45.4	84.3	82.9	81.2	78.9
	Temperatura (°C)									
	25	35	50	25	35	50	25	35	50	80
01-SiO ₂ /Naf 05% nc	2.16x10 ⁻⁶	3.45x10 ⁻⁶	7.79x10 ⁻⁶	3.42x10 ⁻⁵	4.25x10 ⁻⁵	6.21x10 ⁻⁵	3.67x10 ⁻⁵	4.47x10 ⁻⁵	6.59x10 ⁻⁵	1.47x10 ⁻⁴
02-SiO ₂ /Naf 05% 100°C	6.40x10 ⁻⁷	1.18x10 ⁻⁶	3.31x10 ⁻⁶	6.14x10 ⁻⁵	7.76x10 ⁻⁵	1.08x10 ⁻⁴	1.10x10 ⁻⁴	1.31x10 ⁻⁴	1.64x10 ⁻⁴	2.70x10 ⁻⁴
03-SiO ₂ /Naf 05% 200°C	1.07x10 ⁻⁶	1.74x10 ⁻⁶	3.71x10 ⁻⁶	8.45x10 ⁻⁵	1.05x10 ⁻⁴	1.39x10 ⁻⁴	8.66x10 ⁻⁵	1.06x10 ⁻⁴	1.39x10 ⁻⁴	2.30x10 ⁻⁴
04-SiO ₂ /Naf 10% nc	1.88x10 ⁻⁶	2.63x10 ⁻⁶	4.51x10 ⁻⁶	2.43x10 ⁻⁴	3.08x10 ⁻⁴	4.23x10 ⁻⁴	2.78x10 ⁻⁴	3.58x10 ⁻⁴	4.78x10 ⁻⁴	7.96x10 ⁻⁴
05-SiO ₂ /Naf 10% 100°C	2.80x10 ⁻⁵	4.72x10 ⁻⁵	7.95x10 ⁻⁵	3.02x10 ⁻⁴	3.85x10 ⁻⁴	5.04x10 ⁻⁴	3.53x10 ⁻⁴	4.39x10 ⁻⁴	5.91x10 ⁻⁴	9.92x10 ⁻⁴
06-SiO ₂ /Naf 10% 200°C	5.24x10 ⁻⁶	8.56x10 ⁻⁶	1.75x10 ⁻⁵	1.30x10 ⁻⁴	1.64x10 ⁻⁴	2.35x10 ⁻⁴	1.45x10 ⁻⁴	1.80x10 ⁻⁴	2.4 x10 ⁻⁴	3.86x10 ⁻⁴
07-SiO ₂ /Naf 15% nc	2.75x10 ⁻⁶	4.26x10 ⁻⁶	8.22x10 ⁻⁶	4.58x10 ⁻⁴	6.25x10 ⁻⁴	9.32x10 ⁻⁴	6.52x10 ⁻⁴	8.43x10 ⁻⁴		
08-SiO ₂ /Naf 15% 100°C	1.01x10 ⁻⁵	1.67x10 ⁻⁵	3.95 x10 ⁻⁵	3.83x10 ⁻⁴	5.38x10 ⁻⁴	7.92x10 ⁻⁴	5.51x10 ⁻⁴	7.00x10 ⁻⁴	9.82x10 ⁻⁴	2.04x10 ⁻³
09-SiO ₂ /Naf 15% 200°C	1.41x10 ⁻⁶	1.97x10 ⁻⁶	4.1 x10 ⁻⁶	3.69x10 ⁻⁴	5.43x10 ⁻⁴	8.60x10 ⁻⁴	5.87x10 ⁻⁴	7.76x10 ⁻⁴	1.07x10 ⁻³	2.13x10 ⁻³
10-SiO ₂ nc	3.84x10 ⁻⁷	5.36x10 ⁻⁷	1.05x10 ⁻⁶	1.25x10 ⁻⁴	1.63x10 ⁻⁴	2.21x10 ⁻⁴	1.59x10 ⁻⁴	2.00x10 ⁻⁴	2.80x10 ⁻⁴	7.43x10 ⁻⁴
11-SiO ₂ 100°C	1.31x10 ⁻⁶	2.11x10 ⁻⁶	5.8 x10 ⁻⁶	1.07x10 ⁻⁴	1.41x10 ⁻⁴	1.96x10 ⁻⁴	1.47x10 ⁻⁴	1.89x10 ⁻⁴	2.91x10 ⁻⁴	8.05x10 ⁻⁴
12-SiO ₂ 200°C	1.41x10 ⁻⁸	2.38x10 ⁻⁸	4.81x10 ⁻⁸	1.82x10 ⁻⁵	2.51x10 ⁻⁵	3.33x10 ⁻⁵	2.08x10 ⁻⁵	2.57x10 ⁻⁵	4.12x10 ⁻⁵	8.76x10 ⁻⁵
13-SiO ₂ 500°C			2.04x10 ⁻⁸	3.39x10 ⁻⁶	4.28x10 ⁻⁶	5.80x10 ⁻⁶	4.60x10 ⁻⁶	5.82x10 ⁻⁶	8.98x10 ⁻⁶	1.93x10 ⁻⁵

Tabela 12. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)									
	Umidade Relativa (%)									
	0			52.9	49.9	45.4	84.3	82.9	81.2	78.9
	Temperatura (°C)									
	25	35	50	25	35	50	25	35	50	80
14-SiO ₂ b nc	2.12x10 ⁻⁶	4.65x10 ⁻⁶	1.38x10 ⁻⁵	1.08x10 ⁻²	1.38x10 ⁻²	2.00x10 ⁻²	2.20x10 ⁻²	2.41x10 ⁻²	2.70x10 ⁻²	
15-SiO ₂ b 100°C	1.30x10 ⁻⁶	2.80x10 ⁻⁶	8.46x10 ⁻⁶	1.17x10 ⁻²	1.48x10 ⁻²	2.05x10 ⁻²	2.58x10 ⁻²	2.61x10 ⁻²	2.79x10 ⁻²	
16-SiO ₂ b 200°C	5.41x10 ⁻⁸	1.19x10 ⁻⁷	3.45x10 ⁻⁷	1.55x10 ⁻³	2.71x10 ⁻³	6.97x10 ⁻³	5.04x10 ⁻³	6.17x10 ⁻³	7.77x10 ⁻³	9.98x10 ⁻³
17-SiO ₂ b 500°C				6.78x10 ⁻⁶	1.51x10 ⁻⁵	2.48x10 ⁻⁵	3.93x10 ⁻⁵	5.04x10 ⁻⁵	6.72x10 ⁻⁵	1.61x10 ⁻⁴
18-SiO ₂ b/Naf 05% nc	4.85x10 ⁻⁷	1.13x10 ⁻⁶	3.96x10 ⁻⁶	8.27x10 ⁻³	1.24x10 ⁻²	1.71x10 ⁻²	1.88x10 ⁻²	2.13x10 ⁻²		
19-SiO ₂ b/Naf 05% 100°C	1.41x10 ⁻⁶	3.24x10 ⁻⁶	1.16x10 ⁻⁵	7.40x10 ⁻³	1.08x10 ⁻²	1.68x10 ⁻²	1.93x10 ⁻²	2.23x10 ⁻²		
20-SiO ₂ b/Naf 05% 200°C	4.49x10 ⁻⁶	9.67x10 ⁻⁸	3.11x10 ⁻⁷	6.91x10 ⁻⁴	1.30x10 ⁻³	2.57x10 ⁻³	3.32x10 ⁻³	4.93x10 ⁻³	8.02x10 ⁻³	
21-SiO ₂ b/Naf 10% nc	8.23x10 ⁻⁷	2.00x10 ⁻⁷	6.41x10 ⁻⁶	6.98x10 ⁻³	1.03x10 ⁻²	1.61x10 ⁻²	1.80x10 ⁻²	2.19x10 ⁻²	2.46x10 ⁻²	
22-SiO ₂ b/Naf 10% 100°C	4.46x10 ⁻⁷	1.16x10 ⁻⁶	3.68x10 ⁻⁶	5.92x10 ⁻³	8.82x10 ⁻³	1.60x10 ⁻²	1.97x10 ⁻²			
23-SiO ₂ b/Naf 10% 200°C	1.06x10 ⁻⁸	2.63x10 ⁻⁸	7.74x10 ⁻⁸	2.27x10 ⁻⁴	3.97x10 ⁻⁴	7.52x10 ⁻⁴	9.42x10 ⁻⁴	1.25x10 ⁻³	1.79x10 ⁻³	3.44x10 ⁻³
24-SiO ₂ b/Naf 15% nc	9.67x10 ⁻⁷	2.03x10 ⁻⁶	5.74x10 ⁻⁶	4.19 x10 ⁻³	5.73x10 ⁻³	8.14x10 ⁻³	7.64x10 ⁻³	1.09x10 ⁻²		
25-SiO ₂ b/Naf 15% 100°C	8.84x10 ⁻⁶	2.06x10 ⁻⁵	6.21x10 ⁻⁵	2.56x10 ⁻³	2.60x10 ⁻³	2.29x10 ⁻³	1.08x10 ⁻³	5.84x10 ⁻³	1.21x10 ⁻²	3.00x10 ⁻²
26-SiO ₂ b/Naf 15% 200°C	6.19x10 ⁻⁷	1.35x10 ⁻⁶	3.78x10 ⁻⁶	2.54x10 ⁻³	4.40x10 ⁻³	6.86x10 ⁻³	5.62x10 ⁻³	6.43x10 ⁻³	1.58x10 ⁻²	4.66x10 ⁻²

Tabela 13. Condutividade protônica do Nafion® e das amostras do grupo da titânia

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)									
	Umidade Relativa (%)									
	0			52.9	49.9	45.4	84.3	82.9	81.2	78.9
	Temperatura (°C)									
	25	35	50	25	35	50	25	35	50	80
27P-TiO ₂ /Naf 05% nc	8.52x10 ⁻⁶	1.57x10 ⁻⁵	4.08x10 ⁻⁵	1.52x10 ⁻³	2.17x10 ⁻³	3.66x10 ⁻³	1.81x10 ⁻³	1.73x10 ⁻³	2.46x10 ⁻³	4.85x10 ⁻³
28P-TiO ₂ /Naf 05% 100°C	3.15x10 ⁻⁶	5.90x10 ⁻⁶	1.59x10 ⁻⁵	1.44x10 ⁻³	2.03x10 ⁻³	3.37x10 ⁻³	1.76x10 ⁻³	1.97x10 ⁻³	3.08x10 ⁻³	1.28x10 ⁻²
29M-TiO ₂ /Naf 05% 200°C	3.67x10 ⁻⁶	7.78x10 ⁻⁶	2.26x10 ⁻⁵	2.39x10 ⁻³	3.99x10 ⁻³	6.07x10 ⁻³	5.04 10 ⁻³	1.04x10 ⁻²		
29P-TiO ₂ /Naf 05% 200°C	5.25 x10 ⁻⁷	9.76x10 ⁻⁷	2.33x10 ⁻⁶	1.23x10 ⁻³	1.75x10 ⁻³	2.64x10 ⁻³	1.72x10 ⁻³	2.25x10 ⁻³	3.36x10 ⁻³	1.10x10 ⁻²
30P-TiO ₂ /Naf 10% nc	1.75x10 ⁻⁶	3.28x10 ⁻⁶	7.04x10 ⁻⁶	8.80x10 ⁻⁴	1.40x10 ⁻³	2.25x10 ⁻³	1.42x10 ⁻³	1.87x10 ⁻³	2.81x10 ⁻³	7.49x10 ⁻³
31P-TiO ₂ /Naf 10% 100°C	8.41x10 ⁻⁶	1.71x10 ⁻⁵	3.84x10 ⁻⁵	8.13x10 ⁻⁴	1.13x10 ⁻³	1.71x10 ⁻³	9.78x10 ⁻⁴	1.21x10 ⁻³	1.72x10 ⁻³	
32P-TiO ₂ /Naf 10% 200°C	1.85x10 ⁻⁶	3.89x10 ⁻⁶	1.08x10 ⁻⁵	6.88x10 ⁻⁴	9.66x10 ⁻⁴	1.43x10 ⁻³	1.14x10 ⁻³	1.66x10 ⁻³	2.33x10 ⁻³	5.14x10 ⁻³
33P-TiO ₂ /Naf 15% nc	2.59x10 ⁻⁵	5.15x10 ⁻⁵	1.23x10 ⁻⁴	1.27x10 ⁻³	1.81x10 ⁻³	2.93x10 ⁻³	1.87x10 ⁻³	2.78x10 ⁻³	5.27x10 ⁻³	
34P-TiO ₂ /Naf 15% 100°C	1.56x10 ⁻⁷	3.06x10 ⁻⁷	7.65x10 ⁻⁷	1.00x10 ⁻³	1.48x10 ⁻³	2.26x10 ⁻³	1.44x10 ⁻³	2.46x10 ⁻³	6.10x10 ⁻³	
35M-TiO ₂ /Naf 15% 200°C	1.73x10 ⁻⁶	3.26x10 ⁻⁶	1.02x10 ⁻⁵	1.00x10 ⁻³	1.60x10 ⁻³	2.81x10 ⁻³	2.34x10 ⁻³	4.58x10 ⁻³	9.88x10 ⁻³	3.30x10 ⁻²
35P-TiO ₂ /Naf 15% 200°C	5.47x10 ⁻⁷	1.34x10 ⁻⁶	4.79x10 ⁻⁶	2.39x10 ⁻⁴	3.62x10 ⁻⁴	6.12x10 ⁻⁴	3.85x10 ⁻⁴	5.62x10 ⁻⁴	1.05x10 ⁻³	2.46x10 ⁻³
36M-TiO ₂ nc	6.78x10 ⁻⁵	1.25x10 ⁻⁴	3.03x10 ⁻⁴	3.41x10 ⁻³	4.74x10 ⁻³	7.08x10 ⁻³	5.35x10 ⁻³	5.59x10 ⁻³	7.11x10 ⁻³	1.06x10 ⁻²
37M-TiO ₂ 100°C	1.73x10 ⁻⁵	3.83x10 ⁻⁵	1.07x10 ⁻⁴	3.93x10 ⁻³	5.56x10 ⁻³	7.86x10 ⁻³	7.66x10 ⁻³	8.95x10 ⁻³	1.15x10 ⁻²	1.55x10 ⁻²
38M-TiO ₂ 200°C	7.46x10 ⁻⁶	1.46x10 ⁻⁵	4.60x10 ⁻⁵	4.82x10 ⁻³	6.39x10 ⁻³	9.24x10 ⁻³	6.84x10 ⁻³	7.77x10 ⁻³	8.77x10 ⁻³	1.52x10 ⁻²
38P-TiO ₂ 200°C	5.66x10 ⁻⁷	1.08x10 ⁻⁶	3.41x10 ⁻⁶	2.35x10 ⁻³	3.31x10 ⁻³	4.86x10 ⁻³	4.89x10 ⁻³	6.36x10 ⁻³	8.74x10 ⁻³	1.39x10 ⁻²
39M-TiO ₂ 500°C	5.46x10 ⁻⁸	9.23x10 ⁻⁸	2.16x10 ⁻⁷	1.70x10 ⁻⁶	2.76x10 ⁻⁶	4.81x10 ⁻⁶	2.30x10 ⁻⁵	1.50x10 ⁻⁴	2.05x10 ⁻⁴	2.89x10 ⁻⁴
40M-TiO ₂ 800°C										4.52x10 ⁻⁵
41-Nafion nc	6.98x10 ⁻⁶	1.42x10 ⁻⁵	3.40x10 ⁻⁵	1.08x10 ⁻²	1.71x10 ⁻²	2.50x10 ⁻²	4.75x10 ⁻²	6.39x10 ⁻²	8.72x10 ⁻²	1.16x10 ⁻¹
42-Nafion 100°C	1.53x10 ⁻⁵	3.10x10 ⁻⁵	8.18x10 ⁻⁵	6.51x10 ⁻³	1.03x10 ⁻²	1.67x10 ⁻²	3.82x10 ⁻²	4.88x10 ⁻²	7.36x10 ⁻²	1.06x10 ⁻¹

Em 0% de umidade relativa, a amostra de sílica ácida calcinada a 500°C não apresentou condutividade protônica em 25 e 35°C, enquanto que a correspondente amostra de sílica básica não apresentou condutividade protônica em nenhuma temperatura nesta UR. A amostra de titânia calcinada a 800°C só apresentou condutividade protônica em 78,9% de umidade relativa, em temperatura de 80°C. As demais lacunas das tabelas de condutividades têm origens diversas: aparecimento de trinca(s) na amostra, descolamento do(s) eletrodo(s) ou ainda irreprodutibilidade de resultados.

IV.8.1. Efeito da Umidade Relativa e da Temperatura

Os gráficos a seguir, mostram a dependência da condutividade protônica em relação à umidade relativa dos diferentes grupos de amostras analisados.

Figura 82. Condutividade protônica do Nafion® em função da UR (50°C).

A curva da condutividade protônica do Nafion[®] é ascendente com o aumento da umidade relativa, e a inclinação aumenta bastante a partir de 45% de UR. As curvas em 25 e 35°C apresentam este mesmo perfil e por este motivo não serão mostradas. Por causa de sua cadeia tipo Teflon[®], o Nafion[®] possui grande hidrofobicidade e sua condutividade iônica depende fortemente do grau de hidratação da membrana. A amostra calcinada a 100°C apresenta desempenho inferior à amostra não calcinada devido à perda das moléculas de água de hidratação durante o processo de calcinação, conforme discutido na seção IV.5.

Figura 83. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida, em função da UR (25°C).

Figura 84. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida, em função da UR (35°C).

Figura 85. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida, em função da UR (50°C).

Figura 86. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica ácida, em função da UR (80°C).

Os resultados obtidos para as amostras do grupo da sílica ácida mostraram que o aumento na condutividade protônica dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}$, acompanhando o aumento de umidade relativa, está relacionado à quantidade de água presente na amostra. O aumento mais intenso da condutividade ocorre no mesmo intervalo de umidade relativa em que ocorre a maior adsorção de água (de 0 a 50% de UR), conforme mostrado seção “IV.4 Isotermas de Adsorção de água”. A partir de aproximadamente 50% de UR, os microporos já estão praticamente saturados e a quantidade de água adsorvida na superfície do material tende a uma constante. Daí em diante, o aumento da umidade relativa pouco influencia na condutividade protônica.

A incorporação do Nafion[®] na matriz de sílica obtida pela rota catalisada por HNO_3 trouxe significativo aumento na condutividade protônica. Quanto maior a

quantidade de Nafion[®] incorporada, maior o valor de condutividade obtido. Exceto para as amostras com 5% do polímero. Estas apresentaram pior desempenho do que as amostras “SiO₂ nc” e “SiO₂ 100C”. Uma possível explicação seria que, em pequenas quantidades, os domínios de Nafion[®] ficariam “ilhados” entre as partículas de sílica, sem interligações e, portanto, sem troca de prótons entre si.

A calcinação afeta negativamente a condutividade das amostras de sílica ($\sigma_{nc} > \sigma_{100C} > \sigma_{200C} > \sigma_{500C}$), e esse comportamento já era esperado porque o aquecimento provoca a coalescência das partículas e nesse processo são eliminadas hidroxilas da superfície do óxido, que são as responsáveis pela condução do próton nesse sistema. Para os compósitos, no entanto, essa relação temperatura de calcinação x condução protônica não foi direta. A amostra que apresentou o melhor desempenho em todas as temperaturas e umidades relativas superiores a zero foi o compósito com 15% de Nafion[®] que não passou por processo de calcinação, ou seja, “SiO₂/Naf 15% nc”. A correspondente amostra calcinada a 200°C superou a que foi calcinada a 100°C em 80% UR em todas as temperaturas medidas. Dentre as amostras com 10% do polímero, a condutividade da amostra “SiO₂/Naf10% 200C” foi bastante inferior às outras de mesma composição nas condições analisadas e vale destacar que $\sigma_{\text{“SiO}_2/\text{Naf 10\% 100C”}} > \sigma_{\text{“SiO}_2/\text{Naf 10\% nc”}}$. Por fim, a amostra com 5% de Nafion[®] não calcinada apresentou desempenho pior do que as correspondentes calcinadas, sendo que, até 50% de UR, a amostra calcinada a 200°C se mostrou melhor condutora do que a calcinada a 100°C.

Sabe-se que a temperatura de calcinação não afetou a estrutura do Nafion[®] pois, de acordo com as medidas Termogravimétricas discutidas na seção IV.5, a sua decomposição se inicia em aproximadamente 450°C. A eliminação das moléculas de água de hidratação adsorvidas na superfície dos compósitos teve início a partir de

54°C e se estendeu até 108°C. Sendo assim, as amostras calcinadas a 100 e a 200°C não devem apresentar diferenças significativas no teor de água de hidratação. As micrografias obtidas para as amostras com 15% de Nafion[®] mostraram morfologias muito semelhantes, indiferentemente da temperatura de calcinação. Dessa forma, as propriedades texturais seriam as principais responsáveis pela diferença de desempenho entre amostras com mesma quantidade de Nafion[®]. No entanto, não foi possível determinar a influência da calcinação sobre as amostras dos compósitos, pois esta parece não seguir uma tendência. Além disso, pequenas diferenças entre os valores de condutividade protônica de porções diferentes de uma mesma amostra são normais e inerentes ao processo sol-gel.

As figuras a seguir apresentam os valores de condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica em função das diferentes umidades relativas utilizadas.

Figura 87. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica, em função da UR (25°C).

Figura 88. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica, em função da UR (35°C).

Figura 89. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica, em função da UR (50°C).

Figura 90. Condutividade protônica das amostras do grupo da sílica básica, em função da UR (80°C).

Ao contrário do observado para as amostras do grupo da sílica ácida, as curvas “condutividade protônica x umidade relativa” das amostras do grupo da sílica básica (em 25°C) não acompanharam a tendência das correspondentes curvas de adsorção de água. Nota-se um aumento mais intenso nos valores de condutividade protônica quando a umidade relativa é superior a 50%, justamente quando os microporos tendem à saturação. Apesar do predomínio de microporos, a quantidade de mesoporos em tais amostras é considerável e é atribuída a eles esta maior inclinação das curvas “ σ x UR%” após 50% de umidade relativa.

A incorporação do Nafion[®] trouxe prejuízo à condutividade protônica do dióxido de silício obtido via rota básica. Analisando-se o comportamento das curvas das amostras não calcinadas, observa-se que os compósitos com 5 e 10% do polímero não apresentaram diferenças significativas entre seus valores de condutividade protônica. Já o compósito com 15% de Nafion[®] mostrou um

desempenho bastante inferior, possivelmente devido ao bloqueio, em maior proporção, dos sítios condutores de prótons da sílica pelas longas cadeias hidrofóbicas do Nafion[®]. É importante lembrar que a incorporação do Nafion[®] à matriz de sílica obtida via rota catalisada por ácido trouxe significativo aumento de condutividade protônica. Dessa forma, acredita-se que os grupos ácido sulfônico presentes nas extremidades das cadeias laterais do Nafion[®], e responsáveis por sua condutividade protônica, podem ter sido neutralizados pelas moléculas de NH₄OH (catalisador da rota básica) durante a síntese sol-gel.

A amostra de sílica básica calcinada a 100°C exibiu os maiores valores de condutividade protônica deste grupo. Superiores, inclusive, aos valores obtidos para a respectiva amostra não calcinada. Já para os compósitos “sílica básica/Nafion[®]”, até 50% de umidade relativa, a calcinação afeta negativamente a condutividade protônica ($\sigma_{nc} > \sigma_{100^\circ\text{C}} > \sigma_{200^\circ\text{C}}$), com exceção da amostra com 15% do polímero para a qual $\sigma_{nc} > \sigma_{200^\circ\text{C}} > \sigma_{100^\circ\text{C}}$. No entanto, em 80% de UR as amostras calcinadas a 100°C parecem ter os efeitos da calcinação minimizados pela hidratação, pois chegam até a superar as condutividades das respectivas amostras não calcinadas (compósitos com 5 e 10%, em 25°C). Tais resultados demonstram que a calcinação a 100°C pouco afeta a condutividade protônica desses materiais.

As Figuras 91 a 94 apresentam, por fim, as curvas “ σ x UR%” obtidas para as amostras do grupo da titânia.

Figura 91. Condutividade protônica das amostras do grupo da titânia, em função da UR (25°C).

Figura 92. Condutividade protônica das amostras do grupo da titânia, em função da UR (35°C).

Figura 93. Condutividade protônica das amostras do grupo da titânia, em função da UR (50°C).

Figura 94. Condutividade protônica das amostras do grupo da titânia, em função da UR (80°C).

É necessário esclarecer que, diante da dificuldade em se analisar os compósitos “TiO₂/Nafion[®]” na forma de monolitos, devido ao aparecimento de trincas, os mesmos foram macerados, prensados e analisados na forma de pastilhas. Por outro lado, não foi possível obter em tempo hábil pastilhas resistentes das amostras de TiO₂. Sendo assim, as amostras de TiO₂ foram analisadas na forma de monolitos e os compósitos na forma de pastilha. Apenas os monolitos de dois tipos de compósitos resistiram aos processos de preparação e medição e tiveram suas condutividades protônicas determinadas também nessa forma, sendo eles “M TiO₂/Naf 5% 200C” e “M TiO₂/Naf 15% 200C”. Dentre as amostras do óxido, apenas a pastilha elaborada com a amostra “TiO₂ 200C” resistiu o suficiente para ser analisada.

As amostras que foram analisadas concomitantemente na forma de monolitos (indicadas pela letra “M” enfrente ao nome) e de pastilhas (indicadas pela letra “P”), apresentaram condutividade protônica significativamente maiores quando na forma de monolito (“M TiO₂ 200C”, “M TiO₂/Naf 5% 200C” e “M TiO₂/Naf 15% 200C”). Isso porque as interfaces intergranulares presentes no pó prensado consistem em barreiras adicionais à condução dos prótons nas amostras quando na forma de pastilhas.

Também no caso das amostras do grupo da titânia, aquelas que não tinham Nafion[®] na composição exibiram os maiores valores de condutividade protônica (exceto a amostra “M TiO₂ 500C”). É claro que a presença das interfaces intergranulares nas pastilhas dos compósitos contribuiu para um pior desempenho. No entanto, a amostra de óxido que também foi analisada na forma de pastilha (“P TiO₂ 200C”) apresentou, ainda assim, melhor desempenho que os compósitos, o que confirma que a incorporação do Nafion[®] diminuiu a condutividade protônica do

TiO₂ quando a amostra se encontrava na forma de pó prensado. No entanto, as amostras de compósitos analisadas também na forma de monolitos apresentaram um comportamento completamente diferente. A amostra “M TiO₂/Naf 5% 200C” exibiu condutividade protônica próxima às das amostras de TiO₂ em baixas umidades relativas e condutividade muito superior às mesmas acima de 53% de UR (35°C). A amostra “M TiO₂/Naf 15% 200C” apresentou condutividade inferior à da amostra “M TiO₂/Naf 05% 200C”, o que reforça a idéia de que quanto mais Nafion[®] pior a condutividade da titânia, porém sua condutividade protônica também dá um salto após 53% de UR, tornando-se uma das maiores a 50°C e muito superior a todas as outras obtidas em 80°C. Infelizmente não foi possível obter a condutividade da amostra “M TiO₂/Naf 5% 200C” a 80% de UR em 50 e 80°C, mas estima-se, a partir das linhas de tendências traçadas, que seriam ainda mais altas do que as apresentadas pela amostra “M TiO₂/Naf 15% 200C”.

Mais uma vez, as calcinações a 100 e a 200°C parecem não causar grande impacto na condutividade protônica das amostras analisadas.

V. CONCLUSÕES

A etapa inicial deste trabalho consistiu no desenvolvimento de rotas de síntese adequadas para a incorporação de Nafion[®] em matrizes de sílica e titânia. No caso dos compósitos sílica/Nafion[®], independentemente do catalisador utilizado, houve a formação de sol e os xerogéis obtidos não apresentaram separação de fases, o mesmo não ocorrendo com os compósitos TiO₂/Nafion[®]. Uma vez sintetizados os compósitos, deu-se início à fase de caracterização dos mesmos.

A Difractometria de raios x (DRX) mostrou que tanto a sílica obtida por rota ácida quanto a obtida por rota básica, encontrava-se no estado amorfo, mesmo após calcinação a 500°C, e a incorporação do Nafion[®] não alterou o perfil de DRX da sílica. As amostras de titânia, por sua vez, apresentaram picos característicos referentes às fases cristalinas anatase e bruquita. A amostra calcinada a 500°C mostrou-se em transição para a fase rutila e na amostra calcinada a 800°C a transição estava completa. A incorporação do Nafion[®] parece favorecer a transição de fase para rutila.

A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ conclui-se que um pH de hidrólise mais baixo leva a formação de sílica e compósitos sílica/Nafion[®] com maiores valores de área superficial e distribuição unimodal de tamanho de poros, com poros inferiores a 2 nm (microporos). A incorporação do Nafion[®] nas matrizes de sílica (indiferentemente da rota de síntese) e de titânia levou a uma diminuição dos valores de área superficial conforme aumenta a proporção de Nafion[®] na amostra. A sílica e os compósitos obtidos em pH mais elevado apresentaram distribuição mais larga de tamanho de poros, com uma parcela grande de poros abaixo de 2 nm de diâmetro e o restante de mesoporos variando de 2 a 4 nm de

diâmetro. As áreas superficiais das amostras de titânia e seus compósitos representam aproximadamente metade dos valores obtidos para as amostras do grupo da sílica ácida. As distribuições de tamanho de poros das amostras desse grupo são largas e semelhantes às obtidas para as amostras do grupo da sílica básica.

O experimento de construção das isotermas de adsorção de água mostrou que as amostras de sílica ácida, titânia e seus compósitos adsorveram mais água do que o Nafion[®] até aproximadamente 84% de umidade relativa. Já as amostras de sílica básica e seus compósitos adsorveram praticamente o dobro da quantidade de água adsorvida pelo Nafion[®]. A sílica ácida e seus compósitos mostraram haver saturação por moléculas de água dos microporos em aproximadamente 50% UR. Já nas amostras de sílica básica e seus compósitos, essa saturação parece ocorrer em 75% UR, mas a partir de 84% UR há um súbito aumento de adsorção e os poros são rapidamente preenchidos por condensação capilar. Todas as amostras de compósitos apresentaram menor capacidade de adsorver água com relação aos respectivos óxidos.

A partir dos resultados obtidos por Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG), conclui-se que a sílica parece conferir maior estabilidade térmica ao Nafion[®], independentemente da síntese ter sido catalisada por HNO₃ ou NH₄OH, pois a degradação do polímero tem início em uma temperatura muito superior nos compósitos, saltando de 318°C (Nafion[®]) para aproximadamente 450°C (compósitos sílica/Nafion[®]). E, baseando-se apenas nesses resultados de TG/DTG obtidos para as amostras dos compósitos “TiO₂/Nafion”, conclui-se que o TiO₂ parece mesmo catalisar a decomposição do Nafion[®] como foi proposto por Adjemian e colaboradores ^[89], pois a degradação do polímero acontece num intervalo de

temperatura bem menor (de 330°C a 380°C para as amostras com 5% e 10% do polímero) do que quando analisado sem a titânia (de 318 a 525°C).

Os resultados obtidos para as análises por espectroscopia vibracional no Infravermelho e no Raman das amostras de compósitos “sílica ácida/Nafion[®]”, “sílica básica/Nafion[®]” e “titânia/Nafion[®]” não apresentaram indícios de ligações químicas formais entre os componentes.

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras selecionadas revelaram morfologia semelhante para as amostras “SiO₂/Naf 15%” mesmo após calcinação a 100 e 200°C. Nas amostras “SiO₂ b/Naf 5%”, no entanto, a calcinação trouxe aumento da porosidade. Já nas amostras “TiO₂/Naf 15%” notou-se a coalescência das partículas que se refletiu numa menor rugosidade no material.

Finalmente, avaliou-se a influência das propriedades estruturais, texturais e morfológicas, discutidas anteriormente, sobre a propriedade de condução de prótons dos compósitos sílica/Nafion[®] e titânia/Nafion[®] sintetizados.

A incorporação do Nafion[®] na matriz de sílica obtida pela rota catalisada por HNO₃ trouxe significativo aumento na condutividade protônica. Notou-se também que o aumento da umidade relativa acima de 50% pouco influencia na condutividade protônica das amostras desse grupo. Como já era esperado, a temperatura de calcinação afetou negativamente a condutividade protônica das amostras de sílica pura, devido à coalescência de partículas e consequente eliminação de hidroxilas da superfície do óxido. No entanto, não foi possível determinar a influência da calcinação sobre as amostras dos compósitos, pois esta parece não seguir uma tendência. Mas conclui-se que a variação das propriedades texturais seria a principal

responsável pela diferença de desempenho entre amostras com mesma quantidade de Nafion[®], e que essa poderia ser inerente ao processo sol-gel.

A incorporação do Nafion[®] na matriz de sílica obtida por rota básica, ao contrário do resultado obtido para a sílica ácida, trouxe prejuízo à sua condutividade protônica. Acredita-se que os grupos ácido sulfônico presentes nas extremidades das cadeias laterais do Nafion[®] podem ter sido neutralizados pelas moléculas de NH₄OH (catalisador da rota básica) durante a síntese sol-gel. Os resultados obtidos mostraram que a calcinação a 100°C parece não afetar significativamente a condutividade protônica dos materiais analisados.

Quanto às amostras do grupo da titânia, aquelas que foram analisadas concomitantemente na forma de monolitos e pastilhas, apresentaram condutividade protônica significativamente maiores quando na forma de monolito. A incorporação do Nafion[®] parece diminuir a condutividade protônica do TiO₂. No entanto, as amostras de compósitos analisadas também na forma de monolitos exibiram altos valores de condutividade protônica, principalmente em umidades relativas acima de 53%, chegando até mesmo a superar as amostras de TiO₂ em temperaturas mais elevadas (50 e 80°C). Baseando-se nas linhas de tendências traçadas, estima-se que as amostras dos compósitos “TiO₂/Naf 5%” não calcinada e calcinada a 100°C, se analisadas na forma de monolitos, venham a apresentar altos valores de condutividade protônica. Mais uma vez, as calcinações a 100 e 200°C parecem não causar grande impacto na condutividade protônica das amostras analisadas.

VI. PERSPECTIVAS

Este trabalho de doutorado foi o pioneiro, em nosso grupo, a abordar análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. De caráter mais amplo, serviu de ponto de partida para estabelecermos as condições de análise (materiais, equipamentos e *softwares*) e também para conhecermos mais profundamente os óxidos que sintetizamos por sol-gel. Estudos mais detalhados, visando otimizar as propriedades texturais e morfológicas, como por exemplo alteração do pH de síntese e temperatura de secagem dos géis, possivelmente levarão a óxidos e a compósitos com maiores condutividades protônicas.

Outro procedimento que poderia resultar em maiores condutividades seria a purificação das amostras com solução de H_2O_2 , eliminando possíveis resíduos e contaminantes, e posterior tratamento com H_2SO_4 para protonar a superfície dos óxidos.

Os resultados obtidos por DRX sugerem que o Nafion[®], quando inserido numa matriz de TiO_2 , favoreceria a transição para a fase rutila. A síntese de compósitos com maiores proporções de Nafion[®] poderia ajudar a elucidar tal questão.

Não foi possível, através das análises realizadas, determinarmos a natureza da interação dos grupos sulfonatos presentes nas cadeias do Nafion[®] com as matrizes de sílica e titânia. Estudos mais completos e aprofundados por espectroscopia vibracional poderiam ajudar nesse sentido.

Diante do grande volume de amostras analisadas, não foi possível construir, em tempo hábil, os circuitos equivalentes aos resultados obtidos por EIS. A construção de tais circuitos traria maior precisão aos valores de condutividade protônica calculados.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Yajima, T.; Koide, K.; Fukatsu, N.; Ohashi, T.; Iwahara, H. *Sensors Actuators* **1993**, B13-14, 697.
- [2] Kreuer, K.D.; *Chem. Mater.*, 8, 610, **1996**.
- [3] Yajima, T.; Iwahara, H.; Koide, K.; Yamamoto, K. *Sensors Actuators* **1991**, B5, 145.
- [4] Iwahara, H. *Kagaku Kogyo*, **1993**, 44, 846.
- [5] Iwahara, H.; Hibino, T. *Proc. Electrochem. Soc.* **1993**, 93-7, 464.
- [6] Hibino, T.; Iwahara, H. *Chem. Lett.* **1992**, 1225.
- [7] Hibino, T.; Iwahara, H. *Chem. Lett.* **1992**, 1221.
- [8] Iwahara, H. *Solid State Ionics* **1995**, 77, 289.
- [9] Miura, N.; Yamazoe, N. *Solid State Ionics* **1992**, 53-56, 975.
- [10] Wang, J. *Talanta* **1994**, 41, 857.
- [11] Moatti-Sirat, D.; Poitout, V.; Thome, V.; Gangnerau, M. N.; Zhang, Y.; Hu, Y.; Wilson, G. S. Lemonnier, F.; Klein, J. C.; Reach, G. *Diabetologia* **1994**, 37, 610.
- [12] Moussy, F.; Jakeway, S.; Harrison, D.; Rajotte, R. V. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 3882.
- [13] Jin, L. T.; Zhao, G. Z.; Fang, Y. Z. Chin, *J. Chem.* **1994**, 12, 343 1994.
- [14] Kuwata, S.; Miura, N.; Yamazoe, N. *Chem. Lett.* **1988**, 1197.
- [15] Alberti, G.; Casciola, M.; Palombari, R. *Solid State Ionics* **1993**, 61, 241.
- [16] Alberti, G.; Casciola, M.; Palombari, R. *Solid State Ionics* **1992**, 52, 291.
- [17] De Angelis, L.; Maimone, A.; Modica, L.; Alberti, G.; Palombari, R. *Sensors Actuators* **1990**, B1, 121.
- [18] Alberti, G.; Casciola, M.; Palombari, R. *Elektrokhimiya* **1993**, 29, 1436.

- [19] Chowdari, B. V. R., ed.: *Solid State Ionics: Materials and Applications*; World Science: Singapore, **1992**; p 247.
- [20] Iwahara, H.; Esaka, T.; Uchida, H.; Yamauchi, T.; Ogaki, K. *Solid State Ionics* **1986**, 18/19,1003.
- [21] Hibino, T.; S. Hamakawa, S.; H. Iwahara, H. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 238.
- [22] Hamakawa, S.; Hibino, T.; Iwahara, H. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 459.
- [23] Eng, D.; Stoukides, M. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1991**, 33, 375.
- [24] Chiang, P. H.; Eng, D.; Stoukides, M. *Solid State Ionics* **1993**, 61, 99.
- [25] Chiang, P. H.; Eng, D.; Stoukides, M. *Solid State Ionics* **1994**, 67, 179.
- [26] Bohnke, O. em: Colombar, Ph., Ed.; *Proton Conductors: Solids, membranes and gels-materials and devices*; Cambridge University Press: Cambridge, p.551, **1992**.
- [27] Moskalev, P. N.; Kirin, I. S. *Opt. Spektrosk.* **1970**, 29, 414.
- [28] Nicholson, M. M.; Pizareello, F. A. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 1740.
- [29] Samuels, A. F.; Pujare, N. U. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 1065.
- [30] Ho, K. C.; Rukavina, T. G.; Greenberg, C. B. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2061.
- [31] Rodriguez, D.; Jegat, C.; Trinquet, O.; Grondin, J.; Lassegues, J. C *Solid State Ionics* **1993**, 61, 195.
- [32] Akhtar, M.; Weakliem, H. A. *Proc. Electrochem. Soc.* **1990**, 90-2, 232.
- [33] Vaivars, G.; Kleperis, J.; Lasis, A. *Solid State Ionics* **1993**, 61, 317.
- [34] Nicholson, P. S. em: Colombar, Ph., Ed.; *Proton Conductors: Solids, membranes and gels-materials and devices*; Cambridge University Press: Cambridge, p.499, **1992**.
- [35] Hirschenhofer, J. H.; Stauffer, D. B.; Engleman, R. R.; *Fuel Cells, A Hanbbook*; U.S. Department of Energy, Gilbert/Commonwealth, Inc., **1994**.

- [36] *Proc. Fuel Cell Seminar*, San Diego Courtesy Associates, Inc., **1994**.
- [37] Colomban, Ph.; Pham-Thi, M., em: Colomban, Ph., Ed.; *Proton Conductors: Solids, membranes and gels-materials and devices*; Cambridge University Press: Cambridge, p.567, **1992**.
- [38] Lasse`gues, J. C.; Grodin, J.; Becker, T.; Hernandez, M. *Solid State Ionics* **1995**, 77, 311.
- [39] Sarangapani, S.; Forchione, J.; Griffith, A.; LaConti, A. B.; Baldwin, R. *J. Power Sources* **1991**, 36, 341.
- [40] Guitton, J.; Poinsignon, C.; Sanchez, J. Y. em: Colomban, Ph., Ed.; *Proton Conductors: Solids, membranes and gels-materials and devices*; Cambridge University Press: Cambridge, p.539, **1992**.
- [41] Kuriyama, N.; Sakai, T.; Miyamura, H.; Ishikawa, H. *Solid State Ionics* **1992**, 53, 688.
- [42] Qingfeng Li; Ronghuan He; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4896-4915.
- [43] Heinzl, A.; Barragan, V. M. *J. Power Sources* **1999**, 84, 70.
- [44] M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1463–1502.
- [45] Li, Q.; He, R.; Gao, J.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1599.
- [46] Li, Q.; Hjuler, H. A.; Hasiotis, C.; Kallitsis, J. K.; Kontoyannis, C. G.; Bjerrum, N. *J. Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, 5, A125
- [47] Watanabe, M.; Uchida, H.; Seki, Y.; Emori, M.; Stonehart, P. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3847;
- [48] Wang, H.; Holmberg, B. A.; Huang, L.; Wang, Z.; Mitra, A.; Norbeck, J. M.; Yan, Y. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 834.

- [49] Antonucci, P. L.; Arico, A. S.; Creti, P.; Ramunni, E.; Antonucci, V. *Solid State Ionics* **1999**, 125, 431.
- [50] Mauritz, K. A. *Mater. Sci. Eng., C* **1998**, 6, 121.
- [51] Zoppi, R. A.; Yoshida, I. V. P.; Nunes, S. P. *Polymer* **1997**, 39, 1309.
- [52] Zoppi, R. A.; Nunes, S. P. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 445, 39.
- [53] Di Noto, V; Lavina, S; Negro, E; Vittadello, M; Conti, F; Piga, M; et al.; *Journal of Power Sources*, **2009**; 187,p. 57.
- [54] Choi P, Jalani NH, Datta R., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**; 152(8): A1548–54.
- [55] Yang, C.; Srinivasan, S.; Arico, A. S.; Creti, P.; Baglio, V.; Antonucci, V. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A31.
- [56] Costamagna, P.; Yang, C.; Bocarsly, A. B.; Srinivasan, S. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 1023.
- [57] Tiwari, S. K.; Agarwal, Y. K. *Thermochim. Acta* **1998**, 317, 175.
- [58] Staiti, P.; Arico, A. S.; Baglio, V.; Lufrano, F.; Passalacqua, E.; Antonucci, V. *Solid State Ionics* **2001**, 145, 101.
- [59] Dimitrova, P.; Friedrich, K. A.; Stimming, U.; Vogt, B. *Solid State Ionics* **2002**, 150, 115.
- [60] Tiwari, S. K.; Agarwal, Y. K.; Nema, S. K. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **2000**, 7, 35.
- [61] K. A. Mauritz, R. M. Warren, *Macromolecules*, **1989**, 22, 1730.
- [62] I. D. Stefanithis, K. A. Mauritz, *Macromolecules*, **1990**, 23, 2397.
- [63] P. Dimitrova, K. A. Friedrich, U. Stimming, B. Vogt, *Solid State Ionics*, **2002**, 150, 115.
- [64] P. L. Antonucci, A. S. Ario, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **1999**, 125, 431.
- [65] Z. G. Shao, P. Joghee, I. M. Hsing, *J. Membr. Sci.*, **2004**, 229, 43.

- [66] P. Staiti, A. S. Arico, V. Baglio, F. Lufrano, E. Passalacqua, V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **2001**, 145, 101.
- [67] K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, A. B. Bocarsly, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, 256.
- [68] D. H. Jung, S. Y. Cho, D. R. Shin, J. S. Kim, *J. Power Sources*, **2002**, 106, 173.
- [69] W. Xu, T. Liu, C. Liu, W. Xing, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 3280.
- [70] C. Li, G. Suna, S. Rena, J. Liu, Q. Wang, Z. Wu, H. Sun, W. Jin, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 272, 50.
- [71] Ebelmen, J.J.; Ann., **1846**, 57, 331.
- [72] Geffcken, W.; Berger, E.; *German Patent*, **1939**, 736411.
- [73] Dislich, H.; *Angewandte Chemie*, **1971**, 10, 363.
- [74] Klein, L.C.; “*Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*”, Noyes, Park Ridge, N.Y., **1988**.
- [75] Iler, R.K.; “*The Chemistry of Silica*”, Wiley, New York, **1979**.
- [76] Hiratsuka, R.S., Santilli, C.V., Pulcinelli, S.H., *Química Nova*, **1995**, 18(2).
- [77] “*Sol-Gel Science and Thecnology*”, editado por Aegerter, M.A.; Jafelicci Jr., M.; Souza, D.F.; Zanotto, E.D.; World Scientific, Singapura, **1989**.
- [78] Hench, L.L., West, J.K.; *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33.
- [79] Buckley, A.M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Education*, 71(7), **1994**.
- [80] Gonzalez, R.D.; Lopez, T.; Gomez, R.; *Catalysis Today*, **1997**, 35, 293.
- [81] Brinker, C.J. e Scherer, G.W.; “*Sol-Gel Science: the Physics of Chemistry of Sol-Gel Processing*”, Academic Press Limited, **1993**.
- [82] López, T.; Gómez, R.; Pecci, G.; Reyes, P.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; *Materials Letters*, **1999**, 40, p.59.

- [83] Gotic, M.; Ivanda, M.; Sekulic, A.; Music, S.; Popovic, S.; Turkovic, A.; Furic, K.; *Mater. Lett.*, **1996**, 28, 225.
- [84] JCPDS – *International Centre for Diffraction Data*, **1997**.
- [85] U. Diebold; *Surf. Sci. Rep.*, 48, 53, **2003**.
- [86] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 40: 1368, **1918**.
- [87] Lowell, S., Shields J. E., Thomas, M. A., Thommes, M., *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, **2004**.
- [88] Greenspan, L.; *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, Physics and Chemistry*, **1977**, 81A (1).
- [89] Adjemian, K.T., Dominey, R., Krishnan, L., Ota, H., Majsztrik, P., Zhang, T., Mann, J., Kirby, B., Gatto, L., Velo-Simpson, M., Leahy, J., Srinivasan, S., Benziger, J. B., Bocarsly, A. B., *Chem. Mater.*, 18, 2238, **2006**.
- [90] Jiang, R.; Kunz, H. R.; Fenton, J. M.; *J. Membrane Science*, 272, 116, **2006**.
- [91] Deng, Q.; Moore, R. B.; Mauritz, K. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 747, **1998**.
- [92] Di Noto, V.; Gliubizzi, R.; Negro, E.; Pace; *J. Phys., Chem. B*, 110, 24972, **2006**.
- [93] Mauritz, K. A.; *Mater. Sci. Eng. C*, 6, 121, **1998**.
- [94] Di Noto, V.; Piga, M.; Lavina, S.; Negro, E.; Yoshida, K.; Ito, R.; Furukawa, T.; *Electrochimica Acta*, 55, 1431, **2010**.
- [95] Vichi, F. M.; Anderson, M. A.; Tejedor-Tejedor, M. I.; *J. Porous Mat.*, 12: 201, **2005**.
- [96] Pereira, F.; Vallé, K.; Belleville, P.; Morin, A.; Lambert, S.; Sanchez, C.; *Chem. Mater.*, **2008**, 20, p. 1710.
- [97] Vichi, F. M.; Tejedor-Tejedor M. I.; Anderson M. A.; *Chem. Mater.*, 12, 1762, **2000**.

SÚMULA CURRICULAR

Nome: Tatiani Marcasso

Local e data de nascimento: São Carlos (SP), aos 11 de Dezembro de 1979.

EDUCAÇÃO

1987-1994: Ensino Fundamental- E.E.P.S.G. Jesuíno de Arruda - São Carlos/SP.

1995-1997: Ensino Médio - E.E.S.G. Dr. Álvaro Guião - São Carlos/SP.

1999-2002: Bacharelado em Química (Tecnológica), Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP), São Carlos/SP.

2009: Licenciatura em Química – Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo/SP.

2005-2011: Doutoranda em Química (Química Inorgânica), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo/SP.

Título: “Preparação e Caracterização de Compósitos SiO₂/Nafion[®] e TiO₂/Nafion[®]”

Orientador: Prof. Dr. Flavio Maron Vichi

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), 2005 – 2009.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- Curso: “Técnicas de Biologia Molecular para Determinação de Paternidade”, IQ-USP, 2002.

- 2ª Escola de Eletroquímica, IQ-USP, 2007.

- Curso: “História da Química em sala de aula”, 32ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza/CE, 2009.

ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO

- E. Orestes, T. Marcasso, and K. Capelle, "Density-functional calculation of ionization energies of current-carrying atomic states", *PHYSICAL REVIEW A*, **68**: 022105, 2003.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. T. Marcasso, F. M. Vichi, "Materiais compósitos Sílica-Nafion condutores de prótons", 11º Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais - SICEM, 2008, São Carlos/SP.
2. T. Marcasso, F. M. Fuches, F. M. Vichi, "Condutividade protônica de óxidos mistos sílica-titânia", 12º Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais - SICEM, 2009, São Carlos/SP.
3. T. Marcasso, F. M. Vichi, "Condutividade protônica de compósitos sílica-Nafion", 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza/CE.
4. T. Marcasso, F. M. Fuches, F. M. Vichi, "Condutividade protônica de óxidos mistos Sílica-Titânia", 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza/CE.

PRÊMIO RECEBIDO

Prêmio Lavoisier do Conselho Regional de Química IV Região (CRQ IV) de "**Melhor formanda de 2002**" (melhor aluna da turma 1999-2002) do curso Bacharelado em Química opção Tecnológica do IQSC-USP.