

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA/TiO₂ E
COMPÓSITOS DE POLIANILINA/NaAlH₄ PARA ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO.

Bruna Rodrigues Moreira

São Carlos
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA/TiO₂ E
COMPÓSITOS DE POLIANILINA/NaAlH₄ PARA ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO.

Bruna Rodrigues Moreira

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito parcial
à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Co-orientador: Dr. Fábio Roberto Passador

Agência Financiadora: CNPQ

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M838dn Moreira, Bruna Rodrigues.
Desenvolvimento de nanocompósitos de polianilina/TiO₂ e compósitos de polianilina/NaAlH₄ para armazenamento de hidrogênio / Bruna Rodrigues Moreira. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
120 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Compósitos. 2. Polianilina. 3. Hidrogênio - armazenamento. I. Título.

CDD: 620.118 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico a meu pai e a minha mãe, pelos ensinamentos e incentivos. A minha irmã Priscila pelo companheirismo. E ao William, meu noivo, pelo amor, apoio e compreensão.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo (2010)

i

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
BRUNA RODRIGUES MOREIRA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLO, EM 28 DE AGOSTO
DE 2013.

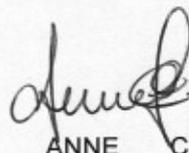
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN
ORIENTADOR
PPG-CEM/DEMA/UFSCar



Prof. Dr. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI
PPG-CEM/UFSCar



Profa. Dra. ANNE CRISTINE
CHINELLATO
CECS/UFABC

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, apoio e confiança.

Ao Prof. Dr. Fábio Roberto Passador, pela co-orientação, companheirismo e auxílio em toda a trajetória deste trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), especialmente ao PPG-CEM, pela possibilidade de realização deste trabalho.

Aos Professores Dr. Antonio Carlos Bender Burtoloso e Dr. Sergio Paulo Campana Filho, pelo companheirismo e auxílio no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Aos técnicos Lourival, Osvaldo e Fernando, pelas colaborações.

Ao Paulo Bernardo, pelo auxílio na utilização do equipamento Spray Dryer.

Ao Ricardo Floriano, pelo auxílio na realização das medidas de absorção de hidrogênio.

À Ana Catarina, pelo apoio, sugestões e dicas.

A todos os meus amigos que demonstraram apoio e solidariedade durante a realização deste trabalho, em especial a Fernanda Silva, Mariana Gonzaga, Gabriel Uehara e Lucas Castro.

Ao CNPQ pelo auxílio concedido.

RESUMO

O hidrogênio é considerado um vetor energético limpo e versátil, que pode ser uma alternativa aos combustíveis fósseis. Entretanto, um dos principais obstáculos para a tecnologia do hidrogênio ser utilizada em larga escala e de maneira segura consiste no armazenamento do hidrogênio. Neste trabalho foi estudada a preparação de nanocompósitos e compósitos utilizando a polianilina como matriz polimérica, com o objetivo de obter um material com propriedades satisfatórias para armazenamento de hidrogênio. Foram preparados nanocompósitos “*in situ*” de polianilina (Pani) e dióxido de titânio (TiO_2), utilizando dois dopantes: ácido clorídrico e ácido dodecil benzeno sulfônico. As concentrações de TiO_2 utilizadas foram de 10 e 30% em massa. Posteriormente, foram preparados compósitos constituídos de Pani e alanato de sódio (NaAlH_4) a partir de dispersões em tolueno, com concentração de 30 e 50% em massa de alanato que também foram dopados com 2% mol de TiO_2 . As dispersões foram submetidas a dois diferentes processos de secagem de solvente (Spray Drying e Filtragem seguida de secagem do solvente em estufa à vácuo). A caracterização morfológica dos compósitos e nanocompósitos mostrou uma dispersão uniforme da carga na matriz polimérica, além disso, o processo de Spray Drying possibilitou a obtenção de microesferas de Pani envolvendo o NaAlH_4 . As análises de sorção de H_2 foram realizadas para a polianilina pura, para o compósito Pani/ADBS (50/50) + TiO_2 obtido via Spray Drying e Pani/ADBS (50/50) + TiO_2 obtido por filtragem e secagem em estufa. Por esta análise, foi possível observar que sob pressão de 32 bar e temperatura de 120°C , os compósitos apresentaram uma sorção média de 0,60% de H_2 , valor superior ao obtido para o polímero puro (0,42%). Esses resultados mostram indícios de que os compósitos propostos poderão ser utilizados como armazenadores de hidrogênio.

DEVELOPMENT OF POLYANILINE/TiO₂ NANOCOMPOSITES AND POLYANILINE/NaAlH₄ COMPOSITES FOR HYDROGEN STORAGE

ABSTRACT

Hydrogen is considered a clean and versatile energy vector that can be used for many applications, having water as the major product of combustion, it has a great potential to be an alternative to fossil fuels. However, the challenge for the establishment of hydrogen technology to be used widely and safely is hydrogen storage. In this work, it was studied the preparation of composites and nanocomposites using the polyaniline (Pani) as polymer matrix in order to obtain a new material for hydrogen storage. *In situ* Pani/Titanium dioxide (TiO₂) nanocomposites with 10 or 30 wt% of TiO₂ were prepared using two dopants: hydrochloric acid and dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA). Both polyaniline and TiO₂ were synthesized. Pani/sodium alanate (NaAlH₄) composites with 30 or 50wt% of NaAlH₄ were prepared from dispersions in toluene. These composites were also doped with 2 mole% of TiO₂ in order to decrease the sorption temperature of hydrogen. Two drying processes were studied: Spray Drying process and filtration followed by drying in a vacuum oven. Morphological characterization of the composites and nanocomposites showed a good dispersion of the filler in the polymeric matrix, in addition, microspheres of NaAlH₄ encapsulated by Pani were obtained using the spray dryer process. Hydrogen sorption analyses were carried out for pure Pani-DBSA and for the composites with 50wt% of sodium alanate and 2 mole% of TiO₂ obtained for the two different drying processes. From these analyses, the composites showed sorption of 0.60% H₂, higher than that obtained for the pure polymer (0.42%). These results show evidence that the proposed composites may be used for hydrogen storage.

PUBLICAÇÕES

Congresso Internacional

- Moreira, B. R.; Passador, F. R.; Pessan, L. A. PREPARATION OF POLYANILINE/SODIUM ALANATE HYBRID USING A SPRAY-DRYING PROCESS. In: 29th Polymer Processing Society (PPS 29). Nuremberg, Alemanha, 2013.

Congresso Nacional

- Moreira, B. R.; Passador, F. R.; Pessan, L. A. NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA E DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12º CBPol). Submetido e aceito. Florianópolis - SC, Setembro, 2013.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Justificativa.....	2
1.3 Objetivos.....	2
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Hidrogênio.....	5
2.1.1 Formas de Produção de Hidrogênio.....	5
2.1.2 O Hidrogênio como Combustível.....	7
2.1.3 Investimentos para o Desenvolvimento do Hidrogênio como Vetor Energético.....	8
2.1.4 Principais Formas de Armazenamento de Hidrogênio.....	9
2.2 Armazenamento de Hidrogênio em Materiais Sólidos.....	12
2.2.1 Formas de Adsorção do Hidrogênio.....	12
2.2.2 Medidas de Sorção e Dessorção de Hidrogênio.....	14
2.2.3 Termodinâmica de Armazenamento de Hidrogênio.....	16
2.2.4 Cinética de Armazenamento de Hidrogênio.....	17
2.3 Polianilina (Pani).	17
2.3.1 Estados de Oxidação da Polianilina.....	17
2.3.2 Síntese da Polianilina.....	18
2.3.3 Dopagem da Polianilina.....	20
2.4 Compósitos Poliméricos.....	25
2.4.1 Cargas: Partículas Inorgânicas.....	25
2.4.2 Métodos de Síntese de Nanocompósitos de Matriz Polimérica.....	26
2.4.3 Nanocompósitos de Matriz Polimérica para Armazenamento de	

Hidrogênio.....	27
2.4.4 TiO ₂ como Carga para Nanocompósitos Poliméricos.....	33
2.5 Armazenamento de H ₂ em Hidretos Metálicos.....	35
2.6 Spray Drying.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 Materiais.....	43
3.1.1 Síntese da Polianilina.....	43
3.1.2 Carga.....	44
3.2 Métodos.....	45
3.2.1 Síntese Química de Pani-HCl.....	45
3.2.2 Síntese Química de Pani-ADBS.....	46
3.2.3 Caracterização das Polianilinas.....	47
3.2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	47
3.2.3.2 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV –Vis)	47
3.2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
3.2.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	48
3.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.2.4 Obtenção de Nanopartículas de TiO ₂ a partir de TiCl ₃	49
3.2.5 Caracterização das Nanopartículas de TiO ₂	49
3.2.5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ...	49
3.2.5.2 Difração de Raios-X (DRX)	49
3.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	50
3.2.6 Caracterização do Alanato de Sódio (NaAlH ₄).....	50
3.2.6.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)....	50
3.2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.2.7 Síntese dos Nanocompósitos de Pani/TiO ₂ <i>in situ</i>	51
3.2.8 Síntese de compósitos Pani-ADBS/NaAlH ₄	52
3.2.8.1 Secagem via Spray Dryer das Dispersões de Compósitos Pani-ADBS/NaAlH ₄	52
3.2.8.2 Compósitos Pani-ADBS/NaAlH ₄ obtidos por Filtragem e Secagem de Solvente.....	54
3.2.9 Caracterização dos Compósitos e Nanocompósitos de Polianilina...	55
3.2.9.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)....	55
3.2.9.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	56
3.2.9.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	56

3.2.9.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
3.2.9.5 Calorimetria Exporatória Diferencial com Espectrometria de Massa (DSC-QMS)	57
3.2.9.6 Medidas de Sorsão de Hidrogênio.....	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 Caracterização das Polianilinas.....	59
4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	59
4.1.2 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV –Vis).....	63
4.1.3 Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC).....	65
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	68
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
4.2 Caracterização das nanopartículas de TiO ₂	72
4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	72
4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	73
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	74
4.3 Caracterização do Analato de Sódio (NaAlH ₄).....	75
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	75
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
4.4 Caracterização dos Compósitos e Nanocompósitos de Polianilina.....	77
4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	77
4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	83
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	88
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	94
4.4.5 Calorimetria Exporatória Diferencial com Espectrometria de Massa (DSC-QMS).....	103
4.4.6 Medidas de Sorção de Hidrogênio.....	105
5 CONCLUSÕES.....	107
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	109
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Estados de oxidação mais importantes da polianilina.....	18
Tabela 3.1 Reagentes utilizados para a síntese da polianilina.....	43
Tabela 3.2 Reagentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos.	44
Tabela 3.3 Dispersões iniciais dos componentes em tolueno para a preparação dos compósitos.....	52
Tabela 4.1 Atribuições das bandas de absorção no infravermelho para Pani-HCl e para Pani-ADBS.....	62
Tabela 4.2 Valores de Tg da Polianilina e Tm do NaAlH ₄ (quando identificado) para todas as polianilinas e seus nanocompósitos e compósitos.....	88
Tabela 4.3 Valores de Teor de Resíduos determinados ao final da análise termogravimétrica para as polianilinas e seus nanocompósitos e compósitos	94

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Esquema simplificado de uma célula a combustível.....	7
Figura 2.2 - Fotografia de um depósito de armazenamento do hidrogênio sob a forma comprimida aplicado numa bicicleta elétrica. Fotografia tirada na Feira de Hannover em Abril de 2003.....	11
Figura 2.3 - Adsorção de hidrogênio sobre substratos. (a) Fisissorção; (b) Quimissorção e (c) Ligação quase-molecular.....	13
Figura 2.4 - Esquema de um equipamento PCT.....	14
Figura 2.5 - Curvas PCT para a absorção de H ₂ em um composto intermetálico (à esquerda). Gráfico obtido a partir da equação de van't Hoff, com os valores dos coeficientes angular e linear (à direita).....	16
Figura 2.6 - Fórmula geral da polianilina não dopada.....	17
Figura 2.7 - Mecanismo de polimerização da polianilina.....	20
Figura 2.8 - Esquema da polianilina forma base esmeraldina dopada com ácido protônico. Em (a) a cadeia antes da protonação; de (b) a (d) depois de 50 % de protonação com: (b) formação de bipolarons, (c) formação de polarons e (d) separação dos polarons resultando na rede polarônica.....	21
Figura 2.9 - Esquema da protonação da esmeraldina (isolante), produzindo o sal de esmeraldina (condutor).....	22
Figura 2.10 - Esquema de protonação da polianilina base esmeraldina com ADBS sendo convertida para sal de esmeraldina.....	24
Figura 2.11 - Estratégias de síntese de nanocompósitos poliméricos: (I) Mistura simples dos componentes; (II) Síntese das nanopartículas <i>in situ</i> ; e (III) Polimerização da matriz <i>in situ</i>	27
Figura 2.12 - Quantidade de H ₂ (% em massa) adsorvida para ambos (●) a Pani e (○) o polipirrol tratados com ácido clorídrico concentrado. A medição foi realizada à temperatura ambiente até, pelo menos, 0,13 Pa....	29
Figura 2.13 - Sorção de hidrogênio para o nanocompósito (PANI-VONC), pentóxido de vanádio (VO), e Pani (PANI) à 77 K.....	30
Figura 2.14 - Sorção de hidrogênio para o nanocompósito (PANI-VONC) à temperatura ambiente.....	31
Figura 2.15 - Medidas de sorção de hidrogênio na polianilina em diferentes temperaturas.....	32
Figura 2.16 - Medidas de sorção de hidrogênio no nanocompósito de polianilina	

com 30% de pó de alumínio em diferentes temperaturas.....	33
Figura 2.17 - Ilustração das estruturas das fases polimórficas do TiO_2	34
Figura 2.18 - Densidade gravimétrica de hidrogênio nos hidretos em relação à temperatura de dessorção (1 bar H_2). O alvo a ser alcançado pela DOE em 2015 está representado em cinza.....	35
Figura 2.19 - Quantidade de hidrogênio dessorvida para $NaAlH_4$ com 2% em mol de TiO_2 , e com $TiCl_3$, com ciclos.....	40
Figura 2.20 - Ilustração do funcionamento básico de um Spray Dryer.....	42
Figura 3.1 - (a) Reação de síntese de Pani-HCl sob agitação mecânica e aquecimento e (b) Pani-HCl após filtragem.....	45
Figura 3.2 - Sistema empregado na polimerização da anilina com ADBS...	46
Figura 3.3 - Nanocompósitos Pani/ TiO_2 obtidos <i>in situ</i> por meio de duas diferentes rotas de síntese da Pani: com HCl e com ABDS.....	51
Figura 3.4 - Spray Dryer utilizado nos experimentos de obtenção de compósitos Pani/ $NaAlH_4$	53
Figura 3.5 - Compósitos Pani/ $NaAlH_4$ obtidos por secagem do tolueno em Spray Dryer.....	54
Figura 3.6 - Compósitos Pani-ADBS/ $NaAlH_4$ obtidos por filtragem das misturas e posterior secagem de tolueno.....	55
Figura 4.1 - Espectro de FTIR da Polianilina obtida por protonação com Ácido Clorídrico (Pani-HCl).....	60
Figura 4.2 - Formas benzenóide e quinóide da Pani.....	60
Figura 4.3 - Espectro de FTIR da Polianilina obtida por protonação com Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico (Pani-ADBS).....	61
Figura 4.4 - Espectro de UV-VIS da Pani-HCl base esmeraldina (desprotonada) e da Pani-HCl sal de esmeraldina.....	64
Figura 4.5 - Espectro de UV-VIS da Pani-ADBS base esmeraldina (desprotonada) e da Pani-ADBS sal de esmeraldina.	65
Figura 4.6 - Curva de DSC da Polianilina obtida por protonação com Ácido Clorídrico (Pani-HCl).	67
Figura 4.7 - Curva de DSC da Polianilina obtida por protonação com Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico (Pani-ADBS).....	67
Figura 4.8 - Análise Termogravimétrica da Polianilina obtida por protonação com Ácido Clorídrico (Pani-HCl).....	69
Figura 4.9 - Análise Termogravimétrica da Polianilina obtida por protonação com	

Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico (Pani-ADBS).....	70
Figura 4.10 - Micrografias obtida por MEV da amostra Pani-HCl. (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 20000 vezes.....	71
Figura 4.11 - Micrografias obtida por MEV da amostra Pani-ADBS. (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 20000 vezes.....	71
Figura 4.12 - Espectro de FTIR do Dióxido de Titânio (TiO ₂) sintetizado....	72
Figura 4.13 - Difratoograma de Raios-X para o TiO ₂ após 5 lavagens e após 10 lavagens com água destilada. (*) Picos característicos de NaCl...	73
Figura 4.14 - Difratoograma de Raios-X para o TiO ₂ Anatase, Rutilo e TiO ₂ sintetizado.....	74
Figura 4.15 Micrografia obtida por MET das partículas de TiO ₂ sintetizadas.....	75
Figura 4.16 - Espectro de FTIR do Alanato de Sódio (NaAlH ₄).....	76
Figura 4.17 - Micrografias obtidas por MEV do NaAlH ₄ puro (Sigma Aldrich). (a) Ampliação de 1000vezes, (b) Ampliação de 20000 vezes.....	77
Figura 4.18 - Espectro de FTIR dos nanocompósitos Pani/TiO ₂ obtidos <i>in situ</i> com protonação da polialinina na presença de HCl.....	78
Figura 4.19 - Espectro de FTIR dos nanocompósitos Pani/TiO ₂ obtidos <i>in situ</i> com protonação da polialinina na presença de ADBS.....	79
Figura 4.20 - Espectro de FTIR dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH ₄ (70/30) com e sem TiO ₂	80
Figura 4.21 - Espectro de FTIR dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH ₄ (50/50) com e sem TiO ₂	81
Figura 4.22 - Espectro de FTIR dos compósitos obtidos por filtração e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH ₄ (70/30) com e sem TiO ₂	82
Figura 4.23 - Espectro de FTIR dos compósitos obtidos por filtração e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH ₄ (50/50) com e sem TiO ₂	82
Figura 4.24 - Curva de DSC dos nanocompósitos Pani/TiO ₂ obtidos <i>in situ</i> com protonação da polialinina na presença de HCl.....	83
Figura 4.25 - Curva de DSC dos nanocompósitos Pani/TiO ₂ obtidos <i>in situ</i> com protonação da polialinina na presença de ADBS.....	84
Figura 4.26 - Curva de DSC dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH ₄ (70/30) com e sem TiO ₂	85
Figura 4.27 - Curva de DSC dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH ₄ (50/50) com e sem TiO ₂	86

Figura 4.28 - Curva de DSC dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH ₄ (70/30) com e sem TiO ₂	87
Figura 4.29 - Curva de DSC dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH ₄ (50/50) com e sem TiO ₂	87
Figura 4.30 - Análise Termogravimétrica dos nanocompósitos Pani/TiO ₂ obtidos <i>in situ</i> com protonação da polialinina na presença de HCl.....	89
Figura 4.31 - Análise Termogravimétrica dos nanocompósitos Pani/TiO ₂ obtidos <i>in situ</i> com protonação da polialinina na presença de ADBS.....	90
Figura 4.32 - Análise Termogravimétrica dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH ₄ (70/30) com e sem TiO ₂	91
Figura 4.33 - Análise Termogravimétrica dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH ₄ (50/50) com e sem TiO ₂	91
Figura 4.34 - Análise Termogravimétrica dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH ₄ (70/30) com e sem TiO ₂	92
Figura 4.35 - Análise Termogravimétrica dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH ₄ (50/50) com e sem TiO ₂	93
Figura 4.36 - Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-HCl/TiO ₂ (90/10). (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 1000 vezes utilizando técnica BSE.....	95
Figura 4.37 - Micrografia obtidas por MEV da amostra Pani-HCl/TiO ₂ (90/10) com ampliação de 1000 vezes.....	96
Figura 4.38 - Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-HCl/TiO ₂ (70/30). (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes utilizando técnica BSE.....	97
Figura 4.39 - Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-ADBS/TiO ₂ (90/10). (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes utilizando técnica BSE.....	98
Figura 4.40 - Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-ADBS/TiO ₂ (70/30). (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes utilizando técnica BSE.....	98
Figura 4.41 - Micrografias obtidas por MEV da amostra SD. Pani/NaAlH ₄ (70/30). (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.....	99
Figura 4.42 - Micrografias obtidas por MEV da amostra SD. Pani/ NaAlH ₄ (70/30) + TiO ₂ . (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.....	99
Figura 4.43 - Micrografias obtidas por MEV da amostra SD. Pani/ NaAlH ₄	

(50/50). (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.....	100
Figura 4.44 - Micrografias obtidas por MEV da amostra SD. Pani/ NaAlH ₄ (50/50) + TiO ₂ . (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes	100
Figura 4.45 - Micrografias obtidas por MEV da amostra P. Pani/ NaAlH ₄ (70/30). (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.....	101
Figura 4.46 - Micrografias obtidas por MEV da amostra P. Pani/ NaAlH ₄ (70/30)+ TiO ₂ . (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes	102
Figura 4.47 - Micrografias obtidas por MEV da amostra P. Pani/ NaAlH ₄ (50/50). (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.....	102
Figura 4.48 - Micrografias obtidas por MEV da amostra P. Pani/ NaAlH ₄ (50/50)+ TiO ₂ . (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes	103
Figura 4.49 - Curva de DSC e sinal detectado por QMS da polianilina Pani-ADBS.....	104
Figura 4.50 - Curva de DSC e sinal detectado por QMS do compósito P.Pani-ABDS/NaAlH ₄ + TiO ₂	104
Figura 4.51 - Curvas de cinética de sorção de Hidrogênio (H ₂), para o polímero Pani-ADBS, e para os compósitos SD. Pani/ADBS (50/50) + TiO ₂ e P. Pani/ADBS (50/50) + TiO ₂), obtidas sob pressão de 32 bar e temperatura de 120°C.....	105

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ADBS - Ácido docecil benzeno sulfônico

CO - Monóxido de Carbono

CO₂ - Dióxido de Carbono

CH₄ - Metano

D₁ – Dispersão de 10 g de Pani-ADBS/NaAlH₄ (70/30) em tolueno.

D₂ - Dispersão de 10 g de Pani-ADBS/NaAlH₄ (50/50) em tolueno.

D₃ - Dispersão de 10 g de Pani-ADBS/NaAlH₄ (70/30) em tolueno + 2% em mol de TiO₂ em relação à quantidade de NaAlH₄.

D₄ - Dispersão de 10 g de Pani-ADBS/NaAlH₄ (50/50) em tolueno + 2% em mol de TiO₂ em relação à quantidade de NaAlH₄.

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

H₂ - Hidrogênio Molecular

HCl - Ácido Clorídrico

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NaAlH₄ - Analato de sódio

NaH - Hidreto de Sódio

NaOH - Hidróxido de Sódio

(NH₄)₂S₂O₈ - Persulfato de Amônio

Pani - Polianilina

Pani-ADBS - Polianilina obtida por protonação com Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico

Pani-HCl - Polianilina obtida por protonação com Ácido Clorídrico

Pani-ADBS/TiO₂ - nanocompósitos Pani/TiO₂ obtidos in situ com protonação da polianilina com ADBS.

Pani-HCl/TiO₂ - nanocompósitos Pani/TiO₂ obtidos in situ com protonação da polianilina com HCl.

P. Pani-ADBS/NaAlH₄ (70/30) - Compósito obtido por filtragem e secagem do solvente da dispersão D₁.

P. Pani-ADBS/NaAlH₄ (50/50) - Compósito obtido por filtração e secagem do solvente da dispersão D₂.

P. Pani-ADBS/NaAlH₄ (70/30) + TiO₂ - Compósito obtido por filtração e secagem do solvente da dispersão D₃.

P. Pani-ADBS/NaAlH₄ (50/50) + TiO₂ - Compósito obtidos por filtração e secagem do solvente da dispersão D₄.

SD. Pani-ADBS/NaAlH₄ (70/30) - Compósito obtidos por secagem via Spray Drying da dispersão D₁.

SD. Pani-ADBS/NaAlH₄ (50/50) - Compósito obtidos por secagem via Spray Drying da dispersão D₂.

SD. Pani-ADBS/NaAlH₄ (70/30) + TiO₂ - Compósito obtidos por secagem via Spray Drying da dispersão D₃.

SD. Pani-ADBS/NaAlH₄ (50/50) + TiO₂ - Compósito obtidos por secagem via Spray Drying da dispersão D₄.

TGA - Análise Termogravimétrica

TiCl₃ - Cloreto de Titânio (III)

TiO₂ - Dióxido de Titânio

UV-Vis - Espectroscopia no Ultravioleta Visível

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Com o fornecimento limitado de petróleo a partir da primeira crise petrolífera, na década de 70, o hidrogênio (H_2) passou a ser considerado como uma possível fonte de energia, a partir da conversão eletroquímica, utilizando células a combustível. Além da oferta limitada, os combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural apresentam efeitos adversos sobre o meio ambiente, por serem responsáveis pelo aumento de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, tornando necessária a busca por fontes limpas de energia.

O hidrogênio, elemento mais simples e mais abundante no universo, tem potencial para atender à necessidade mundial de energia, entretanto, deve-se alcançar condições de armazenamento seguras e economicamente viáveis, para possibilitar sua aplicação no setor de combustíveis [1].

Atualmente o hidrogênio é armazenado em tanques de pressão ou na forma líquida em tanques criogênicos. Entretanto, a baixa densidade do hidrogênio seja no estado gasoso ou líquido, também resulta numa baixa densidade de energia, ou seja, um certo volume de hidrogênio contém menos energia que o mesmo volume de qualquer combustível em condições normais de temperatura e pressão. Por exemplo, a densidade de energia do hidrogênio em 10.000 psi ou na forma líquida é de apenas 4,4 e 8,4 MJ/L, respectivamente, em comparação com a densidade de energia da gasolina, 31,6 MJ/L [1]. Isto faz com que o volume ou a pressão de um tanque de hidrogênio seja maior do que para um tanque de gasolina, tornando o armazenamento de hidrogênio em forma líquida ou gasosa inadequados para aplicação comercial.

Além dessas formas de armazenamento, uma alternativa é a utilização de hidretos metálicos que possuem uma grande capacidade de armazenar hidrogênio através da formação de ligações químicas [1,2]. Estudos recentes também tem mostrado que alguns polímeros, com propriedades condutoras, apresentam capacidade de armazenar hidrogênio [3,4]. Desta forma,

compósitos de polímero/hidreto metálico poderão atuar na melhoria da capacidade de armazenamento de hidrogênio destes materiais, possibilitando o desenvolvimento de um novo material, com condições de armazenamento seguras e viáveis para aplicação em células combustíveis.

Dentro as diferentes matrizes poliméricas que podem ser potenciais armazenadoras de hidrogênio destaca-se a polianilina, que apresenta excelentes propriedades como alta estabilidade química e condutividade elétrica no estado dopado. Neste trabalho, foi escolhido o alanato de sódio como carga potencial de armazenamento de hidrogênio. Fatores relacionados a menor custo e densidade desses materiais comparados aos hidretos metálicos puros são vantagens que tornam esses novos materiais competitivos e acessíveis e poderá contribuir para a consolidação da utilização do hidrogênio como energia limpa e sustentável.

1.2 Justificativa

Com base no levantamento bibliográfico, observou-se que os estudos sobre o desenvolvimento de materiais adequados para o armazenamento de hidrogênio são bastante recentes, e além disso, poucos destes materiais envolvem polímeros em sua constituição, o que torna mais acentuada a importância deste trabalho.

Desta forma, este estudo contribuiu para o desenvolvimento de um material viável e seguro para o armazenamento de hidrogênio.

1.3 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho consistiu na preparação de compósitos de polianilina e alanato de sódio (NaAlH_4) e nanocompósitos poliméricos *in situ*, utilizando a polianilina como matriz e partículas nanométricas de dióxido de titânio (TiO_2) como carga, afim de avaliar a

capacidade de armazenamento de hidrogênio destes materiais. Este estudo buscou contribuir para o desenvolvimento de um material viável e seguro para o armazenamento de hidrogênio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Hidrogênio

O hidrogênio, elemento do símbolo H, é o mais simples de todos os elementos químicos, por ser constituído apenas de um próton e um elétron. Trata-se do elemento mais abundante no universo, apresentando cerca de 75% de toda a massa cósmica [5]. O hidrogênio atômico não é encontrado livre na natureza, estando sempre associado a outros elementos químicos. Geralmente se apresenta na forma molecular, como gás diatômico H₂.

O gás hidrogênio foi descoberto na década de 1780 por Henry Cavendish, que mostrou sua formação a partir da reação de ácidos como o clorídrico e sulfúrico em contato com metais como zinco e ferro. Posteriormente, Antoine Lavoisier deu ao gás o nome de “hidrogênio” (do grego hydro, água e genes, gerar), quando Lavoisier reproduziu a descoberta de Cavendish, onde água é produzida quando hidrogênio é queimado [6].

2.1.1 Formas de Produção de Hidrogênio

Devido ao fato de o hidrogênio não ser encontrado livre na natureza, é necessário produzi-lo por meio de dissociação de uma fonte primária, consumindo, para isto, certa quantidade de energia. As principais formas de produção de hidrogênio são:

- **Elétrlise da água:** este método utiliza energia elétrica para separar os componentes da água ($2 \text{ H}_2\text{O} + \text{electricidade} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$). O rendimento do processo é aproximadamente 95%, entretanto apresenta desvantagens, tais como a necessidade de grande quantidade de energia, e a redução do tempo de vida da célula de eletrólise quando impurezas estão presentes na água. [7]

- **Vapor reformando gás natural ou outros hidrocarbonetos:** este método consiste em expor o gás natural ou outros hidrocarbonetos a vapor em elevadas temperaturas, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono (CH₄(g))

+ $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$). Posteriormente ocorre a reação entre o monóxido de carbono e vapor de água, produzindo mais hidrogênio e dióxido de carbono ($\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$). O rendimento deste processo está entre 70 e 90% [6]. Trata-se de uma maneira econômica de se obter o gás hidrogênio. Porém este método possui três desvantagens: a produção de hidrogênio com este método fica mais cara do que se o combustível primário for simplesmente usado por combustão; este método só se aplica aos combustíveis fósseis não renováveis e a liberação do dióxido de carbono para o meio ambiente.

• **Fotobiológico:** a produção de H_2 se dá a partir de atividades metabólicas de alguns micróbios fotossintéticos, na presença de energia luminosa. Com a utilização de sistemas catalíticos e engenharia, o rendimento da produção de hidrogênio pode chegar a 24%. É vantajoso por ser um método limpo, entretanto requer uma pesquisa mais aprofundada para torná-lo aplicável [6].

• **Gaseificação de carvão:** a gaseificação do carvão, seguida de processos de separação, é também uma das técnicas de obtenção de hidrogênio. Consideráveis quantidades de hidrogênio podem ser obtidas por este método, devido a grande disponibilidade de carvão na natureza [7].

• **Outros formas de produzir o hidrogênio :** em fevereiro de 2000, na reunião anual da Associação Americana para o Avanço da Ciência (*American Association for the Advancement of Science*) foi anunciada a descoberta de um tipo de alga capaz de produzir hidrogênio sob condições cuidadosamente controladas. Um litro da cultura de algas poderá fornecer aproximadamente 3 cm^3 de hidrogênio por hora, e pesquisas são realizadas com a tentativa de aumentar este rendimento em 10 vezes [6]. O hidrogênio também pode ser obtido pela reação de metais com elevada reatividade como cálcio ou sódio com água, ou, pela reação de ácidos sulfúrico ou clorídrico com metais moderadamente reativos como o ferro ou zinco.

2.1.2 O Hidrogênio como Combustível

O hidrogênio possui a mais alta densidade de energia por massa, comparado a qualquer outro combustível, por não possuir os átomos de carbono. A energia liberada na combustão do hidrogênio (142 MJ/kg) é aproximadamente 2,5 vezes maior que a energia liberada por um hidrocarboneto [8]. Trata-se de um vetor de energia, pois deve ser produzido a partir de fontes energéticas primárias, e apresenta uma queima limpa, liberando água como único produto da reação [6].

O hidrogênio é o combustível utilizado na maioria de células a combustível, devido à sua alta reatividade. Uma célula a combustível é uma célula eletroquímica em que são consumidos um agente redutor (combustível) e um agente oxidante (comburente), com o objetivo de gerar energia elétrica. Na célula a combustível, diferentemente das baterias ou das pilhas, estes agentes químicos são fornecidos e consumidos continuamente. Como mostrado no esquema simplificado da Figura 2.1 .

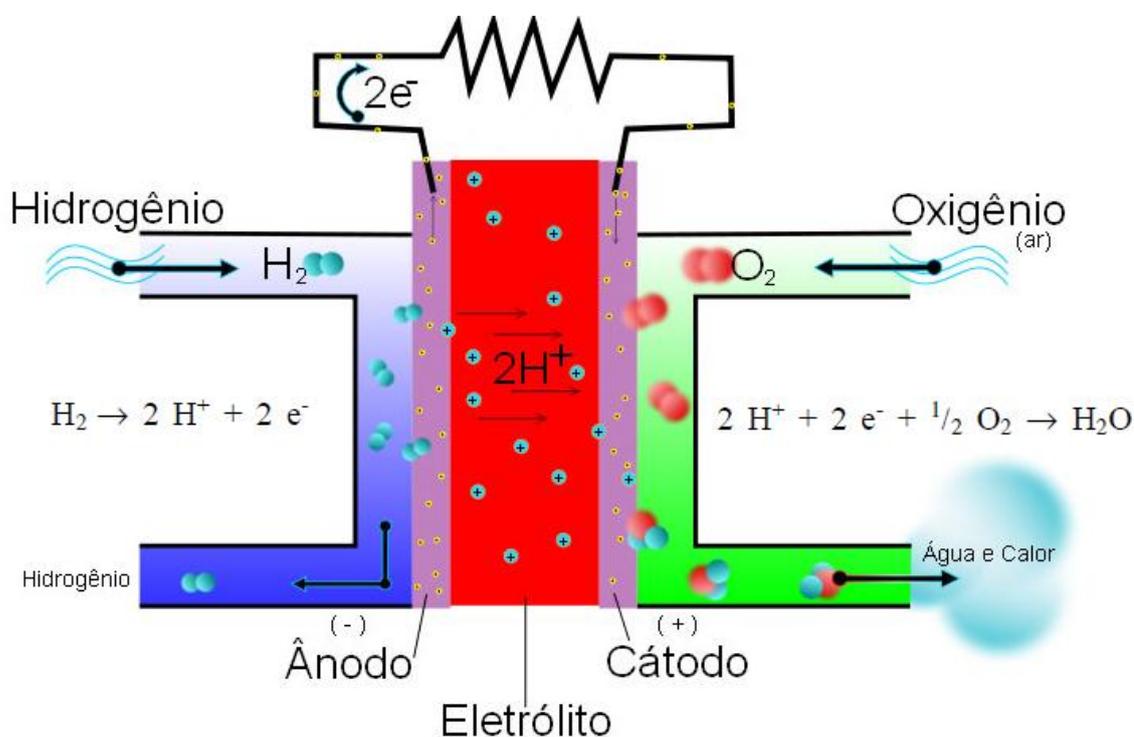
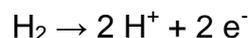


Figura 2.1 Esquema simplificado de uma célula a combustível

Assim, hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a reação:



No eletrodo oposto, também de difusão gasosa, considerando-se as células de membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma [9]:



2.1.3 Investimentos para o Desenvolvimento do Hidrogênio como Vetor Energético

O Departamento de Energia dos EUA (DOE – Department of Energy) propôs um plano de 1,7 bilhões de dólares, em 2005, para os primeiros cinco anos de investimento na economia do hidrogênio. Após o surgimento do plano nos EUA, outros países, como os europeus, além de China, Japão, e a Austrália, têm fortemente incentivado pesquisas sobre energia e desenvolvimento sustentável. Por exemplo, a União Europeia e Japão investiram 275 milhões de euros e 30 bilhões de ienes em 2006. Além de agências governamentais, grandes empresas como a GE, Toyota, Ford e BMW também dedicaram grandes esforços para o desenvolvimento de automóveis que utilizam hidrogênio como combustível [10].

No Brasil, recursos humanos são disponíveis, mas não direcionados para o tema “Combustível Hidrogênio”. O Governo Federal e a Iniciativa Privada estão timidamente fomentando grupos de Pesquisa e Desenvolvimento voltados para a interação do hidrogênio em materiais, enfatizando-se o caráter

multidisciplinar desta área do conhecimento. Há carência de equipamentos para caracterização da absorção e dessorção de hidrogênio, essenciais para a compreensão dos fenômenos envolvidos no armazenamento. Na área de armazenamento na forma gasosa, o investimento poderá ser menor, pois já existe competência no país, particularmente em materiais compósitos, cuja utilização é considerada vital na construção de cilindros de alta pressão. Quanto à produção de H_2 , existem grupos estabelecidos que desenvolvem pesquisas nessa área, como o Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio (Unicamp) e alguns laboratórios da área de catálise envolvidos com a reforma a vapor do etanol. Projetos em andamento do programa Pro- H_2 do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) preveem a construção de reformador de etanol conectado a sistema de células a combustível. Nesta área as ações estratégicas devem garantir a continuidade dos investimentos em pesquisa, e promover o envolvimento de empresas, ambos pontos fundamentais para os avanços pretendidos. As ações de Pesquisa e Desenvolvimento com maior impacto para a disseminação do uso do hidrogênio como vetor energético se referem a redução dos custos de produção descentralizada de hidrogênio e ao aumento da eficiência dos sistemas de armazenamento [11].

2.1.4 Principais Formas de Armazenamento de Hidrogênio

O hidrogênio é um combustível ideal para a utilização em células a combustível, entretanto, existem consideráveis dificuldades em seu armazenamento para aplicações móveis. Trata-se de um combustível inflamável e explosivo, espalhando-se rapidamente no ar devido a sua baixa densidade. Desta forma, para assegurar um bom abastecimento, aspectos como a segurança e o espaço necessário para armazenar o combustível devem ser levados em consideração. As principais formas de armazenamento de hidrogênio são listadas a seguir.

- **Hidrogênio Líquido:** o hidrogênio é um gás à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, e sua conversão do estado gasoso para o estado líquido

requer uma elevada quantidade de energia, pois isto só ocorre a temperaturas inferiores a -253°C . Os perigos do hidrogênio liquefeito são menores que na forma de gás comprimido, pois em caso de fuga o combustível precisará ser aquecido para evaporar, liberando-se sobre a forma gasosa mais lentamente para a atmosfera. O uso, manipulação e conhecimentos do hidrogênio líquido estão muito avançados. Atualmente o hidrogênio é armazenado na forma líquida em tanques criogênicos, entretanto esta forma de armazenamento não é a mais adequada para aplicação comercial, pois a densidade de energia do hidrogênio na forma líquida é de apenas 8,4 MJ/L, valor baixo em comparação com a densidade de energia da gasolina, 31,6 MJ/L [1]. Além da baixa eficiência energética, esta forma de armazenamento é de grande custo.

• **Hidrogênio sob a forma de gás comprimido:** o hidrogênio pode ser armazenado na forma gasosa em cilindros ou tanques sob pressão, sendo um método de armazenamento amplamente utilizado quando são necessárias pequenas quantidades de gás, como o exemplo de um depósito de hidrogênio para bicicleta elétrica, mostrado na Figura 2.2. Os cilindros ou tanques podem apresentar tamanhos variados e podem ser constituídos de aço, alumínio ou plástico. Neste modo de armazenamento, o hidrogênio pode ser utilizado em indústrias, estabelecimentos de pesquisa e de ensino, em equipamentos com pequenas pilhas de células a combustível. A pressão de compressão do hidrogênio pode variar entre 200 e 250 bar para tanques de armazenamento de 50 litros, normalmente de alumínio ou carbono (grafite), podendo ser utilizados em pequenos projetos industriais ou nos transportes. Para utilização em larga escala as pressões podem atingir os 500-600 bar, aumentando a densidade do armazenamento à medida que a pressão aumenta [6]. As principais vantagens de se armazenar o hidrogênio como gás comprimido são a simplicidade e a inexistência de perdas energéticas com o passar do tempo (após a compressão do H_2). As desvantagens são elevado custo, baixa segurança, e baixa densidade energética (4,4 MJ / L em 10.000psi) [1].



Figura 2.2 Fotografia de um depósito de armazenamento do hidrogênio sob a forma comprimida aplicado numa bicicleta elétrica. Fotografia tirada na Feira de Hannover em Abril de 2003 [1].

- **Microesferas:** trata-se de uma tecnologia em desenvolvimento e utiliza pequenas esferas de vidro capazes de armazenar o hidrogênio em alta pressão. As esferas são carregadas com o gás hidrogênio a elevadas temperaturas, deixando-o passar através das paredes de vidro. Posteriormente, a temperatura é reduzida e o hidrogênio se mantém confinado dentro dessas paredes. As esferas podem ser armazenadas em condições ambientes e o hidrogênio é liberado mediante fornecimento de calor. Esta forma de armazenamento vem sendo estudada para melhorar as taxas de liberação de hidrogênio [12].

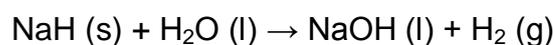
- **Nanotubos de carbono:** os nanotubos de carbono são alótropos do carbono com uma nanoestrutura cilíndrica, que possuem propriedades incomum e altíssimo valor no campo da nanotecnologia e ciência dos materiais. Estudos recentes têm mostrado que os nanotubos de carbono são capazes de armazenar hidrogênio até 9% de seu peso [13].

- **Hidretos alcalinos:** este método de armazenamento do hidrogênio utiliza hidróxido de sódio, potássio ou componentes de lítio, que reagem com a água e liberam hidrogênio sem a adição externa de calor. Atualmente o processo comercialmente mais desenvolvido envolve o uso do hidróxido de

sódio (NaOH), o qual é convertido em hidreto de sódio (NaH) pela separação do oxigênio com a adição de calor, de acordo com a seguinte reação [1]:

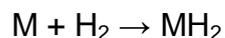


O hidreto de sódio é petrificado e, para produzir o hidrogênio, as pedras são cortadas e mergulhadas em água, ocorrendo a reação:



Além do hidrogênio, é também liberado hidróxido de sódio que pode ser recuperado e permitir que o processo original seja repetido.

• **Hidretos Metálicos:** os vários tipos de metais com alguma porcentagem de pureza ou totalmente puros podem combinar-se com o hidrogênio, de acordo com a reação geral:



Os hidretos metálicos podem se decompor quando aquecidos, liberando o hidrogênio. Neste caso, o hidrogênio é armazenado a uma pressão insignificante e a liberação não se dá de modo rápido e perigoso. A eficiência destes sistemas depende da escolha de um metal com boa capacidade absorção a temperaturas apropriadas. Esta forma de armazenamento é indicada para aplicações portáteis que usem as pilhas de células a combustível [6].

2.2 Armazenamento de Hidrogênio em Materiais Sólidos

2.2.1 Formas de Adsorção do Hidrogênio

A utilização de hidretos é um dos métodos de armazenamento de hidrogênio potencialmente mais eficiente. Os hidretos são compostos químicos

formados por hidrogênio e um metal. No entanto, a adsorção de um gás na superfície de um sólido é um fenômeno complexo. De acordo com Puru Jena [1], existem três formas principais de adsorção de hidrogênio em um material sólido, conforme mostra a Figura 2.3:

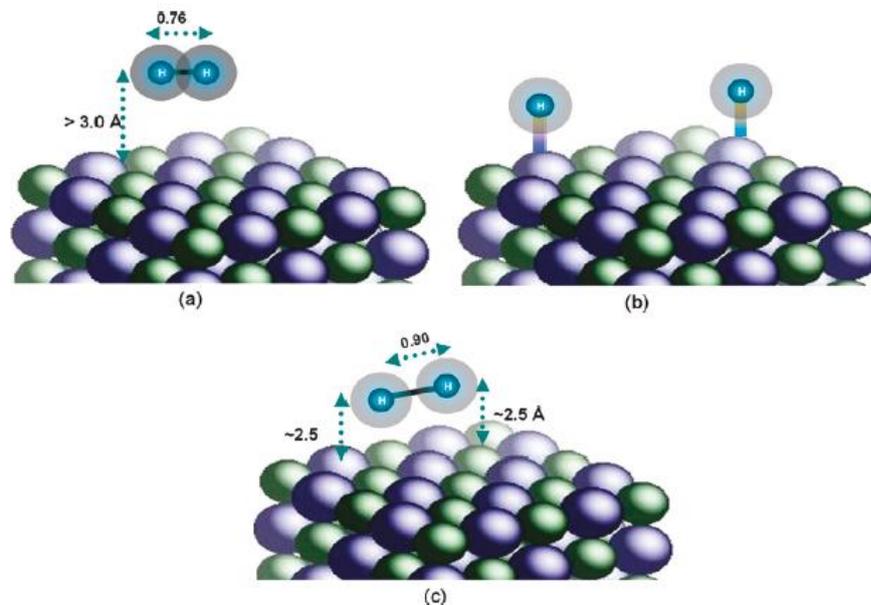


Figura 2.3 Adsorção de hidrogênio sobre substratos. (a) Fisissorção; (b) Quimissorção e (c) Ligação quase-molecular.

- **Adsorção Física (Fisissorção):** o hidrogênio permanece em sua forma molecular e se liga fracamente à superfície do material, por este motivo a dessorção se dá em temperaturas muito baixas. Esta adsorção ocorre em materiais a base de carbono, como os nanotubos de carbono.

- **Adsorção Química (Quimissorção):** a molécula de H₂ se dissocia em átomos individuais que se ligam quimicamente ao material, o que caracteriza temperaturas de dessorção mais elevadas. Ocorre em hidretos metálicos.

- **Ligação quase-molecular (intermediária entre fisissorção e quimissorção):** caracteriza a forma de adsorção em que a ligação entre os átomos de hidrogênio é enfraquecida, mas não é quebrada. A força de ligação é intermediária entre a fisissorção e quimissorção. Sendo ideal para o armazenamento de hidrogênio sob pressão e temperatura ambiente.

2.2.2 Medidas de Sorção e Dessorção de Hidrogênio

O estudo de sorção e dessorção do hidrogênio em materiais sólidos é, em geral, realizado por uma técnica denominada Pressão-Composição-Temperatura (PCT), útil para estudar as propriedades de armazenamento de gás de um material na forma de pó. Neste método, utiliza-se um reator com um volume calibrado e temperatura controlada, um sistema de vácuo, um sistema monitoramento de pressão, válvulas e fonte de hidrogênio. A ilustração esquemática de um dispositivo de PCT é apresentada na Figura 2.4. Uma quantidade de amostra de 50-100 mg é colocada dentro de uma câmara. À medida que o material sorve hidrogênio, a diminuição de pressão é monitorada por um manômetro. A dessorção é iniciada no vácuo, e a pressão aumenta continuamente.

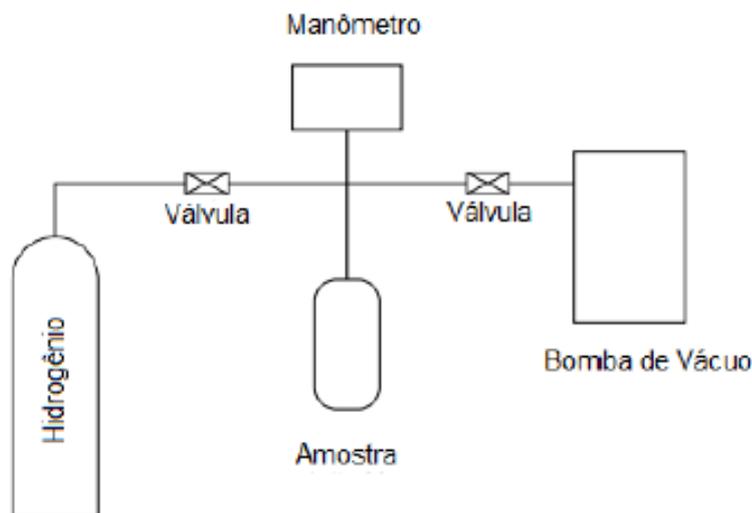


Figura 2.4 Esquema de um equipamento PCT.

A quantidade de hidrogênio sorvida ou dessorvida é calculada usando a Lei Universal do gás ideal:

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

Onde P é a pressão do gás, V é o volume de gás, n é o número de moles de gás, T temperatura absoluta e R é a constante de gás universal. Antes de início de sorção ou dessorção a relação entre a pressão e o número de moles pode ser descrito como:

$$P_b V = n_b RT \quad (2.2)$$

E depois da sorção:

$$P_a V = n_a RT \quad (2.3)$$

Onde $P_b > P_a$ para a absorção e $P_b < P_a$ para a dessorção. A diferença entre (2.2) e (2.3) é a seguinte:

$$\Delta n = n_b - n_a = \Delta P \frac{V}{RT} \quad (2.4)$$

Onde $\Delta P = P_b - P_a$.

A massa de hidrogênio absorvida ou dessorvida pode ser calculada pela massa molecular de hidrogênio ($mH = 2,016 \Delta n$), [14] dada por:

$$mH = 2,016 \Delta P \frac{V}{RT} \quad (2.5)$$

2.2.3 Termodinâmica de Armazenamento de Hidrogênio

Os aspectos termodinâmicos de formação de hidretos metálicos podem ser avaliados por isotermas de pressão-composição, como mostrado na Figura 2.5. Em pequenas razões de hidrogênio/metal ($H/M \leq 0,1$) o H_2 é dissolvido no metal como uma solução sólida, fase α . Com o aumento da concentração de H_2 , a fase β , correspondente a um hidreto metálico, nucleia e cresce. Enquanto coexistirem as duas fases, ocorrerá um platô na curva, indicando pressão constante. A largura do platô está associada a capacidade de armazenamento de hidrogênio. A pressão do platô se associa à entalpia (ΔH) e à entropia (ΔS) de formação do hidreto como função da temperatura, através da equação de van't Hoff (Eq. 2.6), onde P_{H_2} é a pressão de equilíbrio do Hidrogênio, R é a constante dos gases, e T é a temperatura absoluta [15].

$$\ln P_{H_2} = \frac{-\Delta S^\circ}{mR} + \frac{\Delta H^\circ}{mRT} \quad (2.6)$$

Com a curva referente a equação 2.6, representada à direita na Figura 2.5, é possível determinar a entalpia e entropia de formação do hidreto metálico, utilizando a inclinação e o intercepto, respectivamente.

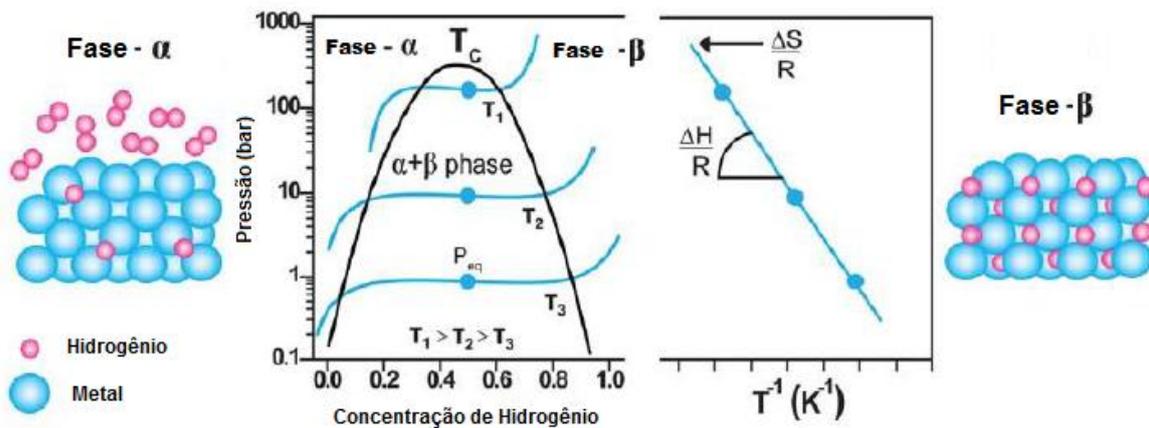


Figura 2.5 Curvas PCT para a absorção de H_2 em um composto intermetálico (à esquerda). Gráfico obtido a partir da equação de van't Hoff, com os valores dos coeficientes angular e linear (à direita) [2].

2.2.4 Cinética de Armazenamento de Hidrogênio

As curvas de hidrogenação e desidrogenação exibem caráter exponencial com o tempo, podendo ser adaptada à equação de Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.7)$$

Onde k é a taxa de reação, A é um coeficiente independente da temperatura, R é a constante dos gases, e T é a temperatura em Kelvin. Desta forma, pode-se determinar E_A , a energia de ativação para absorção ou dessorção.

2.3 Polianilina (Pani)

2.3.1 Estados de Oxidação da Polianilina

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada), é dada por uma fórmula geral representada na Figura 2.6:

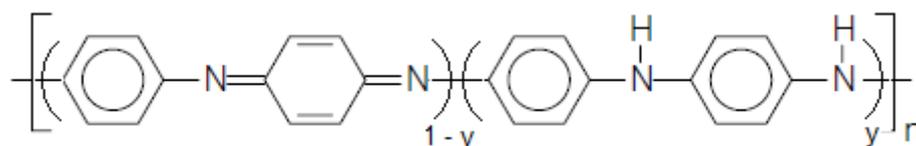


Figura 2.6 Fórmula geral da polianilina não dopada.

Composta por y e $(1-y)$ unidades repetidas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar de 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) até zero para o polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina) [16].

Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente. A Tabela 2.1 representa os três estados de oxidação mais importantes da polianilina [17].

Tabela 2.1 Estados de oxidação mais importantes da polianilina.

Estado de Oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela	Isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde	Condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		Azul	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura	Isolante completamente oxidada

A polianilina apresenta um contínuo crescimento em sua utilização tecnológica, devido a suas excelentes propriedades, como elevada estabilidade química e ambiental, condutividade elétrica notável no estado dopado, fácil processamento e baixo custo [18]. Pode exibir propriedades de condução elétrica por ter sua estrutura formada por duplas ligações conjugadas, o que permite a criação de um fluxo de elétrons. A conversão da polianilina de isolante para condutora ocorre através de dopagem por protonação, sem alteração do número de elétrons da cadeia [16].

2.3.2 Síntese da Polianilina

A polianilina pode ser sintetizada na forma de pó, utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos por oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodo de diferentes materiais inertes. A facilidade de síntese e baixo custo do monômero torna este polímero economicamente viável.

• **Síntese química:** pode ser realizada com uma variedade de agentes oxidantes ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3) e meios ácidos (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , etc). Sendo o sistema mais comum o persulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2. A concentração de monômero utilizada varia de 0,01 a 2M. A razão molar de agente oxidante por monômero geralmente varia de 1 a 2 [16]. Apresenta a vantagem de produzir polímeros com elevado peso molecular e elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades.

• **Síntese eletroquímica:** ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte, como platina ou ouro. Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente e potencial controlados. Este método de síntese apresenta a vantagem de não utilizar agente oxidante e catalisador, e de formar polímeros na forma de filmes finos, mais facilmente caracterizados por técnicas espectroscópicas.

A primeira etapa de polimerização envolve a oxidação da anilina formando o cátion radical (cátion nitrenium) pela transferência de elétrons do nível de valência do átomo de nitrogênio da anilina, sendo independente do pH do meio. O cátion radical da anilina possui três formas de ressonância, porém a forma com o elétron na posição *para* é a mais reativa devido ao efeito indutivo no substituinte e à ausência de impedimento estérico.

O cátion radical formado pode sofrer tanto a dimerização quanto a desprotonação. A dimerização, formação do dímero *p*-aminodifenilamina através da reação entre o cátion radical e a estrutura ressonante com elétron na posição *para*, é favorecida pelo meio ácido.

Na sequência do mecanismo de reação o dímero formado sofre oxidação e forma um novo cátion radical que pode reagir tanto com um monômero cátion radical ou com um dímero cátion radical para formar, respectivamente, um trímero ou um tetrâmero. O mecanismo geral de polimerização oxidativa da anilina está representado na Figura 2.7.

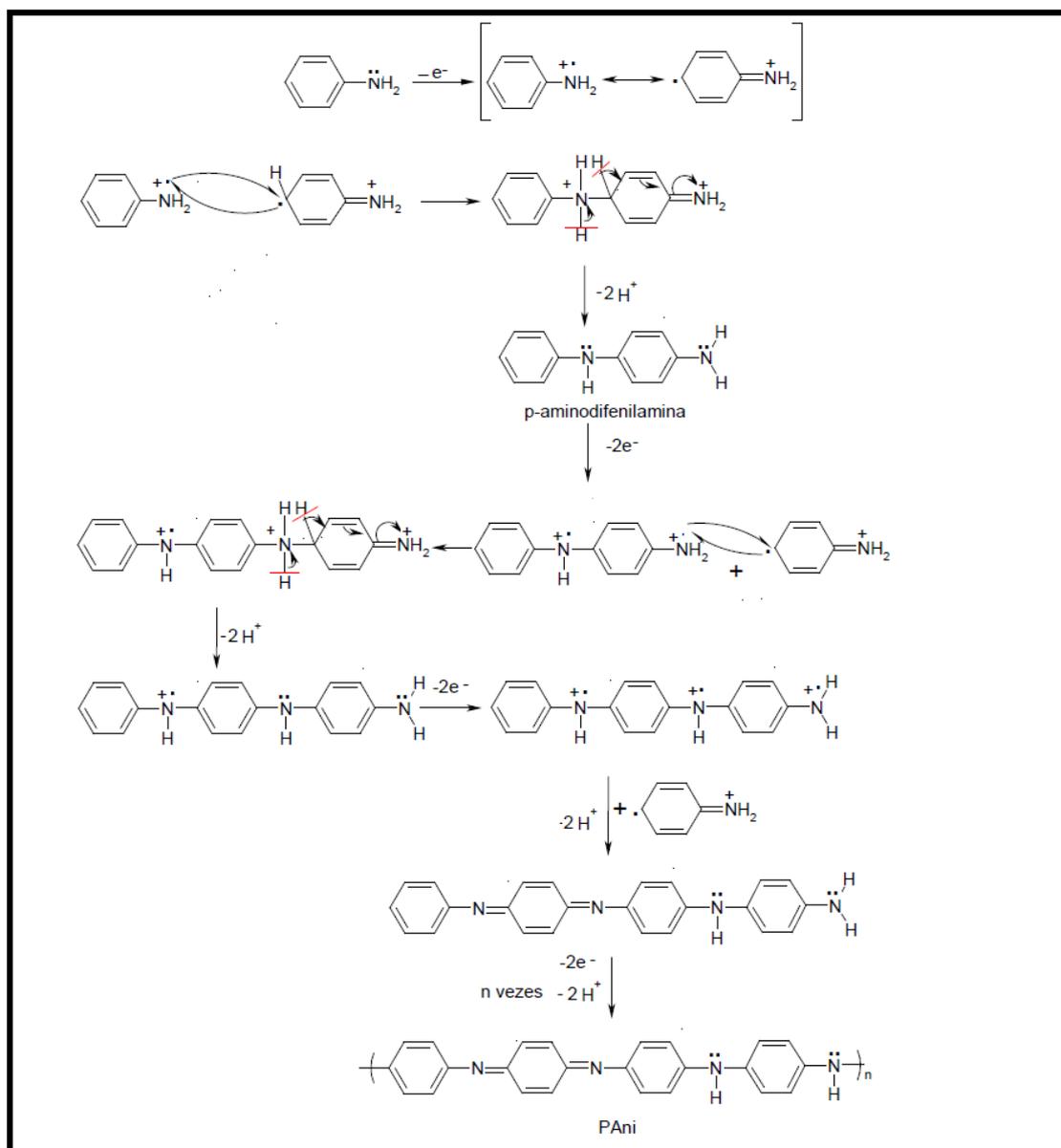


Figura 2.7 Mecanismo de polimerização para a formação da polianilina [19].

2.3.3 Dopagem da Polianilina

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores que pode ser facilmente dopada por protonação. A dopagem da polianilina ocorre principalmente por protonação dos nitrogênios imínicos da polianilina ($-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4-$)

[17]. O grau de protonação do polímero na forma de base dependerá do seu estado de oxidação e do pH da solução ácida.

Quando a base de esmeraldina é protonada, inicialmente é gerado o bipolaron. Este, através de uma transição (reação redox interna), passa a polarons paramagnéticos. Os dois polarons se separam devido a repulsões eletrostáticas, estabilizando-se, como é ilustrado na Figura 2.8.

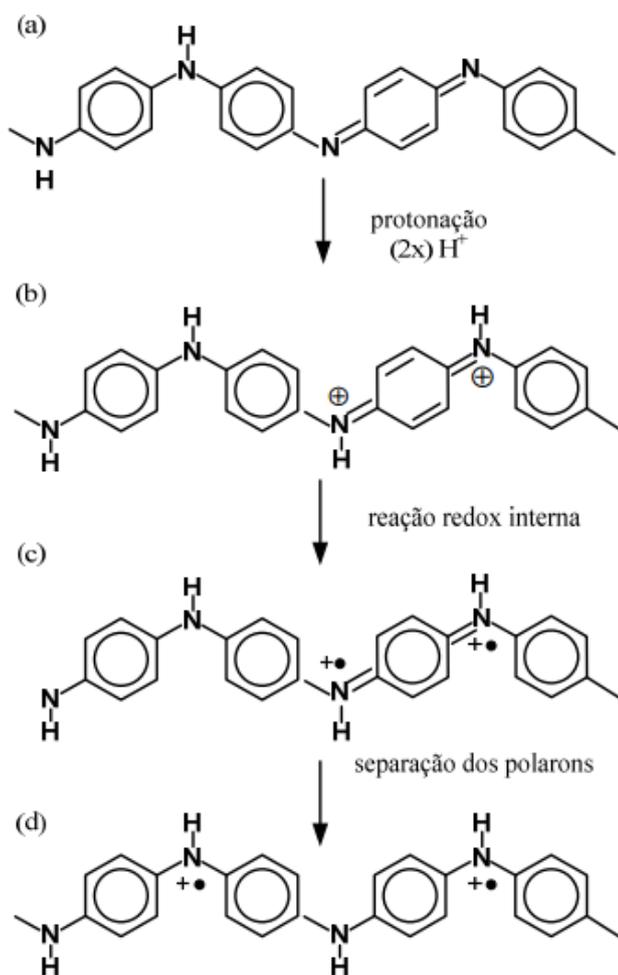


Figura 2.8 Esquema da polianilina forma base esmeraldina dopada com ácido protônico. Em (a) a cadeia antes da protonação; de (b) a (d) depois de 50 % de protonação com: (b) formação de bipolarons, (c) formação de polarons e (d) separação dos polarons resultando na rede polarônica [20].

O sal de esmeraldina é eletricamente condutor porque os polarons podem mover-se através das ligações π , sendo denominados polarons deslocalizados. Uma vez que os polarons são cargas transportadoras de condutividade elétrica, sua concentração e mobilidade determinam a condutividade elétrica. Estudos sugerem que a protonação da Pani não é homogênea. Na verdade, ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes.

Os ácidos protônicos comumente utilizados na síntese da polianilina são os ácidos minerais do tipo ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). A protonação dos átomos de nitrogênio imina na base de esmeraldina, através da dopagem em solução aquosa de ácido clorídrico (1 mol.L⁻¹) pode resultar em um aumento na condutividade em dez ordens de grandeza, levando à formação do sal de esmeraldina, o qual apresenta geralmente o maior valor de condutividade dentre os vários estados de oxidação da polianilina [17]. A Figura 2.9 esquematiza a protonação da polianilina base esmeraldina produzindo o sal de esmeraldina.

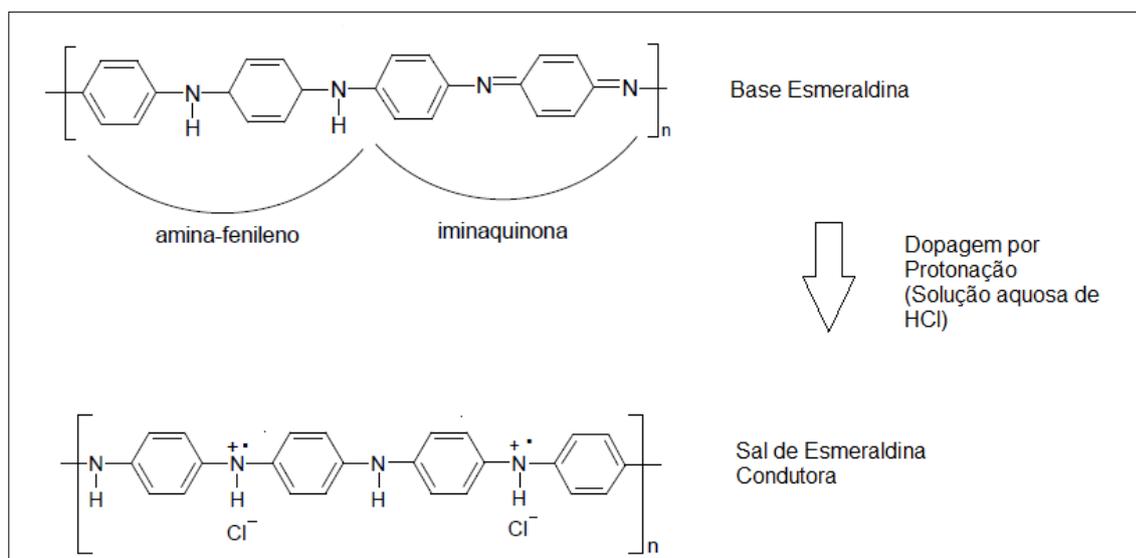


Figura 2.9 Esquema da protonação da esmeraldina (isolante), produzindo o sal de esmeraldina (condutor).

A presença de anéis aromáticos e duplas ligações conjugadas provoca uma significativa rigidez na cadeia macromolecular, o que unido a forte interação de ponte de hidrogênio entre cadeias adjacentes fazem com que este polímero seja insolúvel nos solventes orgânicos comuns [21]. A polianilina apenas se torna solúvel em solventes como a *N*-metil-pirrolidona (NMP) quando na forma desprotonada, não condutora, conhecida como base esmeraldina [22].

Vários estudos tem sido realizados na tentativa de melhorar a solubilidade da polianilina. Uma das técnicas utilizadas com este propósito consiste no uso de ácidos protônicos funcionalizados, que desempenhariam o papel de dopantes. Entre estes pode-se citar o *ácido p-tolueno-sulfônico* e o *ácido dodecil-benzeno-sulfônico* (ADBS), o ácido canfor-sulfônico, o ácido poliestireno-sulfônico, ácido sulfossalicílico, além de ésteres fosfóricos. Atribui-se a melhoria da solubilidade com o uso destes ácidos à presença de uma extremidade polar e uma outra não polar, o que fornece uma melhor compatibilidade entre o solvente e o polímero [23]. Um ácido protônico funcionalizado é, geralmente, representado por $H^+ (M^-R)$, onde H^+ M^- é um ácido protônico, tal como um ácido sulfônico ou carboxílico, e R é um grupo orgânico. O próton do ácido reage com os nitrogênios imínicos da Pani, levando à conversão da forma base à forma de sal condutor, e o grupo (M^-R) age como contra-íon. O grupo funcional deve ser compatível com solventes orgânicos não-polares ou fracamente polares [24].

Osterholm e colaboradores [25] estudaram a síntese em emulsão da polianilina empregando ADBS como agente dopante. A anilina foi polimerizada na presença de ADBS utilizando dois solventes diferentes: xileno e clorofórmio. A polimerização foi iniciada pela adição lenta de $(NH_4)_2S_2O_8$ em água deionizada. A mistura foi mantida a temperatura de 0-5°C sob agitação constante. Ao final da reação, o complexo Pani/ADBS foi precipitado em acetona, filtrado e lavado com água destilada. A representação da protonação da polianilina base esmeraldina com ADBS sendo convertida para sal de esmeraldina é mostrada na Figura 2.10. Foi estudada a influência dos parâmetros tais como: temperatura de polimerização, tempo de polimerização e

influência dos reagentes na condutividade e na viscosidade intrínseca do complexo obtido. A condutividade elétrica variou na faixa de 0,1 a 5,0 *S/cm*. Para a razão molar ADBS/Anilina = 1,5, obteve-se o valor máximo de condutividade e na faixa de temperatura entre 0 e 5°C, obteve-se o produto de maior peso molecular. Quanto ao tempo de polimerização, na faixa de 6 a 72 h não se observou influência significativa deste parâmetro tanto no valor de condutividade quanto no peso molecular [25].

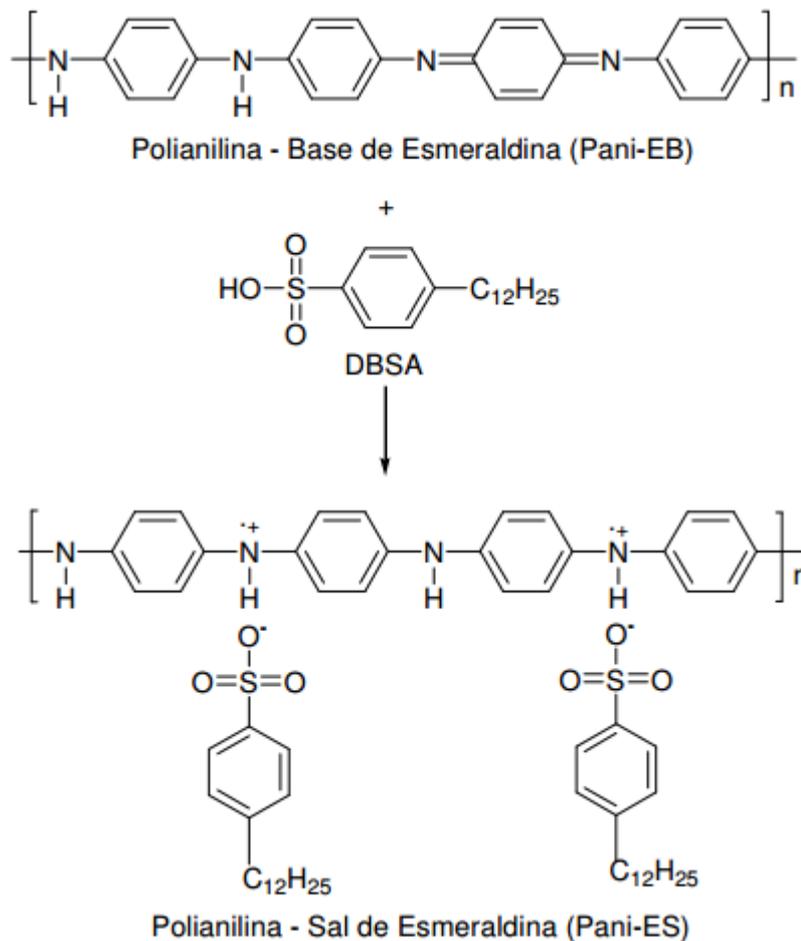


Figura 2.10 Esquema de protonação da polianilina base esmeraldina com ADBS sendo convertida para sal de esmeraldina [26].

O emprego de polianilina condutora encontra limitações, associadas à incapacidade de ser processada a quente, por se decompor antes de sua temperatura de fusão, ou por métodos convencionais (extrusão, injeção, etc.) devido a baixa propriedade mecânica, resultado de sua estrutura química, onde a presença de anéis aromáticos e duplas ligações conjugadas provocam uma significativa rigidez da cadeia macromolecular [27]. Por estes motivos, a preparação de compósitos deste polímero é geralmente feita através de mistura mecânica, de mistura a partir da solução dos componentes ou por polimerização “*in situ*” da anilina na presença de uma determinada carga.

2.4 Compósitos Poliméricos

Um compósito é uma combinação de materiais obtida por dois ou mais componentes sendo que um dos componentes corresponde à matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um compósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros pode originar materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores comparados aos polímeros puros. [28].

2.4.1 Cargas: Partículas Inorgânicas

As cargas podem possuir diversos formatos (esféricas, fibrilares, lamelares, tubulares, dentre outras), e existem diversos materiais inorgânicos que são usados como cargas em materiais poliméricos, tais como: talco, mica, sílica, carbono, argila, carbonato de cálcio, dióxido de titânio, entre outros.

Quando a carga apresenta pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica (<100nm), o compósito é então denominado nanocompósito. A aplicação de nanopartículas como cargas é interessante pois

apresentam propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos. As cargas com dimensões nanométricas apresentam uma área superficial elevada, promovendo maior área de contato com a matriz polimérica e aumento do reforço e, por isso, uma melhoria das propriedades físicas do compósito, que dependem da homogeneidade do material. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo e menor densidade, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes. As nanopartículas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, notadamente no seu comportamento térmico e/ou mecânico [28].

2.4.2 Métodos de Síntese de Nanocompósitos de Matriz Polimérica

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área recente de estudo. Uma das classificações baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica. Segundo esta classificação, distingue-se a Classe I para os compósitos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligações de van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas) e Classe II para os que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes). Entretanto, existem materiais que apresentam características comuns às duas categorias. A preparação de nanocompósitos pode também ser abordada segundo três estratégias principais [28], esquematizadas na Figura 2.11:

- Mistura simples dos componentes;
- Síntese das nanopartículas *in situ* e
- Polimerização da matriz *in situ*.

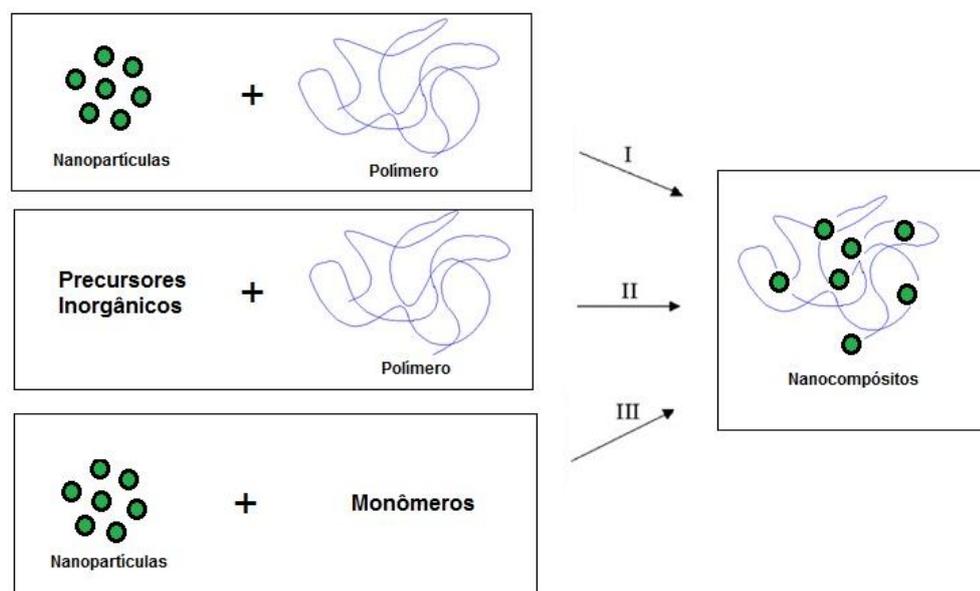


Figura 2.11 Estratégias de síntese de nanocompósitos poliméricos: (I) Mistura simples dos componentes; (II) Síntese das nanopartículas *in situ*; e (III) Polimerização da matriz *in situ*.

Na síntese de nanocompósitos busca-se uma distribuição uniforme da carga na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. Apesar do método de mistura simples fornecer bons resultados e ser uma forma econômica de preparar materiais híbridos, a tendência é cada vez maior no sentido de preparar nanocompósitos com uma composição e microestrutura controlada. Os processos que envolvem a polimerização *in situ*, ou alternativamente, a síntese das cargas *in situ*, permitem um controle em escala molecular sobre estes aspectos, tendo um papel de destaque nesta área [28].

2.4.3 Nanocompósitos de Matriz Polimérica para Armazenamento de Hidrogênio

Diferentes nanomateriais foram desenvolvidos nas últimas décadas para uma variedade de aplicações. Esses materiais exibem propriedades

químicas e físicas diferenciadas, devido ao seu tamanho, morfologia, e aumento área de superfície. Nanomateriais têm uma ampla variedade de aplicações, incluindo a sua utilização como material de armazenamento de hidrogênio.

Novos materiais para armazenamento de hidrogênio com base em polímeros e em seus nanocompósitos vêm sendo desenvolvidos. Polímeros condutores, tais como polianilina e polipirrol têm recebido atenção considerável por causa de sua potencial utilização em várias aplicações industriais.

Kurt E. Geckeler [3] estudou a síntese e as propriedades de adsorção de hidrogênio do polipirrol e de seus compósitos com nanotubos de aluminossilicatos. O polipirrol foi capaz de adsorver reversivelmente 2,2% em massa de H₂ a 77 K e 9 MPa, e o nanocompósito também apresentou capacidade de adsorção de hidrogênio, representando um aumento de 21% em comparação com nanotubos isolados.

Pedicini e colaboradores [4] desenvolveram um material para armazenamento de hidrogênio a partir de poli-éter-éter-cetona (PEEK) funcionalizada *in situ* com óxido de manganês. A introdução do composto metálico modificou a morfologia do material e forneceu um aumento na área de superfície e na quimissorção de hidrogênio, revelando uma capacidade de adsorção de hidrogênio de 1,2% em massa a 77K.

Pentimalli e colaboradores [29] desenvolveram um compósito metal/polímero, como o objetivo de melhorar a estabilidade dimensional das partículas de AB5 (liga metálica contendo 34% de lantânio, 49% de cério, 13% de neodímio e 4% de praseodímio) durante os ciclos de hidrogenação/desidrogenação. A matriz polimérica utilizada foi o copolímero acrinonitrila-butadieno-estireno (ABS), capaz de compensar as variações volumétricas durante os ciclos de sorção/dessorção de hidrogênio. O compósito obtido foi capaz de reagir de forma reversível com hidrogênio.

Rehim e colaboradores [30] desenvolveram um nanocompósito de polifenilendiamina e dióxido de titânio (TiO₂). Diferentes concentrações de TiO₂ foram incorporadas ao polímero, formando uma estrutura em camadas, que conferiu ao nanocompósito uma maior capacidade de armazenamento de

hidrogênio, em relação ao polímero puro. Os resultados deste trabalho mostraram que a polifenilendiamina é capaz de absorver 2,16% em massa de hidrogênio a 20 bar, e esta capacidade é aumentada quando TiO_2 é introduzido na estrutura polimérica, de maneira que os nanocompósitos contendo 1%, 2% e 4% em massa de TiO_2 são capazes de armazenar 2,7%, 2,9% e 3% em massa, respectivamente.

Cho e colaboradores [31] estudaram o armazenamento de hidrogênio em polipirrol e polianilina tratados com HCl. A Figura 2.12, referente a este trabalho, mostra um armazenamento de hidrogênio de até 6 ~ 8% em massa, correspondente a $80 \sim 100 \text{ kg H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ quando a densidade da Pani foi considerada $1,360 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. De acordo com estes autores, acredita-se que o armazenamento de hidrogênio em polímeros condutores ocorre devido à seletividade destes a gases, sendo capazes de separar misturas binárias de H_2/N_2 , O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , bem como sua capacidade de estabilizar o hidrogênio devido à presença de ligações π conjugadas.

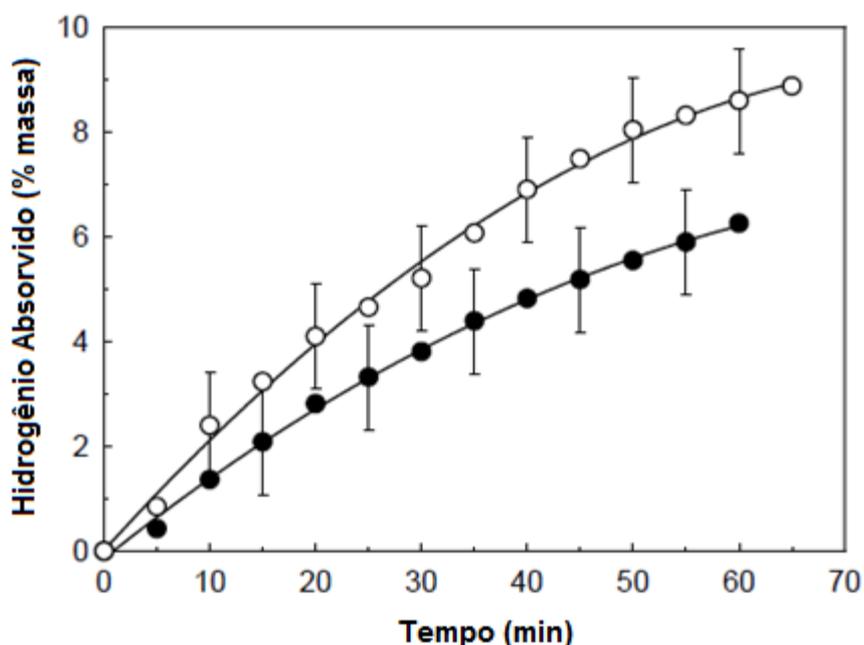


Figura 2.12 Quantidade de H_2 (% em massa) adsorvida para ambos (●) a Pani e (○) o polipirrol tratados com ácido clorídrico concentrado. A medição foi realizada à temperatura ambiente até, pelo menos, 0,13 Pa [31].

No entanto, Panella e colaboradores [32] reproduziram os experimentos feitos por Cho e colaboradores, e obtiveram valor de sorção de Hidrogênio de até 0,5% para a polianilina.

Nanocompósitos de polianilina e pentóxido de vanádio foram recentemente sintetizados com o objetivo de melhorar a capacidade de armazenamento de hidrogênio, tanto do óxido como do polímero [33-34]. Kim e colaboradores [35] estudaram o armazenamento de hidrogênio para um nanocompósito preparado a partir da mistura de 1,44 g de V_2O_5 para cada 0,48g de anilina. A Figura 2.13, retirada deste trabalho, mostra as isotérmicas de alta pressão de H_2 do pentóxido de vanádio (VO), da polianilina (PANI) e do nanocompósito (PANI-VONC). No caso do óxido e da Pani, o hidrogênio é absorvido até 0,16% em massa e 0,15% em massa até 70 bar em temperatura de nitrogênio líquido, respectivamente. No entanto, os compósitos sintetizados com estes dois materiais foi capaz de armazenar 1,8% em massa de hidrogênio sob as mesmas condições físicas. À temperatura ambiente (298 K) a absorção de hidrogênio do nanocompósito foi de 0,16% em massa a 90 bar (Figura 2.14).

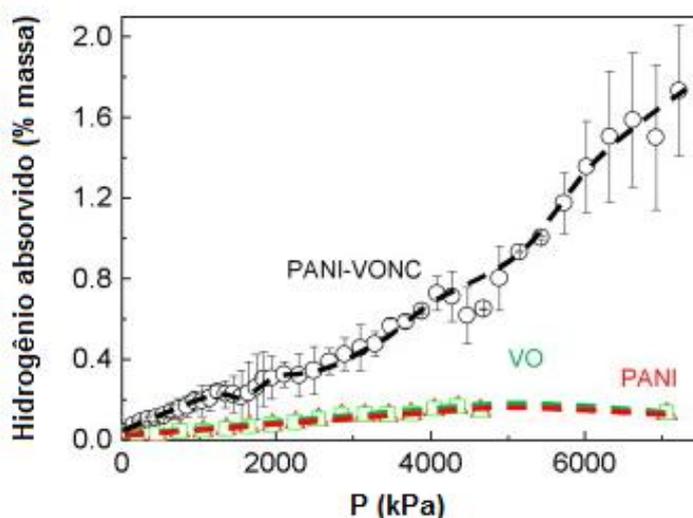


Figura 2.13 Sorção de hidrogênio para o nanocompósito (PANI-VONC), pentóxido de vanádio (VO), e Pani (PANI) à 77 K [35].

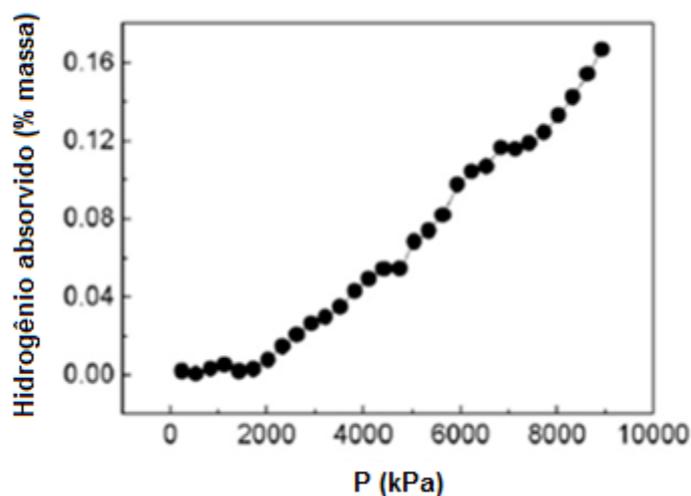


Figura 2.14 Sorção de hidrogênio para o nanocompósito (PANI-VONC) à temperatura ambiente [35].

Jurczyk e colaboradores [36] obtiveram um nanocompósito de matriz de polianilina que foi funcionalizado por dopagem catalítica ou incorporação de nanomateriais. A Pani foi sintetizada na forma esmeraldina e as nanocargas foram adicionadas durante a polimerização para que ficassem bem dispersas e distribuídas. Como dopantes foram adicionados óxido de estanho (SnO_2) em pó nanométrico, nanotubos de carbono e alumínio em pó. Observaram que a adição de 10% em massa de SnO_2 na matriz para atuar como um material catalisador na captura do hidrogênio, quebrando as moléculas de hidrogênio, não observaram mudanças significativas na sorção de hidrogênio e necessitava de temperaturas elevadas (300°C) para ocorrer a dessorção. A adição de nanotubos de carbono aumentou significativamente a sorção de hidrogênio, devido a inclusão de nanoporosidade. Resultados mais satisfatórios foram obtidos com a incorporação de 30% em massa de pó nanométrico de alumínio que proporcionou um aumento na sorção de hidrogênio em temperaturas inferiores. Os resultados mostraram que a polianilina é capaz de armazenar aproximadamente 0,35% de hidrogênio a 125°C (Figura 2.15).

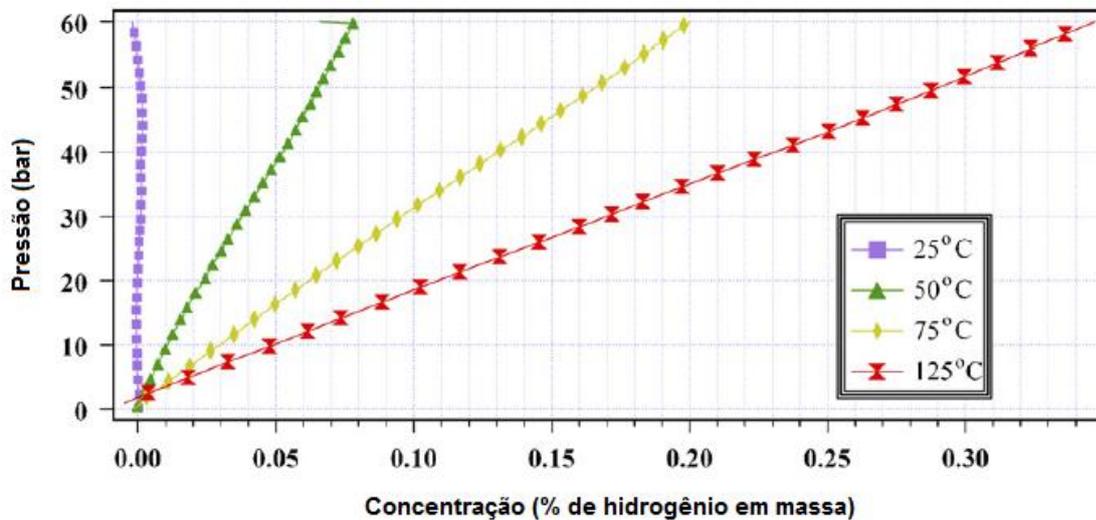


Figura 2.15 Medidas de sorção de hidrogênio na polianilina em diferentes temperaturas [36].

A inclusão de nanotubos de carbono multicamadas apresentaram pouco efeito sobre a capacidade de sorção de hidrogênio do material embora o aumento na porosidade tenha provocado um ligeiro aumento na sorção de hidrogênio. A inclusão de óxido de estanho também não apresentou efeito sobre a capacidade de sorção de hidrogênio do material. Entretanto, a adição de alumínio à matriz polimérica mostrou o maior efeito sobre a capacidade de sorção de hidrogênio (Figura 2.16), sendo este material capaz de armazenar cerca de 0,5% em massa de hidrogênio na mesma temperatura.

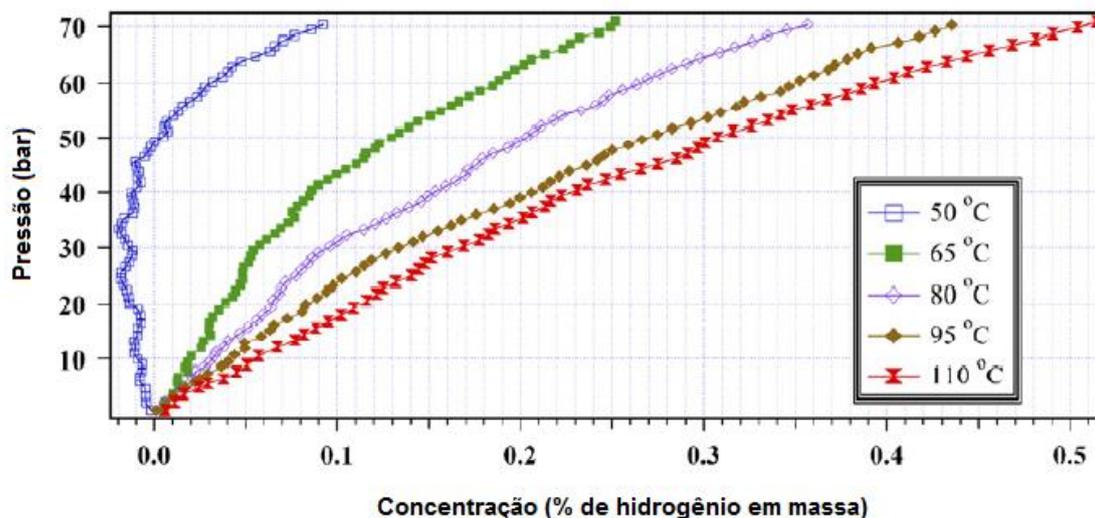


Figura 2.16 Medidas de sorção de hidrogênio no nanocompósito de polianilina com 30% de pó de alumínio em diferentes temperaturas [36].

Os estudos relacionados a nanocompósitos de matriz polimérica para o armazenamento de hidrogênio são recentes, e poucos polímeros foram estudados, sendo que os polímeros considerados promissores para este tipo de aplicação são os denominados condutores. Desta forma, a polianilina foi escolhida como matriz para os nanocompósitos deste trabalho por se tratar de um polímero condutor, com condutividade em da ordem de 10^0 S/cm. Além disso, a base esmeraldina (EB) da polianilina apresenta uma polimerização simples e barata.

2.4.4 TiO₂ como Carga para Nanocompósitos Poliméricos

O TiO₂ possui três formas polimórficas: rutilo, anatase e bruquita. A fase rutilo tem estrutura cristalina tetragonal e é formada em altas temperaturas (> 1000°C). A fase anatase tem estrutura tetragonal e é formada em temperaturas mais baixas (cerca de 450°C), sendo a forma mais estável. A fase bruquita tem estrutura ortorrômbica e geralmente é instável e de pouco interesse comercial [39]. Nestas três fases os cátions Ti⁴⁺ se encontram hexacoordenados por

ânions de oxigênio. A diferença está na maneira com a qual estes octaedros se ligam entre si. A Figura 2.17 mostra as estruturas polimórficas do TiO_2 .

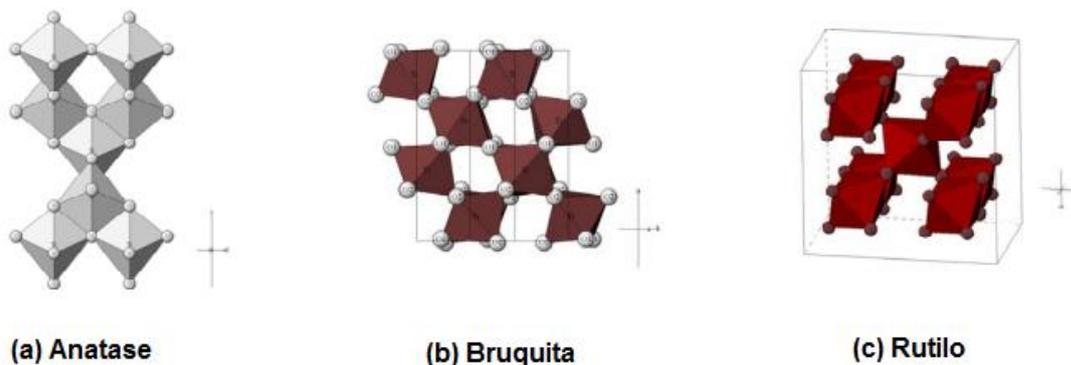


Figura 2.17 Ilustração das estruturas das fases polimórficas do TiO_2 [38].

O uso de nanopartículas de TiO_2 como cargas de nanocompósitos poliméricos tem sido amplamente aplicado nas indústria de embalagens com ênfase em produtos agroquímicos, cosméticos, bebidas, farmacêuticos, higiene pessoal e alimentos.

Métodos de síntese química tem sido utilizados para a preparação de pós nanométricos de TiO_2 . Cassignon e colaboradores desenvolveram o procedimento de obtenção de nanopartículas de TiO_2 através da hidrólise de solução de TiCl_3 com NaOH a 60°C [39]. Além de ser um método simples, este permite o controle da fase polimórfica de acordo com o pH do meio reacional.

Visto que nos nanocompósito de polifenilendiamina (PDA) e dióxido de titânio (TiO_2), produzidos por Rehim e colaboradores [30], o TiO_2 mostrou-se eficiente na melhoria da capacidade de armazenamento de hidrogênio deste polímero, e considerando a facilidade da obtenção de nanopartículas de TiO_2 por síntese química, este óxido foi escolhido para a preparação dos compósitos de polianilina estudados neste trabalho.

2.5 Armazenamento de H₂ em Hidretos Metálicos

Os hidretos metálicos são caracterizados por sua capacidade de armazenar grande quantidade de H₂ através da formação de ligações químicas. A Figura 2.18 apresenta a densidade gravimétrica de hidrogênio para alguns hidretos [2].

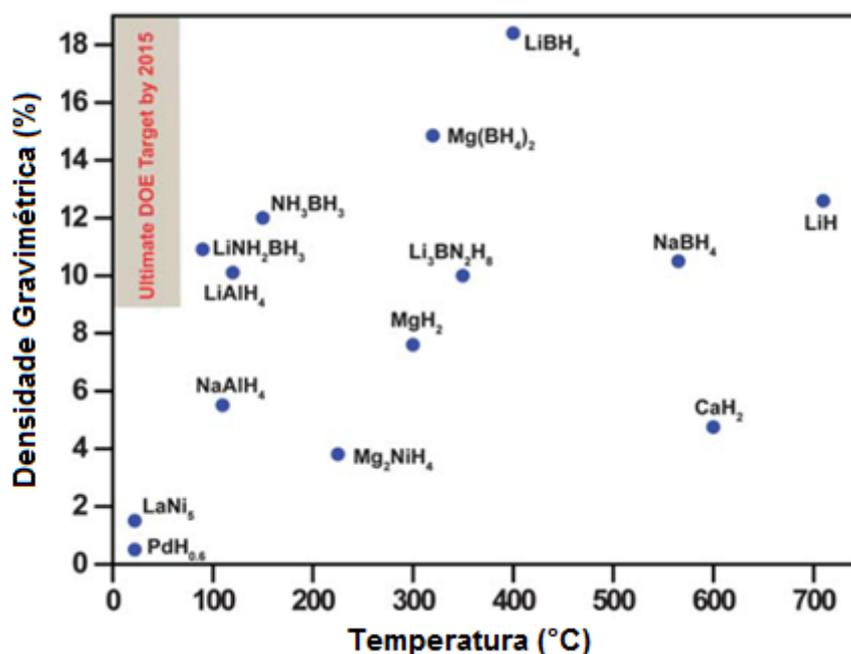


Figura 2.18 Densidade gravimétrica de hidrogênio nos hidretos em relação à temperatura de dessorção (1 bar H₂). O alvo a ser alcançado pela DOE em 2015 está representado em cinza. [2]

O DOE (Department of Energy) dos EUA estabeleceu uma meta de capacidade gravimétrica superior a 9% em massa de hidreto, capacidade volumétrica superior a 80g.L⁻¹, e temperatura de dessorção entre -40 e 85°C [40]. Embora os hidretos apresentem elevadas densidades gravimétricas de hidrogênio, eles apresentam temperaturas de dessorção de hidrogênio elevadas, além de apresentarem termodinâmica, cinética e reversibilidade inadequadas para a sorção e dessorção de hidrogênio. Por este motivo, os hidretos metálicos foram inicialmente considerados ineficazes para aplicações

tecnológicas, tornando necessária a superação destes obstáculos para permitir a sua utilização no armazenamento de hidrogênio.

Mal Van e colaboradores [41] utilizaram a equação de van't Hoff para avaliar a eficácia do armazenamento de hidrogênio, em termos da termodinâmica de formação de hidretos. Este estudo mostrou que a diminuição da entalpia para a reação de sorção é quase inteiramente devida à transição de gás H_2 para a fase sólida (hidreto), sendo que para muitas reações o valor de entropia obtido foi de $\Delta S \approx -30$ cal/mol de H_2 . Assim, o mais importante a se considerar é a entalpia das reações de sorção-dessorção de hidrogênio. De acordo com Mal Van e colaboradores, um valor de entalpia muito negativo indica inadequada termodinâmica para o armazenamento de hidrogênio, o que foi evidenciado para a maioria dos hidretos metálicos, sendo necessárias temperaturas elevadas para a dessorção do hidrogênio.

De acordo com Puru Jena [1], a nanoestruturação dos hidretos metálicos é capaz de alterar a forma de adsorção do hidrogênio, tornando-os mais adequados para o armazenamento deste composto. Berseth e colaboradores [42], mostraram em um recente trabalho sobre nanotubos de carbono, que a nanoestruturação reduz a energia de dessorção do hidrogênio. Paskevicius e colaboradores [43], também demonstraram que a nanoestruturação é capaz de melhorar as propriedades de armazenamento de hidrogênio destes materiais. Por consequência, muitos trabalhos recentes estão concentrados em nanoestruturação na tentativa de melhorar a capacidade de armazenamento de hidrogênio em diversos materiais.

Estudos teóricos indicaram que a diminuição das partículas de MgH_2 a tamanhos inferiores a 1 nm podem desestabilizar a fase hidreto, como é desejado para reduzir a temperatura de dessorção do hidrogênio [44]. Estudos com nanofibras de Mg com tamanhos entre 30 e 170 nm comprovaram a dependência entre tamanho e o processo de sorção / dessorção de H_2 [45]. As nanofibras de menor diâmetro apresentaram absorção de H_2 de 5,8% em massa e dessorção de 3% em massa, em 30 min a $200^\circ C$, enquanto que para os fios de maior diâmetro, observou-se absorção de 3% em massa e dessorção de apenas 0,5% em massa. Recentemente, nanopartículas de magnésio entre

25 e 38 nm também mostraram melhoria na cinética de absorção e dessorção de hidrogênio com a redução do tamanho da partícula [46].

Bardhan e colaboradores [2], desenvolveram um nanocompósito de magnésio e polimetilmetacrilato (PMMA), no qual a matriz polimérica é capaz de aumentar a estabilidade oxidativa do metal, sem prejudicar a difusão do H₂ e sem tornar o material pesado. O material obtido apresentou temperatura de dessorção de hidrogênio inferior à temperatura do MgH₂ com tamanho de partícula maior (não nanoestruturado) [8].

Outros estudos teóricos sobre nanoestruturação também foram realizados por Mueller e colaboradores [47], utilizando aproximações computacionais e comprovaram o efeito do tamanho de partícula na capacidade de armazenamento de hidrogênio para o alanato de sódio. (NaAlH₄).

Os alanatos (AlH₄) formam uma classe de hidretos complexos com alta densidade gravimétrica e volumétrica. O alanato de sódio (NaAlH₄), é capaz de armazenar, reversivelmente, uma quantidade de hidrogênio igual a 5,6%, em massa do hidreto [47], em duas etapas de reação:



Em 1 atm, as temperaturas de equilíbrio para as reações 1 e 2 são estimadas em 29 e 109°C, respectivamente, mas as taxas de reação nestas temperaturas são muito baixas. Uma forma de aumentar as taxas de reações é a adição de catalisadores.

Estudos relacionados à dopagem de NaAlH₄ com espécies de titânio aumenta cineticamente não só de desidrogenação, mas também o processo inverso, a reação de rehidrogenação. [48] Após a descoberta de que a utilização de titânio como dopante melhora substancialmente a cinética de dessorção de hidrogênio e reversibilidade de NaAlH₄, catalisadores de metais de transição vêm sendo frequentemente estudados.

Suttisawat e colaboradores [49] estudaram a adição de HfCl_4 , VCl_3 , TiO_2 e TiCl_3 ao alanato de sódio e comprovaram que a temperatura de decomposição do hidreto foi reduzida. De acordo com este trabalho, um cloreto de metal de transição pode reduzir a temperatura de dessorção de NaAlH_4 porque da reação entre NaAlH_4 e do cloreto de metal forma NaCl e facilita a decomposição da ligação Al-H, entretanto, ocorre uma redução na capacidade de armazenamento de hidrogênio do NaAlH_4 . A adição do catalisador pode ser feita juntamente com a nanoestruturação do material, pois a redução do tamanho da partícula também é capaz de desestabilizar o hidreto, reduzindo a temperatura de dessorção.

Kang e colaboradores [50] criaram um método de dopagem do NaAlH_4 em duas etapas, no qual o titânio foi primeiramente moído com NaH e, em seguida, moído novamente após a adição de alumínio em pó. Como resultado, tanto a capacidade de armazenamento de hidrogênio quanto a cinética de hidrogenação/desidrogenação dos materiais dopados foram marcadamente melhoradas.

Baldé e colaboradores [51] estudaram a deposição de NaAlH_4 sobre nanofibras de carbono, obtendo partículas de tamanho entre 1 e 10 μM , 19 e 30nm, e entre 2 e 10nm. Com isto, as temperaturas de dessorção de hidrogênio e energias de ativação diminuíram de 186° C e 116 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (partículas maiores) para 70° C e 58 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (partículas menores). Além disso, a diminuição do tamanho da partícula reduziu as pressões necessárias para o segundo ciclo de hidrogenação.

Zheng e colaboradores [52] estudaram o confinamento de nanopartículas de NaAlH_4 nos poros de sílica mesoporosa, realizado por técnicas de impregnação e de secagem. O material obtido apresentou temperatura mais baixa e maior velocidade de desidrogenação comparado ao NaAlH_4 inicial. Além disso, mesmo na ausência de um catalisador, a rehidrogenação para o sistema pode ser alcançada com temperaturas entre 125 e 150°C e pressões de hidrogênio entre 3,5 e 5,5 MPa

Nielsen e colaboradores [53] também estudaram o nanoconfinamento de NaAlH_4 . Eles produziram um novo material nanocompósito de NaAlH_4

infiltrados em aerogéis de carbono nanoporosos com 3,0% em massa de nanopartículas de TiCl_3 . A taxa de dessorção de hidrogênio deste material apresentou aumento significativo comparados ao NaAlH_4 puro, ao NaAlH_4 dopado com TiCl_3 , e ao NaAlH_4 nanoconfinado em aerogel sem TiCl_3 . Assim, os efeitos sinérgicos entre nanoconfinamento e o uso de catalisador foram comprovados.

As amostras de NaAlH_4 nanoconfinadas em aerogel com TiCl_3 foram capaz de liberar 32% do teor de hidrogênio durante o aquecimento para $T < 100^\circ \text{C}$ em 2,38 horas, enquanto que as amostras de NaAlH_4 com TiCl_3 e as amostras de NaAlH_4 confinadas em aerogel sem TiCl_3 , liberaram apenas 6 e 3% de hidrogênio, respectivamente.

Pukazhselvan e colaboradores [54] estudaram a atividade catalítica de diversas nanopartículas de óxidos metálicos, tais como TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 e Gd_2O_3 para NaAlH_4 . Os resultados mostraram que a taxa de desidrogenação é afetada pela adição de todos estes óxidos, indicando que eles possuem atividade catalítica. Além disso, o TiO_2 apresentou a mais rápida dessorção de hidrogênio em comparação aos demais catalisadores a 423K, indicando que o NaAlH_4 dopado com TiO_2 pode ser um bom candidato para materiais de armazenamento de hidrogênio.

Lee e colaboradores [55] também realizaram um estudo do efeito da dopagem de NaAlH_4 com nanopartículas de TiO_2 sobre a cinética de desidrogenação do material. O NaAlH_4 com TiCl_3 liberou cerca de 4,8 % em massa de hidrogênio num intervalo de temperatura de 100 e 210°C . A dessorção de hidrogênio para o NaAlH_4 com nanopartículas de TiO_2 ocorreu entre 120 e 230°C , que é ligeiramente maior do que para NaAlH_4 com TiCl_3 . No entanto, a quantidade de hidrogênio liberada por NaAlH_4 com nanopartículas de TiO_2 foi de 5,1% em massa, o que é bastante elevada para este alanato. O NaAlH_4 com micropartículas de TiO_2 também libera mais de 5,0% em massa de hidrogênio, entretanto o intervalo de temperatura de dessorção é $20\text{-}40^\circ\text{C}$ maior do que a do alanato catalisado com nanopartículas de TiO_2 . Lee e colaboradores também mostrara que NaAlH_4 com nanopartículas de TiO_2 forneceu um melhor desempenho cíclico de

absorção de hidrogênio comparado ao NaAlH_4 com TiCl_3 , sendo capaz de desorver 4,3-4,6% em massa de hidrogênio durante 4 horas nos 3 primeiros ciclos, como mostrado na Figura 2.19.

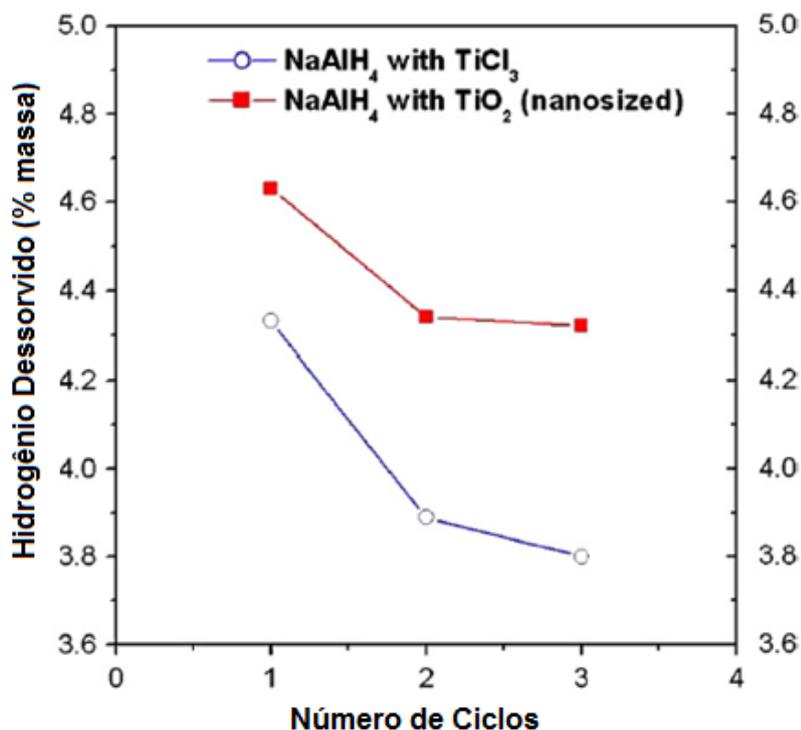


Figura 2.19 Quantidade de hidrogênio desorvida para NaAlH_4 com 2% em mol de TiO_2 , e com TiCl_3 , com ciclos [55].

Dessa forma, o alanato de sódio foi escolhido como carga para obtenção de compósitos com a polianilina. Além do alanato puro, a adição de nanopartículas de TiO_2 como dopante será utilizada afim de diminuir a temperatura de desorção de hidrogênio desse material.

2.6 Spray Drying

Spray Drying é uma técnica que permite a secagem de soluções orgânicas ou aquosas, utilizada amplamente nas indústrias alimentícias, de medicamentos e perfumes. Por meio desta técnica, é possível converter um fluido (solução, emulsão, suspensão ou dispersão) em partículas, através da

passagem por um spray com temperatura suficiente para permitir a evaporação da umidade, obtendo pós finos no microencapsulamento (partículas sólidas envolvidas por produtos em solução) e no *englobing* (envolvimento de partículas sólidas por outros sólidos) [56]. O fluido é atomizado por meio da mistura com ar comprimido e lançado em um meio secante, geralmente ar quente.

Os equipamentos utilizados neste processo são denominados Spray Dryers. O processo é composto pelas seguintes etapas [57]:

1 – Entrada de ar pelo sistema e aquecimento do ar por resistências elétricas;

2 – Bombeamento do fluido através de uma bomba peristáltica até o atomizador;

3 – Atomização através do spray do fluido misturado com ar comprimido; fluxo de ar quente ao redor do atomizador e ao longo do sistema.

4 – Evaporação da umidade do material ao longo do cilindro principal;

5 – Aparato que envolve um ciclone que permite a separação das partículas do fluxo de ar;

6 – Recuperação do material em um frasco coletor;

7 – Filtro de ar de saída

8 – Sistema de aspirador responsável pelo fluxo de ar do sistema.

A Figura 2.20 esquematiza o funcionamento de um Spray Dryer.

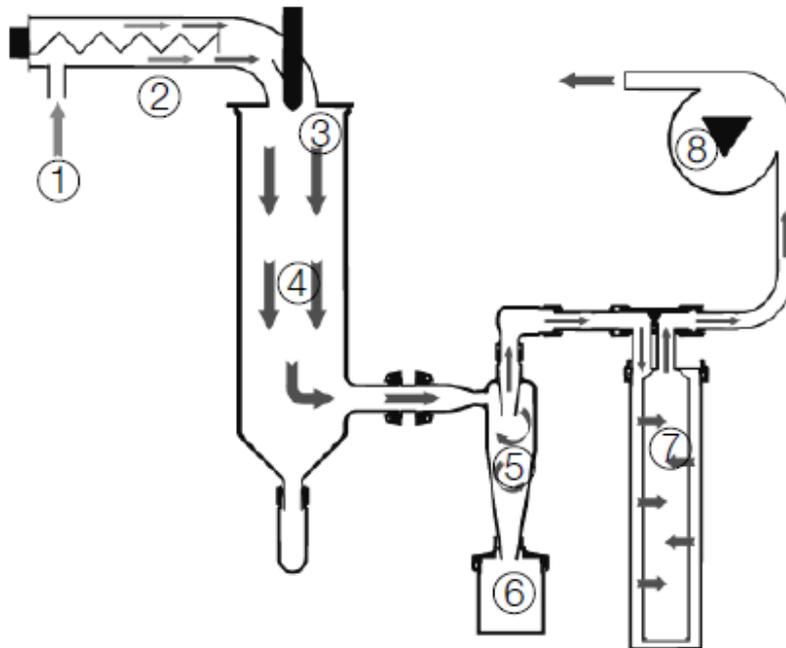


Figura 2.20 Ilustração do funcionamento básico de um Spray Dryer. [57]

Esta técnica foi escolhida para secagem dos materiais, por permitir a obtenção de partículas de menor tamanho, e conseqüentemente, com maior área de superfície disponível para a sorção do hidrogênio. Além disso, o envolvimento das partículas de NaAlH_4 pela polianilina, alcançado com este método de secagem, age como forma de proteção oxidativa para o hidreto metálico.

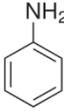
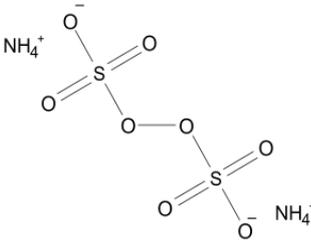
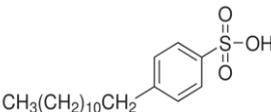
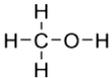
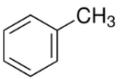
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Síntese da Polianilina

A Tabela 3.1 apresenta os reagentes utilizados para a síntese da polianilina, assim como sua função na síntese, massa molar, fórmula química e estrutural e fornecedores. Foram preparadas polianilinas utilizando dois diferentes dopantes.

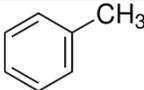
Tabela 3.1 Reagentes utilizados para a síntese da polianilina.

Material	Função	Massa Molar (g/mol)	Fórmula Química	Fórmula estrutural	Fornecedor
Anilina	Monômero	93,13	$C_6H_5NH_2$		Sigma-Aldrich
Persulfato de Amônio	Agente Iniciador	228,20	$(NH_4)_2S_2O_8$		Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico	Fornecedor de prótons	36,46	HCl	H — Cl	Sigma-Aldrich
Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico	Fornecedor de prótons	326,49	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$		São Carlos Química
Metanol	Agente precipitante da Pani	32,04	CH_4O		Sigma-Aldrich
Tolueno	Solvente	92,14	$C_6H_5CH_3$		Sigma-Aldrich

3.1.2 Carga

Para a preparação dos compósitos de polianilina foi utilizado como carga o alanato de sódio (NaAlH_4). Para a preparação dos nanocompósitos de polianilina foi utilizado o dióxido de titânio (TiO_2), que foi sintetizado. As nanopartículas de TiO_2 também foram utilizadas como dopante para a obtenção de compósitos de polianilina/alanato de sódio. A Tabela 3.2 apresenta as principais informações das cargas utilizadas, além dos reagentes utilizados para síntese das nanopartículas de TiO_2 .

Tabela 3.2 Reagentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos.

Material	Função	Massa Molar (g/mol)	Fórmula Química	Fórmula estrutural	Fornecedor
Alanato de Sódio	Carga	54,00	NaAlH_4	$\text{Na}^+ \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{Al}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^-$	Sigma-Aldrich
Dióxido de Titânio	Carga/Dopante	79,87	TiO_2	$\text{o}=\text{Ti}=\text{o}$	Sintetizado
Solução de Cloreto de Titânio (III) 15% em HCl	Reagente	154,23	TiCl_3	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Ti}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Sigma-Aldrich
Tolueno	Solvente	92,14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	Ajuste de pH	39,99	NaOH	$\text{Na} - \text{OH}$	Sigma-Aldrich

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese Química de Pani-HCl

A polianilina (Pani-HCl) foi sintetizada pelo método de protonação com ácido clorídrico [36]. Para tanto, persulfato de amônio (5,71 g) foi dissolvido em um béquer de 100 mL contendo 50 mL de água deionizada. Posteriormente 5 mL de anilina foram misturados com aproximadamente 35 mL de água deionizada. Estas duas soluções foram, em seguida, lentamente misturadas com 10 mL de solução de HCl 37% em um béquer maior, onde a polimerização ocorreu à temperatura ambiente. A polimerização foi considerada concluída após a temperatura da mistura atingir 45°C. No entanto, a amostra foi agitada mecanicamente, com agitador magnético, durante aproximadamente 24h para assegurar a completa polimerização, como mostrado na Figura 3.1.

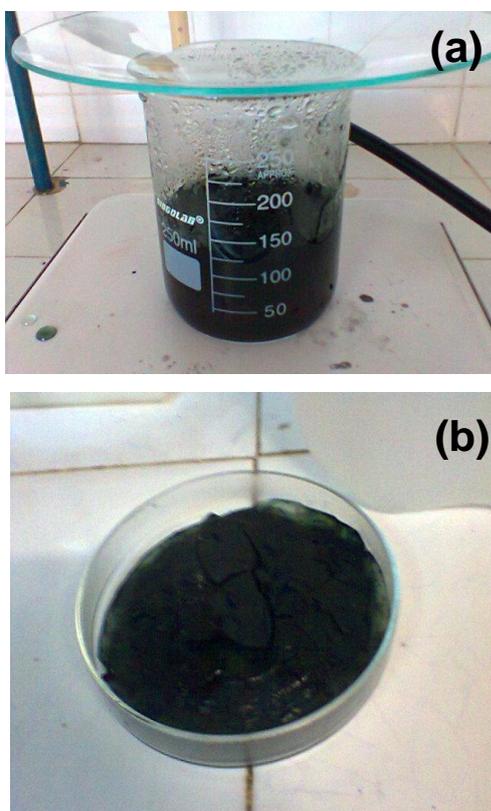


Figura 3.1 (a) Reação de síntese de Pani-HCl sob agitação mecânica e aquecimento e (b) Pani-HCl após filtragem.

Depois de 24 horas de agitação, a amostra foi filtrada a vácuo através de um filtro de 11 μm , e posteriormente lavada três vezes com HCl . A amostra foi então depositada em uma placa de petri e seca à vácuo a 60°C por aproximadamente 24 h.

3.2.2 Síntese Química de Pani-ADBS

Para esta síntese, utilizou-se o procedimento experimental descrito por Barra e colaboradores [58]. Montou-se um sistema reacional bastante simples, adaptando o procedimento experimental composto por um reator, um banho de gelo, um agitador mecânico, um funil de separação e um termômetro, como representado na Figura 3.2.

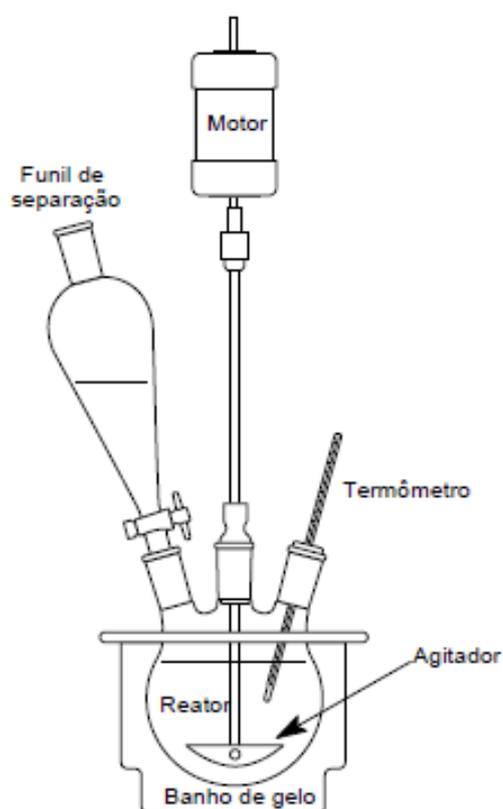


Figura 3.2 Sistema empregado na polimerização da anilina com ADBS.

Uma razão equimolar entre a anilina, o ADBS e o persulfato de amônio foi mantida em todas as sínteses realizadas. Primeiramente adicionou-se 1000mL de tolueno, iniciou-se a agitação e resfriou-se o sistema em banho de gelo (0 – 5 °C). Em seguida, adicionou-se anilina (47mL = 0,51 mol) e ADBS (167g = 0,51 mol) ao reator e após 30 minutos, adicionou-se lentamente o persulfato de amônio (113,6g = 0,51 mol) em 100mL de água destilada, com o auxílio do funil de separação. Após 6 horas, precipitou-se o produto obtido em 900 mL de metanol. O precipitado foi submetido a três lavagens com metanol e 3 lavagens com água. O produto foi seco sob vácuo a 75° C por 72h.

3.2.3 Caracterização das Polianilinas

3.2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a caracterização das polianilinas sintetizadas foi utilizada a espectroscopia no infravermelho, utilizando um espectrofotômetro da Thermo Cientific, modelo Nicolet 6700. Cada espectro obtido, entre 4000 e 400 cm^{-1} , corresponde à média de 10 varreduras, a uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram prensadas em discos de KBr.

Esta técnica trata de um tipo de espectroscopia vibracional que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético, permitindo a identificação de grupos funcionais e estudos da conformação e estrutura das macromoléculas [59].

3.2.3.2 Espectroscopia de UV –Visível (UV –Vis)

Os estados de oxidação, bem como as forma protonada e não protonada (condutora e não condutora) da polianilina foram caracterizadas por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) utilizando um espectrofotômetro

Cary 50 Probe. Foram preparadas soluções de polianilina em NMP (metilpirrolidona) e os espectros foram analisados entre os comprimentos de onda de 300 a 900nm.

3.2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para as análises de DSC, utilizou-se um equipamento da TA Instruments, modelo QS100 com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 ml.min⁻¹. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 250°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram determinadas as temperaturas de transição vítrea das polianilinas.

3.2.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para determinar a temperatura de início de oxidação e a estabilidade térmica das polianilinas. Para tanto, foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo Q50 em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 20°C/min da temperatura ambiente até 800°C.

3.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV das polianilinas foram utilizadas para analisar as alterações de superfície morfológica e o formato das partículas para as duas formas de síntese do polímero. As amostras foram fixadas em um porta amostra, em fitas de carbono, recobertas com uma fina camada de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S50.

3.2.4 Obtenção de Nanopartículas de TiO₂ a partir de TiCl₃

O procedimento utilizado para obtenção das nanopartículas de dióxido de titânio foi descrito por Cassaignon e colaboradores [38]. Uma solução de Tricloreto de Titânio III a 15% em Ácido Clorídrico (Vetec - Química Fina) foi introduzida sob agitação vigorosa, em água deionizada para a obtenção de uma solução de $[Ti^{3+}] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução de coloração azul-violeta foi obtida em temperatura ambiente. O pH foi ajustado em 4,5 com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). A solução foi, em seguida, aquecida a 60°C, com uso de uma placa de aquecimento, durante 24 h. O sólido obtido foi então centrifugado com água destilada, para a remoção dos sais formados como produtos secundários da reação. Esse procedimento foi repetido até que todo o sal fosse extraído. O TiO₂ obtido foi seco em estufa à vácuo à 85 °C [38].

3.2.5 Caracterização das Nanopartículas de TiO₂

3.2.5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro no Infravermelho foi obtido com uso do equipamento Nicolet 6700 da Thermo Cientific, em um intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Esta análise foi realizada para efeito de comparação das bandas presentes no espectro no TiO₂ puro com as bandas presentes nos espectros de seus nanocompósitos.

3.2.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

As partículas de TiO₂ sintetizadas e duas amostras comerciais com diferentes formas cristalinas foram caracterizadas por difração de Raios-X. As análises foram realizadas utilizando-se um difratômetro Siemens, modelo

D5005, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056\text{\AA}$), operado a 40kV e 80mA, com 2θ variando entre 20 e 80°, a uma taxa de 1°/min.

3.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para visualização da morfologia das partículas de TiO_2 sintetizadas. As amostras foram preparadas por evaporação de suspensões diluídas de acetona sobre grades de cobre revestidas com carbono e posteriormente analisadas no microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI, modelo G² F20 HRTEM, a uma voltagem de aceleração de 200 KV.

3.2.6 Caracterização do Alanato de Sódio (NaAlH_4)

O alanato de sódio foi caracterizado pelas seguintes técnicas:

3.2.6.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de Infravermelho foi obtido com uso do equipamento Nicolet 6700 da Thermo Cientific, em um intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Esta análise foi realizada para efeito de comparação das bandas presentes no espectro no NaAlH_4 puro com as bandas presentes nos espectros de seus compósitos.

3.2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Embora o NaAlH_4 tenha sua morfologia modificada rapidamente quando exposto à umidade do ar [54], as micrografias obtidas por MEV foram utilizadas

para comparação com as micrografias obtidas para os compósitos que utilizaram este material como carga. A amostra foi depositada sob um filme de carbono e mantida em dissecador até o recobrimento com ouro. O equipamento utilizado foi o microscópio FEI Inspect S50.

3.2.7 Síntese dos Nanocompósitos de Pani/TiO₂ *in situ*

Nanocompósitos de polianilina e dióxido de titânio foram preparados utilizando as duas diferentes matrizes de polianilina (Pani-HCl e Pani-ADBS) e com teor de carga de 10 e 30% em massa de TiO₂. Os nanocompósitos foram preparados *in situ*, ou seja, durante a síntese da polianilina adicionou-se a carga. O TiO₂ foi adicionado juntamente com a anilina, antes da adição do persulfato de amônio às soluções e o teor de carga adicionado foi baseado no rendimento em massa obtido para os dois tipos de síntese da polianilina. A Figura 3.3 sintetiza os nanocompósitos obtidos, assim como apresenta a nomenclatura utilizada neste trabalho.

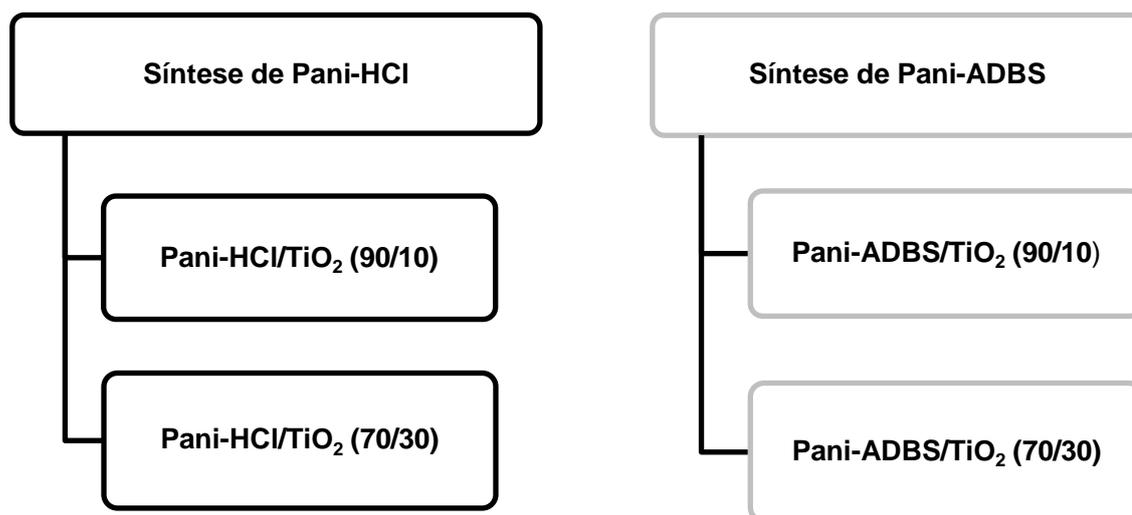


Figura 3.3 Nanocompósitos Pani/TiO₂ obtidos *in situ* por meio de duas diferentes rotas de síntese da Pani: com HCl e com ABDS.

3.2.8 Síntese de compósitos Pani-ADBS/NaAlH₄

Para preparação dos compósitos utilizou-se como matriz a Pani-ADBS. A Pani-HCl não foi utilizada por ser totalmente insolúvel em tolueno. Inicialmente foram preparadas dispersões com diferentes proporções (em massa) de Pani-ADBS e NaAlH₄ (utilizado como recebido), com e sem a presença do dopante (TiO₂). Dois teores de alanato de sódio foram estudados, 30 e 50% em massa. As dispersões foram feitas totalizando 10g de material que foram adicionados a 350mL de tolueno destilado. Nas amostras com adição de TiO₂, foram adicionados 2% em mol de TiO₂ em relação à quantidade de NaAlH₄. Todas as dispersões foram submetidas à agitação mecânica em atmosfera inerte (nitrogênio) e controlada durante 24h a temperatura ambiente. A Tabela 3.3 sintetiza as dispersões preparadas com alanato de sódio.

Tabela 3.3 Dispersões iniciais dos componentes em tolueno para a preparação dos compósitos.

Dispersão	Proporção de componentes
D ₁	Pani-ADBS/NaAlH ₄ (70/30)
D ₂	Pani-ADBS/NaAlH ₄ (50/50)
D ₃	Pani-ADBS/NaAlH ₄ (70/30) + TiO ₂
D ₄	Pani-ADBS/NaAlH ₄ (50/50) + TiO ₂

3.2.8.1 Secagem via Spray Dryer das Dispersões de Compósitos Pani-ADBS/NaAlH₄

As quatro dispersões obtidas (D₁, D₂, D₃ e D₄) foram submetidas a secagem do tolueno em um Spray Dryer, em busca da obtenção de partículas com tamanhos reduzidos, de modo que o NaAlH₄ pudesse ser encapsulado pelo polímero Pani. As condições utilizadas neste procedimento foram: fluxo de

nitrogênio no processo de 473L/h, temperatura do fluxo de ar de 115°C, e temperatura de equilíbrio de 100°C.

Neste procedimento realizou-se a passagem das dispersões pelo Spray Dryer, mantendo-se a agitação mecânica das dispersões, como mostrado na Figura 3.4, para garantir a homogeneidade do produto final e evitar entupimento das mangueiras do equipamento. Após a evaporação do solvente obtiveram-se as partículas finamente dispersas dos compósitos de Pani/NaAlH₄, com diferentes teores de alanato de sódio e presença de dopante. A Figura 3.5 apresenta a nomenclatura utilizada para os materiais submetidos a este processo.



Figura 3.4 Spray Dryer utilizado nos experimentos de obtenção de compósitos Pani/NaAlH₄.

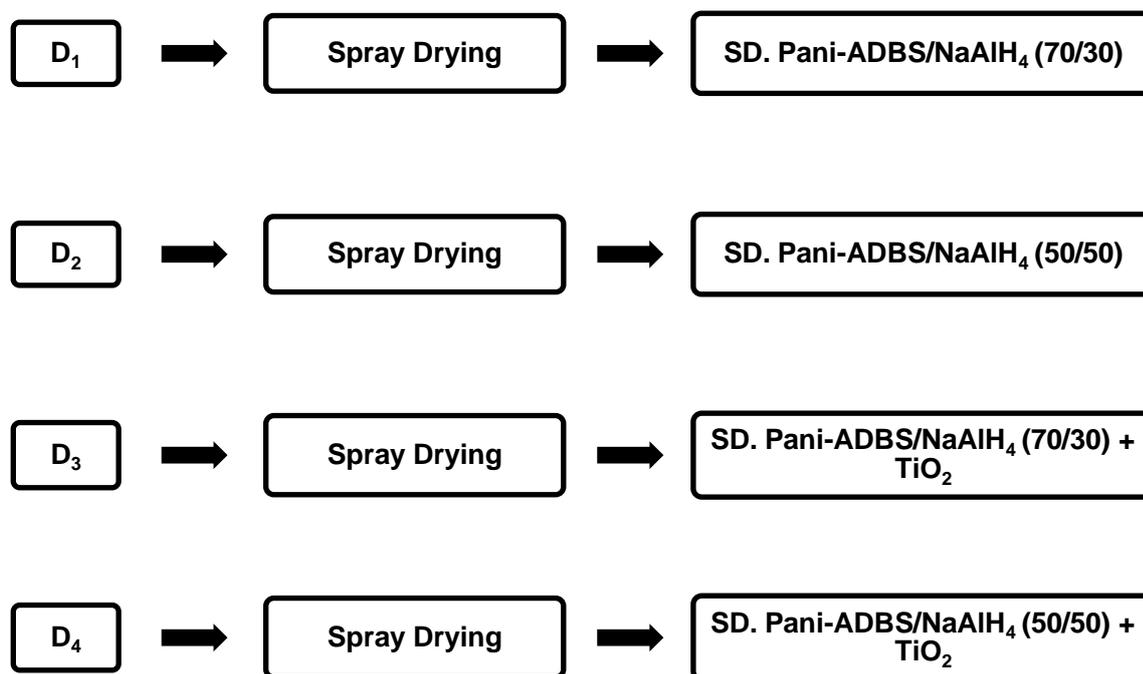


Figura 3.5 Compósitos Pani/ NaAlH_4 obtidos por secagem do tolueno em Spray Dryer.

3.2.8.2 Compósitos Pani-ADBS/ NaAlH_4 obtidos por Filtragem e Secagem de Solvente

As quatro dispersões (D_1 , D_2 , D_3 e D_4) também foram mantidas sem agitação, durante 24h, para que houvesse precipitação. Posteriormente, as dispersões foram filtradas através de um filtro de 11 μm e submetidas à secagem de solvente, que se deu em estufa a vácuo por 72h à temperatura de 75°C. Dessa forma, pode-se comparar o efeito do processo de secagem na formação e propriedades dos compósitos de Pani/ NaAlH_4 . A Figura 3.6 apresenta a nomenclatura das dispersões estudadas.

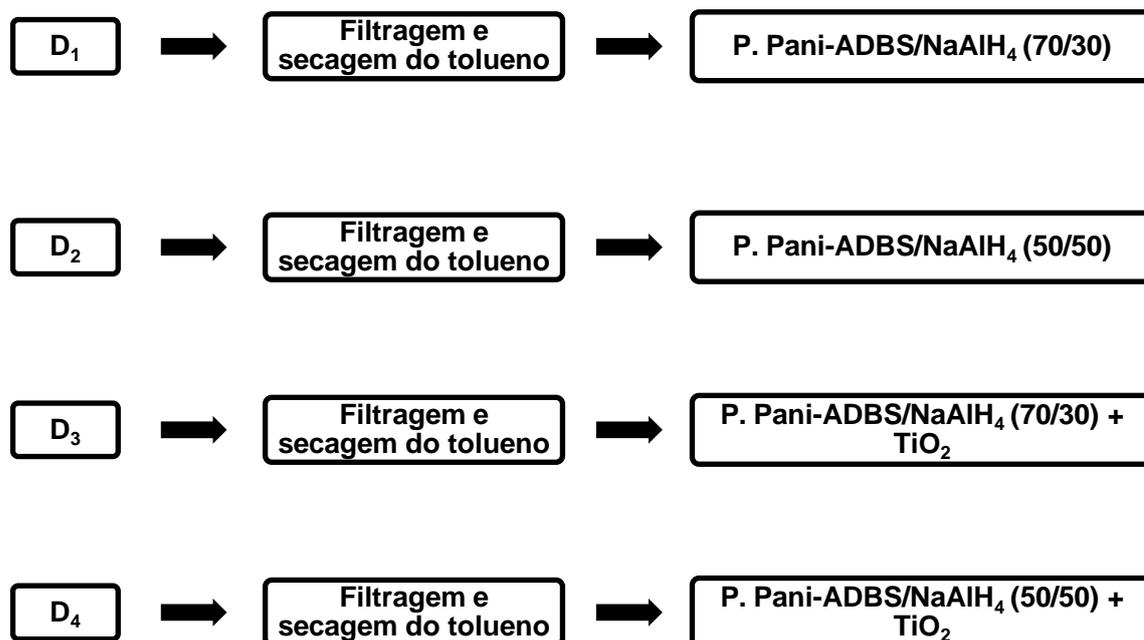


Figura 3.6 Compósitos Pani-ADBS/NaAlH₄ obtidos por filtração das misturas e posterior secagem de tolueno.

3.2.9 Caracterização dos Compósitos e Nanocompósitos de Polianilina

Os compósitos e nanocompósitos de polianilina foram caracterizados através das seguintes técnicas:

3.2.9.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Todos os compósitos e nanocompósitos foram analisados em um espectrofotômetro da Thermo Cientific, modelo Nicolet 6700. Cada espectro obtido, entre 4000 e 400 cm⁻¹, corresponde à média de 10 varreduras, a uma resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram prensadas em discos de Brometo de Potássio (KBr). Uma das finalidades dessa técnica foi avaliar se a mistura entre

o polímero e o material adicionado como carga trata-se de uma mistura física (espectros inalterados), ou se há reação química entre eles (espectro alterado com surgimento de novas bandas).

3.2.9.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial foi utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) nos compósitos e nanocompósitos de matriz polimérica, visto que a sorção de hidrogênio no polímero é facilitada em temperaturas superiores a T_g , pois as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade. Para esta análise, utilizou-se um equipamento da TA Instruments, modelo QS100 com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 ml.min⁻¹. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 250°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2.9.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos e nanocompósitos obtidos, comparando-os ao polímero puro. Para tanto, foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo Q50 em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 20°C/min da temperatura ambiente até 800°C.

3.2.9.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia e tamanho de partículas dos compósitos e nanocompósitos. As amostras foram fixadas em um porta amostra, em fitas de carbono, recobertas

com uma fina camada de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S50.

3.2.9.5 Calorimetria Exporatória Diferencial com Espectrometria de Massa (DSC-QMS)

O polímero Pani-ADBS e o compósito P.Pani-ADBS/NaAlH₄ (50/50) + TiO₂ foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial acoplada à Espectrometria de Massas, para verificar a possível liberação de Hidrogênio destas amostras com o aumento de temperatura em pressão ambiente.

As condições das medidas de DSC foram: varredura de 25 °C até 200°C, taxa de aquecimento de 10 K/ min, utilizando uma quantidade de amostra de 15 mg. O Equipamento utilizado foi o Calorímetro NETZSCH STA 449 acoplado a um espectrômetro de massa, modelo QMS 403C.

3.2.9.6 Medidas de Sorsão de Hidrogênio

As medidas de cinética de sorção de hidrogênio foram coletadas num dispositivo volumétrico (Aparato de Sievert) construído e projetado pelo Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) do DEMa-UFSCar. As medidas de absorção foram realizadas em temperatura fixa de 120°C e pressão de hidrogênio de 32 bar. Amostras com massa de 100 mg foram utilizadas.

A temperatura e pressão usadas na sorção de hidrogênio foram escolhidas com base em dados da literatura [35], que revelou ser esta a temperatura mais usada e onde ocorrem as melhores respostas de absorção de hidrogênio em polímeros do mesmo tipo, entretanto, a pressão de hidrogênio usada neste trabalho de 32 bar, que é o limite máximo de pressão de hidrogênio suportado pelo aparato volumétrico, é muito inferior as pressões que são utilizadas na literatura (70 a 120 bar). Neste contexto, as medidas realizadas em 32 bar de pressão de hidrogênio, tem por objetivo avaliar as propriedades de absorção de hidrogênio em baixo valores de pressão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Polianilinas

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma importante técnica para a determinação e identificação dos principais grupos funcionais existentes nas moléculas.

Esta técnica foi utilizada para verificar se as polianilinas obtidas neste trabalho estão na forma de sal esmeraldina, estado de maior condutividade elétrica. O espectro de FTIR da polianilina dopada com ácido clorídrico (Pani-HCl) é mostrado na Figura 4.1. Neste espectro a banda observada a 3473 cm^{-1} é devido a deformação axial (N-H) [19,27,60]. As bandas em 2361 cm^{-1} e 2330 cm^{-1} estão associadas a impurezas ou soma de frequências [19]. As bandas em 1560 cm^{-1} e 1476 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento (C-C) do anel quinóide e benzenóide (Figura 4.2), respectivamente [61, 62, 63]. Em 1300 cm^{-1} aparece a banda de absorção referente ao estiramento C-N de amins aromáticas [19, 62 e 64]. As bandas de absorção que aparecem em 1120 cm^{-1} e em 874 cm^{-1} são devido ao estiramento (C-H) de anel aromático 1,4-dissubstituído, no plano e fora do plano, respectivamente [19]. Em 793 cm^{-1} é possível observar a banda de absorção devido a deformação de (C-H) de anel aromático 1,2-dissubstituído, fora do plano. A banda em 704 cm^{-1} é devida ao estiramento (C-H) de anel benzênico e a banda em 595 cm^{-1} é devida à deformação (C-C) em quinóides [19].

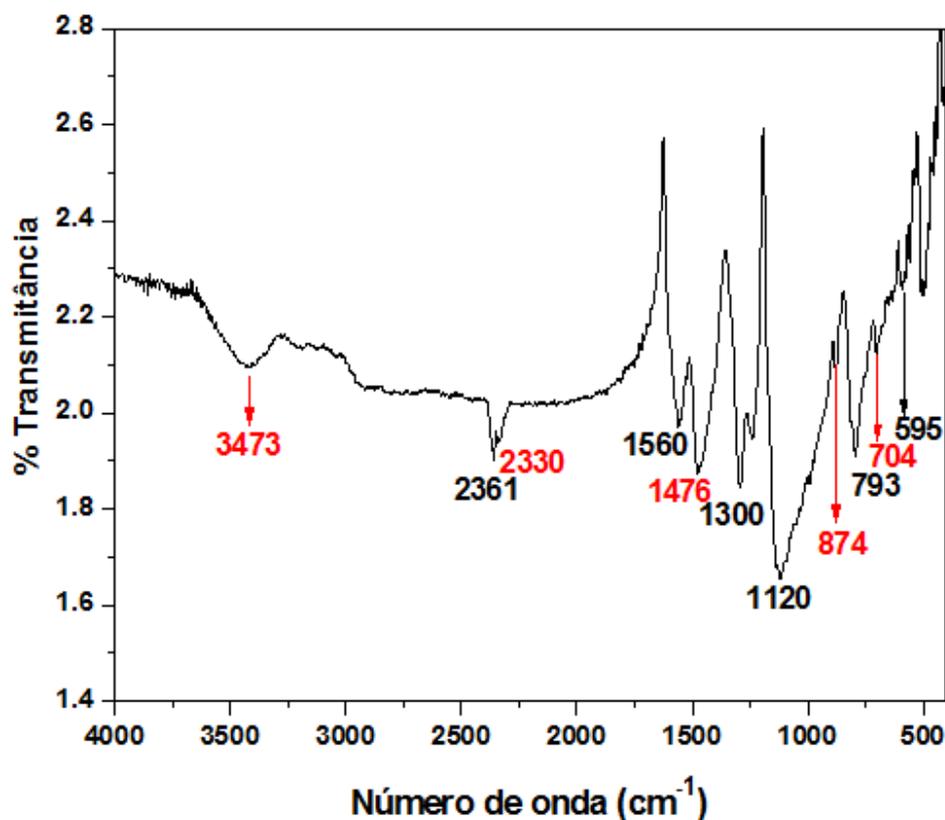


Figura 4.1 Espectro de FTIR da Polianilina obtida por protonação com Ácido Clorídrico (Pani-HCl).

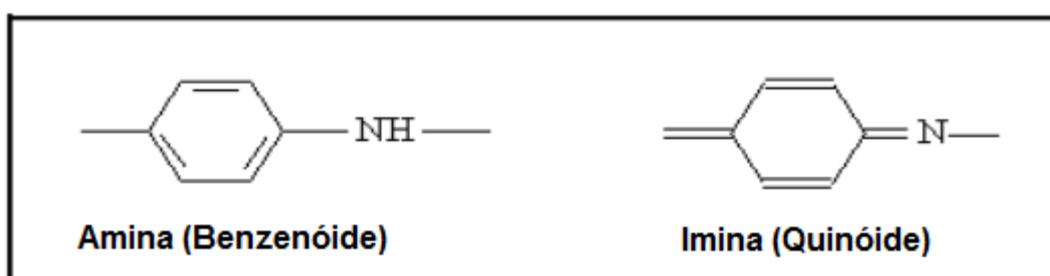


Figura 4.2 Formas benzenóide e quinóide da Pani [67].

A Figura 4.3 apresenta o espectro de FTIR para a polianilina dopada com ácido dodecil benzeno sulfônico (Pani-ADBS). Neste espectro a banda observada a 3273 cm⁻¹ é devido a deformação axial (N-H) [27]. As bandas em 2361 cm⁻¹ e 2330 cm⁻¹, associadas à impurezas os soma de frequências, presentes no espectro da Pani-HCl não apareceram no espectro obtido para Pani-ADBS. As bandas relacionadas ao estiramento (C-C) do anel quinóide e

benzenóide, aparecem em 1550 cm^{-1} e 1474 cm^{-1} , respectivamente. Em 1300 cm^{-1} , assim com para Pani-HCl, se observa a banda de absorção referente ao estiramento C-N de aminas aromáticas. As bandas de absorção que aparecem em 1140 cm^{-1} e em 874 cm^{-1} são devido ao estiramento (C-H) de anel aromático 1,4-dissubstituído, no plano e fora do plano, respectivamente [19, 61]. A banda de absorção devido a deformação de (C-H) de anel aromático 1,2-dissubstituído fora do plano aparece em 798 cm^{-1} . A banda em 704 cm^{-1} é devido ao estiramento (C-H) de anel benzênico e a banda em 595 cm^{-1} , devido à deformação (C-C) em quinóides [19].

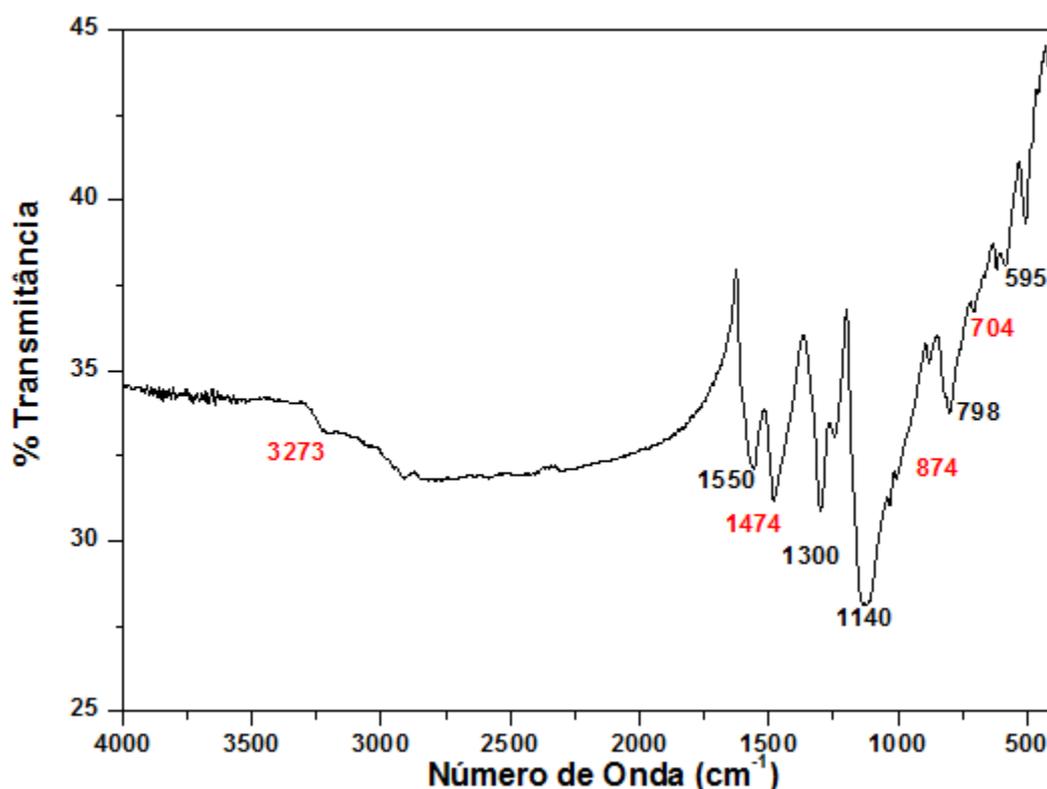


Figura 4.3 Espectro de FTIR da Polianilina obtida por protonação com Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico (Pani-ADBS).

A Tabela 4.1 mostra as principais bandas presentes nos espectros de Pani-HCl e Pani-ABDS, bem como suas atribuições.

Tabela 4.1 Atribuições das bandas de absorção no infravermelho para Pani-HCl e para Pani-ADBS.

Banda (cm⁻¹) Pani-HCl	Banda (cm⁻¹) Pani-ADBS	Atribuição da Banda
3473	3273	Vibração de deformação axial de (N–H) assimétrica de aminas secundárias
2361	-	Impureza ou soma de frequências
2330	-	Impureza ou soma de frequências
1560	1550	Estiramento de (C=C) de anel quinóide e/ou estiramento do anel (N=Q=N)
1476	1474	Estiramento de (C=C) de anel benzênico
1300	1300	Estiramento (C–N) de aminas aromáticas
1140	1120	Estiramento de (C–H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, no plano.
874	874	Deformação de (C–H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, fora do plano.
793	798	Deformação de (C–H) de anel aromático 1,2 dissubstituído, fora do plano.
704	704	Estiramento de (C–H) de anel benzênico
595	595	Deformação de (C–C) em quinóides

As bandas encontradas tanto no espectro da Pani-HCl como no espectro de Pani-ADBS são características da Polianilina sal de esmeraldina, comprovando que o estado de maior condutividade elétrica do polímero foi obtido em ambas as sínteses.

4.1.2 Espectroscopia de UV –Visível (UV –Vis)

Visto que a polianilina é composta de unidades benzenóides reduzidas e unidades quinóide oxidadas, o polímero pode existir em diferentes estados de oxidação. Logo, os estados de oxidação, bem como as formas protonada e não protonada da polianilina podem ser identificados por espectroscopia de UV-VIS. A forma com 50% de unidades benzenóides e 50% de unidades quinóides (esmeraldina) é a forma mais condutora, sendo o espectro eletrônico o método mais simples para se determinar o estado de oxidação da cadeia.

A Figura 4.4 mostra o espectro de UV-Vis referente a polianilina protonada com ácido clorídrico (Pani-HCl). O espectro de UV-Vis da Pani-HCl base esmeraldina (curva em azul), obtida por desprotonação do polímero sintetizado, apresenta duas bandas de absorção em 330 nm (Banda I) e 620 nm (Banda II). A Banda I é atribuída à transição $\pi - \pi^*$ na estrutura benzenóide. A Banda II é atribuída a uma transição do tipo exciton, a qual envolve um par elétron-buraco positivo, que ocorre em materiais semicondutores e isolantes e como resultado desta interação, a energia alcançada é menor do que a energia do elétron e buraco separados, estabilizando o sistema. Neste caso, a transição ocorre entre o orbital ocupado mais alto (HOMO) do anel benzenóide e o orbital desocupado mais baixo (LUMO) do anel quinóide [22]. O espectro da Pani-HCl sintetizada (curva em verde) apresenta três bandas de absorção. A primeira banda aparece em 340 nm e pode ser atribuída à transição $\pi - \pi^*$ dos anéis benzenóides. Em 430 nm aparece a segunda banda, atribuída à transição polaron - π^* e em 790 nm, encontra-se a terceira banda, que pode ser atribuída à transição π -polaron [22]. Como esperado, o espectro UV-VIS do polímero sintetizado na presença de HCl, apresentou as três bandas características da forma protonada da polianilina, o que comprova que a síntese permitiu a obtenção do sal de esmeraldina, reafirmando o resultado obtido por FTIR.

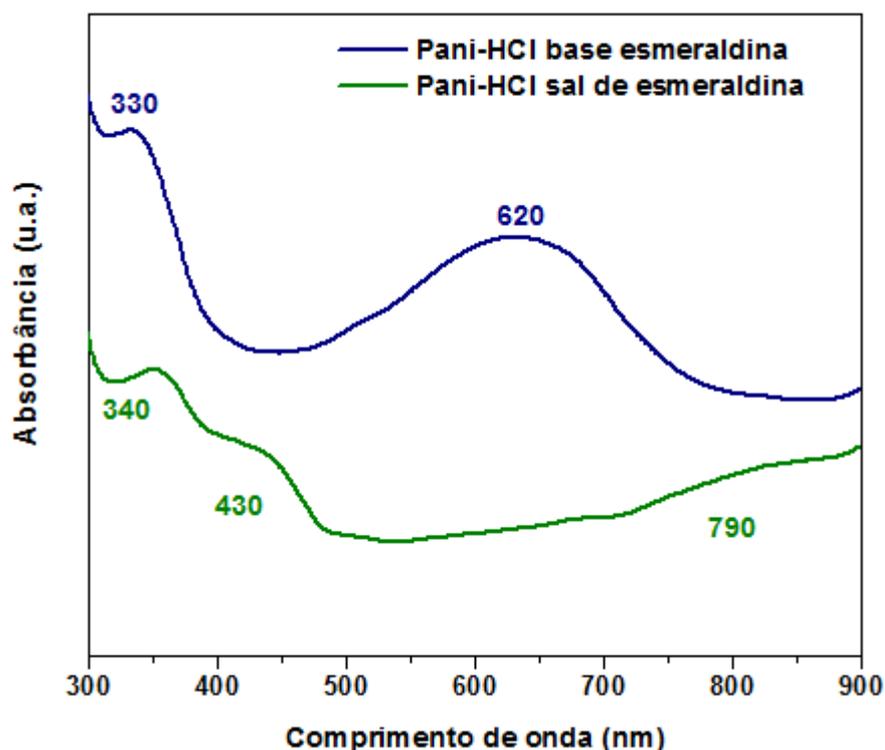


Figura 4.4 Espectro de UV-VIS da Pani-HCl base esmeraldina (desprotonada) e da Pani-HCl sal de esmeraldina.

A Figura 4.5 mostra o espectro de UV-Vis referente a polianilina protonada com ácido dodecil benzeno sulfônico (Pani-ADBS). O espectro de UV-Vis da Pani-ADBS base esmeraldina (curva em azul), obtida por desprotonação do polímero sintetizado, também apresenta duas bandas de absorção: a Banda I, em 320 nm, atribuída à transição $\pi-\pi^*$ na estrutura benzenóide, e a Banda II, em 610 nm, atribuída a uma transição do tipo exciton entre o (HOMO) do anel benzenóide e o (LUMO) do anel quinóide. O espectro da Pani-ADBS sintetizada (curva em verde) possui três bandas de absorção. A primeira banda aparece em 340 nm e pode ser atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides. Em 430 nm aparece a segunda banda, atribuída à transição polaron - π^* e em 780 nm, encontra-se a terceira banda, atribuída à transição π -polaron [22]. Assim como a Pani-HCl, o espectro UV-Vis da Pani-ADBS apresentou as três bandas características da forma protonada da polianilina, comprovando que a síntese com ADBS também mostrou-se

eficiente na obtenção do sal de esmeraldina (forma protonada e condutora da polianilina).

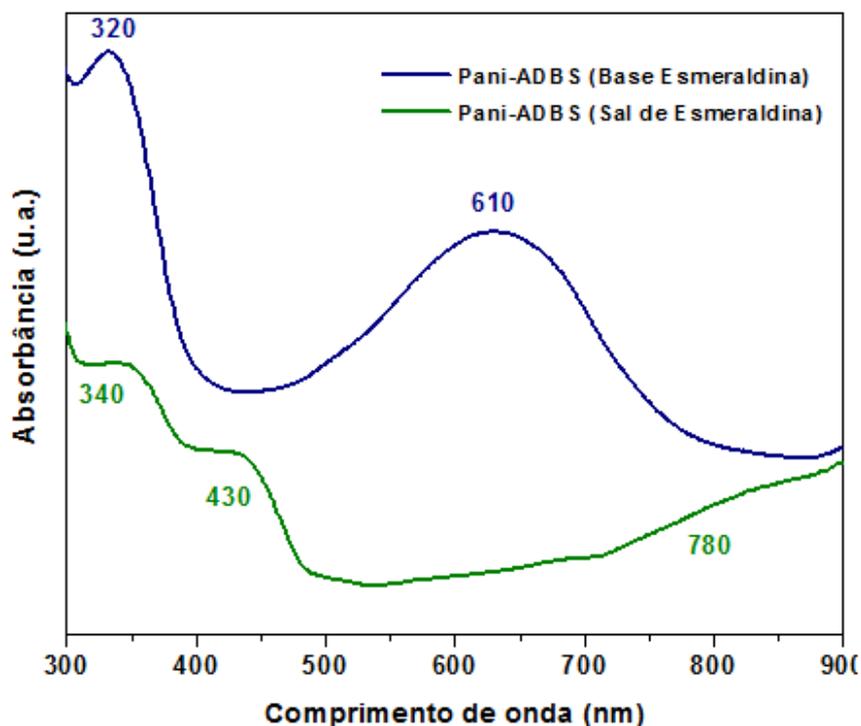


Figura 4.5 Espectro de UV-VIS da Pani-ADBS base esmeraldina (desprotonada) e da Pani-ADBS sal de esmeraldina.

4.1.3 Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial trata-se de uma técnica de caracterização térmica utilizada para determinar as temperaturas de transição térmica de um material.

No que se refere à caracterização térmica da polianilina, há controvérsias entre os autores sobre a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) deste polímero. Alguns autores não determinam a T_g da Pani com análises de DSC feitas até 500°C, e relatam que a transição endotérmica que aparece abaixo de 150°C se deve a perda de umidade do

material [66,67]. Outros autores acreditam que a transição vítrea é fortemente dependente do método de síntese, dopagem e caracterização térmica da polianilina, sendo possível ocorrer em temperaturas abaixo de 220°C [16,68,69].

De acordo com Mattoso [16], a estrutura do polímero pode variar enormemente com as condições de preparação e tipo de dopante. A Pani analisada sem presença de solvente apresenta Tg em 220°C, bem próximo da temperatura de degradação por reticulação do polímero (aproximadamente 250°C), enquanto que filmes de Pani em solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) tem sua Tg reduzida para 140°C. Para a Pani dopada com ácido orgânico funcionalizado, que age como plastificante do polímero, a transição vítrea depende do tempo, temperatura e nível de dopagem. A plastificação ocorre para um nível de dopagem mínimo de 70% e a Tg pode variar de 65°C até 133°C. Entretanto, para níveis de dopagem abaixo de 70%, a Tg aumenta e não é definida até 230°C, onde se inicia a degradação do polímero [16]. Kazim e colaboradores realizaram um estudo sobre Pani dopada com diversas concentrações de Telúrio [68] e a Tg da Pani foi determinada por DSC, sendo de 94°C para a Pani sem adição de dopante. Bhadra e colaboradores [69] relataram que a Tg da Pani-HCl foi de 36°C, determinada por DSC, enquanto que a Tg da Pani-ADBS foi de 40°C, determinado por DMA. Além disso, esses autores afirmaram que a Tg da Pani depende notavelmente do método de polimerização, do tipo e concentração de dopante utilizado, do peso molecular e das técnicas de medição utilizadas na caracterização térmica.

Baseando-se no fato de que a temperatura de transição vítrea (Tg) da Pani pode ocorrer em temperaturas menores que 200°C, considerou-se que a inflexão endotérmica evidente nas curvas de DSC deste trabalho se devem a transição vítrea das polianilinas sintetizadas.

A Figura 4.6 mostra a curva de DSC da Pani-HCl, e a Tg ocorreu na temperatura de 102 °C. A curva de DSC da Pani-ADBS é apresentada na Figura 4.7, e a Tg ocorreu na temperatura de 109°C.

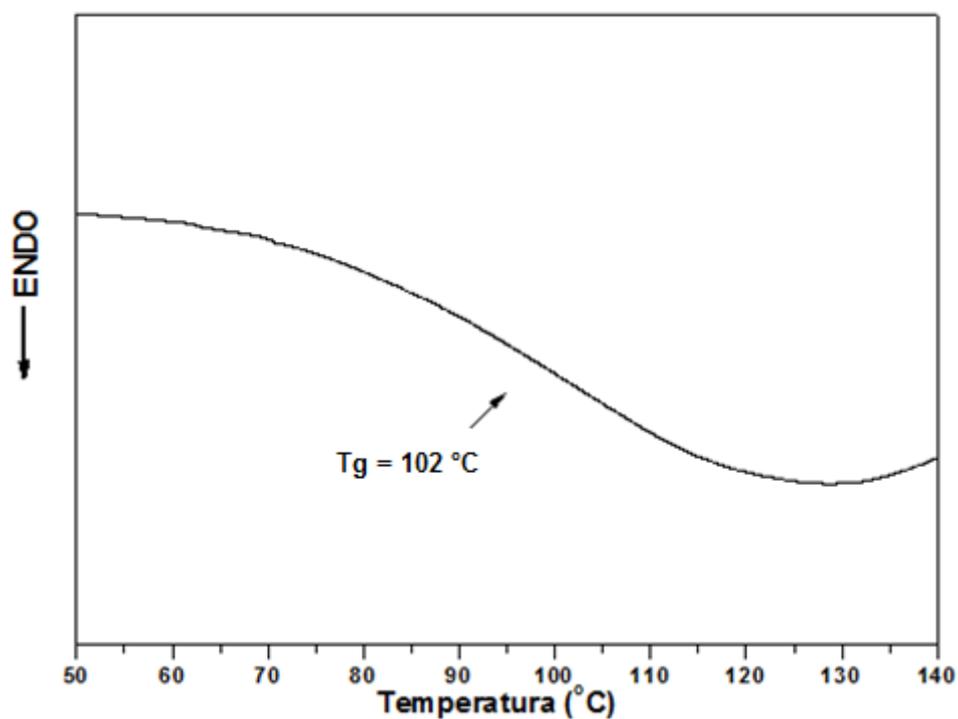


Figura 4.6 Curva de DSC da Polianilina obtida por protonação com Ácido Clorídrico (Pani-HCl).

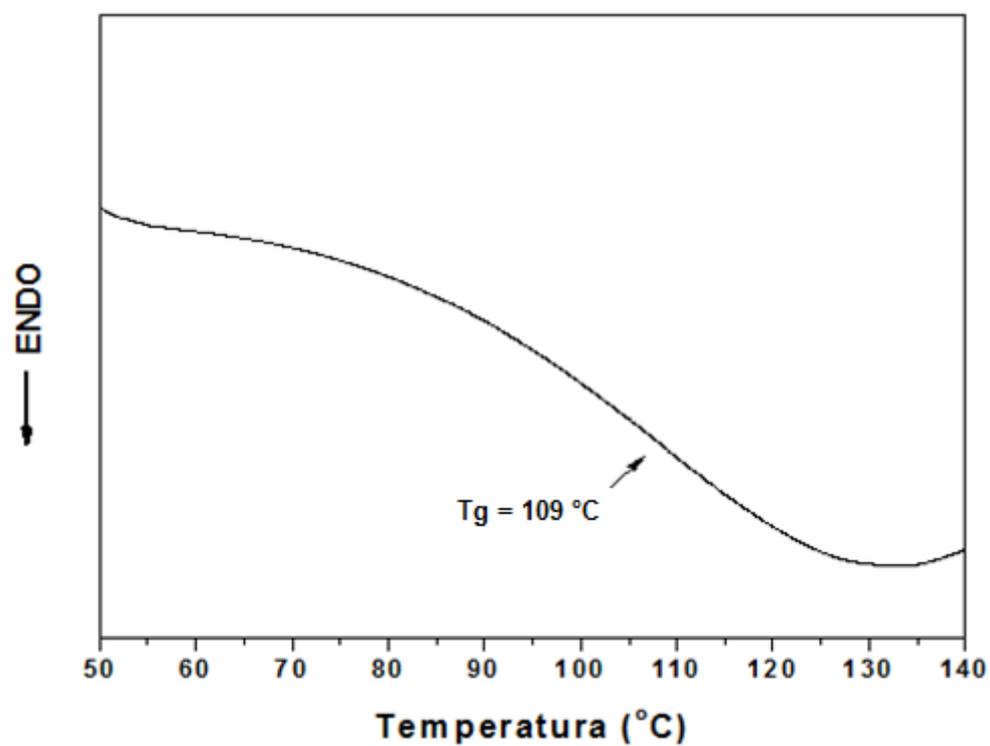


Figura 4.7 Curva de DSC da Polianilina obtida por protonação com Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico (Pani-ADBS).

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de caracterização amplamente utilizada para medir corrosão de materiais em várias atmosferas, avaliar a degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas, bem como a decomposição térmica de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos. Nesta técnica, um material é aquecido até uma temperatura pré-determinada e se observa o comportamento, ou melhor, a decomposição deste com as temperaturas ensaiadas.

A Figura 4.8 apresenta as curva de TGA e sua derivada para a Pani-HCl. Nota-se que a degradação térmica iniciou-se em aproximadamente 32°C e ocorreu em três estágios. O primeiro estágio de degradação foi o menor, e se deve à perda de umidade, gaseificação de pequenas moléculas desconhecidas [66], e liberação de oligômeros e sub produtos de reação [70]. O segundo estágio de degradação está ligado a remoção do HCl dopante, e o terceiro estágio se deve a degradação da cadeia polimérica. O teor de resíduo determinado para Pani-HCl foi de 40,7%. Este valor de resíduos é comum para polianilinas e possivelmente se deve ao carbono na forma de grafite, formado durante a degradação.

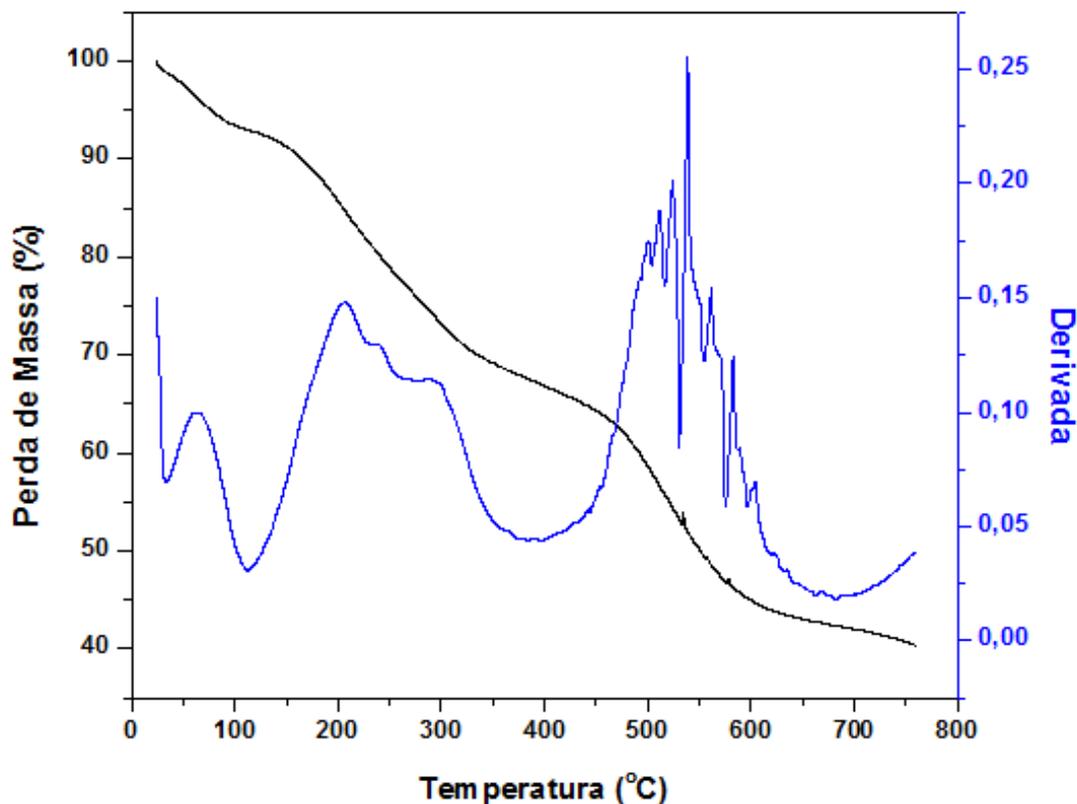


Figura 4.8 Análise Termogravimétrica da Polianilina obtida por protonação com Ácido Clorídrico (Pani-HCl).

A curva 4.9 apresenta a curva de TGA e sua derivada para Pani-ADBS. Neste caso a degradação térmica iniciou-se em aproximadamente 57°C e, assim como para Pani-HCl também ocorreu em três estágios. O primeiro estágio de degradação foi o menor, relacionado à perda de umidade, gaseificação de pequenas moléculas desconhecidas e liberação de oligômeros e sub produtos de reação. O segundo estágio de perda de massa se deve à eliminação do dopante ADBS em excesso e o terceiro estágio que se inicia a partir de 340°C se deve à perda do dopante ligado ao polímero “bound DBSA” [67] e degradação da cadeia polimérica. Para Pani-ADBS o teor de resíduo foi de 36,9%.

A Análise Termogravimétrica foi importante neste trabalho, pois identificou a temperatura de degradação da cadeia polimérica da polianilina, a qual não pode ser ultrapassada nos experimentos de sorção/dessorção de hidrogênio.

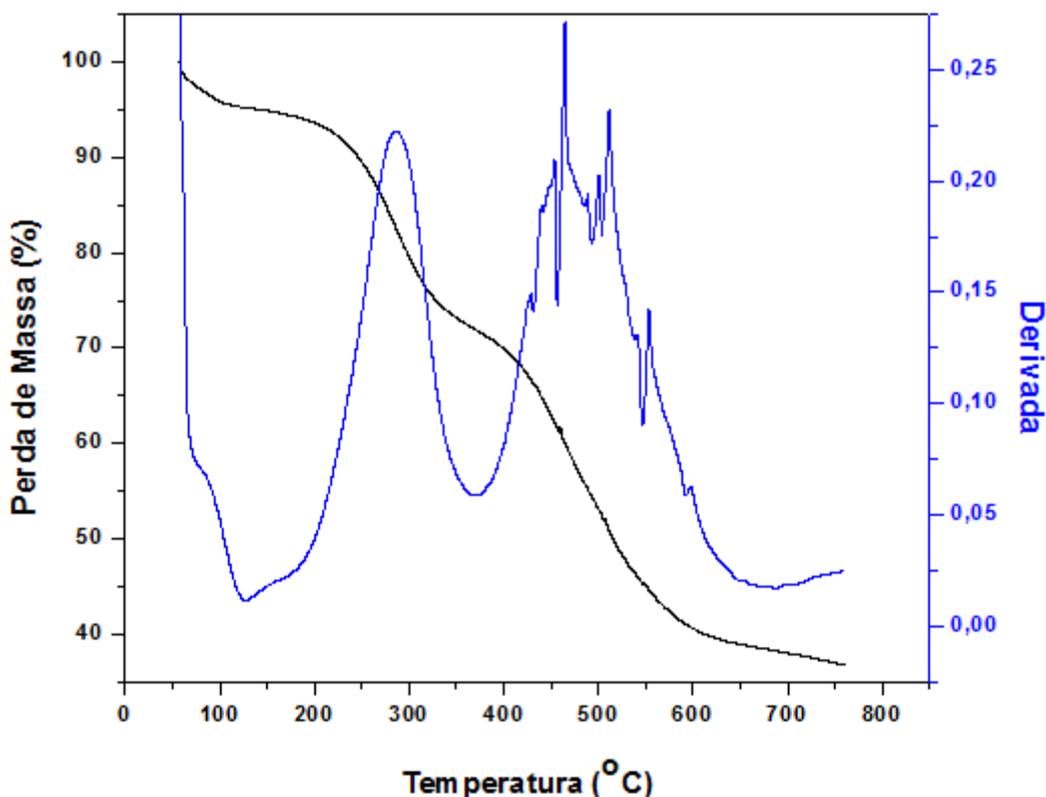


Figura 4.9 Análise Termogravimétrica da Polianilina obtida por protonação com Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico (Pani-ADBS).

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar o formato e a superfície das partículas das polianilinas sintetizadas.

A Figura 4.10 apresenta as micrografias da Pani-HCl e a Figura 4.11 traz as micrografias da Pani-ADBS. Analisando estas micrografias, foi possível notar que a polianilina não apresentou uma distribuição uniforme de tamanho de partículas, mostrando a tendência deste polímero para a formação de aglomerados. A Figura 4.10 (a), mostrou que o diâmetro médio das partículas de Pani-HCl podem variar de aproximadamente 4 μm até aglomerados de aproximadamente 50 μm , enquanto que a Figura 4.10 (b) mostrou que a superfície destas partículas, vistas a uma ampliação de 20000 vezes, apresentam rugosidade.

Da mesma maneira, na Figura 4.11 (a), foi possível observar que o diâmetro médio das partículas de Pani-ADBS podem variar de 3 μm até 60 μm . A micrografia das partículas de Pani-ADBS, com ampliação de 20000 vezes, Figura 4.11 (b), também mostrou rugosidade, e além disso, nota-se claramente que a superfície das partículas difere da amostra de Pani-HCl, comprovando a influência do método de síntese e dopagem na estrutura final do polímero.

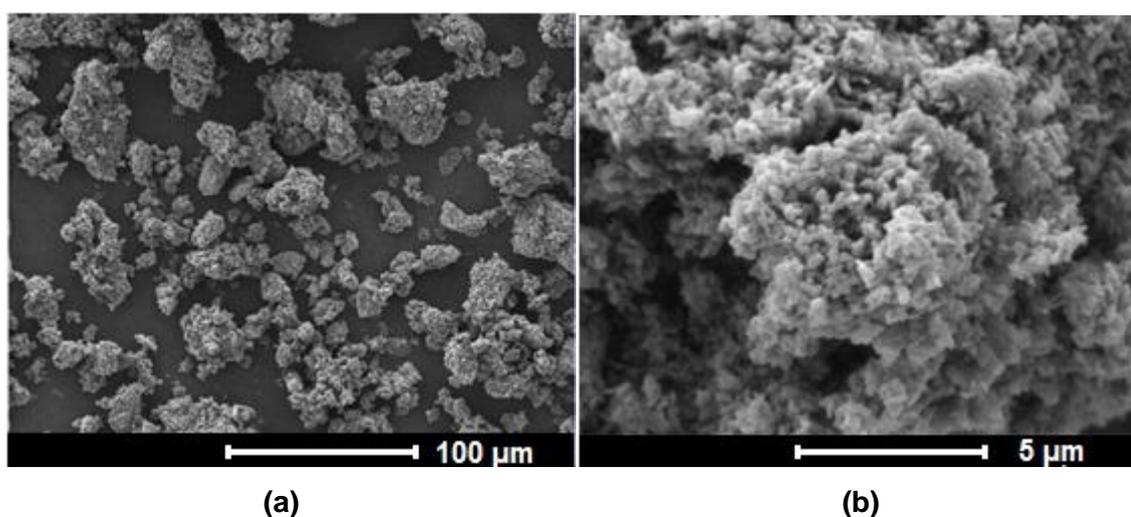


Figura 4.10 Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-HCl. (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 20000 vezes.

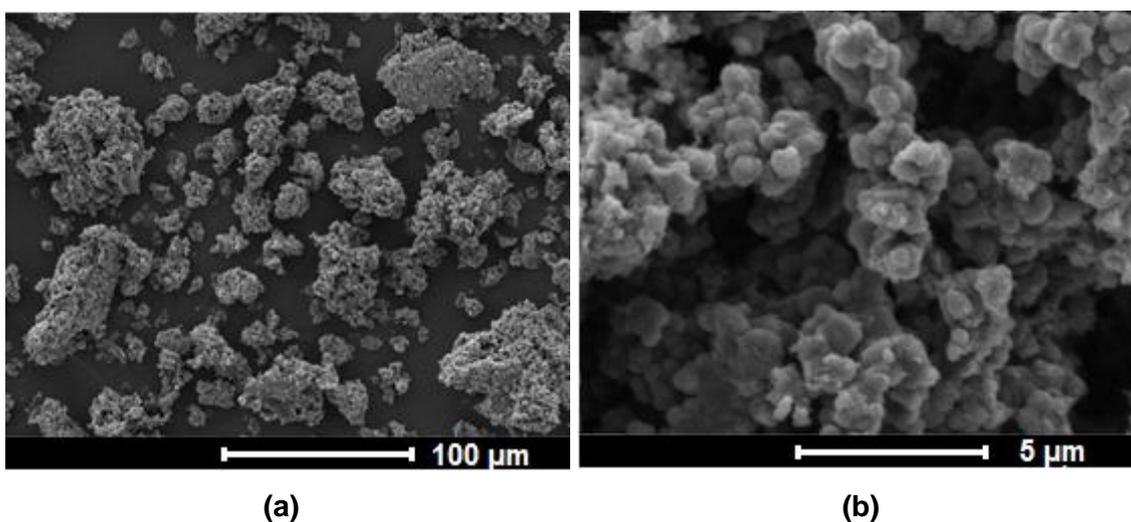


Figura 4.11 Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-ADBS. (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 20000 vezes.

4.2 Caracterização das nanopartículas de TiO₂

4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.12 mostra o espectro de FTIR do TiO₂ sintetizado a partir de solução de TiCl₃. A fase anatase do TiO₂ é identificada apenas com uma banda larga entre 800 e 450 cm⁻¹, característica de materiais nanométricos [71], já para a fase rutilo, ocorre o desdobramento dessa banda, determinado pela variação da cristalinidade e da morfologia do material de uma fase para a outra. Desta maneira, por análise do espectro FTIR obtido para o TiO₂ sintetizado, foi possível notar apenas a presença de uma banda larga sem desdobramentos, indicando que a fase formada predominante foi a anatase.

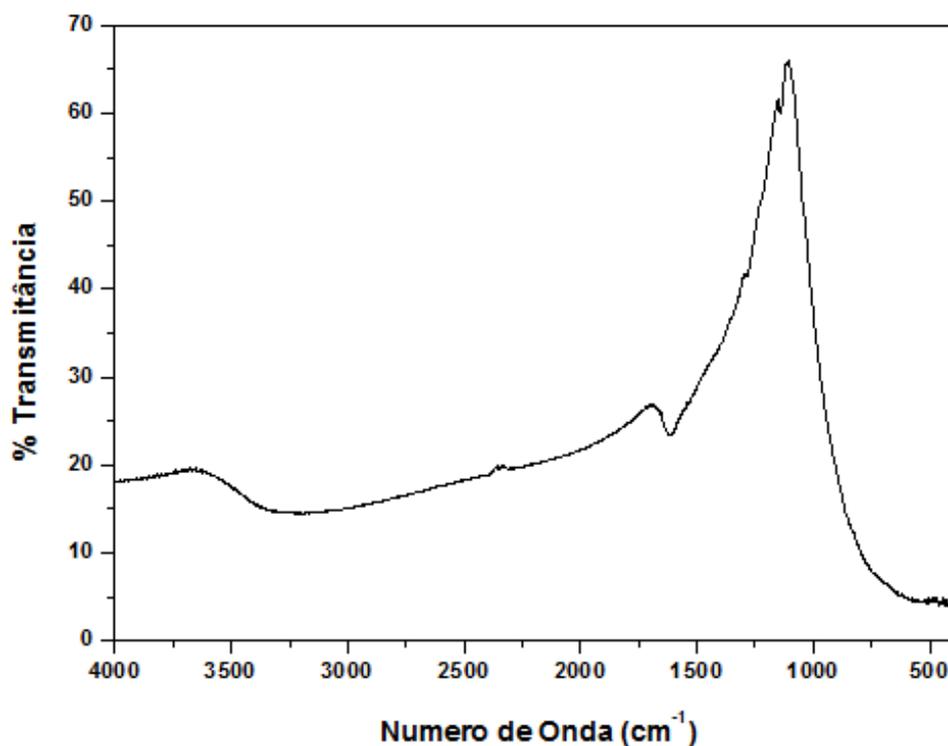


Figura 4.12 Espectro de FTIR do Dióxido de Titânio (TiO₂) sintetizado.

4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para analisar a pureza e a estrutura cristalina do TiO_2 sintetizado. A Figura 4.13 apresenta o difratograma para o TiO_2 sintetizado e submetido a cinco lavagens com água destilada (difratograma em vermelho) e para o TiO_2 sintetizado e submetido a dez lavagens (difratograma em preto). Para o produto submetido a cinco lavagens, foram detectados picos estreitos em 2θ igual a 32° , 45° , 56° , 66° , 75° , característicos de cloreto de sódio [72], que se forma como subproduto de reação na síntese utilizada neste trabalho. Desta forma, para garantir a obtenção de TiO_2 livre de NaCl , o produto deve ser lavado até o desaparecimento destes picos, que neste caso, ocorreu após 10 lavagens.

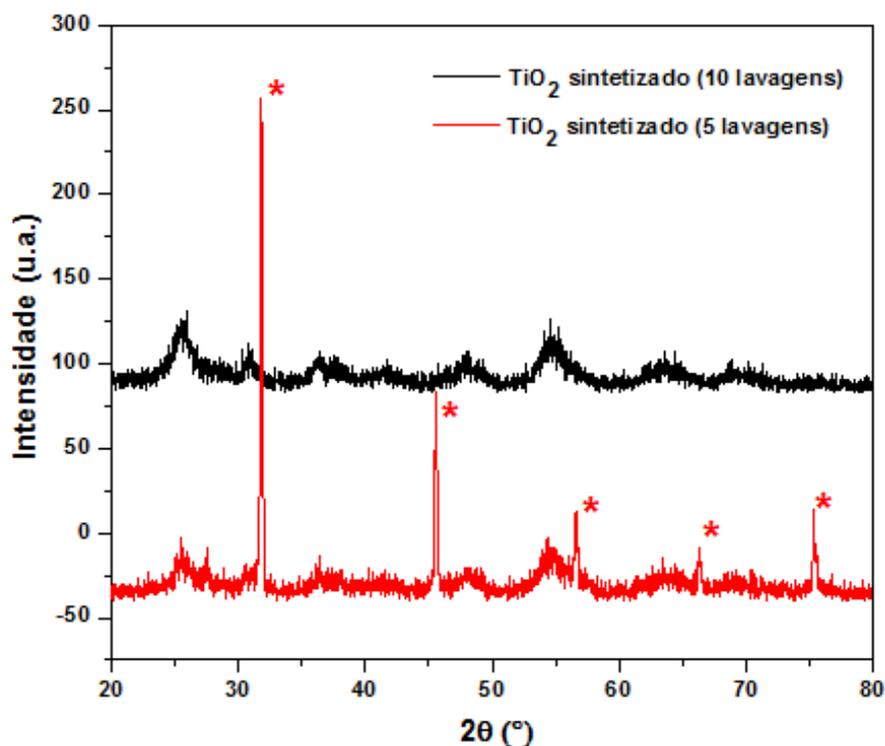


Figura 4.13 Difratograma de Raios-X para o TiO_2 após 5 lavagens e após 10 lavagens com água destilada. (*) Picos característicos de NaCl .

A Figura 4.14 mostra os difratogramas obtidos para o TiO_2 sintetizado e para amostras comerciais de TiO_2 nas formas anatase (partículas de aproximadamente 20nm) e rutilo (partículas de aproximadamente 300 μm). O

difratograma do TiO_2 sintetizado apresentou picos em um ângulo 2θ de 25, 38, 48, 54 e 63° , característicos da fase anatase. Além disso, foi possível notar que os picos são largos e de baixa intensidade, assim como mostra o difratograma do TiO_2 anatase (Sigma Aldrich), confirmando a dimensão nanométrica das partículas sintetizadas.

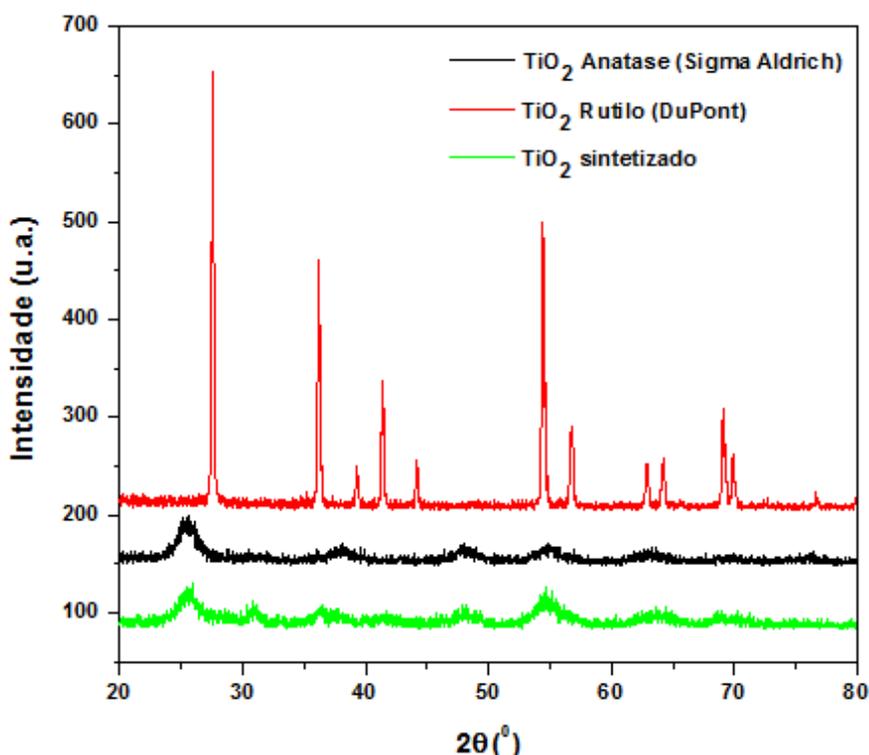


Figura 4.14 Difratograma de Raios-X para o TiO_2 Anatase, Rutilo e TiO_2 sintetizado.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para analisar as dimensões das partículas de TiO_2 . A micrografia do TiO_2 sintetizado é apresentada na Figura 4.15 e comprova que as partículas apresentam dimensões nanométricas, com comprimento na ordem de 150nm e largura na ordem de 10nm.

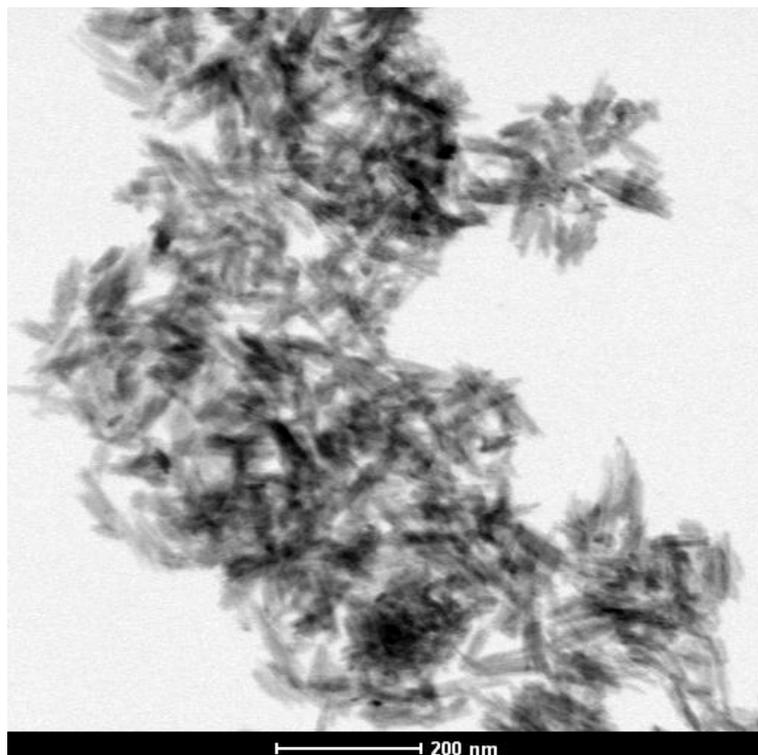


Figura 4.15 Micrografia obtida por MET das partículas de TiO₂ sintetizadas.

4.3 Caracterização do Analato de Sódio (NaAlH₄)

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR foi determinado para o Alanato de Sódio (NaAlH₄) e é apresentado na Figura 4.16. Neste caso, as bandas não foram identificadas pois elas não são características do NaAlH₄. Na verdade, as bandas se devem aos grupamentos químicos dos produtos formados na reação do NaAlH₄ com a umidade do ar. Desta maneira, o espectro foi obtido apenas para comparação com os espectros dos compósitos de Pani e NaAlH₄.

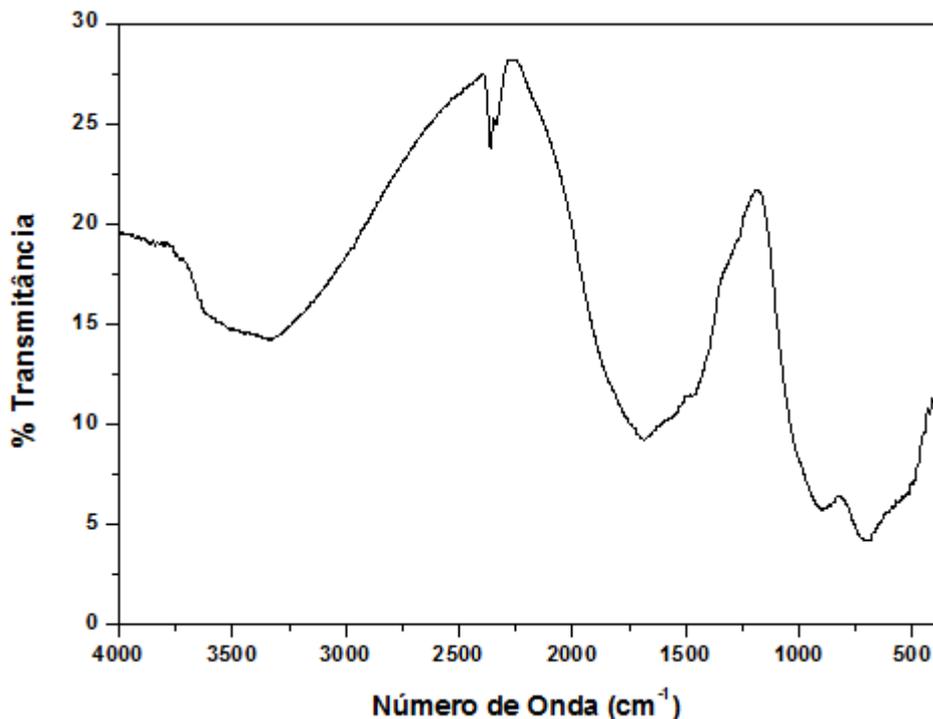


Figura 4.16 Espectro de FTIR do alanato de sódio (NaAlH₄).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O alanato de sódio (NaAlH₄), reage facilmente com a umidade quando exposto ao ar, e por este motivo, sua caracterização por meio de microscopia não é comumente utilizada, visto que após reagir com a umidade do ar, alguns sais e hidróxidos se formam, modificando sua estrutura. Entretanto, neste trabalho foi realizada a caracterização superficial por MEV, para avaliar o tamanho médio das partículas do NaAlH₄, bem como sua superfície, tornando possível o estudo das micrografias dos compósitos que utilizaram NaAlH₄ em seu preparo.

A Figura 4.17 (a) mostra a micrografia do NaAlH₄, com ampliação de 1000 vezes. Com esta Figura, foi possível determinar que o diâmetro médio das partículas de NaAlH₄ é de aproximadamente 40 µm.

A figura 4.17 (b) mostra a micrografia do NaAlH₄, com uma ampliação de 20000 vezes. Analisando a superfície das partículas, foi possível notar que

sobre a superfície do NaAlH_4 , encontram-se partículas em forma de agulha, com aproximadamente $3 \mu\text{m}$. Provavelmente, estas partículas são de sais resultantes da reação do NaAlH_4 com a umidade do ar.

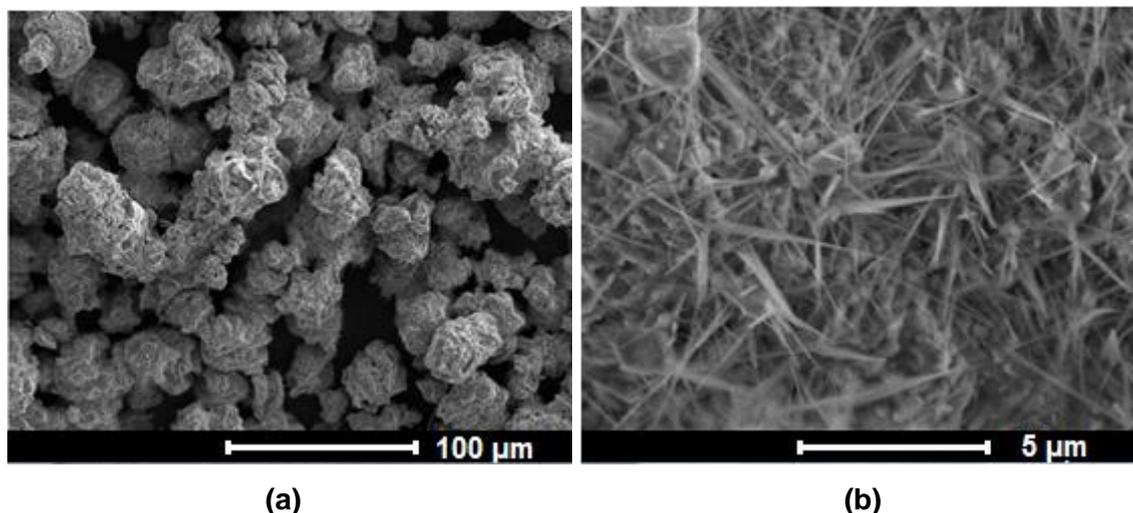


Figura 4.17 Micrografias obtidas por MEV do NaAlH_4 puro (Sigma Aldrich). (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 20000 vezes.

4.4 Caracterização dos Compósitos e Nanocompósitos de Polianilina

4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.18 mostra os espectros de infravermelho dos nanocompósitos obtidos por mistura da carga TiO_2 durante a polimerização na presença de ácido clorídrico (HCl). As bandas identificadas são características da polianilina, não sendo possível identificar a larga banda característica de TiO_2 nanométrico a partir de 800 cm^{-1} .

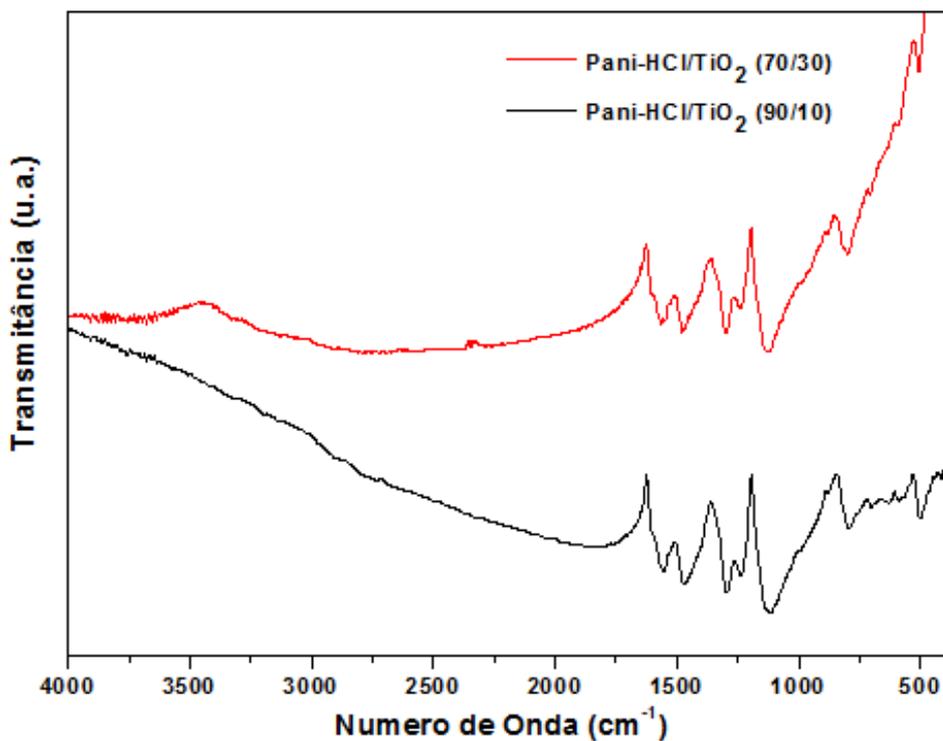


Figura 4.18 Espectro de FTIR dos nanocompósitos Pani/TiO₂ obtidos *in situ* com protonação da polianilina na presença de HCl.

Da mesma maneira, os espectros de infravermelho dos nanocompósitos obtidos por mistura da carga TiO₂ durante a polimerização na presença de ácido dodecil benzeno sulfônico (ADBS), apresentados na Figura 4.19, também mostraram as mesmas bandas da polianilina, não sendo possível identificar a banda característica do TiO₂.

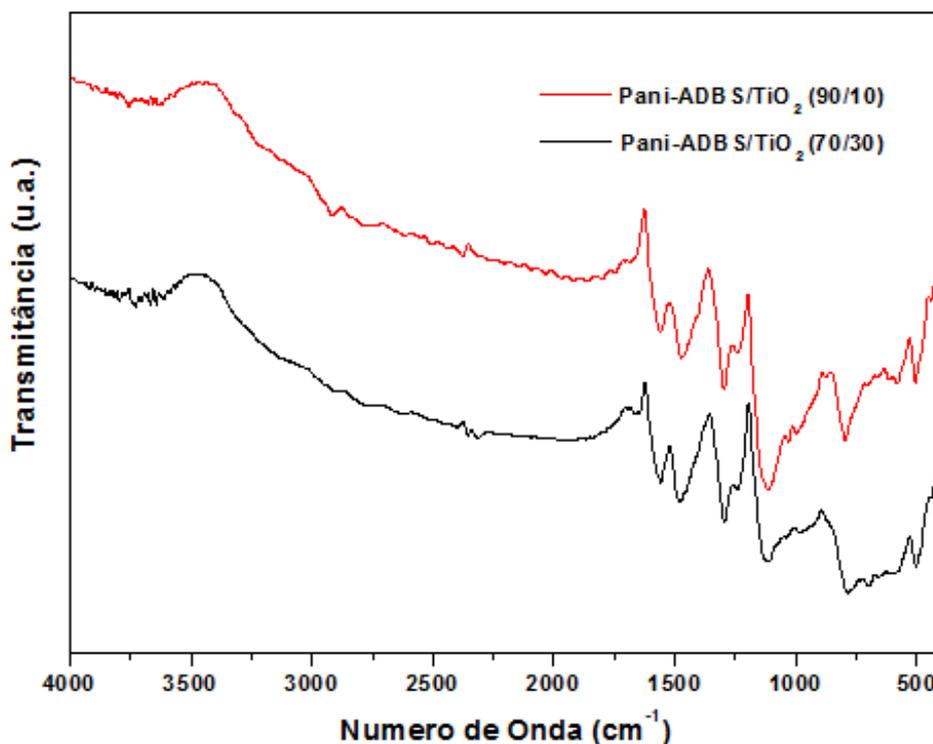


Figura 4.19 Espectro de FTIR dos nanocompósitos Pani/TiO₂ obtidos *in situ* com protonação da polialinina na presença de ADBS.

A Figura 4.20 apresenta o espectro de FTIR dos compósitos Pani/NaAlH₄ (70/30) com e sem adição de TiO₂, obtidos via Spray Drying. Nestes espectros, foi possível identificar as bandas características da Pani. As bandas características do NaAlH₄ estão sobrepostas às bandas da Pani, com exceção da primeira banda, em torno de 3500 cm⁻¹ (referente a formação de hidróxidos) que não foi identificada nestes espectros. A ausência da banda em 3500 cm⁻¹, comprovou que os compósitos Pani/NaAlH₄ (70/30) com e sem adição de TiO₂, obtidos via Spray Drying, apresentaram a melhor estabilidade oxidativa, visto que não houve a formação de hidróxidos em contato com a umidade atmosférica. A banda larga entre 800 e 400 cm⁻¹, característica do TiO₂, não foi identificada, pois a quantidade deste componente é muito pequena e o alanoato de sódio apresenta uma de suas bandas na mesma posição, dificultando sua visualização.

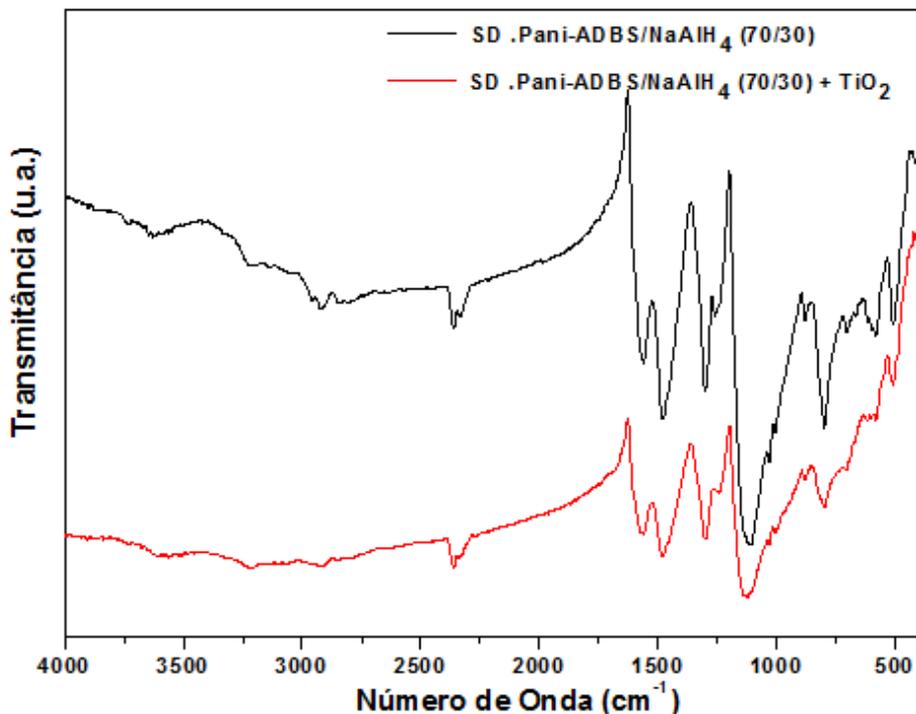


Figura 4.20 Espectro de FTIR dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH₄ (70/30) com e sem TiO₂.

A Figura 4.21 apresenta o espectro de FTIR dos compósitos Pani/NaAlH₄ (50/50) com e sem adição de TiO₂, obtidos via Spray Drying. Nestes espectros, foi possível identificar as bandas características da Pani. Para estes compósitos, a banda característica do NaAlH₄ em torno de 3500 cm⁻¹ é identificada. As duas outras bandas características do NaAlH₄ ficaram sobrepostas às bandas da Pani. A banda larga entre 800 e 400 cm⁻¹, característica do TiO₂, também não foi identificada.

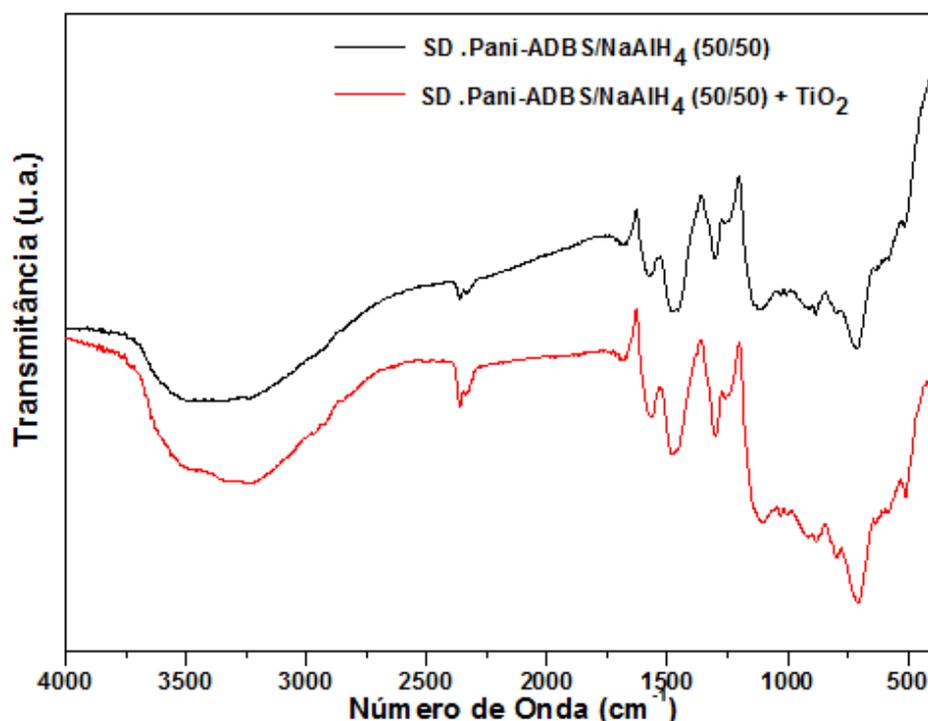


Figura 4.21 Espectro de FTIR dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH₄ (50/50) com e sem TiO₂.

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam os espectros de FTIR dos compósitos Pani/NaAlH₄ (70/30) e dos compósitos Pani/NaAlH₄ (50/50), respectivamente. Da mesma forma que os compósitos obtidos via Spray Drying, os espectros apresentaram as bandas características da Pani sobrepostas às bandas largas identificadas no espectro do NaAlH₄ puro. Novamente não foi possível identificar a banda larga do TiO₂.

Os espectros de FTIR de todos os nanocompósitos e compósitos preparados neste trabalho mostraram que não houve formação de novas bandas, indicando que a mistura deste materiais ocorreu de forma física, sem formação de novos compostos.

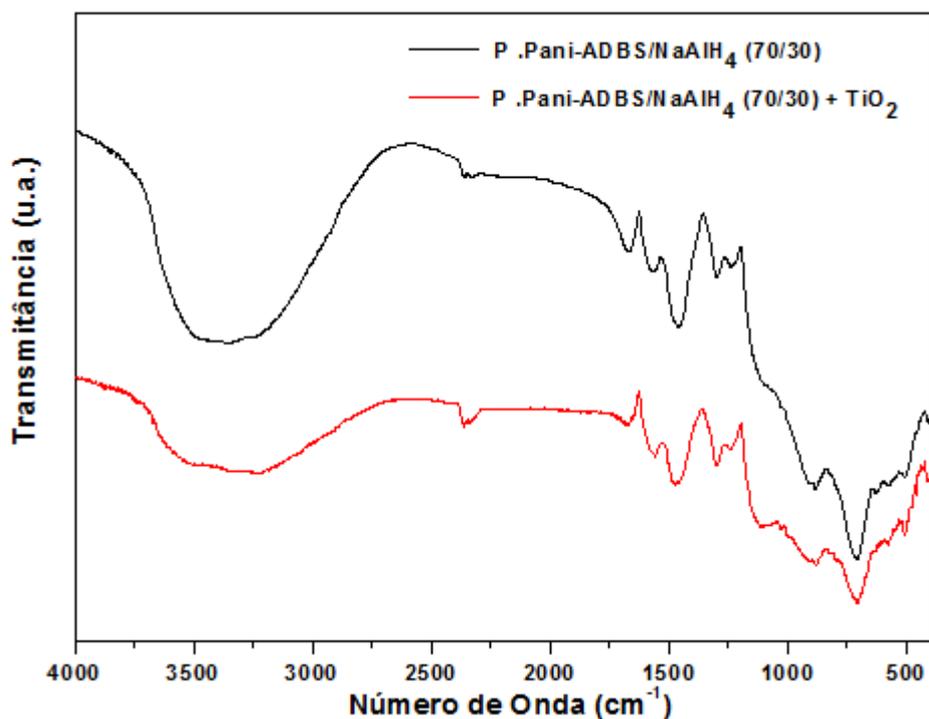


Figura 4.22 Espectro de FTIR dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH₄ (70/30) com e sem TiO₂.

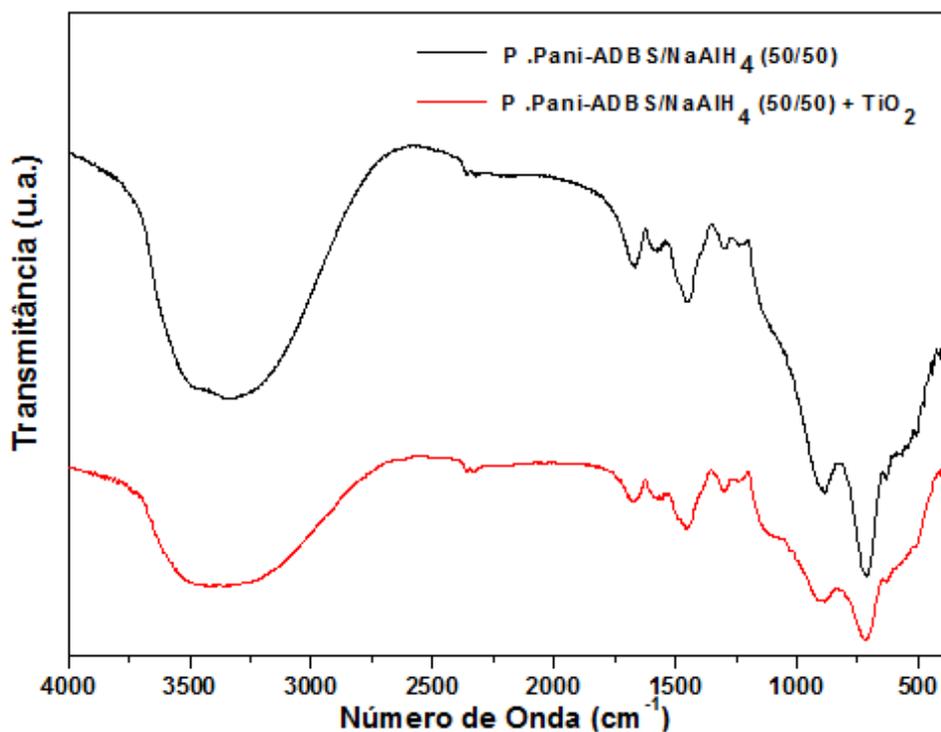


Figura 4.23 Espectro de FTIR dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH₄ (50/50) com e sem TiO₂.

4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 4.24 apresenta as curvas de DSC dos nanocompósitos *in situ* obtidos com a adição de TiO_2 durante a síntese de Pani-HCl. Para ambos os nanocompósitos, o valor de temperatura de transição vítrea (T_g) foi menor que a T_g do polímero puro (102 °C). Além disso, o nanocompósito com maior teor de carga (30% TiO_2) apresentou o valor de T_g menor do que o nanocompósito com 10 % de TiO_2 . Estes resultados estão de acordo com o esperado, já que a adição de carga ao polímero afasta suas cadeias, promovendo a redução de sua temperatura de transição vítrea.

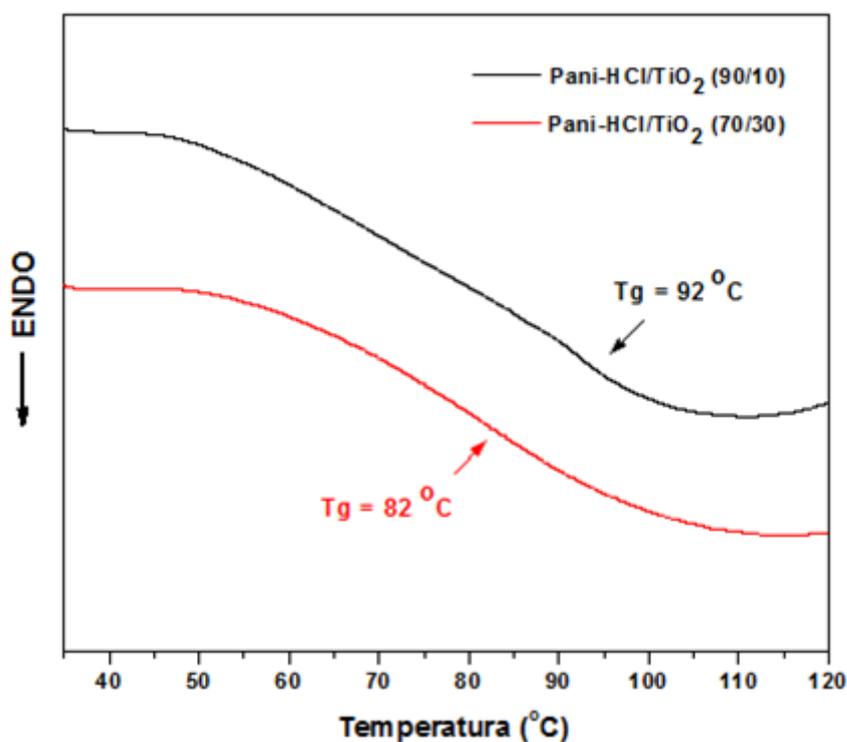


Figura 4.24 Curva de DSC dos nanocompósitos Pani/ TiO_2 obtidos *in situ* com protonação da polialinina na presença de HCl.

A Figura 4.25 apresenta a curva de DSC dos nanocompósitos *in situ* obtidos com a adição de TiO_2 durante a síntese de Pani-ADBS. Assim como nos nanocompósitos preparados com Pani-HCl, os valores de temperaturas de transição vítrea (T_g) foram menores que a T_g do polímero puro (109 °C) e o nanocompósito com maior teor de carga apresentou o valor de T_g menor, visto

que a adição de carga ao polímero afasta suas cadeias, promovendo a redução de sua temperatura de transição vítrea.

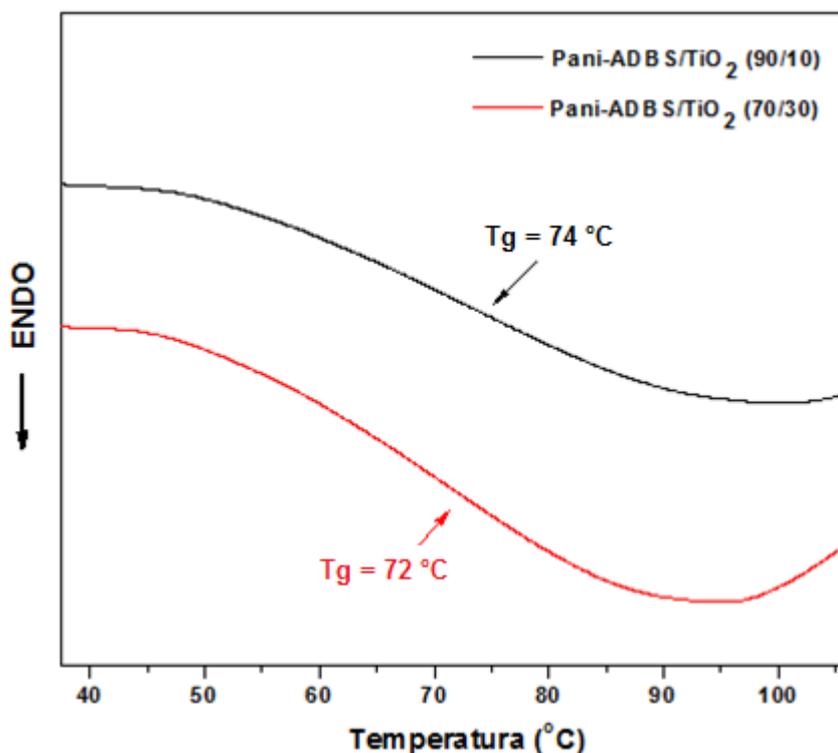


Figura 4.25 Curva de DSC dos nanocompósitos Pani/TiO₂ obtidos *in situ* com protonação da polialinina na presença de ADBS.

A Figura 4.26 apresenta as curvas de DSC dos compósitos Pani/NaAlH₄ (70/30) com e sem inclusão do dopante TiO₂ obtidos via Spray Drying. Para estas amostras, notou-se além da inflexão endotérmica referente a transição vítrea da Pani há outro pico endotérmico, que se deve à fusão do NaAlH₄. Neste caso, as temperaturas de transição vítrea dos compósitos foram menores do que para o polímero puro, e no compósito que possui TiO₂, tanto a temperatura de transição vítrea como a temperatura referente à fusão do NaAlH₄ foram menores do que para o compósito ao qual não foi adicionado TiO₂.

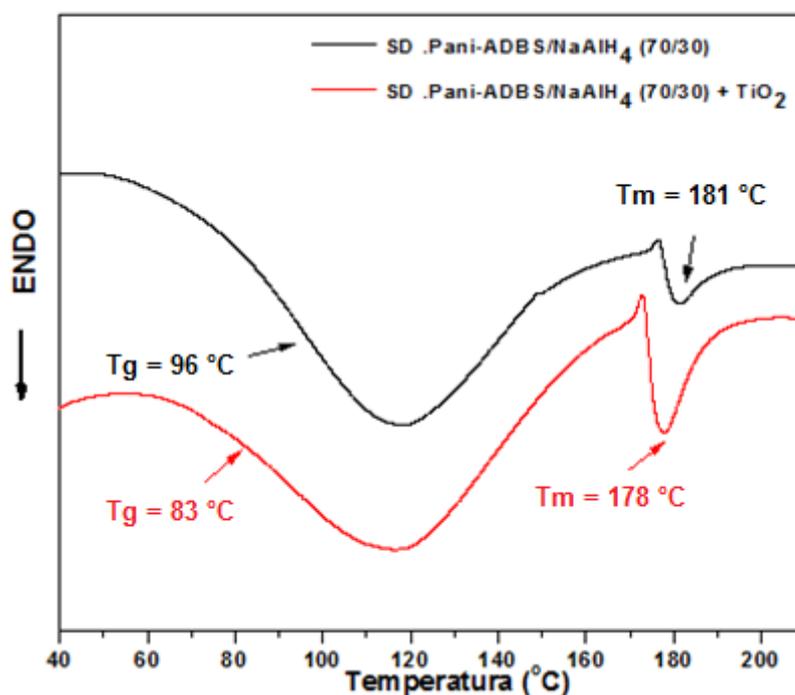


Figura 4.26 Curva de DSC dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH₄ (70/30) com e sem TiO₂.

A Figura 4.27 apresenta as curva de DSC dos compósitos Pani/NaAlH₄ (50/50) com e sem inclusões de TiO₂ obtidos via Spray Drying. Neste caso, também foi possível notar o pico endotérmico, que se deve à fusão do NaAlH₄, bem como a inflexão endotérmica referente a transição vítrea da Pani. As temperaturas de transição vítrea dos compósitos também foram menores do que para o polímero puro, e no compósito que apresenta TiO₂, tanto a temperatura de transição vítrea como a temperatura referente à fusão do NaAlH₄ foram menores do que para o compósito ao qual não foi adicionado TiO₂.

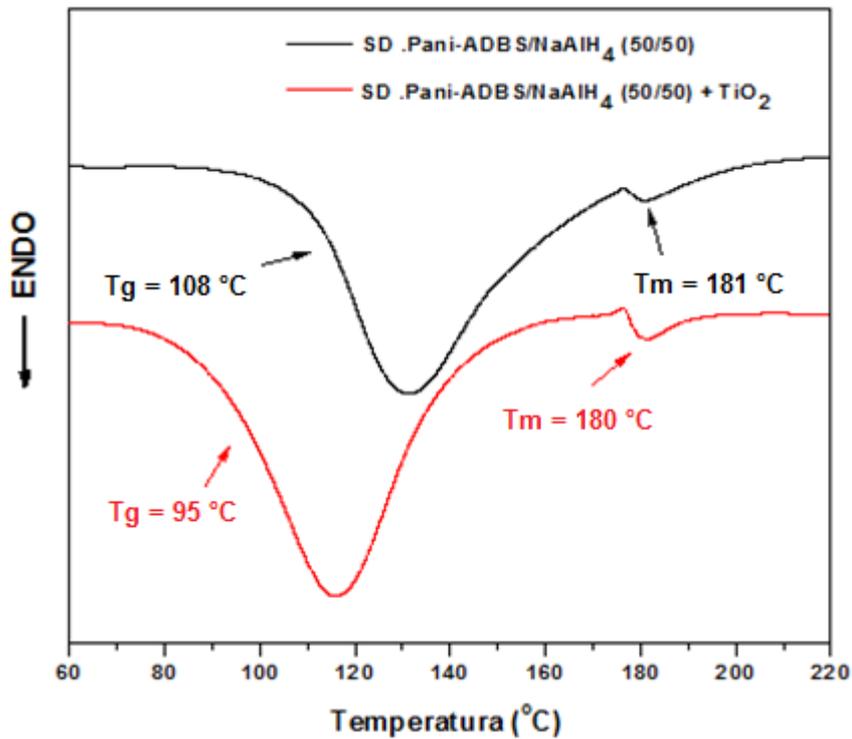


Figura 4.27 Curva de DSC dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH₄ (50/50) com e sem TiO₂.

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram as curvas de DSC dos compósitos Pani/NaAlH₄ (70/30), e Pani/NaAlH₄ (50/50), respectivamente, obtidos por filtragem e secagem do solvente. Para os compósitos obtidos a partir das dispersões às quais o TiO₂ foi adicionado, foi possível observar que a temperatura de fusão do NaAlH₄ (T_m) ocorreu em temperaturas mais baixas, enquanto que a temperatura de transição vítrea (T_g) ocorreu em temperaturas maiores, comparadas aos compósitos sem TiO₂. Desta maneira, foi possível observar que a adição do dopante TiO₂ mantém os valores de T_g da Pani nos compósitos mais próximos da T_g do polímero puro. A Tabela 4.2 sintetiza os resultados obtidos por DSC para os materiais analisados.

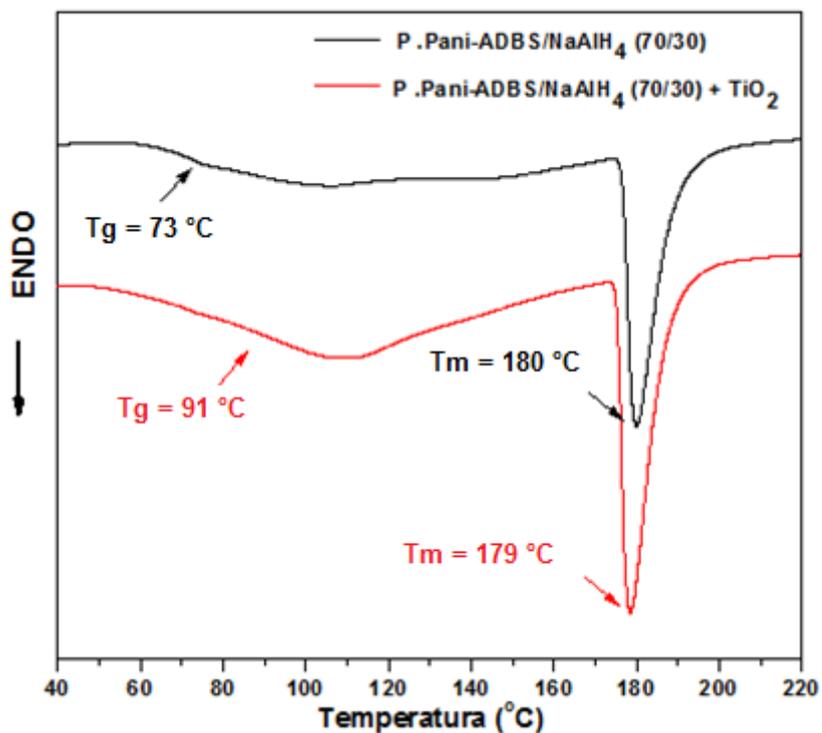


Figura 4.28 Curva de DSC dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH₄ (70/30) com e sem TiO₂.

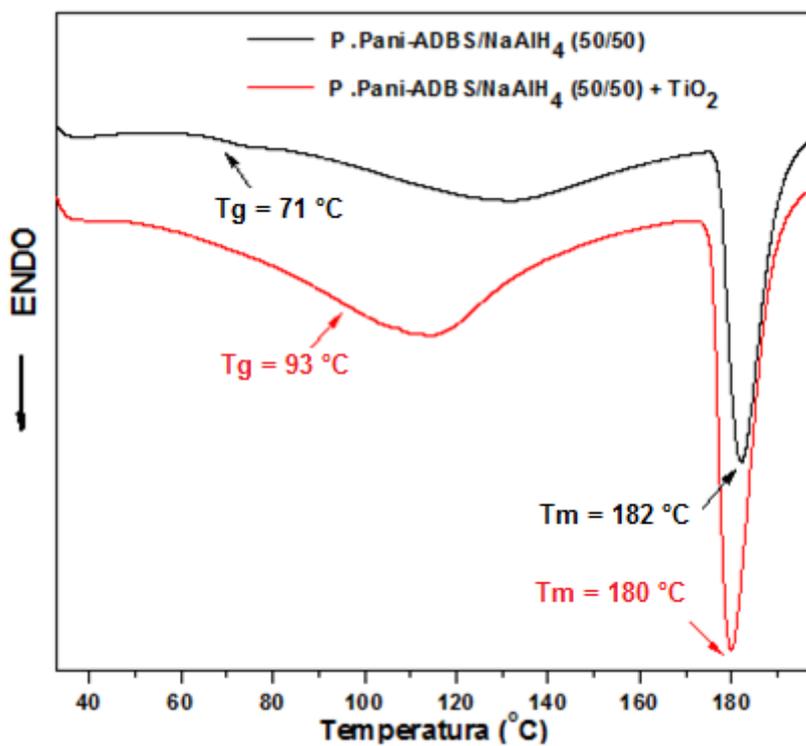


Figura 4.29 Curva de DSC dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH₄ (50/50) com e sem TiO₂.

Tabela 4.2 Valores de Tg da Polianilina e Tm do NaAlH₄ (quando identificado) para todas as polianilinas e seus nanocompósitos e compósitos.

Amostra	Tg (°C)	Tm (°C)
Pani-HCl	102	-
Pani-ADBS	109	-
Pani-HCl/TiO ₂ (90/10)	92	-
Pani-HCl/TiO ₂ (70/30)	82	-
Pani-ADBS/TiO ₂ (90/10)	74	-
Pani-ADBS/TiO ₂ (70/30)	72	-
SD.Pani/NaAlH ₄ (70/30)	96	181
SD.Pani/NaAlH ₄ (70/30) + TiO ₂	83	178
SD.Pani/NaAlH ₄ (50/50)	108	181
SD.Pani/NaAlH ₄ (50/50) + TiO ₂	95	180
P.Pani/NaAlH ₄ (70/30)	73	180
P.Pani/NaAlH ₄ (70/30) + TiO ₂	91	179
P.Pani/NaAlH ₄ (50/50)	71	182
P.Pani/NaAlH ₄ (50/50) + TiO ₂	93	180

As análises térmicas mostraram que o valor de temperatura de transição vítrea (Tg) de todos os nanocompósitos e compósitos são inferiores ao valor de Tg do polímero puro, o que pode contribuir para a absorção/dessorção de hidrogênio, visto que a mobilidade da fase amorfa pode ser atingida em temperaturas mais baixas, facilitando a passagem das moléculas de H₂.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram a análise termogravimétrica para os nanocompósitos *in situ* das polianilinas dopadas com HCl e ADBS, respectivamente. Assim como no polímero puro, a degradação térmica ocorreu em três estágios, e foi possível notar que para os nanocompósitos com maior

teor de TiO_2 , o primeiro estágio de degradação se inicia em temperaturas mais baixas. O teor de resíduos ao final da análise foi maior para os nanocompósitos com maior teor de TiO_2 , visto que o TiO_2 se mantém estável termicamente até temperaturas mais elevadas do que o polímero; e de acordo com os valores obtidos pode-se notar que a adição da carga mineral está relativamente próxima a adição nominal de 10 e 30% em massa dos compósitos.

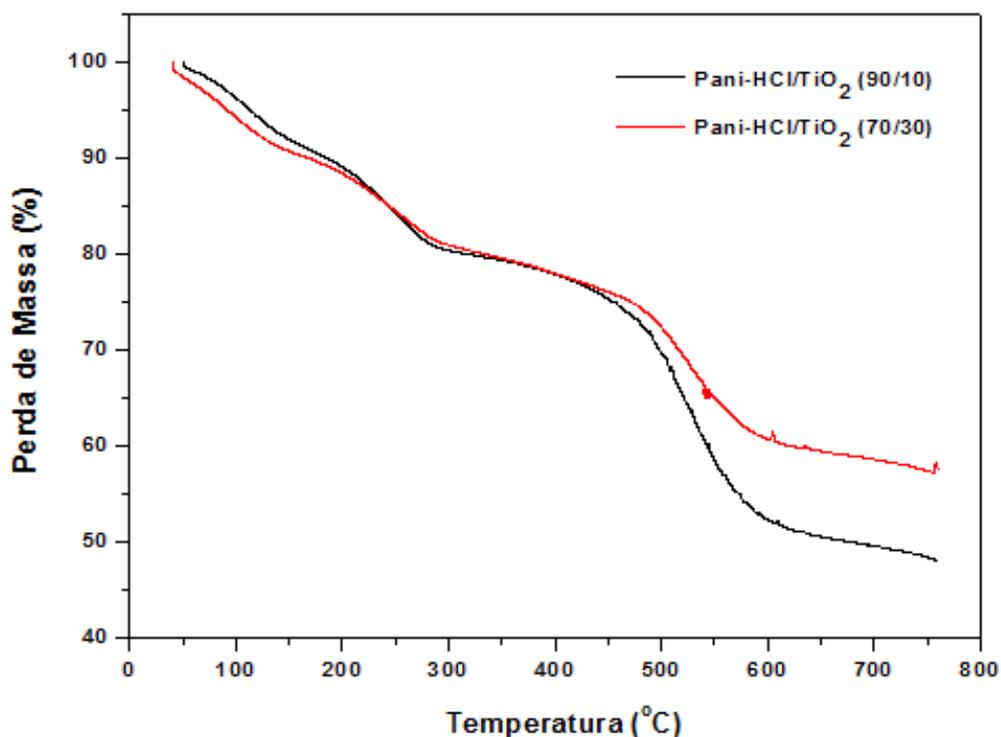


Figura 4.30 Análise Termogravimétrica dos nanocompósitos Pani/ TiO_2 obtidos *in situ* com protonação da polialinina na presença de HCl.

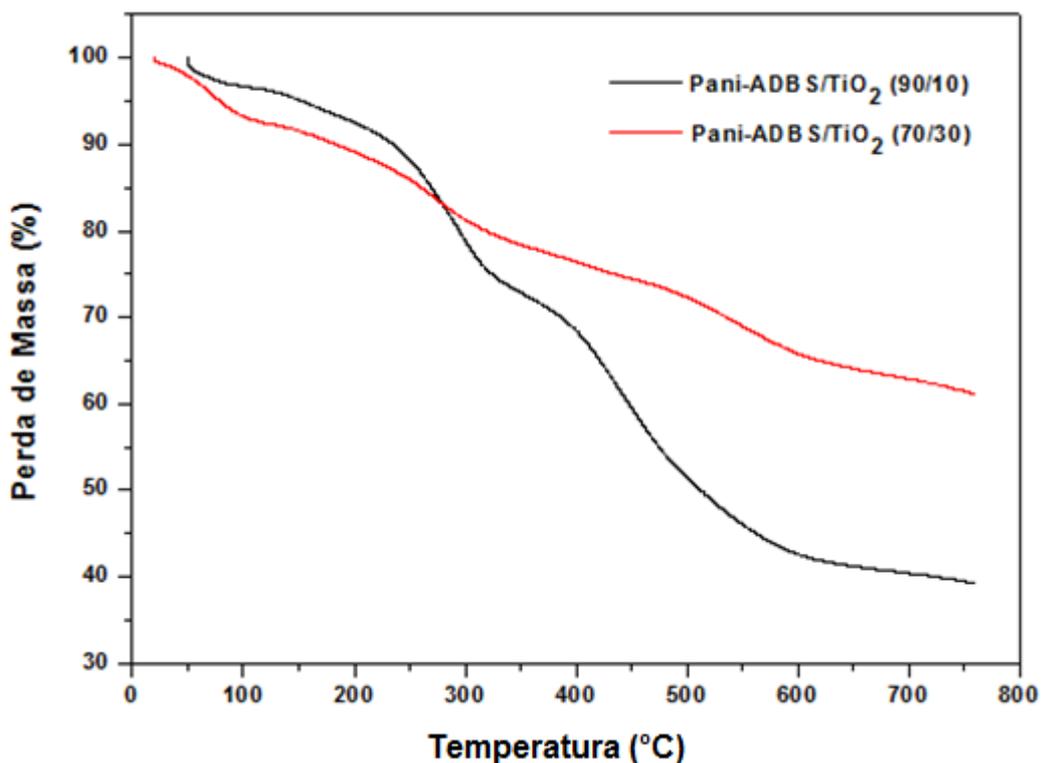


Figura 4.31 Análise Termogravimétrica dos nanocompósitos Pani/TiO₂ obtidos *in situ* com protonação da polialinina na presença de ADBS.

A Figura 4.32 mostra a análise termogravimétrica dos compósitos Pani/NaAlH₄ (70/30) com e sem TiO₂ obtidos via Spray Drying, enquanto que a Figura 4.33 mostra a análise termogravimétrica dos compósitos Pani/NaAlH₄ (50/50) com e sem TiO₂ obtidos via Spray Drying. Para este grupo de compósito a degradação térmica apresentou-se em três estágios como na Pani-ADBS pura. Além disso, foi possível notar que os compósitos que apresentam TiO₂ iniciam o primeiro estágio de perda de massa em temperaturas menores do que os compósitos sem TiO₂. É importante ressaltar que o Spray Drying é um método de secagem severo e extremamente eficiente, e mesmo para as amostras obtidas por este método, o primeiro estágio de perda de massa ainda é visível, comprovando que este estágio não está ligado apenas a perda de umidade como sugerem alguns autores [73,74].

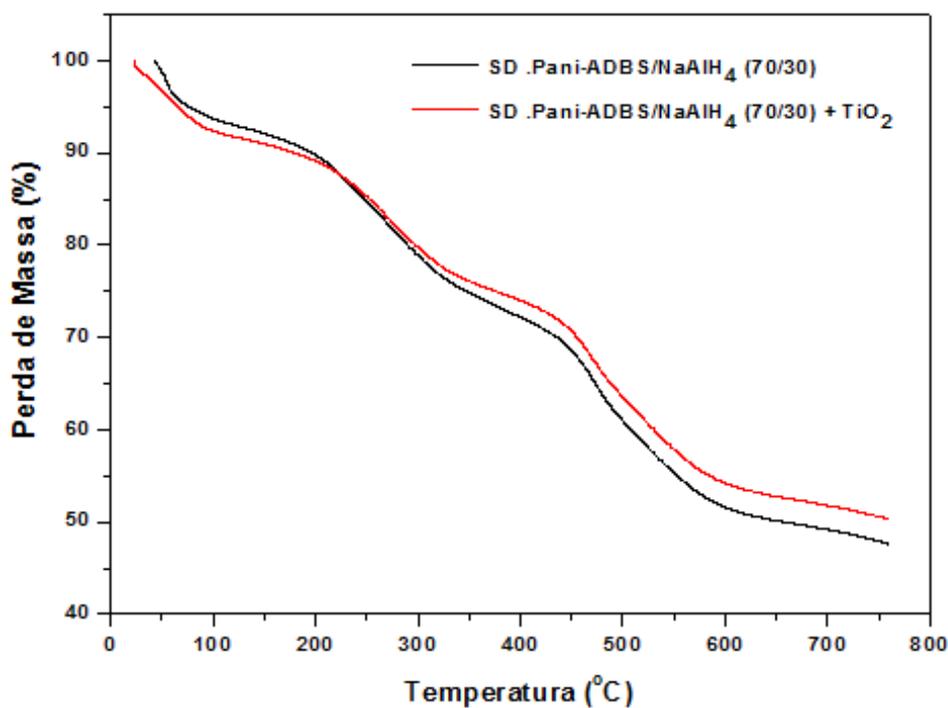


Figura 4.32 Análise Termogravimétrica dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH₄ (70/30) com e sem TiO₂.

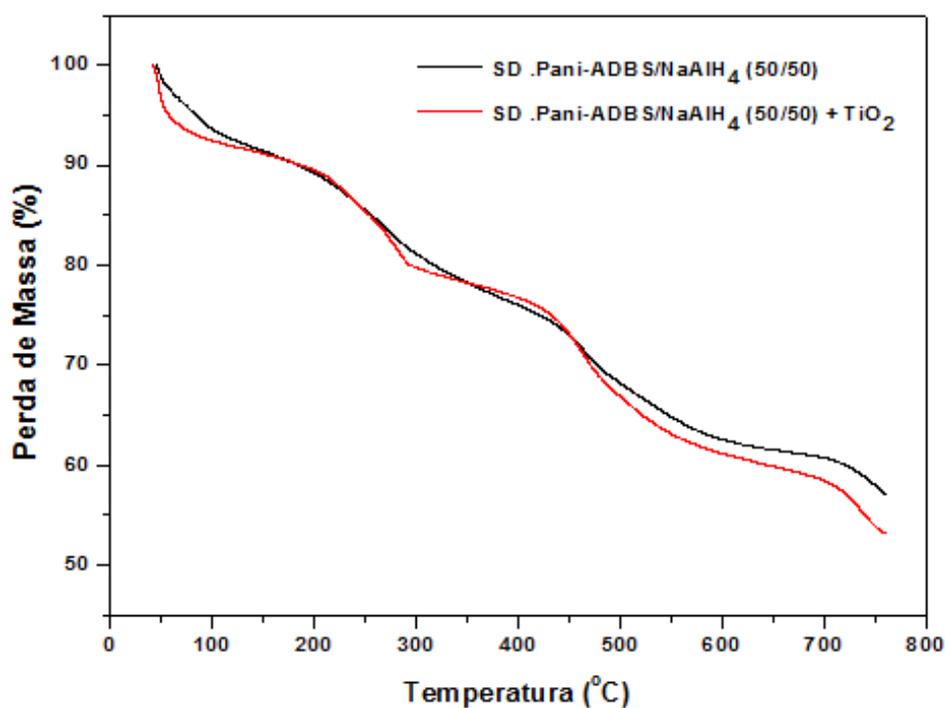


Figura 4.33 Análise Termogravimétrica dos compósitos obtidos por secagem via Spray Drying das dispersões Pani/NaAlH₄ (50/50) com e sem TiO₂.

As análises termogravimétricas dos compósitos Pani/ NaAlH_4 (70/30) com e sem TiO_2 obtidos por filtragem e secagem do solvente são mostradas na Figura 4.34, e as análise termogravimétricas dos compósitos Pani/ NaAlH_4 (50/50) com e sem TiO_2 obtidos por filtragem e secagem do solvente são mostradas na Figura 4.35. As Figuras 4.34 e 4.35 mostram que apesar da degradação ainda ocorrer em três estágios, o primeiro é menos perceptível. Já o segundo estágio de perda de massa recebe também a contribuição da perda de massa de NaAlH_4 , que após sua fusão, inicia sua decomposição e liberação de moléculas gasosas, bem como H_2 , em temperaturas próximas à 200°C .

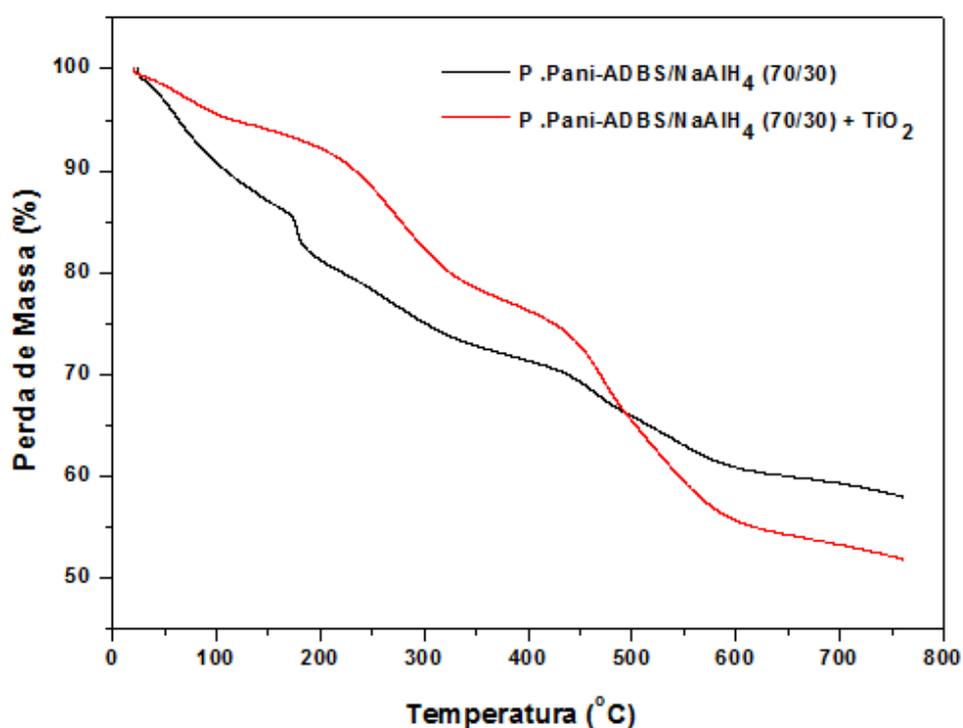


Figura 4.34 Análise Termogravimétrica dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/ NaAlH_4 (70/30) com e sem TiO_2 .

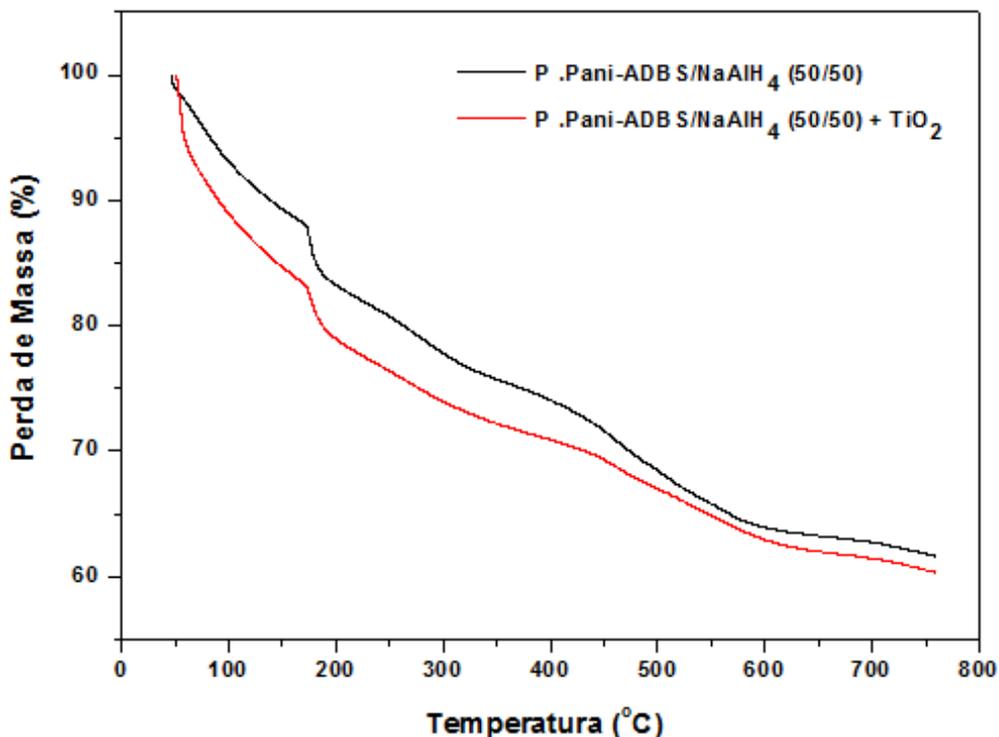


Figura 4.35 Análise Termogravimétrica dos compósitos obtidos por filtragem e secagem do solvente das dispersões Pani/NaAlH₄ (50/50) com e sem TiO₂.

Os teores de resíduos foram determinados para todas as amostras deste trabalho e estão apresentados na Tabela 4.3. Para as polianilinas Pani-HCl e Pani-ADBS os teores residuais foram de 40,7 e 36,9%, respectivamente. Esta porcentagem residual se deve ao fato de que em atmosfera de N₂, na qual a análise foi realizada, a polianilina esmeraldina pode se manter mais estável termicamente, e resíduos de material não decomposto podem ser encontrados até 1000°C, enquanto que em ar, a decomposição se completaria em 600°C. [66].

Os teores de resíduos dos nanocompósitos e compósitos são maiores do que para a polianilina pura, e esta diferença se deve à presença de carga, já que tanto o TiO₂ e NaAlH₄ apresentam estabilidade térmica maior do que o polímero.

Tabela 4.3 Valores de Teor de Resíduos determinados ao final da análise termogravimétrica para as polianilinas e seus nanocompósitos e compósitos.

Amostra	Teor de Resíduo (%)
Pani-HCl	41
Pani-ADBS	37
Pani-HCl/TiO ₂ (90/10)	48
Pani-HCl/TiO ₂ (70/30)	57
Pani-ADBS/TiO ₂ (90/10)	40
Pani-ADBS/TiO ₂ (70/30)	62
SD.Pani/NaAlH ₄ (70/30)	42
SD.Pani/NaAlH ₄ (70/30) + TiO ₂	51
SD.Pani/NaAlH ₄ (50/50)	58
SD.Pani/NaAlH ₄ (50/50) + TiO ₂	54
P.Pani/NaAlH ₄ (70/30)	58
P.Pani/NaAlH ₄ (70/30) + TiO ₂	61
P.Pani/NaAlH ₄ (50/50)	62
P.Pani/NaAlH ₄ (50/50) + TiO ₂	61

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.36 (a) apresenta a micrografias obtida por MEV, com ampliação de 1000 vezes, da amostra Pani-HCl com 10% de TiO₂. Analisando esta micrografia, foi possível observar as partículas de polianilina, entretanto, não foi possível a identificação das partículas de TiO₂. Desta forma, foi necessária a obtenção da micrografia por técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (BSED – Electron Back-Scattered Diffraction). Esta técnica vem sendo amplamente utilizada na caracterização microestrutural de agregados policristalinos de qualquer natureza [75] e permite o mapeamento da orientação cristalográfica e microestrutura de grãos individuais de um agregado policristalino como um metal, rocha, ou cerâmica [76].

A Figura 4.36 (b) mostra as micrografias obtida por MEV, com ampliação de 1000 vezes, da amostra Pani-HCl com 10% de TiO_2 , obtida pela técnica BSE. Nesta Figura, foi possível identificar as partículas de TiO_2 (pontos brancos), os quais encontram-se distribuídos de maneira uniforme pela matriz polimérica.

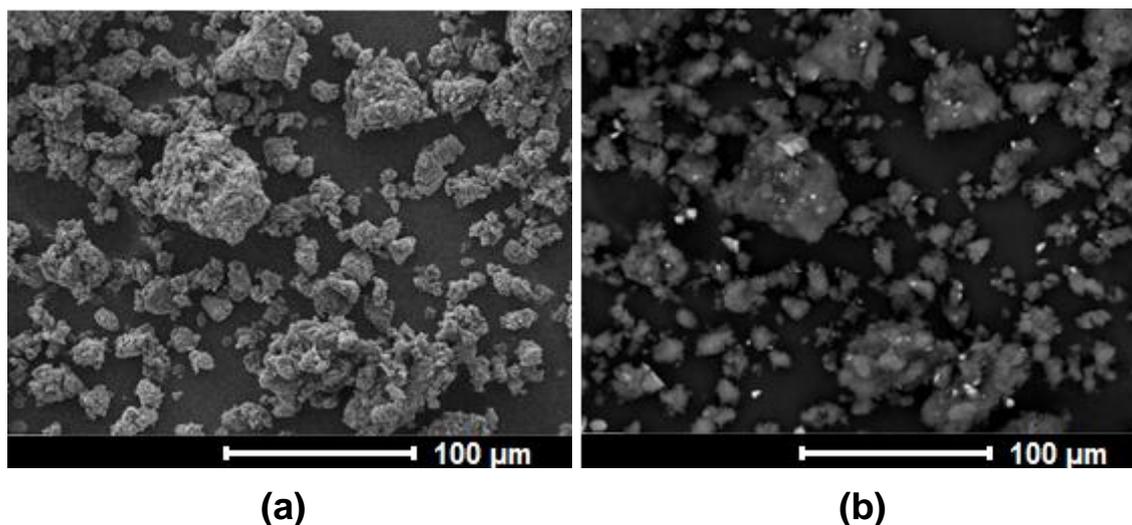


Figura 4.36 Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-HCl/ TiO_2 (90/10), (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 1000 vezes utilizando a técnica BSE.

Para a verificação de que as partículas brancas encontradas nas micrografias realmente eram partículas de TiO_2 , foi utilizada a técnica de detecção de energia dispersiva de Raios-X (EDS - Energy Dispersive X-Ray Detector), que trata-se de um método essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons mais externos são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam energia, que é emitida em comprimento de onda definido no espectro de Raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação

da composição mineral em amostras de tamanho muito reduzidos ($<5\ \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual [75]. A Figura 4.37 mostra a micrografia obtida por MEV da amostra Pani-HCl com 10% de TiO_2 com ampliação de 1000 vezes, utilizando a técnica de EDS. Os picos em vermelho mostram que a concentração de íon titânio é máxima sobre duas partículas brancas escolhidas para análise na micrografia, comprovando que as partículas brancas são TiO_2 .

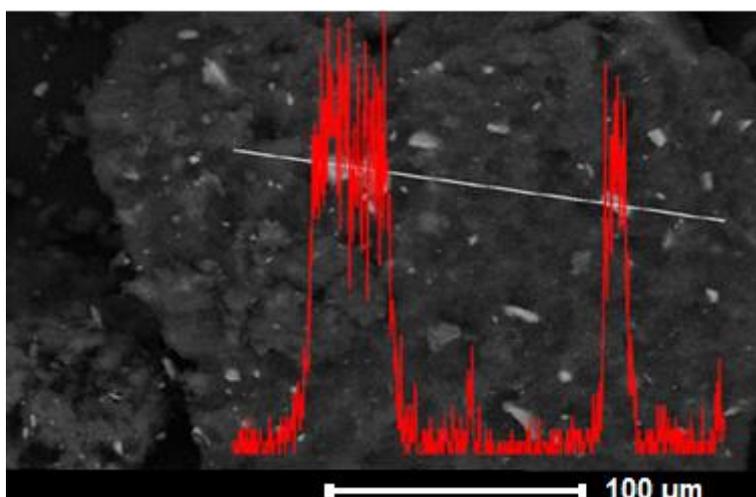


Figura 4.37 Micrografia obtidas por MEV da amostra Pani-HCl/ TiO_2 (90/10), com ampliação de 1000 vezes.

A Figura 4.38 (a) mostra a micrografia com ampliação de 1000 vezes, da amostra Pani-HCl com 30% de TiO_2 , e a Figura 4.38 (b) apresenta a micrografia da mesma amostra obtida por técnica BSE. Na Figura 4.38 (b), foi possível identificar as partículas de TiO_2 (pontos brancos), os quais encontram-se distribuídos de maneira uniforme pela matriz polimérica. Como esperado, a concentração de partículas de TiO_2 é maior para Pani-HCl com 30% de TiO_2 , comparada a Figura 4.36 (b) da Pani-HCl com 10% de TiO_2 . O grande tamanho observado para as partículas de TiO_2 na micrografia trata-se de aglomeração dessas nanopartículas, visto que o meio de mistura e a agitação mecânica utilizadas não foram suficientes para separar totalmente as nanopartículas. A utilização de ultrassom poderá ser uma alternativa para separar totalmente as

nanopartículas e possibilitar a formação de uma microestrutura mais homogênea desse material.

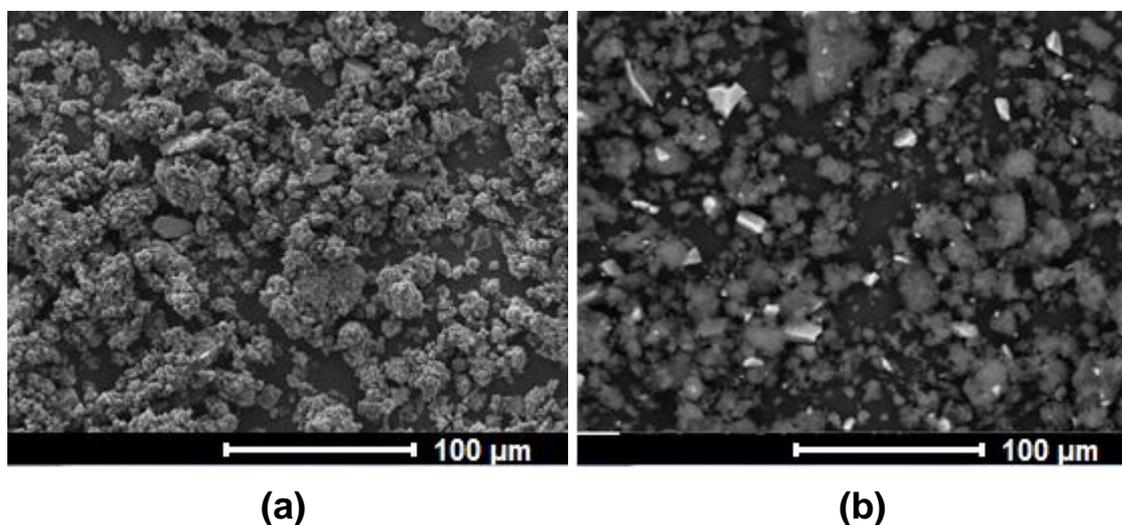


Figura 4.38 Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-HCl/TiO₂ (70/30), (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes utilizando técnica BSE.

A Figura 4.39 mostra as micrografias da amostra Pani-ADBS com 10% TiO₂. Foi possível notar que para este compósito, as partículas apresentaram uma tendência de aglomeração, sendo maiores e distribuídas de forma menos uniforme do que para a Pani-HCl com 10% TiO₂ (Figura 4.36). Já nas micrografias da Pani-ADBS com 30% de TiO₂, apresentadas na Figura 4.40, é evidente que a concentração de TiO₂ é maior, e que este está encontra-se distribuído de maneira uniforme pela matriz polimérica.

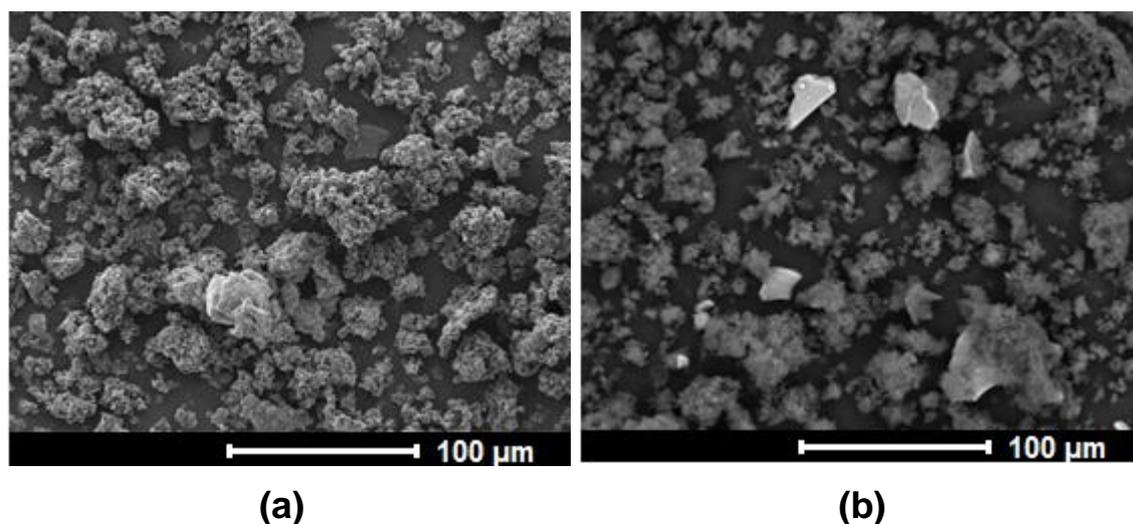


Figura 4.39 Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-ADBS/TiO₂ (90/10), (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes utilizando técnica BSE.

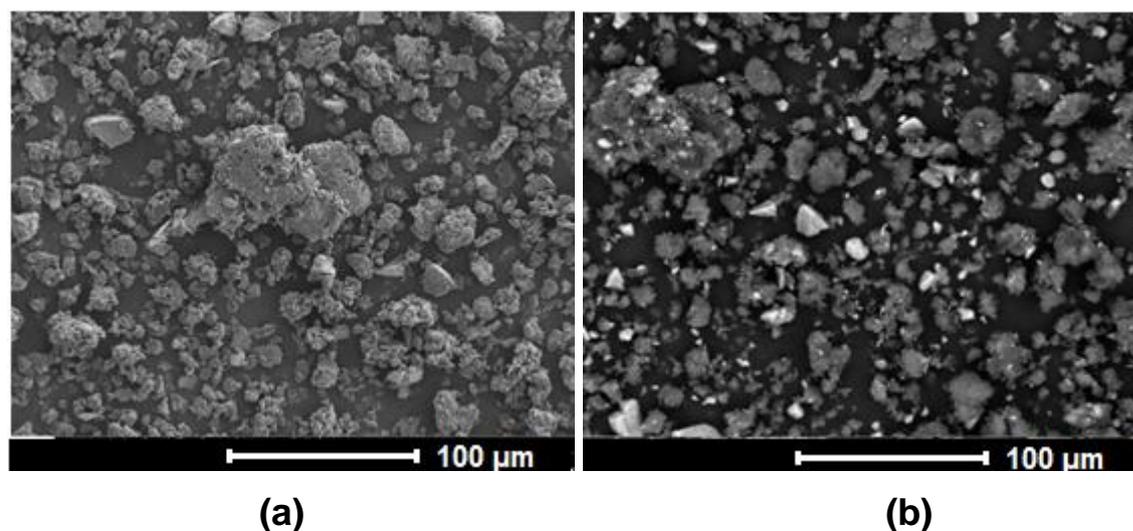
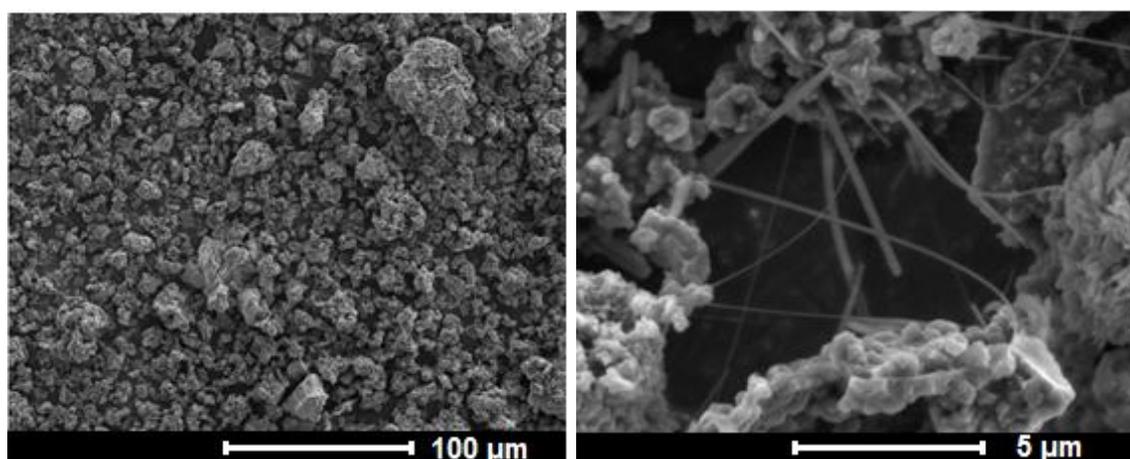


Figura 4.40 Micrografias obtidas por MEV da amostra Pani-ADBS/TiO₂ (70/30), (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 1000 vezes utilizando técnica BSE.

As micrografias dos compósitos Pani/NaAlH₄ obtidos via Spray Drying são mostras nas Figuras 4.41 a 4.44. Foi possível notar que a técnica de Spray Drying permitiu a redução do tamanho das partículas tanto do polímero quanto do NaAlH₄. Este fator deve contribuir de forma positiva para a sorção de hidrogênio do material, visto que reduzindo o tamanho das partículas, aumenta-

se a área superficial. Além disso, nas micrografias de maior ampliação (20000 vezes), pôde-se notar partículas de polímero envolvendo a carga NaAlH_4 , o que é claramente evidenciado pelo fato de as partículas em formato de agulha (que se formam sobre o NaAlH_4) emergem do interior dos aglomerados de polímero, o que também é de grande importância para o material, visto que desta maneira, o polímero envolve o NaAlH_4 , protegendo-o do contato direto com a umidade do ar e aumentando sua estabilidade oxidativa, o que também foi comprovado pelas análises de FTIR destes materiais.

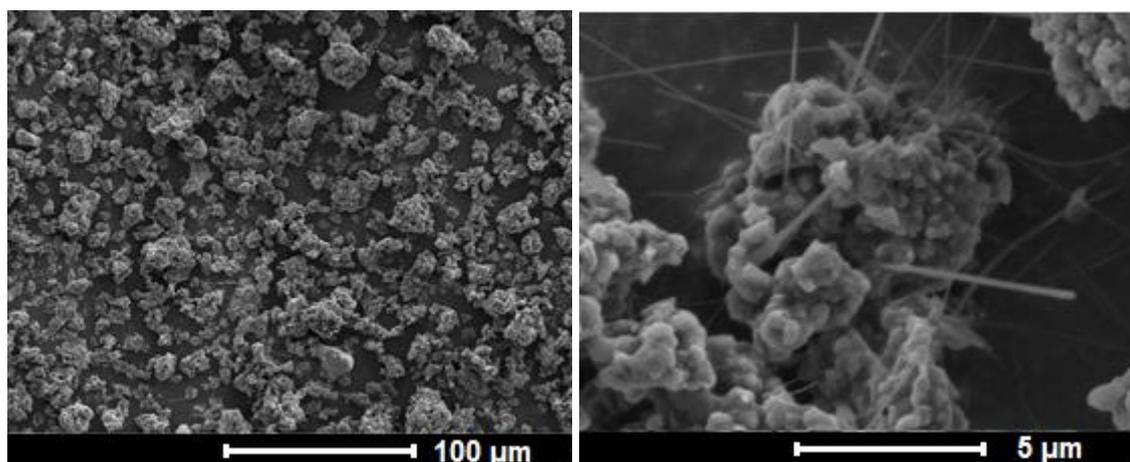


(a)

(b)

Figura 4.41 Micrografias obtidas por MEV da amostra SD. Pani/ NaAlH_4 (70/30).

(a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.



(a)

(b)

Figura 4.42 Micrografias obtidas por MEV da amostra SD. Pani/ NaAlH₄ (70/30) + TiO₂. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.

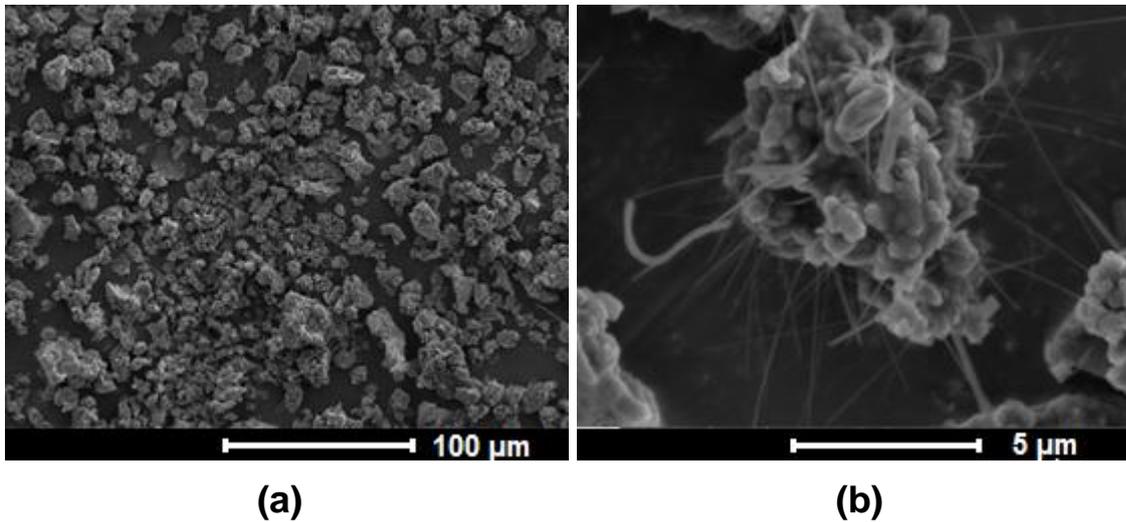


Figura 4.43 Micrografias obtidas por MEV da amostra SD. Pani/NaAlH₄ (50/50). (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.

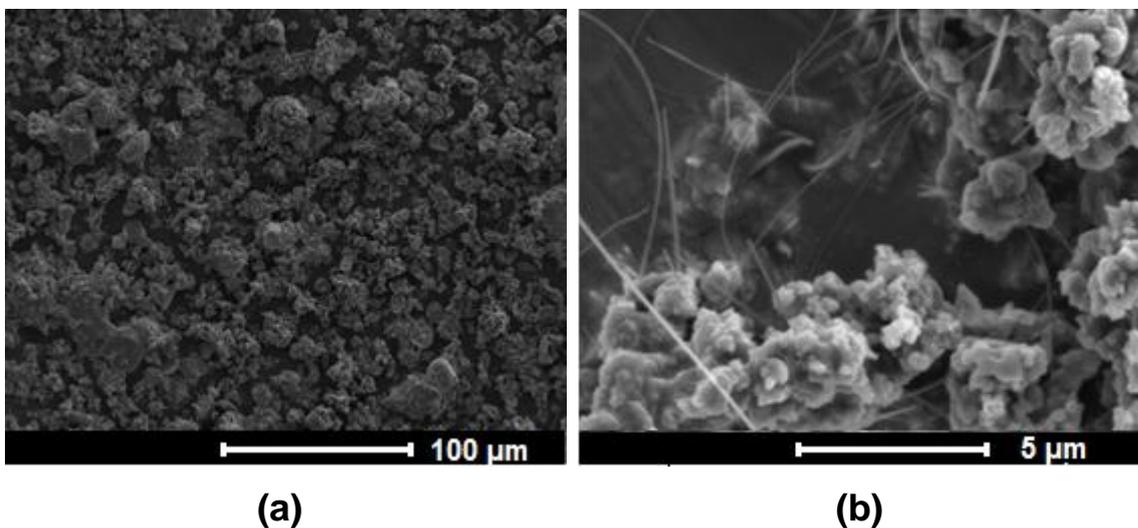


Figura 4.44 Micrografias obtidas por MEV da amostra SD. Pani/ NaAlH₄ (50/50) + TiO₂. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.

As micrografias dos compósitos Pani/ NaAlH_4 obtidos via filtração e secagem de solvente são mostradas nas Figuras 4.45 a 4.48. Por meio da análise destas micrografias, foi possível notar que a utilizando este método de obtenção, as partículas de NaAlH_4 continuaram do mesmo tamanho, e as partículas de polianilina mantiveram a tendência de formação de aglomerados. Além disso, as ampliações mostraram que as partículas de NaAlH_4 não ficaram envolvidas e protegidas pelas partículas de polímero, e isto é evidenciado pela grande formação de partículas em formato de agulha, proveniente da reação do NaAlH_4 com a umidade do ar.

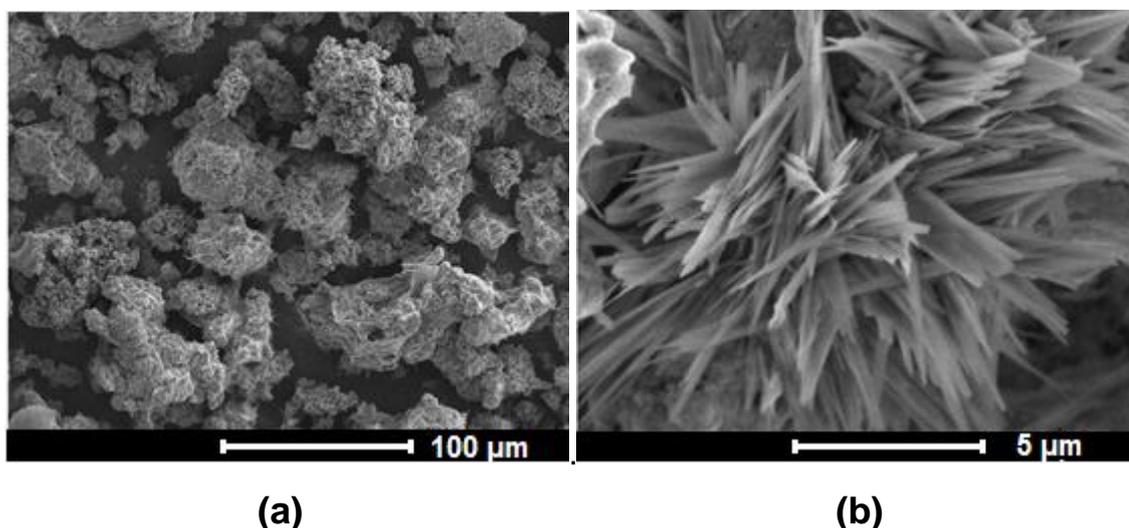


Figura 4.45 Micrografias obtidas por MEV da amostra P. Pani/ NaAlH_4 (70/30).
(a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.

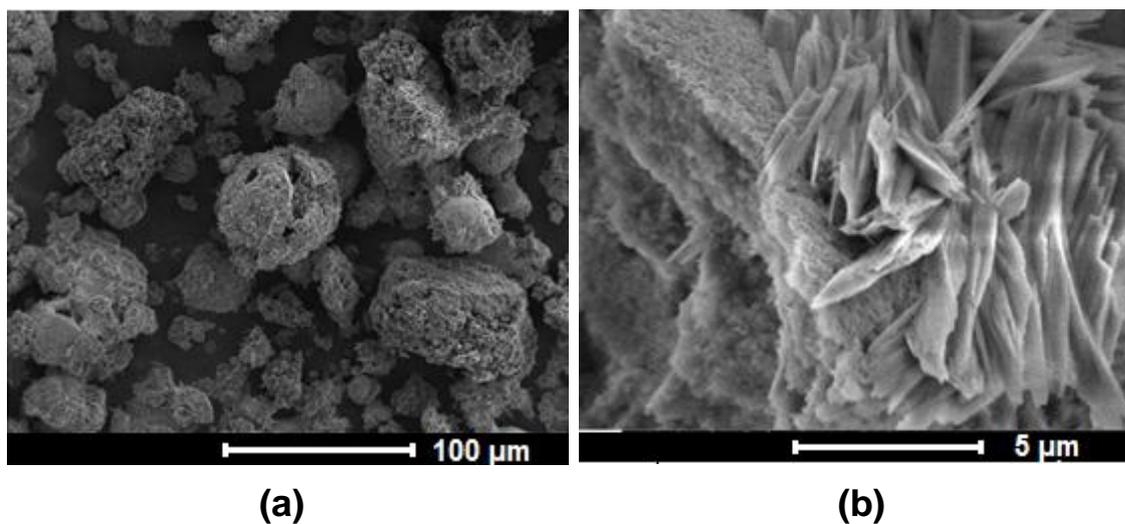


Figura 4.46 Micrografias obtidas por MEV da amostra P. Pani/NaAlH₄ (70/30)+TiO₂. (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.

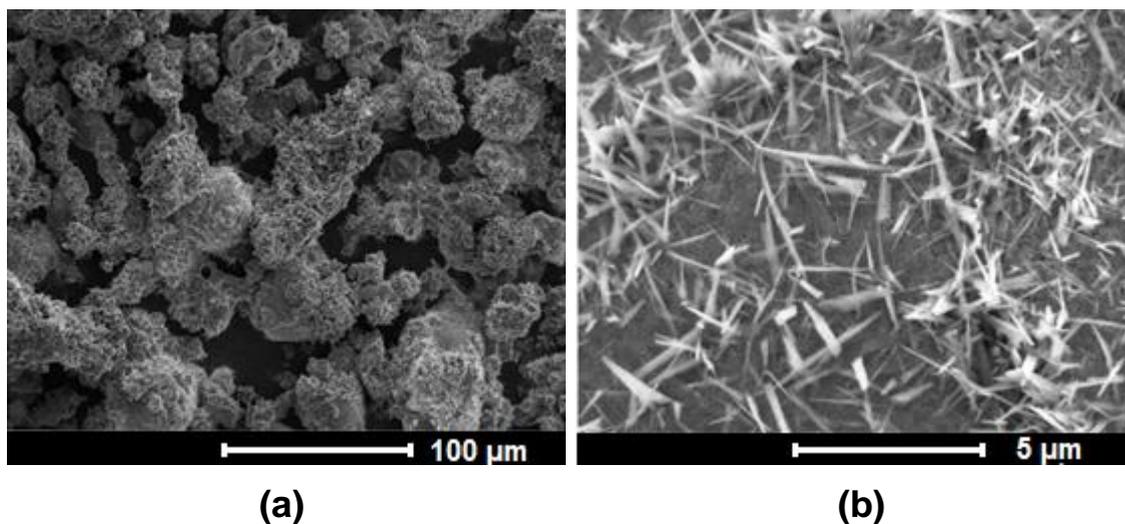


Figura 4.47 Micrografias obtidas por MEV da amostra P. Pani/NaAlH₄ (50/50). (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.

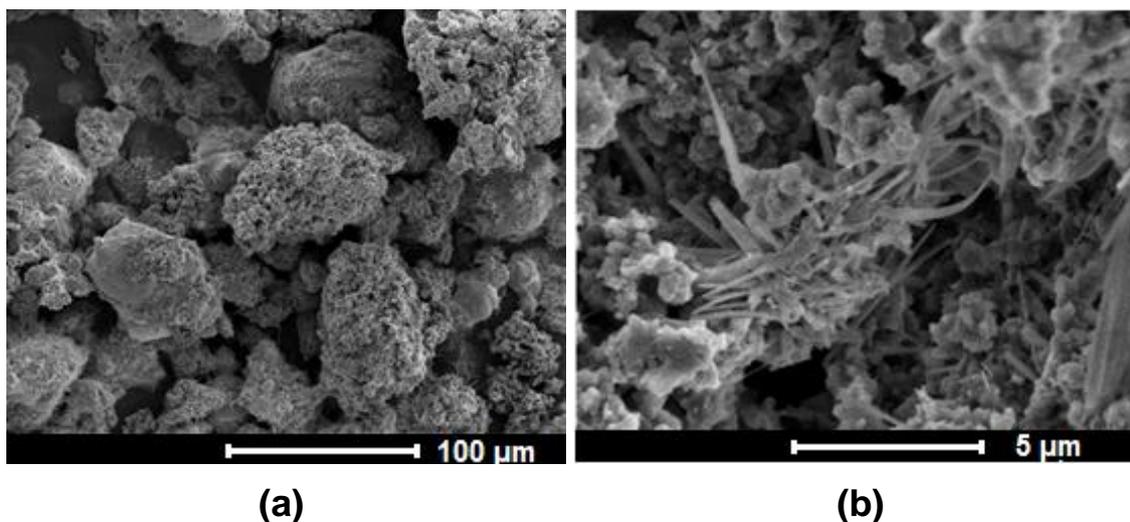


Figura 4.48 Micrografias obtidas por MEV da amostra P. Pani/ NaAlH_4 (50/50)+ TiO_2 . (a) Ampliação de 1000 vezes. (b) Ampliação de 20000 vezes.

4.4.5 Calorimetria Exporatória Diferencial com Espectrometria de Massa (DSC-QMS)

A primeira tentativa de medir a sorção de hidrogênio nas amostras desenvolvidas foi realizada em um dispositivo volumétrico construído e projetado pelo Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) do DEMa-UFSCar.

Para tanto, foram escolhidas algumas composições. A Calorimetria Exploratória Diferencial acoplada à Espectrometria de Massa foi utilizada para verificar se ocorre liberação de hidrogênio para o polímero puro **Pani-ADBS** e para o compósito **P. Pani-ABDS/ NaAlH_4 (50/50) + TiO_2** . A Figura 4.49 mostra que até 200°C não houve nenhuma liberação de hidrogênio para o polímero puro. Entretanto, a Figura 4.50 mostra um sinal de liberação de hidrogênio em aproximadamente 180°C, que está ligado à fusão e início da decomposição do NaAlH_4 , como mostrado na deflexão endotérmica da curva de DSC nesta mesma temperatura.

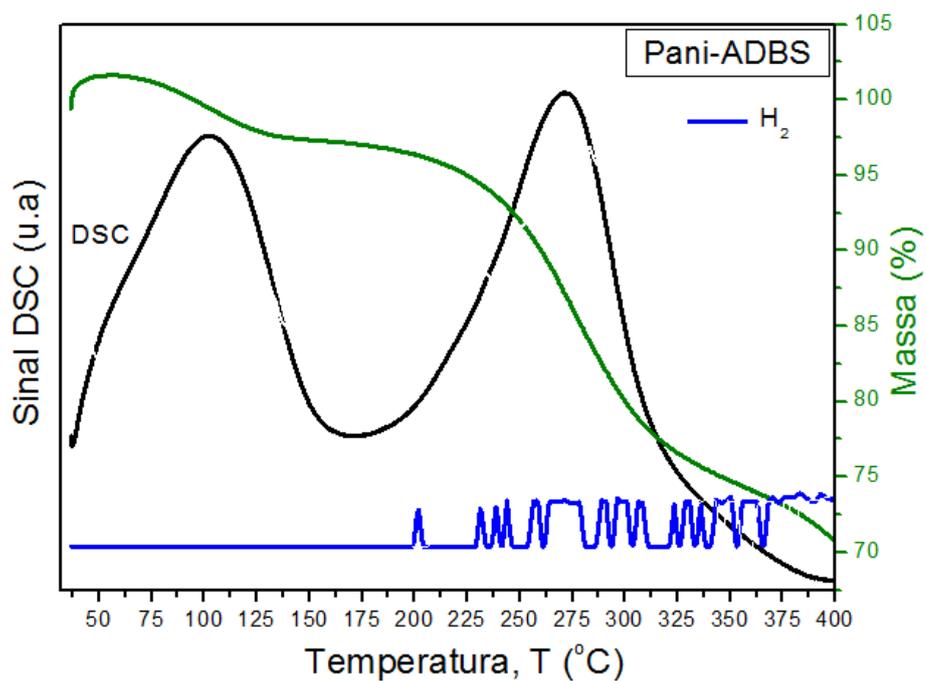


Figura 4.49 Curva de DSC e sinal detectado por QMS da polianilina Pani-ADBS.

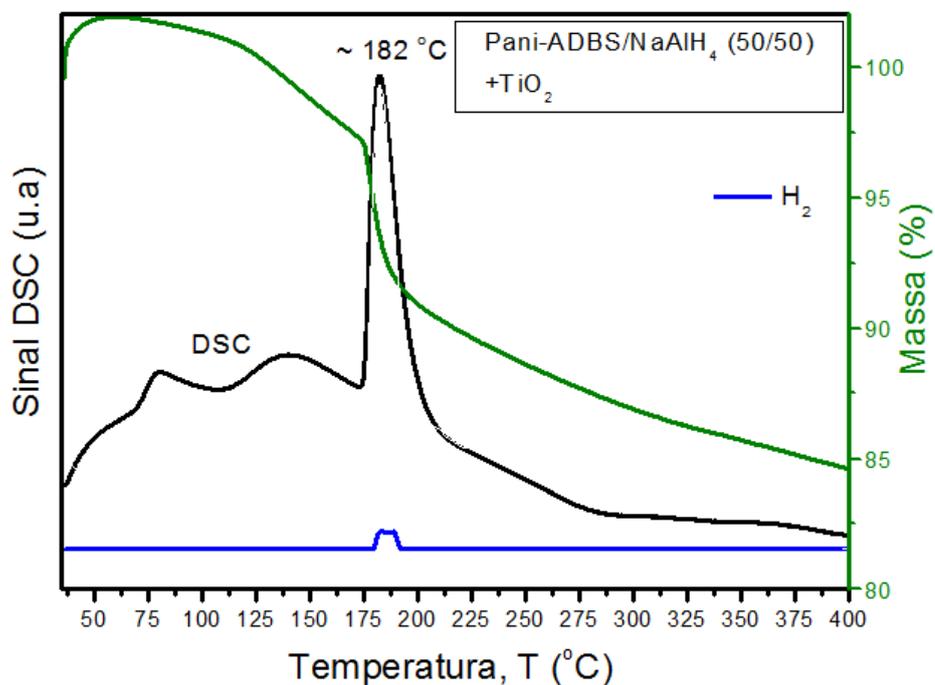


Figura 4.50 Curva de DSC e sinal detectado por QMS do compósito P. Pani-ADBS/NaAlH₄ (50/50) + TiO₂.

4.4.6 Medidas de Sorção de Hidrogênio

A Figura 4.51 apresenta as curvas de cinética de sorção de hidrogênio para a polianílica protonada com ácido dodecil benzeno sulfônico (**Pani-ADBS**), para o compósito Pani-ADBS/NaAlH₄(50/50) com TiO₂ obtido via Spray Drying (**SD.Pani/ADBS (50/50) + TiO₂**), e para o compósito Pani-ADBS/NaAlH₄(50/50) com TiO₂ obtido e via secagem de solvente (**P.Pani/ADBS (50/50) + TiO₂**), sob pressão de 32 bar e temperatura de 120°C.

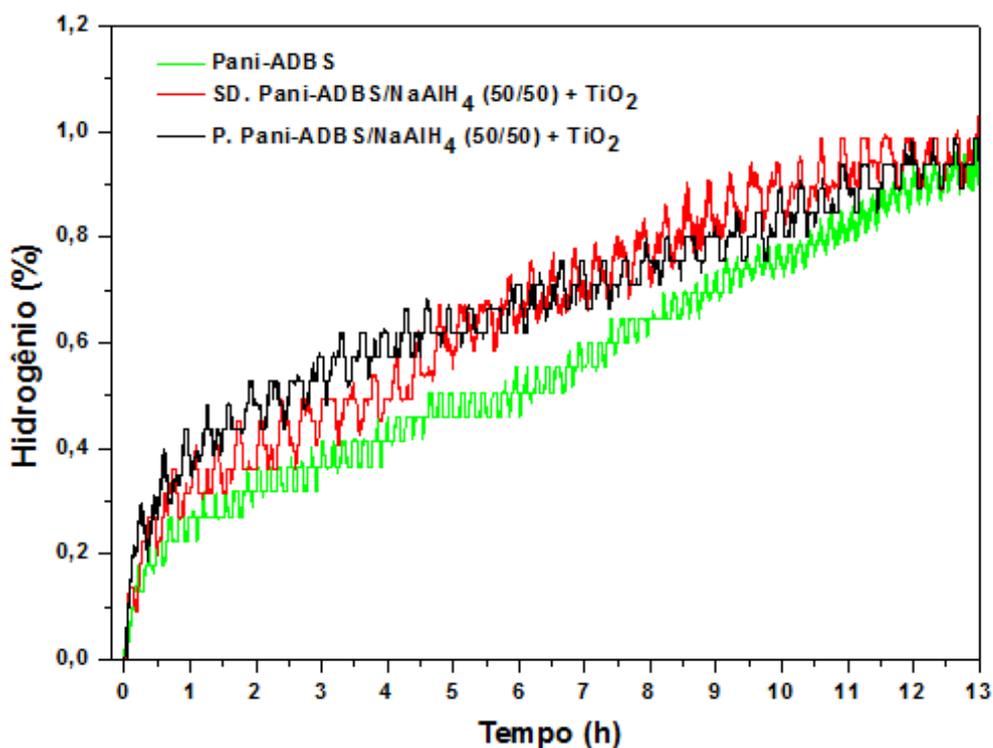


Figura 4.51 Curvas de cinética de absorção de Hidrogênio (H₂), para o polímero Pani-ADBS, e para os compósitos SD. Pani/ADBS (50/50) + TiO₂ e P. Pani/ADBS (50/50) + TiO₂, obtidas sob pressão de 32 bar e temperatura de 120°C.

Por esta análise, foi possível observar que sob pressão de 32 bar e temperatura de 120°C, o valor máximo de H₂ sorvido pelo polímero e seus compósitos foi de 0,95%, atingido após 13 horas de hidrogenação. Os compósitos analisados apresentaram valores próximos de sorção de H₂, entretanto, o compósito P. Pani/ADBS (50/50) + TiO₂ mostrou maior

capacidade de sorção de H_2 nas 5 primeiras horas de análise, comparado ao compósito SD. Pani/ADBS (50/50) + TiO_2 .

Ambos os compósitos apresentaram sorção de H_2 superior ao valor obtido para o polímero puro (Pani-ADBS), principalmente nas 10 primeiras horas de hidrogenação. Por exemplo, após 5 horas de ensaio, a Pani-ADBS apresentou absorção média de H_2 de 0,42%, enquanto que os compósitos apresentaram absorção média de 0,60% de H_2 .

Os ensaios realizados para polímeros utilizam pressão de 100bar e o equipamento construído no DEMa opera com uma pressão máxima de 32bar. Assim, o ensaio de sorção de hidrogênio foi realizado para avaliar as propriedades em valores de pressão bem abaixo daqueles utilizados na literatura.

Esses resultados mostraram indícios de que os compósitos propostos são promissores para o armazenamento de hidrogênio, visto que o valor de sorção de H_2 atingiu 0,95% em massa, enquanto que resultados encontrados na literatura, para compósitos de Polianilina/Pó de alumínio, mostram que, mesmo sob pressão de 70 bar e temperatura de 110°C, são capazes de sorver apenas 0,5% de H_2 [36].

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos e caracterizados diferentes compósitos e nanocompósitos poliméricos para armazenamento de hidrogênio.

Com os resultados obtidos por FTIR e UV-Vis, pôde-se concluir que a síntese da polianilina mostrou-se eficiente na obtenção da forma esmeraldina (condutora) do polímero, tanto para a síntese utilizando ADBS quanto para a síntese utilizando HCl. Entretanto, a Pani-ABDS possui melhor solubilidade em solventes orgânicos do que a Pani-HCl.

Através das análises de FTIR e DRX, foi possível concluir que o TiO_2 anatase foi sintetizado, e a micrografia obtida por MET mostrou que as partículas apresentam dimensões nanométricas.

As micrografias obtidas por MEV dos nanocompósitos Pani-ADBS/ TiO_2 e Pani-HCl/ TiO_2 obtidos *in situ* mostraram distribuição uniforme das partículas de TiO_2 na matriz polimérica. As micrografias mostraram que os compósitos SD.Pani-ABDS/ NaAlH_4 (obtidos via Spray Drying) apresentaram partículas menores comparadas às partículas dos compósitos P.Pani-ABDS/ NaAlH_4 (obtidos por meio filtração e secagem do solvente em estufa). Além disso, a morfologia dos compósitos Pani-ABDS/ NaAlH_4 obtidos via Spray Drying mostrou que o NaAlH_4 encontra-se envolvido pelo polímero, o que pode contribuir para o aumento da estabilidade do NaAlH_4 no compósito, protegendo-o contra as reações que ocorrem em contato com a umidade do ar.

As análises térmicas mostraram que o valor de temperatura de transição vítrea (T_g) de todos os nanocompósitos e compósitos são inferiores ao valor de T_g do polímero puro, o que pode contribuir para a sorção/dessorção de hidrogênio, visto que a mobilidade da fase amorfa pode ser atingida em temperaturas mais baixas, facilitando a passagem das moléculas de H_2 .

As análises de sorção de H_2 foram realizadas para o polímero puro PANI-ADBS, para o compósito SD. Pani/ADBS (50/50) + TiO_2 e para o compósito P. Pani/ADBS (50/50) + TiO_2 . Por esta análise, foi possível observar que sob pressão de 32 bar e temperatura de 120°C , o valor máximo de H_2 absorvido pelo polímero e seus compósitos foi de 0,95%, atingido após 13

horas de hidrogenação. Não houve diferença significativa na sorção de H_2 entre o compósito SD. Pani/ADBS (50/50) + TiO_2 , obtido via Spray Dryer, e o compósito P. Pani/ADBS (50/50) + TiO_2 , obtido via secagem de solvente, entretanto, ambos os compósitos apresentaram sorção de H_2 superior ao valor obtido para o polímero puro (Pani-ADBS), principalmente nas 10 primeiras horas de hidrogenação.

A obtenção de materiais armazenadores de hidrogênio de matriz polimérica é importante para o desenvolvimento científico e tecnológico, e as matrizes poliméricas e as nanocargas escolhidas neste trabalho possuem um grande potencial para obtenção de materiais com boa capacidade de armazenar hidrogênio.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a sorção de H_2 para todos os materiais sintetizados neste trabalho, utilizando a temperatura de $120^\circ C$ e pressão de 32 bar.
- Estudar a sorção de H_2 para os materiais sintetizados neste trabalho sob pressões elevadas, de aproximadamente 100 bar.
- Estudar a dessorção de H_2 dos materiais submetidos à hidrogenação, principalmente para os compósitos Pani-ABDS/ $NaAlH_4$, afim de avaliar a contribuição do $NaAlH_4$ na liberação de H_2 presente em sua estrutura.
- Utilizar a técnica de Spray Drying com o Tetrahidrofurano (THF) como solvente, afim de verificar se há melhoria no microencapsulamento do $NaAlH_4$ pela Pani-ADBS, aumentando a estabilidade oxidativa do hidreto metálico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JENA, P. Material for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, p. 206-211, 2011.
2. BARDHAN, R.; RUMINSKI, A. M.; BRAND, A.; URBAN, J. J. Magnesium Nanocrystal-polymer composites: A new platform for designer hydrogen storage materials. **The Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 4882-4895, 2011.
3. GECKELER, K. E. Hydrogen Energy Storage Materials Based on Conducting Polymers and Their Nanocomposites. **Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment and Biomedicine**, p. 149-152. ISBN: 978-1-61804-022-0.
4. PEDICINI, R.; SACCA, A.; CARBONE, A.; PASSALACQUA, E. Hydrogen storage based on polymeric material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 9062-9068, 2011.
5. Disponível no site: www.tabela.oxigenio.com/hidrogenio/elemento_quimico_hidrogenio.htm (acesso em fevereiro/2013).
6. SANTOS, F. M.; SANTOS, F. A. O combustível “hidrogênio”. **Educação Ciência e Tecnologia**, p. 252-270.
7. TURNER, J. A. Sustainable Hydrogen Production. **Science**, v. 305, pp. 972-974, 2004.
8. JEON, K.; MOON, H. R.; RUMINSKI, A. M.; JIANG, B.; KISIELOWSKI, C.; BARDHAN, R.; URBAN, J. J. Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts. **Nature Materials**, v. 10, p. 286-290, 2011.

9. WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23(4), p. 538-546, 2000.
10. DONG, Y. X.; QING, L. G. Magnesium-based materials for hydrogen storage: Recent advances and future perspectives. **Chinese Science Bulletin**, v. 53, n. 16, p. 2421-2431, 2008.
11. **Materiais Avançados no Brasil 2010-2022**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE). Brasília, 2010. ISBN 978-85-60755-25-7
12. Disponível no site: www.ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/celula_combustivel/armazenamento_de_hidrogenio.html (acesso em outubro de 2013)
13. ZIDAN, R.; APPARAO, M. R.; AU, M. Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage. **Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies**, p. 1-4, 2003.
14. Disponível no site: www.teo.elte.hu/minosites/ertekezes2010/fatay_d.pdf (Acesso em março/ 2012)
15. COHEN, R. L.; WERNICK, J. H.; Hydrogen Storage Materials: Properties and Possibilities. **Science**, v. 214, n. 4525, p. 1081-1087, 1981.
16. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19(4), p. 388-399. 1996.
17. FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLLI, M. A. Polímeros Condutores, **Química na Escola**, n. 11, p. 13-18, 2000.

18. CANALES, M.; CURCO, D.; ALEMA, C. Modeling of Amorphous Polyaniline Emeraldine Base. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 30, p. 9771-9777, 2010.
19. RATES, S. C. B. **Síntese e caracterização do copolímero Poli(alinina-co-melanina)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
20. PADILLA, R. M. A. **Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2011.
21. AMORIM, G. S. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Condutores a Base de Polianilina e Borracha Nitrílica**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
22. SCHETTINI, A. R. A. **Compósitos Poliméricos Aplicados como Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
23. SOUZA, F. G. F. **Desenvolvimento de Sensor de Pressão a base de Elastômeros Termoplásticos e Polianilina**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.
24. CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Counter-Ion Induced Processibility of Conducting Polyaniline. **Synthetic Metals**, 55-57, p. 3514-3519, 1993.

25. OSTERHOLM, J. E.; CAO, Y., KLAVETTER, F. & SMITH, P. (1994); "Emulsion polymerization of aniline"; **Polymer**, v. 35, p. 2902-2906, 1994.
26. BOTAN, R. **Síntese E Caracterização de Polianilinas Protonadas com Diferentes Ácidos Protônicos Funcionalizados**. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais), UFSC, Florianópolis, 2006.
27. SCHETTINI, A. R. A. **Compósitos Condutores de Polianilina e Nylon 6: Método de Preparação e Eletroreatividade**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
28. ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
29. PENTIMALLI, M.; PADELLA, F.; PILLONI, L.; IMPERI, E.; MATRICARDI, P. AB5/ABS composite material for hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4592-4596, 2009.
30. REHIM, M. H. A.; ISMAIL, N.; BADAWYB A. E. A. A.; TURKYC, G. Poly phenylenediamine and its TiO₂ composite as hydrogen storage material. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, p. 507–513, 2011.
31. CHO, S. J.; SONG, K. S.; KIM, J. W.; KIM, T. H.; CHOO, K. Hydrogen sorption in HCl-treated polyaniline and polypyrrole: new potential hydrogen storage media. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 47, n. 2, p. 790–791, 2002.
32. PANELLA, B.; KOSSYKH, L.; DETTLAFF-WEGLIKOWSA, U.; HIRSCHER, M.; ZERBI, G.; ROTH, S. Volumetric measurement of

hydrogen storage in HCl-treated polyaniline and polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 151, p. 208-210, 2005.

33. PANG, S.; LI, G.; ZHANG, Z. Synthesis of Polyaniline-Vanadium Oxide Nanocomposite Nanosheets. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 1262–1265, 2005.
34. SHAO, L.; JEON, J.; LUTKENHAUS, J. Polyaniline/Vanadium Pentoxide Layer-by-Layer Electrodes for Energy Storage. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 181–189, 2012.
35. KIM, B. H.; HONG, W. G.; LEE, S. M.; YUN, Y. J.; YU, H. Y.; OH, S. Y.; KIM, C. H.; KIM, Y. Y.; KIM, H. J. Enhancement of hydrogen storage capacity in polyaniline-vanadium pentoxide nanocomposites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1300-1304, 2010.
36. JURCZYK, M. U.; KUMARA, A.; SRINIVASANB, S.; STEFANAKOS, E. Polyaniline-based nanocomposite materials for hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1010-1015, 2007.
37. BERNARDO, P. R. A. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos com Nanopartículas de Dióxido de Titânio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), UFSCar, São Carlos, 2009.
38. MAMBRINI, G. P. **Síntese de Nanocristais Coloidais de TiO₂ via método Solvotermal**. Tese (Doutorado em Ciências e Físico-Química), UFSCar, São Carlos, 2008.

39. CASSAIGNON, S.; KOELSCH, M.; JOLIVET, J. P. From TiCl_3 to TiO_2 nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermihydrolysis and oxidation in aqueous medium. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 695-700, 2007.
40. DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE). <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>. (acesso em fevereiro/2013).
41. VAN MAL, H. H.; BUSCHOW, K. H. J.; MIEDEMA, A. R. **Less-Common Metals**, v. 35, p. 65, 1974.
42. BERSETH, P. A.; HARTER, A. G.; ZIDAN, R.; BLOMQVIST, A.; ARAÚJO, C. M.; SCHEICHER, R. H.; JENA, P. Carbon Nanomaterials as Catalysts for Hydrogen Uptake and Release in NaAlH_4 . **Nanoletters**, v. 9, n. 4, p. 1501-1505, 2009.
43. PASKEVICIUS, M.; SHEPPARD, D. A.; BUCKLEY, A. E.; Thermodynamic Changes in Mechanochemically Syntesized Magnesium Hydride Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 5077-5083, 2010.
44. ALLENDORF, Z. Wu, M. D.; GROSSMAN, J. C. Grossman. Quantum Monte Carlo Simulation of MgH_2 cluster thermodynamics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 13918–13919, 2009.
45. LI, W.; LI, C.; MA, H.; CHEN, J. Magnesium nanowires: enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 6710–6711, 2007.
46. NORBERG, N. S.; ARTHUR, T. S.; FREDRICK, S. J.; PRIETO, A. L. Size-Dependent Hydrogen Storage Properties of Mg Nanocrystals Prepared

from Solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 10679–10681, 2011.

47. MUELLER, T.; CEDER, G. Effect of Particle Size on Hydrogen Release from Sodium Alanate Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 4, n. 10, p. 5647-5656, 2010.
48. SUN, D.; SRINIVASAN, S. S.; KIYOBAYASHI, T.; KURIYAMA, N.; JENSEN, C. M. Rehydrogenation of Dehydrogenated NaAlH₄ at Low Temperature and Pressure. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 10176-10179, 2003.
49. SUTTISAWAT, Y.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; KULPRATHIPANJA, S. A reality check on using NaAlH₄ as a hydrogen storage material. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, p. 1813-1819, 2010.
50. KANG, X.; WANG, P.; CHENG, H. Improving Hydrogen Storage Performance of NaAlH₄ by Novel Two-Step Milling Method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p 4879-4884, 2007.
51. BALDÉ, C. P.; HEREIJGERS, B. P. C.; BITTER, J. H. JONG, K.P. Sodium Alanate Nanoparticles - Linking Size to Hydrogen Storage Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 6761–6765 , 2008.
52. ZHENG, S.; FANG, F.; ZHOU, G.; CHEN, G. Hydrogen Storage Properties of Space-Confined NaAlH₄ Nanoparticles in Ordered Mesoporous Silica. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 3954-3958, 2008.
53. NIELSEN, T. K.; POLANSKI, M.; ZASADA, D.; JAVADIAN, P.; BESENBACHER, F.; BYSTRZYCKI, J.; SKIBSTED, J.; JENSEN, T. R. Improved Hydrogen Storage Kinetics of Nanoconfined NaAlH₄

Catalyzed with TiCl_3 Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 5, n. 5, p. 4056–4064, 2011.

54. PUKAZHSELVAN, D.; HUDSON, M. S. L.; SINHA, A.S.K.; SRIVASTAVA, O. N. Studies on metal oxide nanoparticles catalyzed sodium aluminum hydride. **Energy**, v. 35, p. 5037-5042, 2010.
55. LEE, G. J.; SHIMA, J.; CHOA, Y. W.; LEE, K. S. Improvement in desorption kinetics of NaAlH_4 catalyzed with TiO_2 nanopowder. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p. 3748-3753, 2008.
56. Buchi – **Training papers spray drying**. Disponível em: www.buchi.com. Acesso em 11/03/13).
57. Buchi – **Operation manual mini spray dryer B-290**. Disponível em: www.buchi.com. Acesso em 11/03/13).
58. BARRA, G. M.O. ; LEYVA, M. E.; SOARES, B. G.; SENS, M. Solution-cast blends of polyaniline–DBSA with EVA copolymers. **Synthetic Metals**, v. 130, p.239–245, 2002.
59. CANEVAROLO, JR. S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Ed. Artliber Ltda, São Carlos, 2004.
60. VIVEKANANDAN, J.; PONNUSAMY, V.; MAHUDESWARAN, A.; VIJAYANAND, P. S. Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. **Scholars research library**. v.3 (6), p. 147-153, 2011.
61. KARAMI, H.; ASADI, M. G.; MANSOORI, M. Pulse electropolymerization and the characterization of polyaniline nanofibers. **Electrochimica Acta**, v. 61, p. 154– 164, 2012.

62. LUO, K.; SHI, N.; SUN, C. Thermal transition of electrochemically synthesized polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2660-2664, 2006.
63. TANG, J., JING, X., WANG, B., WANG, F. Infrared Spectra of Soluble Polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 24, p. 231, 1988.
64. NAND, A.V.; RAY, S.; TRAVAS-SEJDIC, J.; KILMARTIN, P. A. Characterization of polyethylene terephthalate/polyaniline blends as potential antioxidant materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, p. 443-450, 2012
65. FORNAZIER, F. Y., Síntese e dopagem da Polianilina com sais de Fe (II) e Fe (III). Dissertação (Mestrado em Química). UFES, Vitória, 2009.
66. DING, L.; WANG, X. GREGORY, R.V. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline _EB/ powder. **Synthetic Metals**, v.104, p. 73-78, 1999.
67. ZILBERMAN, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMANN, A.; HABA, Y.; NARKIS, M.; ALPERSTEIN, D. Conductive Blends of Thermally Dodecylbenzene Sulfonic Acid-Doped Polyaniline with Thermoplastic Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 243–253, 1997.
68. KAZIM, S.; ALI, V.; ZULFEQUAR, M.; HAQ, M. M.; HUSAIN, M. Electrical, thermal and spectroscopic studies of Te doped polyaniline. **Current Applied Physics**, v. 7, p. 68-75, 2007.
69. BHABRA, S.; KHASTGIR, D. Glass–rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1141–1146, 2009.

70. BOTAN, R. **Síntese e caracterização de polianilinas protonadas com diferentes ácidos protônicos funcionalizados.** Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais), UFSC, Florianópolis, 2006. P. 19-21.
71. Disponível no site: <http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1843-1.pdf> (Acesso em julho de 2013)
72. MELO, C. G. M. **Avaliação da Influência do NaCl em pastas de cimento portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas.** Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). UFRN, Natal, 2009.
73. SILVA, A. B.; BRETAS, R. E. S. Preparation and characterization of PA6/PAni-TSA nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 1537- 1545, 2012.
74. LUO, K.; SHI, N.; SUN, C. Thermal transition of electrochemically synthesized polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p; 2660-2664, 2006.
75. Disponível no site: <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm> (Acesso em outubro de 2013)
76. MORALES, L. F. G.; HINRICHS, R.; FERNANDES, L. A. D. A Técnica de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e sua Aplicação no Estudo de Rochas Deformadas. **Revista Pesquisas em Geociências**, v. 34, p. 19-34, 2007.