LILIANE CRISTINA BATTIROLA

Estruturas grafitizadas e nanocompósitos a base de
Poli(imida)/argila organomodificada: síntese, caracterizações e
aplicações.

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira
Rodrigues-Filho

São Carlos
2012

Dedico este trabalho à minha Família: às minhas queridas irmãs Marcia, Marlise e Larissa, em especial aos meus pais Dilceu e Gladis e ao meu amado Daniel que sempre me apoiaram e me guiaram durante a realização deste trabalho.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho, seja na orientação durante todas as etapas, no apoio técnico durante a parte experimental, nas discussões, no amparo e conforto emocional, além dos enriquecedores momentos de formação pessoal nos churrascos, *happy hours*, bares e amigos secretos. Desta forma, não poderia deixar de agradecer...

Ao Prof. Dr Ubirajara Pereira Rodrigues-Filho (Prof. Bira), pela orientação, valiosas discussões e contribuição na minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Germano, pelas discussões e suporte durante esses anos.

À Prof. Petra Rudolf (University of Groningen) por ter me recebido em seu grupo de pesquisa durante a realização do doutorado sanduíche. Obrigada também aos amigos conquistados lá, Oleksii, Luca e Naureen pela ajuda, discussões e momentos agradáveis. Obrigada aos técnicos e aos outros integrantes do grupo por todo o apoio. Um agradecimento especial aos amigos holandeses, espanhóis, italianos e brasileiros que conheci e fizeram minha estada na Holanda muito mais especial.

À Veroneide (Verô), por sempre estar disposta a ajudar.

Ao pessoal da SPG, Andréia, Silvia e Gustavo, pelo auxílio e apoio.

Aos técnicos dos laboratórios, Eletroquímica: Maristela, Mauro, Jonas, Valdecir (Fio), Gabriel, Paulo. Lab 48: Guto (Bainho), pela pronta ajuda, amizade e pelas conversas e discussões na hora do café.

Aos amigos do Lab. 48: Lidiane, Luciana, Sajjad, Elias, Renato, Bruna, Orlando, Kelen, Fabio, Beatriz; pelas discussões e momentos de descontração. Em especial aos ex-alunos, Juliana (Ju), Adriano (Morte), Rafael (Rafa) e Flavio (Baixinho), Paulo (Paulô) pela grande amizade construída nestes anos e por ainda fazerem parte da minha vida.

Aos amigos do Lab. Eletroquímica: Eduardo, Luciano (Tarzan), Daniela (Rosinha), Janaína (Jana), Amanda, Elenice, Thairo, Jairo, Adriana, Gustavo (Pio), Pietro, Guilherme, Patrícia, Sabrina, Felipe, Aniele, Valdemir (Pino), Nickson, Nicolas, Drielly, Marcelo, Raphael, Bruno, Melke, Elton, Paulo, Pedro, Andressa,

Flavio (Koxó), José, Luiz, Emilia, Maurício, Walter, Emerson, Emerson, Wanderson, Cristiane, Marcia, Adão, Eduardo, César, Vanessa, Amauri, Orlando, Kenia, Ayaz; obrigada pela ajuda, discussões, apoio emocional, pelas conversas e pelas risadas, todos esses momentos foram importantes durante todos estes anos.

Aos amigos de outros grupos e de fora da universidade: Silvio (Juba), Jesus, Vivian (Vivi), Estênio (Tung), Daniel (Koxonha), Vinícius (Nício), Dionísio (Dio), Fernanda (Mineira), Fernanda (Alu), Simone (Si), Jeferson (Jeff), Emilie, Gael, Luca, Fabiana, Bruno (Ovelha), Maurício (Bob), Fernanda (Fer), Rafael (Miyage), Denis (Mp), Mario (Marião), Marcia, Marta, Neia, Diego (Bolão), Marcos Paulo (Papoula), Marcio (Mion), Marcio, Luiz (Lafon), Maristela (Má), Ricardo (Office), Fabiana (Bia); a presença de vocês durante todos estes anos tornou essa caminhada muito mais feliz e prazerosa.

Um agradecimento especial à minha família, por todo apoio emocional e por entender meus momentos de ausência.

Um agradecimento especial também à Daniel Cantane e ao Batatinha, por todo amor, compreensão, paciência, amizade, companheirismo, por fazer eu me sentir tão especial e amada, e por tornar cada dia mais feliz.

CALMA...

Se você está no ponto de estourar mentalmente silêncio alguns instantes para pensar. Se o motivo é moléstia no próprio corpo, a intranquilidade traz o pior. Se a razão é enfermidade em pessoa querida, o seu desajuste é fator agravante. Se você sofreu prejuízos materiais, a reclamação é uma bomba atrasada, lançando caso novo. Se perdeu alguma afeição, a queixa tornará você uma pessoa menos simpática, junto de outros amigos. Se deixou alguma oportunidade valiosa para trás, a inquietação é desperdício de tempo. Se contrariedades aparecem, o ato de esbravejar afastará de você o concurso espontâneo. Se você praticou um erro, o desespero é porta aberta a faltas maiores. Se você não atingiu o que desejava, a impaciência fará mais larga distância entre você e o objetivo a alcançar. Seja qual for a dificuldade, conserve a calma, trabalhando, porque, em todo problema, a serenidade é o teto da alma, pedindo o serviço por solução.

André Luiz, psicografia de Chico Xavier
Obra: Ideal Espírita, FEB.

Resumo

BATTIROLA, L.C. Estruturas grafitizadas e nanocompósitos a base de Poli(imida)/argila organomodificada: síntese, caracterizações e aplicações. 2012. 150 f. Tese - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Neste trabalho, materiais nanocompósitos de poli(imida) (PI) derivada de BTDA-pFDA-Mel e argila do tipo montmorilonita, organicamente modificada (O-MMT), foram sintetizados usando a metodologia de two-steps. O componente inorgânico do nanocompósito foi adicionado nas concentrações de 3,3, 5,3 e 8,3% em massa. As membranas sintetizadas foram caracterizadas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raio X (DRX), Termogravimetria (TG), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS) e Microscopias Ótica (MO), Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET). Os resultados comprovam a formação de PI e uma estrutura de nanocompósito do tipo intercalado, onde a cadeia polimérica expulsa o surfactante do espaço interlamelar; além de apresentar estruturas de argila parcialmente esfoliadas. Os materiais sintetizados foram avaliados como polieletrólito em célula a combustível alcalina (Alkaline Fuel Cell – AFC), obtendo condutividades iônicas em torno de $0,032 \text{ S cm}^{-1}$ e de $0,017 \text{ S cm}^{-1}$ para as membranas de PI pura e de nanocompósito com 3,3% de argila em massa, respectivamente, ambas a 60°C , as quais são na ordem ou até mesmo superior que os polieletrólitos comerciais (Tokuyama®, $0,014 \text{ S cm}^{-1}$) para eletrólito alcalino. Apesar de condutividades razoáveis, a performance obtida para as AFCs em operação não foram satisfatórias, desta forma, membranas de nanocompósitos com PI de cadeia principal de maior mobilidade foram sintetizadas, caracterizadas e avaliadas nas AFCs. Ademais, neste segundo nanocompósito, a adição de grupamentos amino na cadeia principal foram realizados para aumentar a condutividade iônica. Assim, este segundo material apresentou uma maior performance nas AFCs quando comparado com o nanocompósito de PI de cadeia mais rígida e com a membrana comercial Tokuyama® nas mesmas condições. Além disso, a carbonização superficial das amostras foi realizada por meio de tratamento térmico. A formação de estruturas grafitizadas nos materiais de PI pura e dos nanocompósitos foram investigadas por FTIR, DRX, TG, XPS e EPR. Foi encontrado que a formação de estruturas do tipo grafite nas amostras ocorrem principalmente nas primeiras camadas (grafitização superficial), preservando a estrutura interna da poli(imida). Com isso, estruturas poliméricas ou nanocompósitos com superfícies grafitizadas podem atuar tanto como polieletrólitos e ser um caminho promissor para o desenvolvimento de arranjos eletrodo-membrana (Membrane Electrode Assembly – MEA) mais eficientes para células a combustíveis alcalinas, como em processos de catálise heterogênea e processos de separação com membranas.

Palavras Chaves: Poli(imida); Argila Organofílica; Nanocompósito; Célula a Combustível Alcalina; Membranas de Carbono

Abstract

BATTIROLA, L.C. Graphitized structures and nanocomposites based on poly(imide)/organoclay: synthesis, characterization and applications. 2012. 150 f. Thesis - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

In this work, Poly(imide)/clay (PI/clay) nanocomposite membranes were synthesized by employing a two-steps method using organically modified montmorillonite clay (O-MMT) with different amounts of O-MMT loading (3.3, 5.3 and 8.3 wt.%). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray power diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), optical microscopy (OM), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) measurements, confirmed the formation of pure PI and intercalated-nanocomposite structures. The results revealed parallel clay layers with interlamellar PI and some organoclay partially exfoliated. In addition, the polyelectrolyte membranes of PI and PI/O-MMT (3.3 wt.%) showed that the ionic conductivity were 2- and 1-fold, respectively, higher than that of commercial membrane (Tokuyama®, 0.014 S cm⁻¹), in alkaline fuel cells (AFC) at 60 °C. Despite the fact that the membranes of pure PI and PI/O-MMT demonstrated a good degree of ionic conductivity, rapid fuel cell performance deactivation occurred for the temperature higher than 75 °C. Furthermore, the lack of prepared polyelectrolyte ionic groups, led us to consider alternative synthesis of PI/clay nanocomposite membranes. Thus, the performance for second polyelectrolyte was superior when compared to pure PI, PI/O-MMT and commercial Tokuyama® membranes at same conditions. Moreover, the samples were also surface carbonized by thermal treatment. Combining FTIR, XRD, TG, XPS and electron paramagnetic resonance (ESR) analysis, the results suggested that graphitized nanostructures formation occurred mainly on the surface, maintaining the PI bulk structure. Therefore, graphitized PI/clay membranes may act as one promising way for enhancing both membrane electrode assembly in alkaline fuel cells and gas separation or catalysis.

Keywords: Poly(imide), OrganoClay, Nanocomposite, Alkaline Fuel Cell, Carbon Membranes

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema geral de síntese da poli(imida) pelo método <i>two-steps</i> . (A) Dianidrido, (B) Diamina, (C) APA e (D) PI.	20
Figura 2 – Esquema da estrutura de argilas do tipo filossilicatos 2:1 (Montmorilonita).	22
.....	22
Figura 3 – Estrutura dos Nanocompósitos	24
Figura 4 – Esquema simplificado de uma célula a combustível PEMFC alimentada com H_2/O_2 , modificado de ²²	26
Figura 5 – Esquema de síntese da PI pura.	36
Figura 6 – Esquema de síntese PIs com Mel e O-MMT em composição.	37
Figura 7 – Esquema óptico de um acessório de ATR típico.	40
Figura 8 – Representação esquemática do processo de fotoemissão, modificado de ³⁴	44
Figura 9 – Exemplo de um espectro de impedância em função da frequência apresentando na ordenada Z'' (parte imaginária) e na abscissa Z' (parte real), Modificado de ⁴²	53
Figura 10 - Esquema da configuração de uma célula a combustível unitária.	55
Figura 11 – Espectro de FTIR da amostra de O-MMT após o procedimento de refluxo em DMAc. Em (A) está apresentado o espectro em toda a região do infravermelho médio da amostra, enquanto, em (B) se mostra em detalhe a região de menores valores de número de onda entre 1800 e 600 cm^{-1} , característica dos grupos da camada de alumino silicato e do surfactante presente na argila.	60
Figura 12 - Estrutura de uma argila policatiônica (A); Estrutura de uma argila monocatiônica (B); e esquema de argila organofílica (C).	62
Figura 13 – Diferentes conformações possíveis para o sal quaternário de amônio no interior das lamelas de argila.	63
Figura 14 - Difrátogramas das amostras de O-MMT preparadas de diferentes formas: (A) Agitada a temperatura ambiente sendo Tolueno como solvente; (B) Agitada a temperatura ambiente sendo Água como solvente; (C) Agitada a temperatura ambiente sendo Dimetilacetamida como solvente e (D) Refluxo a $150\text{ }^\circ\text{C}$ sendo DMAc como solvente.	65
Figura 15 – Curva termogravimétrica da amostra de O-MMT: (A) TGA e (B) DTGA.	66
Figura 16 - Espectro exploratório de XPS da amostra de O-MMT.	67

Figura 17 - Espectros de XPS das linhas de fotoemissão 1s do C, O e N e da linha 2p do Si e do Al. Linhas assimétricas foram ajustadas com funções pseudo-voigt simulando linhas de fotoemissão de um mesmo elemento em potenciais de Madelung (ambientes químicos) diferentes. As linhas dos orbitais 2p foram simuladas com funções dublete pseudo-voigt. ..68	
Figura 18 - Esquema da conversão do APA em PI, durante o processo de imidização térmica.72	
Figura 19 - Espectros de FTIR da PI pura, as linhas cheias indicam bandas de amidas e as linhas pontilhadas indicam bandas características da imida. Sendo (A) o espectro completo e (B) a região em menores números de onda, indicando as bandas características da conversão de APA em PI.74	
Figura 20 - Espectros de FTIR dos nanocompósitos sintetizados. As linhas pontilhadas indicam as bandas características da argila.75	
Figura 21 - Imidização normalizada (pela área da banda em 1500 cm^{-1}) em relação ao tempo de cura das amostras de PI pura. Em (A), variação da área das bandas em 1340 cm^{-1} (símbolos abertos) e em 1780 cm^{-1} (símbolos fechados) com o tempo. Em (B), grau de imidização da amostra com o tempo determinado somente pelo uso da área da banda em 1340 cm^{-1} . As barras de erro representam o desvio padrão das medidas.76	
Figura 22 - Esquema de tipos de nanocompósitos formados com a adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas, modificado de ⁷77	
Figura 23 - Difrátogramas das amostras de: A) O-MMT e das amostras de PI sintetizadas: B) pura; C) 3,3%, D) 5,3% e E) 8,3% de O-MMT em composição.79	
.....79	
Figura 24 - Curvas termogravimétricas da amostra de PI e O-MMT: A) TG e B) DTG.....82	
Figura 25 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão obtidas em HAADF – STEM, para as amostras: (A) PIMel/O-MMT 3,3% e (B) PIMel/O-MMT 8,3%......84	
.....84	
Figura 26 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras: (A) PI, (B) PIMel/O-MMT 3,3% e (C) PIMel/O-MMT 8,3%. Obtidas em duas magnitudes de ampliação: 3 K coluna da esquerda e 10 K coluna da direita.85	
.....85	

Figura 27 – Mapeamento por MEV dos elementos Carbono, Oxigênio, Alumínio e Silício na amostra PIMel/O-MMT 8,3%.	86
Figura 28 – Curvas de DSC das amostras poliméricas (A) PI pura, (B) PIMel, (C) PIMMT 3,3%, (D) PIMel/O-MMT 3,3% e (E) O-MMT	88
Figura 29 – Espectros exploratórios de XPS das amostras de (A) PI pura e (B) PIMel/O-MMT 8,3%.	90
Figura 30 - Estrutura molecular da (A) Poli(imida) modificada com Melamina e (B) Poli(imida) pura.....	92
Figura 31 - Espectros em alta resolução de XPS da linha de fotoemissão 1s do C para (A) PI pura e (B) PIMelMMT 8,3%.	93
Figura 32 – Expectros de XPS em alta resolução para o oxigênio para as amostras de (A) PI e (B) PIMel/O-MMT 8,3%.	95
Figura 33 – Espectros de XPS em alta resolução para o nitrogênio para as amostras de (A) PI e (B) PIMel/O-MMT 8,3%.	96
Figura 34 – Expectro de XPS em alta resolução para o silício 2p para a amostra PIMel/O-MMT 8,3%.	98
Figura 35 – Esquema da presença de surfactante na superfície polimérica e condução dos íons hidroxila.	101
Figura 36 - Valores de Absorção de solução alcalina pelas amostras em diferentes temperaturas.....	102
Figura 37 - Condutividade iônica das amostras de PI e PI/O-MMT 3,3%.....	104
.....	104
Figura 38 - Condutividade iônica das amostras de PI2 e PI2/O-MMT 3,3%.....	109
Figura 39 - Massa residual e taxa de decomposição versus temperatura da amostra de PI sob atmosfera de Nitrogênio.	114
Figura 40 - Difrátogramas de raios X das amostras PI pura e PIMel/O-MMT 5,3% antes de após os tratamentos térmicos.....	115
Figura 41 - Espectros de FITR das amostras de PIs e PIMelMMT 5,3% apresentados em modo absorbância e normalizados segundo o pico mais intenso.	117
Figura 42 – Espectros de XPS da linha de fotoemissão 1s do carbono para as amostras PI e PIMel/O-MMT 5,3% antes (s/TT) e após o tratamento térmico a 500 °C.....	119

Figura 43 – Espectros de XPS da linha de fotoemissão 1s do carbono das amostras de PI e PIMel/O-MMT 5,3% coletadas com energia do feixe de raio X de 4 kev.....	121
Figura 44 – Espectro de EPR da amostra de PI obtido à temperatura ambiente com amplitude de modulação igual a 2G.	123
Figura 45 – Espectro de EPR das amostras PI antes do tratamento térmico e PI tratada a 500 °C. Obtidos à temperatura ambiente, com amplitude de modulação de 2G.	124
Figura 46 - Sinais de EPR integrados como uma função da potência de micro-ondas obtida à temperatura ambiente.	126
Figura 47 – Esquema geral da conversão do ácido poli(âmico) em poli(imida).....	138
Figura 48 – Espectros de FTIR da PI pura, as linhas cheias verdes indicam bandas de amidas e as linhas pontilhadas vermelhas indicam bandas características da imida. Sendo (A) o espectro completo e (B) a região em menores números de onda, indicando as bandas características da conversão de APA em PI.....	139
Figura 49 - FTIR dos nanocompósitos sintetizados as linhas pontilhadas indicam as bandas características da argila.	140
Figura 50 - Difractogramas das amostras de O-MMT e das amostras de PI sintetizadas, PI pura e PI2/O-MMT 3,3%.	141
Figura 51 - Espectros exploratórios de XPS da PI pura e do NC PI/O-MMT 3,3%.	142
Figura 52 - Espectros em alta resolução de XPS da linha de fotoemissão 1s do C e do O para: PI pura e PI/O-MMT 3,3%.	143
Figura 53 - Espectros em alta resolução de XPS da linha de fotoemissão 1s do N e 2p do Si para: PI pura e PI/O-MMT 3,3%.....	145
Figura 54 – Imagens de microscopia ótica da (A) PI e (B) PI/O-MMT 3,3% com ampliação de 20 veze.....	146
Figura 55 – Diagrama esquemático para a síntese de clorometilação, quaternização, e alcalinização.....	147
Figura 56 - Espectros de XPS da linha de fotoemissão 1s do carbono das amostras de PI após o tratamento térmico em diferentes temperaturas.	149
Figura 57 - Espectros de XPS da linha de fotoemissão 1s do carbono das amostras de PIMelMMT 5,3% após o tratamento térmico em diferentes temperaturas.....	150

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Reagentes utilizados no trabalho.....	34
Tabela 2- Amostras Sintetizadas.	38
Tabela 3 - Razões e Porcentagens atômicas na amostra de O-MMT baseado nas análises de XPS.	68
Tabela 4 - Bandas de Absorção no Infravermelho de imidas e compostos relacionados ⁴³	73
Tabela 5 - Valores das áreas do pico em torno a 200 °C da curva de DTGA das amostras estudadas e a suas diferenças em relação ao APA puro.	83
Tabela 6 – Aumento de estabilidade térmica com a formação do nanocompósito.....	88
Tabela 7 - Porcentagens atômicas e razões atômicas das amostras de PIs estudadas.	90
Tabela 8 – Energias de ligação para as componentes da linha de fotoemissão 1s do carbono.	94
Tabela 9 – Energias de ligação para as componentes da linha de fotoemissão 1s do oxigênio.	96
Tabela 10 – Energias de ligação obtidas após ajuste de curvas para as componentes gaussianas das linhas de fotoemissão 1s do nitrogênio.	97
Tabela 11 – Energias de ligação obtidas a partir de ajuste de curvas para as componentes da linha de fotoemissão 1s do Si 2p.	98
Tabela 12 - Parâmetros de desempenho de célula a combustível alcalina usando PI e PIMel/O-MMT (3,3%, 5,3% e 8,3%) membranas como eletrólito polimérico. Cátodo e Ânodo: Pt E-TEK, 30% de Pt em Carbono. Combustível: Solução de Metanol (1,0 mol L ⁻¹) em KOH (1,0 mol L ⁻¹), fluxo 2 mL min ⁻¹	107
Tabela 13 - Parâmetros de desempenho de célula a combustível alcalina usando PI2 e PI2/O-MMT 3,3% membranas como eletrólito polimérico. Cátodo e Ânodo: Pt E-TEK, 30% de Pt em Carbono. Combustível: Solução de Metanol (1,0 mol L ⁻¹) em KOH (1,0 mol L ⁻¹), fluxo 2 mL min ⁻¹	110
Tabela 14 - Parâmetros de desempenho de célula a combustível alcalina usando membrana comercial Tokuyama [®] , espessura 240 µm, σ : 14 mS cm ⁻¹ , como eletrólito polimérico. Cátodo e Ânodo: Pt E-TEK, 30% de Pt em Carbono. Combustível: Solução de Metanol (1,0 mol L ⁻¹) em KOH (1,0 mol L ⁻¹), fluxo 2 mL min ⁻¹	111

Tabela 15 – Variação da espessura das amostras sem tratamento térmico (TT) e após os tratamentos térmicos.....	113
Tabela 16 – Porcentagens e razões atômicas obtidas por XPS para as amostras PI e PIMel/OMMT 5,3% antes e após tratamento térmico.....	120
Tabela 17 – Porcentagens e razões atômicas das amostras de PI e PIMelMMT 5,3% após os tratamentos térmicos obtidos usando energia de feixe de 4,0 keV.	122
Tabela 18 – Valores de g nas diferentes temperaturas estudadas.	125
Tabela 19 - Razões e Porcentagens atômicas na amostra de O-MMT baseado nas análises de XPS.	142
Tabela 20 – Energias de ligação para as componentes ajustadas para as linhas 1s do carbono e do oxigênio encontradas nas amostras PI e PI/O-MMT 3,3%.	144
Tabela 21 – Energias de ligação para as componentes ajustadas para as linhas 1s do nitrogênio e 2p do silício encontrado nas amostras PI e PI/O-MMT 3,3%.	146
Tabela 22: Absorção de água pelas amostras: PI e NC, após a etapa de clorometilação, amonólise e alcalinização	148

Lista de Abreviaturas e Siglas

AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> – Célula a Combustível Alcalina
APA	Ácido poli(âmico)
ATR	<i>Attenued Total Reflectance</i> – Reflectância Total Atenuada
CM	<i>Carbon Membrane</i> – Membrana de Carbono
DRX	Difração de Raio X
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> - Calorimetria Exploratória Diferencial
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i> - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
FC	<i>Fuel Cell</i> – Célula a Combustível
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> – Infravermelho com Transformada de Fourier
HAADF	<i>High Angle Annular Dark Field</i> - Imagem de Campo Escuro de Alto Ângulo.
IR	<i>Infrared</i> - Infravermelho
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> – Conjunto Eletrodo Membrana
NC	Nanocompósito
PI	Poli(imida)
MMT	Montmorilonita
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
O-MMT	Montmorilonita Organomodificada
PEMFC	<i>Polymer Exchange Membrane Fuel Cell</i> – Célula a Combustível de Membrana Trocadora.
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscope</i> - Microscópio Eletrônico de Transmissão em modo Varredura.
SU	<i>Solution Uptake</i> – Absorção de Solução
TG	Termogravimetria
XPS	<i>X Ray Photoelectron Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Fotoeletrons Excitados por Raio X

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
1.1.	Poli(imidas).....	19
1.2.	Argila Organomodificada	21
1.3.	Aplicações	25
2	OBJETIVOS	30
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
3.1	Reagentes	34
3.2	Preparação da Suspensão de Argila Organofílica	35
3.3	Síntese da Poli(imida).....	35
3.4	Caracterização das Amostras.....	38
3.4.1	Espectroscopia de Absorção na Região do.....	38
	Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	38
3.4.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	41
3.4.3	Termogravimetria (TG)	42
3.4.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
3.4.5	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	43
3.4.6	Microscopia Ótica de Campo Claro (MO)	48
3.4.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49
3.4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
3.5	Aplicações das Amostras Sintetizadas	51
3.5.1	Eletrólito Polimérico	51
3.5.2	Membrana de Carbono	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Caracterização da Argila Organicamente Modificada	60
4.2	Caracterização do Nanocompósito Sintetizado.....	72

4.3 Aplicações das Amostras Sintetizadas.....	99
4.3.1 Eletrólito Polimérico	99
4.3.2 Grafitização Parcial das Amostras Sintetizadas	111
Apêndice A – Caracterização PI2 e PI2/O-MMT 3,3% testadas em célula a combustível alcalina (AFC).....	138
Apêndice B – Espectros de XPS da linha 1s do C, com as componentes ajustadas, para as amostras de PI e PIMel/O-MMT 5,3% parcialmente carbonizadas.	149

1 Introdução

Nos milhares anos de existência a natureza vem produzindo materiais compósitos (conhecidos como materiais híbridos) com propriedades e características marcantes pela combinação entre componentes orgânicos e inorgânicos. Permitindo a construção natural de materiais que possuem uma relação própria entre diferentes propriedades ou funções, propriedades tais como, propriedade mecânica, densidade, permeabilidade ou hidrofobicidade. Exemplos naturais de materiais híbridos são carapaças ou conchas de crustáceos e moluscos além de ossos e dentes em vertebrados¹.

No entanto, os materiais híbridos não são apenas misturas físicas simples, os componentes devem estar intimamente interconectados, ou seja, derivam de sistemas onde componentes orgânicos e inorgânicos são compatíveis, e quando pelo menos um dos componentes possui dimensão em escala nanométrica (10-100 nm) o compósito pode então ser chamado de nanocompósito (NC). Pelo fato dos componentes orgânico/inorgânico estarem misturados em ordem molecular as propriedades destes materiais são normalmente complementares ao dos materiais de origem e únicas, além de serem dependentes das características de cada constituinte^{1; 2}.

Híbridos constituídos de pelo menos um componente em escala nanométrica possuem uma vantagem em relação aos híbridos derivados de componentes em escala maior, uma vez que quanto maior a razão de aspecto, ou seja, a relação entre as dimensões do aditivo, melhor é a interação entre os componentes. Produzindo, desta maneira, materiais com propriedades superiores aos micros compósitos convencionais devido à maximização da adesão interfacial entre os constituintes do material híbrido^{2; 3; 4}.

Vários tipos de polímeros vêm sendo extensivamente estudados para compor a matriz polimérica em materiais híbridos, como por exemplo, Nafion^{®5}, Poli(benzimidazol)⁶, Poli(actídio)⁷, Resinas Epoxi, Poli(uretanos), Poli(propileno), Poli(estireno)⁸, Poli(imidas)^{8; 9} dentre outros. A escolha do polímero que constituirá a matriz polimérica dependerá da aplicação desejada para o híbrido sintetizado. Dentre os componentes inorgânicos, as argilas do tipo mica ou silicatos lamelados, como por exemplo, a montmorilonita, a hectorita e a saponita, têm-se revelado eficaz como reforço na matriz polimérica^{10; 11; 12}.

1.1. Poli(imidas)

As Poli(imidas) (PIs) são amplamente utilizadas em aplicações de alto desempenho, principalmente em revestimentos, filmes e adesivos, devido às suas excelentes propriedades térmicas, químicas e mecânicas além de fácil processabilidade¹³. PIs são frequentemente baseadas em cadeias poliméricas principais rígidas formadas por anéis aromáticos. Há uma vasta gama de metodologias de síntese, bem como, reagentes de partida para formação das PIs, sendo possível a variação das estruturas para obtenção de materiais com propriedades distintas. Variações sutis na estrutura tanto do dianidrido quanto da diamina, os quais são reagentes de partida das PIs, têm efeitos significantes nas propriedades da PI final, alterando propriedades como a flexibilidade da cadeia, temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão¹⁴.

O método de síntese mais comumente utilizado é conhecido como método em duas etapas, *two-steps*, o qual consiste na mistura dos reagentes de partida (dianidrido e diamina) em um solvente dipolar e aprótico com a formação do ácido poli(âmico) (APA) na

primeira etapa, seguido de imidização térmica e formação da poli(imida) de interesse, segunda etapa. A Figura 1 ilustra o esquema simplificado de síntese da Poli(imida).

Figura 1 – Esquema geral de síntese da poli(imida) pelo método *two-steps*. (A) Dianidrido, (B) Diamina, (C) APA e (D) PI.

Essa metodologia de síntese aparentemente simples pode sofrer influência de vários fatores, tais como condições de reação (temperatura, concentração, etc.), forma de adição dos reagentes de partida e qualidade dos reagentes utilizados.

A formação do APA à temperatura ambiente ocorre devido ao ataque nucleofílico do grupo da diamina da amina ao carbono carbonílico do anidrido, que envolve uma reação reversível, levando a abertura do anel do anidrido formando grupos amida e ácido carboxílico. O uso de reagentes puros (anidros) torna a reação inversa pouco provável. O uso de solventes polares e apróticos leva a formação de ligações de hidrogênio fortes com grupos carboxílicos livres, deslocando a reação para a formação da PI. Outro ponto relevante na formação do APA é a concentração de monômeros adicionados à síntese, a qual tem grande influência no equilíbrio da reação direta, por isso sempre quantidades equimolares de reagentes são utilizadas¹⁴.

Várias rotinas vêm sendo estudadas para conversão térmica do APA em PI,^{15; 16} entretanto, independente da rotina escolhida é necessário notar que a taxa de imidização é geralmente mais rápida durante as fases iniciais, devido à presença de solvente no APA. No entanto, durante os últimos estágios da reação a taxa de imidização decresce geralmente atribuída ao impedimento estérico pelo dobramento da cadeia polimérica (favorecido termodinamicamente)¹⁴.

Desta forma, a obtenção bem sucedida de uma poli(imida) requer cuidado em um vasto número de detalhes experimentais para que nenhum fator possa atrapalhar a polimerização. Como dito no início, a escolha correta dos reagentes de partida irão conferir materiais próprios para as aplicações desejadas.

Como mostrado em estudos realizados em nosso laboratório a adição de melamina durante a síntese pode conferir uma maior porosidade ao polímero devido à formação de ligações imida com os grupos amina laterais do anel s-trianina da melamina. Estas ligações levam a uma dificuldade natural do empacotamento das cadeias poliméricas, ramificando o polímero e forçando o aparecimento de espaços vazios na estrutura do sólido, levando a formação de poros e canais na estrutura¹⁷.

1.2. Argila Organomodificada

Dentre as argilas expansivas, a mais comum são do tipo esmectita dioctaédrica, um exemplo é a montmorilonita (MMT), a qual tem fórmula química geral $M_x(Al^{4-}_xMg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ e é pertencente ao grupo dos filossilicatos 2:1. Nestas argilas as lamelas são constituídas por uma folha central octaédrica de aluminato envolta por duas folhas

tetraédricas de silicatos. A ligação entre as camadas de silicatos e aluminatos é feita por íons oxigênio situados no vértice dos poliedros, como mostrado na Figura 2^{18; 19}.

Figura 2 – Esquema da estrutura de argilas do tipo filossilicatos 2:1 (Montmorilonita).

Fonte: DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polimeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 137, 2006.

Estas argilas são caracterizadas por possuírem partículas de tamanhos que podem variar de 2,0 a 0,1 μm , com tamanho médio de ~0,5 μm em formato de placas ou lâminas¹⁹. Devido a uma substituição isomórfica dentro das camadas, por exemplo, Al^{+3} trocado pelo Mg^{+2} na folha octaédrica e Si^{+4} trocado pelo Al^{+3} na folha tetraédrica, as argilas sempre permanecem com uma carga líquida estrutural negativa, a qual é contrabalanceada pelos cátions hidratados intercambiáveis, como o Na^{+} e o Ca^{2+} , que ocupam o espaço entre as camadas, espaço interlamelar^{20; 21}.

O sistema formado pela simples mistura de argila com polímero não forma nanocompósito, e sim um compósito simples, onde na maioria dos casos, uma discreta separação de fases pode ocorrer, levando a pobres propriedades mecânicas e térmicas. Em função da sua carga estrutural líquida e presença de grupos superficiais polares, as argilas apresentam maior compatibilidade com polímeros hidrofílicos¹⁸.

Uma alternativa para melhorar a compatibilidade da argila com outros polímeros e tornar o sistema polímero/argila com uma interação interfacial maior é a modificação da argila pela inserção de surfactantes (como sais quaternários de amônio) entre as lamelas da mesma resultando em um espaçamento basal maior¹⁸. Nesta configuração a argila é conhecida como argila organomodificada ou organofílica, e no caso da montmorilonita, a nomenclatura pode ser simplificada por O-MMT.

Normalmente, a dispersão das partículas de argila organomodificada na matriz polimérica pode resultar na formação de três principais tipos de nanocompósito, Figura 3 abaixo: (i) fase separada, no qual a argila e o polímero encontram-se imiscíveis na matriz, conferindo uma baixa propriedade mecânica ao compósito; (ii) intercalação, onde cadeias de polímero intercalam entre as lamelas de argila, mantendo a estrutura em camadas; ou (iii) esfoliamento, onde há a separação das camadas de aluminossilicato da argila pela inserção do polímero dentro dos espaços basais, onde as nanocamadas de aluminossilicatos são dispersas homogeneamente na matriz polimérica^{8; 19, 22}. Consequentemente, a forma como a argila está dispersa na matriz polimérica determinará o impacto da adição da argila na melhora das propriedades térmicas e/ou mecânicas, devido à interação entre a interface polímero/argila.

Figura 3 – Estrutura dos Nanocompósitos.

Fonte: DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 137, 2006.

A preparação de NC usando polímeros e O-MMT pode ser feita por diferentes metodologias, a fim de produzir NC intercalados e/ou esfoliados com propriedades térmicas e mecânicas melhoradas. Dentre as metodologias usadas estão as sínteses auxiliadas por agentes direcionadores de estrutura (*in situ template synthesis*), a intercalação do polímero pré-formado na argila em suspensão (*solution intercalation*), a polimerização dentro das lamelas da argila em suspensão (*in situ intercalative polymerization*) e a Intercalação do polímero na argila durante a fusão do mesmo (*melt intercalation*)²².

1.3. Aplicações

Dentro das diversas áreas de potencial utilização dos nanocompósitos poliméricos, a área de materiais de alto desempenho (maior resistência mecânica, térmica e/ou química) para dispositivos geradores de energia vem ganhando atenção nas últimas décadas, em especial na área de materiais para geração de energia renovável. Neste sentido, sistemas como as células a combustível (*Fuel Cells* - FCs), que são conversores da energia química de um combustível em energia elétrica, são de grande interesse. Dentre os vários tipos de células a combustível disponíveis no mercado, as que utilizam como eletrólito um polímero (*Polymer Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC) são as que apresentam melhores características para aplicações estacionárias e móveis ^{23; 24}.

Atualmente, densidades de potência elevadas são obtidas para as PEMFCs alimentadas com combustíveis gasosos puros, como o Hidrogênio (H_2) no ânodo e o Oxigênio (O_2) no cátodo, e constituídas por catalisadores de metais nobres, como a Platina (Pt), e membranas poliméricas a base de Nafion®, tornando assim, a sua aplicação economicamente desvantajosa ²⁵. A Figura 4 apresenta um esquema de uma célula do tipo PEMFC.

Figura 4 – Esquema simplificado de uma célula a combustível PEMFC alimentada com H_2/O_2 , modificado de ²².

Fonte: PEIGHAMBARDOUST, S.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 17, p. 9350, 2010.

Desta forma, a busca por FCs que operem em eletrólito alcalino (células alcalinas) para a utilização de eletrocatalisadores de menor custo, como metais menos nobres que a Pt ou não nobre, como os óxidos metálicos, e que utilizem combustíveis renováveis, têm se tornado objeto de estudo. Entretanto, a célula possui alguns problemas de eficiência com o uso de eletrólito alcalino, sendo necessária a operação das células em temperaturas maiores ($150-250\text{ }^{\circ}\text{C}$)^{26; 27; 28; 29}. Em uma célula alcalina, no cátodo o O_2 é reduzido na presença de H_2O para produzir OH^- , que transfere os íons OH^- formados para o ânodo com a ajuda de um polímero condutor de íons hidróxidos. Estes íons reagem com H_2 para produzir H_2O , energia elétrica e calor, como representado abaixo nas reações principais que ocorrem na célula²⁶.

Para o funcionamento de uma célula alcalina em temperaturas maiores e com elevado rendimento é necessário à utilização de um material condutor de íons hidroxila, com alta resistência térmica e química (especialmente com resistência à hidrólise catalisada por bases). Dentre os polímeros de alta resistência química e térmica estão as Poli(imidas), porém estas não são trocadores de íons, quer íons H^+ ou OH^- . A formação de nanocompósitos com argilas intercaladas com surfactantes catiônicos (PI/O-MMT) permite introduzir grupos trocadores aniônicos (os surfactantes) e ao mesmo tempo melhorar a resistência química, térmica e mecânica da PI. Paralelamente, a introdução da argila pode melhorar o transporte de massa dos íons através do material polieletrólito devido à formação de porosidade.

Outra aplicação importante para o NC do tipo PI/O-MMT é a preparação de membranas cerâmicas de carbono do tipo peneiras moleculares (*Carbon Membranes* - CM), geralmente usadas para separação de gases e filtração. Entretanto, dependendo do tamanho dos poros, diferentes processos de transporte de massa e separação podem prevalecer, os quais incluem a peneira molecular, adsorção/difusão seletivas, além de condensação capilar. Alguns fatores como a escolha dos precursores poliméricos, pré-tratamentos destes precursores, taxas de aquecimentos durante a pirólise, bem como

temperatura e tempo de tratamento térmico além de pós-tratamentos após a pirólise podem influenciar o tamanho e a distribuição dos poros ^{30 31}.

Neste sentido, as PIs vem ganhando destaque na fabricação de membranas do tipo carbono cerâmico, para separação de misturas de gases.

Durante a fabricação de CM existe uma fase intermediária, em que a decomposição dos precursores poliméricos começa, mas a estrutura de carbono ainda não está formada. Nesta fase intermediária a evolução da estrutura micro ou mesoporosa em CM é fortemente determinada pelos mecanismos de transformação do polímero amorfo para uma estrutura ordenada via degradação térmica. Este processo envolve o rearranjo das cadeias, sua carbonização e grafitação. Geralmente essa fase intermediária ocorre entre 400-500 °C devido à baixa estabilidade térmica da maioria dos polímeros em temperaturas superiores. Shao *et al.*³⁰ mostraram a formação de uma estrutura intermediária entre 450-500 °C e o início da formação de membranas tipo carbono entre 500-550 °C estudando membranas de PI. O trabalho ainda mostra que há evidências que membranas formadas a 450 °C apresentaram propriedades superiores de transporte de gás quando comparadas com as membranas com tratamento térmico em baixas temperaturas (250 °C)

Uma rota alternativa para produzir arranjos eletrodo-membrana (*Membrana Electrode Assembly* – MEA) para células a combustíveis alcalinas (*Alkaline Fuel Cell* – AFC) é a carbonização simétrica superficial das PIs ou dos NCs de PI-argila organomodificada. A superfície carbonizada pode atuar como suporte de alta área para eletrocatalizadores, enquanto, o interior da PI fica intacto e atua como membrana permeosselativa e polieletrólito.

Além da aplicação em AFCs, estes sistemas de NC superficialmente carbonizados podem ser usados em processos de catálise heterogênea e processos de separação com membranas.

2 Objetivos

Como objetivos deste trabalho estão:

- A síntese de poli(imidas), modificadas em sua cadeia principal pela adição de melamina, e nanocompósitos derivados do sistema PI/Argila Organomodificada com diferentes quantidades em massa do aditivo inorgânico, caracterização morfológica e estrutural das amostras bem como realização de testes para avaliação da potencialidade de aplicação dos nanocompósitos em sistemas como células a combustível alcalinas.

- Estudar o efeito de diferentes temperaturas no tratamento térmico das poli(imidas) e dos nanocompósitos nas suas características morfológicas e estruturais para obtenção de amostras parcialmente carbonizadas em sua superfície.

3 Procedimento Experimental

Neste capítulo, serão apresentados o procedimento experimental utilizado na síntese das membranas de poli(imida) e dos materiais híbridos PI/O-MMT, bem como uma descrição das técnicas e reagentes empregados.

3.1 Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os reagentes listados na tabela abaixo para síntese da matriz polimérica de poli(imida).

Tabela 1 – Reagentes utilizados no trabalho.

Nome, Pureza e Sigla	Estrutura Química
1,4-Fenileno diamina (97%- <i>Sigma-Aldrich</i> , p-FDA)
Dianidrido Tetracarboxílico de Benzofenona (96%- <i>Sigma-Aldrich</i> , BTDA)
Melamina (99%- <i>Sigma-Aldrich</i> , Mel)
N,N'-dimetilacetamida (99%- <i>Sigma-Aldrich</i> , DMAc)

A argila organicamente modificada utilizada neste trabalho para compor os nanocompósitos foi a Montmorilonita (O-MMT) a qual foi organicamente modificada com Brometo de Hexadeciltrimetilamônio¹ (*Sigma-Aldrich*, HDTMA). Além disso, foi utilizado no trabalho, Água ultrapura (obtida do dispositivo *Milli-Q* 18,2 Ω cm⁻¹), Metanol (99% Merck - MetOH), Hidróxido de Potássio (88% *J.T.Backer*, KOH), para os testes em célula a combustível. Todos os reagentes citados foram utilizados sem previa purificação.

¹ A argila utilizada na síntese dos nanocompósitos de PI/O-MMT foi organicamente modificada, com HDTMABr cerca de 1,5 vezes a capacidade de troca catiônica da argila, e gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Dimitrios Gournis do *Department of Materials Science and Engineering* da *University of Ioannina*, Ioannina, Grécia, segundo o método descrito na literatura por *Litina et al.*⁴⁴

Durante a imidização e o tratamento térmico foi utilizado também o gás Argônio (4.8 *White Martins*, Ar).

3.2 Preparação da Suspensão de Argila Organofílica

Para o uso da O-MMT foi necessário preparar uma suspensão da mesma em DMAc para que a argila estivesse bem dispersa no solvente utilizado na síntese. Sendo assim, foi preparada uma dispersão contendo 0,01 g mL⁻¹ de argila em DMAc, em seguida, a suspensão foi levada em sistema de dispersão ultrassônico Elma D78224 com potência de 75 VA e frequência de 40 kHz, por 15 minutos. Em seguida, esta suspensão foi levada a refluxo a 150 °C por 24 horas. Ao final a dispersão foi armazenada em frascos de vidro protegidos da luz e mantidos em geladeira. Imediatamente antes da síntese do nanocompósito, a suspensão foi mantida sob agitação magnética por 10 minutos para homogeneização do corpo de fundo formado.

3.3 Síntese da Poli(imida)

A PI estudada neste trabalho foi sintetizada pelo método em duas etapas (*two steps*)¹⁶, o qual consiste primeiramente na síntese do pré-polímero APA e posteriormente na conversão do mesmo em PI.

Desta forma, primeiramente foi preparada uma solução de p-FDA (1,6 mmol L⁻¹) em aproximadamente 7 mL de DMAc em um béquer de 50 mL sob agitação magnética. A esta solução foi adicionado uma quantidade equimolar de BTDA em uma única porção, obtendo uma solução de 10% em massa. A mistura foi agitada na temperatura ambiente por 2 horas

e ao final obteve-se uma solução viscosa do pré-polímero - primeira etapa. A solução do pré-polímero foi então diluída em 5 mL de DMAc e então vertida em moldes de Teflon, os quais foram deixados em forno por 14 horas a 80 °C para remover a maior parte do solvente. Em seguida o filme de APA semi-seco foi então totalmente seco e transformado em PI pelo seguinte programa de aquecimento: 150 °C/ 30 min, 200 °C/ 30 min e 300 °C/ 1 hora - segunda etapa, a Figura 5 apresenta o esquema da síntese descrita acima.

Figura 5 – Esquema de síntese da PI pura.

O procedimento experimental descrito acima diz respeito à síntese de membranas de Poli(imida) puras. Porém, como ressaltado na seção 2.0, neste trabalho houve o interesse

da adição do aditivo O-MMT em PIs modificadas em sua cadeia principal com Melamina, como mostrado no esquema na Figura 6.

Figura 6 – Esquema de síntese PIs com Mel e O-MMT em composição.

O esquema acima ilustra a adição de Melamina e O-MMT durante a síntese das membranas, sendo que a adição de Mel ocorreu juntamente com a p-FDA, enquanto a adição da O-MMT (em diferentes porcentagens em massa) aconteceu posteriormente e juntamente com BTDA.

A Tabela 2 apresenta as amostras sintetizadas neste trabalho com as porcentagens de O-MMT utilizadas.

Tabela 2- Amostras Sintetizadas.

Amostra	Descrição (% em peso)
PIPura	Poli(imida) Pura
PIMel	Poli(imida) com 1,0% de Mel
PI/O-MMT 3,3%	Poli(imida) com 3,3% de O-MMT
PIMel/O-MMT 3,3%	Poli(imida) com 1,0% de Mel e 3,3% de O-MMT
PIMel/O-MMT 5,3%	Poli(imida) com 1,0% de Mel e 5,3% de O-MMT
PIMel/O-MMT 8,3%	Poli(imida) com 1,0% de Mel e 8,3% de O-MMT

No presente trabalho as espessuras das amostras sintetizadas foram medidas por meio de um micrometro digital da marca Mitutoyo® (com precisão de 0,001 mm) e ficaram em torno de $250 \pm 20 \mu\text{m}$.

3.4 Caracterização das Amostras.

3.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (*FTIR*)

As espectroscopias vibracionais são um conjunto poderoso de espectroscopias para a identificação e quantificação de grupos funcionais, bem como, nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas³². Estas espectroscopias estão baseadas na excitação de transições vibracionais, devido à interação da radiação eletromagnética com a matéria. Dentre as espectroscopias vibracionais, a mais popular é a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, onde a absorção de um fóton de radiação infravermelha leva a uma transição vibracional com variação do momento de dipolo elétrico molecular. A intensidade das bandas de absorção é governada pelo momento de transição que estima a taxa de variação do momento de dipolo elétrico entre o estado vibracional fundamental e o

excitado, enquanto, a posição do centróide da banda de absorção é dado pela massa reduzida e pela constante de força do oscilador anarmônico envolvido, grupo funcional ³³.

Dois tipos de equipamentos de espectroscopia de Absorção na região do infravermelho são possíveis: (i) interferométrico e (ii) dispersivo. Após a década de 70 o primeiro foi popularizado, sendo hoje o arranjo experimental mais usado. Nos equipamentos interferométricos é gerado um interferograma que para ser convertido no espectro (absorbância contra número de onda) necessita ser processado através do inverso da Transformada de Fourier, vindo daí a sigla FTIR (*Fourier Transform Infrared* - FTIR) utilizada para se referir a esta espectroscopia vibracional.

Geralmente, o espectro é coletado em modo de transmitância, ou seja, se mede a razão entre a intensidade da radiação incidente pela intensidade da radiação que passa através da amostra, entretanto, pode-se obter o mesmo espectro observando-se a luz refletida pela amostra. Um destes modos de refletância é chamado de Refletância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance* - ATR). O acessório de ATR é usado para obter espectros de infravermelho de boa qualidade de polímeros em forma de filme, folha plana, líquido ou em solução, nos quais a amostra deve estar em perfeito contato físico com a superfície do cristal. A Figura 7 apresenta um esquema óptico de um acessório ATR horizontal típico³³.

Figura 7 – Esquema óptico de um acessório de ATR típico.

O feixe de infravermelho incidente no cristal, a um dado ângulo de incidência, atinge a superfície e sofre o fenômeno de reflexão total, devido ao grande índice de refração do cristal. Assim, o feixe propaga-se ao longo do cristal até sair na extremidade oposta. Portanto, o cristal funciona como um guia de onda do feixe. O feixe de infravermelho, ao atingir a superfície do cristal em contato com a amostra, projeta o seu campo elétrico até uma pequena profundidade na mesma. Este campo elétrico cai rapidamente com a distância da interface entre o cristal e o polímero e pode interagir com os dipolos elétricos no material excitando transições vibracionais. Caso ocorram, estas excitações causam perda da intensidade do feixe de infravermelho, portanto, bandas no espectro. A radiação infravermelha que penetra na amostra sofre atenuação e é chamada de onda evanescente. O valor de penetração desta onda é fortemente afetado pelo tipo de cristal utilizado, o ângulo incidente e o índice de refração, podendo estar entre 0,1 a 5 μm de profundidade³³.

Os experimentos de FTIR em modo de ATR foram realizados em um espectrofotômetro Bruker FT-IR modelo IFS 66 v/s equipado com detector piroelétrico de sulfato de triglicerina deuterada (*Deuterated Triglycine Sulfate* - DTGS), localizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross. Os espectros coletados foram obtidos de uma média de 100 interferogramas, utilizando uma

resolução de 4 cm^{-1} , em um intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . O caminho ótico foi purgado com Nitrogênio, obtido pela evaporação de N_2 líquido, para eliminar bandas de adsorção devidos ao vapor d'água e dióxido de carbono.

A amostra de O-MMT foi preparada por gotejamento sobre substrato de SiO_x/Au com aquecimento em forno a 80 °C por 1 hora, para eliminação do solvente e os espectros foram obtidos em um equipamento idêntico ao citado acima, porém em modo de refletância especular usando o acessório Pike VeeMax II com janela de Seleneto de Zinco (ZnSe).

3.4.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina³³.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em ângulo normal usando a geometria de aquisição de Bragg-Brentano em um equipamento RIGAKU ULTIMA IV, instalado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) no Grupo de Eletroquímica, utilizando-se um tubo de emissão de raios X com ânodo de Cu, radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) obtidas por diferença de potencial ajustada para 40 kV e corrente de 35 mA. Utilizou-se um monocromador CBO na saída do feixe (para a eliminação da contribuição do $K\beta$) com fendas de 5 mm e um monocromador de grafite com fenda de 0,6 mm anteriormente ao detector (filtro de raios X retro espalhados). As medidas foram feitas com feixe focalizado em $2\theta/\theta$ no intervalo de 1,5° a 60°, em 2θ , com velocidade de 0,030° min^{-1} . As amostras de PI foram acomodadas nos porta amostras de vidro jateado, enquanto, a amostra de argila

organofílica foi gotejada sobre o mesmo porta-amostra e levado em forno a 80 °C por 60 minutos.

Para tratamento dos dados, foi utilizada a Equação de Bragg para o cálculo do espaço Interlamelar, d , correspondente à difração dos planos (001), Equação 1.

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, n é um número inteiro representando a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos (hkl) e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

3.4.3 Termogravimetria (TG)

As análises térmicas são definidas como “um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura sob uma atmosfera especificada”. A TG é uma técnica de análise na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, composição, estabilidade dos compostos intermediários e do produto final³³.

As curvas de perda de massa, termogravimétricas, foram obtidas em um equipamento PerkinElmer Thermal Analysis, sob atmosfera de Nitrogênio com fluxo de 20 mL min⁻¹ e massa de 5,0 mg de pré-polímero, utilizando-se cadinhos de alumínio.

As amostras foram mantidas a 25 °C por 30 segundos e então aquecidas a 900°C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas calorimétricas foram realizadas em um equipamento Universal V2.5H da TA instruments com velocidade de varredura de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de Nitrogênio (30 mL min⁻¹) entre 30 °C – 300 °C, usando cadinho de Alumínio e 5,0 mg de massa de PI. As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram lidas na metade da transição na capacidade calorífica, pelo método da meia altura e foram adquiridas na segunda varredura de aquecimento depois de rápido resfriamento³³.

3.4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Um experimento de XPS básico é ilustrado na Figura 8, a qual é baseada no efeito fotoelétrico, onde a superfície a ser analisada é colocada em um ambiente de vácuo e em seguida irradiada com fótons, na região de energia de raios X. Os átomos irradiados emitem elétrons (fotoelétrons) após transferência direta de energia do fóton para os elétrons em seus orbitais. Fotoelétrons emitidos a partir de átomos perto da superfície podem escapar do sólido para dentro do tubo coletor, em seguida para o analisador hemisférico (responsável por filtrar os elétrons de acordo com sua energia cinética) e finalmente chegam ao detector para serem contados. A energia dos fotoelétrons está relacionada à energia do orbital molecular e atômico no elemento químico ionizado^{34; 35}.

Figura 8 – Representação esquemática do processo de fotoemissão, modificado de ³⁴.

Fonte: VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. **Surface analysis: The Principal Techniques**. 2nd. Chichester: Wiley Online Library, p. 48, 2009.

XPS é uma técnica rica em informações, podendo, na análise mais básica da superfície, levar à obtenção de informações qualitativas e semi-quantitativas de todos os elementos presentes (exceto Hidrogênio e Hélio). Já com uma análise mais detalhada é possível obter informações sobre a composição química, estrutura eletrônica, estruturas insaturadas ou aromáticas, bem como, espécies paramagnéticas presentes na amostra. Desta forma, XPS pode ser considerada como uma das mais poderosas ferramentas disponíveis para análise da superfície³⁴.

Quando um fóton atinge uma superfície um dos três eventos descritos a seguir podem ocorrer: (i) o fóton pode passar através da amostra sem interações, (ii) o fóton pode ser espalhado por um orbital atômico sofrendo uma perda de energia, e (iii) o fóton pode interagir com um orbital atômico com transferência total de energia do fóton para o elétron,

levando a emissão o elétron do átomo. No primeiro caso não há interações. A segunda possibilidade é referida como “Espalhamento Compton” e pode ser importante para regiões de alta energia. O terceiro processo descreve o processo de fotoemissão que é a base da técnica de XPS. A transferência total de energia para o elétron é elemento essencial da fotoemissão. O princípio básico da fotoemissão pode ser resumido pela equação abaixo³⁴.

$$E_B = h\nu - KE \quad \text{Eq.2}$$

Onde, E_B é a energia de ligação, $h\nu$ é a energia da fonte de raios X e KE é a energia cinética do fotoelétron emitido. Há ainda dois termos que podem ser subtraídos das equações acima, como a função trabalho do espectrômetro (ϕ) e o termo relacionado ao carregamento durante as análises de amostras isolantes (δE), entretanto, esses termos podem ser corrigidos e desta forma a equação pode tomar a forma resumida apresentada acima^{35; 36}.

Neste trabalho a superfície das amostras foi caracterizada por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X, usando dois equipamentos diferentes:

- Espectrômetro SSX-100 ESCA fabricado pela *Surface Science Instrument* situado no *Surface and Thin Films Group (University of Groningen - Holanda)* usando como fonte de raios X a radiação $K\alpha$ emitida por um tubo de raio X com ânodo de Alumínio ($h = 1486,6$ eV) acoplado a um monocromador. A energia cinética dos fotoelétrons foi monitorada usando um analisador de espelhos cilíndricos. A pressão de base na câmara de análise foi de 10^{-10} mbar durante a aquisição dos dados. O ângulo de aquisição dos fotoelétrons, denominado *take off*, e definido entre o eixo do tubo coletor de fotoelétrons e a normal da superfície da superfície foi ajustado para 37° . Nos espectros de baixa resolução, a área de coleta dos

fotoelétrons foi de $1000 \mu\text{m}^2$. A energia de passagem, $157,37 \text{ eV}$ e diâmetro das fendas de entrada e saída do analisador foi ajustado para obter uma resolução em energia de $1,67 \pm 0,1 \text{ eV}$. Os espectros na região dos fotoelétrons dos elementos químicos, ditos espectros de alta resolução em energia, foram obtidos com energia de passagem $106,27 \text{ eV}$, área do feixe de fotoelétrons de $600 \mu\text{m}^2$ com uma resolução espectral de $1,89 \pm 0,1 \text{ eV}$.

- Espectrômetro SCIENTA R4000 instalado no Laboratório de Luz Síncrotron *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie HZB Bessy II* (Berlin - Alemanha) usando raios X duros ($h\nu = 4000 \text{ e } 7000 \text{ eV}$) e monocromador do tipo cristal duplo de Silício e analisador do tipo hemisférico.

O diâmetro da área analisada foi de $500 \mu\text{m}^2$ com uma resolução espectral $1,1 \pm 0,1 \text{ eV}$ e energia de passagem de 200 eV para os espectros de alta resolução, já para os espectros exploratórios a área de análise foi de $500 \mu\text{m}^2$ com uma resolução espectral de $1,4 \pm 0,1 \text{ eV}$ usando uma energia de passagem de 500 eV . A pressão na câmara de análise Omicron foi mantida em torno de 10^{-6} mbar durante a aquisição dos dados.

A linearidade da resposta do analisador de energia cinética pode ser verificada através da posição da linha de fotoemissão $4f^{7/2}$ do elemento Ouro (Au), cuja energia de ligação é de $84,0 \text{ eV}$ ³⁷.

Os espectros de XPS das linhas de fotoemissão dos elementos de interesse foram analisados pelo ajuste de curvas pelo método de mínimos quadrados a fim de auxiliar na interpretação dos dados obtidos. Estes ajustes foram realizados com o Software Winspec², no qual foi possível realizar o ajuste de curva dos picos com funções pseudo-Voigt (combinações lineares de funções Gaussianas e Lorentzianas) junto com o ajuste de uma

² O Software Winspec foi desenvolvido e gentilmente cedido pelo *LISE laboratory of the Facultes Universitaires (Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgica)*.

função de Shirley³⁴ para simular a emissão de elétrons secundários e picos de perda de energia que compõem a linha de base. O número de funções pseudo-Voigt foi escolhido a partir da compilação das energias de ligação das funções químicas conhecidas na superfície dos compostos químicos, levando-se em conta a resolução espectral.

Dado o caráter isolante elétrico dos materiais estudados neste trabalho deve ocorrer o carregamento elétrico dos mesmos após ionização pelo feixe de raios X; na hipótese do carregamento ser homogêneo em todos os materiais deve ocorrer alargamento de picos e deslocamento destes para maiores valores de energia de ligação. Desta forma torna-se necessário fazer a correção nos valores de energia de ligação.

Nas amostras de PIs puras e com Mel a correção das energias de ligação em função do carregamento é feita pela linha de fotoemissão $4f^{7/2}$ do Au (84,0 eV) ou pela linha 1s do C (284,7 eV), porém, nas amostras contendo O-MMT a calibração também foi conferida pela linha de fotoemissão 2p do Silício (102,7 eV) característico de óxidos de alumínio silicatos³⁷, quando observada. A escolha destes picos para calibração se deve ao fato de que estes átomos sofrem pouca influência em relação ao ambiente químico em que se encontram; deste modo quase não sofrem alterações em suas energias de ligação por efeito de estado inicial (vizinhança química).

O artifício utilizado para correção devido ao carregamento é o uso de um acessório denominado neutralizador de carga (*flood gun*), o qual em todos os experimentos foi regulado de forma a neutralizar o efeito do carregamento. Este dispositivo banha a amostra com um feixe de elétrons de baixa energia, cuja energia é ajustada de forma a se obter a maior simetria dos picos de fotoelétrons. Assim, espectros foram obtidos com diversos valores de potência no neutralizador de carga até que se obtivesse para cada amostra a menor distorção possível da linha de fotoemissão.

Para verificar o grau de decomposição da amostra dentro da câmara de análise, em decorrência da irradiação com raios X foram realizados dois conjuntos de varreduras para um mesmo elemento. A decomposição da amostra foi avaliada comparando-se a intensidade, largura e energia dos picos. Para isto, foram realizadas duas varreduras, do espectro exploratório (*Long Scan*), a primeira no início da análise e a segunda varredura no final da mesma, após se obter os espectros em alta resolução de todos os elementos. A porcentagem dos elementos químicos foi calculada usando a equação 3.

$$\%A = 100 \cdot \frac{I_a}{S_a} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde I_a e S_a são a integral da área dos picos e os fatores de sensibilidade usados. Sendo os fatores de sensibilidade (S_a) usados para a linha de fotoemissão 1s do C 1s, O, N e Si de 1,0, 2,49, 1,68 e 0,90, respectivamente³⁴.

3.4.6 Microscopia Ótica de Campo Claro (MO)

A observação direta da estrutura morfológica de um objeto está limitada pelo poder de resolução do olho humano, que é cerca de 70 μm . Desta forma, a função de um microscópio é produzir uma imagem ampliada do objeto contendo a informação estrutural pretendida e que possa ser percebida pelo sistema olho-cérebro. A resolução máxima de um microscópio ótico é cerca de 0,1 μm e está limitada a natureza da luz. A formação da imagem e o contraste que ela apresenta dependem da forma como se dá a interação entre a luz e o objeto em estudo³³.

A microscopia de campo claro utiliza o microscópio básico, em modo de transmissão ou de reflexão e sem acessórios especiais, para gerar contraste. Esta técnica aplica-se para analisar a dispersão e a distribuição de partículas de pigmentos, cargas, reforços ou outros aditivos capazes de gerar algum tipo de contraste na imagem. Devido à absorção e a difusão causadas pelas partículas inseridas na matriz polimérica, as zonas onde esta se concentra aparecem escuras e aquelas onde ela está ausente são claras³³.

Neste trabalho, as micrografias de MO foram obtidas em um equipamento OLYMPUS DP72 com um tempo de exposição de 20 ms com ampliações de 4, 10, 20 40 e 100 vezes, não houve nenhuma preparação prévia das amostras.

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Diferentemente dos microscópios óticos, que usam luz para formar a imagem, os microscópios eletrônicos usam elétrons, isto significa uma maior resolução das imagens em função da interação dos elétrons com a matéria, essas interações do feixe primário de elétrons com a amostra é que torna possível o estudo dos materiais por microscopia eletrônica. Na microscopia eletrônica de transmissão um feixe de elétrons de alta energia passa através da amostra sofrendo espalhamento elástico e inelástico em função da espessura, densidade atômica da amostra e densidade eletrônica dos elementos na amostra. Ao focalizarmos o feixe transmitido sobre uma tela fluorescente obtemos uma imagem que reflete a morfologia interna da amostra ou sua topografia no caso de nanopartículas e aglomerados³³.

As imagens de microscopia de transmissão foram realizadas em um Microscópio FEI Tecnai G operado a uma tensão de 200 kV localizado na Universidade de Antuérpia –

Bélgica, no Instituto de Microscopia Eletrônica para Ciência dos Materiais (*Electron Microscopy for Materials Science –EMAT*). Usando o modo HAADF-STEM (*High Angle Annular Dark Field- Scanning Transmission Electron Microscope – HAADF-STEM*). Imagens em HAADF em microscópios eletrônicos de transmissão do tipo STEM são capazes de fornecer informações estruturais e químicas com resolução atômica. HAADF imagens consistem na aquisição de elétrons espalhados com altos ângulos, os quais estão associados com interações de elétrons perto do núcleo dos átomos dentro do objeto³⁸.

As amostras foram preparadas com o uso de um crio ultra micrótomo em uma crio câmara LEICA EM FC6, com temperatura de trabalho entre -15 e -185 °C. Após o corte das amostras, as mesmas foram colocadas sobre grades de Cobre, AGAR *Scientific Grids*, recobertas com filme de Carbono e buracos de diversos tamanhos.

3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens do MEV são obtidas através da detecção de elétrons secundários e retroespalhados oriundos de interações entre um feixe de elétrons de alta energia e a amostra de interesse. Os elétrons secundários são responsáveis pelas informações a respeito da topografia da superfície. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagens decorrentes da variação da composição superficial³³.

As fotomicrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 20 kV. As amostras foram recobertas com 10nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador

até o momento de análise, as imagens foram obtidas a partir das superfícies das amostras bem como das secções transversais das amostras obtidas por fratura dos polímeros formados.

A espectroscopia de energia dispersiva de Raio X (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS) foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de Si(Li) Pentafet, janela ultrafina *ATW II (Atmosphere Thin Window)*, de resolução de 133 eV à 5,9 keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30 %, corrente de 2,82 A e I probe de 950 pA .

3.5 Aplicações das Amostras Sintetizadas

3.5.1 Eletrólito Polimérico

3.5.1.1 Grau de Absorção de Solução Alcalina pela Membrana

Primeiramente, as amostras foram secas a 110 ° C durante 3 horas e sua massa foi determinada por uma balança de precisão, marca Mettler modelo AT 261 Delta Range, com precisão de 0,00001 g. Em seguida, as amostras foram imersas em solução aquosa de hidróxido de potássio (1,5 mol L⁻¹) em diferentes temperaturas (30, 45, 60 e 75 °C) e mantidas na solução durante 4 horas. Ao final do tempo de imersão, as membranas foram removidas da solução alcalina e o excesso de líquido foi eliminado com o auxílio de um papel macio. O peso das membranas inchadas foi também determinado pela mesma

balança de precisão. A variação de massa devido à absorção de solução (*Solution Uptake*) alcalina pelas amostras foi acompanhada pelo menos três vezes e determinada usando a seguinte equação:

$$\%SU = \frac{(W_{wet} - W_{dry})}{W_{dry}} \cdot 100\% \quad \text{Eq. 4}$$

Onde %*SU* é a porcentagem de absorção de solução e W_{wet} e W_{dry} são os pesos de membrana molhada e seca, respectivamente.

3.5.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE é uma técnica que consiste em colocar uma amostra do material a ser investigado entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico (geralmente uma tensão alternada do tipo senoidal) e medir a parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência³⁹.

A condutividade iônica das membranas sintetizadas foi medida com o uso de um potenciostato/ galvanostato 302N Autolab em uma configuração de célula a combustível^{40; 41} no Instituto de Química de São Carlos – IQSC, no Grupo de Eletroquímica. As membranas foram manualmente pressionadas, com uma área de contato de 0,5 cm², entre dois eletrodos de alta área superficial de Platina (30% em peso, Pt/C) suportada em carbono. A célula foi aquecida variando a temperatura entre 25 e 60 °C. As medidas de espectroscopia de impedância foram conduzidas aplicando-se um potencial de circuito aberto com uma amplitude de modulação de tensão de 10 mV e a frequência de modulação da tensão foi

variada de 100 kHz a 1 Hz. A pressão de H_2 aplicado em ambos os lados da célula foi de 10 mbar.

No experimento realizado sob as condições citadas acima foi possível obter uma curva de impedância (parte real e imaginária em função da frequência), um exemplo deste tipo de curva está apresentada na Figura 9⁴².

Figura 9 – Exemplo de um espectro de impedância em função da frequência apresentando na ordenada Z'' (parte imaginária) e na abscissa Z' (parte real), Modificado de ⁴².

Fonte: LEE, C. H. et al. Importance of proton conductivity measurement in polymer electrolyte membrane for fuel cell application. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 20, p. 7621, 2005.

A partir deste espectro, é possível conhecer a condutividade das amostras verificando o valor da parte real quando a parte imaginária vale zero, na região de alta frequência sinalizada na figura acima. Este valor é a resistividade do sistema estudado e então,

aplicando o mesmo na Equação 5, fazendo uma relação com a espessura da amostra e área analisada é possível obter a condutividade iônica.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde, σ , R , l e A são a condutividade iônica, a resistência obtida pelo experimento de EIE, a espessura e a área das amostras, respectivamente.

3.5.1.3 Teste em Célula à Combustível

Para os testes em célula a combustível unitária, foram utilizados eletrodos de difusão de gás (EDGs) os quais consistem de um tecido de grafite sobre os quais são depositadas uma camada difusora e uma camada catalítica. Sendo a camada catalítica utilizada neste trabalho constituída de 30% em peso de Pt em carbono (E-TEK Inc., Framingham-USA) com uma carga de 1 mg de metal cm^{-2} . Os eletrólitos poliméricos utilizados foram as membranas sintetizadas neste trabalho. Sendo que as membranas foram pré-tratadas por imersão em solução de KOH na concentração de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 70°C em torno de 30 minutos, ou seja, até que estivessem suficientemente saturadas com a solução alcalina.

Para a confecção do conjunto Membrana – Eletrodos (*Membrane Electrode Assembly* - MEA) um par de eletrodos foi unido, um de cada lado da membrana e a um par de espaçadores. O sistema MEA / espaçadores foi acondicionado entre duas placas de grafite, ambas com dois orifícios, sendo um deles a entrada do gás que alimenta a célula e o outro responsável pela evacuação do excesso do gás que não reagiu. Os gases passam pelas câmaras de umidificação onde são aquecidos e saturados com vapor d'água e distribuídos

uniformemente pelo eletrodo através de canais em forma de serpentina. O sistema é compactado por placas de alumínio que além de servirem como coletoras de corrente contêm orifícios para a acomodação de um termopar e um conjunto de resistências que permitem a programação e o controle da temperatura. Um esquema ilustrativo da célula unitária pode ser visto na Figura 10, abaixo²⁴.

Figura 10 - Esquema da configuração de uma célula a combustível unitária.

Fonte: Paganin V., Freire T. *et al.*, A test station facility for research and development on fuel cell components and materials, **Review of Scientific Instruments**, v. 68, p. 3541, 1997.

A área geométrica de cada eletrodo foi de 0,5 cm². Os combustíveis utilizados foram soluções aquosas de Metanol (Mallinkrodt) 1,0 mol L⁻¹, com fluxo de 3,30 mL min⁻¹. A célula foi acoplada a uma estação de testes provida de câmara de umidificação para os gases reagentes e uma bomba elétrica para alimentação da célula com álcool. O fluxo de Oxigênio foi de 10 mL min⁻¹. A temperatura da célula foi de 30, 60 e 90 e 120 °C. Termopares foram conectados a célula para o controle da temperatura.

O potencial da célula foi medido com a utilização de um potenciostato/ galvanostato 302N Autolab. Todos estes ensaios foram realizados no Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos - IQSC.

3.5.2 Membrana de Carbono

3.5.2.1 Grafitização das Poli(imidas)

Com o objetivo de obter amostras de PIs parcialmente grafitizadas foi realizado um tratamento térmico nos polímeros precursores em forno tubular de cerâmica molita produzida pela empresa Cetebra – São Carlos/SP, sob atmosfera de Argônio, fluxo 15 mL min⁻¹. As amostras foram apoiadas em porta amostras de cerâmica. A grafitização parcial foi testada em três temperaturas diferentes, seguindo os ciclos de aquecimento.

- Temperatura 1: aquecimento a 350 °C (3,00 °C min⁻¹) por 15 minutos na temperatura de interesse;
- Temperatura 2: aquecimento a 400 °C (3,00 °C min⁻¹) por 15 minutos na temperatura de interesse;
- Temperatura 3: aquecimento a 500 °C (3,00 °C min⁻¹) por 15 minutos na temperatura de interesse;

Após a etapa de aquecimento as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente. À nomenclatura foi adicionada a temperatura de tratamento térmico.

3.5.2.2 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As medidas de EPR a baixa temperatura foram efetuadas em um espectrômetro Bruker, modelo ESP300E, localizado no Instituto de Química de São Carlos IQSC, no Grupo de Inorgânica. Para as análises foram utilizados os seguintes parâmetros: temperatura de análise de 77 K, as amplitudes de modulação e de frequência foram de 2G, 100 kHz, respectivamente. A potência de micro-onda usada foi de 0,16 mW, o número de aquisições foi de 3 varreduras por amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, desde a caracterização da O-MMT utilizada neste trabalho até as membranas sintetizadas de PI e de NCs. A caracterização dos materiais foi realizada por FTIR, DRX, TG, SEM, TEM, MO e XPS. O potencial de aplicação dos materiais sintetizados foi avaliado por Testes Eletroquímicos em Célula a Combustível Unitária, bem como estudos da influência de diferentes temperaturas na obtenção de membranas de PI parcialmente carbonizadas.

4.1 Caracterização da Argila Organicamente Modificada

A caracterização da argila organicamente modificada foi realizada por meio das técnicas de FTIR, DRX, TGA, DSC e XPS. Na Figura 11 é mostrado o espectro vibracional da O-MMT, onde é possível observar a presença das bandas características da O-MMT, tanto da camada de aluminossilicato como do surfactante catiônico (HDTMA), inserido no interior das lamelas.

Figura 11 – Espectro de FTIR da amostra de O-MMT após o procedimento de refluxo em DMAc. Em (A) está apresentado o espectro em toda a região do infravermelho médio da amostra, enquanto, em (B) se mostra em detalhe a região de menores valores de número de onda entre 1800 e 600 cm^{-1} , característica dos grupos da camada de alumínio silicato e do surfactante presente na argila.

A Figura 11-A apresenta o espectro de FTIR da amostra de argila, compreendendo a região entre 4000 a 600 cm^{-1} do infravermelho médio. Na região entre 4000 e 2800 cm^{-1} se observam as bandas em torno de 3020 e 2850 cm^{-1} , as quais estão assinaladas no espectro

(A) por uma seta verde, atribuídas à deformação axial assimétrica e simétrica do grupo CH_2 e a banda em torno de 3250 cm^{-1} característica da deformação axial (simétrica ou assimétrica) da ligação N-H do sal quaternário de amônio; ambos os grupamentos estão presentes no surfactante intercalado no interior das lamelas da argila⁴³.

Além disso, fazendo a análise do espectro de FTIR em comprimento de ondas menores na Figura 11(B) é possível identificar bandas de absorção relacionadas ao surfactante em torno de 1469 cm^{-1} , referente à deformação angular do grupamento CH_3 e bandas em 1470 e 720 cm^{-1} que também caracterizam a cadeia carbônica do surfactante e são atribuídas à deformação angular simétrica e assimétrica, respectivamente, do grupamento CH_2 . Já em 1490 cm^{-1} e em 1398 cm^{-1} ocorrem a deformação angular simétrica dos íons amônio e do grupamento amônio do surfactante, respectivamente, bandas indicadas por setas verdes, na Figura 11(B). Na mesma Figura, as duas bandas sinalizadas por setas vermelhas em torno de 917 e 1030 cm^{-1} são referentes às deformações angulares das ligações Al-OH-Al e Si-O-Si, respectivamente, portanto, características das camadas de alumino silicatos da O-MMT⁴³.

O processo de intercalação de um sal quaternário de amônio numa argila é um processo de troca-iônica onde os íons de metais alcalinos no interior do espaço lamelar das argilas são trocados pelos cátions orgânicos. A Figura 12 exemplifica o resultado deste processo de modificação de uma argila por intercalação com sais de amônio quaternários⁴⁴.

Figura 12 - Estrutura de uma argila policatiônica (A); Estrutura de uma argila monocatiônica (B); e esquema de argila organofílica (C).

Fonte: PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DÍAZ, F. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, 2007.

Este processo de substituição de cátions inorgânicos por íons orgânicos nas galerias da argila proporciona um aumento dos espaçamentos basais da argila. Esse aumento do espaçamento basal favorece o processo de intercalação no espaço interlamelar, quer seja pelos precursores do polímero, pré-polímero ou do polímero já formado. Entretanto, dependendo da densidade de carga de argila e do surfactante, arranjos diferentes do sal de amônio são possíveis, como apresentado na Figura 13⁸.

Figura 13 – Diferentes conformações possíveis para o sal quaternário de amônio no interior das lamelas de argila.

Fonte: LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, 15 (1-2), p.15, 1999.

Em geral, quanto maior for o comprimento da cadeia de surfactante, e quanto maior a densidade de carga da argila, mais afastadas as camadas da argila estarão. Como consequência o surfactante pode adotar diferentes conformações, podendo estar paralelo à superfície de argila como uma monocamada, uma bicamada, uma camada pseudo-trimolecular, ou ainda uma estrutura de parafina, na qual as cadeias estão arranjadas periodicamente, mas o eixo da cadeia carbônico está inclinado em relação ao plano basal da argila⁸.

Estas diferentes conformações podem ser caracterizadas por difração de raios X uma vez que cada conformação possui uma distância característica para o plano $d_{(001)}$. Desta forma, sabe-se que montmorilonitas, em sua forma natural, possuem um espaçamento basal em torno de 12,5 Å, o qual corresponde ao espaçamento entre as folhas da argila de d_{001} .

$12,5 \text{ \AA} - 9,6 \text{ \AA} = 2,9 \text{ \AA}$, onde $9,6 \text{ \AA}$ é a espessura da camada de argila. No caso das argilas organofílicas, o espaçamento basal torna-se $d_{001} = 18,8 \text{ \AA}$, resultando em uma separação entre as folhas de $d_{001} = 18,8 \text{ \AA} - 9,6 \text{ \AA} = 9,2 \text{ \AA}$, causados pela conformação na qual as moléculas orgânicas encontram-se inclinadas num certo ângulo, em relação à superfície⁴⁵.

Assim sendo, para conhecer o efeito no espaçamento basal da argila, tanto da intercalação do sal quaternário de amônio como do procedimento de refluxo utilizado neste trabalho durante a suspensão de O-MMT, foram realizadas análises da distância Inter-lamelar da argila por DRX com o objetivo de conhecer o valor do espaçamento basal (d_{001}) usando a equação de Bragg.

Na Figura 14 estão apresentados os padrões de difração da amostra de O-MMT em diferentes solventes e temperaturas. Nota-se que o procedimento de refluxo não proporciona alterações significativas no valor de 2θ para o pico (001) do espaçamento basal da argila, o que significa que os diferentes solventes e o processo de refluxo não alteram a distancia entre as camadas das argilas. O valor do espaçamento basal médio encontrado foi de $10,4 \text{ \AA}$ para as amostras analisadas, estando esse próximo ao valor mencionado acima.

Figura 14 - Difratomogramas das amostras de O-MMT preparadas de diferentes formas: (A) Agitada a temperatura ambiente sendo Tolueno como solvente; (B) Agitada a temperatura ambiente sendo Água como solvente; (C) Agitada a temperatura ambiente sendo Dimetilacetamida como solvente e (D) Refluxo a 150 °C sendo DMAc como solvente.

Como apresentado no capítulo 1, o conhecimento das propriedades térmicas e estruturais dos nanocompósitos é de suma importância para a sua aplicação em diferentes dispositivos. A fim de compreender as propriedades térmicas e estruturais do nanocompósito PI-O-MMT sintetizados, primeiramente realizou um estudo do componente inorgânico do nanocompósito.

Neste sentido, para a caracterização térmica, foi realizado um estudo da perda de massa da argila quando submetida a uma rampa de temperatura. Estas foram realizadas por meio de medidas de termogravimetria, como mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Curva termogravimétrica da amostra de O-MMT: (A) TGA e (B) DTGA.

É possível observar que há quatro regiões distintas de perda de massa, na Figura 15 (B). A primeira em torno de 260 °C com uma variação em perda de massa próxima a 12%. A segunda em 330 °C apresentando uma variação em perda de massa em torno de 9% e a terceira região de variação de perda de massa tem um máximo em 430 °C e uma variação de 9%. Todas estas perdas são características da decomposição do sal quaternário de amônio, como reportado na literatura⁴⁶. Zhou *et al.*⁴⁷ encontraram que a montmorilonita modificada com HDTMABr, num fator de 1,5 vezes da sua capacidade de troca catiônica (*cation-exchange capacity* - CEC), igualmente a O-MMT utilizada neste trabalho, apresentaram perdas de massa de 12,3% em torno de 220 °C, relacionada com a decomposição do surfactante adsorvido no contorno de grão da argila, e que as perdas de massa (cerca de 6 e 8%) em 281 e 380 °C, respectivamente, são referentes à decomposição do surfactante no interior do espaçamento basal.

Na figura acima, a 600 °C, a amostra de O-MMT possui mais uma variação de perda de massa de 2,10%, esta variação está relacionada com a desidroxilação, ou seja, perda de espécies OH no plano basal ou no contorno de grãos da argila^{46; 47}.

Por fim, para a caracterização estrutural da O-MMT, estudos de XPS foram realizados. Na Figura 16 é apresentado o espectro exploratório de XPS da O-MMT. Os resultados mostram claramente a presença de Carbono, Oxigênio, Nitrogênio, Silício e Alumínio, confirmando os elementos esperados para a amostra em estudo.

Figura 16 - Espectro exploratório de XPS da amostra de O-MMT.

Após a aquisição do espectro exploratório da O-MMT, foi realizada a análise das linhas de fotoemissão dos elementos presentes na amostra, apresentados na Figura 17 abaixo.

Figura 17 - Espectros de XPS das linhas de fotoemissão 1s do C, O e N e da linha 2p do Si e do Al. Linhas assimétricas foram ajustadas com funções pseudo-voigt simulando linhas de fotoemissão de um mesmo elemento em potenciais de Madelung (ambientes químicos) diferentes. As linhas dos orbitais 2p foram simuladas com funções dublete pseudo-voigt.

Com base nos espectros das linhas de fotoemissão acima, foi possível obter a Tabela 3, com os valores da razão e porcentagem atômica da amostra de O-MMT.

Tabela 3 - Razões e Porcentagens atômicas na amostra de O-MMT baseado nas análises de XPS.

	C%	N%	O%	Si%	Al%	C/Si	C/O	Al/Si
O-MMT	26,74	1,72	42,86	12,73	15,94	3,37	0,58	1,25

He et al.⁴⁸ encontraram para as razões C/Si e Al/Si valores de 3,41 e 0,33, respectivamente, o que indica que a análise realizada na amostra deste trabalho apresentou, na região analisada, mais espécies de Al quando comparada com o trabalho

citado acima. Os valores de porcentagem de carbono e nitrogênio para a amostra analisada estão corroboram com os valores encontrados para a perda de massa, em TG, referente ao surfactante. Além dos valores de razão e porcentagem atômica encontrada por meio da técnica de XPS, informações sobre o estado de oxidação, e consequentemente características estruturais das amostras são obtidas por meio das energias de ligação de cada elemento bem como o número de componentes em cada linha pelos ajustes das curvas da Figura 17.

Como é possível notar, a linha de fotoemissão do orbital 1s do Carbono para a argila organomodificada apresentou duas componentes, sendo a de maior intensidade centrada em 284,5 eV referente a ligação C-C e a de menor intensidade centrada em 286,3 eV referente à ligação C-N, ambas pertencentes ao surfactante. As linhas de fotoemissão relacionadas ao sal quaternário de amônio antes de ser intercalado na argila apresentam energias de ligação em 284,7 e 285,7 eV para as mesmas ligações, essa diferença para a energia de ligação C-N no surfactante puro pode estar relacionada a efeitos de relaxação na energia do estado final ionizado do surfactante. A energia de ligação é função da diferença de energia entre o estado inicial (antes da ionização) e o estado final (ionizado) do surfactante. Se a rede cristalina onde o surfactante se encontra é polarizado após a ionização do orbital 1s do N no surfactante e consegue blindar eficientemente a carga positiva gerada pela ionização, o resultado é uma estabilização do estado final por relaxação (polarização) e uma queda da energia de ligação. Por este raciocínio a rede cristalina formada pelos íons alquilamônio e brometo é mais facilmente polarizada e blinda mais eficientemente a carga positiva gerada na ionização que a rede cristalina formada pelo alquilamônio e o aluminossilicato^{37; 48}. Tais efeitos de estado final já foram responsáveis por

mudanças nas energias de ligação de fosfotungstatos dispersos em ésteres de celulose com grupos alquila de diferentes tamanhos de cadeia⁴⁹.

Para o Oxigênio, foi encontrada uma única componente para o pico, sendo este centrado em 531,7 eV, que corresponde aos aluminossilicatos. Já o elemento Nitrogênio apresenta uma linha de fotoemissão assimétrica que foi ajustada com duas componentes, sendo a de maior intensidade centrada em 402,8 eV e a de menor em 400,4 eV. A primeira componente está relacionada com o surfactante intercalado, e a segunda em menor energia de ligação pode ser relacionada com a formação de uma ligação N-H no sal quaternário de amônio. O Silício e o Alumínio também apresentam energias de ligação em torno de 102,7 eV e 74,0 eV, respectivamente, correspondentes ao ambiente químico encontrado neste tipo de estrutura de aluminossilicatos³⁷.

4.2 Caracterização do Nanocompósito Sintetizado

Após a caracterização da O-MMT, focamos nesta parte do trabalho o estudo e caracterização da PI sintetizada e do nanocompósito formado com O-MMT.

O método de síntese em duas etapas (*two-steps*) é amplamente usado na síntese de Poli(imidas). Trata-se da reação de polimerização do tipo adição, onde um dianidrido e uma diamina à temperatura ambiente em um solvente dipolar e aprótico, como a N, N'-dimetilacetamida (DMAC) ou N-metilpirrolidona (NMP), são empregados para produzir o correspondente ácido poli(âmico), que é então tratado termicamente resultando na Poli(imida) final.

A conversão do ácido poli(âmico) em Poli(imida) pode ser confirmada por espectroscopia vibracional pela análise de bandas características. Desta forma, foram obtidos espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de APA e PI a fim de comparar o desaparecimento e o surgimento de bandas características ao fechamento do anel imida, como ilustrado na Figura 18.

Figura 18 - Esquema da conversão do APA em PI, durante o processo de imidização térmica.

As bandas utilizadas para a análise comparativa entre o APA e a PI estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Bandas de Absorção no Infravermelho de imidas e compostos relacionados⁴³.

APA		PI	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	Atribuição	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
3300-2500	Estiramento OH (Ac. Carboxílicos)	1780	Deformação Axial Assimétrico C=O
~3400	Estiramento N-H (Amidas 1°)	1340	Estiramento C-N (Imida cis-trans)
1660	Estiramento C=O (Amidas 1°)	1205	Estiramento C-N (Imida cis-trans)
1405	Estiramento C-N (Amidas 1°)	800	Vibração N-H (Imida cis-trans)

Durante a ciclo-desidratação do APA temos o aparecimento das bandas relacionadas à imidas e desaparecimentos de bandas relacionadas ao grupamento amídico.

Desta forma, é possível observar na Figura 19 (A), abaixo, e com o auxílio da Tabela 4, a conversão do pré-polímero em poli(imida), visto que houve diminuição da área no espectro na região entre 2500 e 3500 cm^{-1} devido à diminuição da área das bandas características de estiramento da ligação OH e N-H. Ademais, ocorreu também o desaparecimento da banda em 1405 e em 1660 cm^{-1} que são características de amidas primárias como apresentado na Tabela 4 acima, indicadas pelas linhas cinzas cheias no gráfico (Figura 19 (B))⁴³.

Figura 19 - Espectros de FTIR da PI pura, as linhas cheias indicam bandas de amidas e as linhas pontilhadas indicam bandas características da imida. Sendo (A) o espectro completo e (B) a região em menores números de onda, indicando as bandas características da conversão de APA em PI.

Fonte - Battirola L.C., Gasparotto L.H.S. *et al.*, Poly(imide)/Organically-Modified Montmorillonite Nanocomposite as a Potential Membrane for Alkaline Fuel Cells, **Membranes** v. 2 n. 3, p. 432, 2012.

Por outro lado, bandas atribuídas ao grupamento imida apareceram no espectro (B) da Figura 19, estes picos localizados em 1780, 1340, 1205 e em torno de 800 cm^{-1} (linhas pontilhadas) indicam o fechamento do anel e a formação da imida, confirmando que o tratamento térmico converteu APA em PI.

Os nanocompósitos sintetizados neste trabalho apresentaram bandas, de absorção no infravermelho, características da argila em torno de 1040 e 917 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais de deformação axial das ligações Si-O-Si e Al-OH-Al, respectivamente, estas bandas são indicadas na Figura 20 por linhas pontilhadas⁴³.

Figura 20 - Espectros de FTIR dos nanocompósitos sintetizados. As linhas pontilhadas indicam as bandas características da argila.

Além do mais, tendo em vista a mudança de grupos funcionais amida para imida ao longo da imidização e do fato destes grupos apresentarem modos vibracionais com alta absorvidade molar (modos de formação assimétrica e simétrica da imida e da amida) decidiu-se determinar o grau de imidização das PIs usando o FTIR. Onde a taxa de imidização foi investigada a partir da razão entre as áreas de bandas relacionadas com o processo de imidização e bandas que não participam deste processo. Comumente, a taxa de imidização é acompanhada pela evolução da banda em torno de 1780 cm⁻¹, entretanto, esta banda pode ser afetada pela presença de anidrido na amostra, levando a um resultado errôneo do grau de imidização. Assim sendo, neste trabalho foi escolhida para o cálculo da taxa de imidização a banda da imida referente à ligação C-N na região de 1340 cm⁻¹, que não sofre esta interferência do anidrido. O cálculo da taxa de imidização utilizando a banda em 1780 cm⁻¹ foi realizado somente para comparação dos resultados, portanto não se espera com eles valores absolutos, mas obter uma tendência. Os valores apresentados na

Figura 21 são uma média de três espectros. Assim sendo, com o intuito de eliminar erros devido a uma diferença de espessura, um pico de infravermelho que não participa do processo de imidização é normalmente usado na literatura com um padrão interno, e todos os outros picos tiveram suas áreas normalizadas em relação a esta banda. O pico escolhido foi o estiramento C=C do anel aromático p-substituído em torno de 1500 cm^{-1} (indicado por uma seta vermelha na Figura 19(B))#.

Figura 21 - Imidização normalizada (pela área da banda em 1500 cm^{-1}) em relação ao tempo de cura das amostras de PI pura. Em (A), variação da área das bandas em 1340 cm^{-1} (símbolos abertos) e em 1780 cm^{-1} (símbolos fechados) com o tempo. Em (B), grau de imidização da amostra com o tempo determinado somente pelo uso da área da banda em 1340 cm^{-1} . As barras de erro representam o desvio padrão das medidas.

A presença de aditivos em materiais compósitos e as mudanças em cristalinidade das matrizes polimérica ou dos aditivos nos materiais compósitos podem ser estudadas por difração de raios X. Os difratogramas obtidos permitem avaliar se a argila está presente e se houve alteração de cristalinidade ou esfoliação da mesma. Durante a formação do

nanocompósito a argila pode estar dispersa na matriz polimérica de diferentes formas, formando diferentes tipos de nanocompósitos, tais como: a) nanocompósito convencional, b) intercalado, c) esfoliado ordenadamente e d) esfoliado desordenadamente. A Figura 22 mostra esquemas destes diferentes arranjos⁸.

Figura 22 - Esquema de tipos de nanocompósitos formados com a adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas, modificado de⁷.

Fonte: LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, 15 (1-2), 13, 1999.

A forma como a argila está dispersa na matriz polimérica será fator determinante nas propriedades mecânicas e térmicas para o compósito PI/O-MMT sintetizado. Segundo trabalhos publicados na literatura científica,^{2; 50} as formas de dispersão esfoliada, na qual as camadas de aluminossilicatos são completamente separadas, e a forma intercalada, são as que proporcionam materiais com propriedades térmicas e mecânicas melhoradas quando

comparada com as outras formas. Havendo intercalação do polímero entre as camadas das argilas, ou seja, havendo troca do sal quaternário de amônio, ou preenchimento do espaço entre as camadas da argila por cadeias poliméricas, e dependendo da densidade de empacotamento, temperatura e comprimento da cadeia alquila, o surfactante ou o polímero podem intercalar formando estruturas em mono-, bi-, pseudo-tri-camadas ou ainda estruturas do tipo parafina, como mostrado por Le Baron *et al.*⁸ (Figura 7). Estas estruturas de mono-, bi- e pseudo-tri-camadas possuem espaçamentos basais característicos, sendo de 13,2, 18,0 e 22,7 Å, respectivamente⁸.

Os padrões de DRX obtidos para a argila organomodificada O-MMT (A), os filmes de PI pura (B) e de PI com O-MMT nas percentagens de 3,3% (C), 5,3% (D) e 8,3% (E) em massa para os materiais sintetizados neste trabalho estão na Figura 23. O difratograma da PI pura apresenta apenas um pico largo dito halo amorfo, ou seja, característico de um material não cristalino^{16; 45}. Nos difratogramas dos materiais nanocompósitos com 3,3%, 5,3% e 8,3% em massa de argila, além do halo amorfo da PI, observa-se um pico em torno de 6,90° para a amostra com 3,3% em massa de argila e em torno de 6,12° para as amostras com 5,3% e 8,3% em massa de argila, o qual foi atribuído à difração pelo plano (001) da argila organomodificada⁵¹. Quando o plano (001) da PI/O-MMT é comparado com o pico da argila organomodificada pura, Figura 23, observa-se um deslocamento positivo de 2,50° para a PIMel/O-MMT 3,3% e de 1,62° para as amostras PIMel/O-MMT com 5,3% e 8,3% de argila em massa.

Figura 23 - Difratogramas das amostras de: A) O-MMT e das amostras de PI sintetizadas: B) pura; C) 3,3%, D) 5,3% e E) 8,3% de O-MMT em composição.

A argila montomorilonita quando modificada (intercalada) com o sal quartenário de amônio, o hexadeciltrimetilamônio, possui um pico intenso para o plano (001) em torno de $4,70^\circ$ como reportado por Litina *et al.*⁴⁵. É relatado que este pico em $4,71^\circ$ corresponde a uma distância interlamelar d_{100} igual a $18,8 \text{ \AA}$. Esta distância interplanar maior pode ser compreendida da seguinte forma: (i) $9,6 \text{ \AA}$ são em função da espessura da camada de aluminossilicato, enquanto, que $9,2 \text{ \AA}$ correspondem ao comprimento da molécula de amônia quaternária no interior da lamela com seu eixo molecular inclinado em relação à superfície da lamela, como descrito na seção 4.1. Portanto, usando-se os valores de 2θ obtidos a partir das Figuras 23 (C) e (E), observa-se que o pico referente ao espaçamento interlamelar da argila organomodificada fornece uma distância interlamelar, d_{001} , entre $14,4$ e $12,8 \text{ \AA}$ para a argila incorporada nas poli(imida)s. Esses valores mais curtos para a distância

dos planos (001) das amostras sintetizadas implicam numa diminuição do espaçamento basal da argila na presença do ácido poli(âmico) com posterior conversão em PI que será discutido a seguir.

Lan, *et al.*⁵² examinaram a intercalação do ácido poli(âmico) na região interlamelar de uma série de montmorilonitas modificadas organicamente com sais quaternários de amônio com diferentes tamanhos de cadeia polimérica e avaliaram a subsequente conversão do APA em PI. Desta forma, os autores mostraram que o hexadeciltrimetilamônio, o mesmo sal presente na argila utilizada neste trabalho, na presença da PI apresenta pico característico em $6,70^\circ$ ($d_{100} = 13,2 \text{ \AA}$), que está próximo dos valores obtidos na Figura 23 (C) e (E), onde o pico referente ao espaçamento interlamelar da argila organomodificada na presença de PI aparece entre $6,10^\circ$ e $6,88^\circ$.

Além disso, Lan, *et al.*⁵² relataram que a intercalação da montmorilonita é estabelecida na fase de ácido poli(âmico) anteriormente à formação da PI. Os autores também sugerem que a PI toma uma forma empacotada dentro do espaço interlamelar para se acomodar em um espaço de $13,2 \text{ \AA}$ e/ou introduz-se dentro das cavidades hexagonais da superfície da lamela. Ademais, Yang, *et al.*⁵³ mostraram que a substituição do hexadecil-trimetilamônio por ácido p-amino benzóico proporciona a formação de compostos de intercalação do tipo hóspede-hospedeiro com pico de difração em $6,94^\circ$ ($d_{100} = 12,74 \text{ \AA}$). Assim sendo, é possível sugerir que esta diminuição do espaçamento basal observado na Figura 23, ocorre, devido à troca do sal quaternário de amônio de dentro da região interlamelar pelo ácido Poli(âmico) e subsequentemente o processo de polimerização para PI a 300°C dentro deste espaço confinado. Neste ponto, é importante ressaltar que pode ocorrer em paralelo, entretanto em menor extensão, a intercalação e o esfoliamento seguido de dispersão das

argilas organomodificadas na matriz do polímero após a polimerização, como evidenciado na curva (D) da Figura 23 com a queda da área do pico em torno de 6,7°.

Esta hipótese de esfoliamento será discutida posteriormente, sendo suportada pelos resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM). O nanocompósito formado por argila e Poli(imida) possui módulo de elasticidade e alongação à ruptura superior ao da PI pura, o que indica que a argila organofílica pode agir como um agente de reforço na matriz polimérica como discutido por Maragaphan *et al.*⁵⁰.

Outro aspecto importante a ressaltar na Figura 23 é a formação de picos na região do halo amorfo da PI, entre 15 e 30° em 2 Θ , após a adição de argila organomodificada. Estes picos indicam a presença de estruturas cristalinas ou ordenadas na amostra, com a adição da O-MMT na matriz polimérica a cristalinidade foi em torno de 63%, o cálculo da porcentagem de cristalinidade foi feito pela Equação 4, após os picos e o halo amorfo nos difratogramas terem sido obtidos por ajuste de curva com funções gaussianas. O ajuste de curvas permitiu obter a área da região de espalhamento amorfo e a área dos picos de difração para usar na equação 4.

$$\%C = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \cdot 100 \quad \text{Eq.4}$$

Onde, %C é a porcentagem de cristalinidade, I_c é a área dos picos de difração, I_a é a área do halo amorfo e K é uma constante de proporcionalidade correspondente às amostras 100% amorfas e 100% cristalinas, e é característica de cada polímero, no qual é 0,98 para a poli(imida).⁵³ Assim, tem-se que além da inserção da PI no interior das lamelas da argila, a O-MMT serve de ponto de nucleação e crescimento durante a polimerização.

A melhora na resistência térmica pode ser investigada com experimentos de termogravimetria. Na Figura 24 temos as curvas de TG das amostras de APA puro e dos APA/O-MMT sintetizados.

Figura 24 - Curvas termogravimétricas da amostra de PI e O-MMT: A) TG e B) DTG.

Nas curvas termogravimétricas da Figura 24, é possível observar três regiões de perda de massa. A primeira começa à temperatura ambiente terminando próximo a 110-120 °C, o segundo na faixa entre 120-450 °C e o terceiro entre 500 e 850 °C. Desta forma, é possível fazer três observações importantes nas curvas de DTGA da Figura 24 (B): (i) uma queda na área devido à perda de massa na região de 120 a 250 °C, (ii) aumento da intensidade do ombro na região entre 250 a 380 °C, e (iii) deslocamento do pico em torno de 600 °C para maiores temperaturas.

Em (i), analisando a primeira queda de percentagem de massa em (A) ou o primeiro pico de perda de massa do APA entre 120 °C e 250 °C (B) tem-se que a adição de montmorilonita no APA proporciona uma menor perda de massa quando comparado com a

adição da Melamina (Mel). Este fato pode estar ligado à diluição do APA pela adição da argila organofílica. Para análise do efeito da adição de aditivos na matriz polimérica as áreas relacionadas à perda de massa no pico entre 120 °C e 250 °C em (B) estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores das áreas do pico em torno a 200 °C da curva de DTGA das amostras estudadas e a suas diferenças em relação ao APA puro.

Amostra	Área Pico 1
APA	20,1
APAMel	19,1
APAMel/O-MMT 3,3%	14,7
APAMel/O-MMT 5,3%	15,0
APAMel/O-MMT 8,3%	14,6

Analisando os dados apresentados na tabela acima, é esperado que a variação de perda de massa para os materiais seja inversamente proporcional à massa de melamina mais a de O-MMT adicionadas na matriz polimérica. Desta forma, observamos que a amostra APAMelMont com adição de 3,3% de O-MMT na matriz polimérica proporciona uma menor perda massa (em torno de 25%) quando comparada com as amostras de APA puro e de APAMel com adição de apenas 1% de Mel (em torno de 30%) confirmando assim a diluição da PI com a adição de O-MMT. Entretanto, comparando as diferentes amostras de APAMel/O-MMT com porcentagens de 3,3% a 8,3% em massa de argila, observou que a variação da massa de argila na matriz polimérica não proporciona grandes mudanças no valor da área do pico entre 120 a 250 °C. Esta constância na área de perda de massa com o aumento da concentração da argila na faixa entre 3,3 e 8,3% pode ser explicada pela heterogeneidade da matriz polimérica devido à presença de estruturas de intercalação entre o APA e a O-MMT e/ou O-MMT esfoliadas, como mostrado pelos difratogramas de raios X.

Outra hipótese é o início de perda de massa pelo surfactante presente na argila nesta faixa de temperatura.

A fim de suportar estas evidências de heterogeneidade na matriz polimérica, experimentos de MET e MEV foram realizados para o material PIMel/O-MMT 3,3 e 8,3 % respectivamente. A Figura 25 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras citadas acima.

Figura 25 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão obtidas em HAADF – STEM, para as amostras: (A) PIMel/O-MMT 3,3% e (B) PIMel/O-MMT 8,3%.

A imagem de MET em campo escuro mostrada na Figura 25 permite distinguir a região onde aparecem aluminossilicatos e o polímero. Em campo escuro, as regiões claras são regiões que concentram elementos de maior número atômico médio. Na imagem (A) temos uma região elipsoidal clara, assinalada com um círculo amarelo, indicando um cristalito em escala micrométrica de O-MMT e fibrilas saindo dele e adentrando a região escura onde se situa o polímero. Assim, as linhas claras separadas representam argila parcialmente esfoliada distribuídas de forma homogênea na matriz polimérica para o material PIMel/O-MMT 3,3%. Para a amostra PIMel/O-MMT 8,3%, é possível observar cristalitos maiores de argila, também em destaque por um círculo amarelo, e outros de tamanho menor,

espalhados na matriz polimérica. Na imagem (B), a observação de estruturas esfoliadas ou intercaladas é mais difícil, pois nesta imagem a amostra está na forma de uma fatia muito fina, sob uma grade metálica recoberta com carbono com buracos de diferentes tamanhos, como explicado na seção experimental.

Os aglomerados de argila e as estruturas esfoliadas são melhores observados por microscopia eletrônica de varredura, Figura 26.

Figura 26 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras: (A) PI, (B) PIMel/O-MMT 3,3% e (C) PIMel/O-MMT 8,3%. Obtidas em duas magnitudes de ampliação: 3 K coluna da esquerda e 10 K coluna da direita.

Pelas imagens apresentadas acima é possível observar a diferença em morfologia pela inserção de argila na matriz polimérica, além disso, é possível observar em ambos os nanocompósitos que há aglomeração de argila, bem como a presença de estruturas esfoliadas (estruturas esbranquiçadas sem forma definida). De modo geral, tem sido reportado, que quando a concentração da argila é inferior a 5% em massa, a estrutura esfoliada é a forma dominante na matriz. Entretanto, para percentuais em massa de argila acima de 5%, a mistura das estruturas intercaladas e esfoliadas é normalmente formada. Porém, conforme mostrado na Figura 26-C, para o material com 8,3% de argila, é possível observar uma maior quantidade de estruturas de argila não esfoliada e mais aglomerada que na amostra PIMel/O-MMT3,3%. Para confirmar a presença de argila nestes aglomerados foi realizado um mapeamento do MEV, indicando os quais os elementos presentes e a distribuição destes na amostra, Figura 27.

Figura 27 – Mapeamento por MEV dos elementos Carbono, Oxigênio, Alumínio e Silício na amostra PIMel/O-MMT 8,3%.

Na Figura 27 os pontos brancos indicam a presença do elemento escolhido para análise. Desta forma, confirma a presença de silício nas regiões esbranquiçadas mais fortes, presente na micrografia do nanocompósito investigado. Trabalhos na literatura indicam a presença das duas morfologias, estruturas de argila intercalada e esfoliada, normalmente coexiste na maioria dos sistemas polímero/argila⁵⁴. Assim, os pontos brancos distribuídos aglomerados nas regiões brancas mais fortes, indicam a presença de argila com a estrutura organizada, além dos pontos brancos distribuídos por toda a imagem, referente ao elemento Silício, indicarem a presença de estruturas esfoliadas, como indicado por MET.

O segundo evento nas curvas termogravimétricas da Figura 24, aumento da intensidade do ombro na região entre 250 a 380 °C pode estar relacionado com o tipo de molécula perdida durante o aquecimento térmico. Carroccio *et al.*⁵⁵ mostraram diferentes tipos de polímeros de baixa massa molecular, conhecidos como oligômeros, perdidos por PIs na temperatura do “ombro” encontrado na curva de DTGA, além de moléculas de CO, CO₂ e água. Do mesmo modo, a região do segundo evento é também a principal região de decomposição do surfactante presente na O-MMT.

Já o deslocamento do terceiro pico, o evento (iii) em torno de 600 °C, Figura 24, indica uma maior estabilidade cinética ou termodinâmica do material. Na curva termogravimétrica, o pico mostra um deslocamento da temperatura *onset*, ou seja, de início, de degradação para maiores valores de temperatura que é proporcional à porcentagem em massa de argila adicionada, indicando, assim, um ganho em estabilidade térmica. Esta estabilidade cinética pode ocorrer pelo menor difusividade térmica da argila em relação ao polímero. A Tabela 6 mostra o ganho de estabilidade térmica dos compósitos sintetizados com a adição de O-MMT.

Tabela 6 – Aumento de estabilidade térmica com a formação do nanocompósito.

Amostra	T (°C)	Ganho estabilidade Térmica (°C)
APA	622	-
APAMel/O-MMT 3,3%	626	4
APAMel/O-MMT 5,3%	643	21
APAMel/O-MMT 8,3%	650	28

A tabela acima mostra que a adição de argila organofílica aumenta a estabilidade térmica das PIs estudadas chegando a um ganho de estabilidade para o material com 8,3 % em massa de argila de 28 °C em relação à temperatura da PI pura.

Nas análises por DSC as amostras de PIs sintetizadas apresentaram picos endotérmicos em torno de 150 °C, Figura 28, porém, a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) não foi possível devido ao limite de detecção do equipamento, entretanto, segundo a literatura, a PI sintetizada neste trabalho teria a temperatura de transição vítrea em torno de 305 °C¹⁶.

Figura 28 – Curvas de DSC das amostras poliméricas (A) PI pura, (B) PIMel, (C) PIMMT 3,3%, (D) PIMel/O-MMT 3,3% e (E) O-MMT.

O pico endotérmico pode ser atribuído a eventos que ocorrem em temperaturas menores do que a temperatura de fusão, como por exemplo, a fusão de moléculas menores, como, monômeros, presentes na estrutura polimérica, explicando desta forma, o aparecimento de um pico de fusão abaixo da temperatura de transição vítrea.

A superfície dos materiais foi analisada por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) com a intenção de investigar as características da superfície dos nanocompósitos. Os espectros das amostras sintetizadas apresentaram as linhas de fotoemissão correspondente aos elementos carbono, oxigênio e nitrogênio para a amostra de PI pura e carbono, oxigênio, nitrogênio, silício e alumínio para as amostras com adição de O-MMT na composição (Figura 29). Nos espectros das amostras de nanocompósitos, o aumento de intensidade da linha de fotoemissão do oxigênio e a presença das linhas características do silício (Si 2p) e do alumínio (Al 2p) confirmam a formação do material híbrido.

Deste ponto em diante na discussão dos dados de XPS serão sempre representados os espectros das amostras PI pura e PIMel/O-MMT 8,3%. Para facilitar a visualização, os valores de energia de ligação, porcentagem atômica e razão atômica das demais amostras serão apresentadas em tabelas.

Figura 29 – Espectros exploratórios de XPS das amostras de (A) PI pura e (B) PIMel/O-MMT 8,3%.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de razão atômica e as porcentagens atômicas de cada amostra.

Tabela 7 - Porcentagens atômicas e razões atômicas das amostras de PIs estudadas.

Amostras	Porcentagens Atômicas				Razões Atômicas		
	% C1s	% O1s	% N1s	% Si2p	C/O	C/N	C/Si
Teórico PI Pura	76,67	16,67	6,67	-	3,53	8,82	-
PI Pura	76,07	17,03	6,91	-	4,47	11,01	-
PIMel/O-MMT 3,3%	53,45	33,65	5,67	7,23	1,59	9,42	7,39
PIMel/O-MMT 5,3%	49,32	35,46	5,46	9,76	1,39	9,03	5,05
PIMel/O-MMT 8,3%	46,76	38,70	5,26	9,28	1,21	8,89	5,04

Pode ser observado que as porcentagens atômicas da amostra de PI pura estão muito próximas do valor teórico para este material, confirmando que a composição química da superfície da amostra é idêntica ao que se esperava para o material 100% imidizado.

Para os nanocompósitos com O-MMT em sua composição houve um aumento da porcentagem de oxigênio que já era esperado devido à grande quantidade de íons O^{2-} nos aluminossilicatos.

A porcentagem de Si não apresenta uma linearidade com o aumento da quantidade de argila na composição do nanocompósito, a porcentagem atômica do Si na superfície atinge um valor constante após 5,3% em massa de argila adicionada na síntese. Isto pode ser resultado da formação de aglomerados de argila na matriz polimérica e/ou a segregação da argila para o interior da matriz polimérica.

As razões apresentadas na tabela acima indicam uma diminuição da razão C/O com a adição de O-MMT na PI, o que já era esperado visto que a argila contém uma quantidade grande de oxigênio, já a razão C/N diminuiu com a formação dos nanocompósitos. Provavelmente devido à aglomeração da argila na matriz polimérica, como mostrado pelas imagens de MEV, com o aumento da quantidade de argila no NC, desta forma, a área analisada pelo XPS pode ser muito pequena para alcançar a argila presente no interior do material. Esta hipótese ganha força quando se observa que a razão C/Si também diminuiu com o aumento da quantidade de argila adicionada.

O valor de energia de ligação de um fotoelétron emitido está relacionado com os números quânticos de um dado orbital de determinado átomo ao qual ele se encontrava. Portanto, a identificação dos elementos presentes na superfície da amostra é feita diretamente pelos valores de energia de ligação dos picos dos fotoelétrons e pela análise do número de componentes encontrado para cada grupo funcional obtido pelo ajuste das curvas³⁵. A Figura 30 apresenta as estruturas moleculares das PIs sintetizadas.

Figura 30 - Estrutura molecular da (A) Poli(imida) modificada com Melamina e (B) Poli(imida) pura.

O surgimento de linhas satélites conhecidas como “*shake-up*” são decorrentes de efeitos de estado final, onde processos de fotoemissão são acoplados a transições eletrônicas, que tornam a análise do espectro de fotoemissão mais delicada. Estes processos têm sua probabilidade determinada pelas regras de seleção dipolares das transições eletrônicas envolvidas. Desta forma só ocorrem quando o material apresenta transições eletrônicas permitidas por spin e por Laporte, como as transições $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$ em anéis aromáticos³⁶.

A linha de fotoemissão 1s do nitrogênio apresenta para amostras de poli(imida) uma banda centrada em 400,7 eV atribuída ao nitrogênio da imida. Para o oxigênio, o espectro de XPS em alta resolução da PI apresenta uma componente em torno de 532,3 eV, característica do grupamento carbonila neste grupo funcional³⁷.

Na Figura 31 estão apresentados os espectros de XPS para a linha de fotoemissão 1s do carbono para as amostras PI e PIMel/O-MMT 8,3% com as componentes encontradas após o ajuste das curvas. A linha abaixo do espectro é denominada de “resíduo” e é obtida

pela diferença entre o espectro obtido experimentalmente e a somatória das componentes ajustadas. O resíduo é um dos possíveis parâmetros usados para verificação da confiabilidade do ajuste feito.

Figura 31 - Espectros em alta resolução de XPS da linha de fotoemissão 1s do C para (A) PI pura e (B) PIMelMMT 8,3%.

É possível observar três componentes principais nos espectros de XPS do carbono das amostras PI e PIMel/O-MMT 8,3%, sendo as componentes em azul, centradas em 284,7 eV correspondentes as ligações C-C presente nos anéis aromáticos. As componentes em vermelho, centradas em 285,5 e 285,7 eV correspondem as ligações C-N na cadeia polimérica. As energias de ligação para o carbono pertencente à carbonila estão localizadas em 288,1 e em 288,0 eV para o polímero puro e para o nancompósito com 8,3% em massa de argila em sua composição, respectivamente.

Para as demais amostras, a linha de fotoemissão 1s do carbono apresentou as energias de ligação apresentadas na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 – Energias de ligação para as componentes da linha de fotoemissão 1s do carbono.

Elemento	Amostras			
	PI	PIMel/O-MMT3,3%	PIMel/O-MMT5,3%	PIMel/O-MMT8,3%
C-C	284,7	284,7	284,7	284,7
C-N	285,5	285,7	285,7	285,7
C=O	288,1	288,0	288,2	288,0
Shake up	290,5	291,9	291,9	290,0

É possível observar que há um pequeno deslocamento das energias de ligação do grupo C-N e C=O entre a amostra de PI sintetizada quando comparada com a literatura, estes deslocamentos podem ser resultado da forma como os espectros foram obtidos, visto que os valores de referência encontrados no NIST ou analisados por Chastain e Moulder eram filmes finos⁵⁶, além de utilizarem aparatos de compensação de carregamento diferentes dos usados neste trabalho. Em relação aos nanocompósitos sintetizados as energias de ligação encontradas apresentaram pequenos deslocamentos em relação aos valores de referencia devido à modificação do ambiente químico provocado pela adição da O-MMT na matriz polimérica, causando uma correção do carregamento não eficiente.

A Figura 32 apresenta os espectros em alta resolução para a linha de fotoemissão 1s do oxigênio.

Figura 32 – Espectros de XPS em alta resolução para o oxigênio para as amostras de (A) PI e (B) PIMel/O-MMT 8,3%.

Nos espectros acima é possível observar duas componentes centradas em 532,0 e 532,8 eV para a amostra de PI pura, estas energias de ligação caracterizam as ligações C=O das carbonilas presentes nos anéis aromáticos e a carbonila entre os anéis aromáticos. Já para o nanocompósito PIMel/O-MMT 8,3% as componentes estão centradas em 530,7, e 531,8 eV as quais estão relacionadas com as carbonilas como citado acima para a PI pura, além de uma componente em 533,2 eV, a qual está provavelmente relacionada com o oxigênio presente na camada de aluminossilicato. Para as demais amostras as energias de ligação estão apresentados na Tabela 9³⁷.

Tabela 9 – Energias de ligação para as componentes da linha de fotoemissão 1s do oxigênio.

Elemento	Amostras			
	PI	PIMel/O-MMT3,3%	PIMel/O-MT5,3%	PIMel/O-MT8,3%
O=C*	532,0	530,9	530,9	530,7
O=C**	532,8	531,6	531,8	531,8
Argila	-	532,7	532,8	533,2

* oxigênio presente nas carbonilas nos anéis aromáticos, **oxigênio presente na carbonila entre os anéis aromáticos.

As energias de ligação apresentadas pelos nanocompósitos mostraram um pequeno deslocamento em relação à PI pura, indicando a modificação do ambiente químico.

A Figura 33 apresenta os espectros de XPS para o elemento nitrogênio das amostras PI pura e do nanocompósito com 8,3% em massa de argila em sua composição.

Figura 33 – Espectros de XPS em alta resolução para o nitrogênio para as amostras de (A) PI e (B) PIMel/O-MMT 8,3%.

Após ajuste de curva o pico N1s da PI pura apresentou uma única componente, enquanto o melhor ajuste foi obtido com duas componentes para a amostra de nanocompósito. As duas amostras apresentaram uma componente relacionada com o nitrogênio da imida, sendo a mesma centrada em 400,6 eV para a PI pura e em 400,1 eV

para o nancompósito, já a segunda componente em 401,8 eV presente no espectro (B) da Figura 33 é devido ao nitrogênio presente no sal quaternário de amônio, presente na argila organofílica. Todas as amostras sintetizadas que apresentam sinal de O-MMT tiveram o acréscimo de uma componente para o nitrogênio em maior energia de ligação, que deve estar relacionada com o grupo $-NR_4^+$, entretanto, a energia encontrada apresentou um deslocamento para menores energias de ligação (Tabela 10, abaixo) em relação à encontrada para a O-MMT (402,8 eV). Este deslocamento é provavelmente função do meio que está envolvendo o sal quaternário de amônio, que antes era o aluminossilicato e agora, no NC é a PI. Desta forma, a mudança de constante dielétrica entre estes dois meios (efeito de relaxação intermolecular) mais a desalquilação parcial resultando em amina terciária, levando a um deslocamento do pico em relação ao pico de referência encontrado na análise da amostra de O-MMT.

Abaixo estão indicadas as energias de ligação para todas as amostras estudadas.

Tabela 10 – Energias de ligação obtidas após ajuste de curvas para as componentes gaussianas das linhas de fotoemissão 1s do nitrogênio.

Elemento	Amostras			
	PI	PIMel/O-MMT3,3%	PIMel/O-MMT5,3%	PIMel/O-MMT8,3%
N-C	400,6	400,1	400,1	400,1
Argila	-	401,1	401,2	401,8

Por fim, o espectro em alta resolução da amostra PIMel/O-MMT 8,3% apresentou uma única componente para o elemento silício, como pode ser visto na Figura 34, provando que não há formação de picos no silício devido ao carregamento diferencial com a formação do NC.

Figura 34 – Exspectro de XPS em alta resolução para o silício 2p para a amostra PIMel/O-MMT 8,3%.

As energias de ligação após ajuste de curvas das linhas de fotoemissão do Si2p presentes nos nanocompósitos estão apresentadas na Tabela 11. Na figura acima, é possível observar a forma simétrica da linha de fotoemissão indicando a presença de uma só componente para o silício.

Tabela 11 – Energias de ligação obtidas a partir de ajuste de curvas para as componentes da linha de fotoemissão 1s do Si 2p.

Elemento	Amostras			
	PI	PIMel/O-MMT3,3%	PIMel/O-MMT5,3%	PIMel/O-MMT8,3%
Argila	-	102,4	102,7	102,4

As energias de ligação encontradas para a linha de fotoemissão 2p do silício corroboram com aquela encontrada para a O-MMT apresentando pequenos desvios quando analisada na matriz polimérica.

4.3 Aplicações das Amostras Sintetizadas

4.3.1 Eletrólito Polimérico

A eficiência das células a combustível é influenciada por vários parâmetros incluindo temperatura de operação, pressão e umidade relativa dos gases de alimentação. Nas células a combustível alcalinas AFC, a membrana de troca aniônica (*Anion Exchange Membrane* – AEM) é um dos principais componentes da célula, entretanto, a fim de melhorar o desempenho da célula a combustível, a membrana precisa possuir determinadas propriedades e é essencial entender quais destas propriedades influenciam diretamente o desempenho da célula.

Para um bom desempenho da AFC o eletrólito polimérico precisa apresentar algumas características desejáveis nas condições de operação:

- a) Boa condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica. Baixo *crossover* de combustível, ou seja, baixa permeabilidade ao combustível;
- b) Alta estabilidade mecânica.

Alta condutividade iônica pode ser obtida pelo aumento de grupos catiônicos na membrana, entretanto, este aumento de grupamentos carregados tende a resultar na perda de resistência mecânica, o que influencia diretamente a eficiência da célula²⁶.

Outro enfoque a ser dado no desenvolvimento de eletrólitos poliméricos é a escolha do grupo catiônico de maneira a assegurar uma adequada mobilidade iônica, uma vez que a condutividade é proporcional à carga dos íons presentes na amostra, à concentração dos portadores de carga bem como a mobilidade dos segmentos poliméricos. Desta forma, com relação ao mecanismo de condução em um polímero, pode-se dizer que no eletrólito

polimérico o solvente é a matriz, diferenciando assim do eletrólito sólido pela mobilidade. Nos polímeros os sítios de solvatação estão covalentemente ligados na cadeia polimérica por ligações flexíveis, assim, o deslocamento de cadeias poliméricas juntamente com os íons, como nos líquidos, é praticamente impossível, especialmente quando tratamos de polímeros onde há reticulação entre as cadeias. Dessa forma, o mecanismo de condutividade tem origem em um processo de solvatação-dessolvatação ao longo das cadeias poliméricas. Quando o íon efetivamente se complexa no sítio de solvatação, há uma separação entre as cargas iônicas, onde cátion e ânion se movem em direções opostas. Ademais, a seleção do grupamento catiônico é crucial, uma vez que ele também irá influenciar diretamente na estabilidade química da membrana^{26; 57; 58}.

A PI apresenta excelente estabilidade mecânica, térmica e química, entretanto não possui grupos trocadores de íons. Desta forma, ao formarmos o nanocompósito com argila O-MMT ocorre à liberação de grupos tetra-alquilamônio catiônico na matriz de PI, ver seção sobre DRX. O hexadeciltretilamônio é um tensoativo, portanto, tem baixa energia superficial e tenderá a se aglomerar na superfície externa e interna (superfície de canais e poros) do nanocompósito. O nanocompósito passa então a possuir grupos trocadores aniônicos fisicamente ancorados na sua superfície, em especial na superfície dos canais, Figura 35.

Figura 35 – Esquema da presença de surfactante na superfície polimérica e condução dos íons hidroxila.

Paralelamente, se espera que a adição de argila leve a um aumento da resistência mecânica e térmica em relação à PI original e aumente a porosidade, seja aumentando o número de canais, seja pelo aumento dos diâmetros destes canais.

A capacidade da membrana para absorver o eletrólito pode afetar a eficiência da célula e está diretamente relacionada à porosidade das membranas. Desta forma, foram realizados testes de absorção de solução alcalina pelas amostras sintetizadas, os resultados apresentadas para cada amostra em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 36. É possível observar um aumento da absorção da solução alcalina com o aumento da temperatura para os materiais, este aumento pode ser causado por uma pequena modificação estrutural causado pelo tratamento das amostras de PI em KOH. Yu e Ko⁵⁹ mostraram que o tratamento de poli(imidas) em solução alcalina de KOH (1,0 mol L⁻¹) por 20 minutos a 80 °C pode levar à hidrólise do polímero resultando na abertura do anel imídico, formando estruturas do tipo poli(amato) de potássio⁵⁹. Desta forma, as amostras sintetizadas neste trabalho foram imersas em solução de KOH (1,5 mol L⁻¹) e deixadas por 4 horas nesta solução em diferentes temperaturas, somente acima de 75 °C foi possível constatar de fato

que as soluções de imersão apresentavam uma coloração amarelada. Entretanto, as amostras tornaram-se mais flexíveis após o tratamento em KOH, provavelmente devido à hidrólise.

Figura 36 - Valores de Absorção de solução alcalina pelas amostras em diferentes temperaturas.

As amostras de PI e de PIMel apresentaram porcentagens de absorção muito próximas, o que é esperado já que não foi detectado nenhuma mudança morfológica significativa na PI pela inserção de Mel, observado por MEV. As amostras PI/O-MMT 3,3% e PIMel/O-MMT 3,3%, também apresentaram valores de absorção próximos visto que a quantidade de MMT adicionada foi a mesma. Além disso, as amostras citadas acima apresentaram valores de absorção a 75 °C muito próximos, o que pode indicar um nivelamento da quantidade de solução alcalina absorvida por essas amostras, ou seja, uma quantidade limite de absorção. Todos os nanocompósitos apresentaram valores de absorção de solução mais elevados do que aqueles para a PI pura.

Ademais, este aumento da porcentagem de solução absorvida pelos nanocompósitos sintetizados pode ser indício do aumento da porosidade da PI pela adição da argila, como discutido anteriormente, bem como pela a abertura de micro-poros presentes nas amostras devido ao aumento da temperatura.

Após o “encharcamento” das amostras com solução de KOH, foi investigada a condutividade iônica das amostras, para isso, as amostras foram mantidas em solução alcalina (1,5 mol L⁻¹) em torno de 50 °C até atingirem cerca de 100% de ganho de massa, isso foi feito para que o “encharcamento” excessivo não comprometesse as propriedades mecânicas das amostras. A condutividade, então, foi calculada usando a resistividade iônica do nanocompósito obtida por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), para isso foi usando uma configuração de célula a combustível, sendo a condutividade obtida a partir da equação descrita na seção experimental e reescrita aqui.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \text{ S cm}^{-1} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde, σ , R , l e A são a condutividade iônica, a resistividade obtida pela impedância eletroquímica, a espessura da amostra e a área da amostra analisada, respectivamente. Abaixo está apresentada a condutividade iônica da amostra PI.

A Figura 37 representa as condutividades iônicas da PI pura e do nanocompósito PI/O-MMT 3,3% como função da temperatura.

Figura 37 - Condutividade iônica das amostras de PI e PI/O-MMT 3,3%.

Como dito anteriormente, a condutividade é uma propriedade muito importante em membranas polieletrólitos, os valores de condutividade alcançados pelas amostras apresentadas na figura acima ainda são baixas para uma aplicação prática, entretanto, os valores já são considerados razoáveis quando comparados com a literatura, uma vez que materiais formados pela mistura de KOH e uma matriz de quitosana apresentaram valores próximos (PI/O-MMT cerca de 0,032 S cm⁻¹ e Quitosana/KOH 0,01 S cm⁻¹ ambas a 60 °C) sendo que a amostra derivada de quitosana apresenta problemas parecidos com aqueles presentes na AFC quando trabalhando com eletrólito líquido, ou seja a carbonatação. Além disso, membranas baseadas em PVA apresentaram condutividades em torno de 0,076 S cm⁻¹, sendo, portanto, valores próximos aos encontrados por nós, entretanto, estas também apresentam problemas com relação à estabilidade do grupamento trocador de íons²⁶.

O nanocompósito PI/O-MMT 3,3% apresentou valores mais elevados de condutividade do que para a PI pura em todas as temperaturas investigadas. Como mencionado anteriormente, a argila pode ter aumentado a porosidade da membrana o que leva a um aumento da difusividade dos íons no interior do material, este transporte difusivo ocorre na presença de uma concentração e/ou um gradiente de potencial elétrico. O transporte convectivo também pode ocorrer uma vez que íons hidróxidos se movem através da membrana, as moléculas de água os arrastam, gerando assim um fluxo convectivo de moléculas de água no interior da mesma. O mecanismo Grotthuss também rege a condução nas membranas do tipo AEM, onde os íons hidróxidos são transportados através da membrana ao longo de uma cadeia de moléculas de água através da formação e a clivagem de ligações de hidrogênio. Além disso, o surfactante presente no interior da argila é liberado para o meio polimérico, como visto por DRX, pode promover superfícies com sítios carregados para saltos dos íons hidroxila, ver Figura 35²⁶.

Apesar da condutividade razoavelmente boa encontrada para os materiais sintetizados o desenvolvimento de células a combustível alcalinas apresenta diversos parâmetros a serem estudados para garantir uma boa eficiência das AFC. Dentre os parâmetros a serem estudados, os eletrocatalisadores ganham grande destaque nos grupos de pesquisa, visto que o uso de eletrólito alcalino não só leva a melhores características de polarização da oxidação do metanol sobre platina (Pt) em relação ao meio ácido, por exemplo, mas também abre a possibilidade do uso de catalisadores metálicos não-nobres, como os óxidos metálicos. A Pt tem a maior atividade catalítica na reação de oxidação de metanol (ROM) de qualquer um dos metais puros tanto em meio ácido ou em meio alcalino. A atividade melhorada da ROM em meio alcalino é resultante de pelo menos dois fatores: em meio alcalino, as espécies oxigenadas são providas pela solução, e a maior cobertura de íons

OH⁻ adsorvido a baixos potenciais, a qual é necessária para a oxidação do metanol²⁸. Kenis *et al.*⁶⁰ encontraram densidades de potências de 11,8 e 17,2 mW cm⁻² para a oxidação de Metanol usando platina-rutênio como catalisador no ânodo e Pt no cátodo em meio ácido e básico, respectivamente. Entretanto o uso de catalisadores baseados em metais não nobres se faz necessário devido ao alto custo dos metais nobres, o que eleva muito o custo final da célula.

Para garantir uma boa eficiência da célula e densidades de potência para uma aplicação prática uma boa interface entre as partes da célula (cátodo-membrana-ânodo) se faz necessário. Em meio ácido a confecção dos eletrodos é feita com a adição de uma pequena quantidade de solução de Nafion®, a adição da solução polimérica no pó do catalisador torna o contato dos eletrodos com a superfície da membrana de Nafion® mais eficiente e então problemas como resistência na célula é diminuída. Para garantir o mesmo efeito para o meio alcalino, seria necessário a confecção de eletrodos com uma quantidade de solução do polímero utilizado. Neste trabalho a PI estudada não possui grupamentos carregados em sua cadeia polimérica, e assim, a adição da solução no pó catalítico não faria o mesmo efeito. Além da condutividade iônica, é preciso testar a membrana em condições reais de trabalho na célula a combustível e obter os potenciais de circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP/ mV), o máximo de densidade de potência (P/ mW cm⁻²) e a densidade de corrente limite (j/ A cm⁻²) das AFC diretas a Metanol funcionando com PI e dos nanocompósitos sintetizados, que estão mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros de desempenho de célula a combustível alcalina usando PI e PIMel/O-MMT (3,3%, 5,3% e 8,3%) membranas como eletrólito polimérico. Cátodo e Ânodo: Pt E-TEK, 30% de Pt em Carbono. Combustível: Solução de Metanol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) em KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), fluxo 2 mL min^{-1} .

Amostra	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)								
	30			60			90		
	OCP ⁱ	P ⁱⁱ	j ⁱⁱⁱ	OCP	P	j	OCP	P	j
PI	180	0,14	3	400	1,84	18	450	8,30	73
PI 3,3% ^a	380	1,70	15	390	5,90	55	430	9,12	60
PI 5,3% ^b	260	0,19	2	290	0,36	3	540	2,16	17
PI 8,3% ^c	260	0,39	4	290	0,76	7	240	1,33	13

^a PI 3,3% - Nanocompósito PIMel/O-MMT 3,3%; ^b PI 5,3% - Nanocompósito PIMel/O-MMT 5,3%; ^c PI 8,3% - Nanocompósito PIMel/O-MMT8,3%. ⁱ (mV), ⁱⁱ (mW cm^{-2}), ⁱⁱⁱ (A cm^{-2})

É possível observar pelos valores de OCP um aumento deste potencial quando a temperatura de trabalho da célula foi elevada para todas as amostras, isto é um indicativo da melhora da condutividade em temperaturas maiores, como mostrado anteriormente na Figura 37. Além disso, não houve uma queda do OCP com o aumento da temperatura devido ao *crossover* do combustível, como geralmente ocorre com a membrana de Nafion® em células ácidas, ou seja, nestas temperaturas as nossas membranas são pouco permeáveis ao metanol.

Após a aplicação da varredura de potenciais, foi iniciada a curva de polarização a qual apresentou máximos de densidade de potência, que estão apresentados na Tabela 12. As densidades de potência obtidas nas AFC estão longe das densidades de potências necessárias para uma aplicação prática, entretanto, é importante ressaltar aqui que foi escolhido o eletrocatalisador comercial Pt E-TEK, disperso em carbono usando Nafion® para dar o contato iônico entre o eletrodo e o eletrólito polimérico, como eletrodo. Desta forma, estamos longe das condições ideais. Porém, mesmo em condições adversas o sistema se mostrou ativo e, portanto promissor. A pesquisa de um sistema de eletrodo compatível com a PI e um eletrocatalisador mais eficiente em meio básico foge ao escopo desta Tese.

Outro fator notado na tabela acima é que a adição de 3,3 % em massa de argila na matriz polimérica causou a melhor eficiência da célula dentre as amostras sintetizadas, porém apesar da ligeira melhora do conjunto de dados, o uso da PI e do nanocompósitos sintetizados não apresentaram uma eficiência satisfatória, uma explicação para este desempenho pobre é a estrutura da PI escolhida, a qual possui um grupamento carbonílico, o que diminui a mobilidade da cadeia polimérica, tornando o material mais rígido, quando comparado às PIs que possuem um grupamento éter ou simplesmente uma ligação C-C em sua estrutura, além da falta de grupamentos trocadores de íons fixos na membrana, que pode levar a uma condução ruim dos íons durante a operação da célula.

Na tentativa de melhorar estes resultados foi realizada a síntese de outra PI derivada de dois reagentes de partida diferentes ODPA e PDDA (4,4'-Oxydiphthalic anhydrid – ODPA; 4,4'-(1,3-Phenylenedioxy) dianiline – PDDA), a qual possui uma cadeia polimérica mais flexível que a primeira PI sintetizada neste trabalho. No Apêndice A estão os resultados da caracterização deste material os quais foram realizados como os da amostra já discutida até aqui, seguindo os procedimentos descritos na seção experimental. Estas novas amostras serão nomeadas como PI2 e PI2/O-MMT 3,3%, pra que não haja confusão com as amostras já apresentadas.

As amostras de PI2 puro e do nanocompósito sintetizado não apresentaram resultados satisfatórios em célula a combustível quando avaliados da mesma forma que as amostras de PI1. Desta forma, anteriormente aos testes em célula, as amostras de cadeia polimérica mais flexível (PI2) por possuir grupamentos éter em sua cadeia principal (ver Apêndice A) passaram por etapas de clorometilação, amonólise (reação do cloroderivado com trietilamina) e alcalinização, como já descritos na literatura⁶¹, para adição de grupamentos

condutores na cadeia polimérica. Os resultados de condutividade iônica obtidos para as amostras estão apresentados na Figura 38.

Figura 38 - Condutividade iônica das amostras de PI2 e PI2/O-MMT 3,3%.

É possível observar que as etapas de adição de carga positiva na cadeia polimérica levaram a uma condutividade menor para o nanocompósito quando comparado à PI pura, isto pode ser devido à presença de argila na matriz polimérica a qual torna a reação de adição de carga na PI2/O-MMT 3,3% mais difícil, ou atua como uma barreira física para a condução.

Entretanto, apesar desta condutividade menor, a performance da célula a combustível, testada nas mesmas condições já descritas, apresentou uma melhora, quando comparada à célula usando PI de cadeia mais rígida como eletrólito polimérico, Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de desempenho de célula a combustível alcalina usando PI2 e PI2/O-MMT 3,3% membranas como eletrólito polimérico. Cátodo e Ânodo: Pt E-TEK, 30% de Pt em Carbono. Combustível: Solução de Metanol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) em KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), fluxo 2 mL min^{-1} .

Amostra	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)											
	30			60			90			120		
	OCP ⁱ	P ⁱⁱ	j ⁱⁱⁱ	OCP	P	j	OCP	P	j	OCP	P	j
PI	416	3,08	22	540	8,41	63	608	17,00	124	679	20,00	133
PI 3,3% ^a	490	2,75	20	629	7,07	58	679	12,42	82	609	23,00	150

^a PI 3,3% - Nanocompósito PI/O-MMT 3,3%; ⁱ (mV), ⁱⁱ (mW cm^{-2}), ⁱⁱⁱ (A cm^{-2})

As amostras com PI2 com cadeia polimérica mais flexível apresentaram um desempenho em AFC melhor que a PI1, provavelmente devido à presença de grupamentos trocadores de íons presentes na matriz polimérica. Além disso, foi possível chegar à temperatura de operação de 120°C .

É possível observar que para as amostras apresentadas nesta parte do trabalho, não houve queda do OCP, como para a amostra de PI mostrada anteriormente. As densidades de potência encontradas para a PI2 e PI2/O-MMT 3,3% foram maiores quando comparadas às amostras de PI de cadeia molecular mais rígida, provavelmente também reflexo da melhor condutividade iônica do material. Entretanto, entre as amostras de PI2 e PI2/O-MMT 3,3% não apresentaram grandes diferenças no desempenho da célula, indicando que a argila não provoca nenhum efeito que possa garantir um desempenho significativamente melhor quando comparado com a PI2 pura, pelo menos não nas porcentagens utilizadas neste trabalho. Porém, quando comparadas à membrana comercial Tokuyama® preparadas e testadas exatamente na mesma condições do presente trabalho, o desempenho da célula usando poli(imida) como eletrólito foi melhor, como pode ser visto na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros de desempenho de célula a combustível alcalina usando membrana comercial Tokuyama®, espessura 240 μm , σ : 14 mS cm^{-1} , como eletrólito polimérico. Cátodo e Ânodo: Pt E-TEK, 30% de Pt em Carbono. Combustível: Solução de Metanol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) em KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), fluxo 2 mL min^{-1} .

Amostra	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)											
	30			60			90			120		
	OCP ⁱ	P ⁱⁱ	j ⁱⁱⁱ	OCP	P	j	OCP	P	j	OCP	P	j
Tokuyama	498	1,40	17	595	3,22	25	728	11,72	90	378	5,35	20

ⁱ (mV), ⁱⁱ (mW cm^{-2}), ⁱⁱⁱ (A cm^{-2})

A membrana Tokuyama® foi umas das primeiras membranas de troca aniônica, desenvolvida pelos cientistas japoneses da companhia Tokuyama® Soda, utilizando poli(cloropropeno) reticulado com divinilbenzeno, o qual foi funcionalizado com grupos quaternários de amônio a partir de trietilamina⁶².

As densidades de potência encontradas foram cerca de 100 a 200 % maiores quando comparadas com a membrana comercial, visto que esta apresentou “encharcamento” do cátodo a 120 $^{\circ}\text{C}$ diminuindo o OCP e o máximo de densidade de potência em baixas densidades de corrente, desta forma, o sistema estudado neste trabalho parece ser promissor para aplicação em célula, entretanto, precisa ser aprimorado.

4.3.2 Grafitação Parcial das Amostras Sintetizadas

Devido a crescente demanda global por energia mais limpa e a busca de processos mais eficientes, estudos extensivos têm sido dedicados ao desenvolvimento de tecnologias de novas membranas com potencial para reduzir o custo e a complexidade de operação e controle de processos. Neste sentido, as membranas de carbono têm emergido como uma classe promissora de materiais para a separação de moléculas de gás com tamanhos comparáveis. Estas matrizes de carbono contém uma distribuição ordenada de curto

alcance de micro/ultra-micro poros que permitem a peneiração molecular. Além disso, as membranas de carbono possuem excelente estabilidade química e térmica e, portanto, são competentes para tolerar ambientes hostis⁶³.

Em contraste com as membranas de carbono, membranas poliméricas são limitadas pela queda da permeabilidade dos gases com o tempo, e muitas vezes sofrem de degradação do desempenho operacional a altas temperaturas. Além da separação de gás, as membranas de carbono também demonstram potenciais, desde outras áreas, tais como a análise estrutural de espécies biológicas, o tratamento de água contaminada de com cromo e eletrodos para células a combustível com membrana trocadora de prótons⁶³.

O carbono possui propriedades elétricas e estruturais únicas que o tornam um material ideal para a utilização na construção das células a combustível. Em células do tipo ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* - PAFC), alcalina (*Alkaline Fuel Cell* - AFC) e de membrana trocadora de prótons (*Polymer Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC), o carbono é usado na fabricação da placa bipolar e a camada de difusão de gás. Além disso, o carbono atua como um suporte de alta área superficial para o metal ativo na camada de catalisador, reduzindo assim a quantidade de metal, geralmente nobre, útil nas células⁶⁴.

Neste sentido, a síntese de uma membrana polimérica a qual sofrerá um tratamento térmico levando a produção de um revestimento de carbono, localizado principalmente em sua superfície, teria um papel fundamental para o ancoramento de nano-catalizadores em sistemas de célula a combustível, eliminando desta forma, ou diminuindo o uso da camada catalítica na estrutura eletrodo-membrana.

Desta forma, para conhecer as possíveis modificações causadas nas amostras de PIs e do nanocompósito sintetizado após os tratamentos térmicos realizados a 350, 400 e 500 °C por 15 minutos em atmosfera de argônio, foram realizadas investigações morfológicas e

estruturais, por TG, DRX, FTIR, XPS e EPR. As amostras foram limitadas nesta etapa às amostras de PI pura e do nanocompósito com 5,3% de argila em sua composição (PI/MeI/O-MMT 5,3%).

A variação das espessuras das amostras sintetizadas e tratadas termicamente obtidas por meio de um micrômetro digital está apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Variação da espessura das amostras sem tratamento térmico (TT) e após os tratamentos térmicos.

Amostra	Espessura (mm)			
	Sem TT	350 °C	400 °C	500 °C
PI	0,206 ± 0,02	0,261± 0,03	0,231± 0,02	0,197± 0,04
PI/MeI/MMT 5,3%	0,224± 0,01	0,209± 0,02	0,249± 0,03	0,234± 0,04

*Dados obtidos por Micrômetro

É possível observar nos valores da tabela acima que o tratamento térmico não causou alterações significativas na espessura das amostras de PI pura e nas amostras de nanocompósito. Observa que apenas em temperaturas mais elevadas, de 500 °C, a PI pura começa a diminuir de espessura. Entretanto, para este experimento, foram selecionados aleatoriamente diversas amostras de PI pura e de PI/O-MMT antes e após o TT térmico e a média dessas medidas estão representadas na Tabela 15. Assim, principalmente no caso do nanocompósito, formação de regiões menos homogêneas pode ocorrer, levando desta forma a não linearidade da variação da espessura das amostras com a temperatura.

Para verificar as modificações das amostras com os tratamentos térmicos, foi realizada uma investigação por análise termogravimétrica. A Figura 39 mostra a perda de massa e a derivada desta perda como função da temperatura durante o aquecimento da amostra de PI em atmosfera de Nitrogênio. A análise térmica do ácido poli(âmico) apresenta um pico de

perda de massa (curva derivada) entre 100 e 400 °C característicos de perda de solvente, água e outras pequenas moléculas durante a etapa de imidização.

Figura 39 - Massa residual e taxa de decomposição versus temperatura da amostra de PI sob atmosfera de Nitrogênio.

Já as amostras de poli(imida) analisadas por TG antes e após o tratamento térmico apresentaram curvas de perda de massa diferentes. As curvas apresentam picos de variação de perda de massa para a PI antes do tratamento térmico e para a amostra tratada a 350 °C com início em 300 °C e outro com início em 500 °C para ambas as amostras, estes picos apresentaram mesma área. Entretanto, para a amostra tratada a 400 °C a curva de variação de perda de massa apresentou um pico largo com início em 200 °C, o pico de degradação também tem início em 500 °C. Já a amostra tratada a 500 °C apresentou um pico pouco intenso em 100 °C e o pico de degradação com início na mesma temperatura que as demais amostras.

Shao *et. al*³⁰ apontou o início da curva de perda de massa em torno de 500 °C com o início da formação de poros em diferentes tratamentos térmicos, além disso, os autores indicam o máximo do pico de degradação como o máximo da razão de formação de poros no material. Ademais, os autores sugerem que polímeros podem começar a mudar seu estado amorfo para um estado semicristalino entre 350 e 500 °C e assim, modificar sua estrutura para peneiras moleculares com o aumento da temperatura.

Para verificar as mudanças de cristalinidade das membranas sintetizadas foram realizadas investigações por difratometria de raios X em função da temperatura de tratamento térmico (350, 400 e 500 °C), Figura 40. As membranas apresentaram o aparecimento (PI pura) e o aumento de intensidade dos picos (PIMel/O-MMT 5,3%) de difração após os tratamentos térmicos. A partir do ângulo de difração máximo dos picos de difração foi possível calcular a distância interplanar das estruturas microporosas de carbono pela distância entre as camadas obtidas pela equação de Bragg (descrita na seção Experimental).

Figura 40 - Difratogramas de raios X das amostras PI pura e PIMel/O-MMT 5,3% antes de após os tratamentos térmicos.

A Figura 40 apresenta os difratogramas obtidos das amostras sintetizadas onde é possível observar a formação de picos (principalmente na região entre 15 - 30° em 2 Θ) após o tratamento térmico, no caso da PI e o aumento de intensidade dos picos já existentes, na amostra de nanocompósito. Sugerindo assim, que a argila tem um papel importante na cristalinidade da amostra de PI, funcionando como um agente de nucleação na matriz polimérica. Proporcionando, desta forma, o favorecendo da formação de fases ou domínios cristalinos nas amostras sintetizadas, como visto anteriormente na seção 4.2.

A formação desses picos pode ser resultado do processo de relaxação da estrutura polimérica durante o aquecimento, fusão de moléculas menores e evaporação de solvente residual preso no interior da matriz polimérica, seguido de um ordenamento das cadeias devido à alta temperatura, assim, formando domínios cristalinos no material; além disso, o pico entre 18 e 20° é da face cristalográfica do carbono devido à carbonização dos átomos superficiais em temperaturas elevadas⁶⁵.

O pico em 18,50° (PI pura) apresentou um pequeno deslocamento para maiores valores em 2 Θ devido ao aumento no espaçamento entre as cadeias poliméricas, sendo de 4,83 Å, 4,74 Å e 4,67 Å para as PI TT em 350 °C, 400 °C e 500 °C, respectivamente. A diminuição do espaçamento dos planos cristalinos com o aumento da temperatura indica o rearranjo das cadeias poliméricas e a diminuição dos poros. Porém, a pequena variação é consequência da temperatura aplicada no tratamento térmico, bem como o baixo tempo de exposição da amostra na temperatura de interesse. Para o nanocompósito não foi detectado variação dos picos em valores de 2 Θ .

Segundo trabalhos anteriores^{30; 66}, picos em torno de 36,5°, 41,6° e em 46,7° (com d em torno de 2,46 Å, 2,17 Å e 1,94 Å) encontrados nos difratogramas da PI pura, são indicativos de espaçamento carbono-carbono de planos de grafite, e sugere a formação de

uma estrutura de carbono empacotado e mais bem ordenada, entretanto, o para o NC esses picos são observáveis em temperaturas mais baixa, antes do tratamento térmico em 300 °C.

A análise termogravimétrica e a difração de raios X indicam uma perda de massa diferente para as amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas, e um aumento de cristalinidade e possível formação de estruturas do tipo grafite. Na tentativa de identificar a nova estrutura formada na matriz polimérica, foram realizados estudos por espectroscopias vibracional na região do infravermelho (FTIR), de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e de ressonância paramagnética nuclear (EPR).

A Figura 41 apresenta espectros de FTIR em modo ATR, obtidos após os tratamentos térmicos.

Figura 41 - Espectros de FITR das amostras de PIs e PIMeIMMT 5,3% apresentados em modo absorbância e normalizados segundo o pico mais intenso.

Nos espectros acima é possível observar que não houve uma modificação visível das bandas características das amostras após o tratamento térmico, exceto a banda em torno de 1600 cm^{-1} no espectro da PI indicada por uma seta vermelha na temperatura de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta pequena modificação pode ser indício da formação de alguma estrutura com o tratamento térmico. As setas azuis no espectro do nanocompósito indicam regiões onde há a presença de picos relacionados ao surfactante em torno de 1398 cm^{-1} referente à deformação da ligação N-H, bem como os modos vibracionais das ligações Si-O-Si e Al-OH-Al em torno de 1040 e 917 cm^{-1} presente na amostra; é possível notar que não há uma modificação significativa destas bandas em relação ao espectro total que indicaria a decomposição do surfactante. De modo geral, os espectros das amostras de nanocompósitos apresentaram uma diminuição significativa da intensidade nas diferentes temperaturas de tratamento térmico, entretanto, não foi possível detectar bandas características de novas estruturas⁴³.

Os espectros obtidos por XPS, Figura 42, apresentam as linhas de fotoemissão 1s do carbono, para as amostras PI e PIMel/O-MMT 5,3% antes do tratamento térmico e após o tratamento de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 42 – Espectros de XPS da linha de fotoemissão 1s do carbono para as amostras PI e PIMel/O-MMT 5,3% antes (s/TT) e após o tratamento térmico a 500 °C.

Pode ser observado, pela figura acima, que o tratamento térmico parece não conferir mudanças na posição dos picos na linha de fotoemissão 1s do átomo de Carbono, entretanto, a forma do pico parece mudar um pouco, principalmente com o tratamento térmico a 500 °C, onde a largura do pico mais intenso parece aumentar e a área do pico em torno de 288 eV parece diminuir, isto pode ser causado pela perda de moléculas como oligômeros resultantes da síntese polimérica, ou ainda perda de molécula do surfactante da argila.

As porcentagens e as razões atômicas para o carbono, oxigênio, nitrogênio e silício para as duas amostras estão listadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Porcentagens e razões atômicas obtidas por XPS para as amostras PI e PIMel/OMMT 5,3% antes e após tratamento térmico.

Elementos	Amostras			
	PI	PI 500°C	PIMelMMT 5,3%	PIMelMMT 5,3% 500 °C
%C	76,0	84,9	49,3	68,3
%O	17,0	10,2	35,5	19,1
%N	6,9	5,0	5,5	9,9
%Si	-	-	9,8	2,7
C/O	4,5	8,3	1,4	3,6
C/N	11,0	17,1	9,0	6,9
C/Si	-	-	5,0	25,0

É possível observar que após o tratamento térmico a 500 °C as porcentagens de carbono, detectados por XPS, aumentaram cerca de 10% e 38% para a PI e para o nanocompósito respectivamente, já a porcentagem de oxigênio diminuiu cerca de 40% tanto para a PI quanto para a PIMel/O-MMT 5,3%, respectivamente. A porcentagem de Nitrogênio diminuiu para a PI pura e aumentou para o nanocompósito. Para a amostra de nanocompósito a porcentagem de Silício diminuiu consideravelmente na amostra analisada. Entretanto, quando comparada as porcentagens dos elementos, é possível observar que a razão C/O e C/N aumentam para ambas as amostras após o tratamento térmico, exceto para a razão C/N para a amostra PIMel/O-MMT 5,3%. Indicando assim, a formação de estruturas diferentes com o aquecimento quando comparadas com as amostras antes do tratamento térmico.

Para verificar a formação dessas novas estruturas em camadas mais interiores nas amostras, foram realizados experimentos de XPS com uma resolução em profundidade maior que as alcançadas em equipamentos de XPS convencionais. Os experimentos realizados com energia de feixe de raios X de 4 Kev alcançam uma profundidade de análise em torno de 30 nm, diferente da profundidade de cerca de 10 nm, alcançado por equipamentos com fonte de raio X comuns como alumínio ou magnésio³⁴.

Os espectros das amostras analisadas em maior profundidade estão apresentados na figura abaixo.

Figura 43 – Espectros de XPS da linha de fotoemissão 1s do carbono das amostras de PI e PIMel/O-MMT 5,3% coletadas com energia do feixe de raio X de 4 kev.

O perfil dos espectros obtidos com energia do feixe maior apresentou variação pequena com a variação da temperatura de tratamento térmico, indicando que a exposição das amostras nas temperaturas estudadas causou uma modificação da amostra observada mais na superfície do material. A tabela abaixo apresenta as porcentagens e as razões atômicas das amostras com tratamento térmico usando feixe de 4 keV.

Tabela 17 – Porcentagens e razões atômicas das amostras de PI e PIMel/MMT 5,3% após os tratamentos térmicos obtidos usando energia de feixe de 4,0 keV.

Amostra	Porcentagem Atômica			Razões Atômicas	
	C%	O%	N%	C/O	C/N
PI 350 °C	76,5	17,3	6,3	4,4	12,2
PI 400 °C	76,9	16,7	6,4	4,6	12,0
PI 500 °C	73,8	19,7	6,5	3,7	11,3
PIMel/O-MMT 5,3% 350 °C	73,8	18,7	7,4	3,9	9,9
PIMel/O-MMT 5,3% 400 °C	73,1	18,8	8,1	3,9	9,0
PIMel/O-MMT 5,3% 500 °C	73,6	18,8	7,6	3,9	9,6

É possível observar que a porcentagem dos elementos entre as amostras são parecidas. Concluindo que a variação da temperatura nos tratamentos térmicos utilizados para modificação das amostras não causaram modificação significativa na profundidade analisada.

Trabalhos encontrados na literatura apresentaram como a principal mudança estrutural na poli(imida) após a grafitização, feita por irradiação ou por tratamento térmico, a diminuição das áreas dos picos referentes tanto à ligação C-N (285,6 eV) quanto à ligação C=O (288,0 eV), como consequência da clivagem destas ligações devido ao fornecimento de energia para as amostras⁷, entretanto, é possível notar pelos espectros apresentados acima que todas as amostras apresentaram o pico em torno de 288 eV, sugerindo a manutenção da estrutura original das amostras. Entretanto, nos espectros das amostras de PI e PIMel/O-MMT 5,3% tratadas termicamente a 500 °C apresentaram uma componente com a centroide ajustada em 283,9 eV, ver Apêndice B. Esta componente pode estar relacionada com a presença de estruturas tipo grafite, uma vez que segunda a literatura está localizada em 284,3 eV, estando o pico encontrado neste trabalho deslocado 0,4 eV para menores valores de energia de ligação^{67 37}.

Assim sendo, apesar da diferença encontrada nas razões atômicas, todas as amostras apresentaram as componentes ajustadas características de poli(imidas), sendo

possível concluir pelos dados de XPS que não houve mudanças drásticas na estrutura da amostra.

Durante a conversão pirolítica de materiais orgânicos em compostos de carbono pode existir tanto a formação de pequenos aglomerados de grafite, mas também a formação de “ilhas” de polímeros condutores. A formação dessas estruturas seguem três etapas, sendo estas, a degradação polimérica com a quebra de ligações e produção de radicais; a liberação de moléculas de gases e por fim, a recristalização do material. Desta forma, no sentido de confirmar a carbonização e formação de radicais durante os tratamentos térmicos, foram realizados estudos por EPR, espectro apresentado na Figura 44, abaixo⁶⁸. Nesta etapa, serão apresentados resultados somente para a PI pura.

Figura 44 – Espectro de EPR da amostra de PI obtido à temperatura ambiente com amplitude de modulação igual a 2G.

No espectro acima o sinal de radical com g em torno de 2,0055 foi encontrado, o qual é provavelmente é devido à formação de radicais livres produzidos durante o processo de

síntese da amostra polimérica. O valor de g é um pouco maior do que os encontrados para os radicais livres orgânicos (2,002-2,003). O que é devido provavelmente aos elétrons desemparelhados que estão delocalizados nos anéis aromáticos contendo Nitrogênio e Oxigênio, uma vez que a interação de um elétron não emparelhado com Nitrogênio e Oxigênio geralmente faz com que os valores de g aumentem devido à sua maior constante de acoplamento spin-órbita⁶⁹.

Para as amostras após o tratamento térmico, os espectros de EPR apresentaram uma diferença significativa, principalmente em intensidade, Figura 45.

Figura 45 – Espectro de EPR das amostras PI antes do tratamento térmico e PI tratada a 500 °C. Obtidos à temperatura ambiente, com amplitude de modulação de 2G.

Como pode ser visto a intensidade do espectro da amostra após o tratamento térmico é muito maior do que o espectro da amostra antes da exposição à temperatura.

A variação dos valores de g nas diferentes temperaturas testadas está descritas na Tabela 18.

Tabela 18 – Valores de g nas diferentes temperaturas estudadas.

Amostra	Valor de g (Gauss)
PI	2,0055
PI 350 °C	2,0060
PI 400 °C	2,0062
PI 500 °C	2,0049

Os valores de g tendem a um leve aumento com o aumento da temperatura, entretanto, a 500°C o valor de g decai para um valor abaixo do valor encontrado para a amostra antes do tratamento térmico.

Saturando o sinal do EPR em potencias de micro-ondas acima de 0,5 mW, podemos ter uma ideia do tempo de relaxação spin-spin (T_2) e do tempo de relaxação spin-rede (T_1), os quais são obtidos pelas equações abaixo⁶⁹:

$$T_2 = \frac{1,3131 \times 10^{-7}}{gx\Delta H_{pp}} \quad \text{Eq. 8}$$

$$T_1 = \frac{0,49 \times 10^{-7} \times \Delta H_{pp}}{gx H^2} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde, ΔH_{pp} é o valor entre o máximo e o mínimo entre os picos, e H é o valor de campo magnético de micro-ondas onde há o máximo de amplitude pico a pico⁶⁹.

As curvas de saturação para as amostras estudadas estão apresentadas na Figura 46.

Figura 46 - Sinais de EPR integrados como uma função da potência de micro-ondas obtida à temperatura ambiente.

A curva de saturação mede a taxa de dissipação da energia de polarização dos radicais formados. A eficiência da dissipação é função da raiz quadrada do produto entre T_1 e T_2 , sendo que, a amostra que saturar em potências mais baixas possui esse produto maior, ou seja, tem uma taxa de transferência mais lenta. Desta forma os valores das raízes quadradas dos produtos entre T_1 e T_2 para as amostras sintetizadas e tratadas termicamente são aproximadamente $8,25 \times 10^{-8} \text{ s}$ e $5,62 \times 10^{-8} \text{ s}$, para PI e PI 500 °C, respectivamente, indicando uma taxa de transferência mais lenta para amostra não carbonizada. Esta menor eficiência de relaxação é função da baixa população de núcleos com spin nuclear maior que zero (Hidrogênio, por exemplo), ou a baixa mobilidade dos radicais na amostra carbonizada⁶⁹. Ambas as hipóteses de perda de taxa de relaxação são esperadas para um material que sofre um processo de grafitação por tratamento térmico.

5 Conclusão

A síntese de nanocompósitos derivados de poli(imidas) e argilas organomodificadas e a aplicação destes em sistemas eletroquímicos, bem como a produção de membranas parcialmente grafitizadas foram estudadas. As caracterizações realizadas por diferentes técnicas mostraram que a conversão do ácido poli(âmico) em poli(imida) pelo processo de imidização térmica foi bem sucedida. Além disso, foi possível observar a formação do material híbrido com intercalação da cadeia polimérica entre as lamelas de argila, bem como, a coexistência de esfoliação parcial da argila. Como esperado com a formação do nanocompósito, a estabilidade térmica do material foi aumentada.

Com relação à aplicação, este material foi testado em sistemas eletroquímicos do tipo células a combustível alcalinas. As amostras sintetizadas apresentaram aplicabilidade nestes sistemas, entretanto, a falta de grupamentos trocadores fixos na cadeia polimérica produz uma baixa eficiência do sistema, provavelmente devido à baixa mobilidade das cadeias poliméricas, resultante da estrutura molecular rígida da PI sintetizada. Afim, de melhorar este aspecto, foi testada uma PI de cadeia mais flexível para avaliação da performance da célula. A segunda PI sintetizada e testada apresentou um ganho em desempenho do sistema eletroquímico, quando comparada com a primeira PI sintetizada e com a membrana comercial Tokuyama® testada na mesma condição, entretanto, a adição de argila parece não influenciar no desempenho da AFC, pelo menos não na quantidade usada neste trabalho. Contudo, para uma aplicação efetiva deste material, faz-se necessário o aperfeiçoamento das propriedades (mecânicas, térmicas, condutoras) deste material objetivando a melhora de performance do dispositivo eletroquímico.

A produção de sistemas parcialmente grafitizados foi avaliada, e dentre as técnicas utilizadas, foi possível obter indicação da formação de estruturas do tipo carbono com a conservação dos grupamentos característicos da estrutura de poli(imida). O tempo de tratamento térmico das amostras foi relativamente curto, favorecendo desta forma a carbonização das amostras preferencialmente em sua superfície como indicado pelas análises realizadas.

6 Referências

- ¹ SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35-36, p. 3559-3592, 2005.
 - ² AGAG, T.; KOGA, T.; TAKEICHI, T. Studies on thermal and mechanical properties of polyimide–clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 8, p. 3399-3408, 2001.
 - ³ PAUL, D.; ROBESON, L. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, 2008.
 - ⁴ SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JUNIOR, A. Nanocompósitos de poli (cloreto de vinila)(PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 257-262, 2006.
 - ⁵ HERRERA ALONSO, R.; ESTEVEZ, L.; LIAN, H.; KELARAKIS, A.; GIANNELIS, E. P. Nafion–clay nanocomposite membranes: Morphology and properties. **Polymer**, v. 50, n. 11, p. 2402-2410, 2009.
 - ⁶ CHUANG, S. W.; HSU, S. L. C.; HSU, C. L. Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/montmorillonite nanocomposite membranes for direct methanol fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 168, n. 1, p. 172-177, 2007.
 - ⁷ RAY, S. S.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; YAMADA, K.; UEDA, K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties. **Macromolecules**, v. 35, n. 8, p. 3104-3110, 2002.
 - ⁸ LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, n. 1-2, p. 11-29, 1999.
-

-
- ⁹ DELOZIER, D.; ORWOLL, R.; CAHOON, J.; LADISLAW, J.; SMITH JR, J.; CONNELL, J. Polyimide nanocomposites prepared from high-temperature, reduced charge organoclays. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2231-2241, 2003.
- ¹⁰ AHMAD, M. B.; GHARAYEBI, Y.; SALIT, M. S.; HUSSEIN, M. Z.; SHAMELI, K. Comparison of in situ polymerization and solution-dispersion techniques in the preparation of polyimide/montmorillonite (MMT) nanocomposites. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 9, p. 6040-6050, 2011.
- ¹¹ MRAVČÁKOVÁ, M.; BOUKERMA, K.; OMASTOVÁ, M.; CHEHIMI, M. M. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 2, p. 306-313, 2006.
- ¹² ZAAREI, D.; SARABI, A. A.; SHARIF, F.; KASSIRIHA, S. M. Structure, properties and corrosion resistivity of polymeric nanocomposite coatings based on layered silicates. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 5, n. 2, p. 241-249, 2008.
- ¹³ CELLA, J. A. Degradation and stability of polyimides. **Polymer Degradation and Stability**, v. 36, n. 2, p. 99-110, 1992.
- ¹⁴ RATTA, V. **Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides**. 299 f. Thesis (PhD). Chemical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1999.
- ¹⁵ SAEED, M.; ZHAN, M. S. Effects of monomer structure and imidization degree on mechanical properties and viscoelastic behavior of thermoplastic polyimide films. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 8, p. 1844-1854, 2006.
- ¹⁶ HSIAO, S. H.; CHEN, Y. J. Structure–property study of polyimides derived from PMDA and BPDA dianhydrides with structurally different diamines. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 4, p. 815-828, 2002.
-

-
- ¹⁷ BARBARINI, F. L. **Membranas de peneira molecular de carbono obtidas pela pirólise de poli (imidas) ramificadas**. 73 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Departamento de Físico Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ¹⁸ SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.
- ¹⁹ DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 136-140 2006.
- ²⁰ XUE, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3-4, p. 1030-1036, 2007.
- ²¹ XI, Y.; FROST, R. L.; HE, H. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 150-158, 2007.
- ²² OLAD, A. Polymer/Clay Nanocomposites. REDDY, B. (Ed.). Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/polymer-clay-nanocomposites>>.[Acesso em: 15 out. 2012.
- ²³ MAIYALAGAN, T.; PASUPATHI, S. **Components for PEM fuel cells: an overview**. Materials Science Forum. Switzerland: Trans Tech Publications, 2010. 143-189 p.
- ²⁴ PAGANIN, V.; FREIRE, T.; TICIANELLI, E.; GONZALEZ, E. A test station facility for research and development on fuel cell components and materials. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 9, p. 3540-3543, 1997.
-

-
- ²⁵ PEIGHAMBARDOUST, S.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9349-9384, 2010.
- ²⁶ MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1-2, p. 1-35, 2011.
- ²⁷ LIN, B.; KIRK, D. W.; THORPE, S. J. Performance of alkaline fuel cells: A possible future energy system? **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 1, p. 474-483, 2006.
- ²⁸ ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431-3450, 2010.
- ²⁹ MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUOKA, M.; OGUMI, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27-31, 2005.
- ³⁰ SHAO, L.; CHUNG, T. S.; PRAMODA, K. The evolution of physicochemical and transport properties of 6FDA-durene toward carbon membranes; from polymer, intermediate to carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, n. 1, p. 59-68, 2005.
- ³¹ SAUFI, S. M.; ISMAIL, A. F. Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review. **Carbon**, v. 42, n. 2, p. 241-259, 2004.
- ³² HUG, W.; CHALMERS, J. **Handbook of vibrational spectroscopy**. New York J. Wiley, 2002. 745 p.
- ³³ CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. 448 p.
-

³⁴ VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. **Surface analysis: the principal techniques**. 2nd. Chichester: Wiley Online Library, 2009. 680 p.

³⁵ SOUZA, A. L. **Filmes híbridos orgânico-inorgânicos formados pela técnica da automontagem eletrostática camada-por-camada contendo polioxometalatos do tipo Keggin**. 110 f. Tese (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

³⁶ ANDRESA, J. S. **Formação e Reatividade de Filmes Finos de Macrocíclicos de Ferro sobre Silício Monocristalino**. 173 f. Tese (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

³⁷ RALCHENKO, Y.; KRAMIDA, A.; READER, J.; TEAM, N. A. S. D. NIST Atomic Spectra Database National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2008. Disponível em: < http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx >, Acesso em : 15 out. 2012.

³⁸ BENLEKBIR, S. **STEM-HAADF nanotomography: application to nanomaterials**. 174 f. Thesis (PhD). L'institut national des sciences appliquées de Lyon, University of Lyon, Lyon, 2009.

³⁹ CHINAGLIA, D.; GOZZI, G.; ALFARO, R.; HESSEL, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.

⁴⁰ PAGANIN, V. A.; OLIVEIRA, C. L. F.; TICIANELLI, E. A.; SPRINGER, T. E.; GONZALEZ, E. R. Modelisticinterpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3761-3766, 1998.

⁴¹ SPRINGER, T.; ZAWODZINSKI, T.; WILSON, M.; GOTTESFELD, S. Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 2, p. 587, 1996.

-
- ⁴² LEE, C. H.; PARK, H. B.; LEE, Y. M.; LEE, R. D. Importance of proton conductivity measurement in polymer electrolyte membrane for fuel cell application. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 20, p. 7617-7626, 2005.
- ⁴³ SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. 3rd. Middlesex: John Wiley & Sons Inc, 2004. 347 p.
- ⁴⁴ PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DÍAZ, F. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 1-8, 2007.
- ⁴⁵ LITINA, K.; MIRIOUNI, A.; GOURNIS, D.; KARAKASSIDES, M. A.; GEORGIU, N.; KLONTZAS, E.; NTOUKAS, E.; AVGEROPOULOS, A. Nanocomposites of polystyrene-b-polyisoprene copolymer with layered silicates and carbon nanotubes. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 9, p. 2098-2107, 2006.
- ⁴⁶ XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays: an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p. 116-120, 2004.
- ⁴⁷ ZHOU, Q.; FROST, R. L.; HE, H.; XI, Y. Changes in the surfaces of adsorbed *p*-nitrophenol on HDTMA organoclay—The XRD and TG study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, n. 1, p. 50-55, 2007.
- ⁴⁸ HE, H.; ZHOU, Q.; FROST, R. L.; WOOD, B. J.; DUONG, L. V.; KLOPROGGE, J. T. A X-ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organoclays. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 4-5, p. 1180-1188, 2007.
-

-
- ⁴⁹ OLIVEIRA, F. C.; SCHNEIDER, J.; SIERVO, A.; LANDERS, R.; PLEPIS, A. M. G.; PIREAUX, J. J.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Micro-and nanocomposites of Keggin heteropolymetalates in cellulose esters. **Surface and interface analysis**, v. 34, n. 1, p. 580-582, 2002.
- ⁵⁰ MAGARAPHAN, R.; LILAYUTHALERT, W.; SIRIVAT, A.; SCHWANK, J. W. Preparation, structure, properties and thermal behavior of rigid-rod polyimide/montmorillonite nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 9, p. 1253-1264, 2001.
- ⁵¹ YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 31, n. 10, p. 2493-2498, 1993.
- ⁵² LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J. On the nature of polyimide-clay hybrid composites. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 5, p. 573-575, 1994.
- ⁵³ YANG, Y.; ZHU, Z.; YIN, J.; WANG, X.; QI, Z. Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods. **Polymer**, v. 40, n. 15, p. 4407-4414, 1999.
- ⁵⁴ LI, T. C.; MA, J.; WANG, M.; TJIU, W. C.; LIU, T.; HUANG, W. Effect of clay addition on the morphology and thermal behavior of polyamide 6. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 2, p. 1191-1199, 2007.
- ⁵⁵ CARROCCIO, S.; PUGLISI, C.; MONTAUDO, G. New vistas in polymer degradation. Thermal oxidation processes in poly (ether imide). **Macromolecules**, v. 38, n. 16, p. 6849-6862, 2005.
- ⁵⁶ MOULDER, J. F.; STRICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data**. Minnesota: Physical Electronics Eden Prairie, MN, 1992. 261 p.
-

-
- ⁵⁷ SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 249, 2005.
- ⁵⁸ MUNAR, A.; ANDRIO, A.; ISERTE, R.; COMPAÑ, V. Ionic conductivity and diffusion coefficients of lithium salt polymer electrolytes measured with dielectric spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 16–17, p. 3064-3069, 2011.
- ⁵⁹ YU, W.; KO, T.-M. Surface characterizations of potassium-hydroxide-modified Upilex-S® polyimide at an elevated temperature. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 9, p. 1791-1799, 2001.
- ⁶⁰ JAYASHREE, R. S.; EGAS, D.; SPENDELOW, J. S.; NATARAJAN, D.; MARKOSKI, L. J.; KENIS, P. J. A. Air-breathing laminar flow-based direct methanol fuel cell with alkaline electrolyte. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, p. A252, 2006.
- ⁶¹ WANG, G.; WENG, Y.; CHU, D.; XIE, D.; CHEN, R. Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly (ether-imide) polymers for potential fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, v. 326, n. 1, p. 4-8, 2009.
- ⁶² COUTURE, G.; ALAAEDDINE, A.; BOSCHET, F.; AMEDURI, B. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 11, p. 1521-1557, 2011.
- ⁶³ CHEN, X.; HONG, L.; YEONG, W. H. A.; CHAN, W. K. I. Aliphatic chain grafted polypyrrole as a precursor of carbon membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1, p. 353-360, 2011.
- ⁶⁴ DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 128-141, 2006.
-

⁶⁵ HUSSAIN, R.; QADEER, R.; AHMAD, M.; SALEEM, M. X-Ray Diffraction Study of Heat-Treated Graphitized and Ungraphitized Carbon. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 177-184, 2000.

⁶⁶ KIM, Y. K.; PARK, H. B.; LEE, Y. M. Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes derived from BTDA-ODA polyimide and their gas separation properties. **Journal of Membrane Science**, v. 255, n. 1, p. 265-273, 2005.

⁶⁷ DE BONIS, A.; BEARZOTTI, A.; MARLETTA, G. Structural modifications and electrical properties in ion-irradiated polyimide. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 151, n. 1, p. 101-108, 1999.

⁶⁸ SALVETAT, J.; COSTANTINI, J.; BRISARD, F.; ZUPPIROLI, L. Onset and growth of conduction in polyimide Kapton induced by swift heavy-ion irradiation. **Physical Review B**, v. 55, n. 10, p. 6238, 1997.

⁶⁹ GEORGE, M. A.; RAMAKRISHNA, B.; GLAUSINGER, W. S. Electron paramagnetic resonance investigation of free radicals in polyimide films. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 12, p. 5159-5164, 1990.

Apêndice A – Caracterização PI2 e PI2/O-MMT 3,3% testadas em célula a combustível alcalina (AFC).

A PI derivada da diamina Dianilina 4,4'-(1,3 – Dioxidofenileno) 98% - DDP e do dianidrido Dianidrido 4,4' Oxidifitálico 97% - ODA, adquiridos da Aldrich e usados sem prévia purificação chamada de PI2 neste trabalho, e o NC baseado nesta matriz polimérica e na argila organomodificada Montmorilonita (O-MMT) (já descrita na parte experimental e caracterizada na seção 4.1), com 3,3% em massa de argila no polímero, foram preparados utilizando a metodologia de síntese *Two-steps*, a mesma utilizada para sintetizar a poli(imida), já apresentada anteriormente, e descrita na seção de Procedimento Experimental.

A caracterização desta nova PI testada em *AFC* foi feita usando as mesmas técnicas e procedimentos descritos na Seção 3 deste trabalho. Neste Apêndice, serão apresentados os resultados obtidos e a formação do NC de interesse.

Abaixo, está apresentado o esquema da conversão de APA em PI2, Figura 47.

Figura 47 – Esquema geral da conversão do ácido poli(âmico) em poli(imida).

As bandas de absorção no infravermelho, características desta conversão, estão apresentadas na Figura 48.

Figura 48 – Espectros de FTIR da PI pura, as linhas cheias verdes indicam bandas de amidas e as linhas pontilhadas vermelhas indicam bandas características da imida. Sendo (A) o espectro completo e (B) a região em menores números de onda, indicando as bandas características da conversão de APA em PI.

Como discutido para as amostras na seção 4.2, é possível observar na acima, e com o auxílio da Tabela 3, a conversão do pré-polímero em poli(imida), visto que houve diminuição da área no espectro na região entre 2500 e 3500 cm^{-1} devido à diminuição da área das bandas características de estiramento da ligação OH e N-H, houve também o desaparecimento da banda em 1405 e em 1660 cm^{-1} características de amidas primárias como apresentado na Tabela 3 acima, indicadas pelas linhas cheias verdes no gráfico (Figura 47-B). Além destas, bandas atribuídas ao grupamento imida apareceram no espectro (B) da Figura 47, estes picos localizados em torno de 1780, 1350 e em torno de 800 cm^{-1} (linhas pontilhadas) indicam o fechamento do anel formando a imida, mostrando que o tratamento térmico converteu APA em PI.

A presença de argila no NC foi avaliada por FTIR e está apresentada na Figura 49.

Figura 49 - FTIR dos nanocompósitos sintetizados as linhas pontilhadas indicam as bandas características da argila.

Os NC apresentaram bandas, de absorção no infravermelho, características da argila em torno de 1040 e 917 cm⁻¹ referentes aos modos vibracionais de deformação axial das ligações Si-O-Si e Al-OH-Al respectivamente, estas bandas são indicadas na figura acima por linhas pontilhadas.

Foi possível verificar a formação do NC por DRX, pela análise do pico de difração referente ao plano d(001) característico da argila. Os difratogramas estão apresentados na Figura 50.

Figura 50 - Difratogramas das amostras de O-MMT e das amostras de PI sintetizadas, PI pura e PI2/O-MMT 3,3%.

O difratograma da PI pura apresenta apenas um pico largo dito halo amorfo, ou seja, característico de um material não cristalino. No difratograma do NC com 3,3% em massa de argila, além do halo amorfo da PI, observa-se um pico em 6,61°, o qual foi atribuído à difração pelo plano (001) da argila organomodificada. Portanto, usando este valor de 2Θ , observa-se que o pico referente ao espaçamento interlamelar da argila organomodificada fornece uma distância interlamelar, d_{001} , de 13,4 Å para a argila incorporada na PI. Esses valores mais curtos para a distância dos planos (001) das amostras sintetizadas implicam numa diminuição do espaçamento basal da argila na presença do ácido poli(âmico) com posterior conversão em PI, como discutido na seção 4.2.

Análises por XPS também foram realizadas nas membranas sintetizadas. Os espectros exploratórios obtidos estão apresentados na Figura 51.

Figura 51 - Espectros exploratórios de XPS da PI pura e do NC PI/O-MMT 3,3%.

Os resultados mostram claramente a presença de Carbono, Oxigênio e Nitrogênio, o Silício é menos visível no espectro exploratório, confirmando os elementos esperados para as amostras em estudo.

As porcentagens e razões atômicas estão apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 19 - Razões e Porcentagens atômicas na amostra de O-MMT baseado nas análises de XPS.

Amostra	C%	N%	O%	Si%	C/O	C/N	C/Si
PI Teórico	79,07	4,65	16,28	-	4,86	17,00	-
PI	77,46	4,41	18,13	-	4,27	17,57	-
PI/O-MMT 3,3%	73,75	6,17	18,61	1,47	3,96	12,00	50,02

Pode ser observado que as porcentagens atômicas da amostra de PI pura estão muito próximas do valor teórico para este material, confirmando que a composição química da superfície da amostra é idêntica ao que se esperava para o material 100% imidizado. O NC

apresentou menores razões C/O e C/N, indicando o aumento da quantidade de oxigênio e nitrogênio, como esperado com a adição de O-MMT na matriz polimérica.

A Figura 52 apresenta os espectros em alta resolução da linha 1s do C e O para os materiais estudados. Segundo a base de dados Nist, as energias de ligação esperadas para o carbono na PI pura são: 284,7 eV (C-C), 285,9 eV (C-N), 288,9 eV (C=O) e 291,1 eV (Shake-up). Para o oxigênio, picos de fotoemissão em 533,5 eV (C-O-C) e 532,3 eV (C=O) são esperados.

Figura 52 - Espectros em alta resolução de XPS da linha de fotoemissão 1s do C e do O para: PI pura e PI/O-MMT 3,3%.

Os valores de energia de ligação para as componentes ajustadas nos espectros obtidos estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Energias de ligação para as componentes ajustadas para as linhas 1s do carbono e do oxigênio encontradas nas amostras PI e PI/O-MMT 3,3%.

Amostra	Energias de Ligação (eV)						
	Carbono				Oxigênio		
	C-C	C-N	C=O	Shake up	C-O*-C	C=O*	Silicato
PI	284,7	286,0	288,3	290,7	533,3	531,7	-
PI/O-MMT 3,3%	284,7	286,1	288,2	290,9	533,8	532,9	531,6

*indica o oxigênio referente à energia de ligação apresentada.

As componentes encontradas para o carbono nos materiais analisados foram muito próximas quando comparadas entre as duas amostras. Para o oxigênio, as amostras também apresentaram uma pequena variação de energia de ligação quando comparadas com os valores teóricos, provavelmente estes valores são o efeito do diferente ambiente químico formado devido à adição da argila.

A figura abaixo apresenta os espectros em alta resolução da linha 1s do nitrogênio, bem como para a linha 2p do silício para as amostras analisadas.

Figura 53 - Espectros em alta resolução de XPS da linha de fotoemissão 1s do N e 2p do Si para: PI pura e PI/O-MMT 3,3%.

A PI pura apresentou uma única componente para o nitrogênio, enquanto o NC apresentou duas componentes. A linha do silício foi observada somente para o NC, como já era esperado. A Tabela 21 apresenta os valores de energia de ligação para as componentes ajustadas.

Tabela 21 – Energias de ligação para as componentes ajustadas para as linhas 1s do nitrogênio e 2p do silício encontrado nas amostras PI e PI/O-MMT 3,3%.

Amostra	Energias de Ligação (eV)		
	Nitrogênio		Silício
	N-C	Surfactante	Silicato
PI	400,5	-	-
PI/O-MMT 3,3%	400,2	401,9	102,2

A componente do nitrogênio encontrada para a PI pura possui valor bem próximo ao valor teórico (400,7 eV), porém, o NC apresentou um pequeno valor em relação ao valor de referência, isso pode ser devido à mudança no ambiente químico. O valor encontrado para o silício está próximo ao valor esperado. Os resultados de XPS confirmam o material estudado pelas linhas de fotoemissão encontradas, bem como pelas energias de ligação das componentes ajustadas para cada espectro.

A seguir serão apresentadas imagens de microscopia ótica da PI pura e do NC sintetizado.

Figura 54 – Imagens de microscopia ótica da (A) PI e (B) PI/O-MMT 3,3% com ampliação de 20 veze.

A imagem (A) apresenta a morfologia da PI pura, sendo esta predominantemente uniforme, com somente imperfeições devido ao molde de Telfon® usado na síntese. Já a

imagem do NC apresenta uma morfologia distinta com manchas escuras caracterizando a presença da argila. Além disto, é possível observar que a argila está bem dispersa na matriz polimérica.

A modificação das amostras sintetizadas em membranas de troca aniônica foi realizada por procedimento já descrito na literatura⁶¹. Abaixo segue o esquema geral da síntese.

Figura 55 – Diagrama esquemático para a síntese de clorometilação, quaternização, e alcalinização.

A tabela abaixo apresenta a quantidade de água absorvida pelas amostras durante as etapas da síntese.

Tabela 22: Absorção de água pelas amostras: PI e NC, após a etapa de clorometilação, amonólise e alcalinização

Etapas	Absorção Água (%)	
	PI2	PI2/O-MMT3,3%
Original	2	3
Clorometilação	6	10
Amonólise	9	12
Alcalinização	33	40

A tabela acima mostra o aumento da porcentagem de água absorvida pelas amostras, sendo na primeira etapa, a clorometilação há a introdução de um dipolo nas cadeias poliméricas que pode levar a uma mudança de conformação, ou uma mudança de porosidade do material, pelo calor gerado pela reação, levando a um aumento de água absorvida. Já na alcalinização, uma hipótese para explicação do aumento de porcentagem de água absorvida é um inchamento do polímero por absorção do solvente, levando a aumento forçado de porosidade.

As caracterizações realizadas confirmam o sucesso da síntese dos materiais de interesse.

Apêndice B – Espectros de XPS da linha 1s do C, com as componentes ajustadas, para as amostras de PI e PIMel/O-MMT 5,3% parcialmente carbonizadas.

Figura 56 - Espectros de XPS da linha de fotoemissão 1s do carbono das amostras de PI após o tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Figura 57 - Espectros de XPS da linha de fotoemissão 1s do carbono das amostras de PIMeIMMT 5,3% após o tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Nos espectros das duas amostras, Figuras 56 e 57, as componentes ajustadas em 284,7 eV, 285,4 eV, 288,1 eV e em torno de 290 eV são referentes às ligações C-C, C-N, C=O e ao satélite devido as transições conhecidas como *shake up* do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. A nova componente obtida na temperatura de tratamento térmico de 500 °C (em torno de 283,8 eV) pode ser devido à formação de estruturas do tipo carbono grafite, com um deslocamento de 0,4 eV para valores menores de energia de ligação, quando comparados com a literatura³⁷;