

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

COMPÓSITOS DE POLI(ÉTER IMIDA) COM PARTÍCULAS
NANOESTRUTURADAS DE LaNi_5 PARA ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO

Gabriel Rodrigues de Almeida Neto

São Carlos-SP
2023

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

COMPÓSITOS DE POLI(ÉTER IMIDA) COM PARTÍCULAS
NANOESTRUTURADAS DE LaNi_5 PARA ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO

Gabriel Rodrigues de Almeida Neto

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

Coorientador: Dr. Cesar Augusto Gonçalves Beatrice

Agência Financiadora: FAPESP Processo nº 2018/18986-3

Agência Financiadora: CNPq Processo nº 40455/2018-3

São Carlos-SP

2023

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a todos aqueles que acreditam no poder da ciência para transformar a nossa realidade.

VITAE

Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UENF (2018), Engenheiro Metalúrgico e de Materiais pela UENF (2016).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Gabriel Rodrigues de Almeida Neto, realizada em 14/07/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Profa. Dra. Amanda Dantas de Oliveira (UFPEl)

Prof. Dr. Fabio Roberto Passador (UNIFESP)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar agradecendo ao meu orientador, Prof. Luiz Antonio Pessan, pela sua orientação e apoio durante todo o processo de pesquisa. Sua experiência e conhecimento científico foram fundamentais para o sucesso deste trabalho. Também gostaria de expressar minha gratidão ao meu coorientador, Cesar Augusto Beatrice, por seu apoio e valiosas contribuições para este trabalho. Seus conselhos e sugestões foram fundamentais para a conclusão desta tese. Foi uma grande honra trabalhar sob orientação de vocês dois.

Gostaria de agradecer profundamente à minha esposa Juliana e à minha família, pelo amor, encorajamento e suporte incansáveis durante todo o processo. Agradeço-lhes também por terem me permitido tempo e espaço para me concentrar na pesquisa e me apoiar em todas as decisões difíceis que precisei tomar.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os colegas, amigos e professores que de alguma forma contribuíram para o sucesso desta tese. Seus conselhos, discussões e feedback foram inestimáveis para o meu crescimento pessoal e profissional. Agradeço a todos por compartilharem seus conhecimentos e experiências comigo e por tornarem minha jornada acadêmica mais rica e significativa.

Agradeço ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro no início desse trabalho (CNPq - Processo nº 40455/2018-3).

Agradeço à FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro para realização desse trabalho (Processo nº 2018/18986-3).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O hidrogênio é um vetor energético promissor para a descarbonização da matriz energética, mas seu uso generalizado requer sistemas de armazenamento seguros e eficientes. Este estudo teve como objetivo produzir micropartículas de poli(éter imida) (PEI) com LaNi_5 por meio do processo de atomização por *spray drying* para armazenamento de hidrogênio. Foram otimizadas as condições de moagem do LaNi_5 , avaliados os efeitos da camada de poli(éter imida) na sorção de H_2 , produzidas micropartículas por *spray drying* com diferentes teores de LaNi_5 (60, 70 e 80 %m) e melhoradas as propriedades de sorção de H_2 por meio da sulfonação da PEI. Também foram produzidos compósitos nanoestruturados estáveis e eficientes para armazenamento de hidrogênio em temperatura ambiente. Os resultados indicaram que as condições de moagem de LaNi_5 com relação de peso esfera:partícula de 40:1 por 1 hora e rotação de 250 ou 350 RPM formaram partículas com boas propriedades de sorção e morfológicas, sem amorfização de partículas. A PEI foi eficiente em acomodar partículas de LaNi_5 durante os ciclos de hidrogenação, sem defeitos de superfície ou desprendimento de partículas metálicas. As micropartículas com 70% de LaNi_5 alcançaram capacidade máxima de 0,7 %m durante a ativação e de cerca de 0,5 %m após ativada, precisando de 43 s para alcançar 80 % de sua capacidade máxima. Foi observada uma melhoria significativa na cinética de sorção de H_2 do compósito com 70 %m de LaNi_5 e 11,2% de grau de sulfonação da PEI, que também apresentou boa estabilidade ao ar, reduzindo os efeitos prejudiciais observados para a partícula sem revestimento. Enquanto o composto intermetálico não absorveu H_2 durante os primeiros 40 min da análise após exposição por 7 dias ao ar, as amostras do compósito alcançam sua capacidade máxima em menos de 30 min. As micropartículas produzidas por *spray drying* apresentaram grande potencial, permitindo a fabricação de micropartículas com distribuição de tamanho controlada, que se mantem constante por diferentes ciclos.

Palavras-chave: Poli(éter imida); armazenamento de hidrogênio; LaNi_5 ; *spray drying*; sulfonação.

ABSTRACT

POLYETHERIMIDE COMPOSITES WITH NANOSTRUCTURED LaNi₅ FOR HYDROGEN STORAGE

Hydrogen is a promising energy vector for decarbonizing the energy matrix, but its widespread use requires safe and efficient storage systems. This study aimed to produce microparticles of polyetherimide with LaNi₅ through the process of spray drying for hydrogen storage. The LaNi₅ ball-milling conditions were optimized, the effects of the polyetherimide layer on H₂ sorption were evaluated, microparticles were produced by spray drying with different LaNi₅ contents (60, 70, and 80 wt%), and the H₂ sorption properties were improved through chemical modification of polyetherimide. Stable and efficient nanostructured composites for hydrogen storage at room temperature were also produced. The results indicated that LaNi₅ milling conditions with a weight ratio of milling sphere:particle of 40:1 for 1 hour and rotation of 250 or 350 RPM led to particles with good sorption and morphological properties without amorphization. Polyetherimide was efficient in accommodating LaNi₅ particles during hydrogenation cycles without surface defects or metal particle detachment. The microparticles with 70 wt% LaNi₅ achieved a maximum capacity of 0.7 %m during activation and about 0.5 %m after activation, requiring 43 s to reach 80% of their maximum capacity. A significant improvement in the H₂ sorption kinetics was observed for the composite with 70% LaNi₅ and 11.2% degree of sulfonation of polyetherimide, which also showed the best stability in air, reducing the harmful effects observed for the uncoated particle. While the intermetallic compound did not absorb H₂ during the first 40 min of the analysis after 7 days of exposure to air, the composite samples reached their maximum capacity in less than 30 min. The microparticles produced by spray drying showed great potential, allowing the manufacture of microparticles with controlled size distribution, possibly kept constant in different cycles.

Keywords: Polyetherimide; hydrogen storage; LaNi₅; spray drying; sulfonation.

PUBLICAÇÕES

Publicações em periódicos internacionais

Almeida Neto GR *et al.* Fundamentals and recent advances in polymer composites with hydride-forming metals for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:34139–64.

Almeida Neto GR *et al.* Spray-dried composite microparticles of polyetherimide and LaNi₅ as a versatile material for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:16996–7009.

Almeida Neto GR *et al.* Polyetherimide-LaNi₅ composite films for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:23767–78.

Almeida Neto GR *et al.* Polymer-based composite containing nanostructured LaNi₅ for hydrogen storage: Improved air stability and processability. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:14017–27.

Beatrice CAG *et al.* Development of polymer nanocomposites with sodium alanate for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:5337–46.

Publicações em congressos

Pessan, L.A.; Beatrice, Cesar A. G.; Almeida Neto, G.R.; Meyer, G.; Ishikawa, T.; Leiva, D.R. Development of polymer-metal composites for moderate temperature hydrogen storage, 35th Polymer Processing Society Annual Meeting, 2019.

Almeida Neto, G. R.; Beatrice, C. A. G.; Meyer, G.; Leiva, D. R.; Pessan, L. A. Compósito Polímero - Metal Obtido em Moinho de Bolas para Armazenamento de Hidrogênio. 15^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019.

Almeida Neto, G. R.; Beatrice; Leiva, D. R.; Pessan, L. A. Development of Polyetherimide/Hydride-forming Metal Microparticles for Hydrogen Storage. 16^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2021.

Almeida Neto, G. R.; Beatrice; Leiva, D. R.; Pessan, L. A. Production of polymer-metal hydride microparticles envisioning hydrogen storage applications. XIX Brazilian MRS Meeting, 2021.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Hidrogênio	7
3.2 Armazenamento de hidrogênio	9
3.2.1 Armazenamento como gás pressurizado	10
3.2.2 Armazenamento em fase líquida	11
3.2.3 Armazenamento em estado sólido	11
3.3 Polímeros em sistemas para armazenamento de hidrogênio....	18
3.3.1 Compósitos poliméricos com ligas baseadas em Mg.....	22
3.3.2 Compósitos poliméricos com ligas do tipo AB ₅	28
3.4 Transporte de gases em materiais poliméricos	38
3.5 Poli(éter imida)	44
3.6 <i>Spray drying</i>	46
3.7 Síntese da revisão bibliográfica.....	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS	57

4.1	Materiais.....	57
4.2	Etapas dos experimentos.....	57
4.3	Preparação do LaNi ₅ por moagem de alta energia.....	58
4.4	Preparação dos filmes de compósito de poli(éter imida) reforçada com LaNi ₅	59
4.5	Caracterização das partículas de LaNi ₅ e dos filmes de poli(éter imida) reforçados.....	60
4.6	Avaliação dos parâmetros de spray drying e produção de micropartículas de PEI (SD-PEI).....	62
4.7	Avaliação do efeito do solvente.....	64
4.8	Produção de micropartículas de poli(éter imida) com LaNi ₅	65
4.9	Caracterização das soluções, suspensões e micropartículas ...	66
4.10	Sulfonação e caracterização da poli(éter imida) sulfonada	67
4.10.1	Preparação do agente sulfonante	67
4.10.2	Sulfonação da poli(éter imida).....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1	Etapa 1.....	71
5.2	Otimização das propriedades do LaNi ₅ por moagem de alta energia	71
5.3	Caracterização dos filmes de poli(éter imida) reforçada com LaNi ₅	79
5.4	Etapa 2.....	89
5.5	Avaliação dos parâmetros de spray drying e produção de micropartículas de PEI (SD-PEI).....	89
5.5.1	Influência de diferentes tipos de solvente na atomização das micropartículas.....	98
5.6	Considerações para a preparação das micropartículas de PEI/LaNi ₅ por <i>spray drying</i>	108

5.7	Produção e caracterização de micropartículas de poli(éter imida) reforçadas com LaNi ₅ (60%) por <i>spray drying</i> (SD-PEI/LaNi ₅ -60)	110
5.8	Produção e caracterização de micropartículas com maiores teores de LaNi ₅ (70 e 80 %m) e utilizando diferentes sistemas de solvente	122
5.9	Produção de poli(éter imida) sulfonada e a preparação de micropartículas com LaNi ₅ por <i>spray drying</i>	131
5.10	Avaliação da eficiência do revestimento em melhorar a resistência ao ar	142
6	CONCLUSÕES	147
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	149
8	REFERÊNCIAS	151

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades de hidrogenação de diferentes hidretos metálicos [5].	18
Tabela 3.2 – Diâmetro cinético de alguns gases industrialmente relevantes [108].	44
Tabela 3.3 – Propriedades da poli(éter imida) [90,110–112].	45
Tabela 4-1 – Variáveis estudadas e os níveis superior e inferior definido para o estudo.	64
Tabela 4-2 – Os sistemas de solvente explorados para a produção de micropartículas de poli(éter imida) por <i>spray drying</i> e a temperatura de entrada selecionada.	64
Tabela 4-3 – Composição típica de uma batelada para produção por <i>spray drying</i> das diferentes formulações das micropartículas do compósito PEI/LaNi ₅	65
Tabela 4-4 – Resumo das condições de sulfonação usada para produzir as amostras e proporção molar dos reagentes.	68
Tabela 5-1- Parâmetros da célula unitária e tamanho do cristalito das amostras de LaNi ₅ obtidos por moagem de alta energia.	73
Tabela 5-2 – Matriz de experimentos e a resposta.	94
Tabela 5-3 – Propriedades de solventes de interesse.	101
Tabela 5-4 – Temperatura de transição vítrea (T _g) das micropartículas obtida em um DSC a partir de dois ciclos de aquecimento.	107
Tabela 5-5 - T _g obtida por DSC das amostras no primeiro e segundo ciclo de aquecimento.	116
Tabela 5-6 - Resumo das propriedades térmicas das amostras obtidas por TGA. Os números subscritos 1 e 2 representam o primeiro e segundo evento térmico observado.	118
Tabela 5-7 – Parâmetros estruturais das amostras sulfonadas obtidos a partir de DRX.	136
Tabela 5-8 – Identificação dos prótons observados no espectro de RMN ¹ H da poli(éter imida).	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Evolução do consumo de energia global com os anos [9].	7
Figura 3.2 – O ciclo do hidrogênio para produção de energia limpa e renovável.	9
Figura 3.3 – Densidades energéticas de combustíveis fósseis em comparação com o hidrogênio gasoso (g-H ₂) e líquido (L-H ₂).	9
Figura 3.4 – Esquema ilustrativo de um típico cilindro de hidrogênio do tipo IV [14].	11
Figura 3.5 – Capacidade de armazenamento de hidrogênio a temperatura ambiente e a 77 K para diferentes materiais carbonosos. Adaptado de [15]. ..	12
Figura 3.6 – O volume relativo a 4 kg de hidrogênio armazenado de formas distintas em comparação com o tamanho de um carro de passeio [5].	14
Figura 3.7 – Esquema ilustrativo representando as etapas do processo de hidrogenação de hidretos metálicos. Adaptado de [20].	15
Figura 3.8 – Curvas de PCT para a reação de formação do hidreto (a), e o gráfico de van't Hoff da pressão de equilíbrio em função do inverso da temperatura, usado para obter propriedades termodinâmicas da reação de formação (b). ..	16
Figura 3.9 - Relação da capacidade de armazenamento de H ₂ de hidretos com a temperatura de dessorção (a) e suas entalpias de decomposição (b). Adaptado de [23] (a) e [21] (b).	17
Figura 3.10 – Evolução do número de publicações sobre o desenvolvimento de diferentes sistemas de compósitos poliméricos com partículas formadoras de hidretos metálicos (a) e a distribuição geográfica dos grupos de pesquisa estudando esse tema (b). Gráfico de pizza mostrando os diferentes polímeros (c) e classe de partículas formadoras de hidretos metálicos (d) [37].	20
Figura 3.11 - Esquema representando a permeabilidade seletiva de uma camada de PMMA e a abordagem de síntese usada para preparar compósitos nMg- PMMA (a). Curvas de sorção de H ₂ dos compósitos nMg-PMMA a 200 °C e 35 bar (b). Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do compósito nMg-PMMA (c) e uma imagem de um único nMg (d). Difratoograma obtido por TEM mostrando a rede de 2,789 Å, correspondente ao espaçamento	

do plano (002) do magnésio hexagonal (e). Padrão de difração DRX do compósito como sintetizado e após exposição ao ar por 3 dias (f) [8].	24
Figura 3.12 - Micrografias de MET do MgH_2 produzido a partir de hidrogenólise sem poliestireno (MgH_2/C) e com poliestireno ($MgH_2/PSTN$) antes (a-b) e após (c-d) ciclos de sorção de H_2 . Padrão de difração de DRX das amostras expostas ao ar por 24 h (e) [41].	27
Figura 3.13 – Estrutura cristalina dos compostos do tipo AB_5 (do tipo $CaCu_5$) (a) [76]. Correlação da pressão de equilíbrio e volume da célula unitária de diferentes compostos do tipo AB_5 (b) [76]. Efeito da substituição de Al em diferentes concentrações nas curvas de PCI (c) [77].	29
Figura 3.14 – Corte transversal representando a distribuição das partículas de ligas do tipo AB_5 em diferentes posições do reator e os efeitos da pulverização com o passar dos ciclos. O círculo amarelo mostra a região que antes dos ciclos de hidrogenação correspondia apenas à uma partícula metálica [81].	31
Figura 3.15 - Os compósitos Hydrage™ produzidos com resinas de rigidez diferentes (a), o efeito do tipo de compósito nas deformações desenvolvidas na parede do tanque após 100 ciclos e comparação com AB_5 puro (b) e as curvas PCI dos dois compósitos produzidos neste estudo a 293 K (c). O tipo A é o compósito preparado com uma resina mais dura, ELASTOSIL® M4648, enquanto o tipo B é preparado com uma resina mais macia, WACKER SilGel [34].	32
Figura 3.16 – Micrografias por MEV da superfície superior (a) e seção transversal (b) dos compósitos de ABS- AB_5 obtidos por prensagem a 175 °C. Destaque para uma partícula de AB_5 antes (c) e após 70 ciclos de sorção-dessorção de H_2 (d) [59]. Espectro de FTIR e RMN do ABS após 25 ciclos [35].	34
Figura 3.17 – Micrografias da seção transversal dos pellets obtidos pela extrusora do compósito polímero-hidreto metálico (a-b), PCI da liga AB_5 e do compósito polímero-metal normalizada (c), curvas obtidas em um DSC de alta pressão para a dessorção de H_2 das amostras a 10 atm de H_2 (d). Adaptado de [7].	36
Figura 3.18 – Micrografias por MEV da partícula de AES (a), AES/ $LaNi_5$ após moagem (b) e sua seção transversal e um desenho esquemático (c), AES/ $LaNi_5$	

após moagem com clorofórmio (d-e), e filamentos obtidos por processamento no estado fundido (f-g) [29].	37
Figura 3.19 – Esquema ilustrativo representando a difusão de H ₂ e O ₂ , moléculas de diferentes tamanhos, em uma matriz polimérica reforçada com partículas metálicas armazenadoras de hidrogênio.	44
Figura 3.20 – Estrutura química da poli(éter imida).	45
Figura 3.21 – Ilustração esquemática do processo por spray drying. Adaptado de [113].	47
Figura 3.22 – Morfologias obtidas a partir da utilização do spray dryer [114].	48
Figura 3.23 – Ilustração representando o gradiente de concentração dos componentes durante a secagem de uma gotícula, onde o componente que tem mais dificuldade para difundir se acumula próximo a superfície [117].	49
Figura 3.24 – Micrografias das micropartículas obtidas pelo processo de <i>spray drying</i> com proporção de massa de 1:3 de EVA/argila [122].	52
Figura 3.25 – Micrografias de micropartículas obtidas por <i>spray drying</i> de poliestireno com diferentes teores de MOF, 33 %m, 50 %m e 63 %m, da esquerda para direita [125].	53
Figura 4.1 – Fluxograma representando as etapas experimentais desse trabalho e suas macroatividades.	58
Figura 4.2 – Cuba de moagem sendo adicionada ao moinho de bolas do tipo planetário.	59
Figura 4.3 – Esquema ilustrativo representando as etapas para preparação dos filmes.	60
Figura 4.4 – Equipamentos volumétricos do tipo-Sievert usados para a medida de sorção de H ₂ das amostras: a esquerda, o equipamento desenvolvido no Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM), e a direita o PCT-Pro da SETARAM.	62
Figura 4.5 – Equipamento Buchi <i>Mini Spray Dryer</i> B-290 equipado com um <i>inert loop</i> B-295 usado nesse estudo.	63
Figura 4.6 – Esquema ilustrando a metodologia empregada para a sulfonação da poli(éter imida), e as reações da síntese do sulfato de acetila (agente sulfonante) e sulfonação do polímero.	69

Figura 5.1 – Difratoograma de raios X (DRX) das amostras de LaNi ₅ submetidas à moagem de alta energia (a) e as curvas de DSC em atmosfera de nitrogênio (b).....	72
Figura 5.2 – Micrografias obtidas por MEV das partículas de LaNi ₅ moídas em diferentes concentrações, e a sua frequência de distribuição de tamanho.....	75
Figura 5.3 – Efeito das rotações de moagem nas propriedades de sorção de H ₂ das partículas de LaNi ₅	76
Figura 5.4 – As curvas de cinética de sorção de H ₂ durante os 5 primeiros ciclos da amostra BM-LaNi ₅ -350-TT. As figuras (a) e (b) representam os mesmos dados, mas em escalas diferentes. Nessa Figura, o termo Abs corresponde ao ciclo de sorção de H ₂ , sendo o Abs1 correspondente ao primeiro ciclo, e assim em diante.....	78
Figura 5.5 – Comparação da cinética de sorção de H ₂ da amostra antes e após o tratamento térmico	79
Figura 5.6 – Fotos dos filmes produzidos a partir da PEI pura (a) e dos compósitos de PEI/LaNi ₅ (b-c).	80
Figura 5.7 – Micrografias obtidas por MEV da superfície inferior dos filmes de PEI/LaNi ₅ -350 (a), PEI/LaNi ₅ -350-TT (b), PEI/LaNi ₅ -350 após 7 ciclos de sorção de H ₂ (c), e uma imagem ampliada dos aglomerados que se destacam da superfície do filme (d).....	81
Figura 5.8 – Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes PEI/LaNi ₅ -350 (a,c) e PEI/LaNi ₅ -350-TT (b,d). A superfície superior vista na micrografia representa a superfície de baixo do filme, que estava em contato com o substrato.....	82
Figura 5.9 – Primeiro ciclo de sorção de H ₂ dos filmes dos compósitos a 43 °C e 20 bar de H ₂ . As duas figuras apresentam os mesmos dados, apenas escala de tempo diferente.	84
Figura 5.10 – Curvas de sorção de H ₂ dos filmes compósitos ativados a 43 °C e 20 bar de H ₂ (a) e as curvas com a capacidade normalizada pelo conteúdo de LaNi ₅ nas amostras (b).....	87
Figura 5.11 – Curvas de TGA sob atmosfera de ar sintético.....	88

Figura 5.12 – Micropartículas obtidas por spray drying de uma solução de PEI (5%) em clorofórmio.	90
Figura 5.13 – Micrografias das micropartículas de SD-PEI obtidas por MEV. O código no canto superior é do tipo x_y_z, em que x, y e z correspondem a concentração da solução (% g.mL ⁻¹), taxa de alimentação (%) e fluxo de gás (L.h ⁻¹), respectivamente	91
Figura 5.14 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (a) e o gráfico de efeitos principais para o aumento do tamanho médio das micropartículas (b). 93	
Figura 5.15 - Corridas no <i>spray drying</i> usando uma solução com concentração de PEI em clorofórmio de 10%. O material obtido após atomização ficou aderido em grande quantidade na superfície do cilindro de aquecimento (a), e esse material apresentou-se na forma de uma fibrila (b) e (c).....	95
Figura 5.16 – Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento para soluções de poli(éter imida) em clorofórmio em diferentes concentrações (a-b).....	97
Figura 5.17 – Valores médios de viscosidade das soluções obtidas para a taxa de cisalhamento de 474 cm ⁻¹	98
Figura 5.18 – Avaliação da solubilidade da PEI em diferentes solventes usando o círculo de solubilidade da PEI nos eixos δh e δp . Os solventes que experimentalmente mostram-se capazes de solubilizar a PEI estão em verde, os que apenas incham o polímero estão em azul, enquanto os não solventes estão em vermelho.....	100
Figura 5.19 – Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento das soluções de PEI (5%) solubilizada em diferentes solventes e os solventes puros.....	102
Figura 5.20 – Valores médios de viscosidade obtida a 474 s ⁻¹ para PEI (5%) solubilizada em diferentes solventes.....	102
Figura 5.21 – Morfologia das micropartículas obtidas a partir de uma solução de 5% de PEI em diferentes sistemas de solvente.	104
Figura 5.22 – Curvas termogravimétricas de micropartículas de poli(éter imida) obtidas a partir da atomização em diferentes solventes.....	106
Figura 5.23 - Correlação do teor de solvente residual com a temperatura de transição vítrea das amostras	107

Figura 5.24 – Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento para soluções e suspensão de poli(éter imida) e LaNi_5	109
Figura 5.25 – Avaliação visual da estabilidade da suspensão de PEI (5%)/ LaNi_5 -60% após o tratamento em um banho de ultrassom por 25 min.	109
Figura 5.26 – Buchi Mini Spray Dryer B-290 equipado com um inert loop B-295 (a), material aderido na parede do ciclone (b) e partículas de SD-PEI/ LaNi_5 -60 secas obtidas tanto do coletor quanto do ciclone (c).....	110
Figura 5.27 - Micrografias obtidas por MEV das micropartículas de SD-PEI/ LaNi_5 -60 (a) e do composto intermetálico LaNi_5 obtido por moagem de alta energia (b).	111
Figura 5.28– Micrografias obtidas por MEV e mapeamento elementar por EDS para os elementos C (azul) e La (vermelho) das micropartículas SD-PEI/ LaNi_5 -60-coletor (a) e SD-PEI/ LaNi_5 -60-ciclone (b).....	112
Figura 5.29 – Ilustração representando o esquema de formação das micropartículas de SD-PEI e SD-PEI/ LaNi_5	113
Figura 5.30 - Curvas de DSC das micropartículas dos compósitos produzidos nesse estudo durante o primeiro (a) e segundo ciclo de aquecimento (b).	115
Figura 5.31 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras dos compósitos produzidos por spray drying.	117
Figura 5.32 – Curvas de cinética de sorção de H_2 das amostras SD-PEI/ LaNi_5 -60-ciclone e SD-PEI/ LaNi_5 -60-coletor. Primeiro ciclo a 43 °C e 20 bar de H_2 (a), amostra ativada a 23 °C e 20 bar (b), e as curvas normalizadas pela a fração de LaNi_5 presente em cada amostra (c). Micrografias das micropartículas de SD-PEI/ LaNi_5 -ciclone antes e após 14 ciclos de sorção/dessorção (d).....	121
Figura 5.33 – Micropartículas de SD-PEI/ LaNi_5 -80 obtidos por <i>spray drying</i> (a). Menor fração das micropartículas ficaram aderidas na parede do ciclone (b) e grande parte foi direcionada e coletada no frasco coletor (c).....	123
Figura 5.34 – Micrografias das micropartículas de SD-PEI/ LaNi_5 -80 obtidas em diferentes aproximações e usando o detetor de elétrons secundários (a-c) e elétrons retroespalhados (b).....	124

Figura 5.35 – Cinética de sorção de H ₂ da amostra SD-PEI/LaNi ₅ -80 no seu primeiro ciclo (ativação) a 43 °C e 20 bar (a), e as curvas para amostra já ativada (b).....	125
Figura 5.36 – Curvas de grau de hidrogenação por tempo de diferentes amostras produzidas no estudo.	126
Figura 5.37 – Micrografia obtidas por MEV das micropartículas SD-PEI/LaNi ₅ -70 (a-b) e SD-PEI/LaNi ₅ -70(CHCl ₃ :NMP)(c-d). As micrografias da esquerda foram formadas a partir de elétrons secundários, e os da direita de elétrons retroespalhados. Análise pontual de EDS de três regiões foram realizadas nas regiões marcadas por uma circunferência vermelha.....	127
Figura 5.38 – Curvas de cinética de hidrogenação de ambas as amostras em seu primeiro ciclo (ativação) a 43 °C e 20 bar de H ₂ (a), e as amostras ativadas a 43 °C e 20 bar de H ₂ (b), e a 23 °C e 20 bar (c).....	130
Figura 5.39 – Espectro de FTIR das amostras não sulfonadas e sulfonadas em diferentes condições.	133
Figura 5.40 – Curvas obtidas por TGA das amostras sulfonadas e não sulfonadas	134
Figura 5.41 – Difrátogramas de raios-X das amostras sulfonadas e não sulfonada	136
Figura 5.42 – Espectros de RMN ¹ H da PEI e PEI sulfonadas em diferentes condições.	138
Figura 5.43 – Micrografia das micropartículas de SD-SPEI/LaNi ₅ -70 obtidas por elétrons secundários e retro espalhados, da esquerda para direita.	139
Figura 5.44 – Curvas de cinética de hidrogenação da SD-SPEI/LaNi ₅ -70 durante a ativação (a), após ativação (b), e a comparação com o LaNi ₅ (c).	141
Figura 5.45 – Resumo do t _{80%} das principais amostras produzidas e caracterizadas nesse estudo.....	142
Figura 5.46 - Curvas obtidas por TGA das amostras em atmosfera de ar sintético.	143
Figura 5.47 – Curvas de cinética de hidrogenação antes e após a exposição ao ar por uma semana. As amostras com símbolos sólidos são as amostras antes da exposição, e as com símbolo aberto são as após a exposição por 7 dias. Os	

dados foram normalizados para a capacidade máxima de cada amostra nesse
respectivo ciclo..... 145

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área
ABS	Terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
AES	Terpolímero acrilonitrila-EPDM-estireno
c	Concentração
CHCl ₃	Clorofórmio
CMC	Carboximetilcelulose
D	Coeficiente de difusão
DCM	Diclorometano
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
DTG _{max}	Temperatura onde houve a taxa máxima de perda de massa
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GS	Grau de sulfonação
H ₂	Hidrogênio molecular
J	Fluxo de um permeante
K _d	Coeficiente de proporcionalidade da lei de Henry
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MOF	Metal-Organic Frameworks
MWCNT	Nanotubo de carbono de parede múltipla
NMP	N-metil-2-pirrolidona
p	Pressão
p _{op}	Pressão de operação
P _{eq}	Pressão de equilíbrio
P	Permeabilidade
PANI	Polianilina
PB	Polibutadieno

P _c	Pressão crítica
PCI	Isotermas de pressão-composição
PCT	Pressão-composição-temperatura
Pe	Número de Peclet
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEEKS	Poli(éter éter cetona) sulfonada
PEI	Poli(éter imida)
PEIS	Poli(éter imida) sulfonada
PLA	Poli(ácido-láctico)
PMI	Polímero de microporosidade intrínseca
PMMA	Polimetilmetacrilato
PPY	Polipirrol
PS	Poliestireno
PVP	Polivinilpirrolidona
Q	Quantidade em massa de um permeante
R	Constante universal dos gases perfeitos
r _c	Raio hidrodinâmico do soluto
RHC	Compostos hidretos reativos
RMN	Ressonância magnética nuclear
S	Coefficiente de sorção
SAN	Poli(estireno-acrilonitrila)
T	Temperatura
t	Tempo
t _{80%}	Tempo para alcançar 80% da capacidade máxima de sorção de H ₂
T _c	Temperatura crítica
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
T _m	Temperatura de fusão
T _{onset}	Temperatura de início de perda de massa
TPX	Polimetilpenteno
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs

Δ_m	Varição de massa
η	Viscosidade dinâmica
ΔH	Varição de entalpia
ΔS	Varição de entropia

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de desacelerar os efeitos das mudanças climáticas torna imprescindível a substituição progressiva dos combustíveis fósseis pelos de fontes renováveis que emitem menos gases de efeito estufa [1]. Entre as possibilidades de descarbonização, o hidrogênio destaca-se por ser um vetor energético versátil e, diferentemente da energia eólica e solar, que são intermitentes e dependem das condições climáticas, o hidrogênio pode ser armazenado e usado quando necessário [2].

O hidrogênio é um elemento abundante e pode ser encontrado na forma de compostos como a água e hidrocarbonetos. Quando usado em células de combustível, o hidrogênio é capaz de produzir eletricidade tendo a água como único subproduto, tornando-o uma fonte de energia limpa e eficiente. O hidrogênio possui a maior energia específica em comparação com outros combustíveis, equivalente a 33,3 KWh/kg, enquanto a gasolina, por exemplo, possui 12,8 KWh/kg [3]. Apesar dos desafios a serem enfrentados para o uso amplo do hidrogênio, como o desenvolvimento de infraestrutura para produção, transporte e armazenamento, e competitividade de custos, hidrogênio é considerado um componente chave de um futuro energético sustentável e de baixo carbono.

O armazenamento seguro e eficiente é a principal limitação para o uso do hidrogênio em larga escala. As tecnologias convencionais, como armazená-lo como um gás comprimido ou no estado líquido, apresentam desvantagens, como baixa densidade de energia e riscos para a segurança [4]. Por isso, formas alternativas, como o armazenamento em estado sólido na forma de hidretos metálicos, têm sido estudadas nas últimas décadas.

Os hidretos metálicos são uma alternativa promissora para o armazenamento de hidrogênio, com alta capacidade volumétrica em condições moderadas de pressão e temperatura [2,4,5]. Além disso, essa é uma rota considerada segura para o armazenamento de hidrogênio. Dentre os metais formadores de hidretos com potencial para armazenamento de H₂, destacam-se aqueles da família AB₅ (como o LaNi₅), AB (como o TiFe), magnésio (Mg) e aqueles da família BCC (como o TiVCr). Cada um deles possuem suas próprias

características de armazenamento de hidrogênio, como capacidade, cinética e estabilidade, e a escolha do material dependerá das necessidades específicas da aplicação.

Um dos compostos intermetálicos mais estudados e estabelecidos na literatura é o LaNi_5 , que apresenta resultados promissores para aplicações estacionárias e móveis, armazenando 1,4 %m de H_2 em temperatura ambiente e com rápida cinética de hidrogenação [5]. No entanto, assim como a maioria dos metais usados para essa aplicação, essa liga é reativa e oxida com facilidade após a sua ativação, necessitando que sua manipulação e preparo sejam realizados em atmosfera controlada.

A preparação de compósitos usando materiais poliméricos tem demonstrado ser uma técnica promissora, não apenas para proteger partículas metálicas da atmosfera oxidante [6], mas também para permitir o processamento desse sistema em diversas geometrias [7], além de acomodar a expansão volumétrica e aprisionar essas partículas durante os ciclos de sorção-dessorção de H_2 [8].

Para alcançar essas melhoras, diferentes técnicas de preparação de compósitos têm sido utilizadas, incluindo métodos *bottom-up*, como a síntese *in-situ* de nanopartículas metálicas em uma solução polimérica, que apesar de apresentar melhoras de performance, utiliza reagentes tóxicos durante a síntese e apresenta dificuldade de escalonamento e de reprodutividade. A moagem de alta energia em moinho de bolas é um método *top-down* usado para nanoestruturar as ligas metálicas e dispersá-las em uma matriz polimérica, embora tenha se mostrado como um grande desafio obter uma boa distribuição das partículas metálicas. Por isso, em geral, técnicas de processamento subsequentes são usadas para garantir a dispersão, como extrusão, prensagem a quente e laminação, que geralmente envolvem altas temperaturas para dar a mobilidade necessária para a camada polimérica revestir as partículas metálicas.

No presente estudo, a técnica de *spray drying* foi explorada para a preparação, em uma etapa, de micropartículas nanoestruturadas para armazenamento de H_2 , que apresentem melhoras em relação a suas propriedades dimensionais, cinética de sorção de H_2 e resistência à exposição

ao ar. Para isso, foram desenvolvidos compósitos usando poli(éter imida) com partículas nanoestruturadas de LaNi_5 como reforço funcional.

O LaNi_5 é um composto intermetálico já consolidado para a aplicação de armazenamento de H_2 , com as propriedades bem caracterizadas, dessa forma, será possível concluir sobre os efeitos da incorporação da poli(éter imida) e do método de preparação do compósito. A poli(éter imida) foi selecionada por ser um polímero de elevada temperatura de transição vítrea, com alta seletividade de permeação de H_2/O_2 , e solúvel em solventes de alta volatilidade como o clorofórmio. Além disso, a poli(éter imida) permite modificações químicas, como a sulfonação, que se mostra uma rota de modificação química promissora para melhorar as propriedades de cinética de sorção de H_2 .

A primeira etapa da tese consistiu em entender como a camada vítrea do polímero poli(éter imida) afeta o processo de sorção de H_2 do LaNi_5 , e para isso, o compósito foi preparado em forma de filme. Em seguida, o estudo concentrou-se no desenvolvimento de micropartículas nanoestruturadas usando a técnica de *spray drying*, a fim de melhorar o equilíbrio entre a eficiência do revestimento e a cinética de armazenamento de H_2 .

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi obter compósitos de poli(éter imida) com o reforço funcional de partículas nanoestruturadas de LaNi_5 em forma de micropartículas por *spray drying* para armazenamento de hidrogênio.

Os objetivos específicos foram:

- Otimizar as condições de moagem para obter a nanoestruturação do LaNi_5 em condições ótimas para adição à uma matriz de poli(éter imida).
- Compreender os efeitos da camada da poli(éter imida) na sorção de H_2 do LaNi_5 a partir da preparação de filmes compósitos.
- Estudar as suas propriedades de sorção de H_2 , térmicas, características morfológicas e de resistência à exposição ao ar.
- Obter micropartículas com o maior teor de LaNi_5 sem comprometer a eficiência do encapsulamento pela poli(éter imida).
- Aprimorar as propriedades de sorção de H_2 do compósito a partir da modificação química da poli(éter imida).
- Produzir compósitos nanoestruturados com boa resistência ao ar, capacidade de armazenar quantidades significativas de H_2 em temperatura ambiente sem comprometer a sua cinética.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrogênio

A demanda por energia no mundo tem sido crescente nos últimos anos (Figura 3.1) e é esperado que aumente mais de 50% até 2030 [2]. O crescimento se faz ainda mais preocupante pois as fontes energéticas predominante ainda são de origem fóssil. O hidrogênio surge como um candidato com papel central para a substituição dessas fontes poluentes.

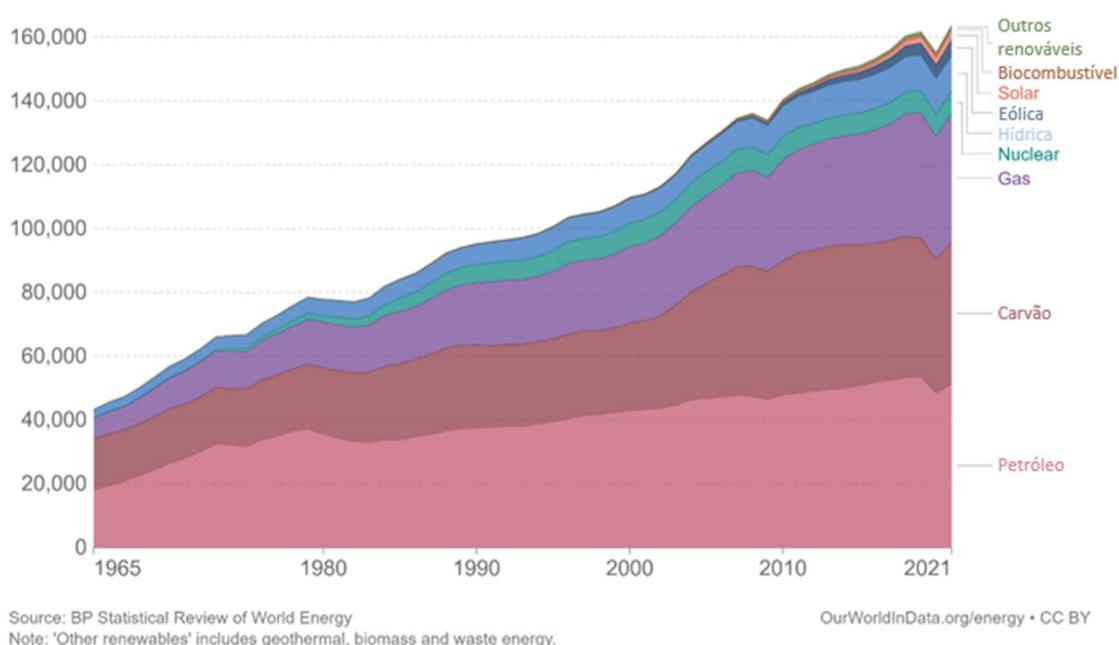


Figura 3.1 – Evolução do consumo de energia (TWh) no mundo com os anos. Adaptado de [9].

O hidrogênio é o elemento mais abundante na terra, porém menos de 1% corresponde ao hidrogênio molecular (H_2). Em grande parte, o hidrogênio encontra-se na forma de compostos, como é o caso da água (H_2O), e de hidrocarbonetos gasosos e sólidos. O hidrogênio é um gás nas condições ambientes e é a molécula mais leve de todas. É um elemento difícil de ser condensado, apresentando ponto crítico em $T_c = -240\text{ °C}$ e $P_c = 12,96\text{ bar}$ [10]. Apesar de existir um grande temor quanto à segurança devido a sua explosividade e inflamabilidade, o H_2 vem sendo manipulado por décadas com sucesso em processos industriais. Muito disso se deve a sua elevada

capacidade de difusão em ar, facilitando sua dispersão antes da ignição, aumentando assim a segurança em casos de vazamento.

Atualmente, cerca de 50 milhões de toneladas de hidrogênio são produzidas anualmente. Ele pode ser produzido de diferentes maneiras, usando tanto fontes renováveis quanto combustíveis fósseis. Algumas das rotas renováveis são a partir da eletrólise da água, processos biológicos e biomassa. Porém, atualmente, mais de 96% do hidrogênio é produzido a partir de combustíveis fósseis, através, principalmente, de processos baseados na reforma do metano [11]. A principal aplicação do hidrogênio é para a produção de amônia, e uma menor fração é utilizada durante o processo de refino de petróleo [12]. Uma aplicação minoritária, mas muito promissora, é utilizá-lo como vetor energético.

O hidrogênio pode ser usado para geração de energia através de sua combustão ou em células de combustível. Em ambos os casos se têm como subproduto apenas a água, não liberando nenhum gás de efeito estufa, como o CO₂. Se produzido a partir de fontes renováveis, é possível idealizar um ciclo fechado e limpo, conforme representado na Figura 3.2 [2]

O hidrogênio apresenta a maior densidade energética gravimétrica entre os combustíveis disponíveis, com valores 3 vezes maiores que de combustíveis tradicionais como a gasolina e o carvão. Esse mesmo comportamento não é observado para a densidade energética por unidade de volume (Figura 3.3), então, diferentes estratégias de armazenamento estão sendo exploradas para aumentar sua densidade energética volumétrica.

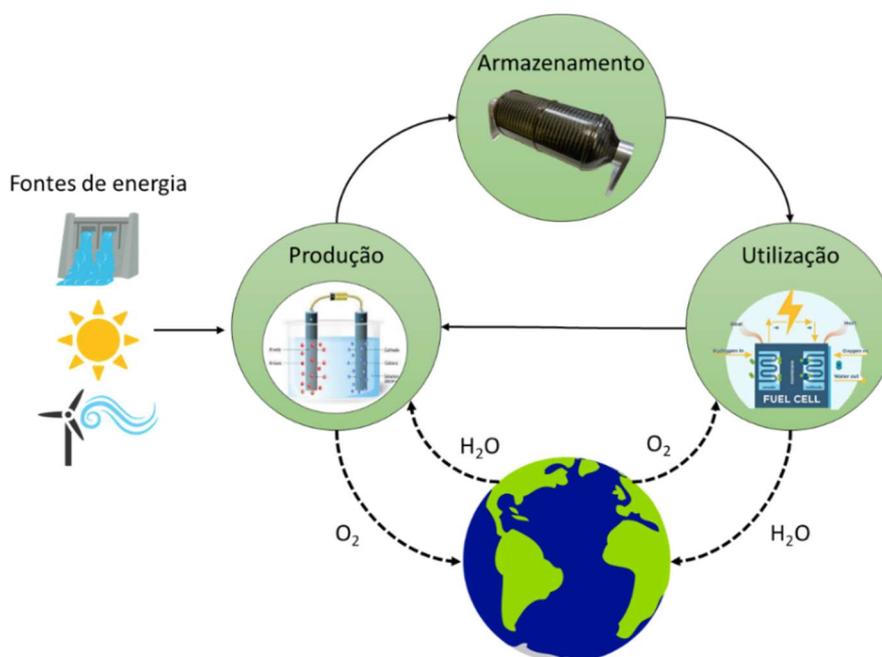


Figura 3.2 – O ciclo do hidrogênio para produção de energia limpa e renovável.

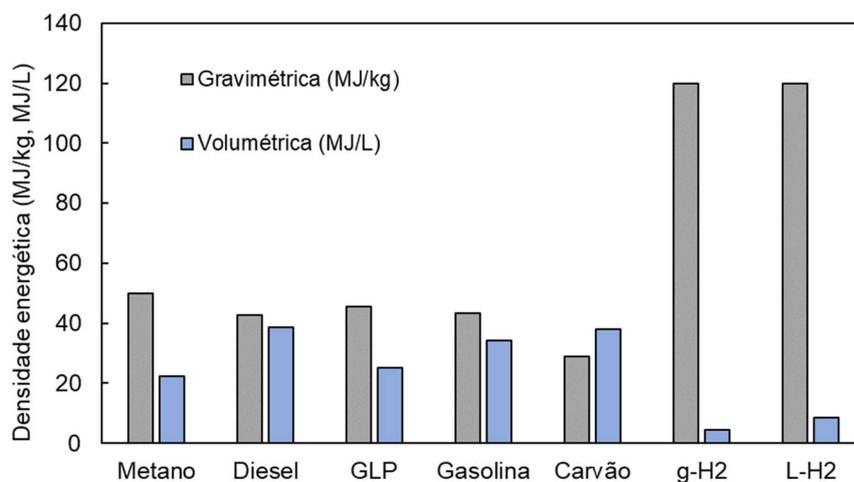


Figura 3.3 – Densidades energéticas de combustíveis fósseis em comparação com o hidrogênio gasoso (g-H₂) e líquido (L-H₂).

3.2 Armazenamento de hidrogênio

Um dos desafios para o desenvolvimento de uma economia baseada no hidrogênio é armazená-lo de uma forma segura e eficiente. Devido a sua densidade energética volumétrica inferior aos outros combustíveis

convencionais (Figura 3.3), é necessário desenvolver novas formas de armazená-lo utilizando o mínimo de material adicional [4].

A seguir serão apresentadas as formas tradicionais de armazenamento do hidrogênio, e na sequência, formas alternativas mais promissoras.

3.2.1 Armazenamento como gás pressurizado

Atualmente, o armazenamento do hidrogênio em cilindros pressurizados é a forma mais comum, sendo a mais usada em veículos movidos a hidrogênio. Em temperatura e pressão ambiente o hidrogênio tem baixa densidade (0,089 g/L) e conseqüentemente baixa densidade energética volumétrica. Mesmo a 700 bar, que costuma ser máxima pressão usada em tanques industriais, necessita-se de 150 L para armazenar 6 kg do gás [13], alcançando-se uma densidade energética volumétrica de 5,6 MJ/L, significativamente inferior aos 32,0 MJ/L da gasolina [10].

Para atingir maior densidade energética volumétrica deve-se aumentar a pressão no reservatório; porém, quanto maior a pressão no interior do cilindro, maiores serão os riscos para a segurança. Além disso, são necessários reservatórios com paredes mais espessas, adicionando mais massa ao sistema e sacrificando a densidade energética gravimétrica. Por isso, um dos fatores determinantes para a seleção de materiais para a fabricação dos tanques é a sua densidade gravimétrica. Inicialmente eram usados tanques com paredes metálicas, mas a sua elevada densidade aumentava a massa do sistema. Os cilindros do tipo IV são os mais usados atualmente. Neles, compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono substituem a camada externa de metal. Além dessa camada, esses tanques apresentam um revestimento interno de polietileno de alta densidade (PEAD) como barreira à permeação do hidrogênio. Uma figura esquemática desse tanque está apresentada na Figura 3.4. Apesar de apresentar uma performance superior devido à redução de massa do sistema, os compósitos são sensíveis a variações bruscas de temperatura. Como o processo de pressurização é exotérmico e o compósito apresenta uma baixa condutividade térmica, o calor gerado pode comprometer o desempenho desses cilindros.

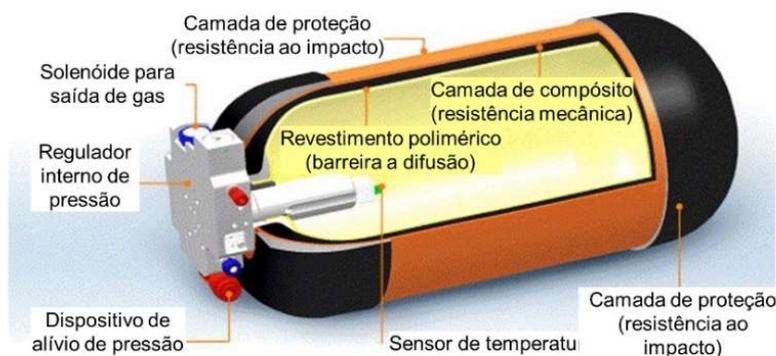


Figura 3.4 – Esquema ilustrativo de um típico cilindro de hidrogênio do tipo IV. Adaptado de [14].

3.2.2 Armazenamento em fase líquida

No estado líquido, devido ao maior empacotamento das moléculas, o H_2 apresenta maior densidade (70,8 g/L) e, conseqüentemente, maior densidade energética por unidade de volume (10,0 MJ/L) (Figura 3.3). No entanto, esse processo apresenta uma série de limitações.

O processo para transformá-lo do estado gasoso para o estado líquido exige o resfriamento até -253 °C em um processo que requer de 20 a 30% de sua energia química armazenada. Para mantê-lo nesse estado é necessário complexos sistemas de isolamento, que apesar de eficientes não evitam por completo a troca térmica, evaporando o H_2 dentro do vaso. Como o sistema trabalha com pressão constante, é necessário controlar a pressão utilizando válvulas de ventilação. As perdas podem alcançar de 0,3 a 3% por dia. Logo, o seu armazenamento e manipulação necessitam de complexos sistemas de infraestrutura [15]. O H_2 líquido tem sido explorado principalmente para aplicações espaciais e aéreas, sendo utilizado como combustível nos processos de lançamento de ônibus espaciais e em jatos supersônicos [5].

3.2.3 Armazenamento em estado sólido

Nas últimas décadas têm sido estudadas diversas estratégias para o armazenamento de hidrogênio em materiais sólidos, como a sua adsorção física à superfície de um material (fisissorção) ou a partir de ligações químicas

formando compostos hidrogenados (quimissorção) [16]. Ambos os mecanismos de armazenamento serão apresentados a seguir.

3.2.3.1 Armazenamento por fisissorção

No armazenamento a partir de fisissorção, as moléculas do H_2 interagem com os átomos da superfície de um sólido por meio de interações de van der Waals. Nesse mecanismo, o hidrogênio é armazenado na sua forma molecular, ou seja, sem ser dissociado, por fracas ligações secundárias com energia de 1 a 10 kJ/mol.

Como o processo de fisissorção ocorre na superfície, o principal requisito é que o material tenha alta área superfície específica. Alguns materiais têm sido estudados, tais como: materiais carbonosos (como o nanotubo de carbono, carbono ativado, grafeno), zeólitas, redes metalorgânicas, estruturas orgânicas covalentes, e polímeros com microporosidade intrínseca [17]. Há uma correlação entre a capacidade de armazenamento de hidrogênio com a área superficial específica, conforme apresentado na Figura 3.5. Por isso, materiais com elevada porosidade superficial são buscados [18].

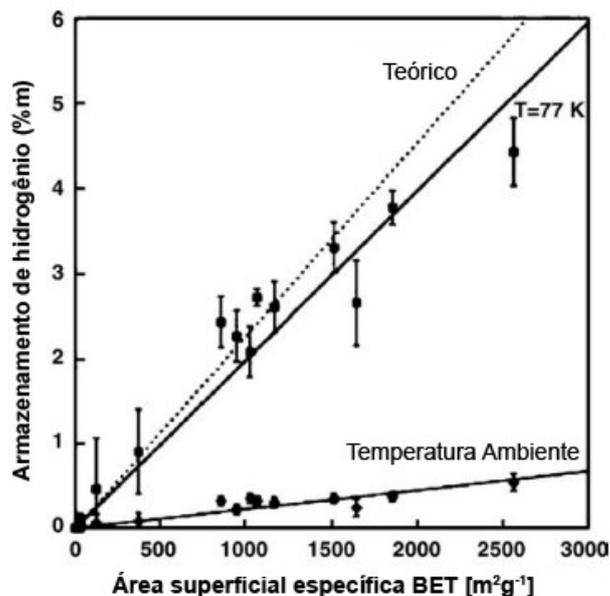


Figura 3.5 – Capacidade de armazenamento de hidrogênio a temperatura ambiente e a 77 K para diferentes materiais carbonosos. Adaptado de [15].

Nesses materiais, o processo de armazenamento é reversível, ou seja, o H_2 pode ser facilmente adsorvido e dessorvido por diversos ciclos. Por não necessitar de energia de ativação, apresenta uma rápida cinética de adsorção/dessorção [15]. Porém, as interações entre a molécula de H_2 e o substrato são fracas, permitindo que quantidades apreciáveis de H_2 só sejam adsorvidas em temperaturas criogênicas [4]. Em temperatura ambiente e pressões na faixa de 50 a 100 bar a capacidade de armazenamento cai para menos de 1 %m [13]. Um dos desafios atuais é aumentar a força de ligação para ao menos 15 kJ/mol, de forma que esses materiais armazenem H_2 em temperaturas próximas a ambiente [19].

3.2.3.2 Armazenamento por quimissorção: hidretos metálicos

Outra forma de armazenamento de hidrogênio é a partir de compostos hidrogenados. Alguns exemplos são: os carboidratos, amônia, complexos amônia-boranos, ácido fórmico, hidretos metálicos, entre outros.

De forma geral, esses materiais podem ser classificados em hidretos não-metálicos e hidretos metálicos. Os hidretos não-metálicos são compostos com hidrogênio ligado ao boro, carbono, nitrogênio ou oxigênio. Os hidrocarbonetos, por exemplo, são hidretos não-metálicos. Muitos metais, ligas metálicas e compostos intermetálicos reagem reversivelmente com o H_2 formando hidretos metálicos. Os elementos mais eletropositivos normalmente são mais reativos, como o escândio, o ítrio, os lantanídeos, os actínídeos, e os elementos do grupo do titânio e do vanádio [4]. Nessa revisão, será dado enfoque aos hidretos metálicos por serem os materiais explorados no estudo.

Os hidretos metálicos proporcionam uma elevada densidade volumétrica de hidrogênio, superior as formas tradicionais de armazenamento, conforme ilustrado na Figura 3.6. Eles são mais facilmente manuseáveis e uma forma mais segura de armazenamento, pois podem ser operados em pressões mais baixas.

Os metais/ligas formadoras de hidreto que absorvem e dessorvem hidrogênio reversivelmente em uma faixa moderada de temperatura e pressão são atraentes para aplicações de armazenamento de hidrogênio. Esses compostos são atraentes porque os átomos de hidrogênio estão ligados aos

átomos metálicos, formando uma estrutura compacta. A pressão de hidrogênio necessária para absorver hidrogênio é consideravelmente menor do que os 700 bar das técnicas de pressurização convencional, e não requer um sistema de armazenamento complexos, como os necessários para suportar altas pressões e temperaturas de até $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6]. Portanto, armazenar hidrogênio em forma de hidreto metálico é uma alternativa segura e econômica.

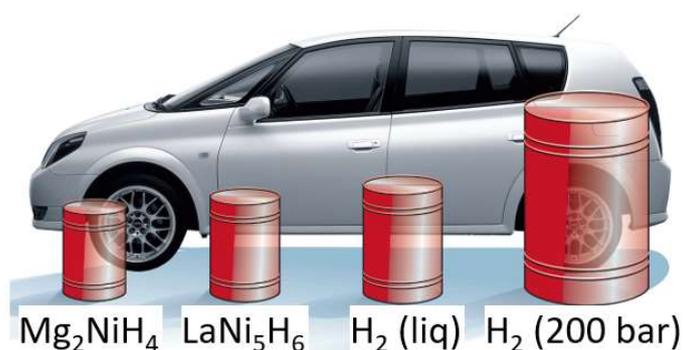


Figura 3.6 – O volume relativo a 4 kg de hidrogênio armazenado de formas distintas em comparação com o tamanho de um carro de passeio. Adaptado de [5].

A entalpia de ligação do hidrogênio nesses compostos costuma ser de 40 a 100 kJ/mol, muito superior ao apresentado nos processos de fisissorção (1 a 10 kJ/mol). Devido a elevada força de ligação é necessário temperaturas mais altas para a dessorção do hidrogênio. Além disso, em comparação com o processo de fisissorção, observa-se uma cinética de liberação mais lenta e menor reversibilidade [13].

A formação de um hidreto metálico inicia-se com a adsorção da molécula de H_2 na superfície do metal, que posteriormente é dissociada em dois átomos individuais de H. Os átomos são absorvidos nos sítios intersticiais da rede cristalina do metal, formando uma solução sólida (fase α) com a mesma estrutura cristalina do metal. Com o aumento da pressão de hidrogênio, aumenta-se a concentração de hidrogênio no metal e inicia-se a nucleação e crescimento da fase do hidreto (fase β) [5]. Um esquema ilustrativo da formação da fase hidreto (β) e da subsequente desidrogenação está apresentada na Figura 3.7.

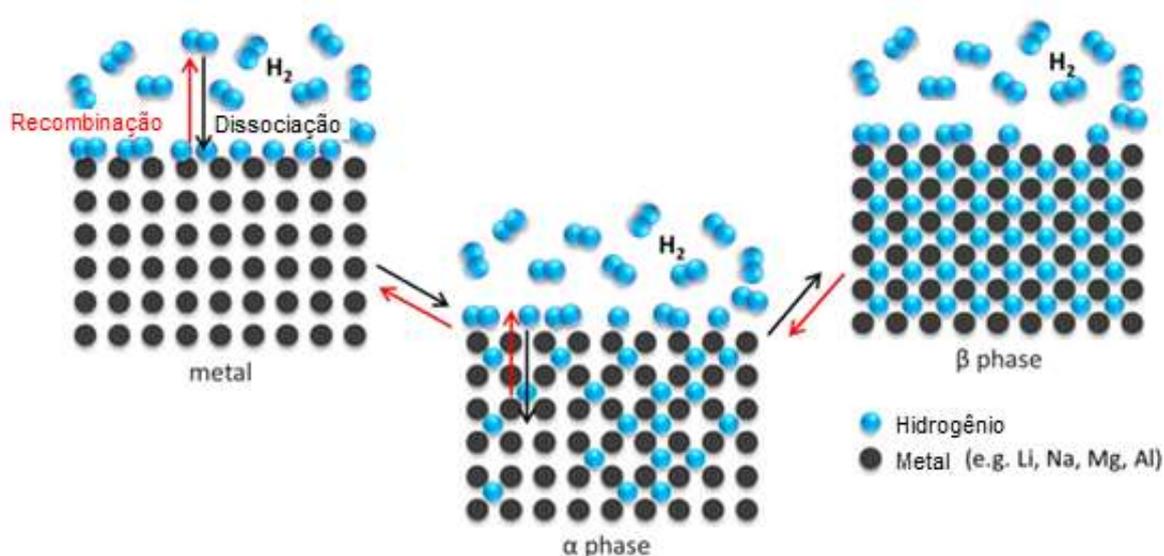


Figura 3.7 – Esquema ilustrativo representando as etapas do processo de hidrogenação de hidretos metálicos. Adaptado de [20].

Para uma reação ocorrer espontaneamente, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) deve ser negativa. Dado que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde ΔH e ΔS são a variação de entalpia e entropia, respectivamente. Para a reação de formação de hidreto, assumindo que os outros reagentes são sólidos, a pressão de hidrogênio é o único fator que deve ser considerado, a equação de van't Hoff (Eq. 1) pode ser combinada com a energia livre de Gibbs (Eq. 2). Dessa forma, pode ser visto que para que o ΔG ser negativo a pressão de operação (p_{op}) deve ser maior que a de equilíbrio (p_{eq}) [21].

A relação da p_{eq} com a temperatura pode ser visto nas curvas de pressão-composição-temperatura (PCT) (Figura 3.8). Na região de coexistência das fases α e β há um platô e seu comprimento corresponde a fração de hidrogênio que pode ser reversivelmente armazenado. Após a transformação total para fase β a pressão volta a aumentar rapidamente com a concentração de hidrogênio, ou seja, um grande aumento da pressão corresponde a um pequeno aumento da concentração de hidrogênio no material. A equação de van't Hoff (Eq. 1) relaciona a pressão de equilíbrio com a variação de entalpia e entropia em função da temperatura (T). Dessa forma, em um gráfico de $\ln(p_{eq}) \times 1/T$, a inclinação da reta corresponde a $\Delta H/R$ e a interseção com o eixo das ordenadas a $-\Delta S/R$. Uma vez que a variação da entropia corresponde, majoritariamente, a

transformação de hidrogênio molecular para hidrogênio atômico, o seu valor é praticamente constante para todos os hidretos, com o valor da entropia padrão do hidrogênio ($\Delta S^0=130 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Logo, o ΔH de formação do hidreto dita a temperatura e pressão de equilíbrio entre as fases.

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0}\right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_{eq}}{p_{op}} \quad (\text{Eq. 2})$$

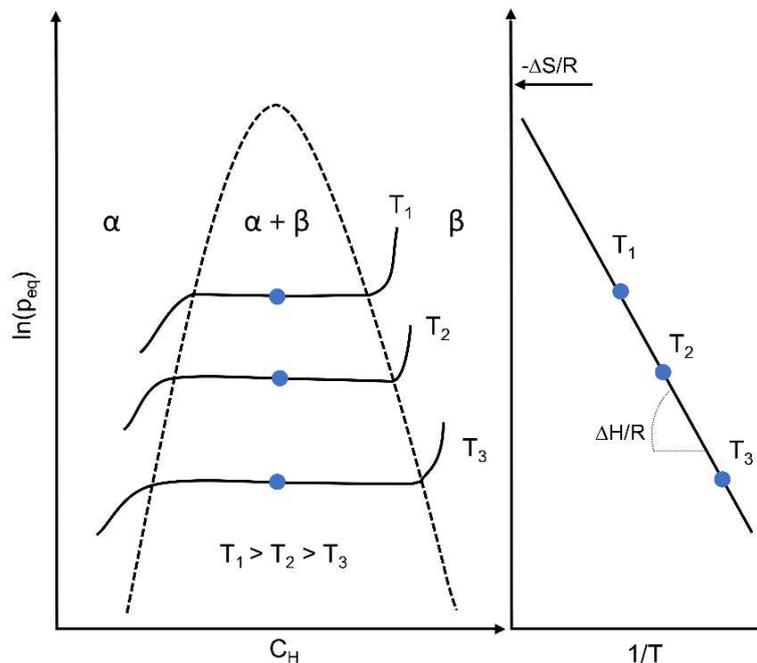


Figura 3.8 – Curvas de PCT para a reação de formação do hidreto (a), e o gráfico de van't Hoff da pressão de equilíbrio em função do inverso da temperatura, usado para obter propriedades termodinâmicas da reação de formação (b).

A entalpia de decomposição do hidreto, e, portanto, a força da ligação do hidrogênio com o metal, é o principal indicativo da estabilidade térmica do hidreto. Se a entalpia é alta, é esperado uma alta temperatura de dessorção. Os hidretos de maior capacidade de hidrogênio apresentam também as maiores temperaturas de dessorção, como o Li, La, Ti, Ca e Mg. É desejado que os hidretos sejam capazes de sorver e dessorver em temperatura ambiente, logo, é necessário reduzir a entalpia de decomposição [21]. O MgH_2 , por exemplo, tem uma capacidade de armazenamento teórico de 7,7 %m; porém, apresenta uma

elevada temperatura de dessorção ($> 300\text{ °C}$), cinética lenta de dessorção, e alta reatividade ao ar [22].

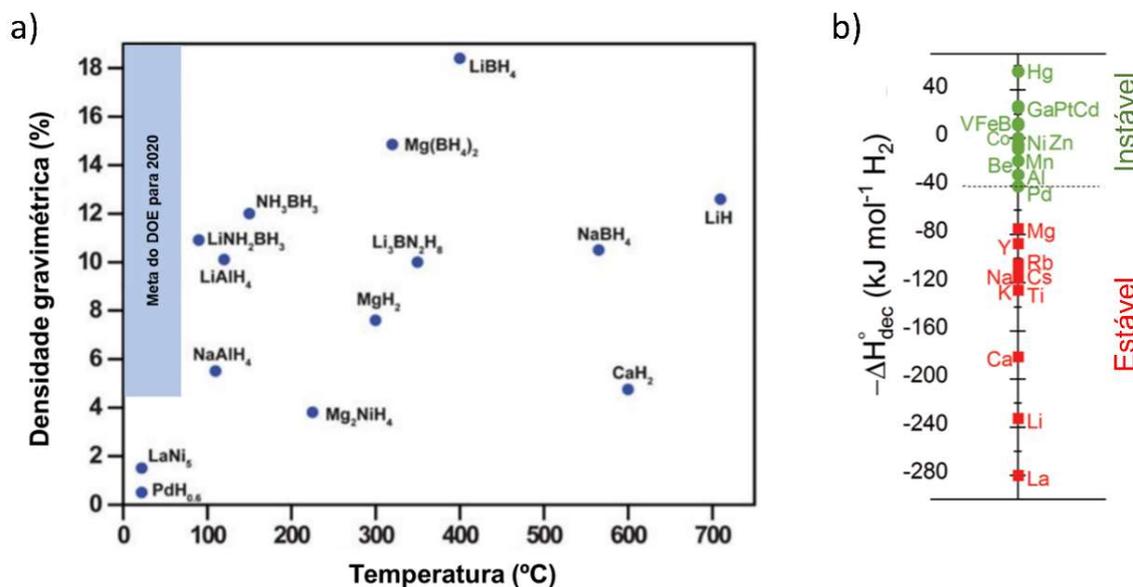


Figura 3.9 - Relação da capacidade de armazenamento de H_2 de hidretos com a temperatura de dessorção (a) e suas entalpias de decomposição (b). Adaptado de [23] (a) e [21] (b).

Os hidretos metálicos formados a partir de compostos intermetálicos (AB_xH_y) são interessantes por poder combinar as propriedades dos elementos. O elemento 'A' costuma ser um metal de transição ou um metal de terras raras formador de hidretos; já o elemento 'B' é um metal de transição que forma hidretos instáveis. As classes mais comuns para aplicação em armazenamento de hidrogênio são os AB (TiFe, ZrNi), AB_5 (LaNi_5), A_2B (Mg_2Ni , Ti_2Ni), AB_3 (CeNi_3 , YFe_3). Algumas de suas propriedades estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades de hidrogenação de diferentes hidretos metálicos [5].

Tipo	Metal	Hidreto	Capacidade (%m)	P _{eq} (bar), T (°C)
Elementar	Pd	PdH _{0,6}	0,56	0,02, 25
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,37	2, 25
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	3,01	10 ⁻⁸ , 50
AB	FeTi	FeTiH ₂	1,89	5, 30
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	1, 282
CCC	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	2,60	10, 40

3.3 Polímeros em sistemas para armazenamento de hidrogênio

Os materiais poliméricos são uma classe de materiais muito versátil, apresentando propriedades distintas que permitem ser usados em uma grande gama de aplicações. Mesmo limitando-os ao uso relacionado à armazenamento de hidrogênio, os polímeros podem desempenhar diferentes papéis.

Alguns polímeros, em especial os microporosos e polímeros condutores, apresentam potencial para uso como material armazenador de hidrogênio. Polímeros de microporosidade intrínseca (PMI), por exemplo, são capazes de armazenar quantidade significativas de hidrogênio em temperaturas criogênicas. Tian *et al.* [24] sintetizaram PMI e PMI modificado com grupos metilas e observaram aumento de área superficial dos polímeros que contribuiram para melhora da capacidade de armazenamento de H₂, alcançando 3,1 %m a -196 °C e pressão de H₂ de 18 MPa.

Já para os polímeros condutores, apesar de dificuldades de reprodutibilidade dos resultados [25], alguns estudos observaram uma capacidade de armazenamento de H₂ para a polianilina (PANI) e polipirrol (PPY) de até 8 %m [26]. Postulam que os elétrons π deslocalizados de sua cadeia possam levar a interações de van der Waals mais intensas com a molécula de hidrogênio [27]. Os polímeros sulfonados, como a poli(éter éter cetona) sulfonada (PEEKS) e a poli(éter imida) sulfonada (SPEI), também foram estudados devido à elevada estabilidade térmica e resistência química. A inserção do grupo sulfona aumenta a condutividade prótonica do sistema por

introduzir grupos hidrofílicos à sua estrutura, que também leva um aumento da área superficial por aumentar a sua mesoporosidade [28].

A área de aplicação mais estudada para os polímeros, por um outro lado, é a sua utilização junto a partículas formadoras de hidretos metálicos, que nesses sistemas, é a fase responsável pelo armazenamento de H₂. As funções dos polímeros nesses sistemas compósitos são amplas, e dependem de alguns fatores mais principalmente do tipo de partícula metálica usada. Até o momento, a maior parte dos estudos realizados selecionaram os materiais poliméricos com um ou mais dos seguintes objetivos:

- Melhorar a resistência ao ar das partículas metálicas, pois a maior parte delas são bastante reativas à oxigênio e outras impurezas gasosas; assim, busca-se dificultar a difusão dessas moléculas a partir da introdução de uma fase polimérica [6,8,29–32].
- Obter estabilidade dimensional a partir da acomodação da expansão volumétrica dos hidretos metálicos durante os ciclos de sorção-dessorção, aprisionando-os e amenizando as consequências de sua pulverização [7,33–35].
- Permitir que esses sistemas sejam processados em diferentes geometrias, obtendo materiais na forma de particulado, membranas, chapa, cilindros, etc [29,33,36].

Essa área de pesquisa é relativamente recente, como podemos ver na Figura 3.10, concentrando maior parte dos estudos na última década. Um grupo limitado de polímeros e partículas metálicas foram explorados. Entre os polímeros, os mais utilizados foram aqueles classificados como vítreos, condutores e elastoméricos / tenacificados, e poliolefinas semicristalinas [37].

Os polímeros aqui classificados como vítreos são aqueles polímeros amorfos que apresentam temperatura de transição vítrea superior à temperatura ambiente. Em geral, esses polímeros apresentam uma estrutura química que restringem a mudança conformacional, precisando de mais energia para iniciar a movimentação coordenada dos segmentos da cadeia. Essa restrição pode ser causada por ramificação, grupos laterais volumosos ou polares, segmentos

rígidos na cadeia, entrecruzamento e mudanças de isomerismo [38,39]. A imobilidade da fração amorfa confere aos polímeros vítreos uma baixa difusividade à gases e um efeito mais acentuado do tamanho da molécula gasosa nas suas propriedades de transporte de gases. Por isso, foram explorados com partículas metálicas sensíveis a exposição ao ar. Poli(metilmetacrilato) (PMMA), por exemplo, foi quase que exclusivamente usado com micro e nanopartículas de Mg, que são muito sensíveis a oxidação [8,23,30–32,40–44]. Outro polímero vítreo que foi estudado, mas em número de publicações bem inferior, foi o poliestireno (PS). Os estudos com a poli(éter imida), que estão apresentados na Figura 3.10, são os derivados dessa tese.

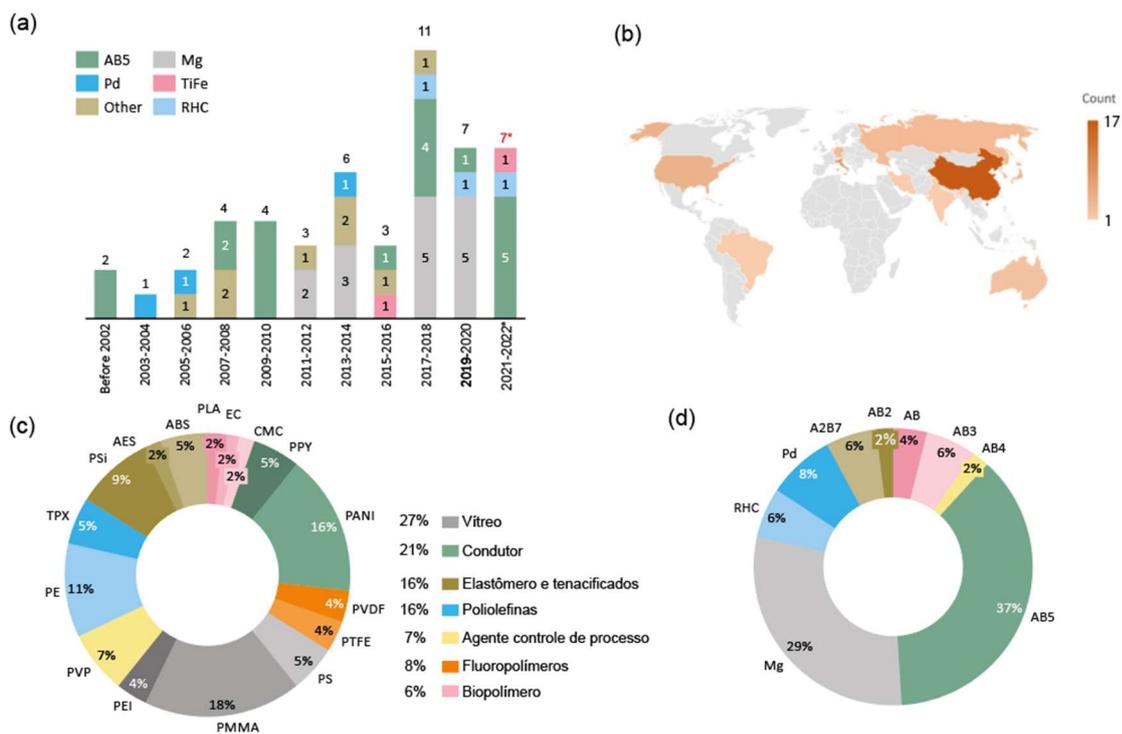


Figura 3.10 – Evolução do número de publicações sobre o desenvolvimento de diferentes sistemas de compósitos poliméricos com partículas formadoras de hidretos metálicos (a) e a distribuição geográfica dos grupos de pesquisa estudando esse tema (b). Gráfico de pizza mostrando os diferentes polímeros (c) e classe de partículas formadoras de hidretos metálicos (d). Adaptado de [37].

Os polímeros condutores como parte de um sistema compósitos foram usados quase exclusivamente em aplicações eletroquímicas. Estudos

publicados sugerem que esses polímeros podem melhorar a performance de eletrodos negativos feitos de compostos intermetálicos em baterias de Níquel-Hidreto metálico (Ni-MH). Os compostos intermetálicos mais utilizados são os da classe AB_3 , AB_5 e A_2B_7 . Foram reportadas melhoras na capacidade de descarga [45–48], retenção de capacidade [45,47–53], e cinética [46,48,50,53–55].

A elasticidade dos elastômeros e dos polímeros tenacificados com uma fase elastomérica foram explorados para melhorar a estabilidade dimensional, permitindo a expansão volumétrica e a ancoragem dos hidretos metálicos. Os elastômeros, em geral, possuem alta permeabilidade com baixa seletividade, portanto, é esperado que o H_2 se difunda na matriz sem impedimentos significativos. Entretanto, o O_2 também pode facilmente chegar à superfície das partículas. Por isso, são predominantemente utilizadas com partículas que podem ser reativadas após exposição ao ar, como as ligas do tipo AB_5 [34,56,57] e Pd [57,58]. Para os polímeros tenacificados como os terpolímeros acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) [29] e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) [7,35,59], são esperados valores de permeabilidade intermediários, uma vez que são formados por uma matriz vítrea de poli(estireno-acrilonitrila) (SAN) com adição de partículas de elastômeros dispersas – EPDM e polibutadieno (PB), para AES e ABS, respectivamente.

Entre as poliolefinas semicristalinas, apenas o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polimetilpenteno (TPX) foram explorados. Esses polímeros são semicristalinos, com baixa densidade, alta resistência química e à hidrólise e possuem boa processabilidade. No grupo dos polímeros semicristalinos, uma propriedade que deve ser considerada para a seleção de um polímero é sua temperatura de fusão (T_m). Em temperaturas acima da T_m , o polímero se comporta como um líquido viscoso, reduzindo significativamente as propriedades vantajosas de um polímero semicristalino (barreira a gases, mecânica, etc.). Portanto, é importante usar um polímero com T_m acima da temperatura de dessorção do hidrogênio do hidreto em questão. Comparando os dois polímeros dessa classe que foram utilizados, o TPX e o PEAD, tem-se que o primeiro possui um T_m de 231 °C, maior do que os 130-138 °C observados para o PEAD. Portanto, o TPX pode ser usado com compostos hidretos reativos

(RHC) de alta temperatura de dessorção, como o baseado em $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ [6]. O PEAD, por outro lado, foi usado com hidretos metálicos com baixa temperatura de dessorção, como as ligas AB_5 que dessorvem em temperatura ambiente [60,61].

Em relação as ligas metálicas, Mg e do tipo AB_5 foram as mais estudadas, representando quase 66% dos trabalhos publicados na área (Figura 3.10- d). De fato, essas ligas são uma das classes mais populares para aplicação de hidrogênio [62]. Ligas de Mg e baseadas em Mg são amplamente estudadas principalmente por causa de sua excepcional capacidade gravimétrica, já as ligas AB_5 por absorverem H_2 em temperatura ambiente com rápida cinética e sem condições especiais de ativação. Por essa razão, a discussão ao longo da revisão se concentrará nessas duas classes.

3.3.1 Compósitos poliméricos com ligas baseadas em Mg

O Mg é comumente estudado para aplicações de armazenamento de hidrogênio devido à sua alta capacidade de sorção de hidrogênio, reversibilidade, baixo custo, grande disponibilidade e não-toxicidade [20,63]. O hidreto simples, MgH_2 , possui uma capacidade gravimétrica e volumétrica de 7,6 %m e 110 H_2/L , respectivamente [64,65]. Outros hidretos à base de Mg relevantes para armazenamento de hidrogênio são Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 e Mg_2NiH_4 . Até agora, apenas MgH_2 e Mg_2NiH_4 foram utilizados na preparação de sistemas com polímeros. Os outros hidretos à base de Mg apresentam temperaturas de dessorção mais altas devido a sua maior entalpia de formação [66], o que impede a utilização em compósitos com a maioria dos polímeros comerciais. Na verdade, até mesmo as temperaturas de dessorção de MgH_2 e Mg_2NiH_4 podem ser suficientemente altas para degradar termicamente as macromoléculas do polímero. Portanto, uma avaliação abrangente da estabilidade térmica de diferentes sistemas baseados em polímeros durante múltiplos ciclos de hidrogenação ainda é necessária.

Apesar da excelente capacidade de armazenamento de H_2 , o Mg apresenta uma cinética de sorção/dessorção de hidrogênio lenta e uma alta entalpia de decomposição de seu hidreto, apresentando cinética viável apenas

em temperaturas superiores a 300 °C [20]. A nanoestruturação tem se mostrado uma metodologia eficaz para melhorar a cinética de hidrogenação do Mg a uma temperatura mais baixa. Por isso, a maioria das rotas de produção mecanoquímica usadas para produzir ligas à base de Mg para aplicações de armazenamento de hidrogênio visam produzir grãos em nanoescala, aumentando a área de contorno de grão e, conseqüentemente, o excesso de entalpia [20,67–69]. No entanto, produzir nanopartículas pode desestabilizar o hidreto do metal, o que exige o confinamento das nanopartículas para ancorá-las e evitar o crescimento de grãos.

Nesse sentido, os polímeros têm sido apontados como uma solução promissora para o problema de estabilização de nanopartículas, além de contribuir para o controle e redução da difusão de gases prejudiciais à reação de hidrogenação. Isso é particularmente importante, já que hidretos à base de Mg são sensíveis a O₂, H₂O e outros contaminantes [63]. Por essa razão, muitos estudos propuseram proteger esses materiais com um revestimento polimérico para aumentar sua resistência ao ar.

Um dos primeiros estudos com Mg e polímero foi apresentado por Jeon *et al.* [8], no qual os autores produziram um sistema de nanopartículas de PMMA – Mg (nMg, 61 %m). O nMg (4,9 ± 2,1 nm) foi sintetizado por uma reação de redução de bis(ciclopentadienil)-magnésio em uma solução de PMMA em tetrahidrofurano (THF). Nessa abordagem, o polímero tem duas funções principais: durante a síntese, atua como um ligante e, após a evaporação do solvente, melhora a resistência do nMg ao ar devido à sua alta permeabilidade seletiva de H₂/O₂. O compósito armazenou cerca de 4 %m de H₂ a 200 °C e 35 bar em 30 min, o que corresponde a 6 %m de Mg; o Mg micrométrico não armazenou H₂ nestas mesmas condições (Figura 3 - b). Os difratogramas de difração de raios X (DRX) (Figura 3 - f) após 3 dias de exposição ao ar e o difratograma obtidos em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) após 2 semanas mostram apenas um pico discreto relacionado a óxidos e hidróxidos, sugerindo que o PMMA melhorou a estabilidade do ar, evitando a difusão de O₂ e H₂O em direção a superfície nMg (Figura 3 – a).

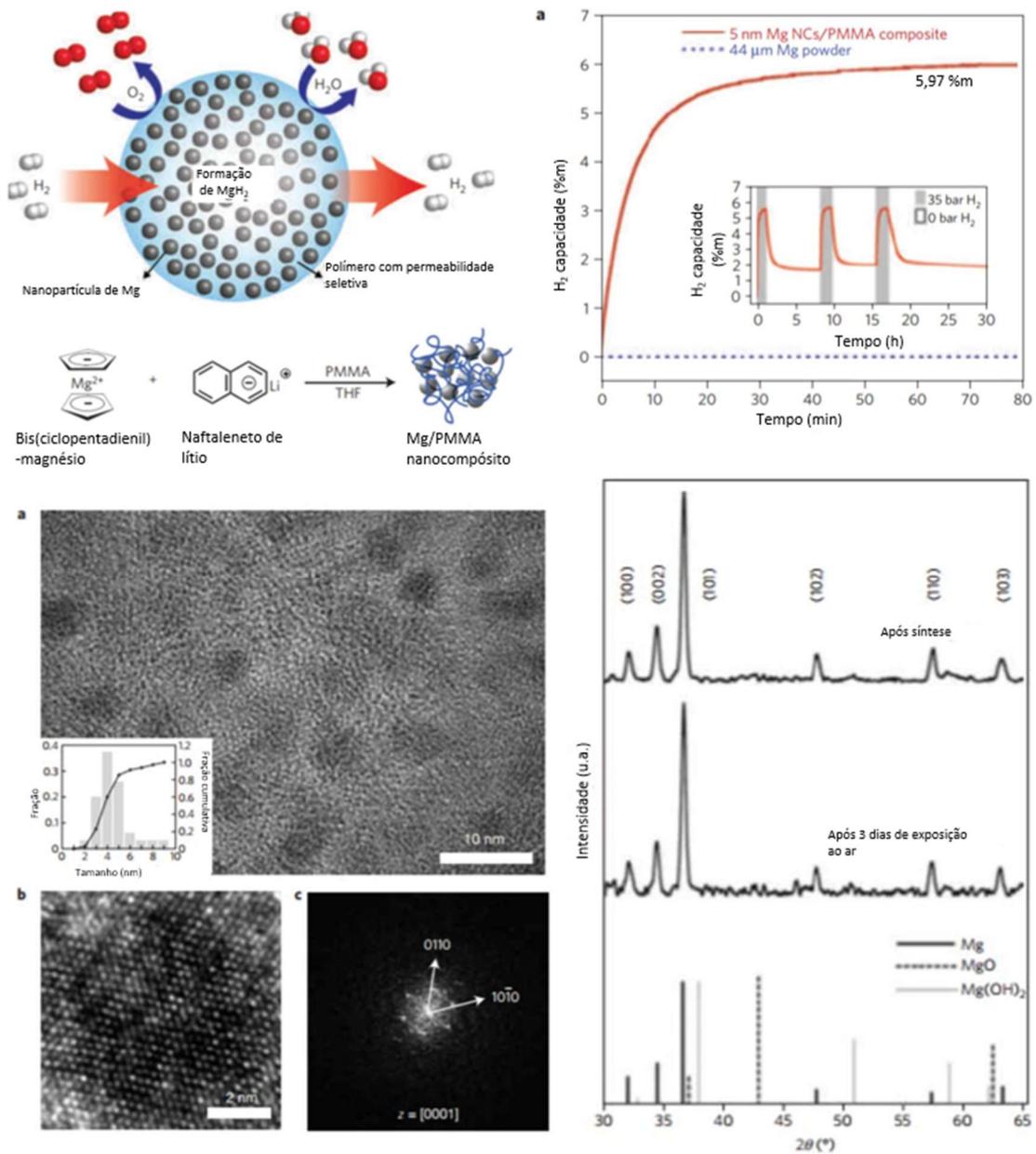


Figura 3.11 - Esquema representando a permeabilidade seletiva de uma camada de PMMA e a abordagem de síntese usada para preparar compósitos nMg-PMMA (a). Curvas de sorção de H₂ dos compósitos nMg-PMMA a 200 °C e 35 bar (b). Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do compósito nMg-PMMA (c) e uma imagem de um único nMg (d). Difratoograma obtido por TEM mostrando a rede de 2,789 Å, correspondente ao espaçamento do plano (002) do magnésio hexagonal (e). Padrão de difração DRX do compósito como sintetizado e após exposição ao ar por 3 dias (f). Adaptado de [8].

Em outro estudo do mesmo grupo [30], os autores investigaram o papel de diferentes concentrações de Mg e polímeros (PMMA, PLA, PS e PEAD) nas propriedades de sorção de hidrogênio dos compósitos. Foi sugerido que a interação dos componentes na interface desempenha um papel importante [30]. As interfaces rígidas são encontradas em sistemas onde há uma forte interação entre a partícula de carga e a matriz. Nesta região, as macromoléculas poliméricas estão dispostas de forma diferente, com menor mobilidade, o que dificulta a difusão do gás [70]. Em sistemas com nanopartículas, o volume da interface é mais representativo, portanto, o transporte de gás no compósito tem maior contribuição da rigidez da interface.

Ao contrário da crença comum, maiores frações da fase polimérica não é necessariamente proporcional à melhoria da resistência do ar; em outras palavras, aumentar o teor de polímero não significa melhor proteção. Ruminsk *et al.* [30] encontraram uma fração crítica de nMg de 42 %v, significando que em sistemas com maior fração de partícula (menor fração de polímero), a propriedade das interfaces será predominante. A melhora da resistência do ar foi atribuída a dois mecanismos: (i) predominância de interfaces rígidas que reduzem a permeabilidade ao gás e (ii) aumento da tortuosidade do caminho de difusão das moléculas do gás [30].

Apesar de ser promissor para resistência ao ar de compósitos altamente carregados, uma forte interação polímero-metal pode ser prejudicial para as propriedades de sorção de hidrogênio quando a liga formadora de hidreto requer um processo de ativação, como observado em um sistema AB₅-polisiloxano [57]. Mas essa hipótese deve ser avaliada com cuidado porque este comportamento não foi relatado para o mesmo par de metal-polímero [34].

Outros estudos investigaram o uso de PMMA com Mg. Cho *et al.* [31] mostraram que a massa molar do PMMA não afetou o diâmetro do nMg sintetizado, mas uma massa molar maior aumentou a fração de partículas de nMg nos compósitos. Em outro [43], concluiu-se que a adição de nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT) junto ao PMMA melhorou a deposição de nMg e produziu um canal nanométrico para difusão de H₂. O compósito resultante sorveu até 6,7 %m a 200 °C e 20 bar, enquanto o Mg puro apenas

1,75 %m nas mesmas condições. Um estudo do mesmo grupo [32] mostrou que a concentração de PMMA afetou o tamanho do nMg, e o compósito ficou estável ao ar por até 30 dias e mostrou reversibilidade por até três ciclos de hidrogenação. No entanto, uma quantidade residual de H₂ permaneceu aprisionada no compósito [32].

Setijadi *et al.* [41] sintetizou nMg em uma solução de ciclohexano usando di-n-butilmagnésio e PS. O PS produziu partículas maiores (~100 nm) em comparação com o PMMA [8,30–32,43], conforme pode ser visto na Figura 3.12, mas o compósito desorveu até 5,8 %m a 300 °C, mais do que os 5,0 %m observados pelo nMg sem revestimento. No entanto, o nMg protegido por PS parece ser menos estável ao ar do que os métodos discutidos anteriormente com PMMA, pois a exposição ao ar de 24 horas reduziu 30% da capacidade de H₂ [41].

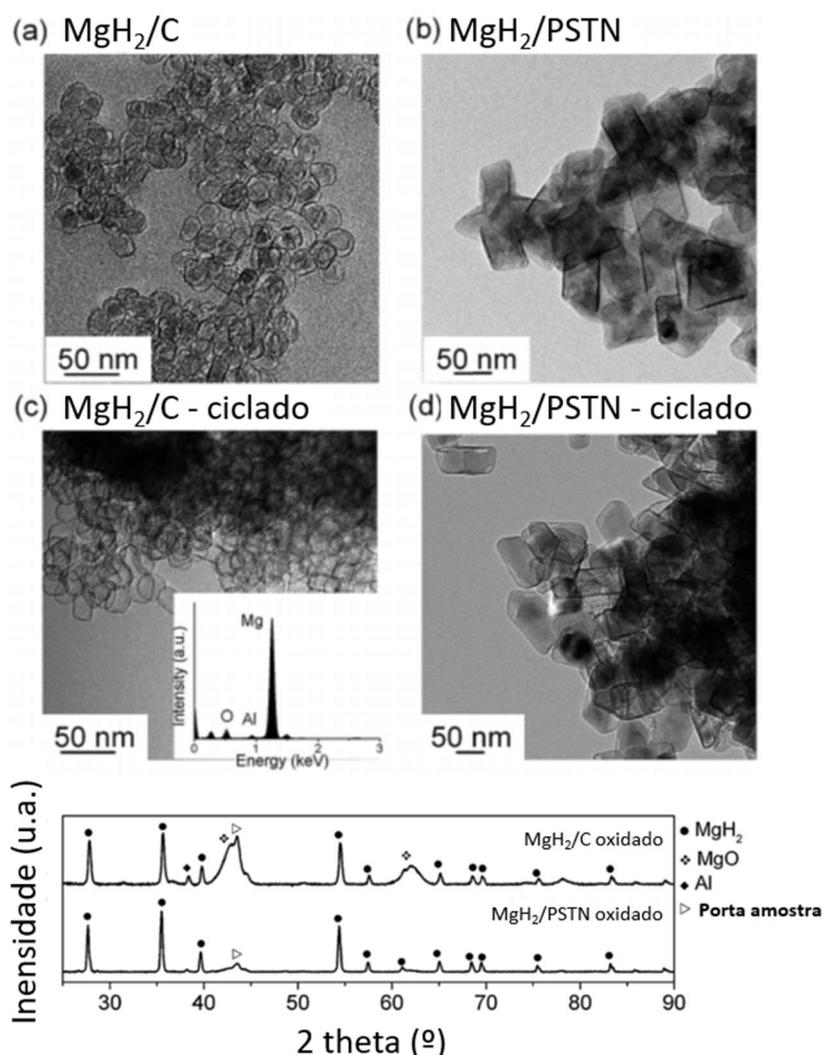


Figura 3.12 - Micrografias de MET do MgH₂ produzido a partir de hidrogenólise sem poliestireno (MgH₂/C) e com poliestireno (MgH₂/PSTN) antes (a-b) e após (c-d) ciclos de sorção de H₂. Padrão de DRX das amostras expostas ao ar por 24 h (e) [41].

Todos os métodos para obtenção de compósitos de polímero com Mg descritos até agora são do tipo *bottom up*, o que significa que as partículas são sintetizadas quimicamente a partir de unidades básicas em partículas maiores, mas não apenas métodos do tipo *bottom up* foram propostos para produzir sistemas de polímero com Mg, também abordagens do tipo *top down*, que significa obter as partículas por métodos físicos a partir de materiais de partida maiores. A ablação a laser [40] e a moagem de alta energia mostraram resultados promissores [42], com compósitos Mg-Mg₂Ni exibindo melhor

capacidade de dessorção e sorção de H_2 . Solventes e compostos poliméricos, como polivinilpirrolidona (PVP) e carboximetilcelulose (CMC), foram usados como agentes de controle de processo para refinar as partículas de Mg durante a moagem e reduzir o início de reações de dessorção de H_2 , levando a uma melhor cinética de hidrogenação e maior capacidade de H_2 . [71] [72].

3.3.2 Compósitos poliméricos com ligas do tipo AB_5

Ligas do tipo AB_5 são uma importante classe de material para armazenamento de hidrogênio. O elemento A é um elemento alcalino e de terras raras, enquanto o elemento B é geralmente um metal de transição [73]. $LaNi_5$ é o intermetálico mais estudado desta família; ele apresenta uma estrutura hexagonal tipo $CaCu_5$ ($P6 / mmm$), onde os átomos de hidrogênio são acomodados preferencialmente em sítios intersticiais tetraédricos (Figura 3.13 - a) [74]. Uma das razões para o amplo interesse em $LaNi_5$ é sua absorção rápida e reversível de hidrogênio em temperatura ambiente sob pressão moderada de hidrogênio [5]. A reação com hidrogênio produz o hidreto $LaNi_5H_6$ com uma entalpia de reação de $30,8 \text{ kJ.mol}^{-1} H_2$ [75]. Em consequência da alta densidade de ambos os elementos, a capacidade gravimétrica de hidrogênio é de 1,4 %m. Mas, por outro lado, $LaNi_5$ tem uma alta capacidade volumétrica, podendo ser potencialmente explorada em aplicações estacionárias.

Para ajustar suas propriedades termodinâmicas para diferentes aplicações é possível realizar a substituição elementar parcial dos elementos [76]. Al, Mn, Co, Fe, Cu e Sn são alguns dos elementos usados para a substituição parcial do Ni [75]. Em geral, é visto uma correlação entre o volume da célula unitária e a pressão de equilíbrio [76]. Nota-se, porém, que esse aumento de pressão de equilíbrio é acompanhado pela perda da capacidade de armazenamento (Figura 3.13 - c).

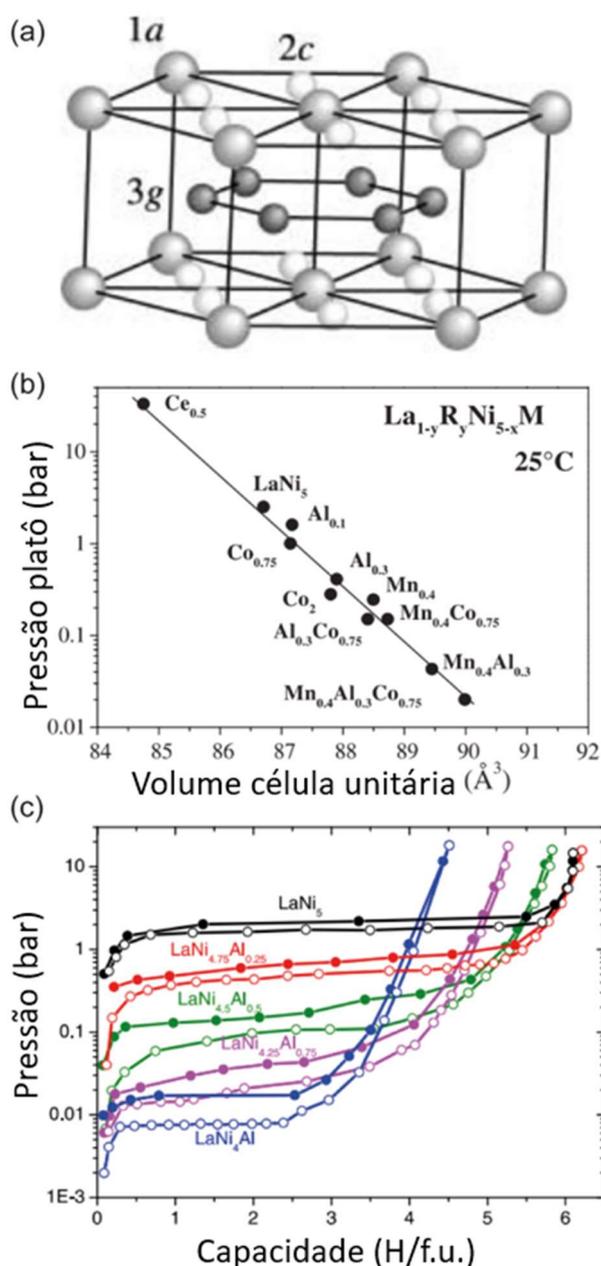


Figura 3.13 – Estrutura cristalina dos compostos do tipo AB_5 (do tipo $CaCu_5$) (a) [76]. Correlação da pressão de equilíbrio e volume da célula unitária de diferentes compostos do tipo AB_5 (b) [76]. Efeito da substituição de Al em diferentes concentrações nas curvas de PCI (c) [77].

A pulverização é um problema comum para ligas do tipo AB_5 , como $LaNi_5$. Quando absorve hidrogênio, o $LaNi_5$ sofre uma expansão volumétrica de 22,4% em volume [78,79]. Essa expansão é consequência da acomodação dos átomos de hidrogênio na rede da liga metálica, mas devido à fragilidade das partículas,

as tensões geradas internamente as fraturam em fragmentos menores, fenômeno esse conhecido como pulverização ou decrepitação. A expansão volumétrica deve ser cuidadosamente considerada para o projeto de um reator para armazenamento de hidrogênio. A decrepitação progressiva das partículas durante os ciclos muda a disposição das partículas no leito de hidreto metálico, conforme pode ser visto na Figura 3.14 [80,81]. Partículas menores se movem para a parte inferior, alterando a distribuição da relação de empacotamento e aumentando as tensões geradas, especialmente nas paredes inferiores do reator [80,81]. Dependendo das tensões geradas, podem levar a deformação plástica da parede do reator, comprometendo a segurança dele [79]. Além disso, o aumento da área superficial específica promove uma maior reatividade e conseqüentemente susceptibilidade à oxidação.

Para minimizar esses efeitos, materiais poliméricos têm sido incorporados aos sistemas para acomodar a expansão volumétrica das partículas, imobilizá-las e proteger da atmosfera oxidante. Alguns autores reportaram que a modificação química da superfície de partículas de AB_5 melhora a sua resistência à impurezas gasosas [82–84]. Essa proteção, entretanto, estaria limitada à uma etapa de ciclagem, pois a inevitável pulverização das partículas metálicas criaria superfície não tratadas. Logo, uma nova exposição levaria a inativação das partículas. Compósitos poliméricos por um outro lado, protegeriam continuamente as partículas de hidreto metálico, permitindo que o material seja reexposto após os ciclos.

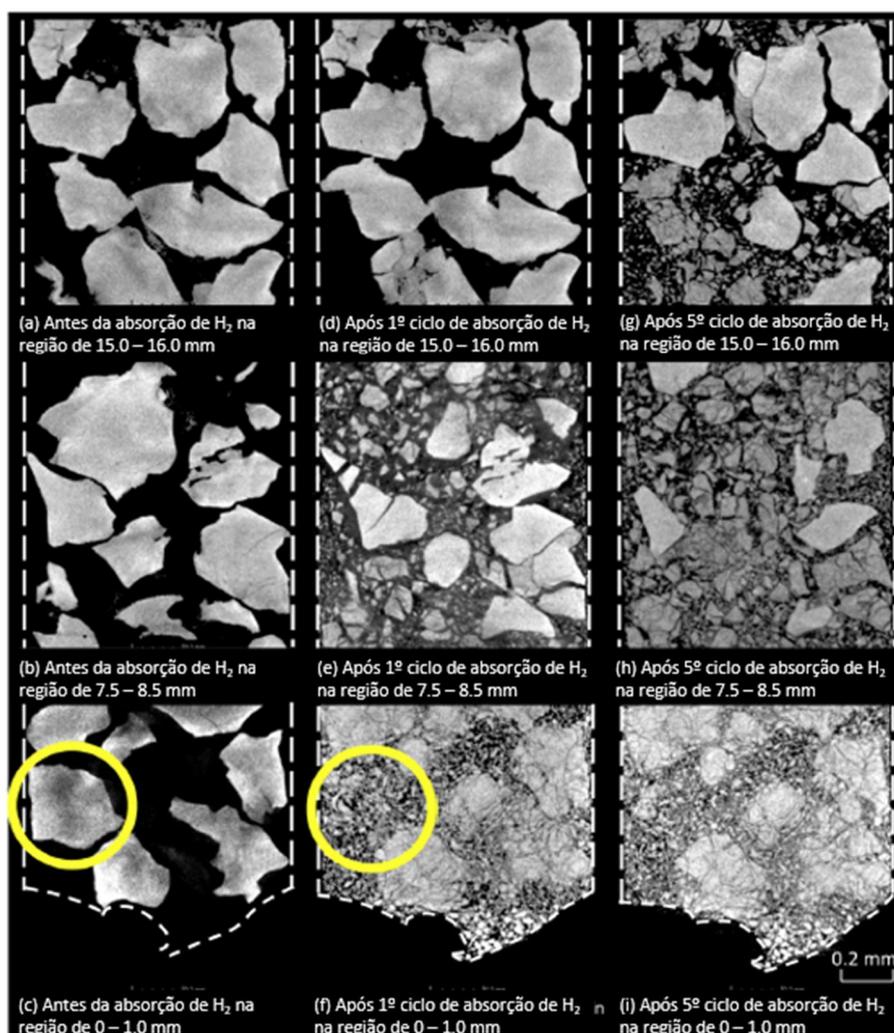


Figura 3.14 – Corte transversal representando a distribuição das partículas de ligas do tipo AB₅ em diferentes posições do reator e os efeitos da pulverização com o passar dos ciclos. O círculo amarelo mostra a região que antes dos ciclos de hidrogenação correspondia apenas à uma partícula metálica [81].

Para melhorar a estabilidade dimensional e reduzir as tensões geradas na parede do reator, compósitos poliméricos com hidretos metálicos foram desenvolvidos. Elastômeros de silicone comerciais com diferentes rigidez, como a ELASTOSIL[®] M4648, uma resina mais rígida (Tipo A na Figura 3.15), e a WACKER SilGel[®] 612, uma resina macia (Tipo B na Figura 3.15), que foram consideradas eficazes como matriz para compósitos altamente preenchidos com MmNi_{4.4}Mn_{0.1}Co_{0.5} (96,5 %m) [34].

Esses compósitos, registrados como Hydrage[™], foram produzidos por meio da vulcanização do elastômero junto com as partículas do tipo AB₅ (Figura

3.15– a). Nesses compósitos, as partículas de AB_5 permaneceram imobilizadas após 100 ciclos, mantendo a forma sem formar trincas. Além disso, foi possível aumentar a fração de preenchimento dos materiais no reator (50 – 55% para os compósitos e 37% para o AB_5), e reduzir significativamente as deformações geradas na parede do tanque (Figura 3.15– b). Esses resultados podem ser atribuídos a uma boa distribuição de partículas de AB_5 e à natureza elástica do silicone. De fato, a rigidez da resina tem um papel importante na deformação gerada no tanque (Figura 3.15– b) [34]. Além disso, a adição de um elastômero não alterou as propriedades de sorção de H_2 da liga, conforme observado nas curvas de PCI (Figura 3.15– c).

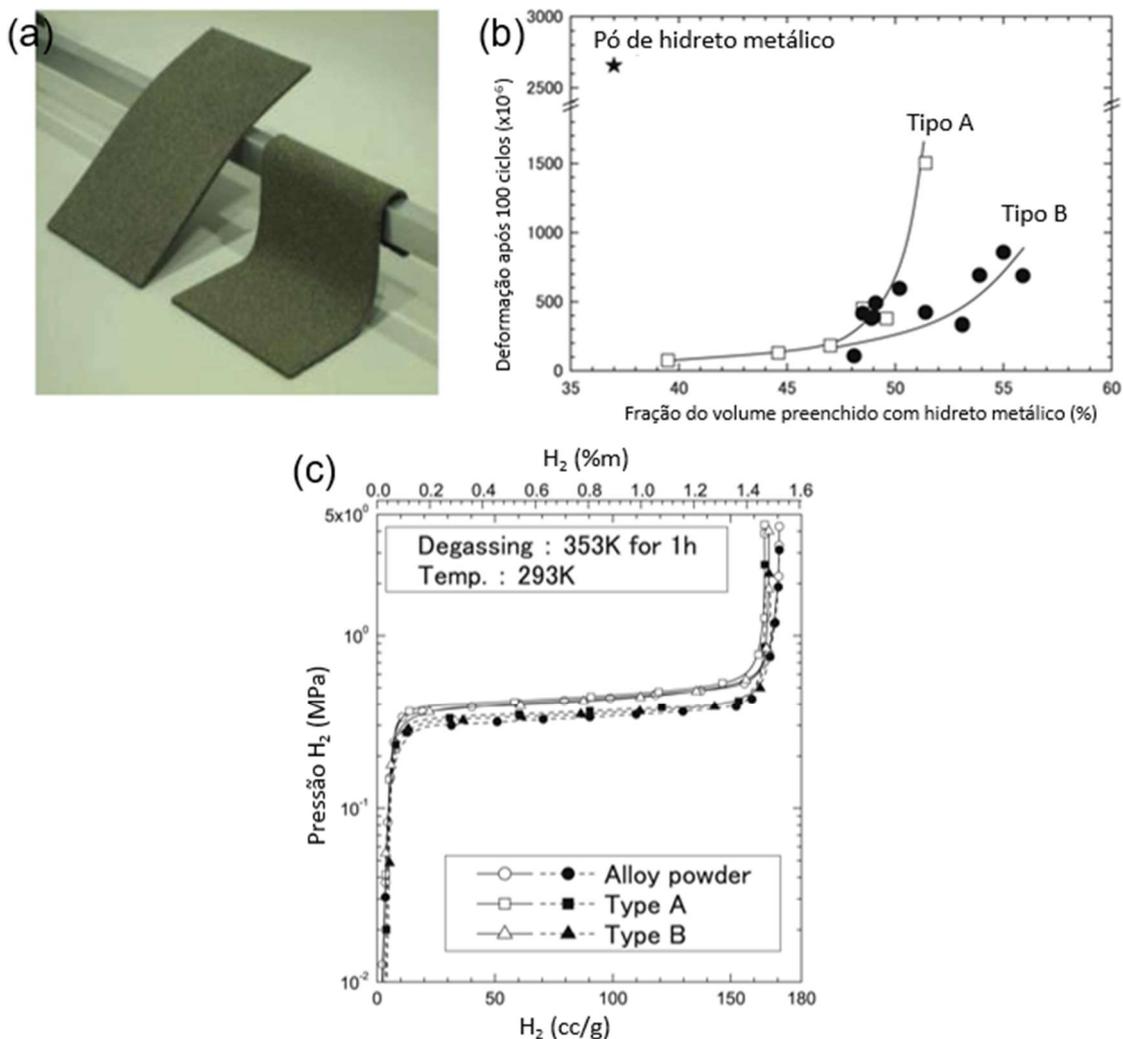


Figura 3.15 - Os compósitos Hydrage™ produzidos com resinas de rigidez diferentes (a), o efeito do tipo de compósito nas deformações desenvolvidas na

parede do tanque após 100 ciclos e comparação com AB₅ puro (b) e as curvas PCI dos dois compósitos produzidos neste estudo a 293 K (c). O tipo A é o compósito preparado com uma resina mais dura, ELASTOSIL[®] M4648, enquanto o tipo B é preparado com uma resina mais macia, WACKER SilGel. Adaptado de [34].

Polímeros tenacificados com fase elastomérica, como o ABS e AES, têm sido explorados para compósitos com hidretos AB₅, aumentando a estabilidade dimensional, processabilidade e mantendo a forma do sistema após os ciclos de hidrogenação [7,29,35,59].

Pentimalli *et al.* prepararam pellets cilíndricos de 6 mm de diâmetro de MmNi_{4.5}Al_{0.5} com baixa concentração (20 %m) de ABS. A mistura dos materiais foi realizado por moagem de alta energia sob atmosfera de vácuo, e a seguir, foram conformados em uma prensa com aquecimento em diferentes temperaturas (130, 150 e 175 °C) [35,59]. A amostra prensada a 175 °C apresentou estrutura mais compacta do que as prensadas a temperaturas mais baixas e foi efetiva em acomodar a expansão volumétrica das partículas de AB₅. Essa formulação precisou de cerca de 50 ciclos para atingir a capacidade máxima [59]. A hipótese dos autores para esse comportamento é de que os múltiplos ciclos de ativação do AB₅ são necessários para à criação de uma rede de microfissuras na matriz do ABS que permitem a permeação do H₂ [59]. No entanto, os compósitos apresentaram volume de vazios significativo na interface AB₅-ABS, onde ocorreria facilmente o transporte de H₂, como pode-se observar nas micrografias da Figura 3.16.

Outra explicação é de que uma camada de óxido se formou na superfície do AB₅ durante a compactação a 175 °C por 30 min ao ar, dificultando a difusão do hidrogênio para o interior das partículas metálicas. Além disso, a análise de hidrogenação foi realizada por técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) não isotérmico, onde a amostra foi aquecida a 10 °C.min⁻¹ até 100 °C. Esse tempo possivelmente não foi o suficiente para que a amostra fosse completamente ativada, uma vez que outros estudos mostraram que a hidrogenação de cilindros de ~3 mm de diâmetro de AES-LaNi₅ levou quase 8 horas para atingir a capacidade total [29].

Um resultado importante desse estudo foi que o ABS não sofreu alterações químicas significativas durante o processo de sorção-dessorção de hidrogênio por múltiplos ciclos e temperaturas de até 100 °C, como evidenciado pela análise dos espectros de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) [59]. A análise de hidrogenação foi feita em um DSC de alta pressão. Ao aquecer a amostra hidrogenada, observa-se um pico endotérmico, relacionado a dessorção de hidrogênio. Analogamente, ao resfriar o material desidrogenado, é visto um pico exotérmico relativo à sorção do hidrogênio. Dessa maneira, não foi possível obter a capacidade de H₂ para ser usado como referência nesse estudo, apenas a entalpia de dessorção.

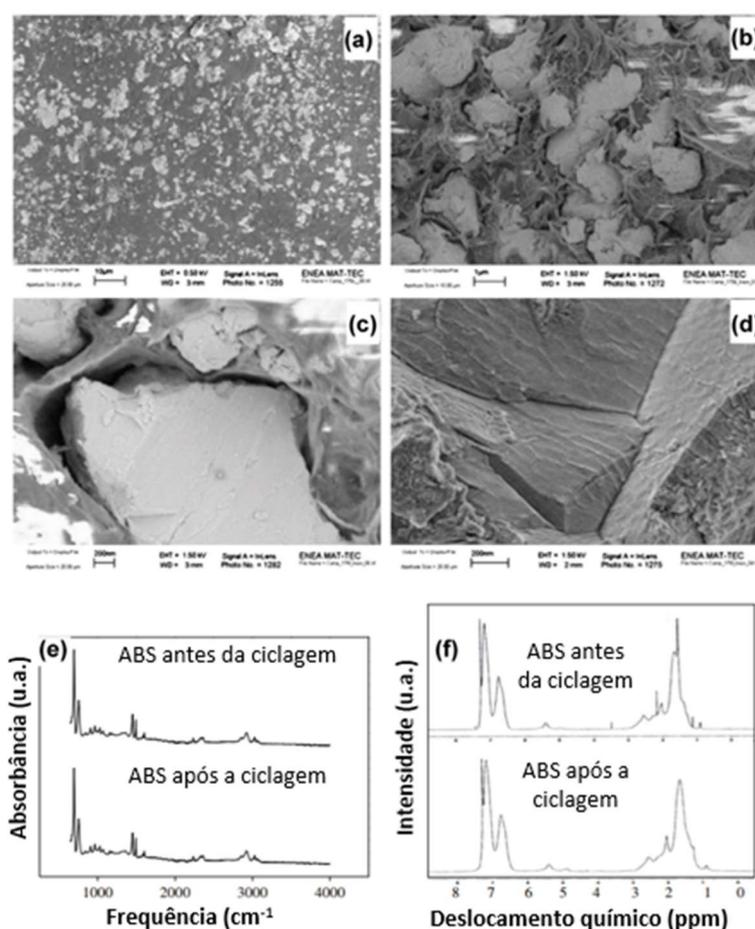


Figura 3.16 – Micrografias por MEV da superfície superior (a) e seção transversal (b) dos compósitos de ABS-AB₅ obtidos por prensagem a 175 °C. Destaque para uma partícula de AB₅ antes (c) e após 70 ciclos de sorção-dessorção de H₂ (d). Espectro de FTIR e RMN do ABS após 25 ciclo. Adaptado de [59] e [35].

Em seu trabalho subsequente, Pentimalli *et al.* [7] estudaram o sistema com uma liga do tipo AB₅, ABS e grafite. O polímero daria a processabilidade necessária para permitir a conformação em geometrias desejadas, além de promover estabilidade mecânica. A liga do tipo AB₅ foi moída em um moinho de bolas para introduzir defeitos em sua estrutura e reduzir o seu cristalito. Posteriormente, os outros componentes foram adicionados na proporção volumétrica de 45/45/10 (AB₅/ABS/grafite) e moídos também. O material obtido do moinho de bolas foi adicionado à uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional para a obtenção de pellets.

O compósito extrudado apresentou uma rugosidade superficial elevada em sua superfície, provavelmente devido ao baixo teor volumétrico de ABS (Figura 3.17 - a). As partículas da liga metálica estavam bem distribuídas (Figura 3.17 - b). A temperatura de início de desidrogenação para o compósito foi deslocada para maiores temperaturas e o pico relativo a esse evento tornou-se mais largo (Figura 3.17 - d). Esses efeitos podem ser relacionados à uma cinética mais lenta. As curvas de PCI para absorção e dessorção foram similares entre o composto intermetálico e o compósito (Figura 3.17 - c). Porém, além dos autores terem normalizado a capacidade de H₂ do compósito para a fração mássica da liga AB₅, eles se referem a esse compósito apenas como hidreto metálico/polímero; sugerindo que o compósito com grafite, proposto no estudo, não foi avaliado [7].

O grafite foi adicionado com o objetivo de aumentar a condutividade térmica do sistema, pois, em geral, as partículas presentes no leito do reator apresentam baixa condutividade térmica devido ao baixo empacotamento. Visto que as entalpias para formação e decomposição do hidreto são altas, é necessário que o calor possa ser fornecido e removido facilmente [85]. Para aplicações de armazenamento de hidrogênio em reatores de maior escala, a transferência de calor é frequentemente a etapa limitante do processo, independentemente da cinética de sorção de H₂ intrínseca do metal; portanto, deseja-se melhorar o gerenciamento de calor do sistema [86]. O compósito atingiu condutividade térmica de 2,0 W.mK⁻¹, valor superior ao de um leito de pó de hidreto metálico [7]. Compósitos de LaNi_{1,9}Fe_{0,1} com polímero celulósico e 1

%m de óxido de grafeno, um material carbonoso com elevada condutividade térmica, também alcançaram valores próximos de condutividade térmica na ordem de $1,8 \text{ W.mK}^{-1}$ [87].

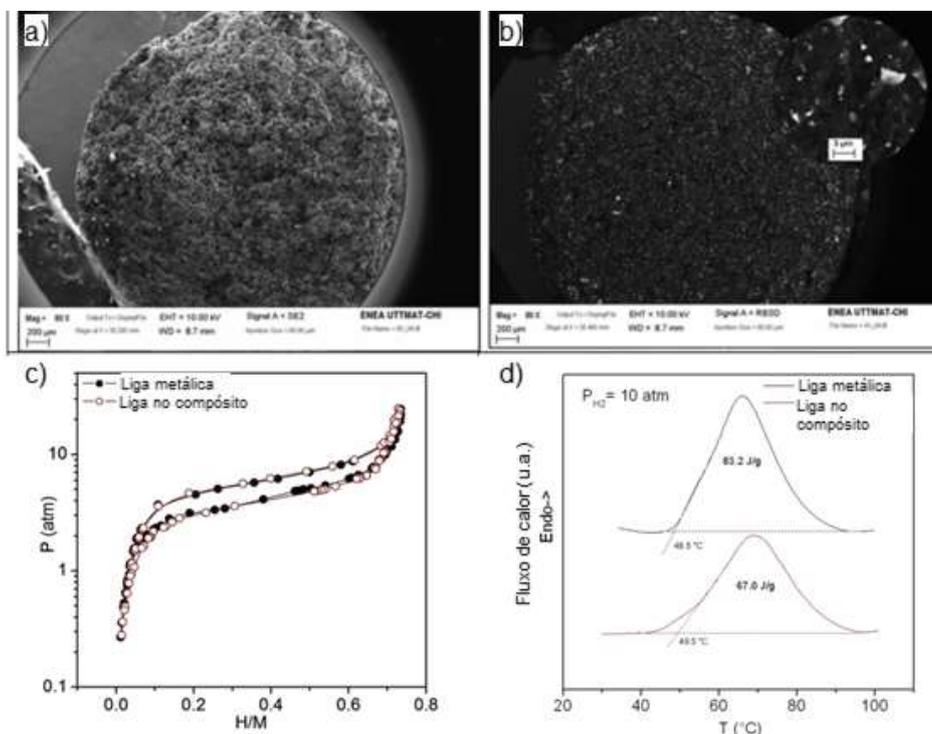


Figura 3.17 – Micrografias da seção transversal dos pellets obtidos pela extrusora do composto polímero-hidreto metálico (a-b), PCI da liga AB_5 e do composto polímero-metal normalizada (c), curvas obtidas em um DSC de alta pressão para a dessorção de H_2 das amostras a 10 atm de H_2 (d). Adaptado de [7].

Embora a moagem de alta energia tenha sido explorada como um mecanismo para misturar partículas de polímero e metal [7,35,59,72,88], dependendo da elasticidade do polímero, a energia fornecida não é suficiente para uma mistura homogênea [29]. Em trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa [29] foram produzidos compostos do polímero tenacificado acrilonitrila-EPDM(etileno/propileno/dieno)-estireno (AES) com LaNi_5 por moagem de alta energia a seco (BM-AES/ LaNi_5) e com presença de solvente (WM-AES/ LaNi_5). Observou-se que para o BM-AES/ LaNi_5 , as partículas de LaNi_5 ficaram aderidas na superfície dos *flakes* do polímero, conforme observado na Figura 3.18 b-c, sem uma mistura eficiente, enquanto para o WM-AES/ LaNi_5 , devido ao

inchamento do AES, foi possível obter uma dispersão mais homogênea na matriz polimérica. Apesar de o AES não ser um polímero com propriedade de barreira a permeação de gases, os autores observaram que foi possível reduzir os efeitos da exposição ao ar na cinética de sorção do LaNi_5 . As amostras foram expostas por até 17 horas ao ar. Os compósitos exigiram quase 150 s para atingir 80% de sua capacidade total de H_2 , em contraste aos 401 s observados para o LaNi_5 [29].

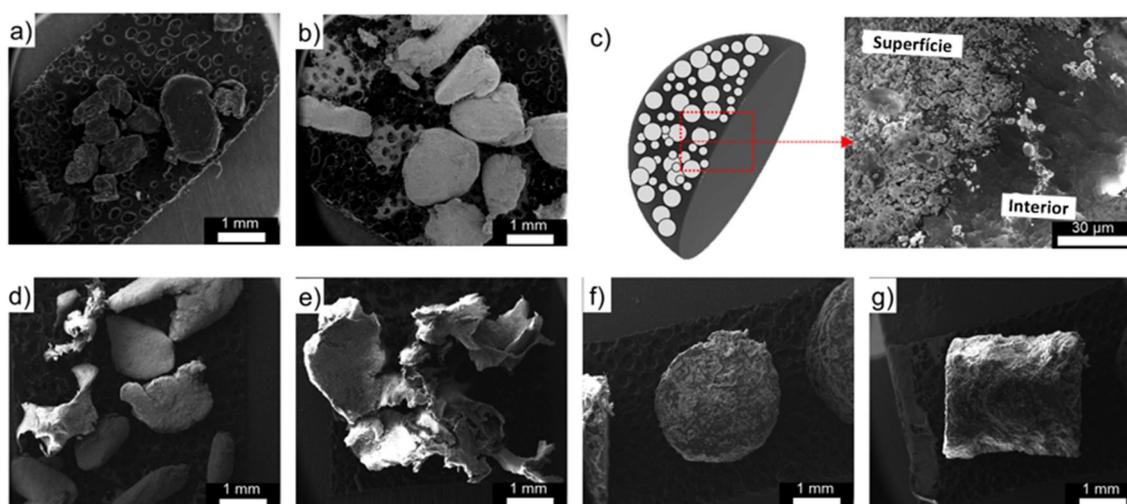


Figura 3.18 – Micrografias por MEV da partícula de AES (a), AES/ LaNi_5 após moagem (b) e sua seção transversal e um desenho esquemático (c), AES/ LaNi_5 após moagem com clorofórmio (d-e), e filamentos obtidos por processamento no estado fundido (f-g). Adaptado de [29].

Em outro trabalho, estudaram a possibilidade de melhorar a estabilidade ao ar do AB_5 com a adição de um polímero celulósico e óxido de grafeno por técnica de evaporação de solvente [87]. Apesar da hipótese de usar uma terceira fase para aprimorar a propriedade barreira se mostrar promissora, os autores avaliaram a estabilidade ao ar observando se o material hidrogenado se inflama ao ser exposto ao ar. Este método é bastante limitado e de difícil reprodutibilidade, merecendo uma avaliação mais rigorosa.

Recentemente, Liu *et al.* [89] propuseram usar o PMMA com ligas do tipo AB_5 para produzir sistemas com maior resistências a contaminação de CO no H_2 . Os autores prepararam compósitos com 50 e 33 %m de liga metálica por evaporação de solvente. A técnica não se mostrou eficiente para o recobrimento

das partículas, deixando uma fração ainda descoberta. Conseqüentemente, a melhora em relação à liga descoberta foi discreta.

Polímeros podem ser facilmente moldados em membranas e encontram muitas aplicações, como na separação de gases [90,91]. Embora alguns polímeros tenham alta seletividade para um gás específico, uma estratégia amplamente utilizada para melhorar o desempenho da membrana é projetar uma membrana de matriz mista, que geralmente consiste em uma fase polimérica contínua com partículas inorgânicas dispersas [70,92].

Aproveitando a afinidade seletiva pelo hidrogênio, membranas poliméricas preenchidas com partículas AB_5 podem ser uma alternativa promissora para a separação de hidrogênio em temperatura ambiente. Strugova *et al.* [60] prepararam membranas PEAD - $LaNi_5$ usando um processo de três etapas: moagem de bolas, prensagem a quente e laminação. A seletividade H_2 / O_2 aumentou após a introdução de partículas de $LaNi_5$, e as membranas com 10 %m de $LaNi_5$ apresentaram a maior seletividade. As membranas para separação de gases frequentemente são expostas a solicitações mecânicas. As propriedades mecânicas das membranas de PEAD preenchidas com uma baixa fração de $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Mn_{0.1}$ (aproximadamente 1,1 vol%) não mudaram significativamente em comparação com a membrana de PEAD pura, e também não houve mudança morfológica significativa entre as membranas antes e após a hidrogenação [61].

3.4 Transporte de gases em materiais poliméricos

Compreender os mecanismos de transporte de gases em polímeros é crucial para projetar um sistema metal-polímero para uma aplicação relacionada ao armazenamento de hidrogênio. No geral, a permeabilidade de H_2 em um polímero específico indica se a cinética de sorção de H_2 de um material de armazenamento de hidrogênio pode ser afetada por uma fase polimérica que o envolve. Normalmente, se deseja também melhorar a estabilidade ao ar e a resistência a contaminantes de hidrogênio impuro, e para isso é também necessário conhecer as propriedades de permeação de outros gases nas matrizes poliméricas. Por exemplo, em sistemas que visam melhorar a

estabilidade ao ar, o O₂ e outros gases contaminantes devem difundir através da fase polimérica em direção à superfície metálica a uma taxa significativamente menor do que a do H₂. Em outras palavras, é desejado que o H₂ apresente alta permeabilidade, para que alcance com facilidade à superfície da partícula metálica, enquanto o O₂ apresente baixa permeabilidade, de forma que o polímero proteja as partículas metálicas de oxidação, mantendo sua capacidade de sorção de H₂. Portanto, é desejado uma maior seletividade desse par de gases (α_{H_2/O_2}). A seguir, é apresentado alguns conceitos e propriedades de transporte de gases em materiais poliméricos que desempenham um papel ativo no desempenho de compósitos polímero-metal para armazenamento de hidrogênio.

O fluxo de um permeante (J , em g.cm⁻².s⁻¹) por uma camada polimérica pode ser determinado pela quantidade de permeante (Q , em g) que atravessa uma área (A , em cm²) por um tempo (t , em s), conforme descrito na (Eq. 3). Para uma difusão unidirecional no estado estacionário, o fluxo de um permeante é governado pelo gradiente de concentração na direção do fluxo ($\frac{\delta c}{\delta x}$) e o coeficiente de difusão (D , em cm².s⁻¹), de acordo com a primeira lei de difusão de Fick (Eq. 4)

$$J = \frac{Q}{At} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{Eq. 4})$$

Para quando o coeficiente de difusão não varia com a distância, tempo ou concentração de permeante, que é uma premissa válida para grande parte dos pares polímero-permeante, a Eq. 5 pode ser usada para obter a taxa de mudança de concentração [93].

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta^2 x} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

No estudo do transporte de gases em materiais poliméricos, é importante conhecer a quantidade de gás que pode ser sorvida pelo polímero. A concentração de equilíbrio (c) é diretamente proporcional à pressão (p ; em Pa)

e ao coeficiente de sorção (S , $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-2}$) (Eq. 6). Quando as moléculas são pequenas e estão difundindo em um polímero no estado borrachoso em baixas concentrações, o mecanismo de difusão pode ser descrito de acordo com a lei de Henry. Nesses casos, o coeficiente de sorção se torna a constante de proporcionalidade da lei de Henry (k_D) [93,94] (Eq. 7). Os modos de sorção que governam diferentes sistemas polímero-permeante serão discutidos com mais detalhes no próximo parágrafo.

$$c = S(c) \cdot p \quad (\text{Eq. 6})$$

$$c = k_D \cdot p \quad (\text{Eq. 7})$$

Em geral, é conveniente determinar as propriedades de transporte de uma molécula de gás através de uma membrana polimérica em condições de estado estacionário. O transporte de gás em uma membrana polimérica densa e não-porosa é descrito pelo mecanismo de sorção-difusão [94–96], que compreende três etapas: (1) sorção da molécula do permeante na superfície de alta pressão; (2) difusão da molécula em direção à superfície de baixa pressão; (3) dessorção na superfície de baixa pressão. A força motriz para esse processo de transporte é o gradiente de concentração do permeante nas superfícies opostas da membrana [94]. Para um fluxo em estado estacionário com coeficiente de sorção independente da concentração do permeante, a Eq. 4 pode ser rearranjada para obter:

$$J = DS \frac{(p_1 - p_2)}{x} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$P = \frac{Jx}{\Delta p} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde p_1 and p_2 são a pressão (Pa) nos lados opostos de uma membrana de espessura x (mm). O produto do coeficiente de difusão pelo de sorção (DS) é um termo chamado coeficiente de permeabilidade, ou apenas permeabilidade (P , em Barrer) (Eq. 9).

A permeabilidade descreve a rapidez com que as moléculas de gás podem ser transportadas através de um polímero. É uma função do coeficiente de difusão e solubilidade das moléculas do gás na matriz polimérica, que são fatores cinéticos e termodinâmicos, respectivamente. O coeficiente de sorção é

afetado pela condensabilidade do gás no polímero e pela interação do polímero e moléculas de gás; o coeficiente de difusão, por outro lado, é governado pelo tamanho e formato do penetrante, bem como pelo volume livre e sua distribuição no polímero e pela flexibilidade das cadeias poliméricas [94].

A concentração da molécula do soluto em equilíbrio com a fase polimérica e o mecanismo de sorção governante são regidos pela termodinâmica do par polímero-permeante, mais especificamente, pela natureza e intensidade dessa interação [93]. Para temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do polímero (estado borrachoso), a sorção pode ser descrita pela Lei de Henry, onde a concentração de moléculas de gás no polímero é proporcional à pressão aplicada. Nesse caso, o soluto é disperso aleatoriamente na matriz polimérica. Esse mecanismo de sorção é observado principalmente quando as interações polímero-polímero são mais fortes do que as interações polímero-permeante ou permeante-permeante [93].

Para polímeros vítreos, o modelo de dupla sorção descreve mais precisamente o fenômeno de sorção [97,98]. Nesse modelo, dois mecanismos distintos governam simultaneamente o processo de sorção, um seguindo a Lei de Henry e o outro o modo de Langmuir, mostrada na Eq. 10. No primeiro mecanismo, o comportamento de sorção é o mesmo descrito anteriormente para polímeros borrachosos, e o último tem uma contribuição das moléculas dissolvidas em locais específicos, microcavidades e vazios relacionados ao estado vítreo do polímero [99]. Portanto, os polímeros vítreos têm uma contribuição adicional para a sorção e, no geral, apresentam maior solubilidade do que os polímeros borrachosos. É importante enfatizar que as duas populações de gases estão em equilíbrio, mas a de Langmuir tem menor mobilidade difusional [97].

$$C = C_D + C_H = k_d p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde C_D e C_H são a concentração do gás relacionados ao modo da Lei de Henry e de Langmuir, respectivamente. C'_H é a constante de saturação de Langmuir, que está relacionada ao excesso de volume livre, e b é a constante que define a afinidade das moléculas de gás com essas microcavidades. Assim, o coeficiente

de sorção de uma molécula de gás pode ser descrito em termos dos parâmetros de dupla sorção, mostrado na Eq. 11.

$$S = \frac{C}{p} = S_D + S_H = k_d + \frac{C'_H b}{1 + bp} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde S_D e S_H são os coeficientes de sorção baseados na primeira lei de Henry e o modo de Langmuir, respectivamente.

Tanto o coeficiente de sorção quanto o de difusão são sensíveis a modificações na estrutura química do polímero, como ramificações e mudanças na simetria e polaridade da cadeia polimérica. Apesar de alterar ambos os coeficientes, as mudanças no coeficiente de difusão geralmente são muito mais pronunciadas. A difusão é um processo termicamente ativado que pode ser descrito em termos da teoria do volume livre [100]. As moléculas do permeante ocupam pequenos vazios presentes na estrutura do polímero, conhecidos como volume livre; o processo de difusão no polímero ocorre por meio de saltos difusionais entre espaços adjacentes, que são formados e extintos por flutuações térmicas. Uma reorganização cooperativa da cadeia polimérica vizinha e da molécula de permeante é necessária para a formação do espaço livre. A energia necessária para formar este espaço com o volume apropriado é proporcional ao tamanho e forma do permeante, sendo mais elevada para polímeros vítreos [94,101]. Portanto, a difusividade do gás depende de seu tamanho e da distribuição do volume livre do polímero.

A difusão e a solubilidade são coeficientes dependentes da temperatura. A difusão é a mais sensível à temperatura, geralmente aumentando com maiores temperaturas [102,103]. A solubilidade, por outro lado, tem influência mais suave, mas o papel da temperatura depende do tipo de interação do permeante com o polímero. Interações fracas muitas vezes levam a um aumento na solubilidade com a temperatura, enquanto quando o permeante é um gás ou vapor condensável, a solubilidade diminui com a temperatura. Em polímeros vítreos, por exemplo, ambos os coeficientes diminuem com a temperatura, e assim, a permeabilidade [102].

Em compósitos poliméricos para armazenamento de hidrogênio, o H_2 possui um diâmetro cinético consideravelmente menor do que outros gases

convencionais (Tabela 3.2); portanto, espera-se que a permeabilidade do H_2 seja maior do que a de outros gases. A maior permeabilidade é especialmente interessante ao projetar sistemas para alcançar alta permeabilidade seletiva em relação a uma mistura de H_2 com moléculas de contaminantes. Uma alta permeabilidade seletiva de H_2/O_2 , por exemplo, poderia ser útil para compósitos poliméricos preenchidos com partículas metálicas propensas à oxidação, como Mg [8,40]. Enquanto isso, polímeros com alta seletividade para H_2 em relação a outros gases, como CO, CO_2 e SO_2 , poderiam proteger ligas propensas à inativação ou envenenamento superficial, como algumas ligas AB_5 e TiFe [104–107], sendo um potencial candidato para membranas de purificação de hidrogênio [60]. A Figura 3.19 ilustra o mecanismo de permeabilidade seletiva de H_2/O_2 para um compósito polimérico preenchido com partículas metálicas armazenadoras de hidrogênio.

A difusividade, e conseqüentemente a permeabilidade, é uma propriedade dependente da temperatura [94,100]. Um aumento na temperatura fornecerá mais energia, levando a um maior movimento segmentar do polímero, e quando a T_g é atingida, é esperada uma mudança ainda mais pronunciada, relacionada a um aumento mais pronunciado da fração de volume livre. Assim, selecionar um polímero para uma aplicação de armazenamento de hidrogênio é importante considerar a temperatura de dessorção do hidreto metálico, porque a permeabilidade do polímero a essa temperatura pode ser significativamente diferente da dos dados de permeabilidade disponíveis na literatura, que geralmente são relatados à temperatura ambiente. Como exemplo, o PMMA se comportará como um polímero vítreo à temperatura ambiente, mas quando é usado com Mg que dessorve H_2 em uma temperatura mais alta que sua T_g (~105 °C), o mecanismo de transporte de gás predominante seria aquele relacionado a um polímero borrachoso, apresentando maior permeabilidade e menor seletividade de gás.

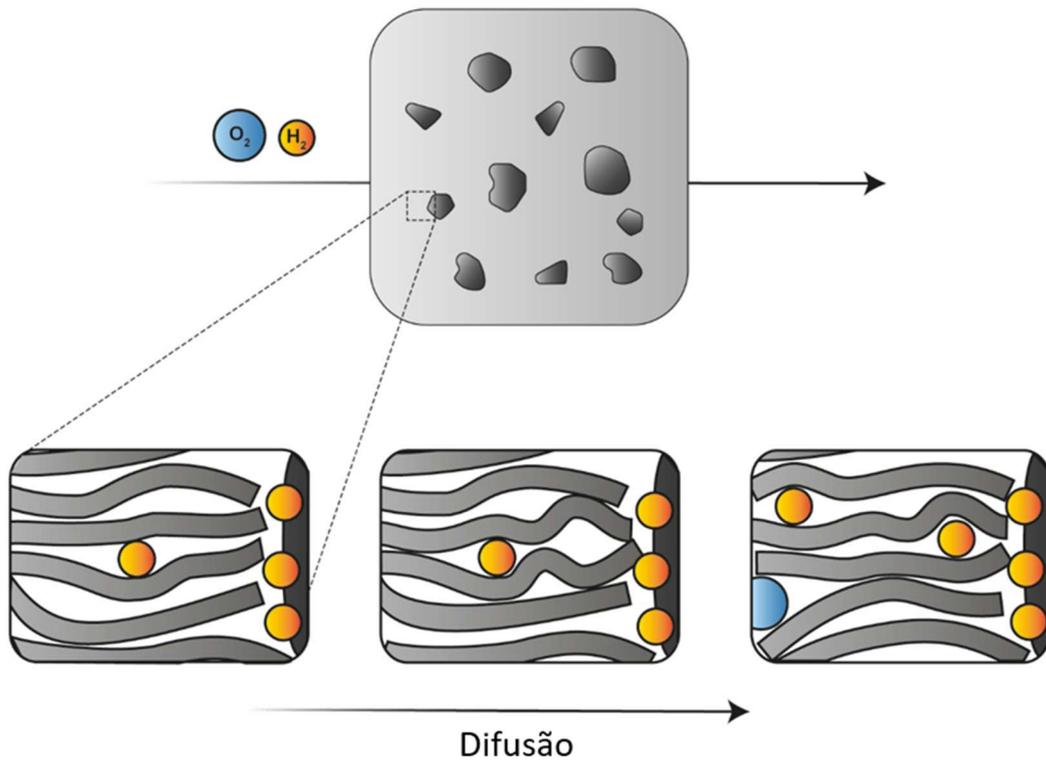


Figura 3.19 – Esquema ilustrativo representando a difusão de H₂ e O₂, moléculas de diferentes tamanhos, em uma matriz polimérica reforçada com partículas metálicas armazenadoras de hidrogênio.

Tabela 3.2 – Diâmetro cinético de alguns gases industrialmente relevantes [108].

Gás	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
Diâmetro cinético (Å)	2,60	2,89	3,30	3,46	3,64	3,80

3.5 Poli(éter imida)

A poli(éter imida) (PEI) é um polímero termoplástico, amorfo, com ótimas propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica. A poli(éter imida) foi desenvolvida na década de 1980 pela General Electric sob o nome comercial de Ultem[®] (que agora é produzida pela SABIC). Apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) elevada, de cerca de 217 °C. A sua estrutura consiste em grupos fenil, imida e ligações éter, conforme apresentada na Figura 3.20. A poli(éter imida) é conhecida por ser um polímero de engenharia. As suas propriedades de alto desempenho, como elevada resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência química, são conferidas pelas unidades imidas

aromáticas. Já as ligações éter flexíveis são responsáveis por conferir boa processabilidade ao polímero.

Por combinar excelentes propriedades mecânicas, térmicas, de barreira a gases e boa processabilidade, a poli(éter imida) é um polímero explorado para diversas aplicações, como na indústria automotiva, conectores elétricos, placas de circuito, equipamentos para esterilização, membranas para barreira ou separação de gases [109]. Algumas de suas propriedades estão apresentadas na Tabela 3.3.

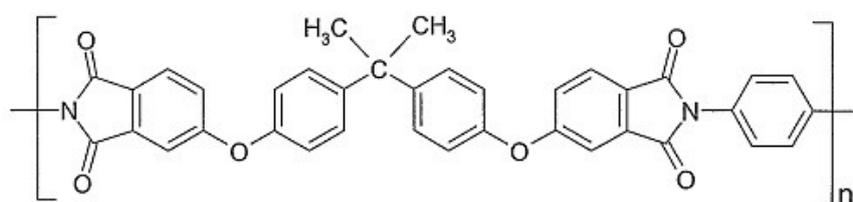


Figura 3.20 – Estrutura química da poli(éter imida).

Tabela 3.3 – Propriedades da poli(éter imida) [90,110–112].

Propriedade	
Densidade (g/cm ³)	1,27
T _g (°C)	217
Módulo de elasticidade (GPa)	3,58
Resistência à tração (MPa)	110
Alongamento na ruptura (%)	60
Condutividade térmica (W.m ⁻¹ K ⁻¹)	0,22
Permeabilidade ao O ₂ (Barrer)	0,3
Permeabilidade ao H ₂ (Barrer)	8,4

A seletividade à permeação de gases (O₂/H₂) da poli(éter imida) pode ser relevante em compósitos polímero-hidretos metálicos para diferentes aplicações em que se deseja aumentar a resistência à contaminação, sem inviabilizar a sorção de H₂. Os compósitos podem ser utilizados como uma membrana para purificação e separação de hidrogênio devido à alta seletividade de hidrogênio da poli(éter imida) [90]. Além disso, a sua propriedade barreira pode melhorar a resistência da partícula metálica ao ar e outros contaminantes.

Além disso, a poli(éter imida) é um termoplástico de alta performance com boas propriedades mecânicas, térmicas e processabilidade em solução. Sua versatilidade permitiria ser explorada com diferentes de partículas metálicas e aplicações.

3.6 *Spray drying*

Spray drying é um método de secagem de emulsões e soluções orgânicas ou aquosas muito usado na indústria farmacêutica e de alimentos. O processo permite a conversão de um fluido (solução, emulsão, suspensão ou dispersão) em partículas sólidas.

O funcionamento básico do *spray dryer* está ilustrado na Figura 3.21. Primeiramente, o ar comprimido entra no sistema e é aquecido por meio de resistências elétricas. O fluido a ser atomizado é bombeado para o bico pulverizador onde é atomizado a partir do gás pressurizado, que assume geometria esférica devido aos efeitos da tensão superficial. As gotículas entram em contato com um fluxo de ar aquecido, e pela sua alta razão de área superficial por volume, o solvente evapora rapidamente, solidificando as gotículas em forma de um pó fino. As partículas são carregadas pelo sistema a partir do fluxo do gás produzido por um aspirador e é separada por um ciclone, que separa o ar das partículas por meio da diferença de suas densidades. Por fim, o material particulado seco é levado para um frasco coletor. O ar de saída ainda é filtrado para reter as partículas muito finas que não foram separadas pelo ciclone.

É possível adaptar o sistema para operar com solventes orgânicos. O acessório opcional *inert loop* B-295 da Buchi, por exemplo, permite circular de modo fechado um gás inerte, que nesse estudo foi o nitrogênio ultrapuro (99,99% de pureza), assim, evitando riscos de explosão, recuperando o solvente a partir de sua condensação e reduzindo a liberação dos vapores para a atmosfera. Conseqüentemente, uma gama de outros materiais não solúveis em água podem ser utilizados.



Figura 3.21 – Ilustração esquemática do processo por spray drying. Adaptado de [113].

Spray drying é uma técnica versátil, em especial, por permitir obter-se partículas com diferentes geometrias; alguns exemplos estão apresentados na Figura 3.22 [114]. O tamanho e geometria da partícula dependem de diversos fatores [115]: parâmetros do processo (temperatura de alimentação, fluxo do ar aquecido, fluxo do fluido a ser alimentado, etc) e propriedades do material atomizado (viscosidade da solução, concentração dos componentes, volatilidade do solvente, diâmetro das partículas em suspensão e sua estabilidade, etc).

Em sistemas multicomponentes em que uma das fases necessita de algum tipo de proteção, é possível explorar a técnica de *spray drying* para obter partículas revestidas. Esse arranjo permite que um componente possa – dependendo das suas propriedades – atuar como uma barreira térmica, química, mecânica, ou também para controlar a liberação de um fármaco / agente ativo [115]. Polímeros costumam ser utilizados para a formação dessa camada protetora contínua. Nesse cenário, de forma simplificada, o polímero seria solubilizado em um solvente, e a partícula a ser encapsulada seria adicionada à essa solução. Ao serem atomizados, o solvente da solução polimérica

evaporaria ao entrar em contato com o fluxo de gás aquecido, precipitando a fase polimérica em volta da fase dispersa. Dessa forma, é possível obter encapsulados com a carga envolvida por uma matriz polimérica.

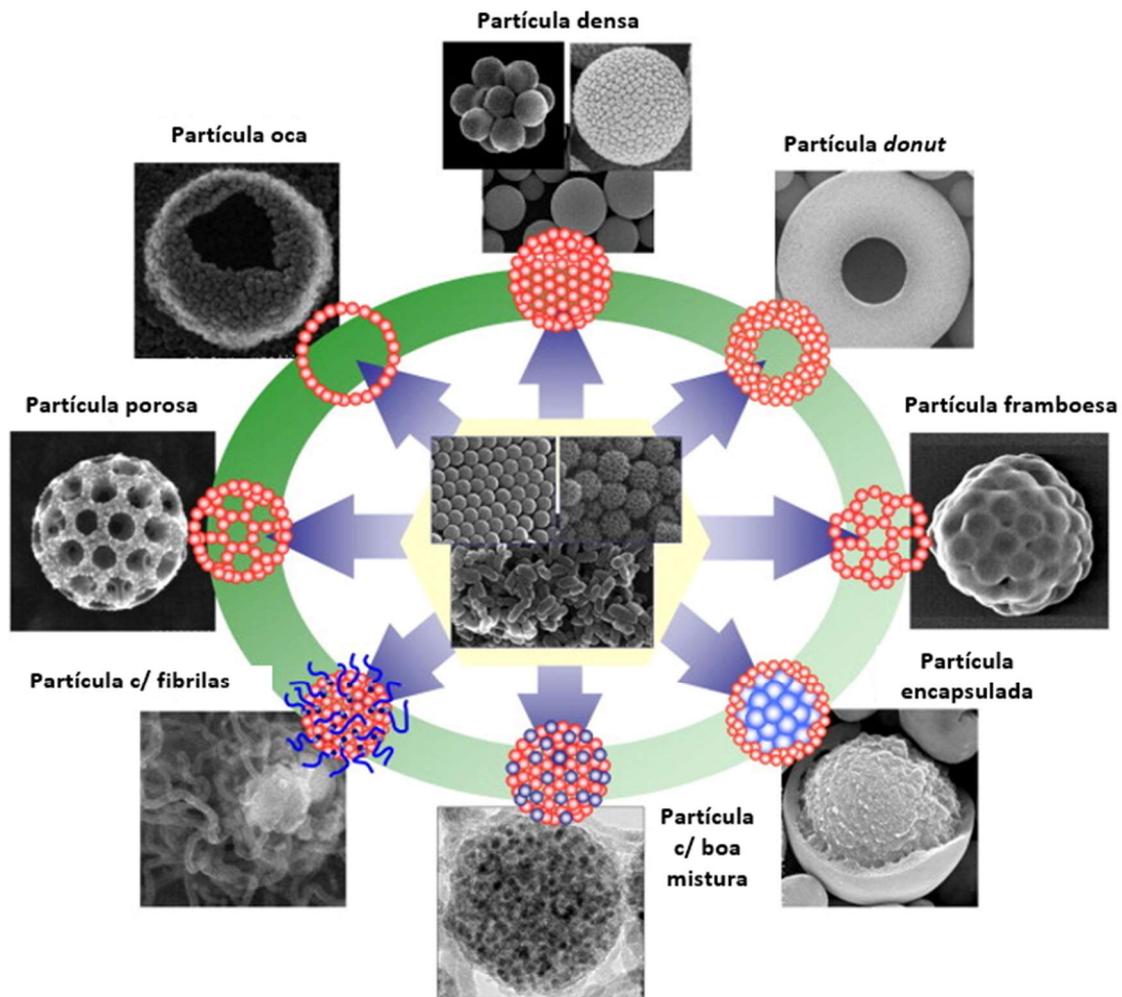


Figura 3.22 – Morfologias obtidas a partir da utilização do spray dryer. Adaptado de [114].

A formação das partículas pode ser descrita através da difusão dos componentes. A evaporação do solvente diminuiu o raio da gotícula progressivamente, aumentando a concentração de soluto na sua superfície. Esse gradiente de concentração induz um fluxo do soluto para o interior da gotícula e do solvente para a superfície [115]. Em sistemas com mais de um soluto, pode haver uma segregação das fases, devido a diferença de difusividade

dos dois componentes, conforme pode ser visualizado na Figura 3.23. O coeficiente de difusão do soluto é definido pela equação de Stokes-Einstein (Eq. 12) [116].

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_c} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura (K), η é a viscosidade dinâmica (Pa.s) e r_c o raio hidrodinâmico do soluto (m).

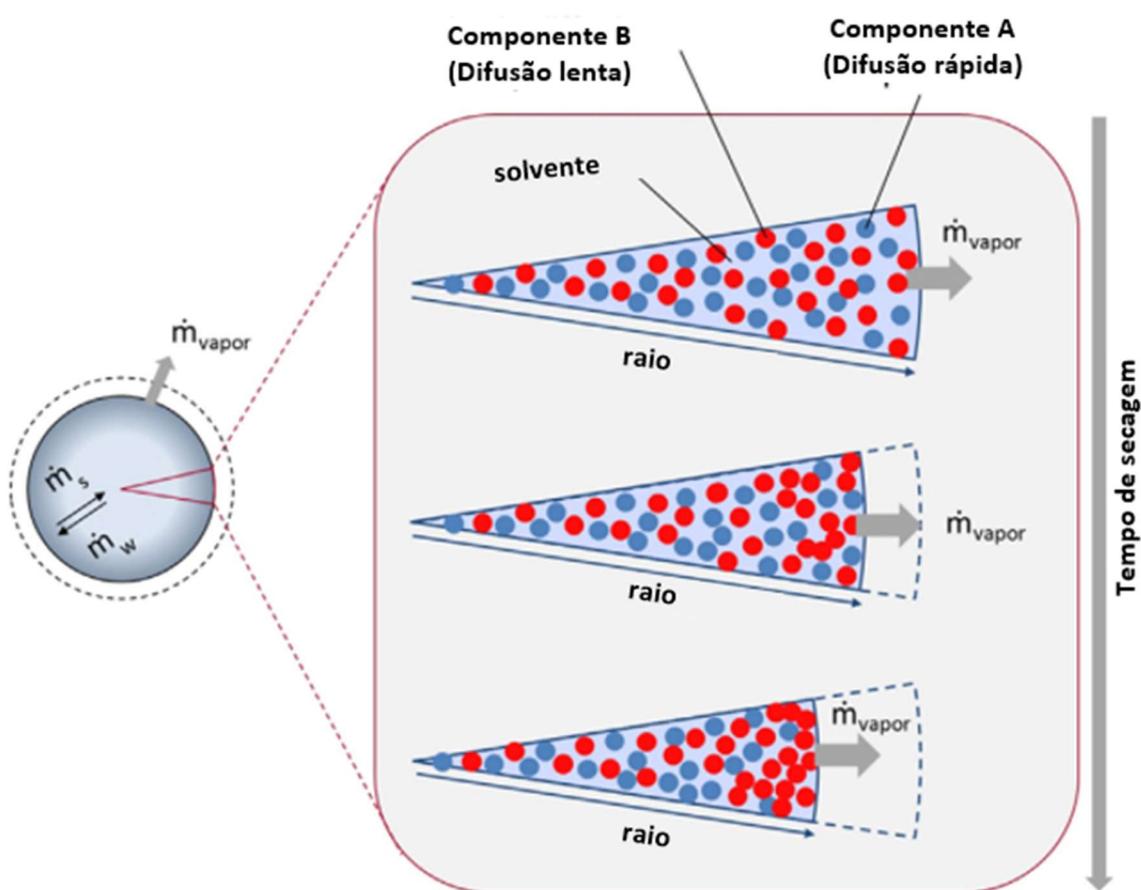


Figura 3.23 – Ilustração representando o gradiente de concentração dos componentes durante a secagem de uma gotícula, onde o componente que tem mais dificuldade para difundir se acumula próximo a superfície [117].

Uma vez que o processo de formação das micropartículas é altamente dependente da difusão dos componentes, o número de Peclet (Pe) (Eq. 13) – que é a razão da taxa de evaporação do solvente pela difusividade do soluto – é

convenientemente usado para explicar a formação de diferentes geometrias após a secagem.

$$Pe = \frac{Jh_0}{D} \quad (\text{Eq. 13})$$

onde h_0 é altura inicial da gota, J o fluxo da evaporação do solvente e D a difusividade do soluto.

Para Pe inferiores a 1, o soluto/partícula apresenta uma taxa de difusão superior ao da evaporação do solvente. O encolhimento da gotícula – resultado da evaporação do solvente – induz a migração do soluto/partícula para o interior da gota, que por possuir difusividade superior, consegue manter uma distribuição homogênea em toda a gotícula. Em um momento será alcançado o seu limite de solubilidade, formando uma partícula densa e sólida, com o soluto igualmente distribuído pela partícula [115,118].

Quando o Pe é superior a 1, a superfície se move mais rápido que o soluto/partícula suspensa, predominando a evaporação do solvente. Isso faz com que haja um enriquecimento superficial do soluto, que quando atinge o seu limite de solubilidade, precipita-se, formando uma casca/pele. Dependendo da propriedade mecânica da casca formada, podem ser obtidas micropartículas de diferentes morfologias. Se a casca formada for rígida, ao ponto de não colapsar durante o processo de secagem, podem ser formadas partículas esféricas e ocas. Caso a casca seja mais flexível, partículas ondulares ou enrugadas podem ser formadas [115].

A secagem da gotícula com altas taxas de evaporação formam a casca mais rapidamente, sendo possível que soluções concentradas mantenham a geometria esférica devido não ter havido tempo suficiente para a difusão das partículas para o centro da gotícula [118]. Porém, soluções com menor viscosidade, mesmo usando altas taxas de evaporação, podem não levar a formação de partículas perfeitamente esféricas [118]. A concentração do soluto impacta a sua difusividade e espessura da casca formada. Enquanto a temperatura de secagem, o diâmetro das gotículas, e volatilidade do solvente influenciam a cinética de evaporação do solvente [118].

Os polímeros, por apresentarem elevada massa molar, possuem mobilidade restrita, possuindo um P_e alto. Logo, as cadeias vão se concentrando na superfície da gotícula durante a sua secagem, formando prematuramente a casca, que pode romper, deformar ou manter-se íntegra, dependendo das propriedades do polímero e variáveis de processo [119].

É importante enfatizar que tanto a taxa de evaporação quanto a difusão das partículas/soluto não são constantes durante o processo de formação das partículas, dificultando a previsão da geometria a ser formada [115].

A preparação de compósitos poliméricos para diversas aplicações pode ser realizada por meio da técnica de *spray drying*. Nessa abordagem, as gotículas são secas em questão de segundos, o que possibilita a imobilização das partículas suspensas antes que elas aglomerem. Apesar do potencial significativo desse método, ele ainda tem sido pouco explorado para essa finalidade específica.

Estudos como os do grupo de Canziani *et al.* [120,121] exploraram a preparação de suprapartículas poliméricas com diferentes reforços para uso em manufatura aditiva de pós. Entre os sistemas explorados, destaca-se a atomização de PLA com diferentes partículas bioativas, como sílica e hidroxiapatita.

Em uma tese anterior do grupo, Paulo Bernardo [122] demonstrou a possibilidade de usar essa técnica para a produção de pós concentrados de etileno-acetato de vinila (EVA) com nanopartículas esfoliadas de argila para reforçar filmes de polietileno de baixa densidade. Observou-se redução de até 38% da permeabilidade ao O_2 após a incorporação das partículas concentradas na matriz poliolefina. Em termos da morfologia das partículas, não foram obtidas partículas esféricas, mas com um aspecto enrugado, conforme visto na Figura 3.24.

Almeida Neto *et al.* [123] produziram nanocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) reforçados com nanodiamante e nanohidroxiapatita carregados com vancomicina – fármaco para tratamento de infecções ósseas. Os autores observaram que as amostras preparadas por injeção a partir das micropartículas formulados em um *spray dryer* obtiveram

maior cristalinidade do que as amostras formuladas por evaporação de solvente. Esse comportamento indica melhor dispersão das nanopartículas, facilitando a nucleação dos cristais, que impacta diretamente no seu desempenho, visto através da redução da taxa de liberação do fármaco.

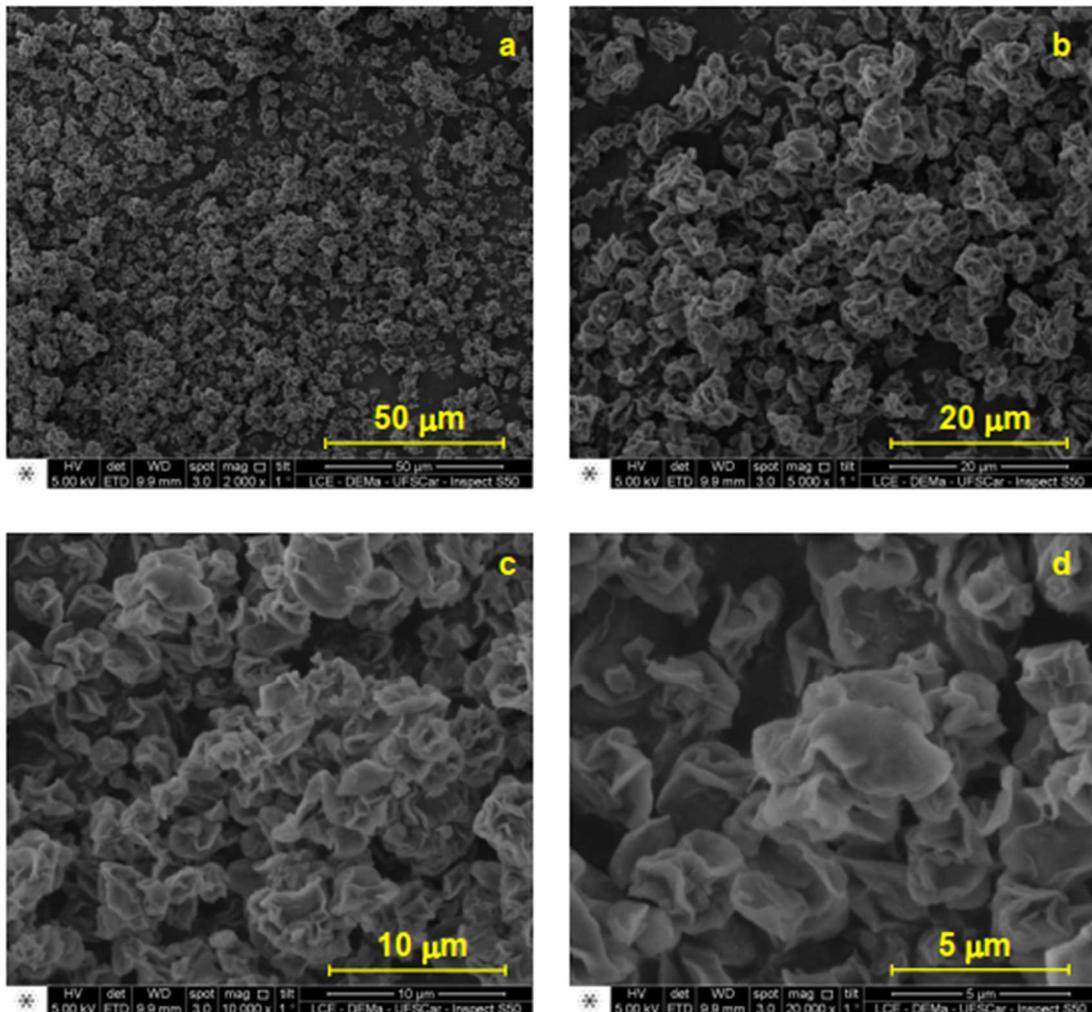


Figura 3.24 – Micrografias das micropartículas obtidas pelo processo de *spray drying* com proporção de massa de 1:3 de EVA/argila [122].

An *et al.* [124] avaliaram o revestimento de polietilenoglicol-fosfolipídios em partículas de 7 µm de sílica através do *spray dryer*. Foi observado através de AFM e microscopia confocal a formação de uma camada uniforme de revestimento de fosfolipídios na superfície da sílica. A partícula final obtida é constituída de 4,8 %m de revestimento e apresenta praticamente o mesmo

diâmetro da sílica, isso mostra que não houve aglomeração das partículas durante a secagem das gotículas.

Spray drying foi explorado para proteção de partículas que podem sofrer degradação hidrolítica, como é o caso dos MOFs (*Metal-Organic Frameworks*). Carné-Sánchez *et al.* [125] selecionaram poliestireno para a proteção por ser um polímero hidrofóbico e produziram microesferas com diferentes teores de MOF: 18, 33, 50, 63 e 80 %m. As partículas obtidas apresentam morfologia esférica com a média do diâmetro variando de 3,1 a 3,7 μm , e boa distribuição dos MOFs, conforme apresentado na Figura 3.25. Com exceção da composição com 80 %m, foi observado que o PS revestiu adequadamente a superfície dos MOFs. O compósito com 63 %m apresentou o melhor balanço da proteção pelo PS com as propriedades de sorção do MOF.

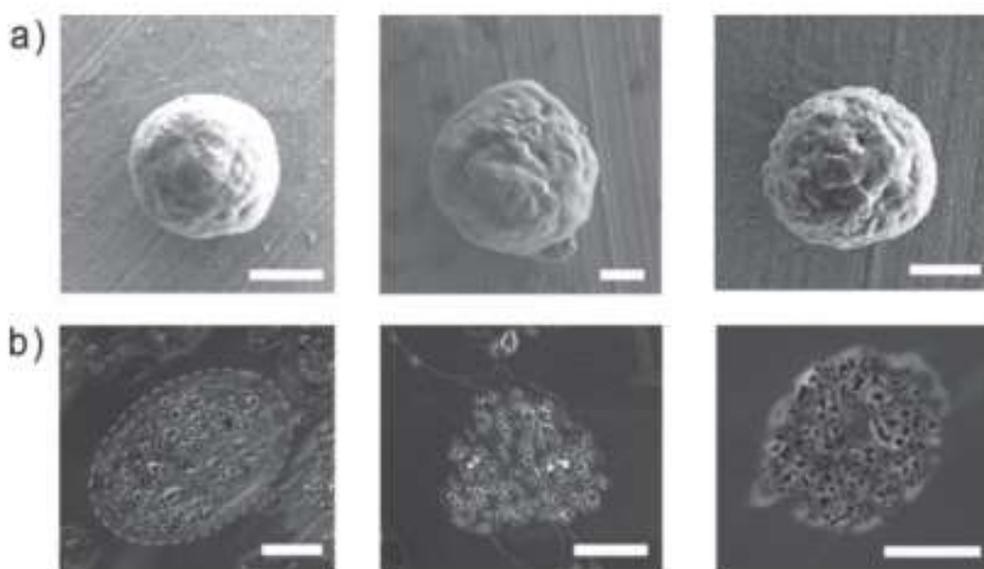


Figura 3.25 – Micrografias de micropartículas obtidas por *spray drying* de poliestireno com diferentes teores de MOF, 33 %m, 50 %m e 63 %m, da esquerda para direita [125].

3.7 Síntese da revisão bibliográfica

Esta revisão destaca descobertas recentes sobre compósitos poliméricos com partículas formadoras de hidretos metálicos e mostra que os polímeros podem melhorar o desempenho do sistema em aplicações de armazenamento

de hidrogênio. Os estudos sobre esse tema são escassos na literatura, no entanto, os polímeros mostraram grande potencial para melhorar propriedades como resistência ao ar, acomodação volumétrica, processabilidade, e atuar como um *scaffold* para nanoconfinamento. Os estudos se concentraram principalmente em ligas à base de Mg e intermetálicos AB₅, mas muitos outros hidretos metálicos promissores merecem também ser estudados.

No geral, em termos de comportamento de sorção de hidrogênio, a perda de capacidade de hidrogênio é esperada e deve ser proporcional à fração em massa do polímero, porque a maior parte dos polímeros não armazenam uma quantidade considerável de hidrogênio na faixa de pressão e temperatura comumente usada nessas aplicações. Portanto, as rotas de produção devem ser adaptadas para acomodar a maior concentração de partículas metálicas no compósito, aproveitando a grande diferença de densidade entre os componentes.

A cinética de hidrogenação, por outro lado, costuma ser afetada pelo polímero e depende de vários fatores, como (i) permeabilidade ao hidrogênio da matriz polimérica, (ii) presença de defeitos e vazios, (iii) propriedades da interface polímero-metal, (iv) técnica de preparo do compósito, (v) fração volumétrica do polímero e (vi) espessura do revestimento. Porém, carecem estudos avaliando o efeito dessas variáveis na cinética de sorção de H₂. Uma prática comum observada nos trabalhos foi de normalizar a capacidade de H₂ nas curvas de cinética e PCI para a fração de liga metálica presente no sistema, excluindo a contribuição do polímero e não retratando o comportamento do sistema como um todo.

Entre os polímeros estudados, destaca-se o PMMA, em especial por ser um polímero vítreo com propriedades de barreira ao O₂. Porém, ele foi quase que exclusivamente usado com ligas metálicas que operam em temperaturas superiores à sua T_g. Dessa maneira, se apresentando no estado borrachoso, com redução das suas propriedades de seletividade de permeação de H₂/O₂. Existe pouca informação sobre a performance de cinética de sorção de H₂ do PMMA e outros polímeros no estado vítreo.

O aumento da estabilidade ao ar tem sido um dos principais objetivos dos pesquisadores, independentemente da liga metálica usada. O sucesso da incorporação de polímeros é fortemente dependente do método de processamento. Atualmente, as abordagens *bottom-up* têm sido as que apresentam resultados mais satisfatórios, mas o custo, baixo rendimento, baixa reprodutibilidade, e dificuldade de produção em escala dificultam a utilização em aplicações comerciais. Por tanto, o estudo de novas técnicas de preparação dos compósitos é desejável.

Com base nos *gaps* da literatura identificados, acredita-se que *spray drying* seja uma técnica promissora que permitiria a produção de compósitos em forma de micropartículas com reprodutibilidade, controle do processo, atmosfera controlada, e preparo de materiais com grandes frações de particulado. Essas condições permitiriam a produção de materiais com diferentes balanços de eficiência de revestimento e espessura da camada polimérica.

E por fim, a poli(éter imida) se mostra um polímero com grande potencial para ser explorado nessas aplicações, por possuir permeação seletiva de H₂/O₂ superior ao PMMA, além de ter uma T_g muito superior, expandindo as classes de ligas metálicas que podem ser exploradas. Além disso, é solúvel em solventes brandos e voláteis como o clorofórmio, permitindo assim, ser utilizado em técnicas como *spray drying*.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A poli(éter imida) foi fornecida pela SABIC com o nome comercial de ULTEM 1000 na forma de *pellet* com uma densidade de $1,27 \text{ g/cm}^3$ e uma temperatura de transição vítrea de $217 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na primeira etapa do trabalho, o LaNi_5 foi fornecido pelo Prof. Gabriel Meyer na forma de pequenos lingotes esféricos. O composto intermetálico foi produzido por fusão a arco, a partir dos elementos de alta pureza, e homogeneizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Na segunda etapa do projeto, o LaNi_5 de grade *hydrogen storage* foi adquirido da Sigma-Aldrich na forma de material particulado.

Todos os solventes utilizados nesse trabalho foram adquiridos pela Synth com grau PA-ACS.

4.2 Etapas dos experimentos

Para alcançar os objetivos desse estudo, os experimentos foram planejados em duas etapas, conforme ilustrado na figura abaixo. A Etapa 1 é um estágio preliminar, em que consiste em estudar diferentes condições de moagem e tratamento térmico para obter pó fino e nanoestruturado de LaNi_5 com propriedades favoráveis para adição de uma camada de poli(éter imida). Posteriormente, visa ter um primeiro entendimento sobre os efeitos da camada de poli(éter imida) nas propriedades de sorção de H_2 de LaNi_5 , que para isso, foram preparados filmes por *casting*.

Com os aprendizados da Etapa 1 foi possível avançar para a Etapa 2, que abrangeu a maior parte do caráter inventivo desse estudo. Nessa etapa, a técnica de *spray drying* foi utilizada para a preparação de micropartículas de poli(éter imida) com LaNi_5 com boa estabilidade ao ar, capacidade de armazenar quantidades significativas de H_2 em temperatura ambiente sem comprometer a sua cinética. Para isso, as condições de atomização foram otimizadas e diferentes sistemas de solventes estudados. Por fim, foi avaliada a modificação

química da poli(éter imida) por sulfonação para melhorar a performance das micropartículas em sistemas de armazenamento de hidrogênio.

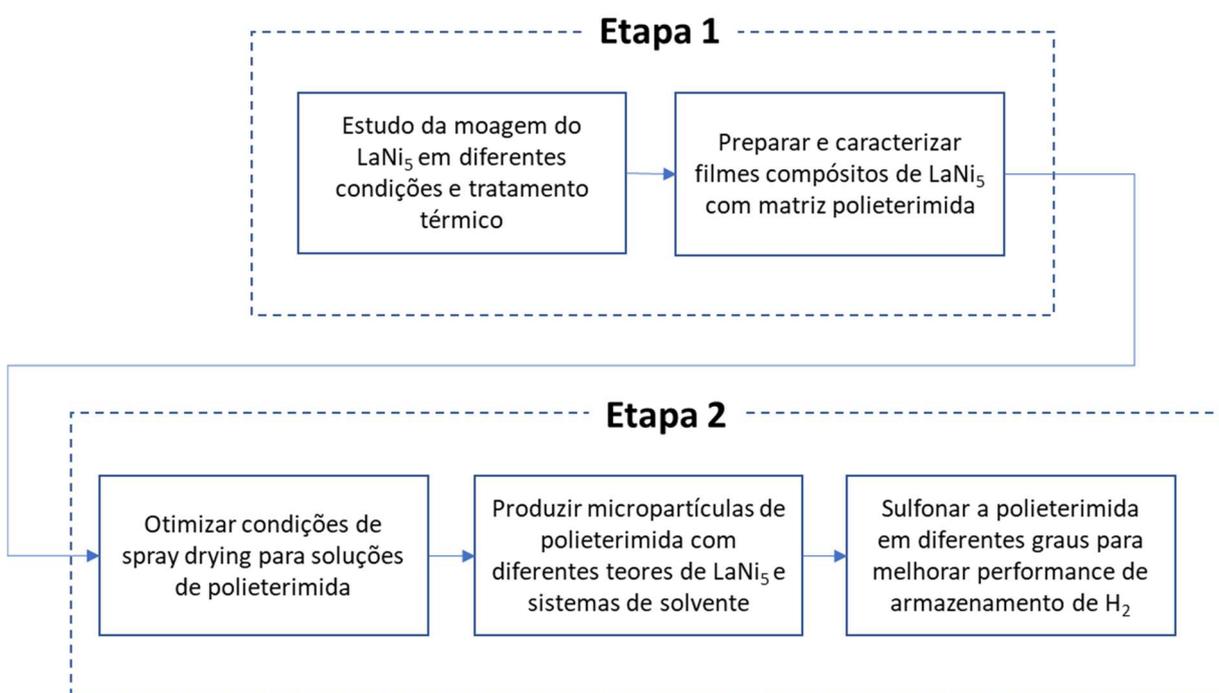


Figura 4.1 – Fluxograma representando as etapas experimentais desse trabalho e suas macroatividades.

4.3 Preparação do LaNi_5 por moagem de alta energia

Os lingotes de LaNi_5 foram submetidos a moagem de alta energia para facilitar a sua ativação e melhorar a cinética de sorção de hidrogênio pela redução da área superficial específica e aumento da densidade de discordâncias e outros defeitos, além de transformar as partículas em um pó fino para ser incorporado na matriz de poliéterimida.

O LaNi_5 foi triturado em pedaços menores utilizando um almofariz e pilão. Em seguida, as partículas foram adicionadas à cuba de moagem, mostrada na Figura 4.2, com uma proporção em massa esfera:partícula de 40:1. As amostras foram moídas em um moinho planetário Fritsch Pulverisette 6 por 1 hora em atmosfera de argônio com rotações de 250, 350 e 450 RPM, sendo designadas como BM- LaNi_5 -250, BM- LaNi_5 -350 e BM- LaNi_5 -450, respectivamente. As partículas foram manipuladas em uma *glove box* MBraun/LabMaster 130 sob

uma atmosfera de argônio de alta pureza (níveis de O_2 e H_2O abaixo de 0,1 ppm).



Figura 4.2 – Cuba de moagem sendo adicionada ao moinho de bolas do tipo planetário.

Um tratamento térmico a 500 °C por 1 hora sob vácuo foi realizado na amostra BM-LaNi₅-350, condição que se mostrou satisfatória em outros trabalhos [126]. O tratamento térmico foi realizado para recuperar parcialmente as propriedades estruturais e de sorção de H₂ alteradas durante a moagem. Essa amostra foi denominada BM-LaNi₅-350-TT.

4.4 Preparação dos filmes de compósito de poli(éter imida) reforçada com LaNi₅

Os filmes de poli(éter imida) com uma fração de LaNi₅ de 60 %m foram preparados por *casting* a partir de uma solução em clorofórmio. Primeiro, a poli(éter imida) foi solubilizada em clorofórmio a 40 °C sob agitação magnética por 6 horas. As partículas de LaNi₅ pós-moagem foram adicionado à solução e sonificada em um banho sonificador (Elmasonic S 60H, Elma) por 25 minutos. A

suspensão foi colocada em uma placa de Petri de vidro com 51 mm de diâmetro e mantida em um dessecador por 24 horas para evaporação lenta do solvente. Os filmes então foram retirados e secos em uma estufa a 100 °C sob vácuo por 48 horas. Os filmes foram cortados em pedaços de cerca de 3 x 3 mm para as análises posteriores. Uma representação esquemática é apresentada na Figura 4.3.

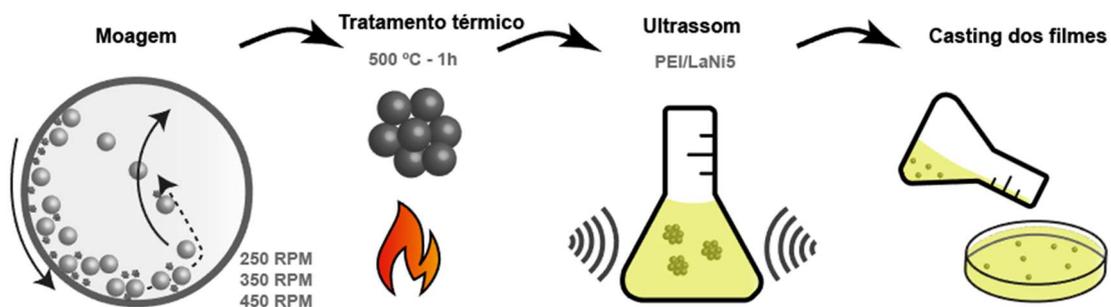


Figura 4.3 – Esquema ilustrativo representando as etapas para preparação dos filmes

4.5 Caracterização das partículas de LaNi_5 e dos filmes de poli(éter imida) reforçados

A morfologia e distribuição de tamanho das partículas de LaNi_5 foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 FEG. As amostras foram dispersas em uma fita de carbono aderida a *stubs* metálicos. As propriedades estruturais foram obtidas por análise de difração de raios X (DRX) em um difratômetro de raios X Bruker 8D usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ com 2θ variando de 10 a 80° com um tamanho de passo de 0,02°. Os parâmetros da célula unitária foram obtidos por meio de refinamento Rietveld usando o software X'Pert HighScore Plus, assim como o tamanho do cristalito. A espessura média dos filmes foi obtida a partir de 10 medidas usando um micrômetro Mitutoyo.

A possibilidade de amorfização das partículas de LaNi_5 foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, sendo avaliado o comportamento no intervalo de temperatura de 50 a 400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹.

As propriedades térmicas foram avaliadas por meio da análise termogravimétrica (TGA) das amostras (10-20 mg) foi realizada em uma atmosfera de N₂ (90 mL.min⁻¹) em um equipamento TA Instruments Q50 com uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até 800 °C.

As amostras dos filmes produzidos neste estudo foram caracterizadas em termos de sua morfologia, propriedades térmicas e de sorção de hidrogênio. A superfície inferior e a seção transversal dos filmes foram caracterizadas por MEV no mesmo equipamento descrito anteriormente. A resistência à oxidação em função da temperatura foi avaliada usando TGA. Para essa análise, foi utilizado os mesmos parâmetros descritos nessa seção, mas substituindo a atmosfera de N₂ para Ar sintético –composição de 20% de O₂ em N₂.

As propriedades de armazenamento de hidrogênio foram avaliadas por técnicas volumétricas em um equipamento *home-made* tipo Sievert disponível no Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) da UFSCar, apresentado na esquerda da Figura 4.4. Cerca de 300 – 500 mg de material foi utilizado para as medidas, usando um volume de reservatório calibrado de 35,6079 cm³. Primeiramente, as amostras foram degasadas sob vácuo por 2 horas. Depois, diferentes ciclos de sorção e dessorção de H₂ foram realizados. A sorção foi realizada em temperatura ambiente e a 43 °C sob uma pressão de 13 e 20 bar de H₂. A dessorção foi realizada na mesma temperatura de sorção, mas sob vácuo dinâmico.

O primeiro ciclo de sorção de H₂ é denominado ativação. A amostra é considerada ativada após o 4 ciclo, onde, em geral, já apresenta estabilidade da cinética e capacidade de armazenamento de H₂.

Algumas propriedades foram obtidas a partir das curvas de sorção de H₂, como a capacidade máxima de armazenamento de H₂ (H₂ (%m)), a capacidade normalizada pelo valor máximo (H₂ - normalizada (%)) e o tempo para alcançar 80% da capacidade máxima (t_{80%}).



Figura 4.4 – Equipamentos volumétricos do tipo-Sievert usados para a medida de sorção de H₂ das amostras: a esquerda, o equipamento desenvolvido no Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM), e a direita o PCT-Pro da SETARAM.

4.6 Avaliação dos parâmetros de spray drying e produção de micropartículas de PEI (SD-PEI)

Antes de iniciar a preparação de compósitos particulados de PEI/LaNi₅, foi feito um estudo do efeito das principais variáveis do processo por *spray drying* no tamanho e morfologia das micropartículas de poli(éter imida) a partir de uma análise exploratória fatorial 2³.

Primeiramente, a poli(éter imida) foi solubilizada em clorofórmio sob agitação de forma a produzir soluções em diferentes concentrações, 1 e 5% (m/v). As soluções foram alimentadas ao equipamento Buchi *Mini Spray Dryer* B-290 equipado com um *inert loop* B-295, mostrado na Figura 4.5, operando em ciclo fechado e nitrogênio ultrapuro (99,999%) como gás de arraste e atomização. A temperatura de entrada foi fixada em 70 °C, cerca de 10 °C acima da temperatura de ebulição do solvente e o aspirador fixado em 100%. Essas condições foram fixadas para garantir rápida evaporação do solvente sem que o material grude excessivamente na parede do cilindro e/ou entupa o bico do

atomizador. A concentração do polímero em solução, a taxa de alimentação da solução e o fluxo de gás foram escolhidas como variáveis independentes.



Figura 4.5 – Equipamento Buchi *Mini Spray Dryer* B-290 equipado com um *inert loop* B-295 usado nesse estudo.

Para avaliar os efeitos das variáveis independentes do processo (taxa de alimentação, fluxo de gás e concentração de poli(éter imida)) no tamanho das partículas atomizadas, foi realizada análise exploratória fatorial 2^3 e posterior análise de variância (ANOVA) usando o software *Minitab*. Níveis inferior e superior foram escolhidos para cada uma dessas variáveis de acordo com as limitações experimentais e do equipamento. Esses valores estão resumidos na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 – Variáveis estudadas e os níveis superior e inferior definido para o estudo.

Variável	Nível inferior (-)	Nível superior (+)
Concentração (% m/v)	1	5
Taxa de alimentação (%)	15	35
Fluxo de gás (L/h)	414	601

4.7 Avaliação do efeito do solvente

Após os efeitos dos parâmetros de processo no tamanho da partícula terem sido estudados, foi feita a avaliação da preparação de micropartícula de poli(éter imida) por *spray drying* usando diferentes solventes e combinações de solventes, conforme a Tabela 4-2. Todas as soluções foram preparadas com uma concentração de 5% (m/v) de poli(éter imida), taxa de alimentação de 35% e fluxo de gás de 414 L/h. Parâmetros definidos a partir da observação dos resultados iniciais para o sistema com clorofórmio. As micropartículas produzidas foram secas a 100 °C por 48 horas sob vácuo.

Tabela 4-2 – Os sistemas de solvente explorados para a produção de micropartículas de poli(éter imida) por *spray drying* e a temperatura de entrada selecionada.

Solvente	Razão volumétrica	Abreviação	T entrada (°C)
Clorofórmio	-	CHCl ₃	70
Diclorometano	-	DCM	50
Clorofórmio:Dimetilformamida	95:05	(CHCl ₃ :DMF 95:05)	70
Clorofórmio:Dimetilformamida	90:10	(CHCl ₃ :DMF 90:10)	70
Clorofórmio: N-metil-2-pirrolidona	95:05	(CHCl ₃ :NMP 95:05)	70
Clorofórmio: N-metil-2-pirrolidona	90:10	(CHCl ₃ :NMP 90:10)	70

4.8 Produção de micropartículas de poli(éter imida) com LaNi₅

Diferentes formulações dos compósitos PEI/LaNi₅ foram preparadas por *spray drying*, as principais variáveis estão resumidas na Tabela 4-3. A poli(éter imida) foi solubilizada no solvente de escolha sob agitação de maneira a produzir uma solução de 5% (m/v, g/mL). Partículas nanoestruturadas de LaNi₅ produzidas por moagem de alta energia a 250 RPM, conforme descritas na seção 4.3, foram adicionadas à solução de poli(éter imida) em quantidade necessária para alcançar a fração mássica em relação ao sistema PEI/LaNi₅. As suspensões foram sonicadas por 25 min em um banho ultrassônico Elmasonic S 60H com frequência de 37 kHz e potência de 150 W. As suspensões foram alimentadas ao *spray dryer* diretamente do banho ultrassônico. O procedimento de *spray drying* foi realizado no Buchi *Mini Spray Dryer* B-290 equipado com um *inert loop B-295*, operando em ciclo fechado e nitrogênio ultrapuro como gás de atomização e arraste. As variáveis de operação foram: aspirador a 100%, fluxo de gás a 414 L/h, taxa de alimentação a 35% e temperatura de entrada a 70 °C. As amostras foram recuperadas com auxílio de acetona para reduzir o carregamento eletrostático superficial e facilitar a troca de solvente. Excesso de acetona foi evaporada em uma capela sob fluxo de ar por cerca de 30 min. Posteriormente, as micropartículas foram secas em uma estufa à vácuo a 100 °C por 48 horas.

As amostras foram obtidas a partir do coletor, com exceção da formulação SD-PEI/LaNi₅-60 em que micropartículas foram coletadas tanto do coletor quanto da parede do ciclone.

Tabela 4-3 – Composição típica de uma batelada para produção por *spray drying* das diferentes formulações das micropartículas do compósito PEI/LaNi₅.

Amostra	LaNi ₅ (g)	PEI (g)	Solvente (mL)	%m de LaNi ₅	%v de LaNi ₅
SD-PEI/LaNi ₅ -60	1,5	1,0	CHCl ₃ (20)	60	19,0
SD-PEI/LaNi ₅ -70	1,75	0,75	CHCl ₃ (15)	70	26,8
SD-PEI/LaNi ₅ -70(CHCl ₃ :NMP)	1,75	0,75	CHCl ₃ (14,2):NMP (0,8)	70	26,8
SD-PEI/LaNi ₅ -80	2,0	0,5	CHCl ₃ (10)	80	38,5

4.9 Caracterização das soluções, suspensões e micropartículas

O comportamento reológico de soluções de poli(éter imida) e suspensões com LaNi₅ foi avaliado por ensaios de viscosidade em função de taxa de cisalhamento em um reômetro rotacional (ARES, Rheometric Scientific) usando geometria de cilindros concêntricos (*Couette*) com diâmetros dos cilindros interno de 25 mm e externo de 27 mm, temperatura de 30 °C, faixa de taxas de cisalhamento de 0,01 até 500 s⁻¹.

A morfologia das micropartículas produzidas foi caracterizada nos MEVs FEG Philips XL-30 e FEI Inspect S50 utilizando detectores de elétron secundários e elétron retroespalhados. O tamanho médio das micropartículas foi medido usando o software *ImageJ*. Mapeamento e análise pontual por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizado para identificar os componentes presentes na superfície das micropartículas.

As propriedades térmicas das micropartículas foram analisadas por TGA e DSC. Amostras com massa de 10 a 15 mg foram analisadas por TGA usando um analisador termogravimétrico da TA Instruments modelo Q50. Foi usada uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 25 °C até 800 °C sob uma atmosfera inerte de N₂ (90 ml.min⁻¹). A análise foi feita por meio de triplicata. Por meio do TGA foi possível identificar os diferentes eventos de perda de massa, obtendo os valores de temperatura de início (T_{onset}), temperatura onde houve a taxa máxima de perda de massa (DTG_{max}), e também a variação de massa para o evento em questão (Δ_m). Também foi possível estimar o conteúdo de LaNi₅ presente em cada uma das formulações dos compósitos, a partir do comportamento térmico dos componentes isolados, utilizando a equação abaixo.

$$R_{compósito} = x \cdot R_{LaNi_5} + (1 - x) \cdot R_{SD-PEI} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde o R representa a massa residual (%) a 750 °C do componente representado no subscrito, e x representa a fração mássica de LaNi₅ presente no compósito.

A resistência à oxidação em função da temperatura foi avaliada usando TGA. Para essa análise, foi utilizado os mesmos parâmetros descritos no parágrafo anterior, mas substituindo a atmosfera de N₂ para Ar sintético.

A análise de DSC foi realizada em um calorímetro da TA Instruments modelo Q2000 usando de 5 a 10 mg de amostra. A análise foi realizada sob uma atmosfera de N₂ (50 mL.min⁻¹) na faixa de 25 a 250 °C e sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹. Em geral, foram realizados o primeiro ciclo de aquecimento, seguido de um ciclo de resfriamento, e por fim, o segundo ciclo de aquecimento. A partir das curvas de DSC foi possível obter a T_g da poli(éter imida) nas diferentes formulações.

As propriedades de armazenamento de hidrogênio foram avaliadas por técnicas volumétricas em um equipamento tipo Sievert PCT-Pro da SETARAM disponível no Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) da UFSCar. Cerca de 300 – 500 mg de material foi utilizado para as medidas. Primeiramente, as amostras foram degaseificadas sob vácuo dinâmico por 2 horas. Depois, diferentes ciclos de sorção e dessorção de H₂ foram realizados. A sorção foi realizada em temperatura ambiente e a 43 °C sob uma pressão de 13 e 20 bar de H₂. A dessorção, por outro lado, foi realizado sob vácuo dinâmico.

A análise de resistência à exposição ao ar foi realizada com as amostras pós-ciclos de hidrogenação. Após a dessorção de H₂, as amostras foram removidas do porta-amostra e expostas ao ar por 7 dias. Após a exposição, elas foram reintroduzidas no porta-amostras e curvas de sorção-dessorção foram realizadas em temperatura ambiente sob pressão de 13 bar de H₂.

4.10 Sulfonação e caracterização da poli(éter imida) sulfonada

4.10.1 Preparação do agente sulfonante

A escolha do agente sulfonante é uma etapa importante para a modificação do polímero. Os agentes sulfonantes mais populares são o ácido sulfúrico e o ácido clorosulfúrico, porém esses ácidos reagem agressivamente com a poli(éter imida), dificultando o controle do grau de sulfonação, muitas vezes reticulando o polímero e degradando-o em excesso, além de sulfonar as cadeias heterogeneamente [127]. Por isso, nesse trabalho foi utilizado sulfato de

acetila por ser um agente sulfonante mais brando, permitindo efetuar a reação com mais segurança e com maior controle das propriedades do polímero obtido.

A preparação do sulfato de acetila foi realizada conforme a seguinte metodologia: sob fluxo de nitrogênio, 3 mL de anidrido acético foi solubilizado em 15 mL de clorofórmio (1:5 v) e depois 2 mL de ácido sulfúrico (1:3 v em relação ao anidrido acético) foi adicionado à solução e mantidos sob agitação em um banho de gelo por 1 hora.

Anidrido acético em excesso é necessário para reagir com traços de água presente na solução. A reação de anidrido acético com ácido sulfúrico tem como produto sulfato de acetila e ácido acético, conforme apresentado na Figura 4.6. Sulfato de acetila é o agente responsável pela sulfonação da poli(éter imida).

4.10.2 Sulfonação da poli(éter imida)

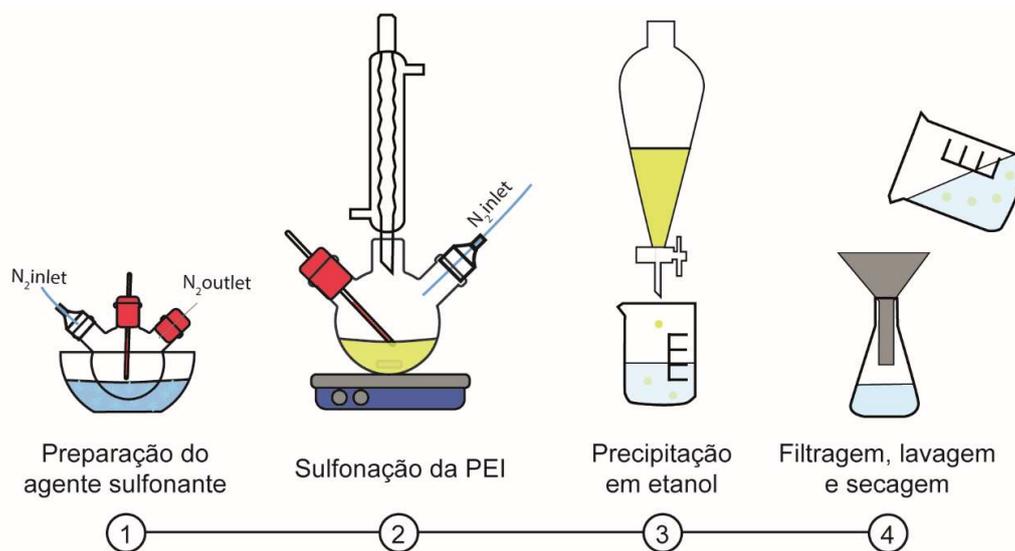
A poli(éter imida) foi sulfonada em três condições distintas de forma a obter três graus de sulfonação, conforme apresentado na Tabela 4-4. A metodologia de sulfonação foi baseada e adaptada de [128,129].

Tabela 4-4 – Resumo das condições de sulfonação usada para produzir as amostras e proporção molar dos reagentes.

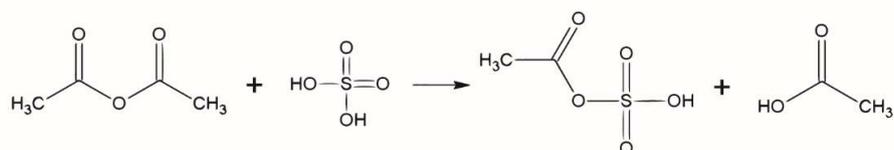
Amostra	Temperatura	Tempo de reação	Sulfato de acetila: PEI
SPEI 40 1:1	40 °C	1 h	1:1
SPEI 40 2:1	40 °C	1 h	2,2:1
SPEI 60 2:1	60 °C	1 h	2,2:1

Poli(éter imida) (5 g) foi solubilizada em 25 mL de clorofórmio (20 %m/v) sob agitação. Em seguida, a solução com o agente sulfonante preparada na etapa anterior foi gotejada lentamente na solução de poli(éter imida). A proporção molar de sulfato de acetila:poli(éter imida) variou conforme apresentado na Tabela 4-4. A solução foi mantida sob forte agitação e atmosfera de nitrogênio em duas temperaturas, 40 °C e 60 °C por 1 hora, com o objetivo de produzir poli(éter imida) sulfonada (SPEI) em diferentes graus de sulfonação. A solução foi gotejada lentamente em excesso de álcool etílico, o material

precipitado foi filtrado e lavado com álcool etílico por três vezes. Por fim, o material coletado foi seco em uma estufa a vácuo a 100 °C por 48 horas.



Reação em ①



Reação em ②

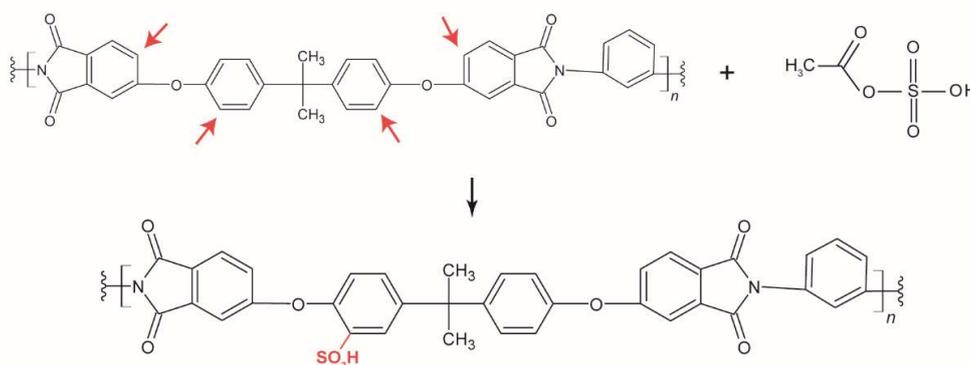


Figura 4.6 – Esquema ilustrando a metodologia empregada para a sulfonação da poli(éter imida), e as reações da síntese do sulfato de acetila (agente sulfonante) e sulfonação do polímero.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Etapa 1

Na etapa inicial desta tese, o objetivo principal foi aprimorar as condições de moagem de alta energia para alcançar a nanoestruturação do composto intermetálico LaNi_5 , considerando as melhores condições para a sua incorporação em uma matriz de poli(éter imida). Em seguida, o objetivo foi explorar como a camada de poli(éter imida) afetaria as propriedades de sorção de H_2 do LaNi_5 , através da fabricação de filmes compósitos por meio da técnica de *casting*. O intuito dessa abordagem experimental foi obter um entendimento mais aprofundado sobre os efeitos da incorporação do LaNi_5 na poli(éter imida), um polímero rígido e vítreo. Os conhecimentos adquiridos foram aplicados na segunda etapa do projeto, com o objetivo de produzir micropartículas de LaNi_5 por meio da técnica de *spray drying*.

5.2 Otimização das propriedades do LaNi_5 por moagem de alta energia

As partículas de LaNi_5 foram moídas em diferentes condições. A Figura 5.1 apresenta o padrão de difração de raios X das amostras de LaNi_5 submetidas a moagem em diferentes intensidades. Todas as amostras exibiram uma estrutura hexagonal do tipo CaCu_5 , correspondente à fase do LaNi_5 ; não foram observadas presenças de outras fases. As amostras submetidas à moagem apresentaram picos mais largos devido à redução do tamanho dos grãos e ao aumento da microdeformação e dos defeitos estruturais, fenômenos comumente observados em amostras submetidas à moagem em moinhos de alta energia [126]. Quanto maior a intensidade da moagem da amostra, representando através da escolha de maiores rotações de moagem, mais largos e menos intensos os picos de difração, sugerindo uma redução progressiva do tamanho do cristalito do LaNi_5 .

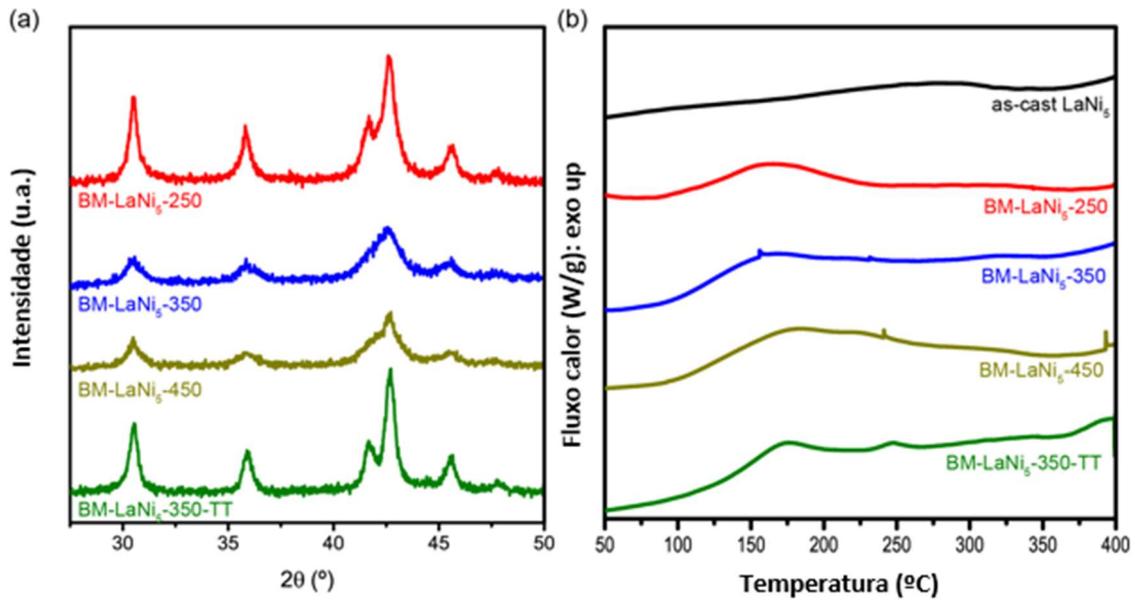


Figura 5.1 – Difratoograma de raios X (DRX) das amostras de LaNi_5 submetidas à moagem de alta energia (a) e as curvas de DSC em atmosfera de nitrogênio (b).

A evolução dos parâmetros de rede da célula unitária e do tamanho cristalito estão resumidos na Tabela 5-1. A moagem foi eficaz para a nanoestruturação das ligas metálicas; o tamanho do cristalito reduziu com a velocidade de rotação até 350 RPM e então permaneceu quase constante. A redução é causada pelo aumento da energia fornecida durante a moagem, usada para criar discordâncias e refinar o tamanho dos grãos [133]. A evolução dos parâmetros da célula unitária está de acordo com outros resultados observados na literatura, onde a moagem reduziu o parâmetro a e o volume da célula unitária, e aumentou o parâmetro c [126,133].

O tratamento térmico foi realizado apenas na $\text{BM-LaNi}_5\text{-350}$ por ser uma amostra que teve as suas propriedades estruturais notoriamente afetadas pela moagem e por fatores relacionados ao seu desempenho de sorção de H_2 , que será discutido a seguir.

O recozimento a 500 °C por 1 hora recuperou parcialmente as mudanças estruturais da $\text{BM-LaNi}_5\text{-350}$ produzidos durante a moagem, como observado pelo estreitamento dos picos de difração, sugerindo que o tratamento térmico aumentou os grãos e reduziu a densidade de defeitos estruturais. Entretanto, os

parâmetros de rede de BM-LaNi₅-350-TT não retornaram aos valores originais da LaNi₅ sem moagem; o parâmetro *a* permaneceu quase inalterado, enquanto o parâmetro *c* e o volume da célula unitária reduziram. De maneira similar, Ares et al. [133] observaram que o volume da célula unitária do composto intermetálico, após tratamento térmico na faixa de 400 – 550 °C, atingia valores inferior àquele da liga original.

Utilizando técnicas de moagem de alta energia, foi observado que, dependendo da intensidade da moagem, é possível amorfizar parcialmente as amostras [133,134]. No entanto, no presente estudo, mesmo utilizando a maior intensidade de moagem, não foi possível observar um halo amorfo na análise de difração de raios X. Em uma liga AB₅ parcialmente amorfa é esperado um pico de cristalização a cerca de 340 °C em curvas obtidas por DSC [133]. As amostras moídas neste estudo não apresentaram pico de cristalização, somente um pico exotérmico fraco e amplo com um máximo na faixa de 150-200 °C, relacionado à relaxação estrutural dos defeitos introduzidos na célula cristalina [133] (Figura 5.1 – b). Dessa forma, podemos concluir que a moagem de bolas utilizada neste trabalho não foi suficiente para amorfizar significativamente as partículas de LaNi₅, apenas induzir a nanoestruturação.

Tabela 5-1- Parâmetros da célula unitária e tamanho do cristalito das amostras de LaNi₅ obtidos por moagem de alta energia.

Amostra	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å ³)	Cristalito (111) (nm)
LaNi ₅	5,0151 (2)	3,9764 (3)	86,61	-
BM-LaNi ₅ -250	5,0099	3,9779	86,46	13,9
BM-LaNi ₅ -350	5,0027	3,989 (1)	86,47	7,8
BM-LaNi ₅ -450	5,0047	3,9806	86,35	9,7
BM-LaNi ₅ -350-TT	5,0022 (3)	3,9824 (5)	86,30	17,2

A produção de filmes de compósitos particulados requer a redução do tamanho das partículas para aumentar sua área específica e minimizar a formação de defeitos nos filmes. Neste sentido, a moagem de alta energia foi utilizada como técnica para refinar o tamanho das partículas e alcançar cristalitos

com tamanho na escala nanométrica. Foram utilizadas três velocidades de rotação (250, 350 e 450 RPM) para avaliar os efeitos das diferentes intensidades de moagem sobre as propriedades do LaNi_5 . A velocidade de rotação é um parâmetro importante para o refinamento do tamanho das partículas, uma vez que fornece a energia necessária para este processo [135]. Quanto maior a velocidade de rotação, maior será a energia cinética e a frequência de colisões entre as esferas de moagem e as partículas do material.

As partículas de LaNi_5 moídas apresentaram uma morfologia predominantemente arredondada e facetada, sem diferença significativa em relação à velocidade de rotação. Observou-se que aumentar a velocidade de rotação não resultou em partículas menores, como ilustrado na Figura 5.2.

Todas as amostras apresentaram distribuição ampla de tamanho de partícula e aglomeração. O tamanho individual das partículas não variou significativamente entre as amostras: $1,1 \pm 0,7$, $1,5 \pm 0,7$ e $1,2 \pm 0,8$ μm para as velocidades de rotação de 250, 350 e 450 RPM, respectivamente. Os tamanhos de partículas encontrados neste estudo foram similares aos obtidos para LaNi_5 moído a 250 RPM entre 2 e 5 horas [136] e LaNi_5 obtido por mecano-síntese [137].

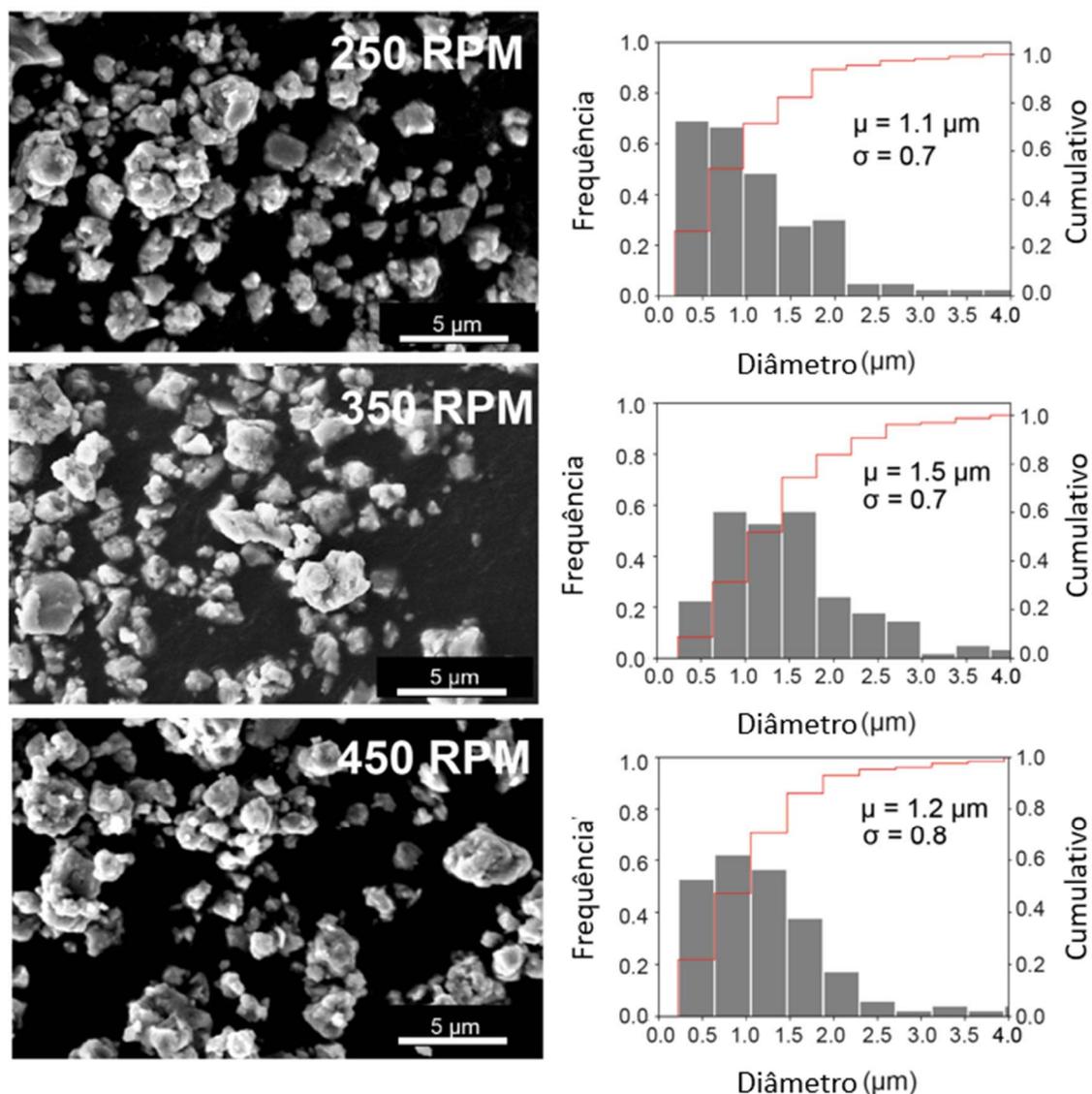


Figura 5.2 – Micrografias obtidas por MEV das partículas de LaNi₅ moídas em diferentes concentrações, e a sua frequência de distribuição de tamanho.

A cinética de sorção de H₂ das amostras moídas está apresentada na Figura 5.3. O desempenho das amostras BM-LaNi₅-250 e BM-LaNi₅-350 foi semelhante, sem diferença significativa na capacidade e cinética de armazenamento de H₂, alcançando uma capacidade de quase 1,0% em massa em menos de 2 minutos. No entanto, a amostra BM-LaNi₅-450 apresentou uma menor capacidade de H₂, indicando uma tendência de diminuição da capacidade com aumento da intensidade de moagem.

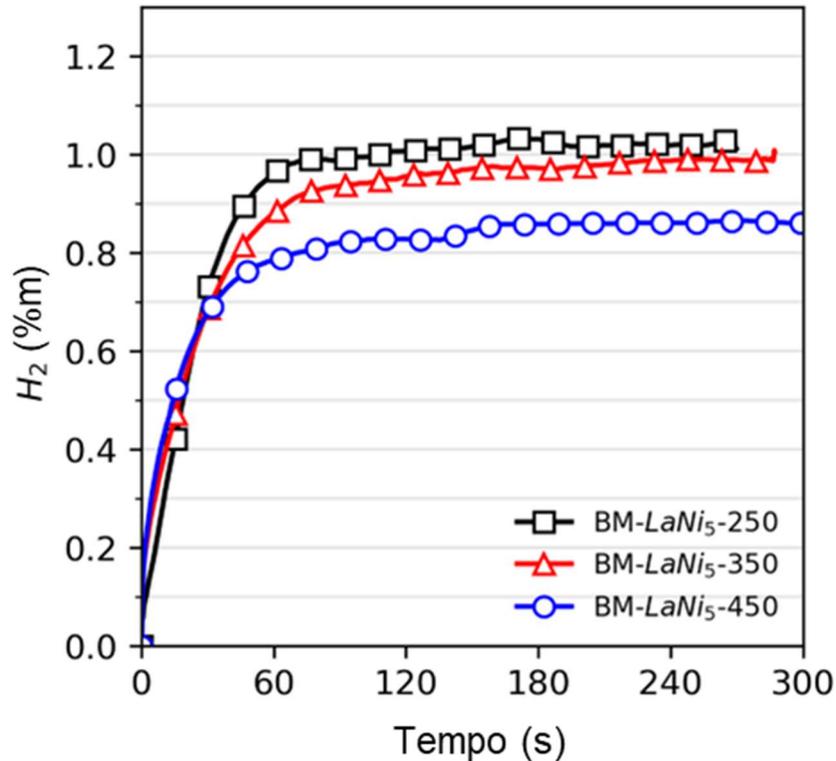


Figura 5.3 – Efeito das rotações de moagem nas propriedades de sorção de H₂ das partículas de LaNi₅.

A redução da capacidade do hidreto metálico tem um impacto negativo no desempenho geral do sistema, especialmente em um compósito polímero-metal onde a fração polimérica não contribui para a capacidade de armazenamento de H₂. Apesar de melhorar a cinética de sorção de H₂ e criar uma estrutura nanométrica, o processo de moagem com bolas reduziu a capacidade de armazenamento de H₂ do LaNi₅ para 1,0 %m, o que representa quase 71% da sua capacidade teórica (1,4 %m).

Embora a capacidade seja menor do que o valor teórico para o LaNi₅ puro, outros estudos relataram uma redução na capacidade de armazenamento de hidrogênio após a moagem de alta energia [126,134,138]. Um estudo obteve uma capacidade de armazenamento de hidrogênio de 0,89 %m para o LaNi₅ moído por 5 horas [126]. Outro estudo relatou capacidade de 0,9 %m após 10 minutos de moagem e 0,6 %m após 60 minutos [134]. Diversos autores atribuem essa redução à desordem atômica e microdeformações nas partículas, geradas durante a moagem.

Para recuperar a capacidade de armazenamento de H₂ do LaNi₅ pós moagem, uma etapa de tratamento térmico foi realizada. A amostra BM-LaNi₅-350 foi selecionada para esse tratamento, pois apresentou comportamento de sorção de H₂ semelhante à amostra BM-LaNi₅-250, mas teve as alterações microestruturais mais intensas.

Os cinco primeiros ciclos de sorção de H₂ da amostra BM-LaNi₅-350-TT são apresentados na Figura 5.4. O recozimento recuperou a capacidade de sorção de hidrogênio para valores próximos à capacidade teórica de 1,4 %m. A amostra recozida precisou de cerca de 3 horas no primeiro ciclo para atingir sua capacidade total. O segundo ciclo apresentou uma cinética de sorção significativamente mais rápida – mas ainda inferior à amostra sem tratamento térmico – permanecendo quase constante nos ciclos seguintes.

As curvas de cinética de sorção de H₂ das amostras ativadas BM-LaNi₅-350 e BM-LaNi₅-350-TT estão apresentadas na Figura 5.5. Como mencionado anteriormente, o recozimento foi bem-sucedido em recuperar a capacidade de armazenamento de hidrogênio para valores próximos aos teóricos, mas causou uma redução na cinética de hidrogenação. A redução na cinética de sorção de hidrogênio pode ser atribuída ao aumento do tamanho cristalito e ao aumento da ordenação atômica, pois o hidrogênio pode encontrar caminhos mais fáceis através dos defeitos. O tempo necessário para alcançar 80% da capacidade de hidrogênio ($t_{80\%}$) das amostras BM-LaNi₅-350 e BM-LaNi₅-350-TT foi de cerca de 43 s e 84 s respectivamente. No entanto, ambas as amostras alcançaram o equilíbrio de hidrogênio antes de 4 minutos de análise.

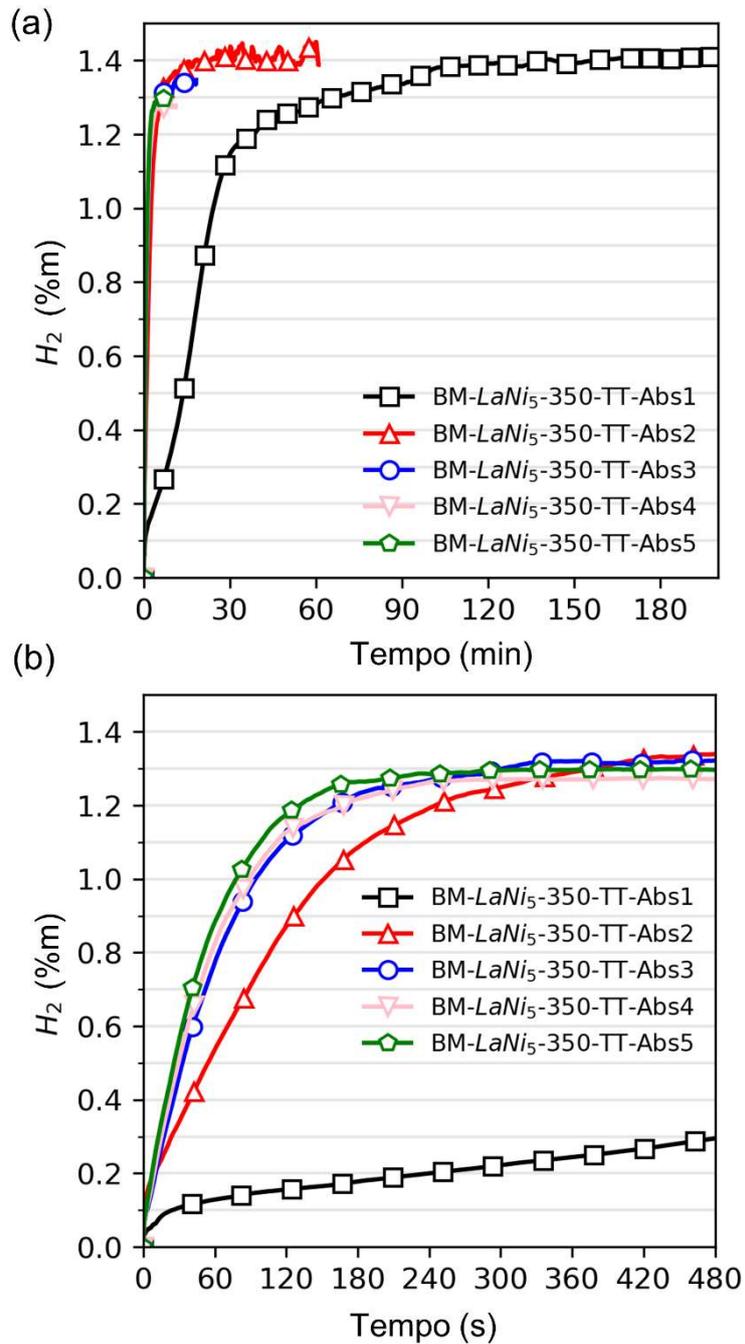


Figura 5.4 – As curvas de cinética de sorção de H_2 durante os 5 primeiros ciclos da amostra $BM-LaNi_5-350-TT$. As figuras (a) e (b) representam os mesmos dados, mas em escalas diferentes. Nessa Figura, o termo Abs corresponde ao ciclo de sorção de H_2 , sendo o Abs1 correspondente ao primeiro ciclo, Abs 2 ao segundo, e assim em diante.

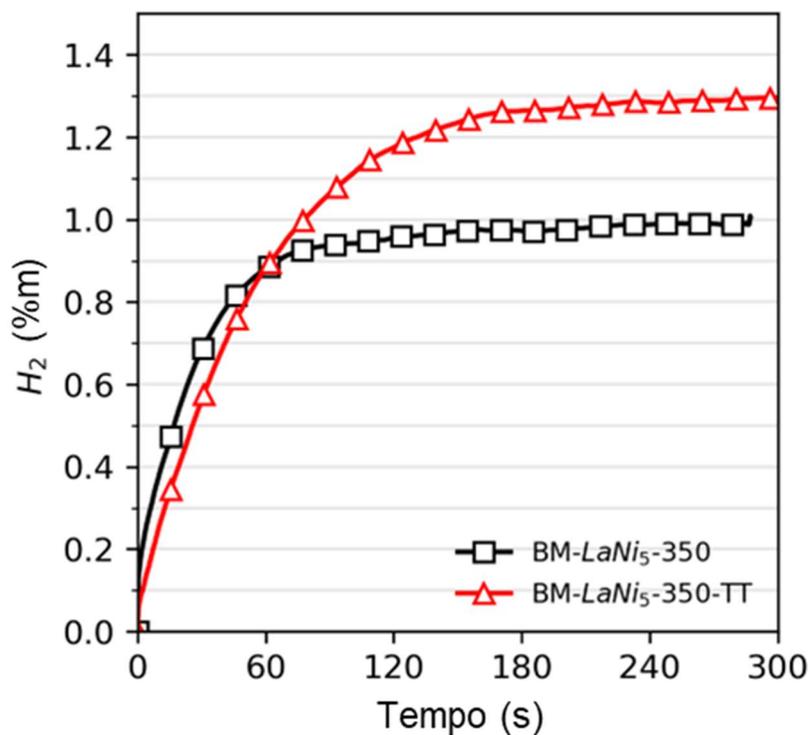


Figura 5.5 – Comparação da cinética de sorção de H₂ da amostra antes e após o tratamento térmico

5.3 Caracterização dos filmes de poli(éter imida) reforçada com LaNi₅

Os filmes PEI/LaNi₅ foram preparados com sucesso por *casting*. Apesar da alta concentração de LaNi₅ (60 %m), os filmes auto-suportados são robustos, mostrando nenhuma rachadura aparente ou outro tipo de defeito, sendo flexíveis e facilmente manipuláveis (Figura 5.6). A poli(éter imida) pura é translúcida, mas com o LaNi₅, a cor do filme muda para cinza escuro e se torna opaco. A espessura média dos filmes foi de $80 \pm 20 \mu\text{m}$, conforme medido em um micrômetro e confirmado por micrografias da sessão transversal obtidas por MEV (Figura 5.4).



Figura 5.6 – Fotos dos filmes produzidos a partir da PEI pura (a) e dos compósitos de PEI/LaNi₅ (b-c).

Micrografias da superfície dos filmes estão apresentadas na Figura 5.7. No geral, as partículas LaNi₅ foram bem dispersas e incorporadas na matriz de poli(éter imida), exceto por alguns aglomerados que parecem estar sobre a superfície polimérica. As partículas parecem estar próximas à superfície, reduzindo o caminho de difusão das moléculas de H₂ através da matriz de poli(éter imida).

Não houve diferença significativa entre a dispersão de LaNi₅ em PEI/LaNi₅-350 (Figura 5.7 a) e PEI/LaNi₅-350-TT (Figura 5.7 b). Uma boa dispersão de partículas é buscada para aumentar a área de superfície disponível para o processo de sorção-dessorção, por isso, as partículas foram tratadas por ultrassom antes de serem vertidas na placa petri. No entanto, alguns aglomerados de partículas de LaNi₅ são visíveis próximas à superfície do filme. Observando-os na micrografia com maior magnitude (Figura 5.7 d), algumas partículas não apresentam uma interface clara, sugerindo que essas partículas foram soldadas a frio durante o processo de moagem, dificultando que sejam desaglomerados por ultrassom.

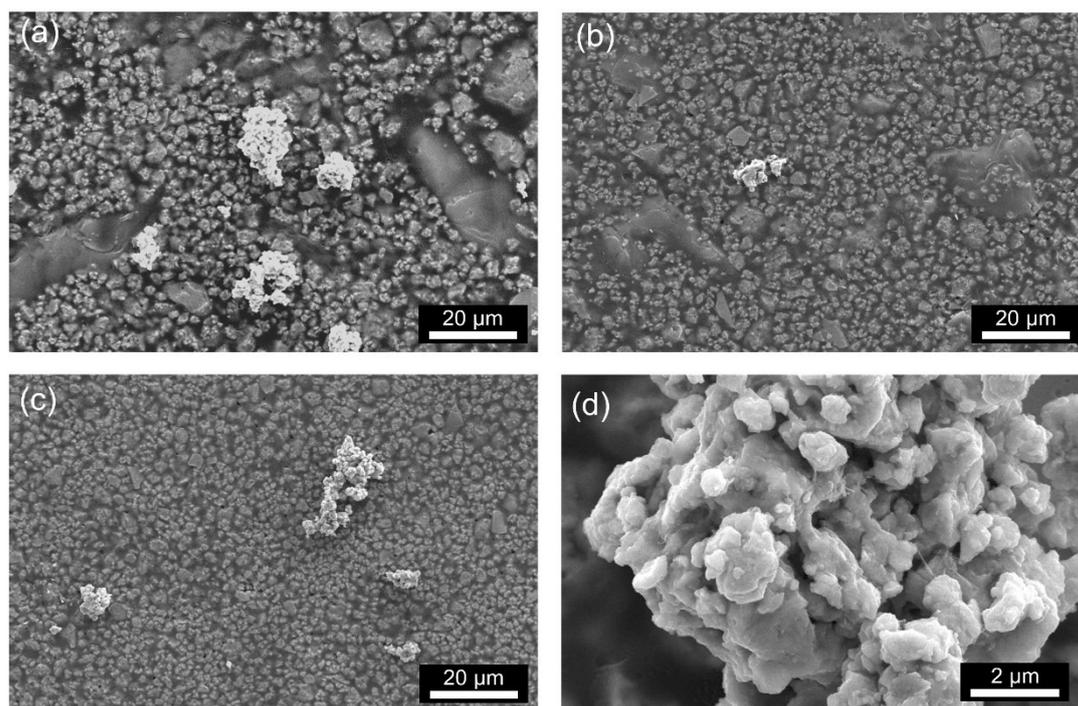


Figura 5.7 – Micrografias obtidas por MEV da superfície inferior dos filmes de PEI/LaNi₅-350 (a), PEI/LaNi₅-350-TT (b), PEI/LaNi₅-350 após 7 ciclos de sorção de H₂ (c), e uma imagem ampliada dos aglomerados que se destacam da superfície do filme (d).

A diferença de densidade entre LaNi₅ e poli(éter imida) é de aproximadamente 6,5 vezes, o que pode ser benéfico para a capacidade gravimétrica de H₂ do material. Uma concentração de 60% em massa de LaNi₅ corresponde a cerca de 20% em volume. No entanto, a preparação de compósitos utilizando rotas baseadas em solventes com taxa de evaporação intermediárias apresenta desafios devido à sedimentação de partículas de LaNi₅, especialmente as de maior tamanho. Isso pode ser observado nas micrografias da seção transversal dos filmes, onde é possível notar a segregação de partículas na base do filme e a presença de uma camada superior pobre em LaNi₅, representando cerca de um terço da espessura total do filme (Figura 5.8 a-b). Entretanto, em regiões onde ambos os componentes estão presentes, as partículas apresentam uma boa distribuição (Figura 5.8 c-d). A camada superior rica em poli(éter imida) tem um papel relevante por contribuir para a flexibilidade e rigidez do filme.

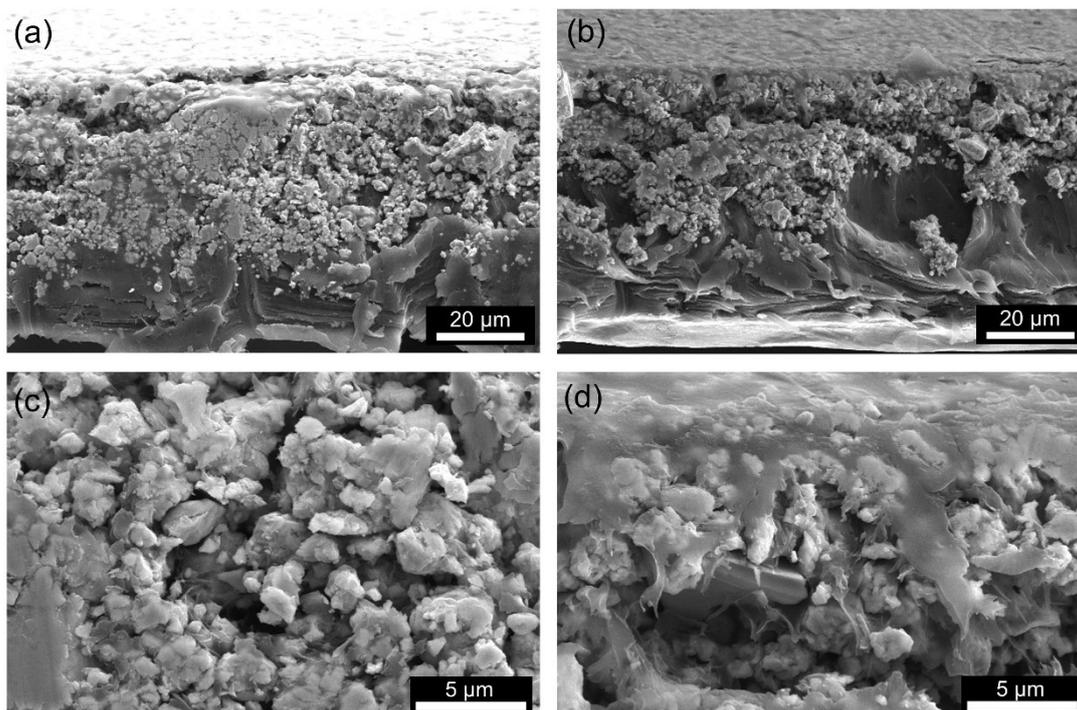


Figura 5.8 – Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes PEI/LaNi₅-350 (a,c) e PEI/LaNi₅-350-TT (b,d). A superfície superior vista na micrografia representa a superfície de baixo do filme, que estava em contato com o substrato.

Após 7 ciclos de sorção-dessorção de H₂, a morfologia da superfície do filme não sofreu alterações (Figura 5.7 c). As partículas permaneceram imobilizadas na matriz de poli(éter imida), evitando até que os aglomerados superficiais se desprendessem. Durante a hidrogenação, o volume da célula unitária do LaNi₅ aumenta até 22,4% devido à acomodação de átomos de hidrogênio em sua estrutura para a formação de sua fase hidreto [78]. Mas devido à elasticidade intrínseca dos materiais poliméricos, a poli(éter imida) pode se deformar elasticamente para acomodar a expansão e contração volumétrica cíclica de LaNi₅ durante o processo de sorção-dessorção de hidrogênio. Por isso, a tensão aplicada por essa mudança volumétrica não criou rachaduras ou outros defeitos superficiais que poderiam prejudicar a funcionalidade dos filmes.

Em trabalhos anteriores que estudaram compósitos poliméricos para armazenamento de H₂, o polímero ou pelo menos uma fase dele, quando na forma de uma blenda (como polímeros tenacificados), estavam no estado

borrachoso. Mesmo os polímeros que são vítreos à temperatura ambiente – ou seja, polímeros que têm a temperatura de transição vítrea (T_g) mais alta do que a temperatura ambiente -, como o poliestireno [41] e o poli(metil-metacrilato) [30,40,42,139], foram usados em temperaturas superiores à sua T_g e, portanto, estavam no estado borrachoso nas condições experimentais usadas para a sorção de H_2 . A poli(éter imida), por um outro lado, tem uma T_g de cerca de 217 °C, significativamente mais alta do que a temperatura de sorção empregada neste estudo; logo, ainda no estado vítreo.

Os resultados nos sugerem que polímeros vítreos, em específico a poli(éter imida), podem acomodar a mudança volumétrica do $LaNi_5$, mesmo com limitada mobilidade das cadeias poliméricas. Além disso, é possível usufruir da maior permeabilidade seletiva em relação a gases com moléculas de diferentes tamanhos, como o H_2 e O_2 .

A imobilização permanente é essencial para impedir que as partículas de $LaNi_5$ se pulverizem e densifiquem no fundo do reator. Além disso, uma camada polimérica contínua ao redor das partículas protege as suas superfícies de O_2 , CO e outras possíveis impurezas; a camada polimérica aumentaria a resistência ao ar, possibilitando a manipulação da membrana sob ar ambiente ou hidrogênio impuro sem prejudicar as propriedades de sorção de hidrogênio.

Cao *et al.* [6] prepararam membranas de polimetilpenteno (TPX™) com $Mg(NH_2)_2 \cdot LiH$ e observaram melhora na reversibilidade para as amostras expostas por 12 horas ao ar ambiente. A permeabilidade a O_2 do TPX™ é consideravelmente maior do que a da poli(éter imida): 24,4 [6] e 0,32 barrer [112], respectivamente; portanto, espera-se que a camada de poli(éter imida) proteja as partículas metálicas da oxidação de maneira ainda mais efetiva.

Assim como as amostras de $LaNi_5$ nanoestruturadas por moinho de alta energia, os compósitos foram capazes de sorver H_2 imediatamente, sem tempo de incubação. Em termos de cinética de sorção de H_2 , o $t_{80\%}$ do primeiro ciclo foi de 27 min para PEI/ $LaNi_5$ -350 e 235 min para PEI/ $LaNi_5$ -350-TT (Figura 5.9 a-b). Uma diferença bem significativa.

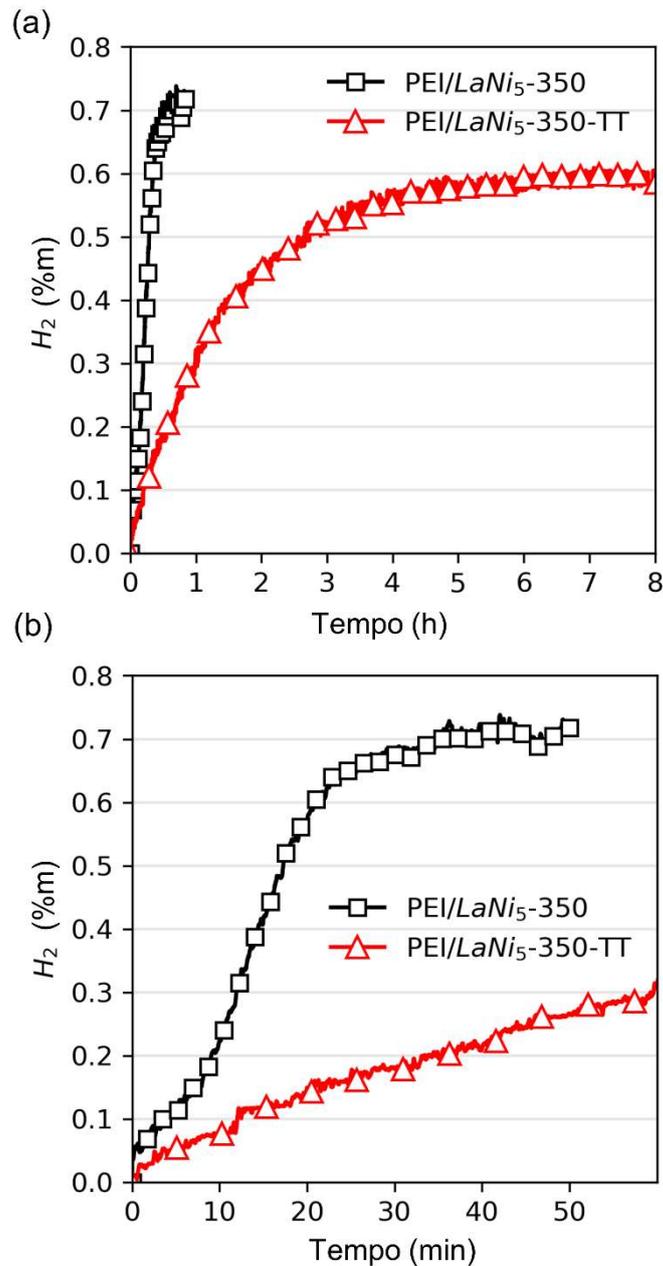


Figura 5.9 – Primeiro ciclo de sorção de H₂ dos filmes dos compostos a 43 °C e 20 bar de H₂. As duas figuras apresentam os mesmos dados, apenas escala de tempo diferente.

As amostras ativadas apresentaram cinética de sorção de H₂ significativamente mais rápida, com um $t_{80\%}$ de 87 s e 384 s para PEI/LaNi₅-350 e PEI/LaNi₅-350-TT, respectivamente (Figura 5.10). A diferença de cinética entre as amostras reduziu significativamente do primeiro para os ciclos seguintes. No primeiro ciclo (ativação), o $t_{80\%}$ de PEI/LaNi₅-350-TT foi cerca de 7 vezes maior

do que o de PEI/LaNi₅-350, enquanto para as amostras ativadas, o $t_{80\%}$ foi aproximadamente de 4,4 vezes maior. Apesar da poli(éter imida) ser um polímero conhecido por sua propriedade de barreira a gases, a cinética de sorção de hidrogênio de PEI/LaNi₅-350 foi semelhante à de AES/LaNi₅ em condições similares de ensaio [29], e AES é um polímero com maior permeabilidade ao H₂ devido à presença da fase EPDM elastomérica.

A capacidade de armazenamento de H₂ dos filmes compósitos foi de aproximadamente 0,6 %m (Figura 5.10 – a). Os valores obtidos são maiores que os 0,5 %m obtido em um sistema de AES/LaNi₅ (60 %m) [33] e polisiloxano/LaNi₅ (83 %m) [27]. Os outros estudos de compósitos polímero/AB₅ encontrados na literatura não apresentaram o valor absoluto de capacidade gravimétrica de armazenamento de H₂, apenas as curvas com a capacidade normalizada pela fração em massa das partículas metálicas [57], e a capacidade de H₂ em termos de mudança relativa de entalpia [7,35,59], ou não caracterizaram as amostras em termos de propriedades de armazenamento de H₂ [60].

As principais diferenças entre as formulações podem ser visualizadas na curva de sorção de H₂ normalizada pelo teor de LaNi₅ (Figura 5.10 – b). A introdução da poli(éter imida) mudou o comportamento de sorção das formulações de maneira distinta. Para os filmes de PEI/LaNi₅-350, não houve perda de capacidade de H₂ das partículas de LaNi₅, apenas redução da cinética de sorção de H₂, com aumento de $t_{80\%}$ de cerca de 100%. A redução de cinética pode ser interpretada pela restrição à difusão das moléculas de H₂ para a superfície da partícula metálica pela presença da poli(éter imida), que adiciona um volume de difusão inexistente em comparação com as partículas sem recobrimento.

Os filmes reforçados com as partículas pós-tratamento térmico, por um outro lado, apresentaram uma redução de cinética mais intensa além de perda de capacidade de H₂. Era esperado que os filmes preparados a partir do LaNi₅ pós-tratamento térmico apresentasse maior capacidade de H₂, de acordo com os resultados para as ligas puras. O aumento de cerca de 0,3 %m corresponderia a um ganho de 0,18 %m no compósito – considerando uma fração de 60 %m de LaNi₅. A capacidade e cinética inferior ao esperado pode estar relacionada ao

aumento do platô da pressão de equilíbrio para formação do hidreto com o tratamento térmico, conforme visto na literatura [126,137,138,140,141], diminuindo então a força motriz para o processo de formação do hidreto metálico. Também é importante considerar que a capacidade teórica considera que a fração final de LaNi_5 no filme é a mesma adicionada à solução, entretanto, houve adesão das partículas do intermetálico no Becker ao verter a suspensão na placa petri, e há a contribuição do solvente residual para a massa total do sistema.

A análise TGA sob atmosfera de ar sintético foi realizada para avaliar o impacto da presença da poli(éter imida) na oxidação das partículas de LaNi_5 (Figura 5.11). O LaNi_5 apresentou um evento de ganho de massa de 18,5 %m com uma taxa máxima de mudança de peso (DTG_{max}) a 226 °C. Este evento está relacionado à decomposição do LaNi_5 e à subsequente oxidação parcial do La formando La_2O_3 [142]. Os *pellets* de poli(éter imida), por um outro lado, não apresentaram variação significativa na faixa de temperatura analisada.

Apesar de conter cerca de 60 %m de LaNi_5 , os filmes não apresentaram o mesmo evento intenso relacionado à oxidação do LaNi_5 , mas sim, um evento de perda de massa de 4,3 %m, com um DTG_{max} em 187 °C. Essa transição está relacionada à evaporação de clorofórmio residual aprisionado no interior do filme, que requer que o polímero alcance sua T_g para que suas cadeias tenham mobilidade o suficiente para facilitar o desprendimento do solvente [143]. Após esse evento, a massa do filme aumentou lentamente até os 400 °C, possivelmente devido à oxidação de uma fração das partículas de LaNi_5 próximas à superfície do filme.

As condições de atmosfera oxidante e altas temperaturas são extremamente rigorosas, porém, os resultados obtidos sugerem que a presença da poli(éter imida) atua como uma barreira ao O_2 , retardando a oxidação das partículas de LaNi_5 incorporadas na matriz polimérica. Esse efeito protetor é observado mesmo em temperaturas acima da T_g da poli(éter imida). Esses resultados indicam a eficácia da poli(éter imida) como um agente estabilizador para partículas de LaNi_5 em ambientes exigentes.

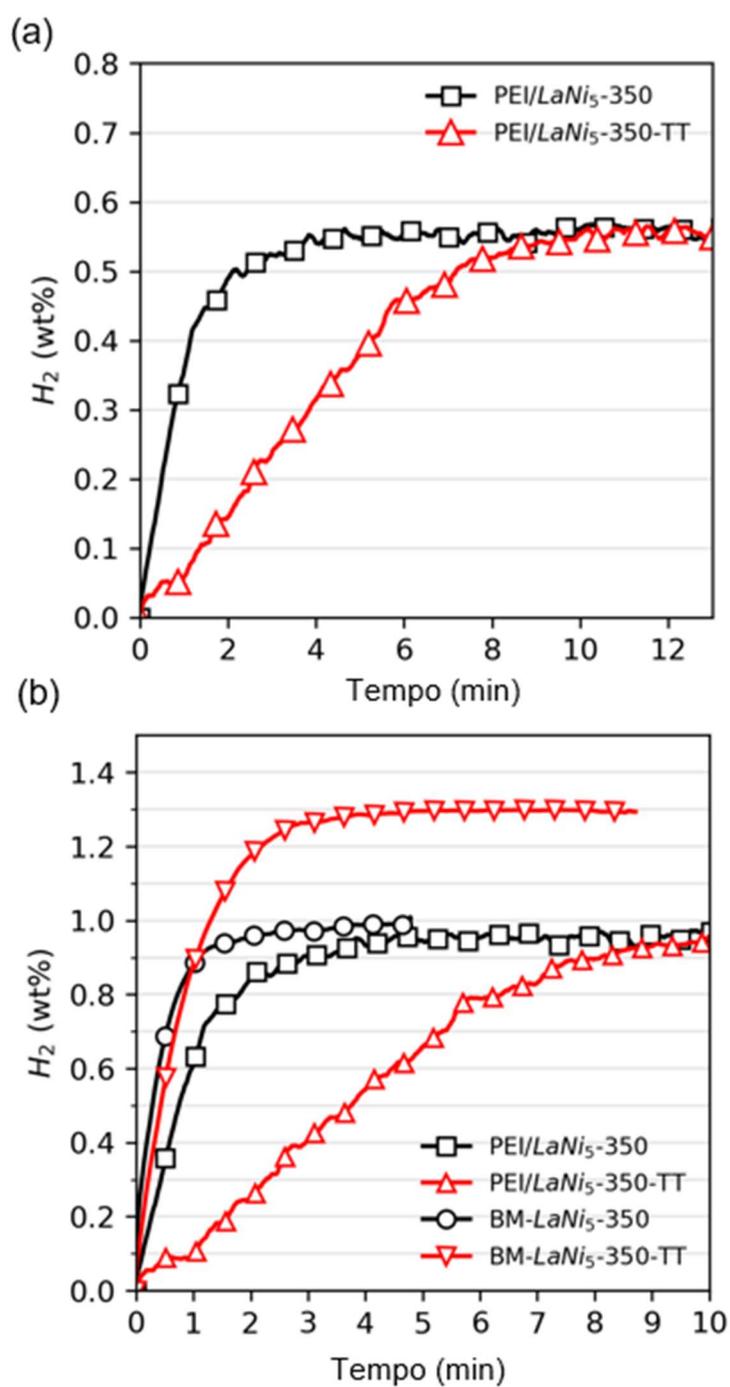


Figura 5.10 – Curvas de sorção de H₂ dos filmes compósitos ativados a 43 °C e 20 bar de H₂ (a) e as curvas com a capacidade normalizada pelo conteúdo de LaNi₅ nas amostras (b).

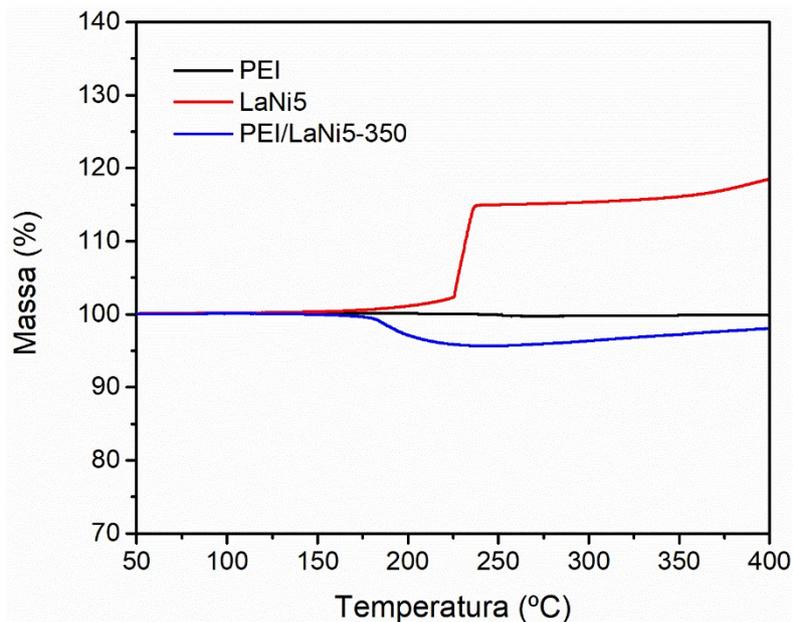


Figura 5.11 – Curvas de TGA sob atmosfera de ar sintético.

Nessa primeira parte do estudo, foi possível concluir que a poli(éter imida) é um polímero promissor para ser usado em sistemas para armazenamento de hidrogênio. A combinação de boa processabilidade em solventes brandos, com excelentes propriedades mecânicas, de resistência química e de barreira a gases, torna-a uma candidata versátil para diferentes sistemas.

Na forma de filme reforçado com LaNi₅, a camada de poli(éter imida) mostrou ter potencial para restringir o contato do O₂ (e potencialmente outras impurezas gasosas) com as superfícies metálicas, sem impedir a permeação do H₂. A cinética, entretanto, foi comprometida devido à baixa área superficial específica das amostras e má distribuição das partículas de LaNi₅ pela espessura do filme. Essas duas limitações podem ser contornadas através da preparação de compósitos particulados por *spray drying*, que é uma técnica que promove uma rápida evaporação do solvente, evitando a sedimentação das partículas, e produz micropartículas com alta área superficial, que pode contribuir para a melhora da cinética de sorção de H₂.

5.4 Etapa 2

Nessa etapa, a técnica de *spray drying* foi explorada para a produção de micropartículas de poli(éter imida) e LaNi₅. Essa técnica de atomização produz micropartículas a partir da rápida evaporação de solventes sob atmosfera inerte, evitando a sedimentação do particulado. Há uma grande flexibilidade dos parâmetros operacionais para ajustar a morfologia e tamanho das micropartículas obtidas. Assim, busca-se contornar o comprometimento da cinética de hidrogenação, a partir do aumento da área superficial disponível para a sorção de H₂ que diminui o caminho médio até a superfície das partículas metálicas, sem sacrificar o potencial da poli(éter imida) em melhorar a resistência ao ar.

5.5 Avaliação dos parâmetros de *spray drying* e produção de micropartículas de PEI (SD-PEI)

Para a utilização no *spray dryer*, alguns critérios devem ser considerados para a seleção do solvente. O principal é a temperatura de ebulição, pois o princípio do funcionamento do *spray drying* é a atomização e evaporação rápida do solvente, portanto, a temperatura de ebulição deve estar dentro da faixa de trabalho do equipamento. O equipamento Buchi *Mini Spray Dryer* B-290 trabalha de temperatura ambiente até 220 °C. Porém, o objetivo desse trabalho foi produzir compósitos de poli(éter imida) com partículas metálicas, que são susceptíveis a reações de oxidação altamente exotérmicas. Portanto, por segurança, os solventes com elevada temperatura de ebulição foram momentaneamente descartados.

O LaNi₅ tem temperatura de início de oxidação de 140 °C [142], portanto, apenas clorofórmio e diclorometano são alternativas seguras como solventes majoritários. Ambos os solventes são bastante voláteis, porém, o diclorometano por possuir maior valor de vapor de pressão, evapora com maior facilidade durante as etapas de preparação da solução e alimentação para o equipamento. Sua evaporação prematura aumenta progressivamente a concentração de poli(éter imida) na solução, dificultando o controle do processo. Por esses

motivos, inicialmente, o solvente escolhido para a atomização dos compósitos PEI/LaNi₅ foi o clorofórmio.

Antes de produzir as micropartículas dos compósitos de poli(éter imida) e LaNi₅ por *spray drying*, fez-se necessário entender o comportamento da fase encapsuladora de poli(éter imida) durante a atomização e secagem das gotículas em diferentes condições de processo para poder alcançar um revestimento mais eficiente. Então, uma análise exploratória fatorial 2³ foi realizada para entender a influência das variáveis de processo no tamanho e morfologia das micropartículas de poli(éter imida) (SD-PEI), ainda sem a presença das partículas metálicas.

As micropartículas foram obtidas com sucesso na forma de um pó branco extremamente fino, com notável carregamento eletrostático, em todas as condições analisadas (Figura 5.12). Não houve alteração da morfologia das partículas com a mudança das variáveis estudadas. Todas as condições apresentaram partículas com morfologia predominantemente irregular com superfície enrugada e uma fração de partículas esféricas, conforme pode ser visto na Figura 5.13. A incidência de partículas esféricas aumenta para soluções de polímero mais concentradas, entretanto, mesmo para a concentração de 5%, a morfologia irregular é dominante.



Figura 5.12 – Micropartículas obtidas por spray drying de uma solução de PEI (5%) em clorofórmio.

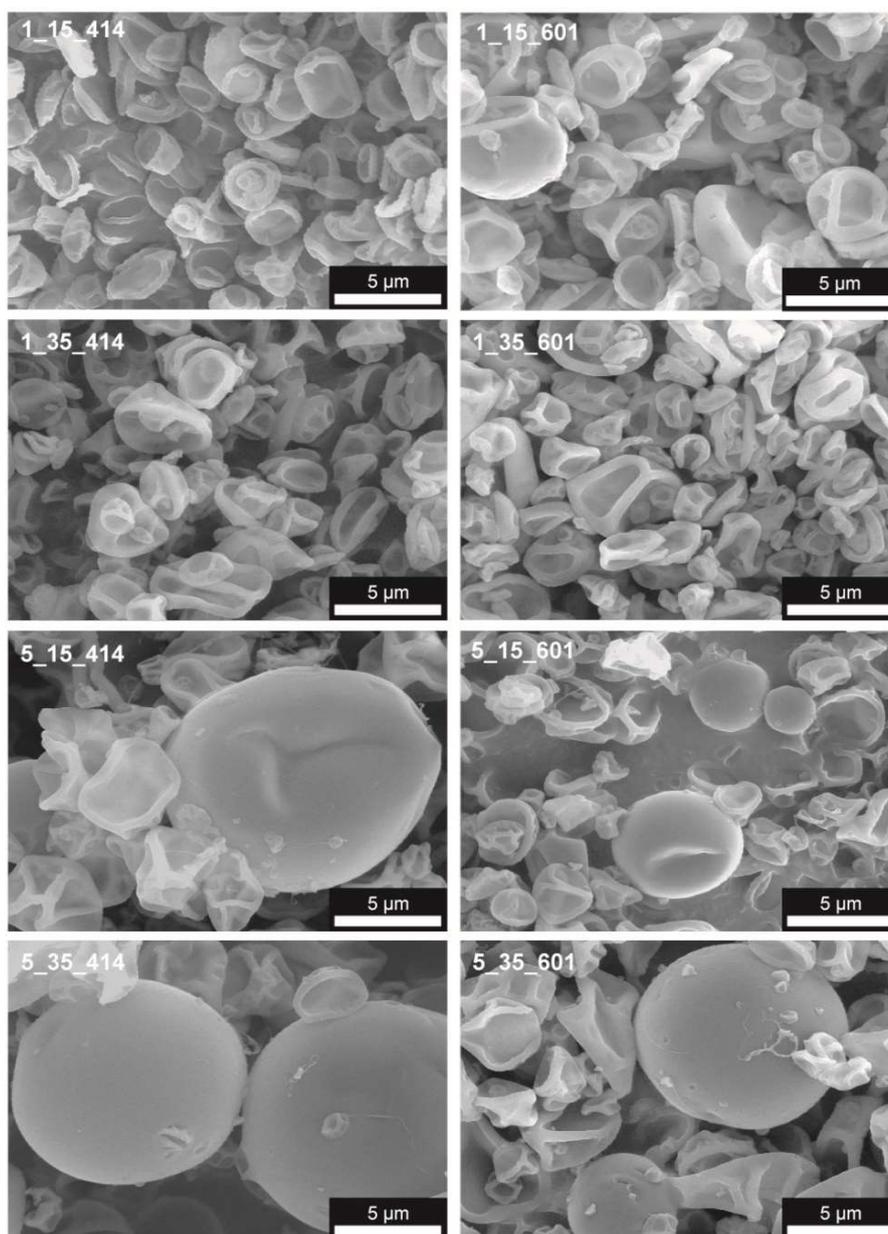


Figura 5.13 – Micrografias das micropartículas de SD-PEI obtidas por MEV. O código no canto superior é do tipo x_y_z , em que x , y e z correspondem a concentração da solução ($\% \text{ g.mL}^{-1}$), taxa de alimentação ($\%$) e fluxo de gás (L.h^{-1}), respectivamente

A morfologia enrugada pode ser observada em sistemas com elevado Pe – que é observado em sistemas onde a taxa de evaporação do solvente é superior à difusividade do soluto, que nesse caso são as macromoléculas de poli(éter imida) [119,144]. Durante a secagem das gotículas de soluções

poliméricas, as macromoléculas, devido à sua elevada massa molar, não difundem rápido o suficiente para o interior da gotícula, acumulando próximo da superfície, que ao alcançar o limite de solubilidade, inicia a formação da casca sólida. O gradiente de pressão devido ao solvente residual aprisionado pode deformar, ou em casos mais extremos romper a casca, a depender do período que ela se forma e as suas propriedades [115,119]. Quando há a deformação da casca formada, as micropartículas se assemelham a uma bola desinflada.

Mudar as variáveis de processo podem ser um artifício para ajustar a morfologia das micropartículas. Taxa de alimentação e fluxo de gás impactam diretamente o tamanho da gotícula formada, que influenciam a taxa de evaporação do solvente [145]. O aumento da concentração do polímero em solução aumenta a viscosidade, levando a um aumento da gotícula atomizada e diminuição da difusividade do soluto, antecipando a formação da casca [145].

Nesse estudo, entretanto, observamos que dentro dos limites máximos e mínimos estabelecidos, a mudança dessas variáveis não impactou a morfologia das micropartículas, apenas o tamanho delas, como podemos ver na Figura 5.13 e Tabela 5-2. A prevalência de partículas irregulares pode estar associada à rigidez e propriedade de barreira da poli(éter imida), que forma uma casca densa e rígida, dificultando a difusão do vapor de solvente para fora da gotícula e aumentando o gradiente de pressão entre as superfícies.

A resposta da análise exploratória fatorial proposta era o tamanho da partícula medido pelo seu diâmetro médio, pois se esperava obter quase que exclusivamente partículas esféricas. Como foram obtidas alta fração de partículas de geometrias irregulares, para essas partículas, a medida usada para quantificar o seu tamanho foi a maior distância entre pontos contidos em sua superfície. Devido aos erros associados à essa medida, essa análise não será usada para elaboração de modelos preditivos para otimização de processo, apenas para compreensão da influência desses fatores no tamanho médio das partículas.

A matriz do experimento e as respostas obtidas estão resumidas na Tabela 5-2. Entre as variáveis analisadas, a concentração do polímero na solução foi a que apresentou o maior efeito no tamanho da partícula (Figura 5.14

a). Soluções com maior concentração de poli(éter imida) produzem micropartículas maiores, pois uma gotícula com mesmo diâmetro possui maior volume de cadeias poliméricas em solução e também porque soluções mais concentradas possuem maior viscosidade que leva a um aumento do diâmetro da gotícula atomizada [114].

Taxa de alimentação e fluxo de gás tiveram também efeitos significativos (e opostos) no tamanho da partícula ($p < 0,05$) (Figura 5.14 b). Enquanto a primeira variável aumenta o volume de solução atomizada, o fluxo de gás aumenta a pressão do gás atomizador, reduzindo o tamanho das gotículas formadas.

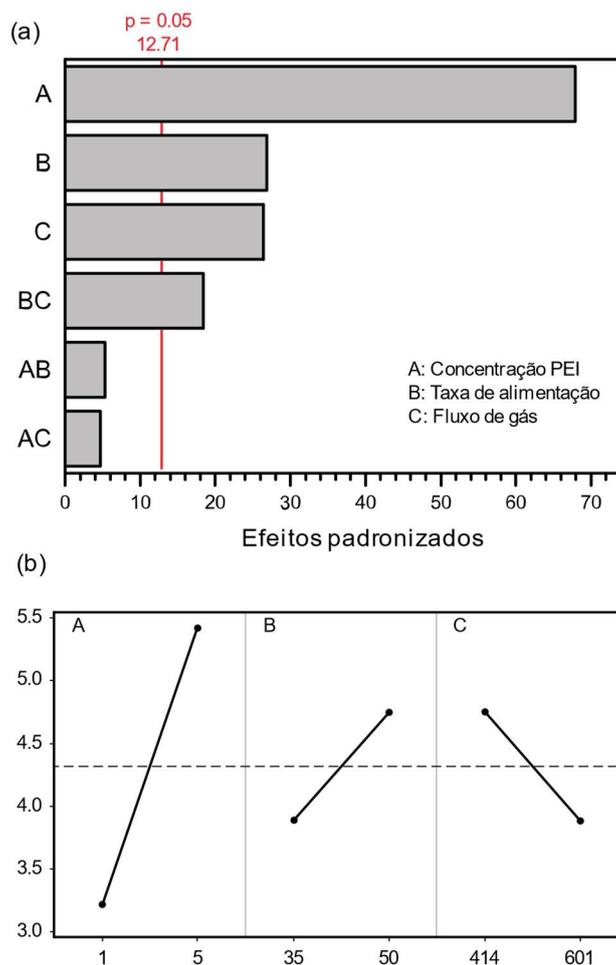


Figura 5.14 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (a) e o gráfico de efeitos principais para o aumento do tamanho médio das micropartículas (b).

Tabela 5-2 – Matriz de experimentos e a resposta.

Corrida	Concentração (%, m/v)	Taxa de alimentação (%)	Fluxo de gás (L/h)	Média do tamanho da partícula (μm)
1	+ (5,0)	- (15)	- (414)	5,9
2	+ (5,0)	- (15)	+ (601)	4,3
3	+ (5,0)	+ (35)	- (414)	6,0
4	+ (5,0)	+ (35)	+ (601)	5,5
5	- (1,0)	- (15)	- (414)	3,4
6	- (1,0)	- (15)	+ (601)	2,0
7	- (1,0)	+ (35)	- (414)	3,8
8	- (1,0)	+ (35)	+ (601)	3,7

Micropartículas maiores, mais densas e homogêneas, a princípio, se mostrariam mais eficientes para revestir as partículas de LaNi_5 . Então, as soluções mais concentradas (10%) foram avaliadas para comprovar essa hipótese.

Entretanto, os resultados mostraram que não é possível aumentar continuamente a concentração para obter partículas maiores, pois existe um limite superior de concentração em que não é possível obter produtos por *spray drying*. Soluções de 10% de poli(éter imida), por exemplo, produziram material majoritariamente na forma de fibrila entrelaçada, que adere em grande parte no cilindro de aquecimento, conforme pode ser visto na Figura 5.15. A dificuldade em produzir micropartículas a partir da solução de 10% de poli(éter imida) é causada pelo aumento expressivo da viscosidade, que aumenta o tamanho das gotículas atomizadas, aumentando a frequência de contato prematuro das gotículas próximo do bico atomizador [118].

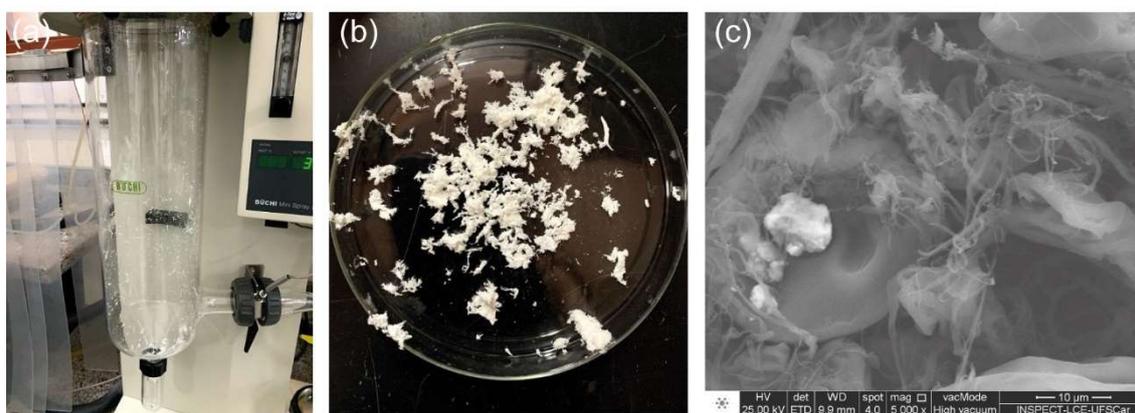


Figura 5.15 - Corridas no *spray drying* usando uma solução com concentração de PEI em clorofórmio de 10%. O material obtido após atomização ficou aderido em grande quantidade na superfície do cilindro de aquecimento (a), e esse material apresentou-se na forma de uma fibrila (b) e (c).

Considerando que entre as variáveis analisadas, a concentração da poli(éter imida) em solução teve a contribuição mais significativa para o tamanho médio das micropartículas, evidenciando-se que a viscosidade da solução tem um papel importante no desempenho do processo e nas propriedades das micropartículas obtidas. Portanto, se fez necessário investigar o comportamento reológico das soluções para expandir as discussões sobre o efeito da viscosidade nas propriedades das micropartículas obtidas.

As curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento das soluções de poli(éter imida) estão apresentadas na Figura 5.16. As amostras de poli(éter imida) solubilizadas em clorofórmio em maiores concentrações apresentam comportamento similar ao observado para a maioria dos polímeros fundidos, com um curto platô Newtoniano em baixas taxas de cisalhamento, seguido de uma região pseudoplástica, onde há redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Para o clorofórmio puro e para a solução de 1% não foi possível analisar o seu comportamento reológico em baixas taxas de cisalhamento, pois, devido à sua baixa viscosidade, a tensão medida foi inferior à resolução do transdutor do equipamento, levando a imprecisões na medida de viscosidade. De forma geral, a viscosidade da solução aumenta progressivamente para maiores

concentrações de poli(éter imida), mesmo nas faixas de maiores taxas de cisalhamento (Figura 5.16 – b).

A taxa de cisalhamento imposta ao fluido durante a atomização é muito elevada, e para soluções poliméricas, em geral, alcança valores maiores que a região pseudoplástica, e se mantém constante com a taxa de cisalhamento [146]. Na Figura 5.16, observa-se o início desse comportamento para maiores taxas de cisalhamento. Para fins comparativos, a viscosidade na maior taxa de cisalhamento obtida nessa análise foi usada como referência, η (474 s^{-1}). Os valores médios obtidos para todas as amostras estão apresentados na Figura 5.17.

A viscosidade de poli(éter imida) (1%) é próxima ao do clorofórmio, indicando que este é um sistema diluído onde os novelos em solução não interagem significativamente entre eles (Figura 5.16 – b). O aumento abrupto da viscosidade do sistema com 5% para o de 10% sugere a transição de um sistema semi-diluído para uma solução concentrada [147], onde a interação intermolecular torna-se mais frequente e intensa [148]. Em soluções concentradas, os novelos produzem mais enrosocos temporários durante a aplicação da tensão cisalhante que aumentam a resistência ao fluxo e logo a sua viscosidade.

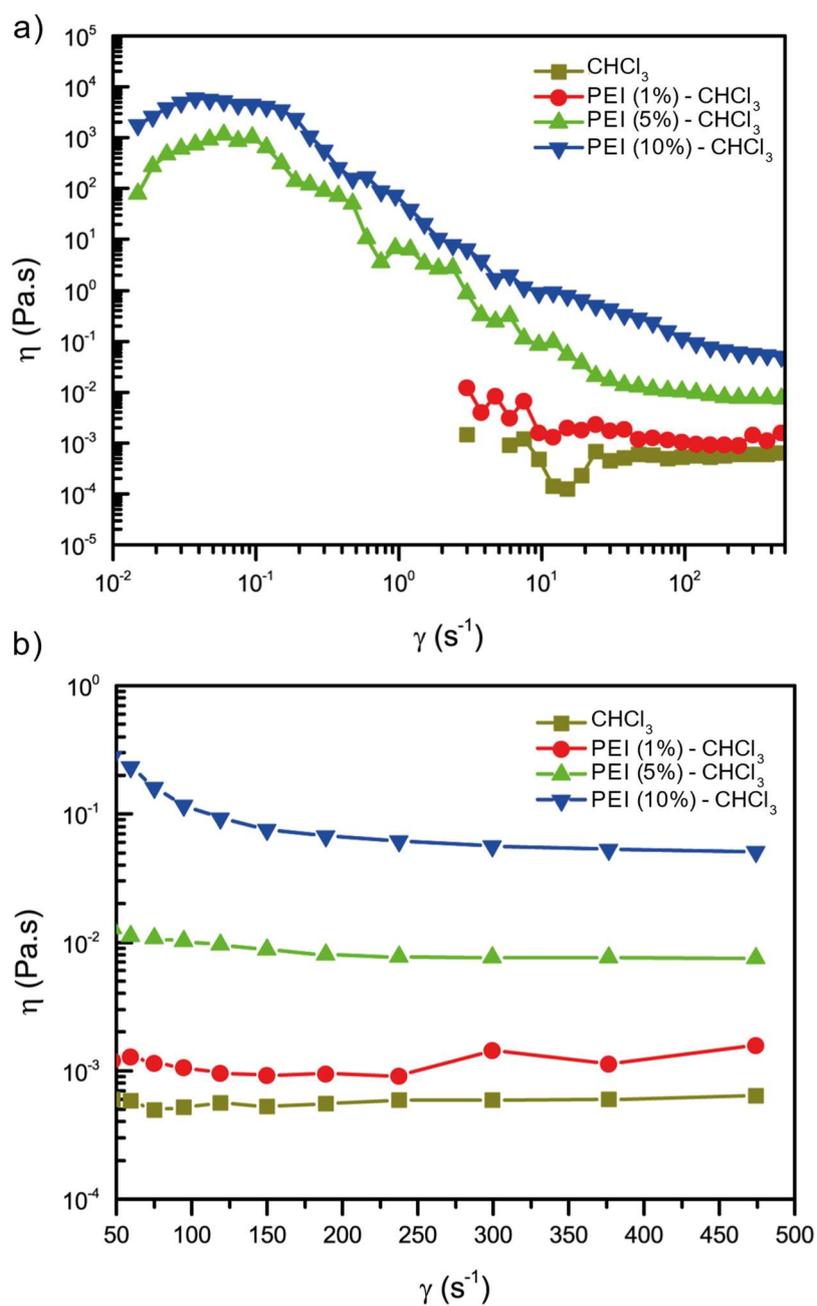


Figura 5.16 – Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento para soluções de poli(éter imida) em clorofórmio em diferentes concentrações (a-b).

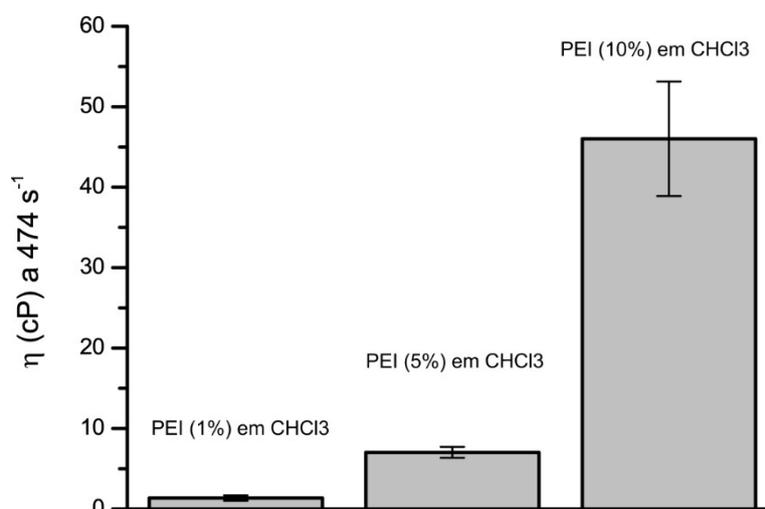


Figura 5.17 – Valores médios de viscosidade das soluções obtidas para a taxa de cisalhamento de 474 cm⁻¹.

A partir dos resultados apresentados para as soluções de poli(éter imida) foi possível definir alguns parâmetros importantes para as próximas etapas do estudo. A concentração da solução será mantida em 5%, pois é um valor próximo do limite superior e permite a produção de micropartículas mais volumosas e esféricas. A taxa de alimentação e fluxo de gás serão mantidos em 35% e 414 L/h. Essas condições foram selecionadas para a obtenção de partículas maiores – maior volume para encapsular o LaNi₅ que possui larga distribuição de tamanho. Além disso, a taxa de alimentação foi mantida no valor máximo analisado para facilitar o arraste das partículas de LaNi₅ pela solução polimérica. Já o fluxo de gás foi mantido no valor mínimo avaliado para reduzir o consumo do gás atomizador e de arraste (nitrogênio ultrapuro).

5.5.1 Influência de diferentes tipos de solvente na atomização das micropartículas

Até o momento, todos os resultados apresentados foram de sistemas com clorofórmio como o solvente único. Os resultados foram promissores, porém, não foi possível ajustar a morfologia das micropartículas obtidas por *spray drying* através dos parâmetros do processo. Assim, foi avaliado o efeito de diferentes combinações de solventes para a produção das micropartículas utilizando os parâmetros definidos anteriormente.

Explorar diferentes interações de solventes com o polímero pode ser uma forma de se obter micropartículas com diferentes morfologias. Bremerstein *et al.* [149], por exemplo, reduziram as irregularidades superficiais de micropartículas de PMMA-nanomagnetita utilizando um solvente com maior afinidade com o PMMA. Utilizar mistura de solventes pode aprimorar a eficiência do encapsulamento e obter uma morfologia mais densa e regular através do controle do limite de solubilidade e taxa de evaporação dos solventes [150].

Dessa maneira, para explorar o efeito de outros solventes além do clorofórmio, testes preliminares foram realizados com DCM, e misturas de clorofórmio:NMP e clorofórmio:DMF em diferentes proporções (90:10 %v e 95:05 %v). As misturas de solventes clorofórmio:NMP e clorofórmio:DMF foram escolhidas para avaliar diferentes intensidade da interação do solvente com a cadeia polimérica e mudar a velocidade de formação da casca sólida da gotícula após a atomização.

O momento em que essa casca é formada e as suas propriedades ditam a morfologia da micropartícula. Esse processo é governado pela difusão dos componentes em solução/suspensão; por isso, o Pe – a razão da taxa de evaporação do solvente pela difusividade do soluto – é usado para classificar os sistemas [118,151]. Em sistemas com Pe maior que 1, que é o caso de polímeros em solução, o solvente evapora mais rápido que a difusão das cadeias poliméricas próximas da superfície para o interior da gotícula, logo, elas vão se concentrando na superfície da gotícula durante a sua secagem, formando prematuramente a casca, que pode romper, deformar ou manter-se íntegra, dependendo das propriedades do polímero e variáveis de processo [119].

Considerando os critérios de Hansen, conforme pode ser visto na Figura 5.18, NMP é melhor solvente para a poli(éter imida) que o clorofórmio; portanto, a mistura clorofórmio:NMP apresentaria maior afinidade com a poli(éter imida) do que o clorofórmio puro, aumentando o raio de giro dos novelos em solução, que pode levar a uma alteração da morfologia das micropartículas [149]. Além disso, a temperatura de ebulição do NMP é muito superior ao do clorofórmio; então, utilizando temperatura de atomização entre as temperaturas de ebulição dos solventes, o clorofórmio evaporará mais rapidamente. Assim, a fração

residual de NMP poderá retardar a formação da casca, possivelmente formando micropartículas com superfície mais homogênea.

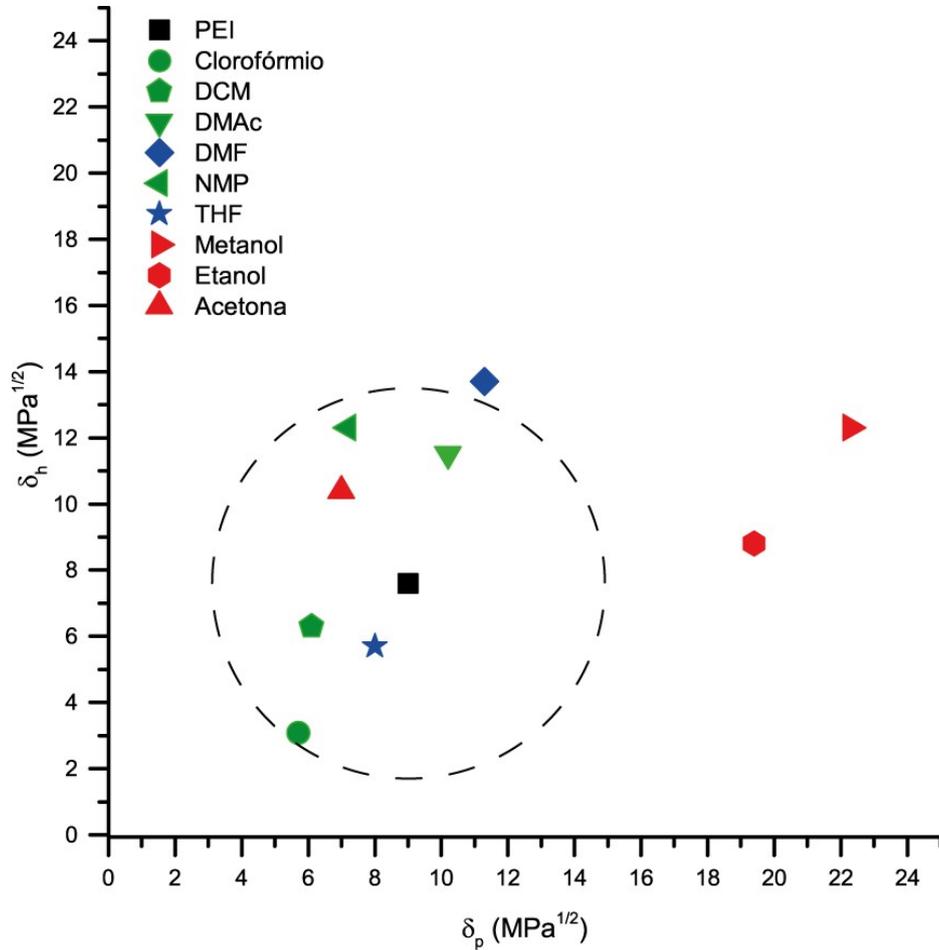


Figura 5.18 – Avaliação da solubilidade da PEI em diferentes solventes usando o círculo de solubilidade da PEI nos eixos δ_h e δ_p . Os solventes que experimentalmente mostram-se capazes de solubilizar a PEI estão em verde, os que apenas incham o polímero estão em azul, enquanto os não solúveis estão em vermelho.

Tabela 5-3 – Propriedades de solventes de interesse.

Solvente	Densidade (g/cm ³)	Temperatura de ebulição (°C)	Viscosidade (cP) (25 °C)	Vapor de pressão (mmHg) (20 °C)
Clorofórmio	1,48	61,2	0,54	160,0
Acetona	0,791	56	0,31	184,0
DMAc	0,937	164,5 - 166	0,92	2,0
DMF	0,944	153	0,80	2,7
NMP	1,028	202	1,65	0,3
Metanol	0,791	64,7	0,54	97,7
Etanol	0,789	78,3	1,08	44,6
THF	0,889	66	0,46	143,0
DCM	1,352	39,8	0,41	353,0

A viscosidade da solução é uma propriedade que pode alterar o desempenho do processo de atomização. Portanto, a viscosidade das soluções com diferentes combinações de solvente foi analisada. As curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para os sistemas com NMP, DMF e clorofórmio estão apresentados na Figura 5.19 e a média das viscosidades obtidas a 474 s⁻¹ na Figura 5.20. Não foi possível obter curvas confiáveis para o sistema com DCM, pois devido a sua alta volatilidade, o solvente evaporava significativamente durante a análise, aumentando a concentração do polímero na solução e consequentemente a sua viscosidade.

Comparando com o sistema de poli(éter imida) em clorofórmio, a adição de 10 %v dos co-solvente pouco alterou a viscosidade da solução. Enquanto não houve alteração significativa com a adição de NMP, para o DMF, a viscosidade aumentou discretamente. Nos resultados das análises reológicas realizadas para diferentes concentrações de poli(éter imida) em clorofórmio foram observadas variações muito mais expressivas da viscosidade, que não causaram uma mudança na morfologia das micropartículas. Portanto, não serão atribuídas possíveis mudanças morfológicas à viscosidade da solução.

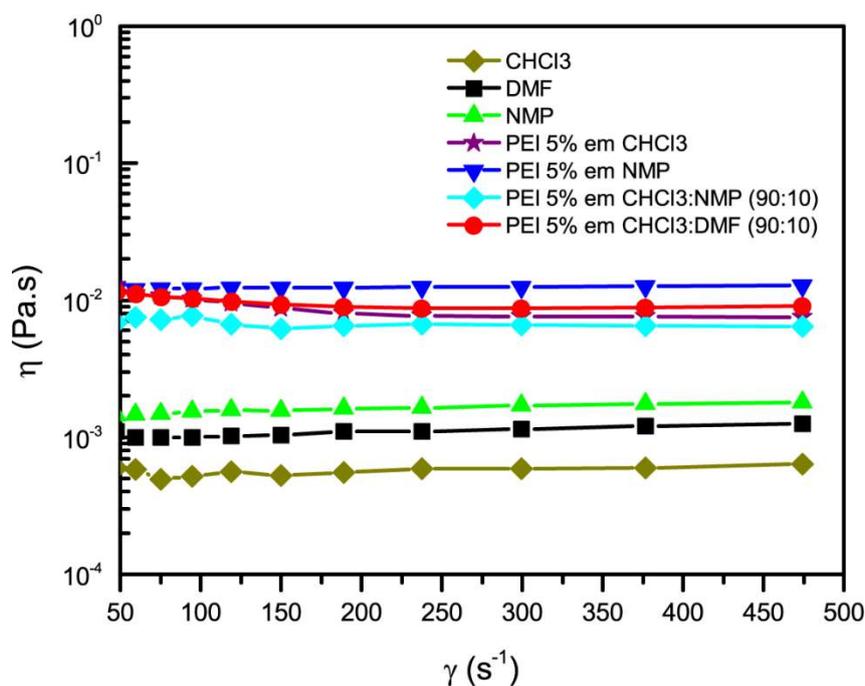


Figura 5.19 – Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento das soluções de PEI (5%) solubilizada em diferentes solventes e os solventes puros.

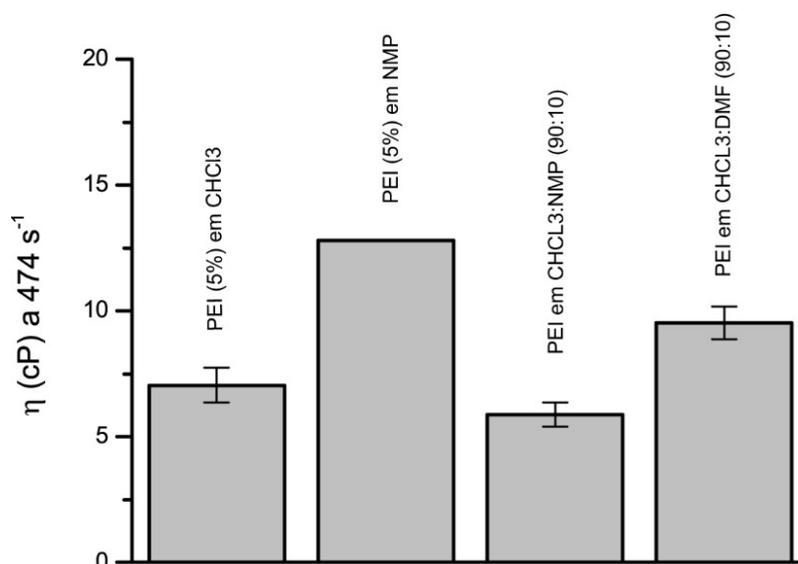


Figura 5.20 – Valores médios de viscosidade obtida a 474 s⁻¹ para PEI (5%) solubilizada em diferentes solventes.

Entre os solventes avaliados, DCM é aquele que apresenta os valores de parâmetro de solubilidade mais próximos da poli(éter imida), e por tanto apresentaria maior miscibilidade (Figura 5.18). A hipótese levantada por Bremerstein *et al.* [149] é de que em sistemas onde a interação polímero-

solvente seja favorecida, os novelos das cadeias estão mais expandidos e ocupam um maior volume. Assim, após a atomização, eles produziram micropartículas onde as suas cadeias formam uma camada mais espessa que dificulta o transporte de massa, que nesse caso, é a evaporação do solvente do interior da gotícula em direção a sua superfície. Entretanto, no nosso estudo, não observamos mudanças na morfologia das micropartículas com clorofórmio e DCM. As micropartículas permanecem com uma morfologia irregular com um aspecto enrugado, conforme pode ser visto na Figura 5.21.

As micropartículas obtidas a partir do sistema clorofórmio:NMP apresentaram morfologia irregular (Figura 5.21), porém aparentam ser mais densas. Esse resultado pode ser relacionado ao adiamento da formação da casca sólida, pois as cadeias poliméricas têm mais tempo para difundir para o interior da gotícula e se reordenar em um estado mais próximo do equilíbrio. Esse efeito foi mais notório para maiores concentrações de NMP.

Porém, além das micropartículas, a mistura mais concentrada com NMP (10 %v) (Figura 5.21) formaram fibrilas macroscópicas. A frequência e tamanho dessas fibrilas não foi grande o suficiente para impedir o processamento das micropartículas; em outras palavras, não houve entupimento do bico atomizador e nem aderência de material no cilindro de aquecimento, e as micropartículas foram carregadas para o ciclone e coletado satisfatoriamente. Visualmente, as micropartículas são finas, se assemelhando as obtidas utilizando os solventes clorados.

Enquanto um dos objetivos de adicionar NMP ao clorofórmio é retardar a formação da casca da gotícula, a adição de DMF visou antecipar a sua formação. DMF é um solvente com miscibilidade intermediária, que quando usado sozinho, apenas incha a poli(éter imida). Espera-se que no sistema clorofórmio:DMF, a formação da casca da gotícula seja antecipada, pois o clorofórmio evaporará mais rápido, enriquecendo o sistema com DMF. O limite de solubilidade será reduzido progressivamente, de forma que a solidificação da casca ocorra em momento anterior do que do sistema com clorofórmio.

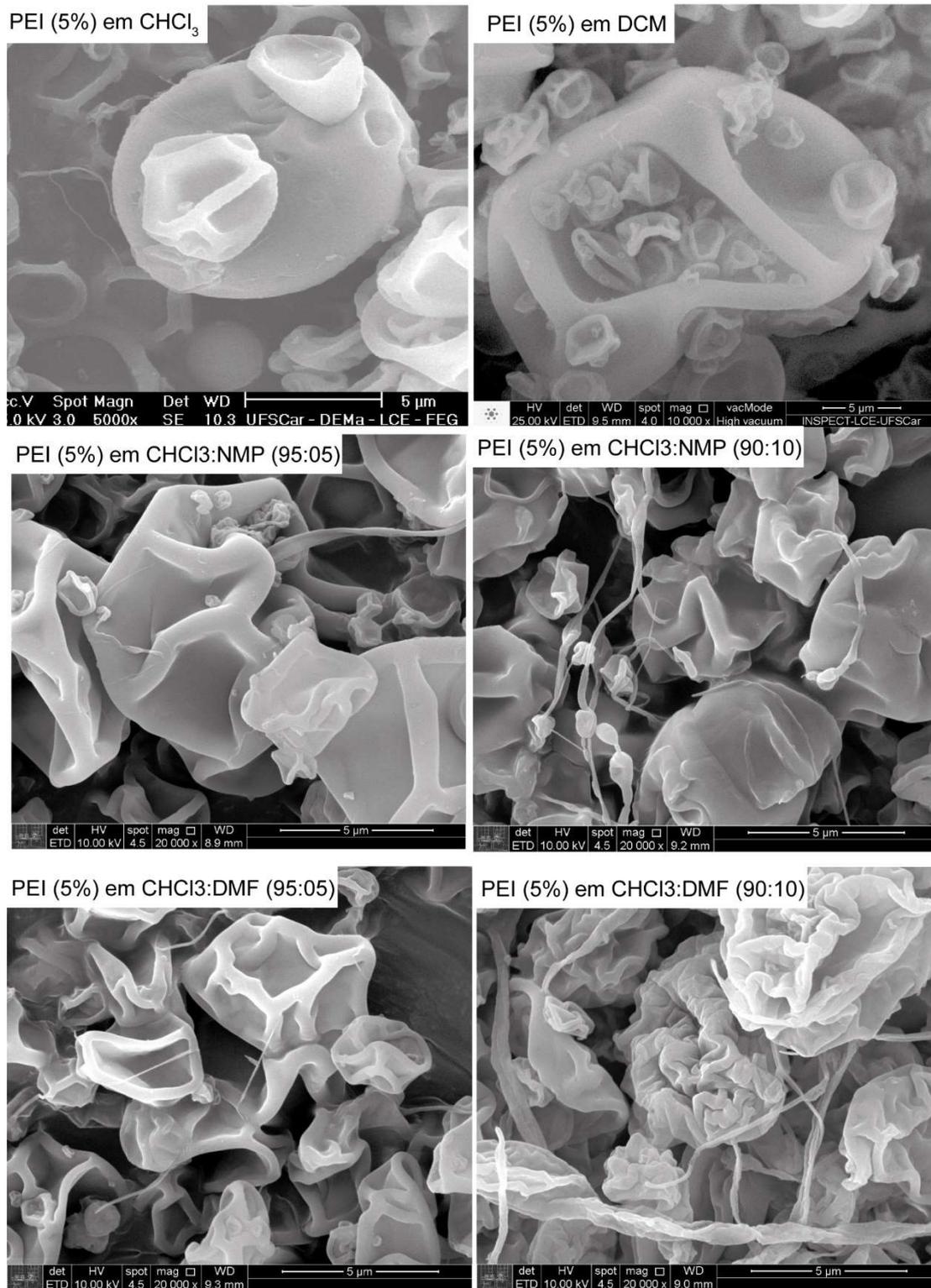


Figura 5.21 – Morfologia das micropartículas obtidas a partir de uma solução de 5% de PEI em diferentes sistemas de solvente.

Não houve mudança expressiva na morfologia das micropartículas para os sistemas com DMF como co-solvente. As micropartículas não evoluíram em termos de esfericidade, mantendo o aspecto irregular (Figura 5.21). O sistema com 10% de DMF produziu micropartículas com superfície mais rugosas que as observadas para os outros sistemas. Porém, de maneira oposta ao sistema com adição de NMP, a utilização de 10 %v de DMF formou fibrilas em excesso, diminuindo consideravelmente a eficiência do processo.

Esse estudo nos permitiu observar o efeito do momento da formação da casca das gotículas atomizadas em relação à superfície das micropartículas, em especial para maiores concentrações do co-solventes. Desconsiderando a formação das fibrilas, co-solvente que retardam esse processo levam à uma superfície mais lisa, visto nas micrografias da segunda linha da Figura 5.21, enquanto aqueles que antecipam, produzem superfícies mais rugosas, visto nas micrografias da terceira linha da Figura 5.21.

É importante considerar que a presença de solventes residuais em diferentes frações e com diferentes propriedades físico-químicas podem alterar as propriedades térmicas das micropartículas. Análises de DSC e TGA foram realizadas para determinar o conteúdo de solvente residual e o impacto na T_g da poli(éter imida).

De forma geral, o comportamento de perda de massa das amostras avaliado por TGA apresenta o mesmo perfil (Figura 5.22). Porém, as amostras com mistura de solvente diferem discretamente da amostra produzida apenas com clorofórmio em relação à perda de massa na faixa de temperatura próxima a T_g (180-220 °C). Enquanto houve uma perda de massa nessa região de menos de 0,5% para amostras com clorofórmio, as produzidas a partir da mistura com DMF perderam 1,8% (5% de DMF) e 3,2% (10% de DMF) e as com NMP 1,1% (5% de NMP) e 2,0% (10% de NMP). A diferença é pequena, mas pode-se notar que há um maior aprisionamento de solvente para as amostras produzidas com DMF. Esse comportamento pode estar associado com a formação precoce da casca das micropartículas, que aprisionaram um maior volume de clorofórmio e DMF no seu interior.

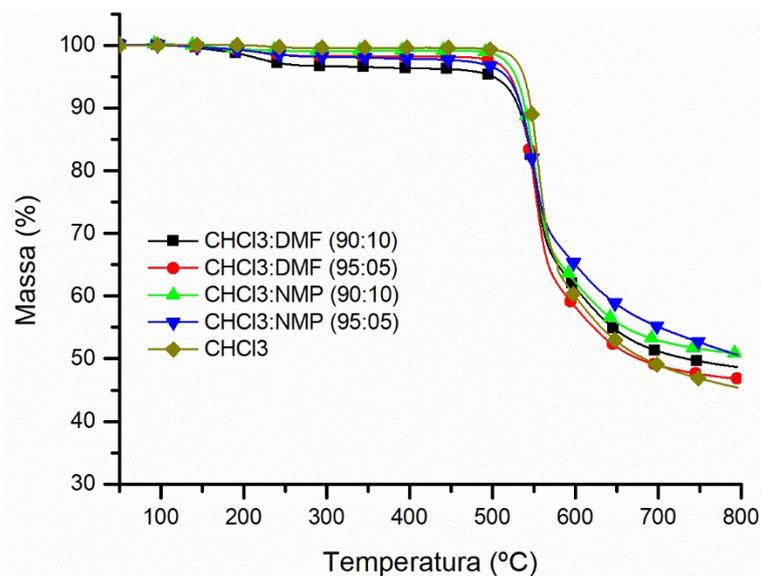


Figura 5.22 – Curvas termogravimétricas de micropartículas de poli(éter imida) obtidas a partir da atomização em diferentes solventes.

Por DSC, observa-se que a T_g das amostras com mistura de solvente foi inferior comparadas com a preparada com clorofórmio puro (Tabela 5-4). A redução pode ser relacionada ao teor de solvente residual em cada micropartícula. Na Figura 5.23, observa-se que há alto grau de correlação entre as duas propriedades, quanto maior a quantidade de solvente residual, menor a T_g . Esse comportamento confirma o efeito plastificante do solvente residual, independentemente de suas propriedades físico-químicas.

No segundo ciclo de aquecimento, é visto que, apesar de apresentar tendência de crescimento, a T_g permaneceu menor que a da poli(éter imida) pura (~ 216 °C); sugerindo que a remoção do solvente residual sob esse histórico de aquecimento não é o suficiente para reordenar as cadeias poliméricas e reduzir o volume livre adicional deixado após a remoção do solvente. Possivelmente, seria necessário que a amostra permanecesse por maiores tempos em temperaturas superiores à T_g para que as cadeias da PEI se reordenassem homogeneamente.

Tabela 5-4 – Temperatura de transição vítrea (T_g) das micropartículas obtida em um DSC a partir de dois ciclos de aquecimento.

Amostra	T_g (°C) – 1º	T_g (°C) – 2º
	aquecimento	aquecimento
PEI	217 ± 1	218 ± 1
SD-PEI	214 ± 1	217 ± 1
SD-PEI CHCl ₃ :NMP (95:05)	203 ± 2	214 ± 2
SD-PEI CHCl ₃ :NMP (90:10)	195 ± 2	207 ± 1
SD-PEI CHCl ₃ :DMF (95:05)	198 ± 2	208 ± 1
SD-PEI CHCl ₃ :DMF (90:10)	190 ± 3	202 ± 2

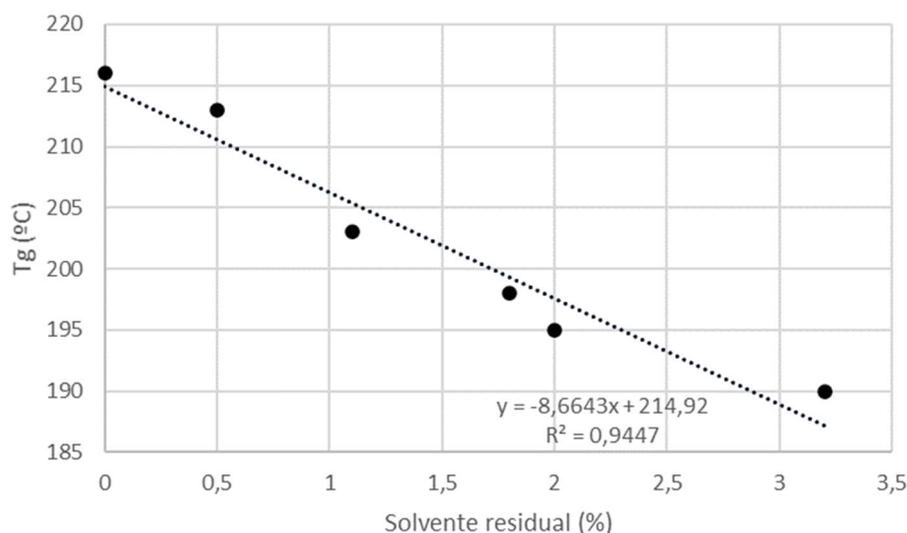


Figura 5.23 - Correlação do teor de solvente residual com a temperatura de transição vítrea das amostras

Baseando-se nos resultados morfológicos, de conteúdo de solvente residual e valores de T_g , o sistema clorofórmio:NMP foi selecionado como uma opção secundária a ser explorado no decorrer do estudo para a produção das micropartículas PEI/LaNi₅, pois acredita-se que essas mudanças podem impactar a eficiência da imobilização e recobrimento das partículas metálicas. Mas, inicialmente, os primeiros estudos do compósito com o LaNi₅ serão realizados com clorofórmio para reduzir as incertezas quanto o efeito do solvente residual.

5.6 Considerações para a preparação das micropartículas de PEI/LaNi₅ por *spray drying*

O estudo de *design* de experimento nos permitiu definir as condições de processo para serem utilizadas para a produção das micropartículas de PEI/LaNi₅. A concentração de poli(éter imida) no solvente foi de 5%, produzindo suspensões com viscosidade próxima do limite superior para produzir micropartículas sem entupimento do bico atomizador e formação de fibrilas. A taxa de alimentação e fluxo de gás foram setadas em 35% e 414 L.h⁻¹, respectivamente. Essas condições foram selecionadas para obter gotículas maiores, aumentando a probabilidade do encapsulamento das partículas de LaNi₅, que conforme visto anteriormente [33], possuem uma larga distribuição de tamanho. Além disso, o valor máximo analisado da taxa de alimentação foi selecionado para aumentar a eficiência do carregamento das densas partículas de LaNi₅ do frasco até o bico atomizador.

Decidiu-se iniciar a preparação dos compósitos por *spray drying* usando concentração de 60 %m de LaNi₅, mesma teor empregado em estudo anterior de compósitos obtidos por moagem de alta energia e os filmes preparados por *casting* [29,33].

Uma preocupação em adicionar o LaNi₅ na solução de poli(éter imida) em clorofórmio é que haja um aumento da viscosidade da solução que inviabilizaria a atomização por *spray drying*. Porém, não houve alteração significativa da viscosidade da solução, inclusive, a viscosidade foi levemente inferior que as soluções sem a partícula metálica, como mostrado na Figura 5.24. Esse comportamento indica que as partículas de LaNi₅ não restringem o rearranjo e fluxo dos novelos poliméricos, e sim, favorecem, a partir do afastamento dos novelos e redução da interação intermolecular. Pode-se inferir que a interação entre as cadeias de poli(éter imida) e LaNi₅ tem um efeito menos intenso para o aumento da viscosidade que a interação polímero-polímero.

A estabilidade das partículas de LaNi₅ em suspensão foi avaliada visualmente. Não houve sedimentação expressiva das partículas de LaNi₅ durante o período observado (1 h), confirmando que a estabilidade da suspensão

é adequada para o processo (Figura 5.25), visto que é preciso cerca de 10 s para o carregamento das partículas do frasco de alimentação até o bico atomizador.

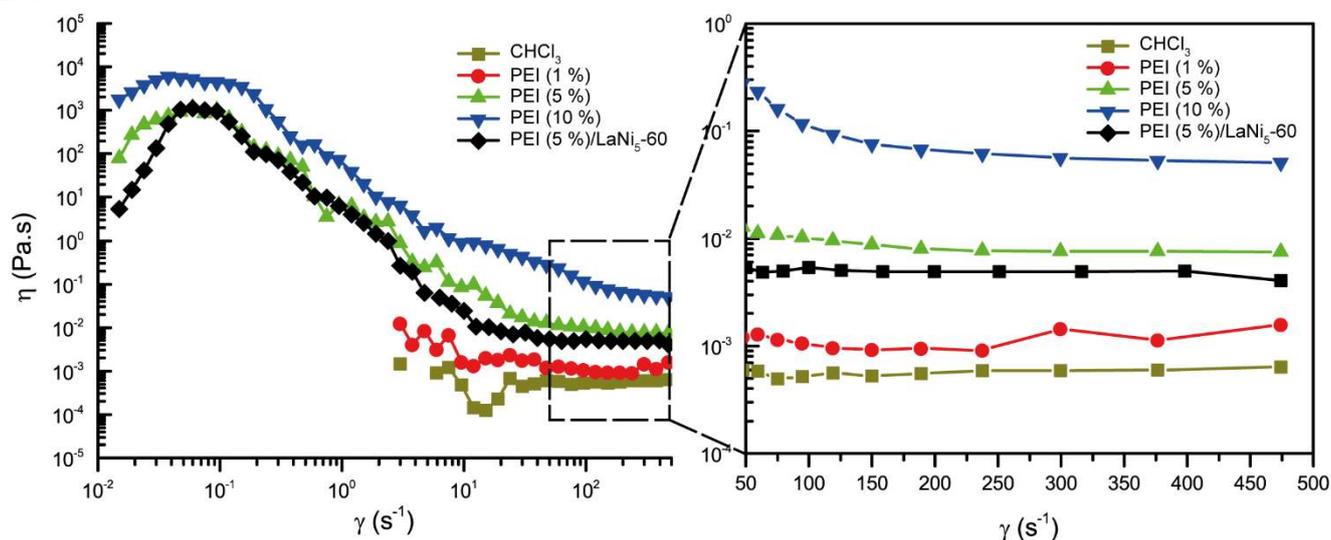


Figura 5.24 – Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento para soluções e suspensão de poli(éter imida) e LaNi_5 .

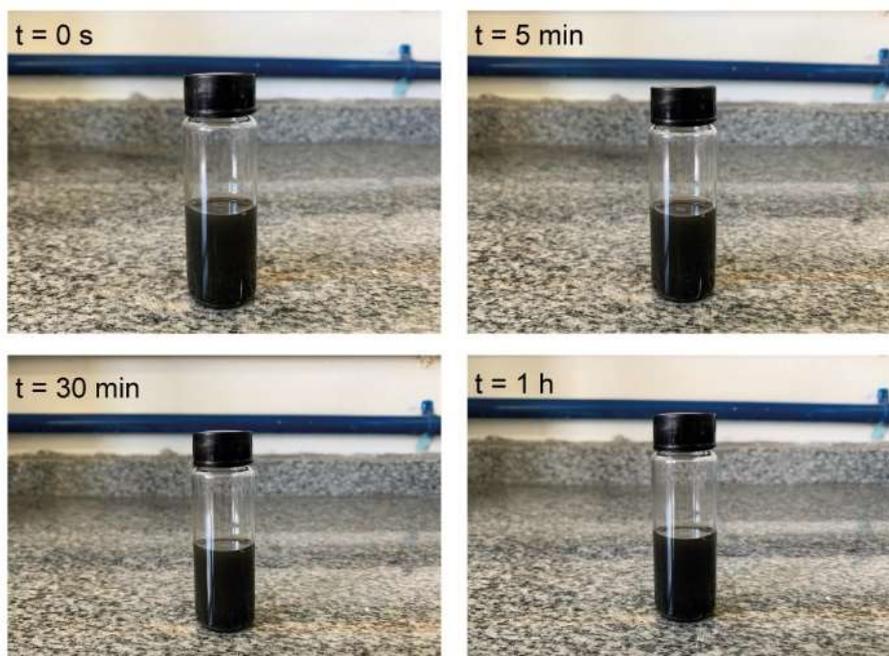


Figura 5.25 – Avaliação visual da estabilidade da suspensão de PEI (5%)/ LaNi_5 -60% após o tratamento em um banho de ultrassom por 25 min.

5.7 Produção e caracterização de micropartículas de poli(éter imida) reforçadas com LaNi₅ (60%) por *spray drying* (SD-PEI/LaNi₅-60)

As micropartículas produzidas a partir da suspensão de LaNi₅ (moído a 250 RPM) em solução de poli(éter imida) foram obtidas com sucesso a partir de *spray drying* na forma de um pó fino e cinza (Figura 5.26). A morfologia das micropartículas foi observada por MEV, e constatou-se que elas se assemelham as da observada pela poli(éter imida), onde algumas micropartículas são esféricas e a maior parte delas apresenta uma morfologia enrugada (Figura 5.27 a). Por um outro lado, as micropartículas do compósito particulado SD-PEI/LaNi₅-60 foi nitidamente maior que as da SD-PEI.

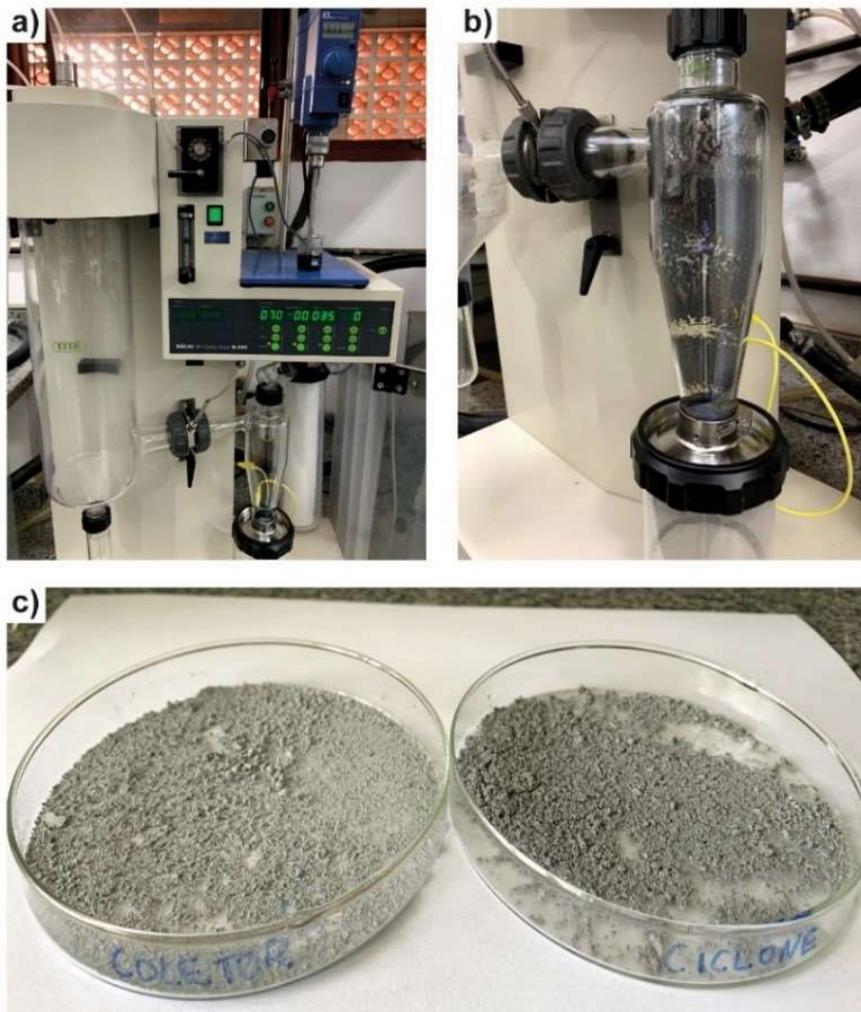


Figura 5.26 – Buchi Mini Spray Dryer B-290 equipado com um inert loop B-295 (a), material aderido na parede do ciclone (b) e partículas de SD-PEI/LaNi₅-60 secas obtidas tanto do coletor quanto do ciclone (c).

É possível observar que a poli(éter imida) em solução foi capaz de revestir e encapsular, ao menos parcialmente, as partículas de LaNi_5 , pois não foram observadas partículas isoladas com a morfologia semelhante do composto intermetálico produzido por moagem de alta energia (Figura 5.27). Essa observação sugere que micropartículas multicomponentes foram formadas com sucesso.

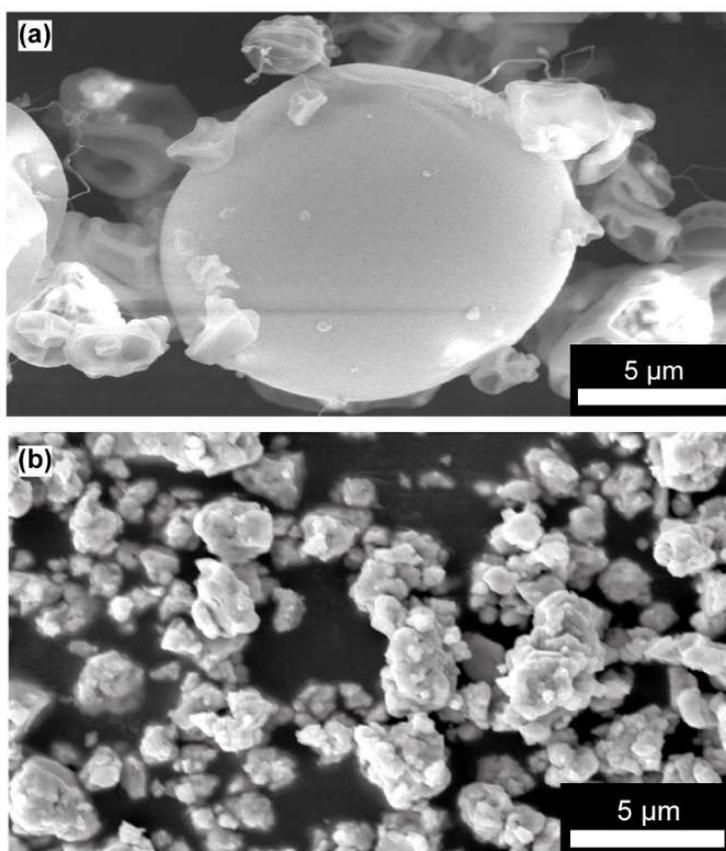


Figura 5.27 - Micrografias obtidas por MEV das micropartículas de SD-PEI/ LaNi_5 -60 (a) e do composto intermetálico LaNi_5 obtido por moagem de alta energia (b).

No processo de *spray drying*, as micropartículas são coletadas em um frasco coletor; entretanto, para a produção da SD-PEI/ LaNi_5 -60, o rendimento do processo foi de apenas 17%. O baixo rendimento foi causado pela adesão de uma fração significativa do material particulado na parede do ciclone. Para maximizar o volume de material obtido, decidiu-se coletar separadamente as micropartículas dessas duas regiões e avaliar a sua morfologia e propriedades.

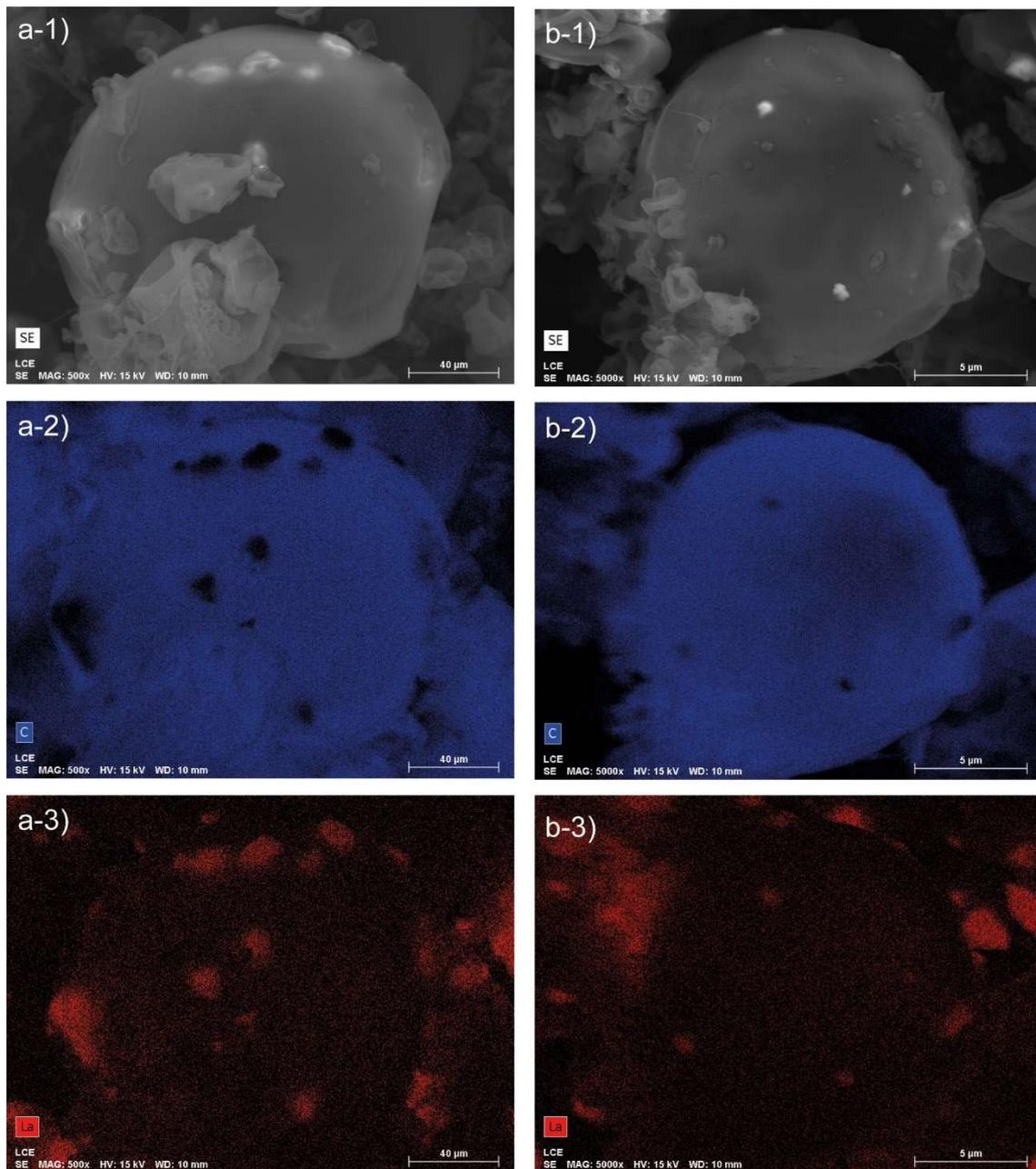


Figura 5.28– Micrografias obtidas por MEV e mapeamento elementar por EDS para os elementos C (azul) e La (vermelho) das micropartículas SD-PEI/LaNi₅-60-coletor (a) e SD-PEI/LaNi₅-60-ciclone (b).

Comparando esses dois grupos de amostras – as obtidas no coletor e as da parede do ciclone – observa-se que as morfologias são bem semelhantes (Figura 5.28 a-b). Ressaltos pontuais na superfície das micropartículas foram observados nos materiais obtidos nas duas regiões; mapeamento elementar por MEV-EDS mostra a presença de lantânio em alta concentração nessas

protuberâncias, que nos permite concluir que se trata de partículas de LaNi_5 posicionadas próximas da superfície da gotícula atomizada. Aquelas partículas que estavam inicialmente posicionadas próximas do centro da gotícula, permaneceram na região central, portanto, não são visualizadas nessa análise. O mecanismo de formação das micropartículas proposto está representado na Figura 5.29.

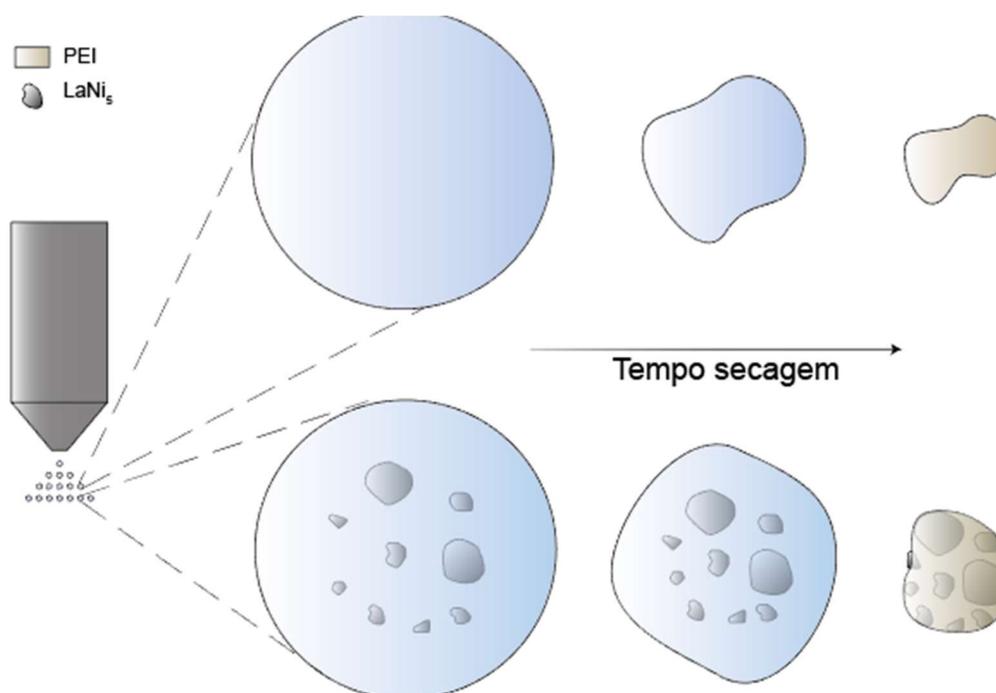


Figura 5.29 – Ilustração representando o esquema de formação das micropartículas de SD-PEI e SD-PEI/ LaNi_5 .

As propriedades térmicas das amostras obtidas por DSC estão apresentadas na Figura 5.30 e as propriedades resumidas na Tabela 5-5. Na primeira curva de aquecimento (Figura 5.30a), uma pequena banda endotérmica na região de 60 – 120 °C foi observada para as micropartículas obtidas por *spray drying*; este evento está relacionado com a evaporação do solvente residual (clorofórmio e acetona), uma vez que os pellets de poli(éter imida) não apresentaram a mesma banda. Foi observado também que a T_g das amostras foi menor no primeiro ciclo de aquecimento do que no segundo, resultado da plastificação do polímero pelo solvente residual. Além disso, no segundo ciclo de

aquecimento (Figura 18 - b), foi observado um pequeno pico endotérmico na região de transição vítrea, relacionado ao processo de relaxamento de entalpia devido ao envelhecimento físico imposto durante o primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento [47,48].

Em comparação com a amostra sem reforço, a T_g das micropartículas do compósito deslocou para menores temperaturas (Figura 5.30 e Tabela 5-5). A diferença da T_g entre as amostras do coletor e ciclone para SD-PEI foi de 17 °C e 26 °C no primeiro aquecimento, e 11 °C e 20 °C no segundo. Essa redução pode ser atribuída ao grande volume de interface poli(éter imida)- LaNi_5 , visto que as micropartículas são altamente carregadas – 60% em massa que correspondem a cerca de 20% em volume. Por não haver uma compatibilização da superfície das partículas, esta região aumentaria o volume livre, facilitando a mobilidade das macromoléculas e, conseqüentemente, diminuindo a T_g . Apesar da redução, a T_g continua extremamente alta, não prejudicando seu desempenho em aplicações de armazenamento de hidrogênio, principalmente neste estudo, onde está sendo utilizada uma liga AB_5 que absorve H_2 em temperatura ambiente.

Nota-se diferença entre as propriedades das micropartículas obtidas no coletor e no ciclone. A T_g do segundo aquecimento da SD-PEI/ LaNi_5 -60-ciclone foi de 197 °C, 9 °C menor que SD-PEI/ LaNi_5 -60-coletor. A diferença entre as amostras coletadas em diferentes regiões foi creditada a diferentes carregamentos de LaNi_5 , conforme será discutido nas análises TGA.

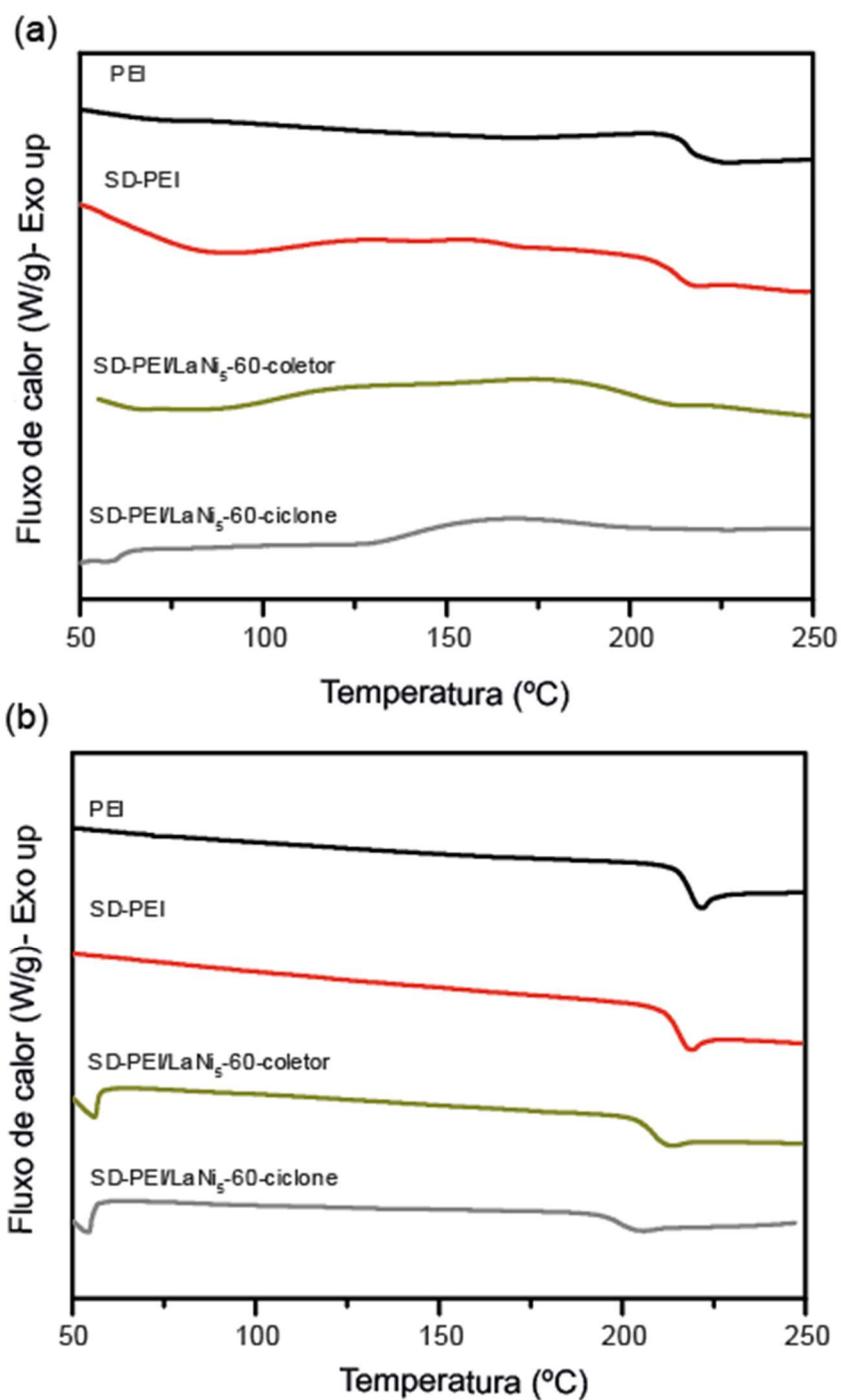


Figura 5.30 - Curvas de DSC das micropartículas dos compósitos produzidos nesse estudo durante o primeiro (a) e segundo ciclo de aquecimento (b).

Tabela 5-5 - T_g obtida por DSC das amostras no primeiro e segundo ciclo de aquecimento.

Amostra	T_g (°C)	
	1º aquecimento	2º aquecimento
PEI	217 ± 1	218 ± 1
SD-PEI	214 ± 1	217 ± 1
SD-PEI/LaNi ₅ - 60- coletor	197 ± 6	206 ± 2
SD-PEI/LaNi ₅ - 60- ciclone	188 ± 4	197 ± 2

Conforme visto na Figura 5.31, a poli(éter imida) é um polímero conhecido por sua alta estabilidade térmica. Em análise de TGA em atmosfera de N₂ apresentou um único evento de perda de massa que começa em 533 °C ($T_{onset-2}$), relacionado à perda de compostos de pirólise gerados pela cisão dos grupos isopropilidieno e éter da cadeia da poli(éter imida) e a hidrólise dos grupos imida [49– 52]. O $T_{onset-2}$ e a temperatura com taxa máxima de perda de massa (DTG_{max-2}) das micropartículas multicomponente deslocaram para temperaturas mais baixas. Em estudo anterior do grupo [25], a incorporação de 60 %m de LaNi₅ ao AES também acelerou seu principal evento de degradação térmica; foi sugerido que este era um efeito da melhor condução de calor na amostra ao preencher o polímero com uma partícula termicamente condutora. No entanto, outras hipóteses não podem ser descartadas, como a cisão precoce das ligações imida pela introdução de traços de moléculas de água adsorvidas na superfície do LaNi₅ ou um efeito catalítico causado pela superfície metálica [50,51].

Além do evento principal de perda de massa, as amostras produzidas por *spray drying* apresentaram também um outro mais discreto na mesma faixa da T_g da poli(éter imida) – de 190 até 250 °C. Esse evento é atribuído ao solvente residual aprisionado na estrutura polimérica, que requer o início das mudanças de conformação coordenadas de longo alcance para sua remoção [14,53]. De fato, os valores de $T_{onset-1}$ das amostras apresentam a mesma tendência daquelas observadas para a T_g via DSC (Tabela 5-5 e Tabela 5-6).

Foi notório também a diferença de concentração de solvente residual entre as amostras do compósito e da poli(éter imida) obtidos por *spray drying* (Tabela 5-6). Essa diferença de cerca de 3% visto nas partículas de PEI/LaNi₅

pode ser um resultado do aumento da tortuosidade para a evaporação do solvente.

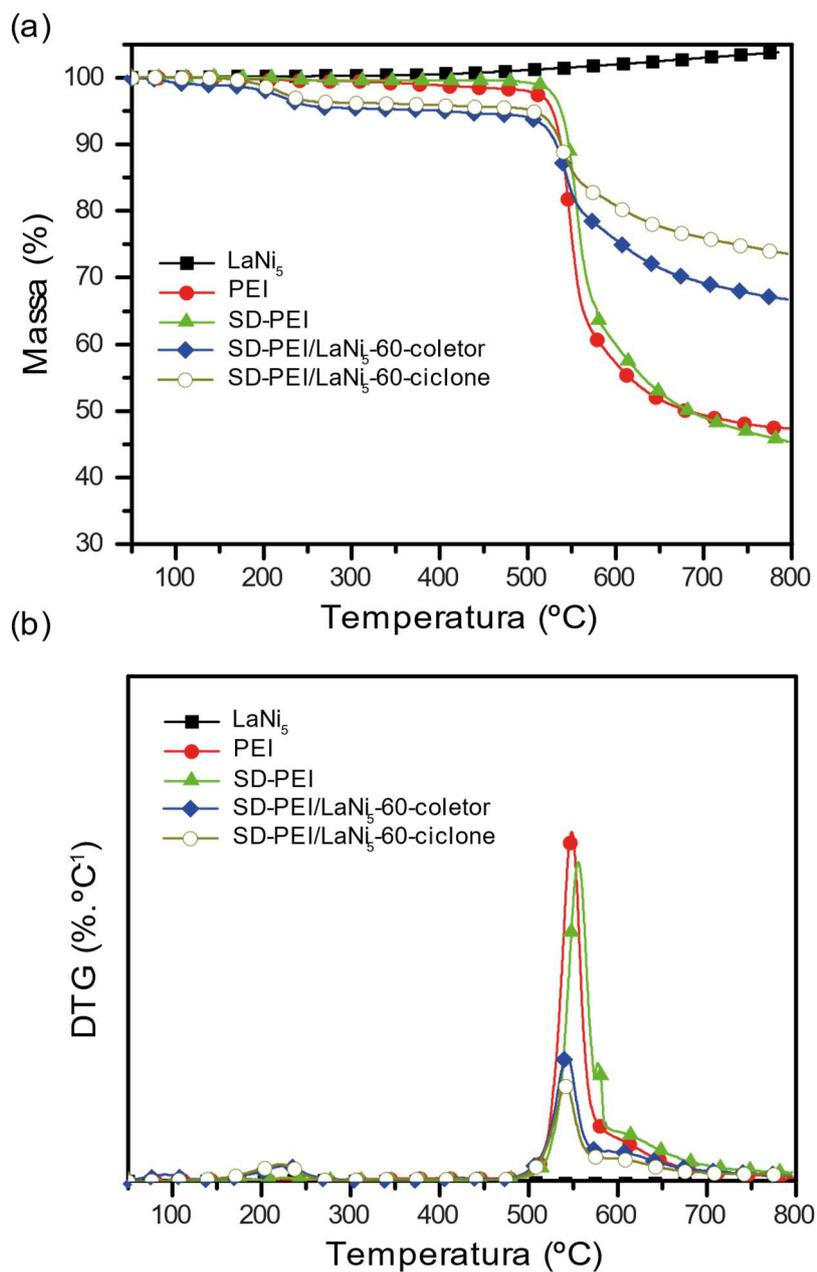


Figura 5.31 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras dos compósitos produzidos por spray drying.

Tabela 5-6 - Resumo das propriedades térmicas das amostras obtidas por TGA. Os números subscritos 1 e 2 representam o primeiro e segundo evento térmico observado.

Amostra	T _{onset-1} (°C)	DTG _{max-1} (°C)	Δ _{massa-1} (%)	T _{onset-2} (°C)	DTG _{max-2} (°C)	Δ _{massa-2} (%)	Resíduo 750 °C (%)	LaNi ₅ (%m)
SD-PEI	200 ± 6	223 ± 1	0,4 ± 0,1	536 ± 2	554 ± 1	50,7 ± 2,6	47,4 ± 2,0	-
SD-PEI/LaNi ₅ 60- coletor	191 ± 1	226 ± 1	3,3 ± 0,2	524 ± 1	543 ± 2	27,2 ± 1,5	68,0 ± 0,8	39,2
SD-PEI/LaNi ₅ 60-ciclone	188 ± 4	222 ± 4	3,6 ± 0,1	521 ± 1	539 ± 2	21,1 ± 2,2	74,9 ± 0,9	52,3

O teor efetivo de LaNi₅ nas micropartículas foi estimado através do TGA usando a massa residual a 750 °C, conforme descrito na sessão de Materiais e Métodos. Foi observado para as duas formulações que o conteúdo do composto intermetálico foi inferior aos 60 %m adicionados à solução de poli(éter imida), conforme visto na Tabela 5-6. Perda de material particulado é comum no processo de *spray drying*, sendo ela atribuída ao particulado que aderiu na mangueira de alimentação e nas regiões do equipamento anteriores ao ciclone, às partículas mais grosseiras que sedimentaram para o fundo do frasco, e às micropartículas muito pequenas que são arrastadas diretamente para o aspirador sem serem coletadas pelo ciclone [33,41]. Além disso, o solvente residual adiciona mais massa à micropartícula, reduzindo assim, a contribuição do particulado em relação à massa do sistema.

Destaca-se também a diferença do conteúdo de LaNi₅ entre as formulações obtidas no coletor e na parede do ciclone, de cerca de 13 %m (~5,5 %v). A segregação das partículas em diferentes regiões do equipamento pode ser um resultado da diferença de massa entre elas ou de outros fatores como umidade residual e carga estática. A diferença entre o teor de LaNi₅ nas duas formulações é crucial para justificar a diferença das propriedades térmicas, como T_g e T_{onset}, e da performance para o armazenamento de H₂.

Curvas da cinética de sorção de H₂ das amostras estão apresentadas na Figura 5.32. Ambas as amostras armazenaram H₂ sem tempo de incubação a 43 °C e pressão de 20 bar de H₂ (Figura 5.32 – a), apesar das micropartículas

terem entrado em contato com clorofórmio e acetona, além de terem sido expostas brevemente ao ar após o processo de *spray drying*. O ciclo de ativação apresentou maior capacidade de armazenamento e cinética mais lenta que os ciclos subsequentes. Após cerca de 3 a 5 ciclos, não foram observadas diferenças significativas da cinética entre os ciclos.

Os compósitos apresentaram cinética parecida (Figura 5.32 – a), precisando de cerca de 102 s e 93 s para que o SD-PEI/LaNi₅-coletor e SD-PEI/LaNi₅-ciclone alcançassem 80% da capacidade máxima. Esses valores são comparáveis ao observado para os filmes de poli(éter imida) reforçados com LaNi₅ [14] e inferior ao observado para os compósitos com AES [25].

A similaridade da cinética entre as duas amostras pode ser atribuída à semelhança da morfologia das micropartículas. Entretanto, comparando com o BM-LaNi₅, os compósitos apresentaram cinética mais lenta (Figura 5.32 – c). Esse efeito pode ser relacionado a camada de poli(éter imida) ao redor das partículas de LaNi₅.

De maneira simplificada, o processo de sorção de H₂ das partículas sem recobrimento consistem na fisissorção das moléculas de H₂ na superfície metálica, sua dissociação, quimissorção, difusão pela estrutura metálica, e por fim, a formação do hidreto metálico [4,5]. Para as micropartículas obtidas por *spray drying*, por outro lado, existe uma etapa adicional: a difusão do H₂ pela matriz polimérica. Cada partícula de LaNi₅ aprisionada pela poli(éter imida) requer que o H₂ se difunda por distâncias diferentes, dependendo da espessura da camada polimérica entre ela e a superfície externa em contato com a atmosfera de H₂. Esse gradiente de distância até a superfície das partículas metálicas é um fator que pode contribuir para a redução da cinética, pois o processo de sorção de H₂ das partículas mais próximas da superfície da micropartícula atomizada iniciarão primeiro que as localizadas em seu interior.

Em termos da capacidade de armazenamento de H₂, o primeiro ciclo alcançou os maiores valores, sendo aproximadamente 0,6 %m e 0,4 %m para as amostras SD-PEI/LaNi₅-ciclone e SD-PEI/LaNi₅-coletor, respectivamente (Figura 5.32– a). Nos ciclos subsequentes (Figura 5.32 – b), a capacidade de H₂ reduziu para um valor constante de ~0,4 %m e 0,3 %m. Esse comportamento

pode estar associado com a implementação da moagem de alta energia para a nanoestruturação das partículas de LaNi_5 . A moagem é normalmente relacionada com a criação de grande densidade de discordâncias e outros defeitos estruturais que podem aprisionar os átomos de hidrogênio [25, 54].

As capacidades de armazenamento de H_2 observadas foram ligeiramente inferiores aos 0,6 %m visto para os filmes de PEI/ LaNi_5 (60 %m) produzidos por *casting* [14], aos 0,5 %m do compósito AES/ LaNi_5 produzido por moagem de alta energia [25] e do compósito polisiloxano/ LaNi_5 (83 %m) preparado por vulcanização do elastômero na presença das partículas [55]. Entretanto, é importante considerar que esses compósitos contém uma fração efetiva de LaNi_5 superior ao observado para as micropartículas SD-PEI/ LaNi_5 -60. Outros estudos que prepararam compósitos poliméricos com LaNi_5 não apresentaram a capacidade de armazenamento absoluta de H_2 , impossibilitando compará-los [15, 23, 24, 28].

A maior capacidade de H_2 do SD-PEI/ LaNi_5 -60-ciclone em relação à amostra do coletor pode ser justificada pela maior fração de LaNi_5 presente nas micropartículas atomizadas. Nas condições experimentais dos testes de sorção de H_2 , a capacidade máxima obtida corresponde à contribuição do LaNi_5 , dessa maneira, é possível normalizar a capacidade absoluta de H_2 pela fração de LaNi_5 presente. Usando os valores estimados por TGA, vemos que a capacidade relativa do LaNi_5 presente nas micropartículas foi a mesma entre as duas amostras: 0,8 %m. Esse valor está de acordo com o reportado para amostras de LaNi_5 produzidos em moinhos de alta energia [14, 25, 56, 57].

Observou-se também que não houve mudança da morfologia das micropartículas atomizadas após até 14 ciclos de sorção-dessorção de H_2 (Figura 5.32 – d). As partículas de LaNi_5 foram efetivamente imobilizadas pela poli(éter imida) durante os ciclos, inibindo o processo de pulverização e desprendimento. Confirmou-se assim o recobrimento discutido anteriormente, pois se as partículas estivessem apenas apoiadas sobre a superfície das micropartículas atomizadas, a expansão e contração volumétrica do LaNi_5 de cerca de 22,4%, sob uma pressão de H_2 de até 20 bar seguido de vácuo dinâmico, poderia levar ao seu desprendimento [46].

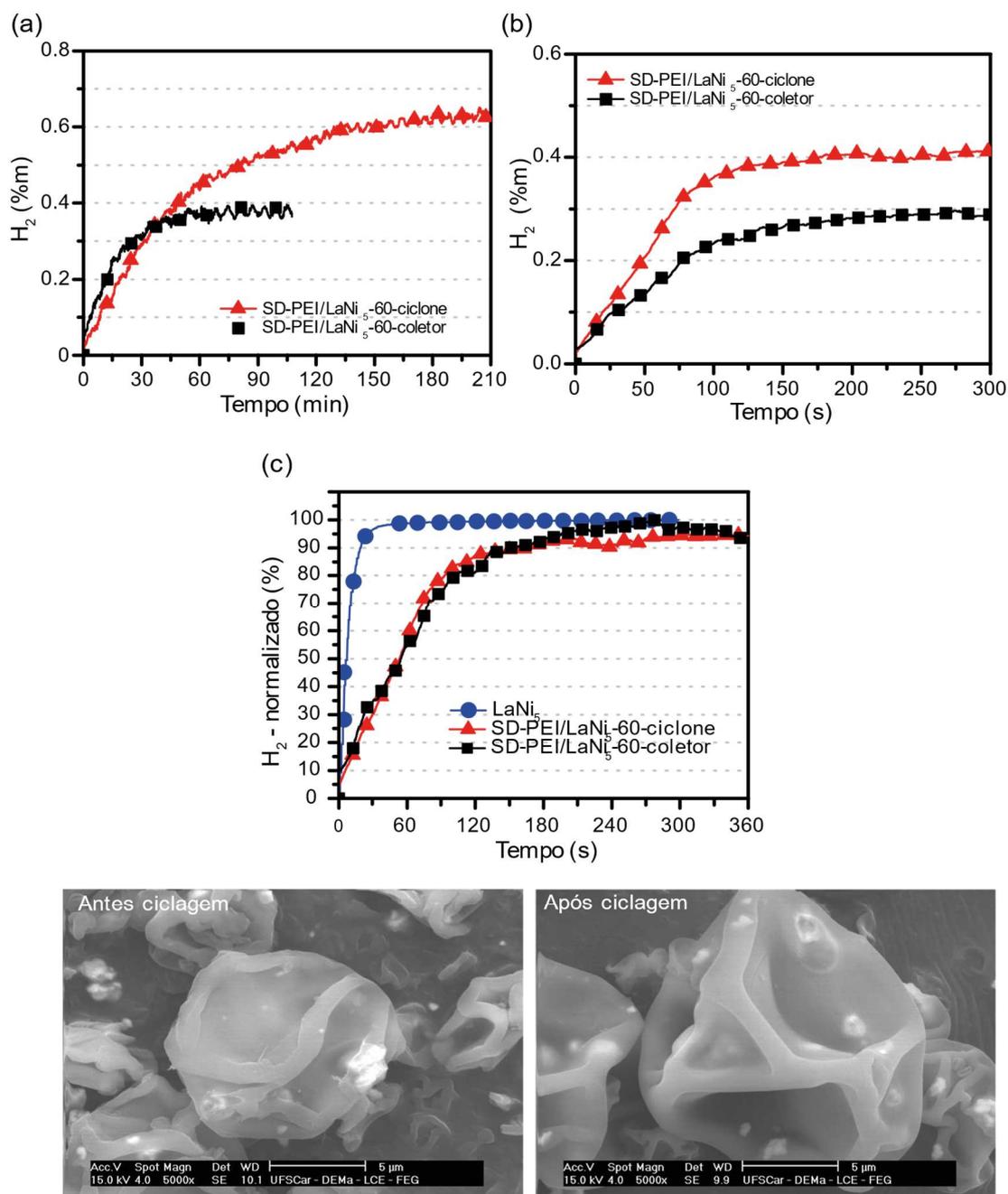


Figura 5.32 – Curvas de cinética de sorção de H_2 das amostras SD-PEI/LaNi₅-60-ciclone e SD-PEI/LaNi₅-60-coletor. Primeiro ciclo a 43 °C e 20 bar de H_2 (a), amostra ativada a 23 °C e 20 bar (b), e as curvas normalizadas pela a fração de LaNi₅ presente em cada amostra (c). Micrografias das micropartículas de SD-PEI/LaNi₅-ciclone antes e após 14 ciclos de sorção/dessorção (d).

Manter as partículas aprisionadas durante os ciclos traz ganhos claros de performance para aplicações em tanques de armazenamento de H₂ preenchidos com hidretos metálicos. Nesses sistemas, partículas pulverizadas movem para o fundo do tanque, podendo danificar a sua parede e comprometer a segurança do sistema [17, 19-21]. Assim, Kubo *et al.* [22] observaram a redução da tensão gerada na parede do tanque ao introduzir um compósito polimérico ao invés de partículas de um composto intermetálico.

As micropartículas produzidas por *spray drying* são promissoras também por permitir a preparação de micropartículas com distribuição de tamanho controlável por processo, e que possivelmente mantem-se constante durante diferentes ciclos. Esse controle permite o *design* de reatores para armazenamento de H₂ mais seguros e eficientes. Além disso, esse sistema permitiria aumentar a fração de hidretos empacotados no reator, compensando a perda de capacidade gravimétrica causada pela adição da poli(éter imida).

5.8 Produção e caracterização de micropartículas com maiores teores de LaNi₅ (70 e 80 %m) e utilizando diferentes sistemas de solvente

Até o momento, os estudos dos compósitos foram feitos com um teor de 60 %m de LaNi₅. Porém, houve perda acentuada de partícula metálica durante o processamento, diminuindo assim, a performance das micropartículas como material armazenador de H₂. Dessa maneira, o próximo passo foi estudar a viabilidade técnica de produzir micropartículas com maior carregamento de LaNi₅. Primeiramente, o sistema com 80 %m de LaNi₅ foi estudado. Essas amostras produzidas por *spray drying* serão denominadas SD-PEI/LaNi₅-80.

As micropartículas foram obtidas com sucesso a partir da suspensão mais concentrada. Como pode ser visto na Figura 5.33, de maneira oposta ao SD-PEI/LaNi₅-60, pouquíssimo material aderiu-se as paredes do ciclone, sendo quase todo obtido no frasco coletor, portanto, para esse sistema não haverá divisão entre material obtido do coletor e ciclone, sendo considerados uma única amostra. O rendimento do processo foi similar, de cerca de 39%.

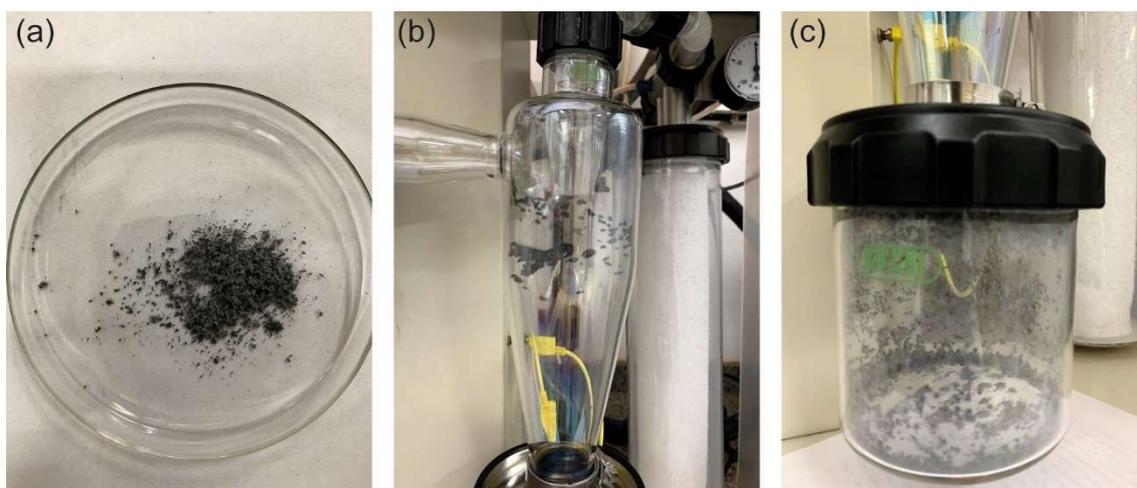


Figura 5.33 – Micropartículas de SD-PEI/LaNi₅-80 obtidos por *spray drying* (a). Menor fração das micropartículas ficaram aderidas na parede do ciclone (b) e grande parte foi direcionada e coletada no frasco coletor (c).

As micropartículas de SD-PEI/LaNi₅-80 apresentaram coloração mais escura do que as observadas para SD-PEI/LaNi₅-60, um indício de que elas possuem maior concentração de LaNi₅. De fato, pelas micrografias apresentadas na Figura 5.34, é possível observar um aumento expressivo da quantidade de partículas de LaNi₅ em regiões próximas da superfície das micropartículas.

Com o auxílio de micrografias geradas usando detector de elétrons retroespalhados (BSED) (Figura 5.34 b) – que atenua o contraste de composição através da diferença do coeficiente de espalhamento, sendo diretamente relacionado ao número atômico do elemento – pode-se confirmar que ao menos uma fração dessas partículas está recoberta por uma fina camada de poli(éter imida). No entanto, devido à alta concentração de partículas próximo da superfície, é provável que ao menos uma fração delas não estejam completamente revestidas.

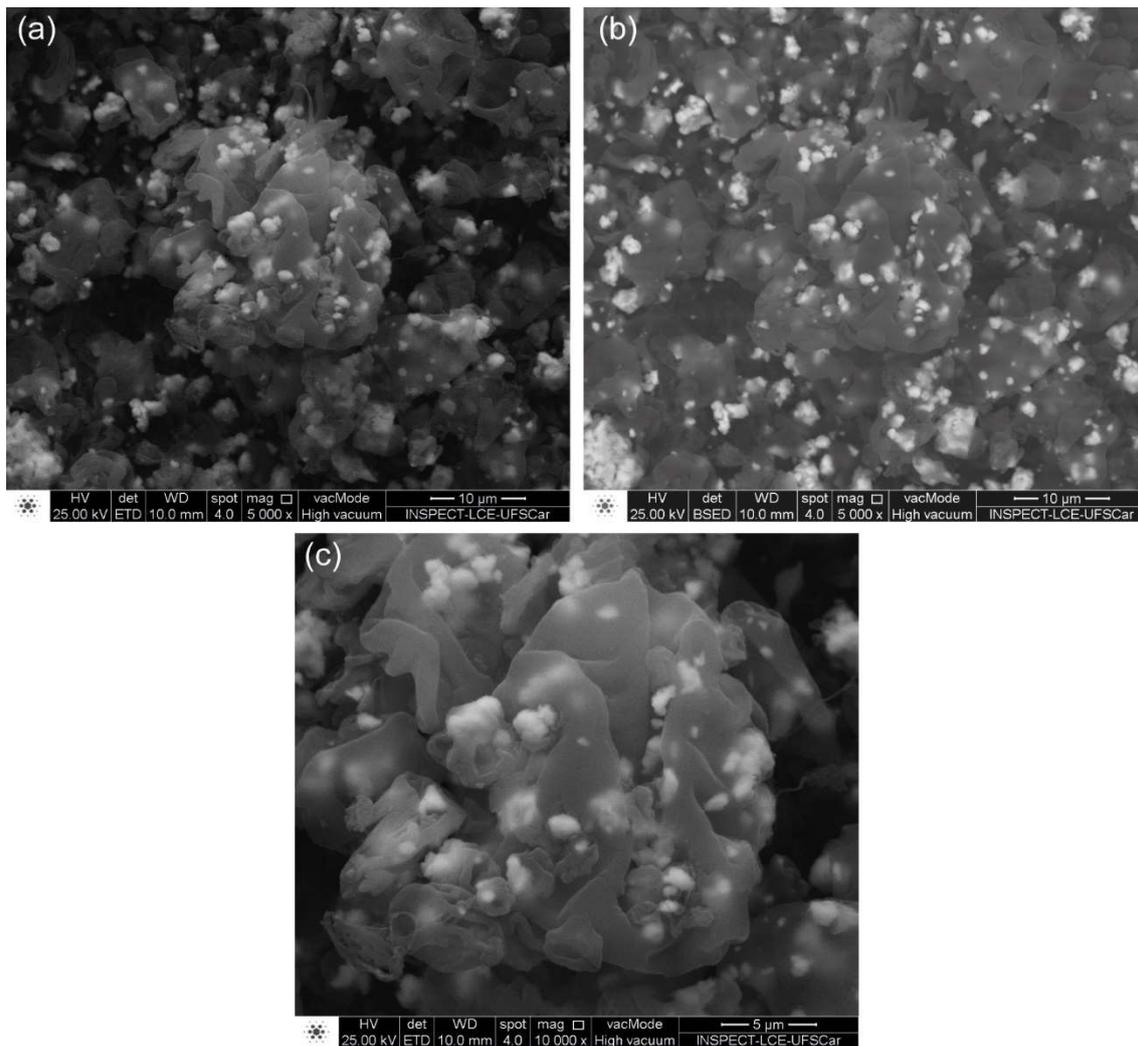


Figura 5.34 – Micrografias das micropartículas de SD-PEI/LaNi₅-80 obtidas em diferentes aproximações e usando o detetor de elétrons secundários (a-c) e elétrons retroespalhados (b).

As curvas de cinética de sorção de H₂ da amostra SD-PEI/LaNi₅-80 estão apresentadas na Figura 5.35. As curvas possuem o mesmo padrão das amostras produzidas com 60% de LaNi₅: ativação com cinética mais lenta e capacidade levemente superior para menores temperaturas.

A capacidade máxima de H₂ foi de aproximadamente 0,5 %m para a amostra hidrogenada a temperatura ambiente, superior aos 0,3 %m e 0,4 %m, observado para a amostra SD-PEI/LaNi₅-60 obtida do coletor e ciclone, respectivamente. Era esperado que o aumento da concentração de LaNi₅ na solução polimérica levasse a um aumento mais expressivo da capacidade de H₂.

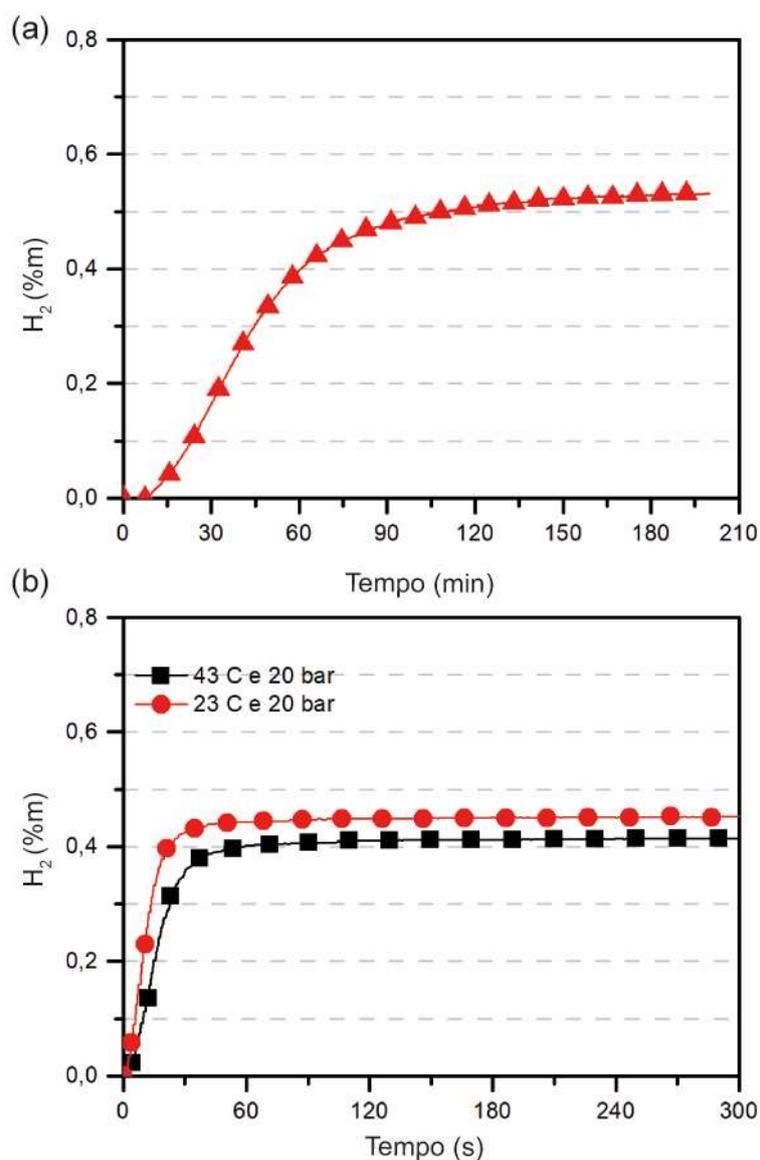


Figura 5.35 – Cinética de sorção de H₂ da amostra SD-PEI/LaNi₅-80 no seu primeiro ciclo (ativação) a 43 °C e 20 bar (a), e as curvas para amostra já ativada (b).

Por outro lado, a cinética de sorção de H₂ foi significativamente mais rápida que a apresentada pelas amostras de SD-PEI/LaNi₅-60 coletadas nas duas regiões (Figura 5.36). E, surpreendentemente, a cinética da amostra SD-PEI/LaNi₅-80 assemelha-se ao do LaNi₅ nanoestruturado por moagem de alta energia a 250 RPM. Esse resultado mostra que a presença da poli(éter imida) nessa formulação não limitou o processo de sorção de H₂. Essa melhora pode ser justificada pelo alto teor de LaNi₅ usado para a preparação das

micropartículas, que aumentou o número de particulados metálico próximos da superfície das micropartículas e, possivelmente, de particulados sem revestimento.

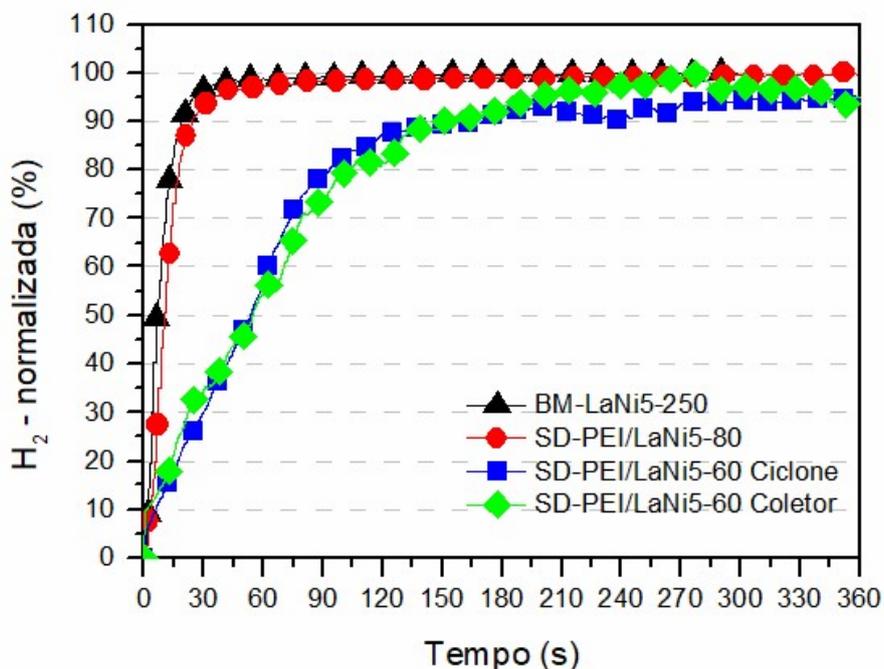


Figura 5.36 – Curvas de grau de hidrogenação por tempo de diferentes amostras produzidas no estudo.

Apesar das micropartículas SD-PEI/LaNi₅-80 apresentarem uma boa cinética de hidrogenação, tanto a sua capacidade de armazenamento de H₂ quanto a distribuição das partículas de LaNi₅ foram insatisfatórios. A capacidade de H₂ menor que o esperado pode estar associada à dificuldade da poli(éter imida) revestir homogeneamente o grande volume de LaNi₅ na solução durante a atomização, e assim, deixou mais partículas de LaNi₅ expostas ao ar. Além disso, houve uma perda excessiva de material durante a atomização, visto que, a partir dos dados de TGA, estima-se que as micropartículas produzidas possuem cerca de 71% de LaNi₅.

Dessa maneira, decidiu-se explorar uma concentração intermediária de LaNi₅ (70 %m e 26,8 %v) para ter melhor balanço de propriedades de hidrogenação e revestimento. Paralelamente, foi explorado também a utilização

da mistura de CHCl_3 e NMP (95:05) como solvente do sistema para avaliar o seu efeito na performance de atomização e das propriedades das micropartículas.

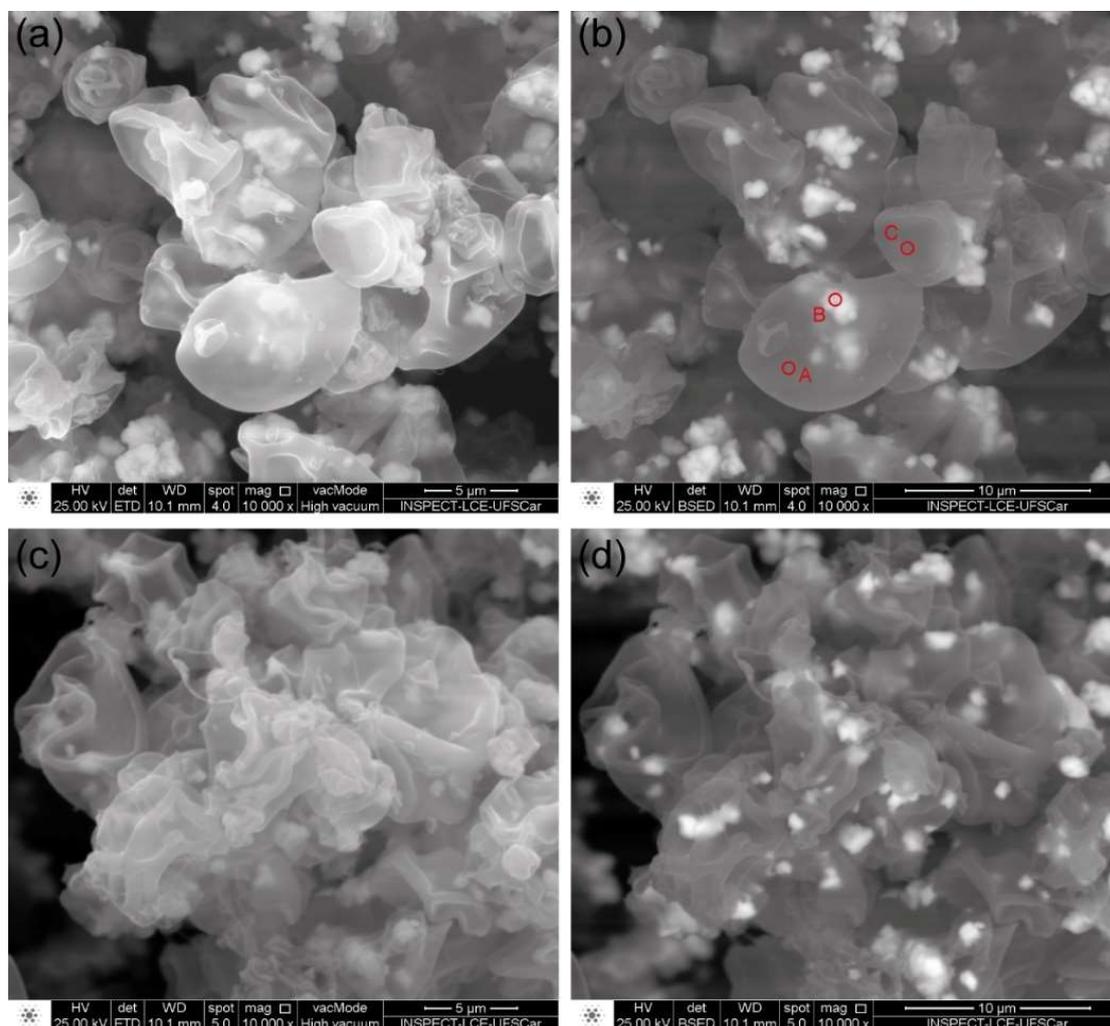


Figura 5.37 – Micrografia obtidas por MEV das micropartículas SD-PEI/LaNi₅-70 (a-b) e SD-PEI/LaNi₅-70(CHCl_3 :NMP)(c-d). As micrografias da esquerda foram formadas a partir de elétrons secundários, e os da direita de elétrons retroespalhados. Análise pontual de EDS de três regiões foram realizadas nas regiões marcadas por uma circunferência vermelha.

Em termos de morfologia, a amostra SD-PEI/LaNi₅-70 em CHCl_3 (Figura 5.37 a-b) se assemelha às produzidas com 60 %. As micropartículas de SD-PEI/LaNi₅-70(CHCl_3 :NMP) por outro lado, apresentam-se com morfologia menos esférica e mais aglomeradas. Em termos de efetividade de revestimento, as micrografias indicam que uma parcela significativa das partículas de LaNi₅ estão aprisionadas sobre uma camada de poli(éter imida). As imagens obtidas a partir

de elétrons retroespalhados (Figura 5.37 b,d), que evidencia a diferença do número atômico dos elementos através do contraste, permite identificar partículas de LaNi_5 próximas da superfície. A composição química de diferentes pontos da micropartícula foi obtida usando análise de EDS pontual. Foram selecionadas regiões de alto contraste e baixo contraste, representando regiões onde as partículas de LaNi_5 estariam próximas da superfície e longe. Foi visto que os pontos A e C (região de menor contraste) apresentam maior concentração de carbono, porém, o ponto B também apresenta uma fração significativa de C de 44,3 %m. Confirmando que existe uma camada de poli(éter imida) sobre a sua superfície.

As curvas de cinética de sorção de H_2 estão apresentadas na Figura 5.38. Os dois sistemas apresentam comportamentos distintos em termos de suas propriedades de hidrogenação. A ativação da amostra sem mistura de solventes, precisou de cerca de 2 horas, enquanto a amostra SD-PEI/ LaNi_5 -70(CHCl_3 :NMP) levou aproximadamente 7 horas (Figura 5.38 – a). A cinética de hidrogenação das amostras com NMP também foi inferior após a ativação (Figura 5.38 – b,c), levando mais tempo até alcançar sua capacidade máxima nas diferentes condições de teste. Maior concentração de solvente residual poderia ser uma justificativa para esse comportamento, entretanto, através de TGA ambas as amostras apresentaram uma quantidade desprezível de perda de massa até 300 °C (cerca de 0,4%). Portanto, é provável que a diferença de cinética de hidrogenação esteja relacionada à diferente morfologia das partículas.

A capacidade de sorção de H_2 destas duas amostras foi superior ao observado para as amostras preparadas com 80 %m de LaNi_5 . No ciclo de ativação a capacidade máxima foi 0,7 %m e 0,6 %m para as micropartículas preparadas apenas com clorofórmio e as preparadas a partir da mistura com NMP, respectivamente. Após a ativação, ambas apresentaram capacidade máxima próxima de 0,5 %m.

A perda de capacidade após o ciclo de ativação foi observada em outros trabalhos onde a liga metálica foi preparada usando moinho de alta energia [29,33,152]. Segundo Emami *et al.* [152] essa perda pode estar associada ao aprisionamento dos átomos de hidrogênio nos defeitos criados durante a

moagem. Porém, a queda de capacidade é mais acentuada para os sistemas com poli(éter imida) que para a liga metálica pura. Portanto, é possível que o polímero altere o processo de dessorção de H_2 no primeiro ciclo, seja por aumentar a força motriz necessária para completa dessorção ou por interagir com os sítios da superfície metálica onde os átomos de H se recombinariam para posteriormente se difundirem na sua forma molecular. Mais investigações são necessárias para entender os mecanismos que levam ao aprisionamento excessivo de H_2 no primeiro ciclo de hidrogenação dos compósitos preparados nesse estudo.

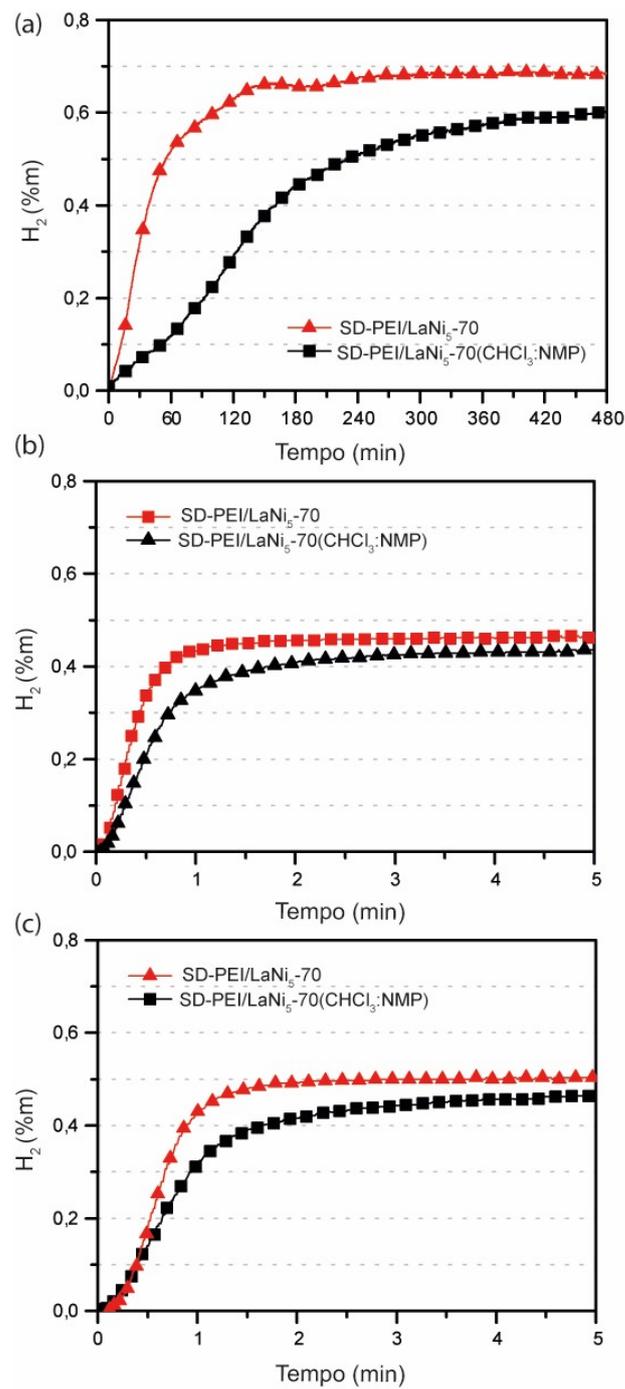


Figura 5.38 – Curvas de cinética de hidrogenação de ambas as amostras em seu primeiro ciclo (ativação) a 43 °C e 20 bar de H₂ (a), e as amostras ativadas a 43 °C e 20 bar de H₂ (b), e a 23 °C e 20 bar (c).

5.9 Produção de poli(éter imida) sulfonada e a preparação de micropartículas com LaNi₅ por *spray drying*

Polímeros sulfonados, como a poli(éter imida) [129], poli(éter-éter-cetona) [28,153–155] e polisulfona [156] têm sido explorados para aplicações em armazenamento de H₂. O interesse por polímeros sulfonados, apesar de discreto, é justificado pelo potencial armazenamento de H₂ através de sua interação com os grupos sulfônicos e o aumento da mesoporosidade do polímero, que facilitaria o acesso do hidrogênio aos sítios carregados [28].

A introdução dos grupos sulfônicos altamente polares aumenta a hidrofiliabilidade do material assim como sua condutividade iônica por isso é muito estudada também para preparação de membranas para diferentes aplicações, como osmose reversa, ultrafiltração e células a combustível [127].

Acredita-se que sistemas com compósitos particulados de metais formadores de hidretos também podem ser beneficiar de polímeros sulfonados como a fase contínua. Os íons H⁺, formado após a dissociação da molécula de H₂ nos sítios catalíticos da partícula metálica, poderão ser transportados com maior facilidade através dos canais ionoméricos formados pelos grupos sulfônicos, melhorando a cinética de sorção de H₂, especialmente em sistemas na forma *bulk* ou de membranas densas e espessas. Os estudos nessa área ainda são poucos e recentes, sendo necessário mais investigações para avaliar o potencial dos polímeros sulfonados em sistemas para armazenamento de H₂.

A introdução de um grupo polar em uma cadeia hidrofóbica, que é o caso da sulfonação da poli(éter imida), muda o tipo e intensidade de interação do polímero com solventes. É comum vermos solventes que antes apresentavam facilidade para solubilizar o polímero apenas inchá-lo ou ainda agir como não-solvente após a sulfonação. Para maiores graus de sulfonação, a SPEI, por exemplo, tende a diminuir a afinidade com solventes clorados (clorofórmio, diclorometano) e aumentar com solventes dipolares (NMP, DMF, DMAc, DMSO) [157]. A possibilidade de alterar a intensidade da interação com diferentes solventes pode trazer benefícios técnicos para o processamento por técnicas baseadas em solvente, como *spray drying*.

Nesse trabalho, a poli(éter imida) foi sulfonada de forma a obter três graus de sulfonação distintos. O objetivo foi usá-la para a produção de micropartículas com LaNi_5 por *spray drying* objetivando alcançar resultados mais promissores em termos de capacidade e cinética de sorção de H_2 . É possível também que a sulfonação possa contribuir positivamente para a barreira a difusão de impurezas gasosas, visto que Chã *et al.* [158] observaram redução da permeabilidade ao O_2 , N_2 e CO_2 após a sulfonação moderada da poli(éter imida).

O espectro de FTIR obtido para as amostras sulfonadas e não sulfonadas permite confirmar se houve a introdução dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ na estrutura da poli(éter imida) (Figura 5.39). As amostras sulfonadas apresentam novas bandas, que variam a intensidade para diferentes condições de sulfonação. As bandas em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ e 945 cm^{-1} são atribuídas a vibração da ligação O-H, tanto relacionado aos grupos sulfônicos quanto às moléculas de água adsorvidas, e as bandas aos modos vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico das ligações S=O da SO_3H vistos nas regiões de $1160\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ e 1037 cm^{-1} [127,157,159,160].

As bandas relacionadas à inserção do grupo sulfônico, em especial as em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ e 1037 cm^{-1} , possuem diferentes intensidades dependendo da condição da síntese. As amostras com condições mais agressivas de sulfonação possuem essas bandas com maiores intensidades. Portanto, com base nessa observação, pode-se concluir que o grau de sulfonação respeita a seguinte ordem: SPEI40 1:1 < SPEI40 2:1 < SPEI60 2:1.

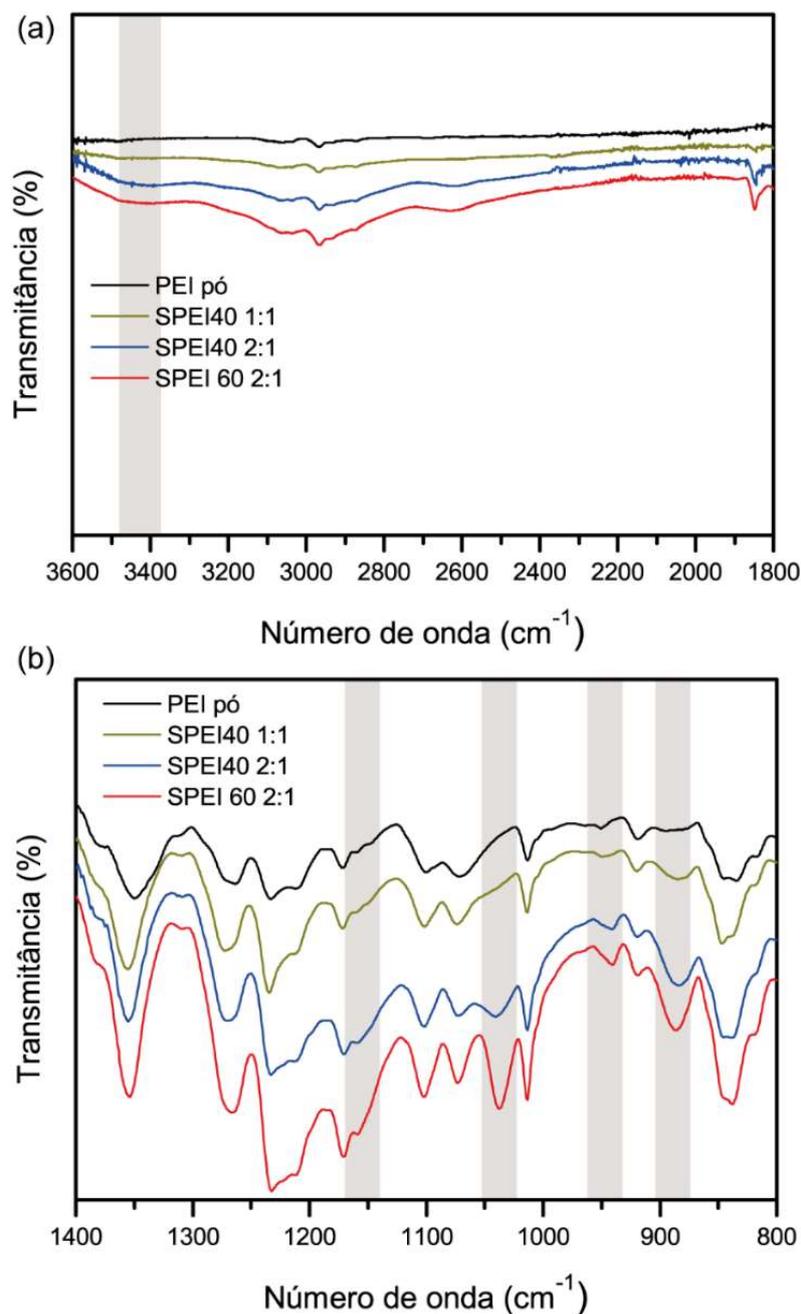


Figura 5.39 – Espectro de FTIR das amostras não sulfonadas e sulfonadas em diferentes condições.

A sulfonação da poli(éter imida) altera o comportamento térmico da amostra, conforme pode ser visto na Figura 5.40. A poli(éter imida) apresenta apenas um evento térmico, com DTG_{max} em 548 °C, evento relacionado a degradação da cadeia principal, conforme discutido em seções anteriores. A sulfonação não altera o início desse evento, mantendo-se na mesma faixa de

temperatura. Porém, os polímeros sulfonados apresentam outras duas regiões de perda de massa. A primeira, que ocorre de 40 – 120 °C, está relacionado à remoção de água adsorvida pelo material, visto que a sulfonação implica no aumento da hidrofiliicidade do material.

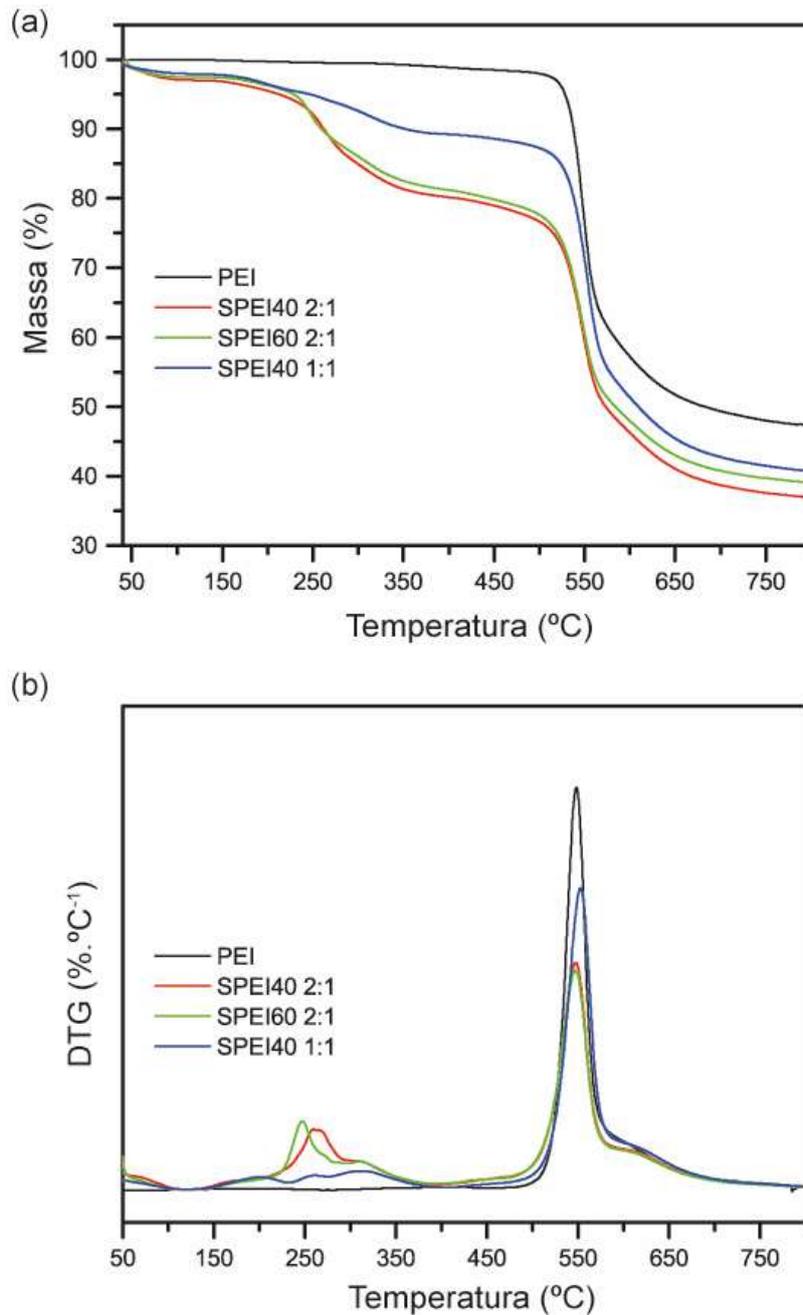


Figura 5.40 – Curvas obtidas por TGA das amostras sulfonadas e não sulfonadas

O segundo evento térmico foi observado na faixa de temperatura de 150 – 400 °C. Nas curvas de DTG (Figura 5.40 b), observa-se que existem três etapas distintas. O ombro em menores temperaturas (~160 °C) pode estar relacionado as moléculas de água fortemente ligados aos grupos hidrofílicos, enquanto os picos em cerca de 260 °C e 320 °C estão associados à remoção dos grupos sulfônicos ou uma possível degradação da poli(éter imida) catalisada pela presença desses grupos ácidos [157,161]. A perda de massa nessa região pode ser usada para comparar o grau de sulfonação entre as amostras. Utilizando esse critério, observa-se que SPEI40 2:1 e SPEI60 2:1 possuem perda de massa muito próxima, enquanto SPEI40 1:1 apresentou uma perda de massa mais discreta. Portanto, as curvas obtidas por TGA nos sugerem que o efeito da concentração do agente sulfonante foi mais significativo em aumentar o grau de sulfonação do que a temperatura usada para a modificação química.

A Figura 5.41 apresenta os difratogramas de raios-X dos polímeros. A poli(éter imida), conforme esperado, não apresentou picos relacionados à uma estrutura ordenada, uma vez que não cristaliza, sendo visíveis apenas as bandas amorfas. Da mesma forma, a SPEI apresenta apenas as bandas amorfas, mostrando que a introdução dos grupos sulfônicos não induz a ordenação das cadeias poliméricas a ponto de induzir a cristalização. Entretanto, a sulfonação deslocou a banda amorfa para regiões de maior 2θ , significando diminuição do espaçamento intermolecular médio [132], possivelmente um efeito causado pela introdução dos grupos polares $-SO_3H$, que por sua alta polaridade aproxima as cadeias adjacentes. Entre os polímeros sulfonados, não houve diferença significativa nos valores do espaçamento interplanar, conforme visto na Tabela 5-7.

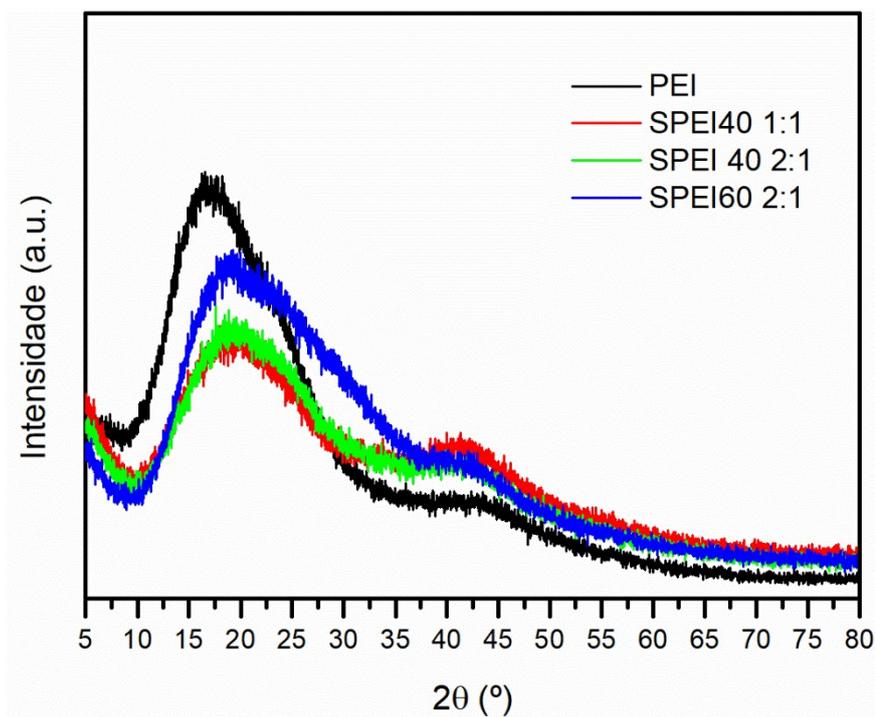


Figura 5.41 – Difratoformas de raios-X das amostras sulfonadas e não sulfonada

Tabela 5-7 – Parâmetros estruturais das amostras sulfonadas obtidos a partir de DRX.

Amostra	d-spacing (nm)
PEI	0,52
SPEI40 1:1	0,46
SPEI40 2:1	0,46
SPEI60 2:1	0,47

Os espectros de RMN ^1H da região dos prótons aromáticos das amostras estão apresentados na Figura 5.42. O duplete em 7,89 – 7,93 ppm está associado ao hidrogênio mais desblindado da região aromática, o H_d , pois é vizinho à carbonila, e diferentemente do H_e (7,43 – 7,46 ppm), não está próximo do grupo éter, doador de elétron. Em 7,02 – 7,09 ppm, tem-se o hidrogênio mais blindado da região aromática, o H_e , devido à proximidade ao grupo éter. Baseando-se nas interpretações encontradas na literatura, a identificação dos demais prótons está apresentada na Tabela 5-8 [130,157,162].

Tabela 5-8 – Identificação dos prótons observados no espectro de RMN ^1H da poli(éter imida).

Próton	Deslocamento químico (ppm)
H _d	7,89 – 7,93
H _h	7,64 – 7,68
H _g	7,60 – 7,64
H _f	7,50 – 7,54
H _e	7,43 – 7,46
H _c	7,37 – 7,40
H _a	7,31 – 7,32
H _b	7,02 – 7,09

A sulfonação pode ser confirmada através do espectro de RMN ^1H a partir do aparecimento do duplete em 7,73 – 7,78 ppm, relacionado ao próton adjacente ao grupo sulfônico (H_a) [130]. Além disso, a sulfonação provoca alargamento dos picos e deslocamento químico, devido à introdução do grupo retirador de elétrons, SO₃-H, que desblinda os prótons adjacentes [127,157].

O grau de sulfonação das amostras foram determinados por RMN [130]. Os graus de sulfonação das amostras SPEI40 1:1, SPEI40 2:1 e SPEI60 2:1 foram 11,2%, 22,5% e 13,1%, respectivamente. Observa-se que a concentração do agente sulfonante tem um efeito mais significativo durante a reação de modificação. Dobrando a concentração do agente sulfonante, o grau de sulfonação aumentou na mesma proporção. Mantendo constante a concentração do agente sulfonante, mas aumentando a temperatura da reação de 40 °C para 60 °C, o grau de sulfonação diminuiu. Portanto, a combinação de maiores temperaturas e concentração de agente sulfonante são ineficientes em promover aumento do grau de sulfonação da poli(éter imida). É possível que essa condição da reação seja demasiadamente agressiva, visto que o SPEI60 2:1 apresentou coloração mais escura e maior incidência de particulados insolúveis após a solubilização em clorofórmio. Podemos assumir que essas condições levaram a uma maior degradação e/ou reticulação das cadeias de poli(éter imida) [163].

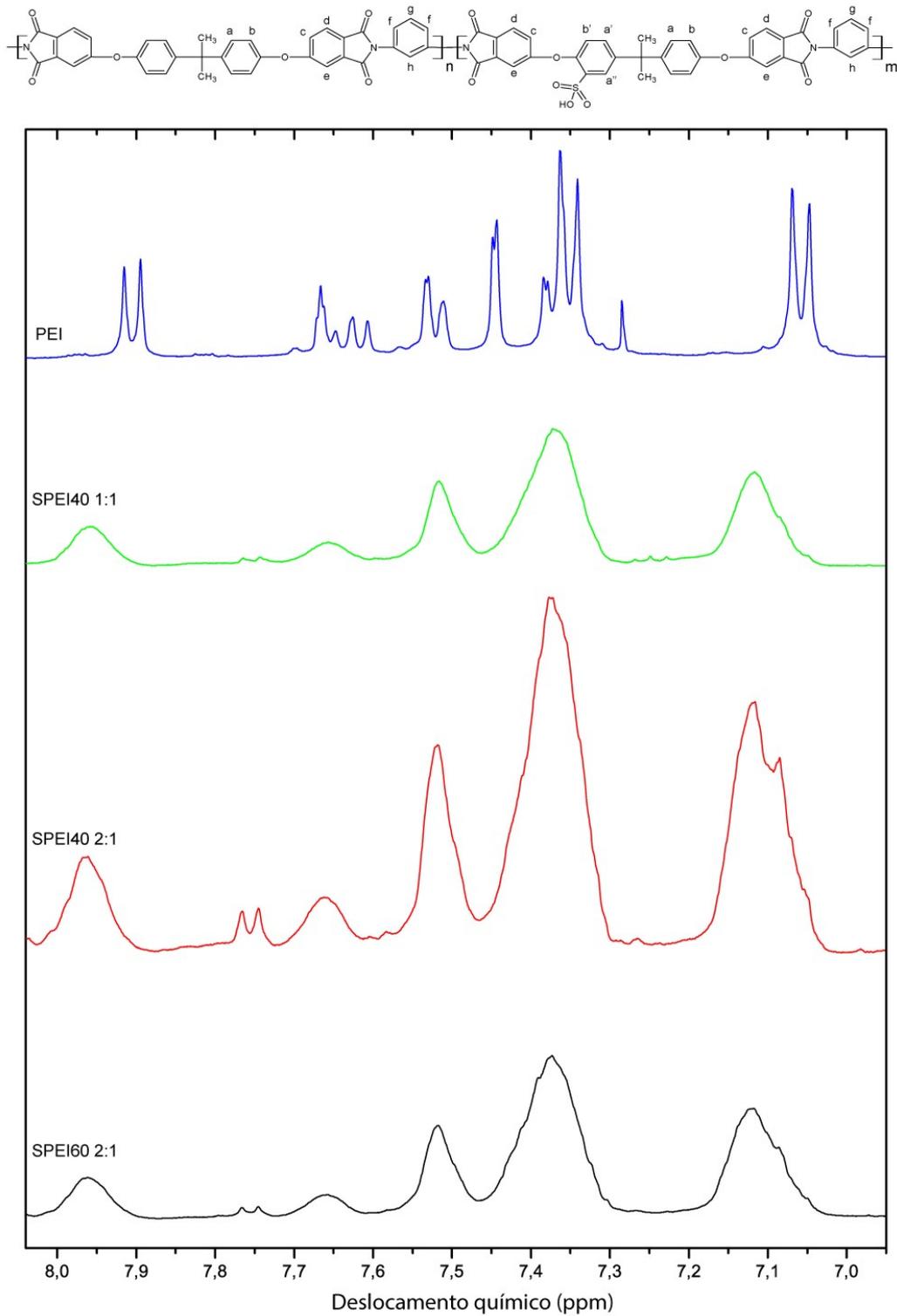


Figura 5.42 – Espectros de RMN ¹H da PEI e PEI sulfonadas em diferentes condições.

Apesar das três amostras terem sido sulfonadas com sucesso, fez-se necessário selecionar uma delas para prosseguir para a etapa de preparação dos compósitos. A amostra SPEI60 2:1 foi desconsiderada pelos indícios de degradação e dificuldade de solubilização nos solventes estudados. Por um lado, maiores graus de sulfonação proporcionariam melhor desempenho em sistemas armazenadores de H_2 ; porém, por outro lado, ele dificulta a solubilização do polímero em clorofórmio, que é o solvente utilizado para a produção das micropartículas por *spray drying*, e também aumenta significativamente a hidrofobicidade do material. Por isso, a amostra SPEI40 1:1 foi selecionada para a continuação do trabalho. Essa amostra apresenta grau de sulfonação considerável, permanece solúvel em clorofórmio, e apresenta menor afinidade com as moléculas de água.

Micropartículas de SPEI-40 1:1 com 70 %m de $LaNi_5$ (SD-SPEI- $LaNi_5$ -70) foram produzidas por *spray drying* a partir de uma solução de clorofórmio usando as mesmas condições das outras amostras discutidas anteriormente. De forma geral, não foi notada nenhuma diferença no processo de atomização e coleta das micropartículas. A morfologia das micropartículas é irregular e enrugada, similar às vistas para as outras formulações com o polímero não sulfonado (Figura 5.43). As micrografias obtidas por MEV indicam que as partículas metálicas foram, ao menos, parcialmente revestidas.

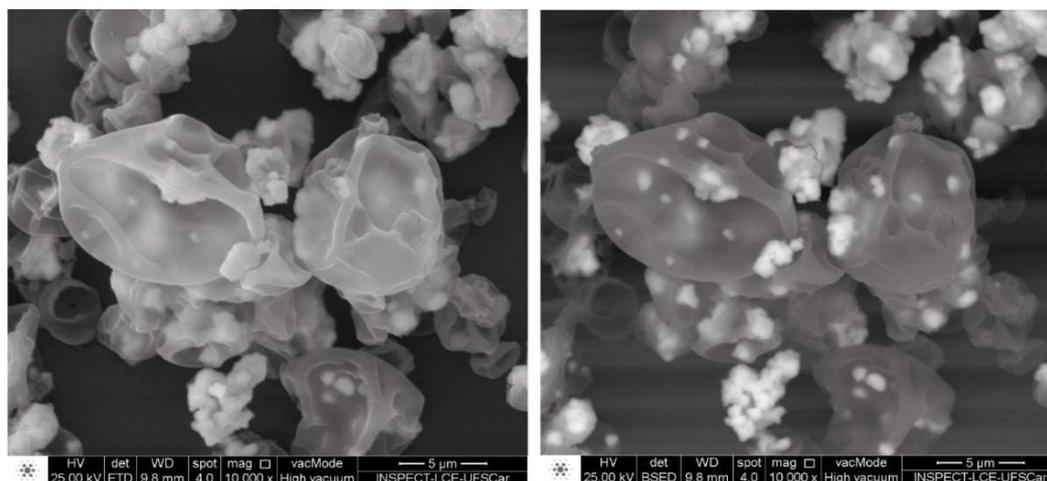


Figura 5.43 – Micrografia das micropartículas de SD-SPEI/ $LaNi_5$ -70 obtidas por elétrons secundários e retro espalhados, da esquerda para direita.

Não houve ganho de capacidade de sorção de H₂ após a sulfonação. A capacidade de sorção de H₂ se manteve no mesmo nível das amostras produzidas com o polímero não modificado quimicamente, atingindo um valor máximo de 0,6 %m no primeiro ciclo, e então estabilizando em cerca de 0,4 %m após a ativação (Figura 5.44 a-b). É possível que o grau de sulfonação de 11,2% não tenha sido grande o suficiente para que houvesse um efeito na capacidade de sorção de H₂, ou que as condições de pressão e temperatura impostas durante os testes não tenham sido adequados para promover a permanência do hidrogênio nesses sítios carregados.

Entretanto, houve uma melhora expressiva na cinética de sorção de H₂. A cinética de ativação foi significativamente mais rápida que para os outros sistemas produzidos nesse trabalho. Em 20 min, a SD-SPEI/LaNi₅-70 alcançou sua capacidade máxima, enquanto as micropartículas com a poli(éter imida) sem sulfonação precisou de mais de 180 min (Figura 5.44 – a e Figura 5.38 - a).

A melhora na cinética não se limitou a ativação, houve também um ganho para as amostras ativadas. Nas condições de 23 °C e 13 bar de H₂, a amostra sulfonada levou 13 s para alcançar 80% de sua capacidade máxima (Figura 5.44 – b,c). Esse valor é bem menor que o apresentado para as amostras SD-PEI/LaNi₅-70 e SD-PEI/LaNi₅-70(CHCl₃:NMP), de 43 s e 54 s, respectivamente; representando uma redução de 70% e 76% (Figura 5.45).

O resultado mais marcante, entretanto, foi que a cinética melhorou também em relação à liga metálica pura (Figura 5.44 - c). Isso mostra que a camada de SPEI não retarda a difusão das moléculas de H₂ para a superfície do LaNi₅, mas acelera o processo de sorção de H₂. Essas evidências fortalecem a hipótese de que os íons H⁺, formado após a dissociação da molécula de H₂ nos sítios catalíticos da partícula metálica, foram transportados com maior facilidade através dos canais ionoméricos formados pelos grupos sulfônicos, melhorando a cinética de sorção de H₂. E como as partículas de LaNi₅ estão distribuídas na matriz de SPEI, tem mais superfície disponível para dissociação e para o início da formação do hidreto, em contraste com as amostras sem revestimento polimérico, onde as partículas de LaNi₅ ficam excessivamente aglomeradas, restringindo a área superficial disponível para essas reações.

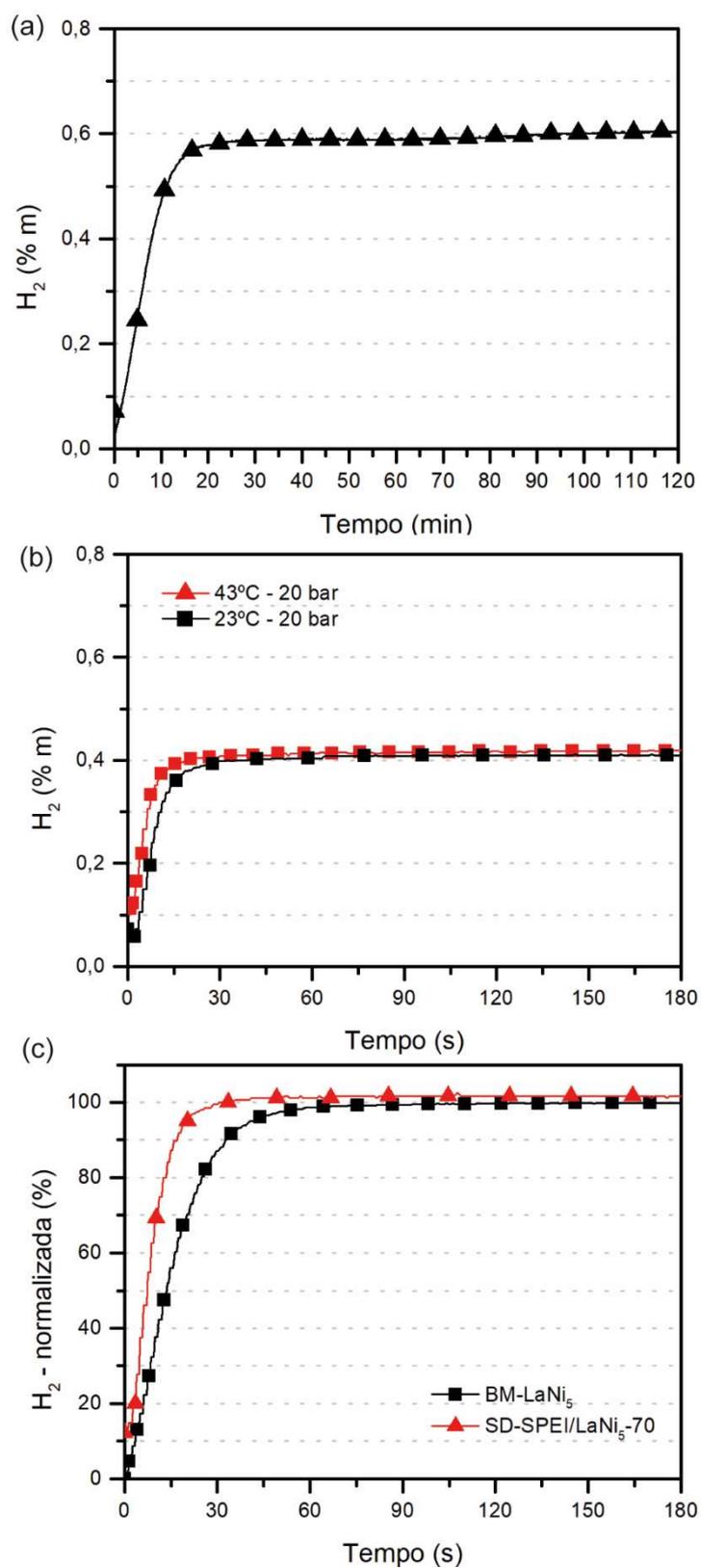


Figura 5.44 – Curvas de cinética de hidrogenação da SD-SPEI/ $LaNi_5$ -70 durante a ativação (a), após ativação (b), e a comparação com o $LaNi_5$ (c).

A Figura 5.45 compila os valores de $t_{80\%}$ das principais amostras produzidas nesse estudo. Podemos ver que a amostra do filme produzido com LaNi_5 pós-tratamento térmico apresentou de longe a cinética mais lenta. A utilização do *spray drying* se mostrou eficiente, em específico para as amostras com conteúdo de LaNi_5 adicionado à solução de 70 %m. E por fim, observa-se o ganho de cinética que é possível obter a partir da sulfonação da poli(éter imida), mostrando uma rota muito promissora para produção de compósitos poliméricos.

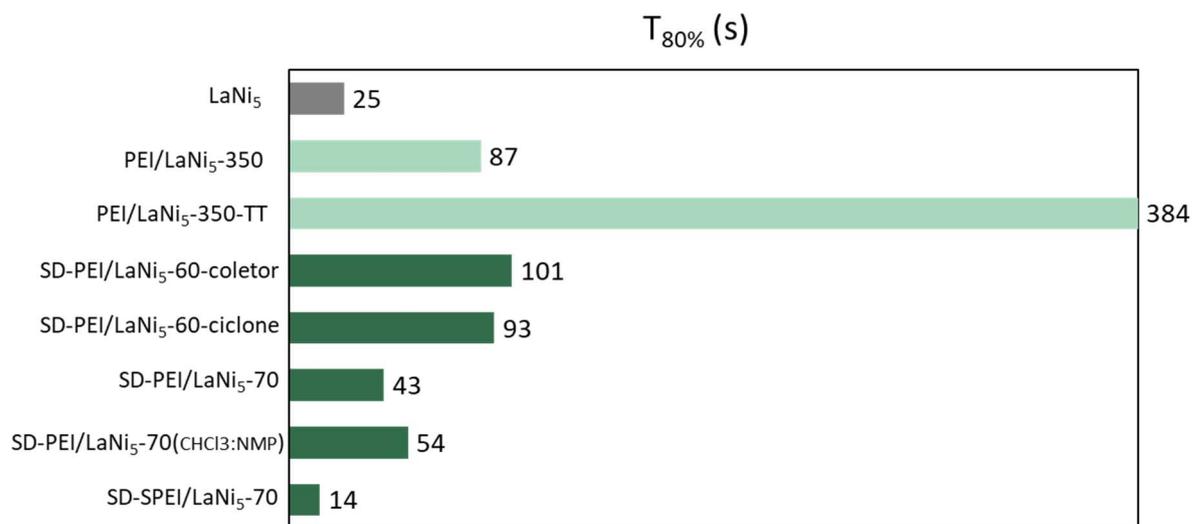


Figura 5.45 – Resumo do $t_{80\%}$ das principais amostras produzidas e caracterizadas nesse estudo.

5.10 Avaliação da eficiência do revestimento em melhorar a resistência ao ar

Análise de TGA sob atmosfera de ar sintético foi realizada para trazer primeiras evidências quanto ao efeito protetivo das amostras mais promissoras, por meio da comparação dos eventos oxidativos do LaNi_5 sem e com recobrimento. A análise com as micropartículas baseadas na poli(éter imida) sulfonada não foi realizada, pois na faixa de temperatura onde ocorrem os eventos térmicos relevantes, também é o intervalo de temperatura onde os grupos sulfônicos decompõem-se, impossibilitando avaliar o efeito protetivo por essa técnica.

O LaNi_5 iniciou o ganho de massa (T_{onset}) em 172 °C em um evento com rápido de ganho de massa (18,5%) com DTG_{max} em 226 °C. Essa etapa de ganho de massa está relacionado a decomposição do LaNi_5 e sua oxidação parcial [142]. A poli(éter imida) em forma de *pellet* não apresentou evento de variação de massa até 400 °C. As micropartículas SD-PEI/ LaNi_5 -70 e SD-PEI/ LaNi_5 -70(CHCl_3 :NMP), por outro lado, tiveram o T_{onset} em 229 °C e 230 °C, respectivamente; e tiveram um ganho de massa total de 3,8% e 2,6%, relacionado à oxidação das partículas de LaNi_5 próximas da superfície ou parcialmente recobertas.

Tanto o deslocamento do T_{onset} para maiores temperaturas, quanto a oxidação do LaNi_5 em menor intensidade indicam que a poli(éter imida) restringiu satisfatoriamente a difusão do O_2 . É importante enfatizar que para os compósitos, esse evento ocorreu em temperaturas superiores à T_g da poli(éter imida), logo, é muito provável que tenha sido favorecido pelo ganho de mobilidade das moléculas do polímero, que reduziu a eficiência do revestimento sobre as partículas de LaNi_5 . Resultados complementares e mais conclusivos foram obtidos a partir da análise de cinética de H_2 após a exposição ao ar que foi realizado em temperatura ambiente.

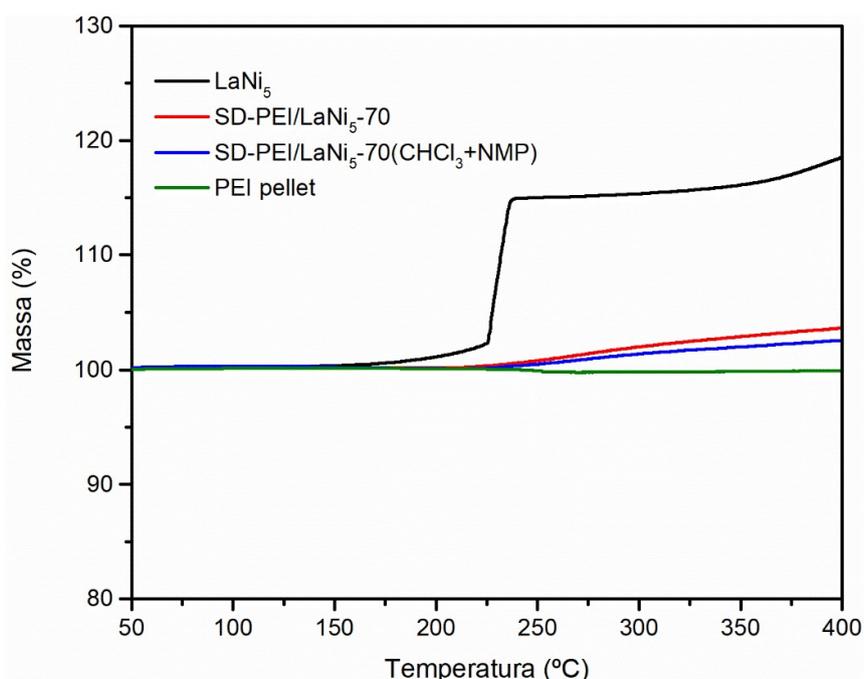


Figura 5.46 - Curvas obtidas por TGA das amostras em atmosfera de ar sintético.

Para avaliar a efetividade do recobrimento em evitar a inativação da superfície do LaNi_5 após a exposição ao ar, três amostras foram selecionadas: SD-PEI/ LaNi_5 -70, SD-PEI/ LaNi_5 -70(CHCl_3 :NMP) e SD-SPEI/ LaNi_5 -70. As amostras foram ativadas e expostas ao ar por 7 dias; após a exposição, as amostras foram submetidas a novos ciclos de sorção de H_2 (Figura 5.47).

As amostras estudadas apresentaram uma melhora substancial em relação aos resultados LaNi_5 sem recobrimento. Enquanto o composto intermetálico não absorveu H_2 durante os primeiros 40 min da análise, as amostras do compósito alcançam sua capacidade máxima em menos de 30 min. Utilizando o $t_{80\%}$ como o indicador para comparar a cinética de hidrogenação, o LaNi_5 apresenta $t_{80\%}$ de aproximadamente 155 min, enquanto a amostra com poli(éter imida) sulfonada e a SD-PEI/ LaNi_5 -70(CHCl_3 :NMP) de ~ 13 min e 16 min, respectivamente; uma redução expressiva de cerca de 10 vezes. A amostra SD-PEI/ LaNi_5 -70, por um outro lado, apresentou $t_{80\%}$ de ~31 min, quase o dobro das outras amostras de compósito, mas ainda apresentando melhora significativa em relação ao LaNi_5 puro. Esse resultado confirma que o revestimento das partículas de LaNi_5 através da formação de micropartículas por *spray drying* é uma rota que apresenta resultados promissores em melhorar a resistência ao ar de compostos intermetálicos.

É importante considerar que mesmo com a melhora, a cinética é mais lenta que a das amostras não expostas ao ar, devido à inativação da superfície das partículas de LaNi_5 que estavam parcialmente revestidas ou próximas da superfície das micropartículas de poli(éter imida).

Observa-se diferenças importantes de comportamento cinético após a exposição ao ar entre as micropartículas dos compósitos. Primeiramente, as mudanças morfológicas das micropartículas obtidas a partir de soluções de clorofórmio:NMP mostram-se benéficas para o aumento da eficiência de revestimento do LaNi_5 , como vistas a partir da redução do $t_{80\%}$ de ~31 min para ~16 min. Também vemos que os melhores resultados foram observados para a amostra sulfonada, mostrando que a sulfonação da poli(éter imida) em baixos níveis é uma alternativa para melhorar a cinética de hidrogenação sem comprometer a proteção às partículas metálicas.

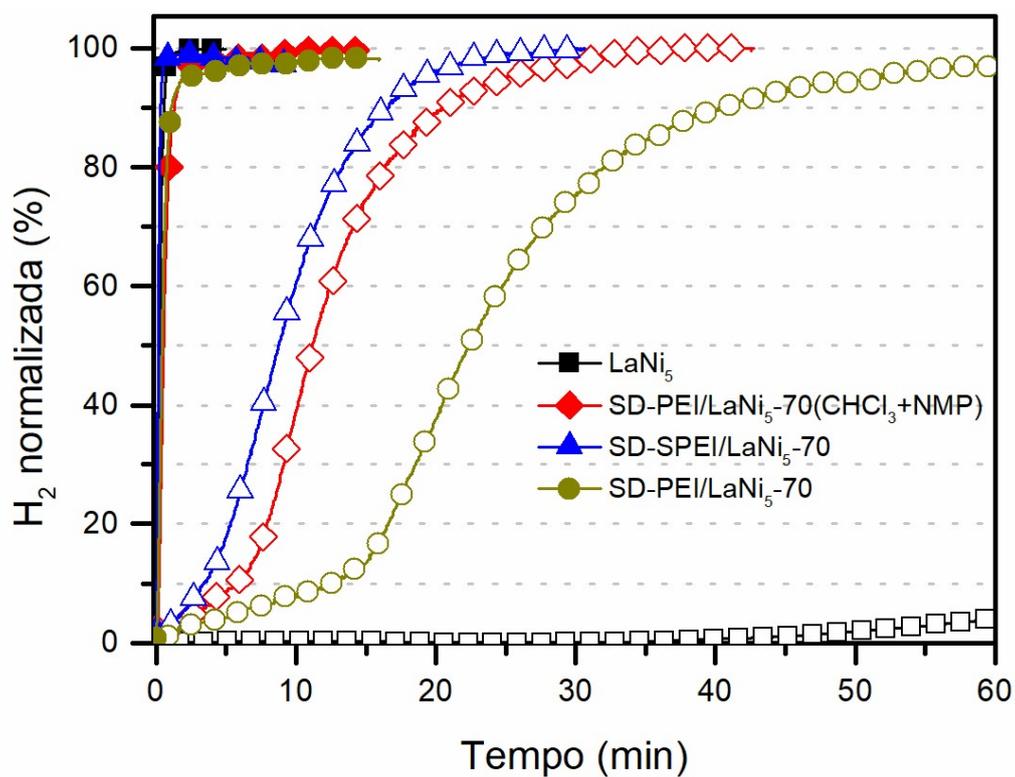


Figura 5.47 – Curvas de cinética de hidrogenação antes e após a exposição ao ar por uma semana. As amostras com símbolos sólidos são as amostras antes da exposição, e as com símbolo aberto são as após a exposição por 7 dias. Os dados foram normalizados para a capacidade máxima de cada amostra nesse respectivo ciclo.

6 CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou com êxito a fabricação de micropartículas de poli(éter imida) com LaNi_5 por meio do processo de atomização por *spray drying* para uso em armazenamento de hidrogênio. A poli(éter imida) apresentou-se como uma escolha promissora por conta de sua boa solubilidade em clorofórmio, alta estabilidade térmica e seletividade à permeação de O_2 e H_2 . As micropartículas produzidas pelo processo de secagem por *spray drying* também mostraram grande potencial, pois permitem a fabricação de micropartículas com distribuição de tamanho controlada, possivelmente mantendo-se constante em diferentes ciclos. Esse controle permite a concepção de reatores de armazenamento de H_2 mais seguros e eficientes. Abaixo segue as principais conclusões obtidas nesse estudo.

Otimização das condições de moagem: Foi realizada moagem em três diferentes condições, com energia de moagem crescente, visando a obtenção das partículas de LaNi_5 nanoestruturadas com a melhor combinação de propriedades. Os resultados mostraram que a moagem com proporção em massa esfera : partícula de 40 : 1 por 1 hora e rotação de 250 ou 350 RPM, nos leva a uma boa combinação de propriedades de sorção e morfológicas, sem a amorfização das partículas. O LaNi_5 nessas condições foi capaz de armazenar cerca de 1,0 %m de H_2 em menos de 2 minutos. Tratamento térmico a 500 °C por 1 hora foi eficiente em recuperar a capacidade de sorção para os níveis teóricos, mas perdeu os benefícios cinéticos.

Compreensão dos efeitos da camada de poli(éter imida) na sorção de H_2 do LaNi_5 a partir da preparação de um filme compósito: a poli(éter imida) não contribui para a capacidade de sorção de H_2 , então a perda de capacidade do sistema é proporcional a sua concentração no sistema, o que é comum e esperado para esse tipo de sistema. Em comparação com as partículas isoladas de LaNi_5 , houve redução da cinética de sorção, com $t_{80\%}$ cerca de 100% maior. Mostrou que polímeros barreira, como a poli(éter imida), podem ser usados para essas aplicações, se beneficiando de melhor resistência ao ar. A poli(éter imida) foi capaz de aprisionar as partículas de LaNi_5 durante os ciclos,

sem apresentar defeitos superficiais e nem permitir o desprendimento das partículas metálicas.

Produção de micropartículas com alto teor de LaNi₅: a técnica *spray drying* se mostrou capaz para produzir micropartículas com alto teor de LaNi₅. Diferentes concentrações de LaNi₅ foram usadas (60, 70 e 80 %m). A concentração que apresentou melhor balanço de capacidade de sorção e eficiência de revestimento foi as formulações com 70 %m. Para essa concentração, foi visto também que diferentes combinações de solventes, como CHCl₃ com NMP, são opções para obter micropartículas com diferentes morfologias.

Melhoria das propriedades de sorção de H₂ a partir da modificação química da poli(éter imida): Um estudo preliminar nos mostrou que um grau de sulfonação de 11,2% ainda permite que a poli(éter imida) seja solúvel em clorofórmio e sem indícios de degradação. A modificação química da poli(éter imida) com grupos funcionais sulfônicos resultou em uma melhora significativa nas propriedades de cinética de sorção de H₂ do compósito com 70 %m de LaNi₅, tanto para o ciclo de ativação e após as amostras ativadas. Uma melhora de 70% foi observada em comparação com as micropartículas obtidas nas mesmas condições com a poli(éter imida) não sulfonada. A cinética foi inclusive melhor que para as partículas de LaNi₅ sem o revestimento.

Produção de compósitos nanoestruturados estáveis e eficientes em armazenar H₂ em temperatura ambiente: Os compósitos com 70 %m de LaNi₅ apresentaram uma boa estabilidade ao ar, reduzindo significativamente os efeitos prejudiciais vistos para a partículas sem recobrimento. Enquanto o composto intermetálico não absorveu H₂ durante os primeiros 40 min da análise após exposição por 7 dias ao ar, as amostras do compósito alcançam sua capacidade máxima em menos de 30 min. Em especial, notamos que a melhor foi mais efetiva para diferentes sistemas, conforme a ordem: SD-SPEI/LaNi₅-70, SD-PEI/LaNi₅-70(CHCl₃:NMP) e SD-PEI/LaNi₅-70. Esse resultado evidencia a importância da modificação química e solubilização em diferentes sistemas de solvente para a obtenção de micropartículas por *spray drying* com melhores propriedades de estabilidade ao ar.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho discute tópicos ainda pouco explorados. Como resultado, há uma oportunidade para novos avanços científicos nesta área. A seguir, apresentam-se algumas sugestões para a continuidade deste trabalho.

- Expandir a técnica de *spray drying* para a preparação de micropartículas de poli(éter imida) com outras partículas metálicas formadoras de hidretos que possuam maior capacidade de armazenamento de H₂ e maior reatividade, como Mg₂Ni e TiFe.
- Avaliar a eficiência do revestimento de poli(éter imida) para diferentes tempos de exposição, diferentes ligas metálicas e atmosfera de gases, contendo impurezas como CO, CO₂ e compostos sulfúricos.
- Explorar a combinação de poli(éter imida) sulfonada com LaNi₅ moído e pós-tratamento térmico, com foco no balanço da cinética e capacidade de sorção de H₂.
- Utilizar reatores de maior escala para avaliar a evolução do empacotamento das micropartículas e geração de tensão e deformação na parede com os ciclos de sorção e dessorção de H₂.
- Avaliar efeito por longo prazo (centenas de ciclos) nas propriedades de armazenamento de H₂ e morfologia das micropartículas
- Estudar a incorporação de partículas bidimensionais, como o óxido de grafeno, para aumentar a seletividade ao O₂ e H₂, e melhorar a estabilidade ao ar.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Vezirolu TN, Barbir F. Hydrogen: the wonder fuel. *Int J Hydrogen Energy* 1992;17:391–404. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90183-W](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90183-W).
- [2] Züttel A, Borgschulte, Andreas Schlapbach L. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-2369-9_12.
- [3] Edwards P., Kuznetsov V., David WI. Hydrogen energy. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci* 2007;365:1043–56. <https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1965>.
- [4] Züttel A. Materials for hydrogen storage. *Mater Today* 2003;6:24–33. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2).
- [5] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 2001;414:353–8. <https://doi.org/10.1038/35104634>.
- [6] Cao H, Georgopoulos P, Capurso G, Pistidda C, Weigelt F, Chaudhary A-L, et al. Air-stable metal hydride-polymer composites of Mg(NH₂)₂-LiH and TPX™. *Mater Today Energy* 2018;10:98–107. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.08.008>.
- [7] Pentimalli M, Imperi E, Zaccagnini A, Padella F. Nanostructured metal hydride – Polymer composite as fixed bed for sorption technologies. Advantages of an innovative combined approach by high-energy ball milling and extrusion techniques. *Renew Energy* 2017;110:69–78. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.074>.
- [8] Jeon K-J, Moon HR, Ruminski AM, Jiang B, Kisielowski C, Bardhan R, et al. Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts. *Nat Mater* 2011;10:286–90. <https://doi.org/10.1038/nmat2978>.
- [9] Ritchie H, Roser M, Rosado P. *Energy. Our World Data 2022*. <https://ourworldindata.org/energy-mix> (accessed April 21, 2023).
- [10] Møller KT, Jensen TR, Akiba E, Li H. Hydrogen - A sustainable energy carrier. *Prog Nat Sci Mater Int* 2017;27:34–40. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>.
- [11] Abdalla AM, Hossain S, Nisfindy OB, Azad AT, Dawood M, Azad AK.

- Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Convers Manag* 2018;165:602–27. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>.
- [12] Hanley ES, Deane JP, Gallachóir BPÓ. The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:3027–45. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.034>.
- [13] Ren J, Musyoka NM, Langmi HW, Mathe M, Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:289–311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>.
- [14] von Helmolt R, Eberle U. Fuel cell vehicles: Status 2007. *J Power Sources* 2007;165:833–43. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.073>.
- [15] Hirscher M. *Handbook of Hydrogen Storage*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010. <https://doi.org/10.1002/9783527629800>.
- [16] Yu X, Tang Z, Sun D, Ouyang L, Zhu M. Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications. *Prog Mater Sci* 2017;88:1–48. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.03.001>.
- [17] Reardon H, Hanlon JM, Hughes RW, Godula-Jopek A, Mandal TK, Gregory DH. Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: the role of nanomaterials design. *Energy Environ Sci* 2012;5:5951. <https://doi.org/10.1039/c2ee03138h>.
- [18] Broom DP, Webb CJ, Hurst KE, Parilla PA, Gennett T, Brown CM, et al. Outlook and challenges for hydrogen storage in nanoporous materials. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2016;122:1–21. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9651-4>.
- [19] Yang J, Sudik A, Wolverton C, Siegel DJ. High capacity hydrogen storage materials: Attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chem Soc Rev* 2010;39:656–75. <https://doi.org/10.1039/b802882f>.
- [20] Sun Y, Shen C, Lai Q, Liu W, Wang D-W, Aguey-Zinsou K-F. Tailoring

- magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art. *Energy Storage Mater* 2018;10:168–98. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010>.
- [21] Lai Q, Sun Y, Wang T, Modi P, Cazorla C, Demirci UB, et al. How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks. *Adv Sustain Syst* 2019;3:1900043. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>.
- [22] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1121–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>.
- [23] Bardhan R, Ruminski AM, Brand A, Urban JJ. Magnesium nanocrystal-polymer composites: A new platform for designer hydrogen storage materials. *Energy Environ Sci* 2011;4:4882. <https://doi.org/10.1039/c1ee02258j>.
- [24] Tian M, Rochat S, Fawcett H, Burrows AD, Bowen CR, Mays TJ. Chemical modification of the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 for enhanced hydrogen storage. *Adsorption* 2020;26:1083–91. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00239-y>.
- [25] Panella B, Kossykh L, Dettlaff-Weglikowska U, Hirscher M, Zerbi G, Roth S. Volumetric measurement of hydrogen storage in HCl-treated polyaniline and polypyrrole. *Synth Met* 2005;151:208–10. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.05.004>.
- [26] Cho SJ, Choo K, Kim DP, Kim JW. H₂ sorption in HCl-treated polyaniline and polypyrrole. *Catal Today* 2007;120:336–40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.007>.
- [27] Attia NF, Lee SM, Kim HJ, Geckeler KE. Nanoporous polypyrrole: preparation and hydrogen storage properties. *Int J Energy Res* 2014;38:466–76. <https://doi.org/10.1002/er.3095>.
- [28] Pedicini R, Saccà A, Carbone A, Passalacqua E. Hydrogen storage based on polymeric material. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:9062–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.176>.
- [29] Almeida Neto GR de, Gonçalves Beatrice CA, Leiva DR, Pessan LA.

- Polymer-based composite containing nanostructured LaNi₅ for hydrogen storage: Improved air stability and processability. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:14017–27. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.069>.
- [30] Ruminski AM, Bardhan R, Brand A, Aloni S, Urban JJ. Synergistic enhancement of hydrogen storage and air stability via Mg nanocrystal–polymer interfacial interactions. *Energy Environ Sci* 2013;6:3267. <https://doi.org/10.1039/c3ee41977k>.
- [31] Cho ES, Qiu F, Urban JJ. Tailoring Polymer Conformation for Nanocrystal Growth: The Role of Chain Length and Solvent. *Small* 2017;13:1602572. <https://doi.org/10.1002/sml.201602572>.
- [32] Liang H, Chen D, Chen M, Li W, Snyders R. Study of the synthesis of PMMA-Mg nanocomposite for hydrogen storage application. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:4743–53. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.039>.
- [33] Almeida Neto GR de, Gonçalves Beatrice CA, Leiva DR, Pessan LA. Polyetherimide-LaNi₅ composite films for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:23767–78. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.191>.
- [34] Kubo K, Kawaharazaki Y, Itoh H. Development of large MH tank system for renewable energy storage. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:22475–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.048>.
- [35] Pentimalli M, Padella F, Pilloni L, Imperi E, Matricardi P. AB5/ABS composite material for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:4592–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.013>.
- [36] de Almeida Neto GR, Gonçalves Beatrice CA, Pessan LA. Spray-dried composite microparticles of polyetherimide and LaNi₅ as a versatile material for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:16996–7009. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.193>.
- [37] Almeida Neto GR de, Matheus FH, Gonçalves Beatrice CA, Leiva DR, Pessan LA. Fundamentals and recent advances in polymer composites with hydride-forming metals for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:34139–64.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.004>.
- [38] Lawson S, Krishnamurthy A, Gelles T, Thakkar H, Rownaghi AA, Rezaei F. Hydrocarbon Molecules Separation using Nanoporous Materials. *Nanoporous Mater. Mol. Sep. Convers.*, Elsevier; 2020, p. 217–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818487-5.00007-8>.
- [39] J.M.G C, Arrighi V. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Third edit. CRC Press; 2007.
- [40] Makridis SS, Gkanas EI, Panagakos G, Kikkinides ES, Stubos AK, Wagener P, et al. Polymer-stable magnesium nanocomposites prepared by laser ablation for efficient hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:11530–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.031>.
- [41] Setijadi EJ, Boyer C, Aguey-Zinsou K-F. Switching the thermodynamics of MgH₂ nanoparticles through polystyrene stabilisation and oxidation. *RSC Adv* 2014;4:39934. <https://doi.org/10.1039/C4RA08404G>.
- [42] Yuan JG, Zhu YF, Li LQ, Wu Y, Zhou SX. Preparation and hydrogen storage property of Mg-based hydrogen storage composite embedded by polymethyl methacrylate. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:22366–72. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.122>.
- [43] Liang H, Chen D, Thiry D, Li W, Chen M, Snyders R. Efficient hydrogen storage with the combination of metal Mg and porous nanostructured material. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:16824–32. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.212>.
- [44] Rafatnejad M, Raygan S, Sefidmooy Azar M. Investigation of dehydrogenation performance and air stability of MgH₂–PMMA nanostructured composite prepared by direct high-energy ball-milling. *Mater Renew Sustain Energy* 2020;9:14. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00174-6>.
- [45] Li MM, Wang CC, Zhou YT, Yang CC. Clarifying the polyaniline effect on superior electrochemical performances of hydrogen storage alloys. *Electrochim Acta* 2021;365:137336. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137336>.
- [46] Shen W, Han S, Li Y, Song J, Tong Q. Study on surface modification of

- AB5-type alloy electrode with polyaniline by electroless deposition. *Electrochim Acta* 2010;56:959–63. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.040>.
- [47] Shen W, Han S, Li Y, Yang J, Xiao K. Electrochemical performance of polyaniline electroless deposited La–Mg–Ni-based hydrogen storage alloys. *Mater Chem Phys* 2012;132:852–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.023>.
- [48] Hu L, Li J, Yang W. Electrochemical kinetic properties of AB5-type hydrogen storage alloys with chemically deposited polypyrrole. *Ionics (Kiel)* 2015;21:3209–15. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1493-0>.
- [49] Wang T, Zhu Y, Zhang Y, Liu Y, Lin H, Chen W, et al. Surface modification of Mg₃MnNi₂ hydrogen storage electrode alloy with polyaniline. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:14220–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.196>.
- [50] Li Y, Hou X, Wang C, Cheng L, Feng X, Han S. Improvement of electrochemical properties of Nd Mg Ni-based hydrogen storage alloy electrodes by evaporation-polymerization coating of polyaniline. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:5104–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.112>.
- [51] Wang B, Zhao L, Cai C, Wang S. Effects of surface coating with polyaniline on electrochemical properties of La–Mg–Ni-based electrode alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:10374–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.012>.
- [52] QI Y, XU F, CHU H, SUN L, JIANG T, ZHU M. The electrochemical properties of AB₃AB₃/polyaniline composites. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4894–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.008>.
- [53] Liu H, Liu W, Sun Y, Chen P, Zhao J, Guo X, et al. Preparation and electrochemical hydrogen storage properties of Ti₄₉Zr₂₆Ni₂₅ alloy covered with porous polyaniline. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:11675–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.115>.
- [54] Qi Y-N, Chu H-L, Xu F, Sun L-X, Zhang Y, Zhang J, et al. Effect of polyaniline on hydrogen absorption–desorption properties and discharge

- capacity of AB₃ alloy. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3395–401. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.02.032>.
- [55] Wang Y, Li Y, Shen W, Pei Y, Liu J, Che JY, et al. Investigation on micromorphology and electrochemical kinetics of La–Mg–Ni-based alloy chemically modified by nanopolypyrrole. *J Solid State Electrochem* 2015;19:1419–25. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2755-5>.
- [56] Checchetto R, Carotenuto G, Bazzanella N, Miotello A. Synthesis and characterization of polymer embedded LaNi₅ composite material for hydrogen storage. *J Phys D Appl Phys* 2007;40:4043–8. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/13/021>.
- [57] Checchetto R, Bazzanella N, Miotello A, Carotenuto G, Nicolais L. Hydrogen sorption in metal-polymer composites: The role of interfaces. *J Appl Phys* 2009;105. <https://doi.org/10.1063/1.3106583>.
- [58] Santecchia E, Barucca G, Majni G, Mengucci P, Checchetto R, Carotenuto G. Kinetic behaviour of a metal-polymer composite suitable for hydrogen storage applications. *Int J Nanotechnol* 2014;11:829–42. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2014.063792>.
- [59] Pentimalli M, Padella F, La Barbera A, Pilloni L, Imperi E. A metal hydride-polymer composite for hydrogen storage applications. *Energy Convers Manag* 2009;50:3140–6. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.021>.
- [60] Strugova DV, Zadorozhnyy MY, Berdonosova EA, Yablokova MY, Konik PA, Zheleznyi MV, et al. Novel process for preparation of metal-polymer composite membranes for hydrogen separation. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:12146–52. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.183>.
- [61] Zadorozhnyy V, Soprnyuk V, Klyamkin S, Zadorozhnyy M, Berdonosova E, Savvotin I, et al. Mechanical spectroscopy of metal/polymer composite membranes for hydrogen separation. *J Alloys Compd* 2021;866:159014. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159014>.
- [62] Chanchetti LF, Leiva DR, Lopes de Faria LI, Ishikawa TT. A scientometric review of research in hydrogen storage materials. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:5356–66. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.093>.
- [63] Shang Y, Pistidda C, Gizer G, Klassen T, Dornheim M. Mg-based materials

- for hydrogen storage. *J Magnes Alloy* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.007>.
- [64] Jain IP, Lal C, Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:5133–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>.
- [65] Sadhasivam T, Kim H-T, Jung S, Roh S-H, Park J-H, Jung H-Y. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;72:523–34. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107>.
- [66] Reiser A. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. *Int J Hydrogen Energy* 2000;25:425–30. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00057-9).
- [67] Dornheim M, Doppiu S, Barkhordarian G, Boesenberg U, Klassen T, Gutfleisch O, et al. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. *Scr Mater* 2007;56:841–6. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.003>.
- [68] Varin RA, Czujko T. Overview of processing of nanocrystalline hydrogen storage intermetallics by mechanical alloying/milling. *Mater Manuf Process* 2002;17:129–56. <https://doi.org/10.1081/AMP-120003525>.
- [69] Varin RA, Czujko T, Wronski ZS. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Boston, MA: Springer US; 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77712-2>.
- [70] Chung T-S, Jiang LY, Li Y, Kulprathipanja S. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Prog Polym Sci* 2007;32:483–507. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008>.
- [71] Yao L, Han H, Liu Y, Zhu Y, Zhang Y, Li L. Improved dehydriding property of polyvinylpyrrolidone coated Mg-Ni hydrogen storage nano-composite prepared by hydriding combustion synthesis and wet mechanical milling. *Prog Nat Sci Mater Int* 2018;28:7–14. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.01.011>.
- [72] Song MY, Choi E, Kwak YJ. Preparation of a Mg-Based alloy with a high

- hydrogen-storage capacity by adding a polymer CMC via milling in a hydrogen atmosphere. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:3779–89. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.081>.
- [73] Sharma VK, Anil Kumar E. Metal hydrides for energy applications - classification, PCI characterisation and simulation. *Int J Energy Res* 2017;41:901–23. <https://doi.org/10.1002/er.3668>.
- [74] Liu Y, Pan H, Gao M, Wang Q. Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries n.d. <https://doi.org/10.1039/c0jm01921f>.
- [75] Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J Alloys Compd* 1999;293–295:877–88. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9).
- [76] Cuevas F, Joubert J-M, Latroche M, Percheron-Guégan A. Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2001;72:225–38. <https://doi.org/10.1007/s003390100775>.
- [77] Joubert J-M, Paul-Boncour V, Cuevas F, Zhang J, Latroche M. LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications. *J Alloys Compd* 2021;862:158163. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158163>.
- [78] Joubert J-M, Latroche M, Černý R, Percheron-Guégan A, Yvon K. Hydrogen cycling induced degradation in LaNi₅-type materials. *J Alloys Compd* 2002;330–332:208–14. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01640-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01640-1).
- [79] Ao BY, Chen SX, Jiang GQ. A study on wall stresses induced by LaNi₅ alloy hydrogen absorption–desorption cycles. *J Alloys Compd* 2005;390:122–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.092>.
- [80] Okumura M, Terui K, Ikado A, Saito Y, Shoji M, Matsushita Y, et al. Investigation of wall stress development and packing ratio distribution in the metal hydride reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:6686–93. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.097>.
- [81] Okumura M, Ikado A, Saito Y, Aoki H, Miura T, Kawakami Y. Pulverization mechanism of hydrogen storage alloys on microscale packing structure. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:10715–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.061>.

- [82] Rodriguez D., Meyer G. Improvement of the activation stage of $\text{MmNi}_4.7\text{Al}_0.3$ hydride-forming alloys by surface fluorination. *J Alloys Compd* 1999;293–295:374–8. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00405-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00405-3).
- [83] Williams M, Lototsky M V., Linkov VM, Nechaev AN, Solberg JK, Yartys VA. Nanostructured surface coatings for the improvement of AB 5 -type hydrogen storage intermetallics. *Int J Energy Res* 2009;33:1171–9. <https://doi.org/10.1002/er.1609>.
- [84] Wang X-L, Suda S. Surface characteristics of fluorinated hydriding alloys. *J Alloys Compd* 1995;231:380–6. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01851-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01851-4).
- [85] Kim KJ, Montoya B, Razani A, Lee K-H. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26:609–13. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00115-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00115-4).
- [86] de Rango P, Marty P, Fruchart D. Hydrogen storage systems based on magnesium hydride: from laboratory tests to fuel cell integration. *Appl Phys A* 2016;122:126. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9646-1>.
- [87] Bhatnagar A, Gupta BK, Tripathi P, Veziroglu A, Hudson MSL, Shaz MA, et al. Development and Demonstration of Air Stable rGO-EC@AB 5 Type Hydrogenated Intermetallic Hybrid for Hydrogen Fuelled Devices. *Adv Sustain Syst* 2017;1:1700087. <https://doi.org/10.1002/adsu.201700087>.
- [88] Zadorozhnyy MY, Klyamkin SN, Strugova D V., Olifirov LK, Milovzorov GS, Kaloshkin SD, et al. Deposition of polymer coating on metallic powder through ball milling: Application to hydrogen storage intermetallics. *Int J Energy Res* 2016;40:273–9. <https://doi.org/10.1002/er.3461>.
- [89] Liu C, Zhou D, Zhao W, Cui K, Li P, Qu X. Enhanced anti-poisoning performance against carbon monoxide of $\text{LaNi}_4.7\text{Al}_0.3$ alloy encapsulated in polymethyl methacrylate. *Mater Lett* 2021;302:130409. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130409>.
- [90] Yáñez M, Ortiz A, Gorri D, Ortiz I. Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams. *Int J Hydrogen Energy* 2020.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.026>.
- [91] Park HB, Kamcev J, Robeson LM, Elimelech M, Freeman BD. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science* (80-) 2017;356:eaab0530. <https://doi.org/10.1126/science.aab0530>.
- [92] Kamble AR, Patel CM, Murthy ZVP. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. *Renew Sustain Energy Rev* 2021;145:111062. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111062>.
- [93] Klopffer MH, Flaconnèche B. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. *Oil Gas Sci Technol* 2001;56:223–44. <https://doi.org/10.2516/ogst:2001021>.
- [94] Comyn J. *Polymer Permeability*. Chapman and Hall; 1985.
- [95] Vieth WR. *Diffusion in and through polymers: Principles and applications*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co; 1991.
- [96] Koros WJ, editor. *Barrier Polymers and Structures*. American Chemical Society; 1990.
- [97] Paul DR. Gas Sorption and Transport in Glassy Polymers. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys Chemie* 1979;83:294–302. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19790830403>.
- [98] Larocca NM, Pessan LA. Effect of antiplasticisation on the volumetric, gas sorption and transport properties of polyetherimide. *J Memb Sci* 2003;218:69–92. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00139-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00139-X).
- [99] Kanehashi S, Nagai K. Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers. *J Memb Sci* 2005;253:117–38. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.003>.
- [100] Neogi P. *Diffusion in Polymers*. Marcel Dekker; 1996.
- [101] Berens AR, Hopfenberg HB. Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, polystyrene, and PMMA. *J Memb Sci* 1982;10:283–303. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81415-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81415-5).
- [102] Parvasi P, Sabzi F. *Theoretical Aspects of Gas Transport in Polymers*. *Transp. Prop. Polym. Membr.*, Elsevier; 2018, p. 425–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809884-4.00020-3>.

- [103] Sridhar S, Smitha B, Aminabhavi TM. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review. *Sep Purif Rev* 2007;36:113–74. <https://doi.org/10.1080/15422110601165967>.
- [104] Sandrock GD, Goodell PD. Surface poisoning of LaNi₅, FeTi and (Fe,Mn)Ti by O₂, Co and H₂O. *J Less Common Met* 1980;73:161–8. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90355-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90355-0).
- [105] Sandrock GD, Goodell PD. Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations. *J Less Common Met* 1984;104:159–73. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90452-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90452-1).
- [106] Hanada N, Nakagawa T, Asada H, Ishida M, Takahashi K, Isobe S, et al. Dependence of constituent elements of AB₅ type metal hydrides on hydrogenation degradation by CO₂ poisoning. *J Alloys Compd* 2015;647:198–203. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.253>.
- [107] Wang X-L, Iwata K, Suda S. Effects of carbon monoxide on the hydriding reactions of the untreated and fluorinated LaNi_{4.7}Al_{0.3} alloys. *J Alloys Compd* 1995;231:829–34. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01767-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01767-4).
- [108] Xia J, Liu S, Pallathadka PK, Chng ML, Chung T-S. Structural Determination of Extem XH 1015 and Its Gas Permeability Comparison with Polysulfone and Ultem via Molecular Simulation. *Ind Eng Chem Res* 2010;49:12014–21. <https://doi.org/10.1021/ie901906p>.
- [109] Alqaheem Y, Alomair A. Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation. *J Chinese Chem Soc* 2019:1–7. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900060>.
- [110] McKen LW. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. Fourth Edi. Elsevier William Andrew; 2017.
- [111] PROSPECTOR. Ultem Resin 1000 - Americas n.d.
- [112] Duan C, Kang G, Liu D, Wang L, Jiang C, Cao Y, et al. Enhanced gas separation properties of metal organic frameworks/polyetherimide mixed matrix membranes. *J Appl Polym Sci* 2014;131:n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.40719>.
- [113] Troyano J, Çamur C, Garzón-Tovar L, Carné-Sánchez A, Imaz I, MasPOCH D. Spray-Drying Synthesis of MOFs, COFs, and Related Composites. *Acc*

- Chem Res 2020;53:1206–17.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00133>.
- [114] Nandiyanto ABD, Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Adv Powder Technol* 2011;22:1–19. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2010.09.011>.
- [115] Vehring R. Pharmaceutical particle engineering via spray drying. *Pharm Res* 2008;25:999–1022. <https://doi.org/10.1007/s11095-007-9475-1>.
- [116] Edward JT. Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation. *J Chem Educ* 1970;47:261. <https://doi.org/10.1021/ed047p261>.
- [117] Porowska A, Dosta M, Fries L, Gianfrancesco A, Heinrich S, Palzer S. Predicting the surface composition of a spray-dried particle by modelling component reorganization in a drying droplet. *Chem Eng Res Des* 2016;110:131–40. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.03.007>.
- [118] Vicente J, Pinto J, Menezes J, Gaspar F. Fundamental analysis of particle formation in spray drying. *Powder Technol* 2013;247:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.06.038>.
- [119] Sadek C, Schuck P, Fallourd Y, Pradeau N, Le Floch-Fouéré C, Jeantet R. Drying of a single droplet to investigate process–structure–function relationships: a review. *Dairy Sci Technol* 2015;95:771–94. <https://doi.org/10.1007/s13594-014-0186-1>.
- [120] Canziani H, Hanschmann B, Tischer F, Sommereyns A, Distler T, Schramm J, et al. Biodegradable Polylactide Supraparticle Powders with Functional Additives for Biomedical Additive Manufacturing. *Adv Funct Mater* 2022;32:2205730. <https://doi.org/10.1002/adfm.202205730>.
- [121] Canziani H, Bever F, Sommereyns A, Schmidt M, Vogel N. Roughly Spherical: Tailored PMMA–SiO₂ Composite Supraparticles with Optimized Powder Flowability for Additive Manufacturing. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:25334–45. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02264>.
- [122] R. A. Bernardo P. UTILIZAÇÃO DE CONCENTRADOS DE EVA-ARGILA ORGANOFÍLICA OBTIDOS POR SPRAY DRYING, DRAIS E EXTRUSÃO NO DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.

Universidade Federal de São Carlos, 2014.

- [123] de Almeida Neto GR, Barcelos MV, Ribeiro MEA, Folly MM, Rodríguez RJS. Formulation and characterization of a novel PHBV nanocomposite for bone defect filling and infection treatment. *Mater Sci Eng C* 2019;110004. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110004>.
- [124] An J, Forchheimer D, Sävmarker J, Brülls M, Frenning G. Nanoscale characterization of PEGylated phospholipid coatings formed by spray drying on silica microparticles. *J Colloid Interface Sci* 2020;577:92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.045>.
- [125] Carné-Sánchez A, Stylianou KC, Carbonell C, Naderi M, Imaz I, Maspoch D. Protecting Metal-Organic Framework Crystals from Hydrolytic Degradation by Spray-Dry Encapsulating Them into Polystyrene Microspheres. *Adv Mater* 2015;27:869–73. <https://doi.org/10.1002/adma.201403827>.
- [126] Liang G, Huot J, Schulz R. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi₅-based materials. *J Alloys Compd* 2001;320:133–9. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00929-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00929-X).
- [127] Wolska J, Walkowiak-Kulikowska J. On the sulfonation of fluorinated aromatic polymers: Synthesis, characterization and effect of fluorinated side groups on sulfonation degree. *Eur Polym J* 2020;129:109635. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109635>.
- [128] Pinto BP, de Santa Maria LC, Sena ME. Sulfonated poly(ether imide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation. *Mater Lett* 2007;61:2540–3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.09.060>.
- [129] Beatrice CAG, Moreira BR, Oliveira AD de, Passador FR, Almeida Neto GR de, Leiva DR, et al. Development of polymer nanocomposites with sodium alanate for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:5337–46. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.169>.
- [130] Guhathakurta S, Min K. Influence of crystal morphology of 1H-1,2,4-triazole on anhydrous state proton conductivity of sulfonated bisphenol A polyetherimide based polyelectrolytes. *Polymer (Guildf)* 2009;50:1034–45.

- <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.035>.
- [131] Mishra A, Kavita K, Jha B. Characterization of extracellular polymeric substances produced by micro-algae *Dunaliella salina*. *Carbohydr Polym* 2011;83:852–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.067>.
- [132] Shimazu A, Miyazaki T, Ikeda K. Interpretation of d-spacing determined by wide angle X-ray scattering in 6FDA-based polyimide by molecular modeling. *J Memb Sci* 2000;166:113–8. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00254-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00254-9).
- [133] Ares JR, Cuevas F, Percheron-Guégan A. Mechanical milling and subsequent annealing effects on the microstructural and hydrogenation properties of multisubstituted LaNi₅ alloy. *Acta Mater* 2005;53:2157–67. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.030>.
- [134] Tousignant M, Huot J. Hydrogen sorption enhancement in cold rolled LaNi₅. *J Alloys Compd* 2014;595:22–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.169>.
- [135] El-Eskandarany MS. Controlling the powder milling process. *Mech. Alloy.*, Elsevier; 2015, p. 48–83. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7752-5.00003-6>.
- [136] Corré S, Fruchart D, Adachi G. Effects of mechanical grinding on the hydrogen storage properties of LaNi₅: observation of the intermediate hydride LaNi₅H₃ stabilised by CO surface treatment. *J Alloys Compd* 1998;264:164–6. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00256-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00256-9).
- [137] Talagañis BA, Esquivel MR, Meyer G. Improvement of as-milled properties of mechanically alloyed LaNi₅ and application to hydrogen thermal compression. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:11961–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.047>.
- [138] Joseph B, Schiavo B. Effects of ball-milling on the hydrogen sorption properties of LaNi₅. *J Alloys Compd* 2009;480:912–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.062>.
- [139] Hosseinabadi N. The alkaline-earth metal alanate embedded selective gas permeable PMMA matrix-nanocomposite. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:2362–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.125>.

- [140] Joseph B, Schiavo B, D'Alì Staiti G, Sekhar BRR, D'Alì Staiti G, Sekhar BRR. An experimental investigation on the poor hydrogen sorption properties of nano-structured LaNi₅ prepared by ball-milling. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:7914–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.090>.
- [141] Talagañis BA, Esquivel MR, Meyer G. Study of annealing effects on structural and sorption properties of low energy mechanically alloyed AB₅'s. *J Alloys Compd* 2010;495:541–4. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.248>.
- [142] Blanco MV, Zelaya E, Esquivel MR. Study of the Thermal Stability in Air of LaNi₅ by DSC, EDX, TEM and XRD Combined Techniques. *Procedia Mater Sci* 2012;1:564–71. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.076>.
- [143] Joly C, Le Cerf D, Chappey C, Langevin D, Muller G. Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films. *Sep Purif Technol* 1999;16:47–54. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00118-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00118-X).
- [144] Singh A, Van den Mooter G. Spray drying formulation of amorphous solid dispersions. *Adv Drug Deliv Rev* 2016;100:27–50. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2015.12.010>.
- [145] Huang X, Sormoli ME, Langrish TAG. Review of some common commercial and noncommercial lab-scale spray dryers and preliminary tests for a prototype new spray dryer. *Dry Technol* 2018;36:1900–12. <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1459679>.
- [146] Aliseda A, Hopfinger EJ, Lasheras JC, Kremer DM, Berchielli A, Connolly EK. Atomization of viscous and non-newtonian liquids by a coaxial, high-speed gas jet. Experiments and droplet size modeling. *Int J Multiph Flow* 2008;34:161–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2007.09.003>.
- [147] da Silva Parize DD, Foschini MM, de Oliveira JE, Klamczynski AP, Glenn GM, Marconcini JM, et al. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. *J Mater Sci* 2016;51:4627–38. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9778-x>.
- [148] Sperling LH. *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons;

2006.

- [149] Bremerstein T, Rudolph M, Peuker UA. Effect of solvent exchange on the stability of sterically functionalized magnetite nanoparticles in poly(methyl methacrylate) solutions and resulting spray dried composites. *Chem Eng Res Des* 2014;92:2523–33. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.015>.
- [150] Wang F-J, Wang C-H. Sustained release of etanidazole from spray dried microspheres prepared by non-halogenated solvents. *J Control Release* 2002;81:263–80. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(02\)00066-4](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(02)00066-4).
- [151] Lintingre E, Lequeux F, Talini L, Tsapis N. Control of particle morphology in the spray drying of colloidal suspensions. *Soft Matter* 2016;12:7435–44. <https://doi.org/10.1039/c6sm01314g>.
- [152] Emami H, Edalati K, Matsuda J, Akiba E, Horita Z. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Mater* 2015;88:190–5. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.052>.
- [153] Pedicini R, Schiavo B, Rispoli P, Saccà A, Carbone A, Gatto I, et al. Progress in polymeric material for hydrogen storage application in middle conditions. *Energy* 2014;64:607–14. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.073>.
- [154] Pedicini R, Sigalas M, Carbone A, Gatto I. Functionalised hybrid Poly(ether ether ketone) containing MnO₂: Investigation of operative conditions for hydrogen sorption. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:10089–98. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.111>.
- [155] Naresh Muthu R, Rajashabala S, Kannan R. Synthesis and characterization of polymer (sulfonated poly-ether-ether-ketone) based nanocomposite (h-boron nitride) membrane for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:1836–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.136>.
- [156] Salehabadi A, Ismail N, Morad N, Rafatullah M, Ahmad M. Preparation and application of sulfonated polysulfone in an electrochemical hydrogen storage system. *Int J Energy Res* 2021;45:4026–35. <https://doi.org/10.1002/er.6058>.
- [157] Shu Y-C, Chuang F-S, Tsen W-C, Chow J-D, Gong C, Wen S. Sulfonated

- poly(ether imide) and poly(ether sulfone) blends for direct methanol fuel cells. I. Sulfonation of PEI and characterization of the products. *J Appl Polym Sci* 2008;107:2963–9. <https://doi.org/10.1002/app.27481>.
- [158] Chã MS V., Bittencourt PP, Sena ME, Paredes MLL, Moreira GF, Reis RA. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether imide) with higher thermal stability and effect on CO₂, N₂, and O₂ permeabilities. *Mater Res* 2014;17:714–9. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000012>.
- [159] Ying W Bin, Jang JU, Lee MW, Hwang TS, Lee KJ, Lee B. Novel flexible styrenic elastomer cation-exchange material based on phenyl functionalized polystyrene-butadiene copolymer. *J Ind Eng Chem* 2017;47:128–40. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.024>.
- [160] Guhathakurta S, Min K. Post sulfonation of bisphenol A poly(arylene ethers). *J Appl Polym Sci* 2010;115:2514–22. <https://doi.org/10.1002/app.31240>.
- [161] Luo Y, Huo R, Jin X, Karasz FE. Thermal degradation of sulfonated poly(aryl ether ether ketone). *J Anal Appl Pyrolysis* 1995;34:229–42. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(95\)00890-Q](https://doi.org/10.1016/0165-2370(95)00890-Q).
- [162] Decarli NO. Síntese e caracterização de derivados acilados do polímero poli(éter imida) (ULTEM 1000). Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.
- [163] Banerjee S, Kar KK. Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone. *Polymer (Guildf)* 2017;109:176–86. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.030>.