



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciência

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias

Marcela Carrera de Castro

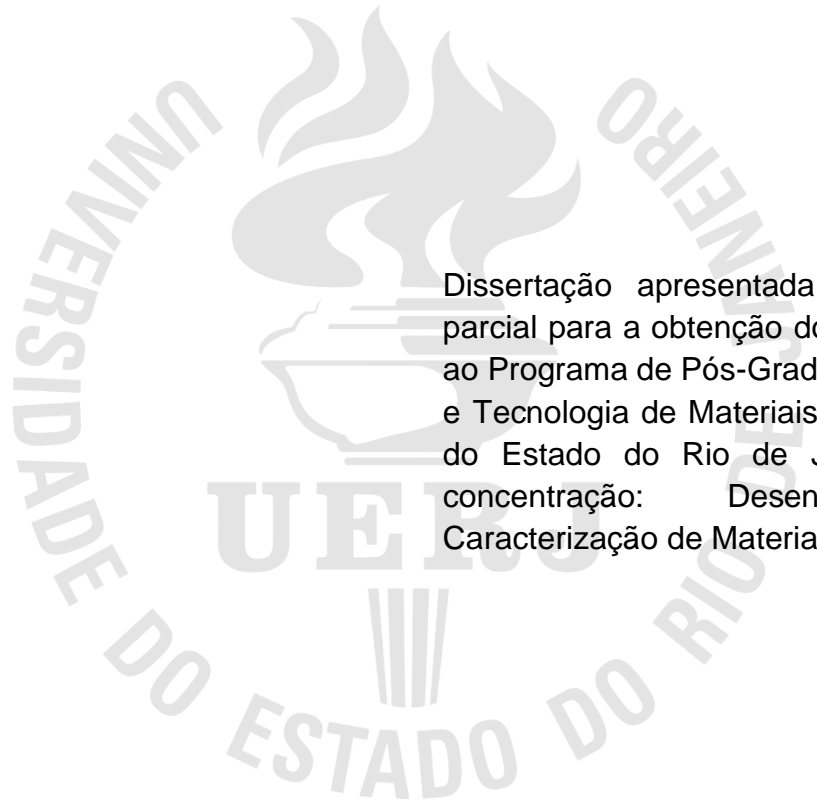
Síntese e caracterização de membranas compósitas de poli (éter-éter-cetona) sulfonado e óxido de grafeno sulfonado

Rio de Janeiro

2023

Marcela Carrera de Castro

**Síntese e caracterização de membranas compósitas de poli (éter-éter-cetona)
sulfonado e óxido de grafeno sulfonado**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais não Metálicos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luanda Silva de Moraes

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Trota Filho

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CZO

C355 Castro, Marcela Carrera de

Síntese e caracterização de membranas compósitas de poli (éter-éter-cetona) sulfonado e óxido de grafeno sulfonado/ Marcela Carrera de Castro - 2023.
104 f.

Orientadora: Luanda Silva de Moraes
Coorientador: Jorge Trota Filho

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

1. Ciência e Tecnologia de Materiais - Teses. 2. Óxido de grafeno sulfonado - Teses. 3. SPEEK - Teses. 4. Membranas poliméricas – Teses. 5. Nano compósitos – Teses I. Moraes, Luanda Silva de. II. Trota Filho, Jorge. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias. III. Título.

CDU 620

Bibliotecária: Rosana Maria dos Passos – CRB 7 4908

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que cite a fonte.

Assinatura

Data

Marcela Carrera de Castro

**Síntese e caracterização de membranas compósitas de poli (éter-éter-cetona)
sulfonado e óxido de grafeno sulfonado**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais não Metálicos.

Aprovada em: 25 de setembro de 2023.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Luanda Silva de Moraes
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Coorientador:

Prof. Dr. Jorge Trota Filho
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ/
Universidade Iguazu / Instituto Nacional de Metrologia,
Qualidade e Tecnologia

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Florêncio Gomes de Ramos Filho
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Prof.^a Dr.^a Viviane Gomes Teixeira
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr. Sérgio Pinheiro de Oliveira
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

Rio de Janeiro
2023

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Silvia Carrera, grande amiga, incentivadora, parceira em todos os momentos da minha vida. Mulher de força e fé inabaláveis.

AGRADECIMENTOS

Aos docentes, corpo técnico e colegas de classe do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, pela disponibilidade e motivação ao longo de todo o curso de Mestrado.

Aos meus orientadores, pela proposta deste trabalho, pela confiança e por todo o suporte.

Ao Inmetro, pela parceria nas análises técnicas.

Comece fazendo o que é necessário, depois,
o que é possível e, de repente,
você estará fazendo o impossível.

São Francisco de Assis

RESUMO

CASTRO, Marcela Carrera de. *Síntese e caracterização de membranas compósitas de poli (éter-éter-cetona) sulfonado e óxido de grafeno sulfonado*. 2023. 104 f. Dissertação (Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Nanopartículas de óxido de grafeno sulfonado (SGO) foram sintetizadas para serem aplicadas como reforços em membranas poliméricas de poli (éter-éter-cetona) sulfonado (SPEEK). As membranas nanocompósitas SPEEK-SGO (0,25%, 0,5% e 1%) foram preparadas, suas propriedades e potencial aplicação como membranas trocadoras de prótons empilhadas a combustível (PaCs) foram investigados. Foram realizadas as análises RAMAN, FTIR, FRX, XPS, DRX das nanopartículas, que evidenciaram a efetiva sulfonação do óxido de grafeno (GO), produzindo o SGO com teores de enxofre entre 57 e 61%. As técnicas de titulação e FRX foram aplicadas às membranas e demonstraram o sucesso da sulfonação do poli (éter-éter cetona) (PEEK), gerando membranas de SPEEK-SGO com teores de enxofre entre 67 e 76%. Através das análises de TGA e DSC, evidenciou-se que as cargas de SGO, em baixas concentrações, promoveram maior estabilidade térmica do SPEEK na faixa de 100 – 200 °C. Como as cargas de SGO aumentam a hidrofiliabilidade do polímero, facilitando o canal de transporte de prótons, é esperado que haja um aumento da condutividade protônica na membrana compósita. Portanto, as membranas compósitas SPEEK-SGO são potenciais para serem aplicadas como PaCs.

Palavras-chave: Óxido de grafeno sulfonado. SPEEK. Membranas poliméricas. Nanocompósitos.

ABSTRACT

CASTRO, Marcela Carrera de. *Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether-ether-ketone) and sulfonated graphene oxide composite membranes*. 2023. 104 f. Dissertação (Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Sulfonated graphene oxide (SGO) nanoparticles were synthesized to be applied as reinforcements in sulfonated poly (ether-ether ketone) polymeric membranes (SPEEK). SPEEK-SGO nanocomposite membranes (0.25%, 0.5% and 1%) were prepared, their properties and potential application as proton exchange membranes in fuel cells (PEMFC) were investigated. The RAMAN, FTIR, FRX, XPS, DRX analyzes of the nanoparticles were carried out, which showed the effective sulfonation of graphene oxide (GO), producing SGO with sulfur contents between 57% and 61%. The titration and FRX techniques were applied to the membranes and demonstrated the success of sulfonation of poly (ether-ether-ketone) (PEEK), generating SPEEK-SGO membranes with sulfur contents between 67 and 76%. Through the TGA and DSC analyses, it was evidenced that the SGO loads, in low concentrations, promoted greater thermal stability of SPEEK in the range 100 – 200 °C. As the SGO charges increase the hydrophilicity of the polymer, facilitating the proton transport channel, an increase in the proton conductivity in the composite membrane is expected. Therefore, SPEEK-SGO composite membranes are applicable as PEMFC.

Keywords: Sulfonated graphene oxide. SPEEK. Polymeric membranes. Nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alótropos do carbono - (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de parede simples, (e) nanotubo de parede múltipla e (f) grafeno	24
Figura 2 - Estrutura atômica de uma folha de grafeno puro em multicamada obtida através de simulação dinâmica molecular	26
Figura 3 - Óxido de grafeno e seus grupos funcionais	27
Figura 4 - Oxidação e esfoliação química do grafite para a obtenção de óxido de grafeno	31
Figura 5 - Espectroscopias (a) RAMAN e (b) FTIR obtidas para o GO e SGO	34
Figura 6 - Espectros FTIR (a) e XPS (b) do GO e SGO	35
Figura 7 - Espectros (a) FTIR e (b) RAMAN para o GO, SGO e grafite	37
Figura 8 - Estruturas químicas do PEEK e do SPEEK	40
Figura 9 - Desenho esquemático de uma PaC com uma PEM	41
Figura 10 - Representação simplificada do mecanismo de saltos de Grotthuss	43
Figura 11 - Exemplos de síntese de nanocompósitos	44
Figura 12 - Diagrama esquemático da interação entre SPEEK e SGO	47
Figura 13 - Rota experimental da síntese de GO	51
Figura 14 - Fotografia de um filme de GO obtido	58
Figura 15 - Fotografia de um filme de SGO obtido	59
Figura 16 - Fotografia do SPEEK obtido após secagem em estufa a vácuo	59
Figura 17 - Espectroscopia RAMAN das amostras de GO	60
Figura 18 - Espectroscopia RAMAN para as amostras de SGO	61
Figura 19 - FTIR de C_m e C_{mS}	63
Figura 20 - FTIR de C_3 e C_{3S}	63
Figura 21 - FTIR de C_4 e C_{4S}	64
Figura 22 - FTIR de C_5 e C_{5S}	64
Figura 23 - Espectrogramas XPS (a) global e (b) O 1s de C_{mS}	67
Figura 24 - Espectrogramas XPS (a) global e (b) O 1s de C_{4S}	68
Figura 25 - Espectrogramas XPS (a) global e (b) O 1s de C_{5S}	69
Figura 26 - Teor de enxofre das cargas	71

Figura 27 - Espectrograma DRX das cargas C ₄ e C _{4s}	72
Figura 28 - Espectrograma DRX das cargas C ₅ e C _{5s}	72
Figura 29 - Espectrograma DRX das cargas C _m e C _{ms}	73
Figura 30 - Fotografia da membrana de SPEEK	74
Figura 31 - Fotografias das membranas compósitas (a) SPEEK-C _{ms} 0,25%, (b) SPEEK-C _{ms} 0,5% e (c) SPEEK-C _{ms} 1%	74
Figura 32 - Fotografias das membranas compósitas (a) SPEEK-C _{4s} 0,25%, (b) SPEEK- C _{4s} 0,5% e (c) SPEEK-C _{4s} 1%	75
Figura 33 - Fotografias das membranas compósitas (a) SPEEK-C _{5s} 0,25%, (b) SPEEK-C _{5s} 0,5% e (c) SPEEK-C _{5s} 1%	75
Figura 34 - Teor de enxofre nas membranas	77
Figura 35 - Curvas de TG/DTG do PEEK.....	78
Figura 36 - Curvas de TG/DTG para a membrana de SPEEK	79
Figura 37 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C _{4s} 0,25%	80
Figura 38 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C _{4s} 0,5%	80
Figura 39 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C _{4s} 1%	81
Figura 40 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C _{5s} 0,25%	82
Figura 41 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C _{5s} 0,5%	82
Figura 42 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C _{5s} 1%	83
Figura 43 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C _{ms} 0,25%.....	84
Figura 44 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C _{ms} 0,5%.....	84
Figura 45 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C _{ms} 1%	85
Figura 46 - DSC da membrana de PEEK.....	87
Figura 47 - DSC da membrana de SPEEK.....	88
Figura 48 - DSC da membrana SPEEK-C _{4s} 0,25%.....	88
Figura 49 - DSC da membrana SPEEK-C _{4s} 0,5%.....	89
Figura 50 - DSC da membrana SPEEK-C _{4s} 1%.....	89
Figura 51 - DSC da membrana SPEEK-C _{5s} 0,25%.....	90
Figura 52 - DSC da membrana SPEEK-C _{5s} 0,5%.....	90
Figura 53 - DSC da membrana SPEEK-C _{5s} 1%.....	91
Figura 54 - DSC da membrana SPEEK-C _{ms} 0,25%.....	91

Figura 55 - DSC da membrana SPEEK-C _{ms} 0,5%.....	92
Figura 56 - DSC da membrana SPEEK-C _{ms} 1%.....	92
Figura 57 - Gráfico comparativo com os resultados de DSC para todas as membranas	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os métodos de síntese de grafeno.....	29
Tabela 2 - Panorama dos métodos de obtenção das estruturas de grafeno e suas propriedades	30
Tabela 3 - Comparativo de propriedades elétricas entre o Nafion®, SPEEK e SPEEK-SGO	46
Tabela 4 - Planejamento experimental da síntese de GO.....	50
Tabela 5 - Membranas de SPEEK e seus respectivos teores de SGO	53
Tabela 6 - Resultados de Espectroscopia Raman para as amostras de GO (C_m a C_8).	60
Tabela 7 - Resultados de Espectroscopia Raman para as amostras de SGO (C_{3s} , C_{4s} , C_{5s} e C_{7s}).....	61
Tabela 8 - Comparativo entre os resultados dos índices I_D/I_G das amostras de GO e de SGO	62
Tabela 9 - Fatores variados na obtenção das amostras C_3 , C_4 , C_5 e C_7	62
Tabela 10 - Resultados da análise elementar das amostras C_{ms} , C_{4s} e C_{5s}	66
Tabela 11 - Concentrações dos elementos em relação ao carbono	66
Tabela 12 - Resultados da análise de FRX das cargas	70
Tabela 13 - Teor de enxofre (% massa) das membranas poliméricas	77
Tabela 14 - Porcentagem de perda de massa no intervalo de 100 a 200 °C	86
Tabela 15 - Comparação de propriedades térmicas do PEEK, SPEEK e Nafion®	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	difração de raios-X
DS	grau de sulfonação
DSC	calorimetria exploratória diferencial
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GO	óxido de grafeno
IEC	capacidade de troca iônica
PaCs	pilhas a combustível
PEEK	poli (éter-éter-cetona)
PEM	membrana trocadora de prótons
RAMAN	espectroscopia Raman
SGO	óxido de grafeno sulfonado
SPEEK	poli (éter-éter-cetona) sulfonado
T_g	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1.	OBJETIVOS	22
1.1	Objetivo geral	22
1.2	Objetivos específicos	22
2.	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	Nanomateriais	23
2.1.1	<u>Nanomateriais de carbono</u>	24
2.1.1.1	Grafeno e seus derivados.....	25
2.1.1.2	Óxido de grafeno	27
2.2	Métodos de obtenção do grafeno e seus derivados	28
2.2.1	<u>Esfoliação química do grafite</u>	30
2.2.2	<u>Funcionalização por sulfonação</u>	32
2.3	Membranas poliméricas	38
2.3.1	<u>Membranas trocadoras de prótons</u>	40
2.3.2	<u>Membranas de nanocompósitos</u>	43
2.3.2.1	Membrana híbrida SPEEK-SGO	45
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1	Materiais	48
3.1.1	<u>Reagentes</u>	48
3.1.2	<u>Vidrarias</u>	48
3.1.3	<u>Equipamentos</u>	48
3.2	Métodos	49
3.2.1	<u>Síntese do óxido de grafeno</u>	49

3.2.2	<u>Preparação do óxido de grafeno sulfonado</u>	51
3.2.3	<u>Sulfonação do PEEK</u>	52
3.2.4	<u>Preparação das membranas</u>	52
3.2.5	<u>Caracterizações</u>	53
3.2.5.1	Derivados do grafeno.....	53
3.2.5.1.1	Espectroscopia Raman.....	53
3.2.5.1.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	54
3.2.5.1.3	Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X.....	54
3.2.5.1.4	Fluorescência de raios-X.....	54
3.2.5.1.5	Difração de raios-X.....	55
3.2.5.2	Membranas.....	55
3.2.5.2.1	Titulação.....	55
3.2.5.2.2	Fluorescência de raios-X.....	57
3.2.5.2.3	Análises térmicas.....	57
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Síntese do óxido de grafeno	58
4.2	Preparação do óxido de grafeno sulfonado	58
4.3	Sulfonação do PEEK	59
4.4	Caracterizações dos derivados do grafeno	59
4.4.1	<u>Espectroscopia Raman</u>	59
4.4.2	<u>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</u>	63
4.4.3	<u>Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)</u>	65
4.4.4	<u>Fluorescência de raios-X</u>	70
4.4.5	<u>Difração de raios-X</u>	71
4.5	Preparação das membranas compósitas	74
4.6	Caracterizações das membranas	76

4.6.1	<u>Titulação para determinação do grau de sulfonação</u>	76
4.6.2	<u>Fluorescência de raios-X (FRX)</u>	76
4.6.3	<u>Análises térmicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória</u> <u>Diferencial (DSC)</u>	78
	CONCLUSÃO	95
	REFERÊNCIAS	96

INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a ciência dos materiais vem apresentando um grande desenvolvimento, que traz consequências para o cotidiano. Através da descoberta e aprimoramento de materiais, pode-se observar uma otimização de processos e produtos, por exemplo, nas áreas de química, construção civil, telecomunicações, computacional, têxtil, dentre outras (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

A nanotecnologia, que é definida pelo estudo e desenvolvimento de nanoprocessos e nanomateriais (escala de 1 a 100 nm), é o ramo da ciência que vem se destacando na busca de materiais cujas propriedades os tornam interessantes para diversas aplicações. É uma das áreas que vem recebendo muitos investimentos em pesquisa, principalmente das grandes potências mundiais. No Brasil, especificamente, investiram-se cerca de R\$ 140 milhões através do plano plurianual (2004 a 2007) em pesquisas em nanotecnologia (PASCHOALINO, 2010). Em 2018, uma pesquisa realizada em indústrias de diversos setores revelou que 73% das pequenas e médias empresas demonstraram ter interesse em investir em nanotecnologia, pois é uma ferramenta que promove melhoria de materiais e produtos, podendo elevar a eficiência de processos e gerar maior competitividade na indústria (CNI, 2019).

Em relação aos nanomateriais, o grafeno merece destaque e vem sendo considerado o material do futuro por ter aplicabilidade nas mais variadas áreas, como na nanoquímica, nanoengenharia e nanobiologia, para o desenvolvimento de produtos inovadores. Muitos investimentos estão sendo realizados, principalmente no exterior, onde é encontrada uma maior quantidade de produtos que utilizam o grafeno. Entretanto, os experimentos realizados no Brasil ainda estão mais focados no estudo do desenvolvimento do material, do que, propriamente dito, nos produtos (MARION; HASAN, 2016). Segundo a revista *Infomoney* (2023), até 2030, o grafeno deve movimentar até US\$ 2,1 bilhões (cerca de R\$ 11 bi) ao redor do planeta, um número que pode ser ainda maior, a depender da velocidade com que são desenvolvidas novas aplicações.

Dentre os derivados do grafeno, o óxido de grafeno (GO) tem se mostrado bastante promissor. O GO pode ser obtido através da forte oxidação do grafite, por diversos métodos. Esse material possui propriedades diferenciadas que o tornam versátil e indicado para aplicações, por exemplo, em materiais eletrônicos, como também em membranas poliméricas que podem ser utilizadas em processos de filtração ou em troca de íons em dispositivos eletroquímicos. Estudos científicos, mencionados ao longo deste trabalho, evidenciam que a incorporação de pequenos teores mássicos de GO (na faixa de 0,1 a 5%, aproximadamente) em matrizes poliméricas produziu membranas compósitas com melhor funcionalidade, destacando-se a condutividade de prótons. Além disso, a modificação do GO por reações de sulfonação geram o composto GO sulfonado (SGO), cujas características diferenciadas podem possibilitar aos polímeros ganhos ainda maiores em propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (HEO *et al.*, 2013; NICOTERA *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2018).

Outra área da ciência dos materiais que merece destaque é o estudo dos materiais poliméricos. Os polímeros orgânicos constituem-se de uma classe de materiais extremamente versáteis, obtidos por síntese ou extração de produtos naturais. Os sistemas poliméricos são formados por macromoléculas (usualmente de massa molar acima de 20000 u.m.a.) com apreciáveis forças intermoleculares que garantem coesão, facilidade de formar filmes autossuportáveis e boas propriedades mecânicas (RADJENOVIC *et al.*, 2007). Vale ressaltar que os polímeros pertencentes à classe dos termoplásticos aromáticos, tais como o poli (éter-éter-cetona) (PEEK), o poli (éter-sulfona) (PES), o polibenzimidazol (PBI), têm se mostrado muito promissores, devido às suas propriedades, destacando-se as boas estabilidades termo-oxidativa e mecânica. Estudos demonstram que polímeros modificados quimicamente podem apresentar propriedades originais melhoradas. O processo de funcionalização por sulfonação é uma das estratégias de modificação de materiais poliméricos, que promove maior hidrofiliabilidade, melhor condutividade iônica e maior molhabilidade, que é a propriedade de fluidos se espalharem sobre uma superfície sólida. Dessa forma, o polímero sulfonado tende a apresentar maior interação molecular com a fase aquosa, podendo aumentar o seu desempenho como membrana (HOFFMANN, 2005; GAO *et al.*, 2018).

Segundo Bezerra *et al.*, 2014, uma das táticas de desenvolvimento de novos materiais com características diferentes e/ou aprimoradas em relação àquelas dos polímeros puros é a mistura de dois ou mais polímeros (blendas poliméricas). Outra estratégia de desenvolvimento de materiais poliméricos é a incorporação de cargas (orgânicas ou inorgânicas) como reforços da matriz polimérica, gerando compósitos de alto desempenho (PASSOS *et al.*, 2011).

Com base na revisão da literatura, a proposta deste trabalho foi sintetizar uma membrana compósita de matriz polimérica de poli (éter-éter-cetona) sulfonado com reforços nanoparticulados de óxido de grafeno sulfonado e avaliar suas propriedades térmicas, elétricas e microestruturais para sua potencial aplicação como membrana trocadora de prótons em pilhas a combustível (PaCs).

Devido às suas características e propriedades diferenciadas, como elevadas condutividades térmica e elétrica, alta resistência mecânica, leveza e alta área superficial, o grafeno e seus derivados apresentam-se como materiais promissores para o desenvolvimento de novos materiais e processos. Neste contexto, busca-se estudar a associação do óxido de grafeno às membranas poliméricas, a fim de promover o aprimoramento das propriedades dessas e, com isso, melhorar seu desempenho como membranas trocadoras de prótons (PEM).

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Preparar membranas poliméricas compósitas, de matriz de poli (éter-éter-cetona) sulfonado (SPEEK) com reforços de óxido de grafeno sulfonado (SGO) nanoparticulados, avaliar a contribuição dos reforços nas propriedades químicas, físico-químicas, microestruturais e sua potencial aplicação como PEM.

1.2 Objetivos específicos

- Realizar a síntese do GO e sua modificação química pelo processo de sulfonação, para produzir o SGO;
- Caracterizar por Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), para investigar os elementos químicos e as suas ligações presentes nas amostras;
- Avaliar o sucesso da oxidação do grafite e da sulfonação do GO;
- Utilizar a Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS), Fluorescência de Raios-X (FRX) para avaliar a incorporação de enxofre e o seu teor nas amostras de SGO;
- Sulfonar o PEEK comercial para produzir o SPEEK;
- Caracterizar por Titulação e FRX, a fim de investigar o grau de sulfonação e a capacidade de troca da membrana de SPEEK;
- Realizar a mistura deste polímero às cargas de SGO produzidas, em proporções distintas, para conformar as membranas nanocompósitas de SPEEK-SGO;
- Caracterização térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termo-Gravimétrica (TGA), com a finalidade de avaliar a contribuição das cargas de SGO para a estabilidade térmica das membranas;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Nanomateriais

No final do século XX, observou-se o interesse pelo estudo dos materiais constituídos por partículas da ordem de nanômetros. Estes, denominados nanomateriais, trouxeram inovações ao mundo moderno, com grande potencial de aplicação nas mais diversas áreas, levando ao advento e consolidação da nanociência e da nanotecnologia.

Sabe-se que as propriedades (elétricas, magnéticas, ópticas, catalíticas, dentre outras) são diretamente relacionadas ao tamanho de partícula do material. Quando abaixo de um determinado tamanho crítico, ou seja, tamanho de partícula na ordem de nanômetros para o qual, abaixo desse valor, os materiais apresentam propriedades diferenciadas daquelas observadas para o mesmo material em escala macroscópica. Para um mesmo material, o tamanho crítico pode variar de acordo com a propriedade estudada. Por exemplo, para propriedades ópticas pode ser 20 nm e, para magnéticas, 80 nm. Além disso, a propriedade do material pode ser influenciada por sua forma (ex.: nanopartículas esféricas e em forma de bastão, com mesmo tamanho, podem apresentar propriedades distintas). Este é o ponto chave dos nanomateriais (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Devido às propriedades promissoras dos nanomateriais e suas possíveis aplicações, observa-se um grande investimento em nanotecnologia, globalmente. Segundo dados da *Web of Science*, a China é o país que mais produz ciência na área de nanotecnologia (24,4%). O Brasil ocupa o 18º lugar, o que equivale a 1,4% de participação na produção de conhecimento na área (GONZÁLEZ, 2018). No Brasil, em 2013, o MCTIC (Ministério da Ciência Tecnologia e Comunicações) lançou o Programa SisNANO, que é um dos principais eixos estruturantes da Iniciativa Brasileira de Nanotecnologia (IBN), que tem por objetivo criar, integrar e fortalecer as ações do governo voltadas para o desenvolvimento da nanotecnologia, com foco na indústria brasileira. Em parceria com a União Europeia, o Brasil também apoia o Projeto NANoREG, uma iniciativa europeia para disponibilizar os procedimentos padrões operacionais de avaliação da segurança de

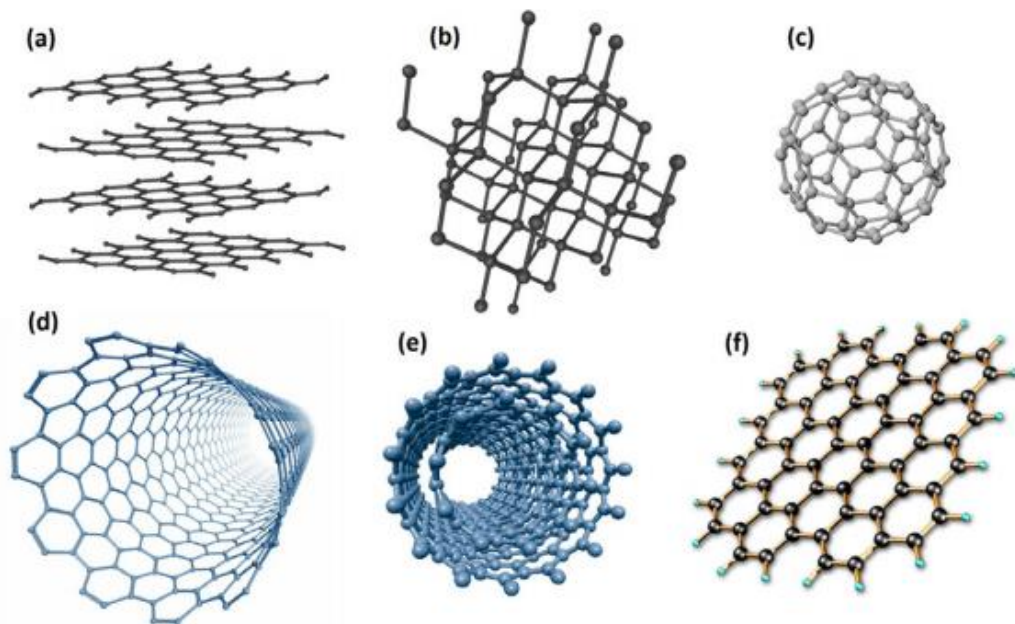
nanomateriais. O desafio é a avaliação e produção sustentável de nanomateriais e nanoproductos no Brasil, em harmonia com a legislação global direcionada pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), a fim de obter-se produtos nacionais de padrão internacional (ASCOM/MCTIC, 2019).

2.1.1 Nanomateriais de carbono

Na década de 1980, destacou-se a motivação da pesquisa em nanociência, associada à descoberta, à caracterização e à funcionalização de nanomateriais de carbono. Os derivados, ou alótropos, de carbono que foram descobertos e que merecem destaque são: os fulerenos (KROTO, 1985), nanotubos (IIJIMA, 1991), o grafeno (NOVOSELOV, 2004) e as nanofitas de grafeno (LI, 2008) (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

A Figura 1 apresenta as estruturas alotrópicas do carbono que se tem conhecimento.

Figura 1 - Alótropos do carbono - (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de parede simples, (e) nanotubo de parede múltipla e (f) grafeno



Fonte: ZARBIN; OLIVEIRA, 2013.

Os nanomateriais de carbono são versáteis, podendo ser aplicados como dispositivos para armazenamento e conversão de energia, semicondutores, sensores, armazenamento de hidrogênio, aditivos para materiais poliméricos e suporte em processos catalíticos (PASCHOALINO, 2010). De fato, estes materiais têm sido protótipos para o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia, devido à riqueza de suas propriedades estruturais e eletrônicas (FERREIRA, 2018; INCT, 2020).

2.1.1.1 Grafeno e seus derivados

A nanotecnologia vem revolucionando as diversas áreas da ciência, sendo amplamente aplicada em diversos produtos e processos. Neste contexto, o grafeno (nanoestrutura de carbono) entra como um material quem tem se mostrado muito promissor, devido as suas características e propriedades diferenciadas dos materiais convencionais (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

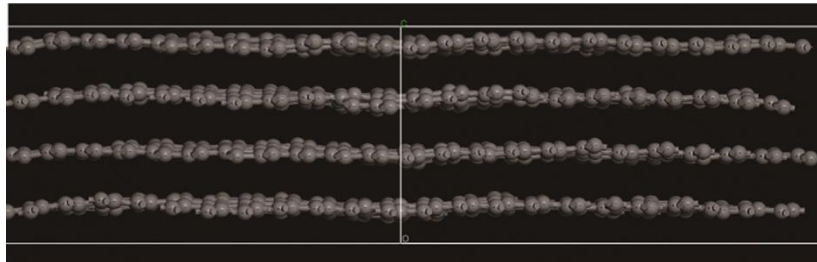
Inicialmente, o grafeno foi divulgado pelos cientistas russos Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, Reino Unido. No ano de 2004 eles estudavam as camadas de carbono que formam o grafite e descobriram que, usando uma fita adesiva, conseguiriam tirar uma lâmina da espessura de um átomo. Seis anos depois, eles ganharam o prêmio Nobel de Física. A Samsung já tem 407 patentes relacionadas ao grafeno. A IBM, quase 150. Em termos de pesquisa, já existem dezenas de centros de estudo do grafeno e seus derivados pelo mundo (Revista Exame, 2014).

O grafeno é quimicamente semelhante ao grafite e é composto por camadas planas compactadas de átomos de carbono em estrutura de cristais bidimensionais (2D), com estrutura cristalina hexagonal. Estas camadas são folhas extremamente finas, capazes de se dobrar e apresentar-se na forma de fulerenos, nanotubos ou na forma de grafite tridimensional (3D) (GEIM; NOVOSELOV, 2007; MARION; HASAN, 2016). Como condutor elétrico, é similar ao cobre. Já como condutor de calor, supera todos os outros materiais conhecidos, sendo mais forte e mais duro que o diamante, podendo ser esticado em 25% do seu comprimento, um diferencial para os materiais cerâmicos que em geral apresentam elevada rigidez (FIM, 2012).

Comparado aos nanotubos, o grafeno é capaz de proporcionar propriedades mecânicas, térmicas e elétricas ainda mais aprimoradas quando utilizado como aditivo em outros materiais, pois suas nanofolhas planares são capazes de interagir de forma significativa com uma determinada matriz. Tanto em membranas poliméricas como em matrizes metálicas, teores em torno de 0,1 a 5% p/p conferem melhoria de resistências mecânica e térmica, aumento da condutividade elétrica, dentre outros. Se presente em maiores teores, pode haver aglomeração das nanofolhas, maior incidência de defeitos estruturais e, assim, perdas em propriedades (RAFIEE *et al.*, 2009; BEYDAGHI *et al.*, 2014; PERREAULT *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016).

No estudo realizado por Zhang e Jiang (2014), a fim de avaliar o desempenho mecânico do grafeno em material polimérico, pode ser obtida a estrutura molecular apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura atômica de uma folha de grafeno puro em multicamada obtida através de simulação dinâmica molecular



Fonte: ZHANG; JIANG, 2014.

Através da descoberta do grafeno, material em camadas atômicas bidimensionais (2D), foram criadas relevantes revoluções na ciência dos materiais. Por consequência, há uma variedade de materiais 2D que foram destacados e interferiram na tecnologia existente. Hoje, um dos problemas associados à tecnologia do grafeno é o desenvolvimento de uma monocamada de grafeno funcionalizada, uma vez que o grafeno primitivo é quimicamente inerte, hidrofóbico e com distância nula entre a banda de condução e de valência. Como resultado, as possíveis aplicações do grafeno são limitadas a alguns campos da ciência e da tecnologia. A funcionalização da superfície,

uma das abordagens típicas, é bem difundida para o desenvolvimento de camadas de grafeno decoradas (KUCERA; JANCAR, 1998).

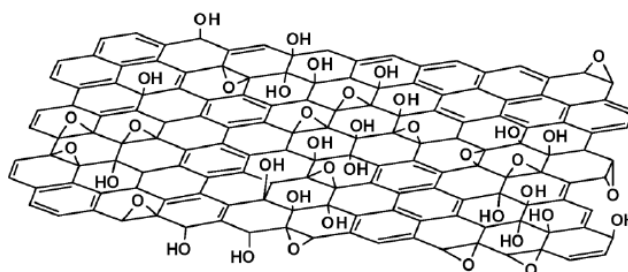
A obtenção de grafeno a partir do grafite por métodos químicos é a abordagem mais promissora para a produção de grafeno em larga escala, podendo resultar no desenvolvimento rápido de novas tecnologias e posterior introdução no mercado (MARASCHIN, 2016).

2.1.1.2 Óxido de grafeno

O derivado do grafeno que possui características que o tornam mais interessante para aplicações em capacitores, células solares, sensores, na aviação, implantes de retina, reforços em compósitos poliméricos, dentre outros é o óxido de grafeno (GO) (NICOTERA *et al.*, 2014; MARION; HASAN, 2016).

O GO é um material bidimensional, derivado do grafeno, constituído por camadas e por uma rede atômica fina, obtido por meio da oxidação forte do grafite, cujos átomos de carbono estão conectados por ligações do tipo sp^2 e sp^3 (GAO, 2015). O GO caracteriza-se pela presença de porções contendo oxigênio, principalmente grupos hidroxila (OH) e epóxi (C-O-C) no plano basal e grupos ácidos carboxílicos (COOH), predominantemente nas bordas das folhas de carbono. Esses grupos convertem o grafite hidrofóbico em óxido de grafite que possui grau de solubilidade em vários solventes polares e não polares, incluindo a água (NICOTERA *et al.*, 2014; MARASCHIN, 2016). A Figura 3 ilustra a estrutura do GO e seus possíveis grupos funcionais.

Figura 3 - Óxido de grafeno e seus grupos funcionais



Fonte: MARASCHIN, 2016.

Ao contrário do grafeno, o GO é um isolante elétrico e é fácil de ser hidratado, devido aos seus grupos funcionais que contêm oxigênio. Estas propriedades tornam o GO muito promissor para ser aplicado em PaCs, dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica), de membrana trocadora de prótons (GAO, 2018).

2.2 Métodos de obtenção do grafeno e seus derivados

Em relação à síntese de grafeno e nanomateriais, há duas abordagens básicas. A primeira, denominada *top-down*, origina o material em nanoescala a partir do material em macroescala, por exemplo, grafeno obtido através da esfoliação mecânica de grafite. A segunda, chamada de *bottom-up*, tem por objetivo a conformação de materiais em macroescala a partir do arranjo, por exemplo, de átomos ou moléculas, do material em escala reduzida (ATKINS, 2010).

Dentre os métodos descritos pela literatura que permitem a produção de grafeno em larga escala, com custo reduzido em reagentes, destacam-se oxidação química do grafite, gerando o GO, sua redução química a GO reduzido (RGO) e a esfoliação eletroquímica do grafite, no qual é aplicado um potencial ou sinal de corrente sobre um eletrodo de grafite. Em relação aos processos em larga escala, a oxidação pode inferir defeitos estruturais nas amostras e, dependendo da sua aplicação, pode haver perdas em suas propriedades (WHITENER; SHEEHAN, 2014).

A fim de obter-se um grafeno de característica microestruturais aperfeiçoadas, evidenciadas pelas técnicas de microscopia eletrônica e difração, além de poderem ser independentes de grafite como matéria-prima, as tecnologias *bottom-up* têm se destacado (CORDEIRO, 2018).

Vale ressaltar que, apesar de os métodos *bottom-up* produzirem derivados de grafeno de melhor qualidade, estes métodos não são aplicáveis para produção em larga escala e não são recomendáveis para a aplicação em nanocompósitos poliméricos, uma vez que requerem uma grande quantidade de material (MARASCHIN, 2016).

Segundo a literatura, há diversas técnicas de síntese de grafeno e seus derivados, que geram materiais com propriedades específicas. A Tabela 1 apresenta os possíveis métodos de síntese de grafeno com suas vantagens e desvantagens.

Tabela 1 - Comparação entre os métodos de síntese de grafeno

Abordagem: <i>top down</i>		
Origem: grafite		
Método de síntese	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação química (intercalação ácida e oxidação)	Custo Produção em escala	Baixa condutividade Dimensão estrutural
Esfoliação química (intercalação metálica)	Eficiência de esfoliação Produção em escala	Processamento Dimensão estrutural
Esfoliação mecânica (fase sólida)	Custo Simplicidade	Produção em escala Dimensão estrutural
Esfoliação mecânica (fase líquida)	Custo Simplicidade	Produção em escala Dimensão estrutural
Abordagem: <i>bottom up</i>		
Origem: diversas		
Método de síntese	Vantagens	Desvantagens
Síntese química	Simplicidade Precisão atômica	Produção em escala
Deposição química a vapor (CVD)	Folhas únicas Facilidade de transferência Dimensão estrutural	Custo Contaminação na transferência
Decomposição térmica do carbetto de silício (SiC)	Substrato isolante Facilidade de transferência Dimensão estrutural	Custo Equipamento específico Dimensão do SiC

Fonte: Adaptada de CORDEIRO, 2018

De acordo com os métodos de síntese, o grafeno e seus derivados podem apresentar diferentes propriedades. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre algumas propriedades do grafeno e seus derivados oxigenados, bem como o custo de produção para diferentes métodos de síntese.

Tabela 2 - Panorama dos métodos de obtenção das estruturas de grafeno e suas propriedades

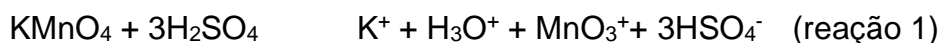
Propriedades	Grafeno	GO	RGO
	Métodos de síntese		
	Deposição química de vapor (CVD) Decomposição térmica do SiC Esfoliação do grafite	Esfoliação e oxidação do grafite	Redução do óxido de grafeno
Razão C:O	Sem oxigênio	2 – 4	8 – 246
Módulo de Young (TPa)	1	0,2	0,25
Mobilidade de elétrons (cm² V⁻¹ s⁻¹)	10000 – 50000	Isolante	0,05 – 200
Custo de produção	Alto	Baixo	Baixo

Fonte: Adaptado de PERREAULT *et al.*, 2015

A obtenção do grafeno a partir do grafite e, por consequência, de seus óxidos é uma opção que pode ser economicamente viável, já que o Brasil possui grandes reservas de grafite (Bahia, Ceará e Minas Gerais) e está entre os maiores produtores de grafite, ocupando o 3º lugar no *ranking* mundial (DUARTE, 2014).

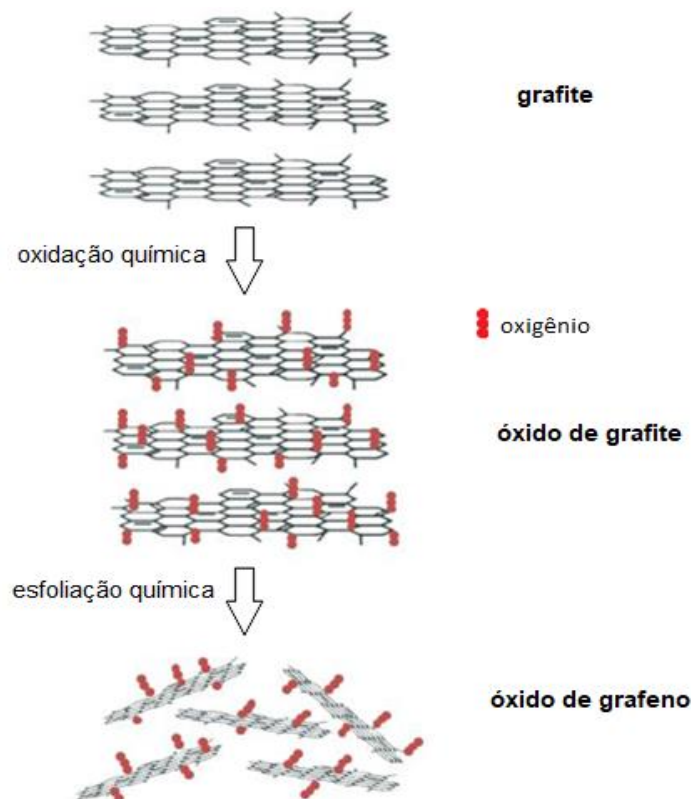
2.2.1 Esfoliação química do grafite

O método de esfoliação química permite a produção de GO em larga escala e a baixo custo. Baseia-se na oxidação do grafite, gerando o óxido de grafite e, este, o óxido de grafeno. Neste método, o permanganato de potássio (KMnO₄) reage com o ácido sulfúrico (H₂SO₄) para formar a espécie ativa heptóxido de dimanganês (Mn₂O₇), que apresenta maior reatividade que seu precursor KMnO₄, atuando como o agente oxidante. A formação deste agente oxidante está representada nas reações 1 e 2.



O Mn_2O_7 reage com as ligações duplas da cadeia alifática e, nos espaços (defeitos) da estrutura do carbono sp^2 do grafite, ocorre a oxidação. Os defeitos na estrutura do grafite podem ser topológicos, corrugações, espaços e hibridizações sp^3 . Ao invés de serem indesejáveis, podem atuar como sítios ativos de oxidação e, uma vez preenchidos estes espaços com íons oxigênio, as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas do material podem ser aprimoradas. Após o processo de oxidação, a exfoliação mecânica em banho de ultrassom é utilizada para separar as folhas do óxido de grafite, gerando o óxido de grafeno (HUMMERS *et al.*, 2004; DIAS, 2016; YANG *et al.*, 2018; PATON CARRERO, 2019). A Figura 4 ilustra o processo de obtenção do óxido de grafeno a partir do grafite.

Figura 4 - Oxidação e esfoliação química do grafite para a obtenção de óxido de grafeno



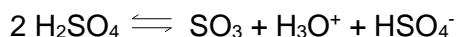
Fonte: A autora

2.2.2 Funcionalização por sulfonação

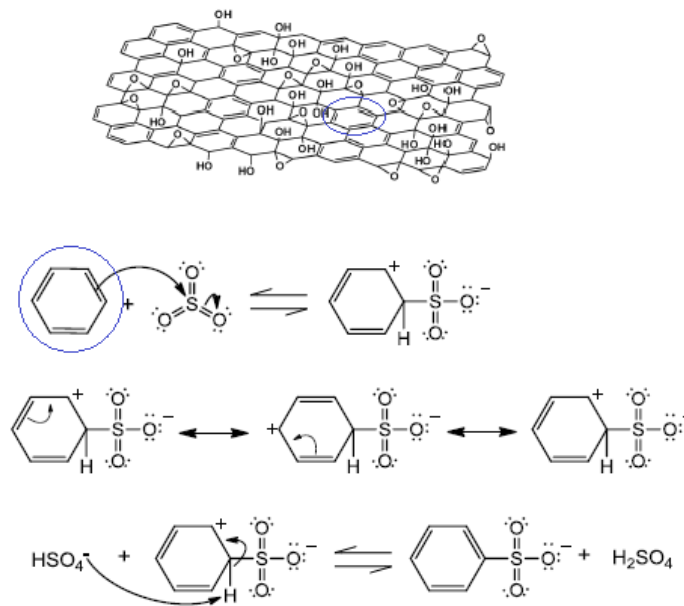
Ao longo dos anos, muitos estudos têm se concentrado em propriedades de superfície, uma vez que estão intimamente ligadas às interações entre materiais e suas propriedades finais. Estudos comprovam que as folhas de grafeno são hidrofóbicas e as folhas de óxido de grafeno, hidrofílicas (WANG *et al.*, 2009) devido ao maior grau de polarização da estrutura. A hidrofilicidade do material pode facilitar sua dispersão ou espalhamento em determinados substratos. A introdução de grupos sulfônicos (SO₃H) em materiais de carbono, através de reações de sulfonação, é uma estratégia eficiente para promover o aumento de sua hidrofilicidade, facilitando a dispersão de outros aditivos nesses materiais sulfonados e conferindo ganhos em propriedades térmicas, elétricas, mecânicas, dentre outras (WANG *et al.*, 2006; DU *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2014).

Os agentes sulfonantes são substâncias químicas que irão promover a introdução dos grupos SO₃H na molécula do material, em geral, por substituição eletrofílica. No processo de sulfonação de anéis aromáticos, o eletrófilo SO₃ e as espécies H₃O⁺ + HSO₄⁻ são gerados, conforme representado na etapa 1. Em seguida, na etapa 2, o eletrófilo é atacado pelo carbono sp², gerando o íon arênio e ocorre a restituição da aromaticidade do anel. O produto sulfonado é ilustrado na etapa 3 (DIAS, 2016).

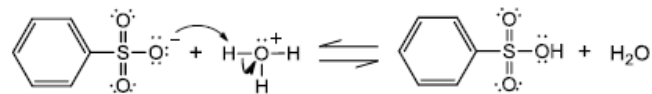
Etapa 1: Formação do eletrófilo



Etapa 2: Formação do íon arênio dentro da estrutura do GO

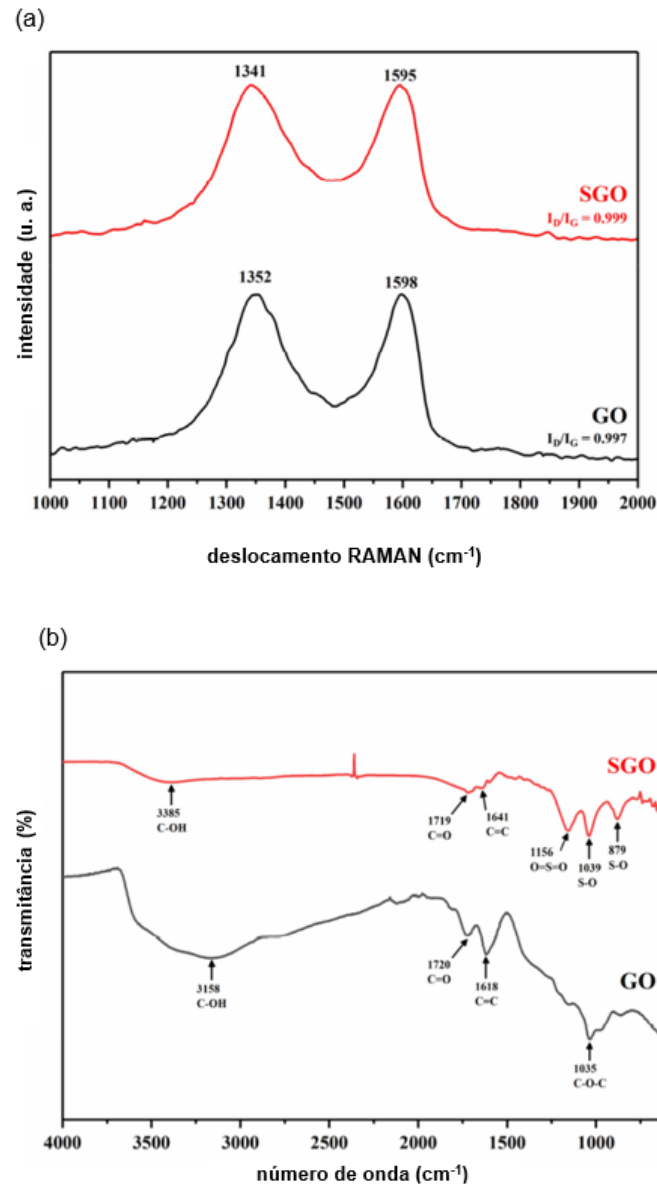


Etapa 3: Produto final



Kang *et al.* (2018) dispersaram 1 g de GO em uma solução contendo 15 mL de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 20 mL de metanol, durante 1 h em ultrassom. A suspensão foi levada para secagem em um forno $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. O grau de sulfonação não foi informado em termos percentuais, porém, a presença de grupos sulfônicos foi confirmada pelas técnicas de FTIR e RAMAN, apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Espectroscopias (a) RAMAN e (b) FTIR obtidas para o GO e SGO



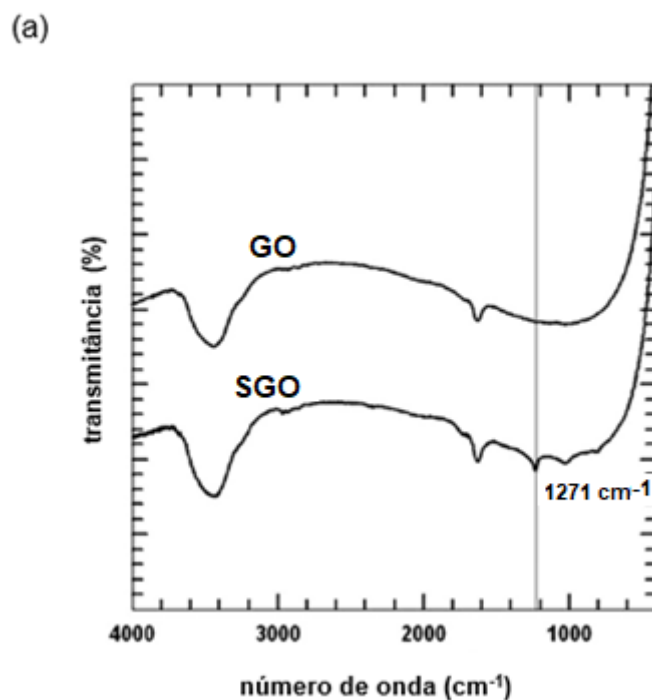
Fonte: Kang *et al.*, 2018

Em relação às bandas apresentadas na Figura 5 (a), a banda D (GO: 1352 cm⁻¹ e SGO: 1341 cm⁻¹) está relacionada aos defeitos estruturais e a banda G (GO: 1598 cm⁻¹ e SGO: 1595 cm⁻¹), aos domínios sp². A banda D indica a redução no tamanho dos domínios sp² no plano, para a oxidação química do grafite (GAO *et al.*, 2010). Através do

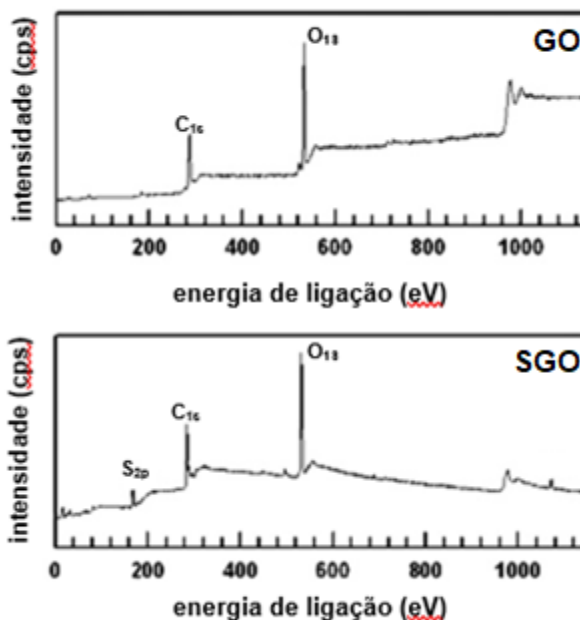
índice I_D/I_G , pode-se avaliar o sucesso da modificação estrutural do grafite. Para os espectros característicos dos derivados de grafeno, o índice I_D/I_G do SGO é ligeiramente maior que o I_D/I_G do GO (GAO *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2014; KANG *et al.*, 2018).

Heo *et al.* (2013) utilizaram 0,2 g de GO em 250 mL de THF (tetrahidrofurano) sob agitação mecânica vigorosa, onde adicionou-se lentamente hidreto de sódio (NaH), durante 6 h. Em seguida, propanossulfona foi adicionada gota a gota nesta mistura a 80 °C e agitação constante durante 24 h. O produto filtrado foi imerso em solução de HCl/água por 12 h, lavado sucessivas vezes com etanol e seco em vácuo a 80 °C por 24 h. Os espectros FTIR e XPS confirmaram a inclusão de grupos sulfônicos ao GO, conforme demonstrado na Figura 6.

Figura 6 - Espectros FTIR (a) e XPS (b) do GO e SGO



(b)



Fonte: HEO *et al.*, 2013

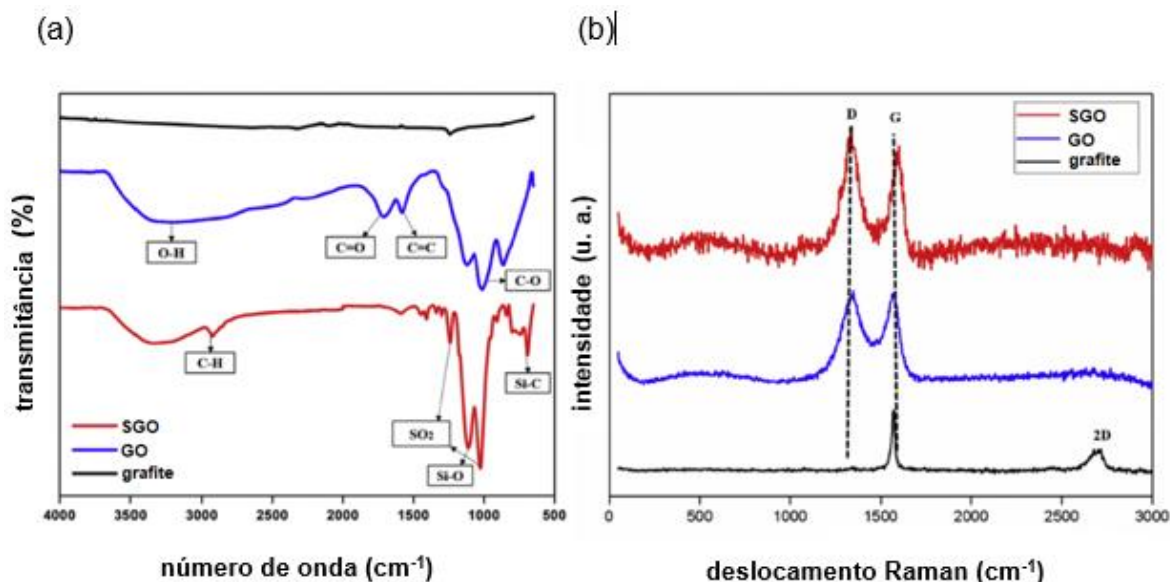
Na Figura 6 (a) observa-se o surgimento de um pico em 1271 cm^{-1} , correspondente aos grupos sulfônicos (SO_3H). Em 6 (b), apresenta-se o sinal em 168 eV correspondente à energia de ligação do enxofre presente nestes grupamentos.

Changkhamchom e Sirivat (2019) funcionalizaram $50 \pm 5\text{ mg}$ de GO em solução 0,06 M de ácido sulfanílico, com adição gradual de solução de nitrito de sódio 0,06 M, sob agitação contínua, em diversas temperaturas: 27, 60 e $80\text{ }^\circ\text{C}$. Ao fim, o produto foi lavado, sucessivas vezes, com água deionizada até pH neutro e seco em estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Através de caracterização pela técnica de XPS, foi determinado o grau de sulfonação do SGO e o maior valor foi obtido foi 82,24%, referente ao experimento conduzido a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Yousoff *et al.* (2020) utilizaram 12,28 mmol (3-mercaptopropil) trimetoxissilano (MPTMS) como agente sulfonante, que foram adicionados à mistura reacional contendo 1,5 g de NaH a 250 ml de solução de GO em água deionizada a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e agitada por 6 h. Esta solução foi agitada por mais 24 h a $80\text{ }^\circ\text{C}$, em seguida filtrada e imersa em solução de HCl/água deionizada (1:1) por 12 h e, em seguida, lavada com etanol 5 vezes para

remover os reagentes residuais. O produto SGO foi seco em estufa a 80 °C por 24 h. Os espectros FTIR e RAMAN confirmam a sulfonação, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Espectros (a) FTIR e (b) RAMAN para o GO, SGO e grafite



Fonte: Yousoffet *et al.*, 2020

No espectro FTIR, os picos em 1234 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} correspondem à presença dos grupos sulfônicos, representada na Figura 7 (a) por SO_2 , confirmando a oxidação do grupo mercapto. Na Figura 7 (b) é mostrada a análise de espectroscopia RAMAN, que apresentou $I_D/I_G = 1,02$ (GO) e $I_D/I_G = 1,06$ (SGO), indicando que o processo de sulfonação reduz o plano basal para produzir domínios de C sp^2 -hibridizados.

O grau de sulfonação do produto, a toxicidade e o custo dos reagentes, a produção de rejeitos, bem como o tempo de cada etapa do processo são parâmetros que devem ser considerados para a escolha do método de sulfonação. A análise das caracterizações também é fundamental para a observação do quantitativo de SGO produzido. Portanto, pela análise destes fatores, o método de Changkhamchom e Sirivat (2019) foi o eleito o mais adequado para a sulfonação do GO deste presente trabalho.

2.3 Membranas poliméricas

Membrana pode ser definida como sendo um filtro ou uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT *et al.*, 2006).

Especificamente, as membranas poliméricas possuem uma diversidade de aplicações. Para os processos de tratamento de efluentes aquosos, as membranas são empregadas como meio de separação, seja em separação de fases ou como polimento final do processo de tratamento.

Processos com membranas, para os quais a diferença de pressão é a força motriz, têm sido utilizadas para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. Em função da natureza e do tipo de solutos e da diferença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como Filtração (F), Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI) (SOUTO *et al.*, 2005).

Citando sua funcionalidade como eletrólito sólido, sendo um dos componentes das PaCs, apresentam-se como uma alternativa aos combustíveis fósseis, substituindo os motores à combustão nos veículos, ao se utilizarem motores elétricos alimentados por PaCs.

O funcionamento desse dispositivo requer o emprego de uma membrana condutora de prótons, que é o responsável pela condução das cargas positivas geradas no ânodo da pilha. Entretanto, alguns problemas ainda precisam ser resolvidos antes de ser comercialmente viável, por exemplo: a desidratação da membrana, que resulta na diminuição da sua condutividade iônica, a baixa temperatura de operação da pilha, que é limitada pela hidratação da membrana e a sensibilidade dos eletrocatalisadores ao monóxido de carbono contido no hidrogênio (BARRETO *et al.*, 2007).

O Nafion[®] é um polímero de referência em termos de propriedades estruturais, pois apresenta elevada condução protônica, resistência mecânica e excelentes estabilidades química e oxidativa, tornando-se interessante para a confecção de membranas poliméricas e aplicação em PaCs, por exemplo (HICKNER *et al.*, 2004). Entretanto, o Nafion[®] apresenta algumas desvantagens que para sua utilização como membrana: custo muito elevado (> 500 €/m²), dependência da condutividade com seu índice de

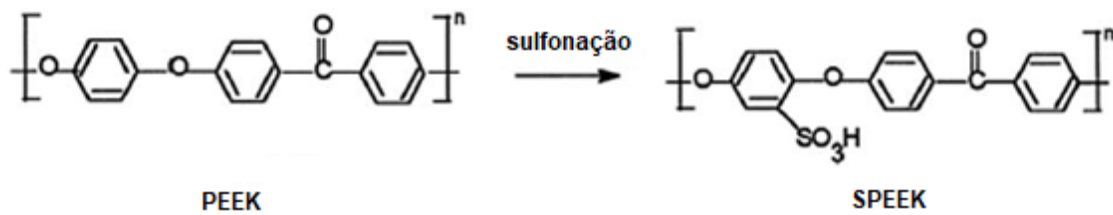
hidratação, não é completamente impermeável a combustíveis líquidos, possui eficiência reduzida a temperaturas acima de 100 °C, fatores que limitam seu uso comercial em larga escala e a produção de carros elétricos a um custo mais baixo (MISHRA *et al.*, 2014; TRINDADE, 2015; GAO *et al.*, 2018).

De acordo com Unnikrishnan *et al.* (2013) muitos polímeros promissores para a síntese de membranas são baseados em termoplásticos aromáticos, por exemplo, poli (ariléter cetona) (PAEC), poli (éter-éter cetona) (PEEK), poli (éter sulfona) (PES), polibenzimidazol (PBI), que possuem excelente resistência química, alta estabilidade termo-oxidativa, boas propriedades mecânicas e baixo custo. Além destas propriedades, a incorporação de grupos sulfônicos às cadeias dos polímeros os torna condutores de prótons, reduzindo a impedância eletroquímica das membranas e gerando as PEMs.

Dentre os polímeros de engenharia, o PEEK vem sendo utilizado em substituição ao Nafion® para aplicação como PEM, por ser um termoplástico que possui boa resistência a solventes, excelentes propriedades mecânicas e alta estabilidade termo-oxidativa. O esqueleto aromático do PEEK é o principal responsável pelas estabilidades térmicas e mecânicas (YEE *et al.*, 2013). Além disso, o PEEK é uma alternativa de menor custo e ambientalmente mais amigável em relação aos materiais fluorados.

O tratamento com ácido sulfúrico, especificamente, vem sendo utilizado para sua modificação química por sulfonação, via substituição eletrofílica. Produtos sulfonados apresentam características diferentes de sua cadeia homogênea original, como melhores condutividades iônicas, maior hidrofiliabilidade e molhabilidade. Esta última, refere-se às interações moleculares que surgem quando uma superfície sólida e um líquido são postos em contato, sendo uma competição entre forças de coesão e adesivas que gera um ângulo de contato entre ambas as fases (ZAIDI; LAKHI, 2016). A Figura 9 exemplifica a estrutura química dos polímeros PEEK e SPEEK durante uma reação de sulfonação.

Figura 8 - Estruturas químicas do PEEK e do SPEEK



Fonte: A autora

As propriedades do SPEEK são determinadas pelo seu grau de sulfonação, que pode ser controlado através do tempo de reação, temperatura e concentração de ácido na reação de sulfonação. Espera-se que um SPEEK com maior grau de sulfonação tenha uma melhor condutividade de prótons, no entanto, as propriedades mecânicas e térmicas podem ser afetadas negativamente (BARRETO *et al.*, 2007; HEO *et al.*, 2013; GAO, 2018).

Estudos afirmam que membranas de SPEEK podem operar como PaC com tempo de vida superior a 3000 h. Tendo em vista as características apresentadas, o SPEEK é um bom candidato a substituir o Nafion® na produção de membranas poliméricas trocadoras de prótons (PEM) para serem aplicadas, por exemplo, em PaCs (KUMAR *et al.*, 2014; TRINDADE, 2015; GAO *et al.*, 2018; CHANGKHAMCHOM; SIRIVAT, 2019).

2.3.1 Membranas trocadoras de prótons

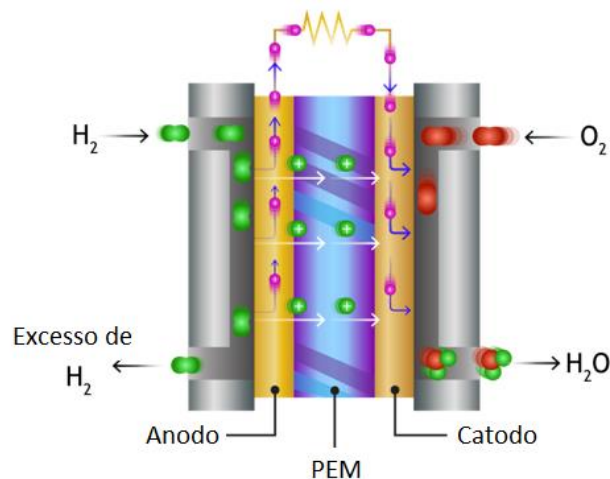
No mundo atual, marcado pelo uso massivo de fontes de energia que impactam negativamente o meio ambiente, destacando-se as de origem fóssil, a demanda por meios alternativos e eficazes que gerem energia de forma mais limpa vem crescendo exponencialmente. Neste contexto, a utilização de PEMs e sua aplicação em PaCs apresenta-se como uma forma promissora de geração de energia, podendo ser aplicadas, por exemplo, como uma alternativa aos motores à combustão (HOFFMAN, 2005; UNNIKRSINAN *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2018, YUSOFF *et al.*, 2020).

Em 1960, foi desenvolvida a PaC de metanol direto, que empregava um eletrólito sólido para separar o combustível do oxidante. Esta apresentava muitas desvantagens, pois era extremamente custosa e possuía pouco tempo de vida, devido à rápida degradação de sua membrana polimérica, que era constituída pelo copolímero poliestireno-divinilbenzeno sulfonado. O interesse em membranas do tipo PEM foi evidenciado nesta mesma época, marcado pelo início da produção do Nafion[®] pela Dupont[™] (HICKNER *et al.*, 2004).

Os tipos mais comuns de PaCs são identificados pelo tipo de eletrólito, meio de transferência para íons entre o anodo e o catodo, utilizado na sua composição. Assim, as PaCs podem ser denominadas de ácido fosfórico, alcalina, de carbonato fundido, de óxido sólido e de membrana polimérica. Para as plantas estacionárias de energia podem ser utilizadas as pilhas de carbonato fundido ou de óxido sólido, pois usualmente operam em temperaturas superiores a 200 °C, enquanto, para aplicações veiculares e para dispositivos menores, as PaCs de membrana polimérica, de baixa temperatura, são as mais utilizadas (AUTOMÓVEIS ELÉTRICOS.com.br, 2013).

A fim de exemplificar as características estruturais e o funcionamento de uma PEM, a Figura 9 traz um exemplo de uma PaC.

Figura 9 - Desenho esquemático de uma PaC com uma PEM



Fonte: Adaptada de “Frank Group – Soft Matter Laboratory, Stanford University (website)”.

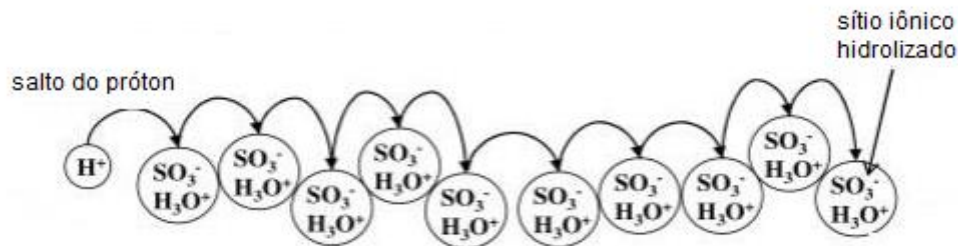
A PEM, através da condução de prótons, permite que a corrente protônica passe através da membrana da pilha e impede a passagem de corrente de elétrons, os obrigando a circularem no circuito externo para produzir a energia elétrica, gerada através da reação de combustão do combustível, por exemplo (TRINDADE, 2015).

A produção de PaCs em larga escala depende de uma redução de custos das matérias-primas utilizadas para a sua fabricação. Neste sentido, o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos, isto é, membranas poliméricas capazes de conduzir prótons e gerar energia elétrica, especialmente para aplicações nos setores automotivos e de

geração estacionária, vem sendo muito explorado (FUEL CELL HANDBOOK, 2004). Na atualidade, as PaCs utilizam membranas perfluoradas, por exemplo, as de Nafion[®], já que este polímero possui alta condutividade protônica, proporcionada pela presença dos grupos sulfonados em suas cadeias laterais. Porém, em temperaturas acima de 100 °C, pode ocorrer desidratação da membrana. Além de não ser totalmente impermeável a combustíveis, por exemplo, ao etanol, o Nafion possui alto custo[®], o que encarece a produção de veículos elétricos (TRINDADE, 2015).

Para que haja um fluxo de prótons adequado as membranas devem possuir um determinado grau de hidratação, de forma que não desidratem e que não haja a inundação do catodo, diminuindo o desempenho como PEM. O transporte de íons H⁺, a nível molecular, ocorre através dos volumes livres entre as cadeias poliméricas das membranas, através do mecanismo de “saltos” (mecanismo de Grotthuss), ou como um mecanismo de difusão, sendo a água o veículo para as cargas protônicas, promovendo o arraste eletrosmótico, similar à difusão (TRINDADE, 2015). A Figura 10 apresenta o esquema simplificado do mecanismo de saltos.

Figura 10 - Representação simplificada do mecanismo de saltos de Grotthuss



Fonte: Adaptada de TRINDADE, 2015

2.3.2 Membranas de nanocompósitos

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área recente e que se admite uma série de inovações haja visto que não existe ainda uma classificação inequívoca para os diferentes materiais híbridos e respectivos métodos de síntese. Uma das classificações que tem sido aceita pela comunidade científica está baseada no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica (ESTEVES *et al.*, 2004).

“As membranas orgânico-inorgânicas podem ser produzidas de duas maneiras distintas, formando membranas conhecidas como “compósitas” ou “híbridas”. A síntese de membranas compósitas ocorre pelo processo de moldagem (*casting*). Nesta metodologia, uma mistura da solução polimérica e óxidos previamente preparados é formada, cujos filmes são então produzidos a partir da evaporação dos solventes.” (DRESCH, 2009)

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais híbridos, denominados de compósitos e de nanocompósitos, com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores. As cargas tendo dimensões nanométricas (1-100 nm) tendem a apresentar uma elevada área superficial, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e gerando uma melhoria das propriedades físicas do compósito, que dependem da homogeneidade do material. A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica

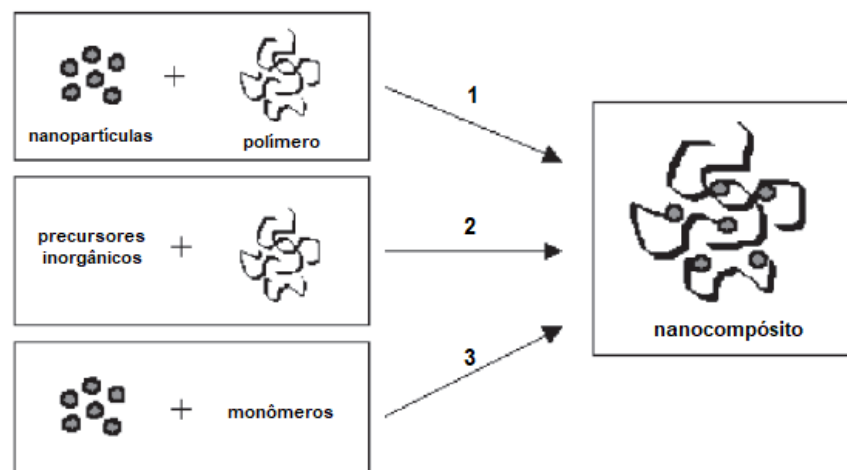
permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre um baixo custo de produção, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes (PASSOS *et al.*, 2011).

As nanopartículas inorgânicas, além de atuarem como reforços para a matriz de polímero, quando, quimicamente modificadas, podem contribuir para o aumento da condutividade de prótons. Essa modificação é baseada no tratamento de sulfonação da nanopartícula, previamente à preparação do compósito polimérico de alto desempenho. A exemplo, sílica ou argila podem ser funcionalizadas antes da preparação do compósito (DE CARVALHO, *et al.*, 2008; BÉBIN *et al.*, 2006).

O uso de cargas inorgânicas para a produção de compósitos poliméricos a base de PEEK vem apresentando bons resultados para aplicação em PaCs, pois se comprovou o aumento da condutividade protônica (SU *et al.*, 2006).

Dessa forma pode-se dizer que materiais híbridos estruturados orgânico/inorgânico apresentam características atraentes para estas finalidades. Dentre as partículas inorgânicas potencialmente empregadas podem-se destacar argilas, sílica e óxido de grafeno. A Figura 12 exemplifica as estratégias de síntese de nanocompósito de matriz polimérica com nanopartículas inorgânicas, onde a etapa 1 corresponde à mistura simples dos componentes, a etapa 2 corresponde à síntese das nanopartículas *in situ* e a etapa 3, corresponde à polimerização da matriz *in situ*.

Figura 11 - Exemplos de síntese de nanocompósitos



Fonte: ESTEVES *et al.*, 2004.

2.3.2.1 Membrana híbrida SPEEK-SGO

Além da utilização de cargas inorgânicas como reforços de matrizes poliméricas, pesquisas em desenvolvimento de novos materiais vêm demonstrando que a utilização do SGO como reforço confere propriedades melhoradas aos compósitos poliméricos.

Por possuir estrutura única e alta área superficial, a incorporação de SGO pode melhorar a hidrofiliabilidade da membrana, melhorando a condutividade de prótons pelo mecanismo de saltos e de difusão de prótons. Estudos reportam que, em membranas poliméricas, os grupamentos ácidos sulfônicos presentes nas cargas promovem uma maior interação entre os planos grafiticos do SGO e a matriz, gerando um nanocompósito de propriedades térmicas, mecânicas e elétricas aprimoradas, principalmente, a elevada condução de prótons, através do mecanismo de “saltos”, como também, pela difusão no estado sólido (HEO *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2014; GAO, 2018; YUSOFF, *et al.*, 2020). A Tabela 3 apresenta um comparativo dos valores de capacidade de troca iônica (IEC) e condutividade de prótons (S) entre o Nafion[®], o SPEEK e o compósito SPEEK-SGO. Os parâmetros grau de sulfonação (DS), temperatura (T) e umidade relativa (RH) também são informados.

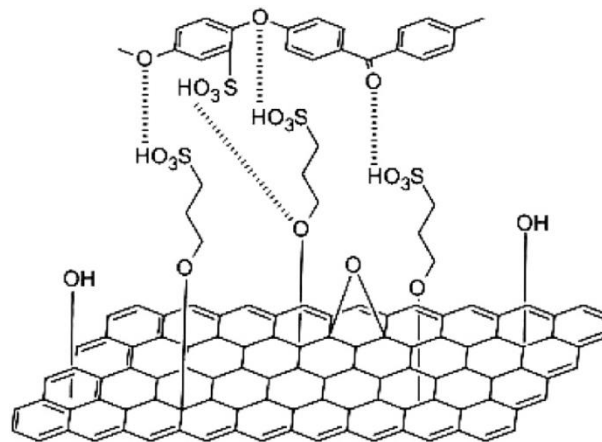
Tabela 3 - Comparativo de propriedades elétricas entre o Nafion[®], SPEEK e SPEEK-SGO

Membrana	IEC (meq·g ⁻¹)	s (S·cm ⁻¹)	DS (%)	T (°C)	RH (%)	Referência
SPEEK	0,75	0,001	56	80	-	HEO <i>et al.</i> , 2013
SPEEK-SGO 1%	1,03	0,004	56	80	-	
SPEEK-SGO 3%	1,35	0,007	56	80	-	
SPEEK-SGO 5%	1,65	0,008	56	80	-	
SPEEK	1,93	0,015	-	80	30	KUMAR <i>et al.</i> , 2014
SPEEK-SGO 5%	2,3	0,055	-	80	30	
SPEEK	2,18	0,041	75,86	55	-	CAO <i>et al.</i> , 2018
SPEEK-SGO 2%	2,18	0,063	75,86	55	-	
Nafion [®] 117	0,93	0,015	-	30	70	SIGWADI <i>et al.</i> , 2019

Conforme apresentado na Tabela 3, no trabalho de Heo *et al.* (2013), foram preparadas membranas compósitas de SPEEK-SGO a 1, 3 e 5% em peso e foram obtidas condutividades protônicas crescentes com o aumento da concentração de SGO na matriz polimérica e superiores à condutividade protônica da membrana de SPEEK. Kumar *et al.* (2014) trabalharam com membranas de SPEEK-SGO com cargas de SGO a 5%, que apresentaram condutividade protônica 3,8 vezes superior à da membrana de SPEEK. Segundo Cao *et al.* (2018) membranas compósitas de SPEEK-SGO (2% em peso) apresentaram condutividade de prótons 1,54 vezes maior que a do SPEEK. Comparando estes dois últimos trabalhos aos valores obtidos para a condutividade do Nafion[®] 117 no trabalho de Sigwadi *et al.* (2019), observa-se que os valores das capacidades de troca iônica e a condutividade de prótons das membranas SPEEK-SGO foram iguais ou superiores às das membranas de Nafion[®].

É requerido que as PaCs de metanol direto possuam alta condutividade de prótons e baixa permeabilidade ao metanol. Em estudo realizado por Heo *et al.* (2013) a incorporação de SGO a membrana de SPEEK não apenas melhorou a condutividade de prótons e as propriedades mecânicas, como também promoveu o bloqueio das moléculas de metanol e água que passam através da membrana. A Figura 12 ilustra as interações químicas entre o polímero SPEEK e o SGO.

Figura 12 - Diagrama esquemático da interação entre SPEEK e SGO



Fonte: HEO *et al.*, 2013

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: PEEK (Victrex® 450G), grafite em pó comercial, nitrato de sódio P.A. (Neon Química) ácido sulfúrico concentrado P.A. (Neon Química), permanganato de potássio P.A. (Neon Química), peróxido de hidrogênio 30% P.A. (Neon Química), hidróxido de sódio P.A. (Vetec), ácido clorídrico P.A. (Neon Química), ácido sulfanílico P.A. (Neon Química), nitrito de sódio P.A. (Neon Química), diclorometano P.A. (Vetec), dimetilformamida PA (DMF) (Sigma Aldrich), 1-metil-2-pirrolidona P.A. (NMP) (Neon Química).

3.1.2 Vidrarias

Balões de fundo redondo com três bocas e capacidade de 500 mL, condensador de refluxo, termômetro, pipetas de Pasteur, placas de Petri, funis de vidro, proveta de vidro com capacidade de 50 e 100 mL, *Erlenmeyers* com capacidade de 50 mL, bécheres de 50, 100 e 1000 mL, funil de Büchner, papel de filtro, vidro de relógio, dessecador de vidro.

3.1.3 Equipamentos

Placas de aquecimento com agitação magnética *IKA C-MAG HS 7* e *GOstirrer MS H-Pro*, balança analítica *Marte AY220*, pHmetro *Digimed DM-22*, bomba de vácuo *EXIPUMP*, estufa de aquecimento *MARCONI MA033/1*, estufa de aquecimento à vácuo *MARCONI MA030/12*, banho de ultrassom *UNIQUE UltraCleaner 1400*, centrífuga *NOVA TÉCNICA NT820*, espectrômetro de *AFM/Raman JPK*, espectrômetro *Perkin Elmer FT-IR*, espectrômetro *ESCAplus P System*, espectrômetro *Omicron Nanotechnology; Taunusstein, Germany*, equipamento portátil de FRX *Thermo Fisher Scientific Niton XL3t-600*, difratômetro de raios-X *Bruker D8-Focus*, TGA *Perkin-Elmer DSC Q1000 TA*.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese do óxido de grafeno

O GO foi obtido pelo método de esfoliação química do grafite comercial em pó, em meio contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4), sob controle de temperatura e agitação constante, em capela com circulação de ar. O grafite foi imerso em H_2SO_4 e colocado em banho de ultrassom por um tempo determinado. Em seguida, o recipiente com o meio ácido foi colocado em banho de gelo, adicionou-se o KMnO_4 e o NaNO_3 (em alguns dos experimentos, conforme planejamento) e foi contado o tempo para a oxidação. Ao fim, 35 mL de água destilada foi adicionada aos poucos, pois a reação é altamente exotérmica, podendo ser explosiva. A temperatura foi observada e controlada para que não ultrapassasse 90 °C. Ao fim do processo, com a temperatura próxima de 50 °C, adicionou-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 35% e 17,5 mL de H_2O destilada, para finalizar a reação. O produto foi lavado, sucessivamente, com soluções de NaOH 1 M e HCl 1 M até a neutralização, centrifugado, vertido em placas de Petri e seco em estufa a 70 °C (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; KRISHNAN, 2012; LING, 2019; OLIVEIRA, 2018).

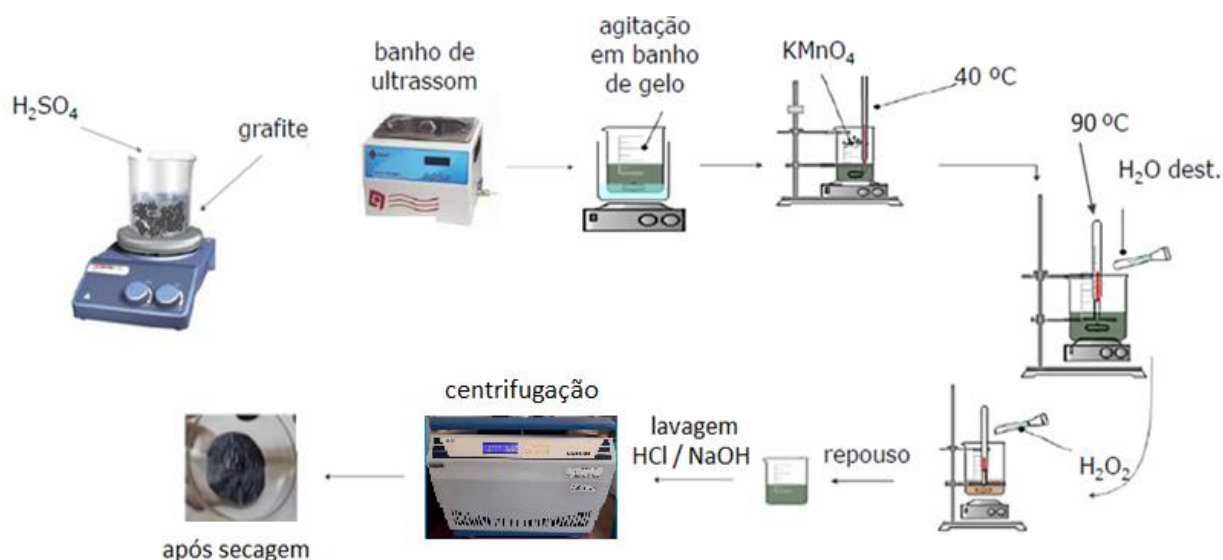
Foram realizadas diversas sínteses, determinadas por planejamento fatorial elaborado em dois níveis (-1) e (+1) em torno do ponto central, visando analisar o efeito de três variáveis independentes (concentração de NaNO_3 , concentração de KMnO_4 e tempo em banho de gelo) na oxidação do grafite e com isso, as características do GO e do SGO obtidos, que serão avaliadas através das caracterizações das amostras produzidas (MONTGOMERY, 2013). A Tabela 4 apresenta o planejamento dos experimentos.

Tabela 4 - Planejamento experimental da síntese de GO

Condições e níveis	Fatores					
	Grafite (g) (mol)	NaNO ₃ (g) (mol)	H ₂ SO ₄ (mL) (mol)	Banho de gelo (min)	KMnO ₄ (g) (mol)	H ₂ O ₂ 30% (mL) (mol)
Ponto central (C_m)	0,5 0,042	0,5 0,0059	28 0,3	60	3,6 0,032	3,6 0,032
nível		0		0	0	
C₁	0,5 0,042	0 0	28 0,3	30	1,8 0,012	3,6 0,032
nível		-1		-1	-1	
C₂	0,5 0,042	0 0	28 0,3	90	1,8 0,012	3,6 0,032
nível		-1		+1	-1	
C₃	0,5 0,042	0 0	28 0,3	30	5,4 0,035	3,6 0,032
nível		-1		-1	+1	
C₄	0,5 0,042	0 0	28 0,3	90	5,4 0,035	3,6 0,032
nível		-1		+1	+1	
C₅	0,5 0,042	1 0,012	28 0,3	90	5,4 0,035	3,6 0,032
nível		+1		+1	+1	
C₆	0,5 0,042	1 0,012	28 0,3	90	1,8 0,012	3,6 0,032
nível		+1		+1	-1	
C₇	0,5 0,042	1 0,012	28 0,3	30	1,8 0,012	3,6 0,032
nível		+1		-1	-1	
C₈	0,5 0,042	1 0,012	28 0,3	30	5,4 0,035	3,6 0,032
nível		+1		-1	+1	

O planejamento experimental detalhado na Tabela 4 foi concebido com a finalidade de se avaliar a influência de alguns parâmetros de síntese importantes para a produção do GO. Além disso, tentar apresentar correlações entre esses parâmetros experimentais e as características das GO e do SGO produzidos. A rota experimental da síntese do GO está representada na Figura 13.

Figura 13 - Rota experimental da síntese de GO



As amostras sulfonadas obtidas foram nomeadas conforme segue: $C_mS = C_m$ sulfonada, $C_1S = C_1$ sulfonada, $C_2S = C_2$ sulfonada, $C_3S = C_3$ sulfonada, $C_4S = C_4$ sulfonada, $C_5S = C_5$ sulfonada, $C_6S = C_6$ sulfonada, $C_7S = C_7$ sulfonada e $C_8S = C_8$ sulfonada.

3.2.2 Preparação do óxido de grafeno sulfonado

0,1 g de GO foi disperso em 10 mL de solução de ácido sulfanílico $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em um balão de fundo redondo, onde 2 mL de solução de nitrito de sódio $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi adicionada aos poucos por gotejamento, sob refluxo, agitação, temperatura controlada ($60 \text{ }^\circ\text{C}$), atmosfera contendo N_2 por 24 h. Ao fim da reação, lavou-se o produto com diclorometano (para evitar perdas na lavagem com água destilada) e secou-se em estufa à vácuo ($P = -700 \text{ mmHg}$) a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h (CHANGKHAMCHOM; SIRIVAT, 2019).

3.2.3 Sulfonação do PEEK

10 g de PEEK (Vitrex[®] 450 G) foram dissolvidos em 200 mL de ácido sulfúrico concentrado em atmosfera de nitrogênio, sob agitação, a 60 °C por 9 h. A solução obtida foi vertida em água destilada gelada, para a precipitação do SPEEK e este foi separado, lavado sucessivas vezes com água e seco em estufa à vácuo a 70 °C por 24 h (MARRERO *et.al*, 2017).

3.2.4 Preparação das membranas

Para a preparação das membranas compósitas, 2 g de SPEEK foram dissolvidos em 10 mL de NMP (1-metil-2-pirrolidona) sob agitação a 60 °C e atmosfera de nitrogênio (MARRERO *et al.*, 2017). Em paralelo, as cargas de SGO foram dispersas em água destilada, sob agitação a 60 °C. A carga dispersa foi vertida na solução polimérica e a mistura foi mantida em agitação constante por 24 h, em atmosfera de nitrogênio. As membranas compósitas SPEEK/SGO foram conformadas por técnica de *casting* em placas de Petri e secas em estufa a vácuo por 24 h a 70 °C. Foram utilizadas cargas de SGO de 0,25%, 0,5% e 1%.

Adicionalmente, foi preparada uma membrana de SPEEK puro para avaliação de suas características e comparação com as membranas compósitas. A partir dos resultados das caracterizações das cargas produzidas, foram selecionadas três cargas distintas para compor as formulações das membranas compósitas. A Tabela 5 apresenta os tipos de membranas preparadas, com os respectivos teores de SGO.

Tabela 5 - Membranas de SPEEK e seus respectivos teores de SGO

Membranas preparadas	
Tipo	SGO (%massa)
SPEEK	-
SPEEK-C _m S	0,25
SPEEK-C _m S	0,5
SPEEK-C _m S	1
SPEEK-C ₃ S	0,25
SPEEK-C ₃ S	0,5
SPEEK-C ₃ S	1
SPEEK-C ₄ S	0,25
SPEEK-C ₄ S	0,5
SPEEK-C ₄ S	1

3.2.5 Caracterizações

Foram realizadas as caracterizações das amostras de GO, SGO e das membranas de SPEEK, SPEEK-SGO 0,25%, SPEEK-SGO 0,5% e SPEEK-SGO 1%, através dos métodos descritos nos subitens quem seguem.

3.2.5.1 Derivados do grafeno

3.2.5.1.1 Espectroscopia Raman

Esta análise tem como objetivo avaliar se a oxidação foi bem-sucedida, sendo produzido, de fato, o óxido de grafeno, como também para verificar se houve a sulfonação do GO.

As amostras C_m a C₈(GO) foram analisadas em espectrômetro de *AFM/Raman JPK* - Espectroscopia Raman com ponta aprimorada - NanoWizard - com faixa de medição de 400 a 4000 cm⁻¹ e laser verde de 532 nm.

3.2.5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem a finalidade de detectar os grupos funcionais oxigenados ligados à estrutura do GO e SGO. Foi realizada como complemento à análise de Espectroscopia Raman, a fim de escolher as amostras com resultados mais satisfatórios para serem utilizadas como cargas para as membranas compósitas.

As amostras de GO e SGO das condições C_m e C_{mS} , C_4 e C_{4S} , C_5 e C_{5S} de foram analisadas em um espectrômetro *Perkin Elmer FT-IR* em varredura no modo de transmitância com faixa de número de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , número de varreduras de 16 e passo de 1 cm^{-1} .

3.2.5.1.3 Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X

A espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X(XPS) foi realizada com o objetivo de avaliar a composição química das amostras e o estado de oxidação dos elementos químicos presentes. As análises foram realizadas em espectrômetros *ESCAplus P System; Omicron Nanotechnology; Taunusstein, Germany* em condições de ultra-alto vácuo (da ordem de 10^{-9} mbar), utilizando como a fonte de raios-X a radiação característica de Al ($K_{\alpha}=1486,7\text{ eV}$), com a potência do tubo de raios-X ajustada para corrente de 20 mA e tensão de 15 kV. Os espectros tipo varredura (*survey*) foram adquiridos na faixa de 0 a 1000 eV, com passo de $-1,0\text{ eV}$, tempo de aquisição de 0,3 s e passo de energia do analisador de 160 eV. Os espectros em alta resolução foram coletados para a linha do C1s, S2p, N1s, O1s e Na1s, utilizando passo de energia do analisador de 20 eV. O software Casa XPS foi utilizado para o tratamento dos espectros.

3.2.5.1.4 Fluorescência de raios-X

Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios-X, os átomos na amostra geram raios-X característicos que são emitidos por fluorescência. Tais raios são conhecidos como raios-X "fluorescentes" e possuem um comprimento de onda e uma energia específicos que são característicos de cada elemento. Conseqüentemente, a

análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios-X. Como a intensidade dos raios-X fluorescentes é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição do número de sinais específicos de raios-X emitidos por fluorescência da amostra (JENKINS, R., 1999; FILHO *et al.*, 2018).

As amostras selecionadas foram analisadas em equipamento portátil utilizado para a realização dos ensaios de FRX identificado como *Thermo Fisher Scientific Niton XL3t-600*. O pico característico do enxofre foi identificado por $K_{\alpha 1} = 2,31$ keV / $K_{\alpha 2} = 2,46$ keV (visto como um pico) usando o filtro para elementos leves e um tempo de exposição de 30 segundos. Os resultados da determinação da porcentagem de enxofre foram validados e rastreáveis por um material de referência certificado, que é um padrão de 0,2% de enxofre em uma matriz de lama industrial.

3.2.5.1.5 Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para estudar as mudanças estruturais no óxido de grafeno em relação ao processo de sulfonação, que está associado a incorporação do enxofre. Os padrões de difração foram coletados com radiação $Cu_{K\alpha}$ (filtro de Ni) usando um difratômetro de Raios-X *Bruker D8-Focus* de $2\theta = 0^\circ$ a 60° com um tamanho de passo de $0,02^\circ$ e taxa de varredura de 15 s \cdot passo $^{-1}$.

3.2.5.2 Membranas

3.2.5.2.1 Titulação

Com base nas metodologias utilizadas por Marrero *et al.* (2017) e Gao *et al.* (2018), foi realizada a titulação da membrana de SPEEK puro a fim determinar sua capacidade de troca iônica (IEC) e seu grau de sulfonação (SD).

A titulação foi realizada em triplicata, utilizando-se três amostras de SPEEK seco, com uma massa de 0,3 g cada, para se obter um melhor aproveitamento da massa de polímero sulfonado, bem como, para avaliar a repetibilidade dos resultados. Inicialmente, as três amostras foram mantidas em béqueres, cada um contendo 50 mL de solução de NaCl $0,2$ mol \cdot L $^{-1}$, sob agitação magnética por 24 h, para a realização da troca iônica entre

o polímero e a solução salina. A titulação do meio foi realizada com uma solução de NaOH 0,2 mol·L⁻¹, utilizando-se fenolftaleína como indicador.

Através do volume consumido de NaOH, pode-se calcular a IEC através da equação (1) e o SD, através da equação (2), que seguem.

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{M_{SPEEK}} \quad (1)$$

Onde:

V_{NaOH} – volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação, L

M_{NaOH} – concentração molar da solução de hidróxido de sódio, mol·L⁻¹

M_{SPEEK} – massa do polímero seco, g

A partir o valor de IEC (eq·g⁻¹) calculado pela equação 1, transforma-se o resultado de IEC para meq·g⁻¹ e aplicar-se na equação (2), que será utilizada para se determinar o grau de sulfonação do SPEEK.

$$SD = \frac{M_p \times IEC}{1000 - M_{SO_3H} \times IEC} \quad (2)$$

Onde:

M_p – massa da unidade monomérica do PEEK, 288 g·mol⁻¹

M_{SO_3H} – massa do grupo sulfônico presente na estrutura do polímero, 80 g·mol⁻¹

1000 – fator relacionado a uma massa de 1 g de SPEEK

Como a massa do polímero foi de 0,3 g, foi necessário corrigir o fator relacionado ao parâmetro do denominador da equação (2) relacionado à massa do polímero, ou seja, ao invés de se utilizar 1000 para 1 g foi utilizado o valor de 300, desta forma foi gerada a equação (3), que segue.

$$SD = \frac{M_p \times IEC}{300 - M_{SO_3H} \times IEC} \quad (3)$$

3.2.5.2.2 Fluorescência de raios-X

Para mensurar o teor de enxofre, realizou-se a caracterização por FRX das membranas de PEEK, SPEEK e dos compósitos SPEEK-SGO. As amostras selecionadas foram analisadas em equipamento portátil utilizado para a realização dos ensaios de FRX identificado como *Thermo Fisher Scientific Niton XL3t-600*. O pico característico do enxofre foi identificado por $K_{\alpha 1} = 2,31 \text{ keV}$ / $K_{\alpha 2} = 2,46 \text{ keV}$ (visto como um pico) usando o filtro para elementos leves e um tempo de exposição de 30 segundos. Os resultados da determinação da porcentagem de enxofre foram validados e rastreáveis por um material de referência certificado, que é um padrão de 0,2% de enxofre em uma matriz de lama industrial.

3.2.5.2.3 Análises térmicas

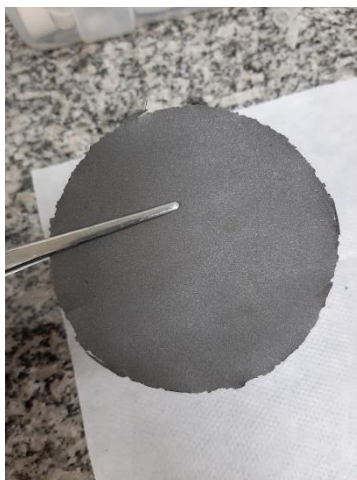
As análises térmicas de termogravimetria (TGA Perkin-Elmer) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC Q1000 TA) foram conduzidas para avaliar a estabilidade térmica das membranas. A TGA ocorreu na faixa de temperatura ambiente até 600 °C em N_2 (g) com vazão a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e a DSC na faixa de - 60 °C até 300 °C em N_2 (g) a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese do óxido de grafeno

O produto obtido após a oxidação química do grafite apresentou coloração acinzentada e opaca, com aspecto de filme, conforme imagem fotográfica obtida com um celular da marca *Samsung* e modelo *Galaxy A50*, apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Fotografia de um filme de GO obtido



4.2 Preparação do óxido de grafeno sulfonado

O material sulfonado apresentou aspecto de filme com coloração amarronzada, o que pode ser indicativo da presença dos grupos sulfônicos ligados ao esqueleto gráfico. A Figura 15 apresenta o aspecto dos filmes de SGO obtidos, esses filmes tiveram grande aderência à placa de Petri, sendo de difícil remoção e a maioria deles se fragmentou. Isso não é um problema experimental, pois no momento da mistura com o SPEEK, a carga de SGO precisou estar na forma de pó.

Figura 15 - Fotografia de um filme de SGO obtido



4.3 Sulfonação do PEEK

O PEEK sulfonado (SPEEK) apresentou coloração amarelada e aspecto filamentososo. A Figura 16 apresenta o SPEEK obtido.

Figura 16 - Fotografia do SPEEK obtido após secagem em estufa a vácuo



4.4 Caracterizações dos derivados do grafeno

Foram realizadas as caracterizações das amostras de GO e SGO, através dos métodos descritos nos subitens que se seguem.

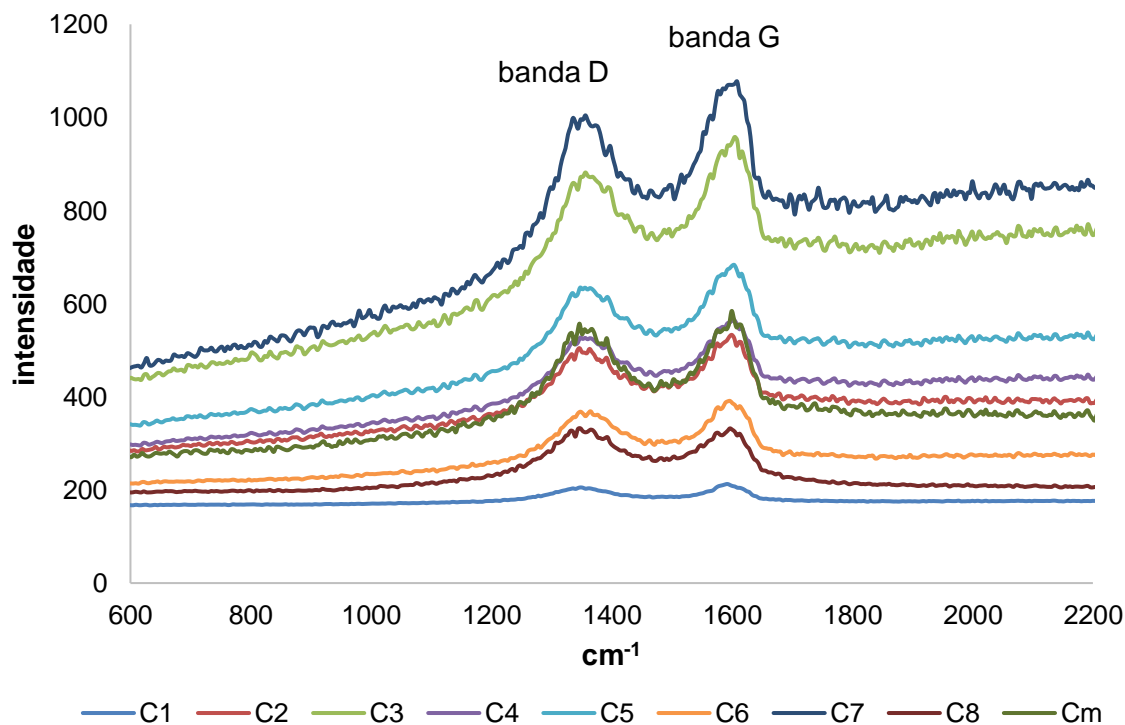
4.4.1 Espectroscopia Raman

A Tabela 6 e a Figura 17 apresentam os resultados da espectroscopia RAMAN para as amostras de GO.

Tabela 6 - Resultados de Espectroscopia Raman para as amostras de GO (C_m a C₈)

ANÁLISE RAMAN					
Condições	Banda D (cm ⁻¹)	Banda D (intensidade)	Banda G (cm ⁻¹)	Banda G (intensidade)	I _D /I _G
C _m	1346,50	557,20	1591,50	584,33	0,846
C ₁	1348,30	205,40	1592,80	212,73	0,846
C ₂	1346,50	504,60	1599,50	533,07	0,842
C ₃	1356,4	881,87	1604,7	958,13	0,845
C ₄	1346,50	956,27	1599,50	1025,20	0,842
C ₅	1346,50	668,40	1599,50	700,80	0,842
C ₆	1364,90	369,00	1596,90	391,13	0,855
C ₇	1356,40	1004,53	1608,70	1077,07	0,843
C ₈	1348,30	332,40	1596,90	332,20	0,844

Figura 17 - Espectroscopia RAMAN das amostras de GO



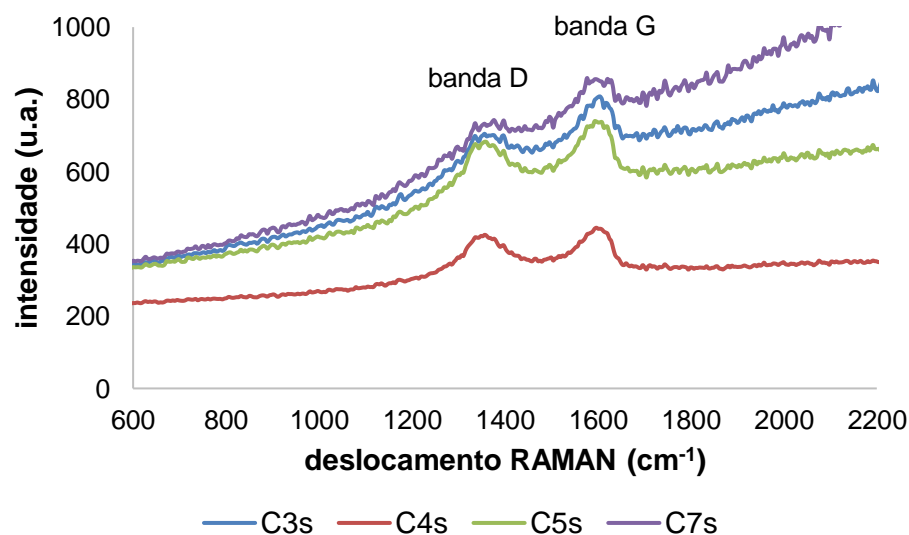
Conforme as referências da literatura, bandas G de maiores intensidades podem ser indicativas de oxidações bem-sucedidas. Portanto, foram escolhidas para a sulfonação as amostras de GO que apresentaram as maiores intensidades na banda G,

que foram C_m, C₃, C₄, C₅ e C₇. Devido à limitação no número de amostras para as análises do SGO, a amostra C_ms não foi caracterizada por Raman. A Tabela 7 e a Figura 18 apresentam os resultados para as amostras sulfonadas C₃s, C₄s, C₅s e C₇s.

Tabela 7 - Resultados de Espectroscopia Raman para as amostras de SGO (C₃s, C₄s, C₅s e C₇s)

ANÁLISE RAMAN					
Condições	Banda D (cm ⁻¹)	Banda D (intensidade)	Banda G (cm ⁻¹)	Banda G (intensidade)	I _D /I _G
C ₃ s	1356,40	704,87	1604,70	808,13	0,845
C ₄ s	1356,40	425,20	1596,70	444,73	0,850
C ₅ s	1356,40	682,73	1592,60	739,33	0,852
C ₇ s	1495,70	751,80	1576,60	859,17	0,949

Figura 18 - Espectroscopia RAMAN para as amostras de SGO



Para melhor visualização e comparação, a Tabela 8 apresenta os valores dos índices I_D/I_G para o GO e SGO obtidos a partir das condições C₃, C₄, C₅ e C₇.

Tabela 8 - Comparativo entre os resultados dos índices I_D/I_G das amostras de GO e de SGO

Condições	I_D/I_G (GO)	I_D/I_G (SGO)
C ₃	0,845	0,845
C ₄	0,842	0,850
C ₅	0,842	0,852
C ₇	0,843	0,949

Analisando os resultados apresentados na Tabela 8, verificou-se que os índices I_D/I_G obtidos para o GO e para o SGO estão de acordo com valores reportados pela literatura e que o índice I_D/I_G do SGO é, em geral, ligeiramente maior que o I_D/I_G do GO, o que pode ser indicativo de sulfonação bem-sucedida, já que é esperado que a sulfonação reduza o plano basal gráfico e que sejam produzidos mais domínios sp^2 C (GAO *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2014; KANG *et al.*, 2018; YOUSOFF *et al.*, 2020).

A fim de relacionar os resultados com as condições de síntese, a Tabela 9 apresenta os fatores variados no planejamento experimental de obtenção do GO.

Tabela 9 - Fatores variados na obtenção das amostras C₃, C₄, C₅ e C₇

Condições	NaNO ₃ (g)	Banho de gelo (min)	KMnO ₄ (g)
C ₃	0	30	5,4
C ₄	0	90	5,4
C ₅	1	90	5,4
C ₇	1	30	1,8

Em relação ao GO, comparando os resultados da Tabela 8 com as condições experimentais apresentadas em função dos fatores variados, na Tabela 9, observa-se que as amostras C₄ e C₅ apresentaram resultados bastante semelhantes. Para estas amostras, pode-se notar que o tempo e a concentração de KMnO₄ foram os fatores mais significativos para o processo oxidativo.

4.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 19 a 22 apresentam os espectrogramas obtidos para C_m e C_{mS} , C_3 e C_3S , C_4 e C_4S , C_5 e C_5S , respectivamente.

Figura 19 - FTIR de C_m e C_{mS}

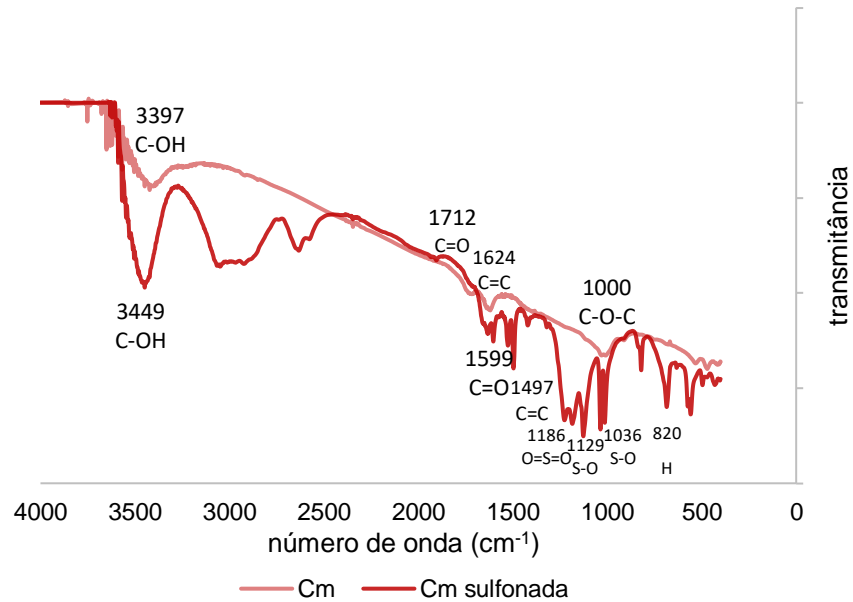


Figura 20 - FTIR de C_3 e C_3S

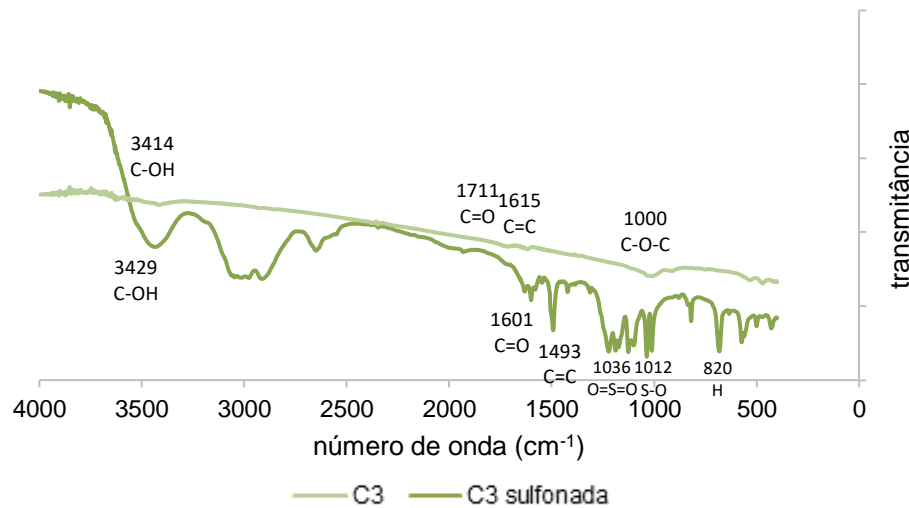
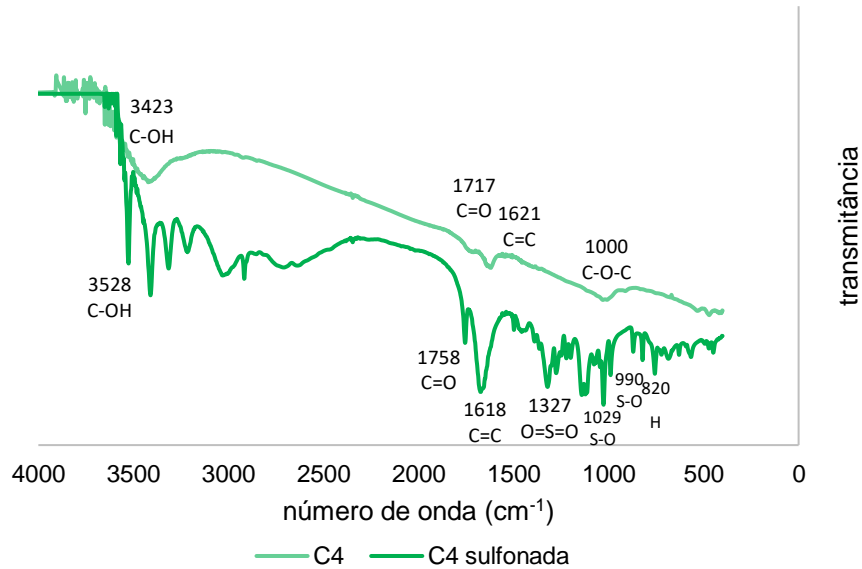
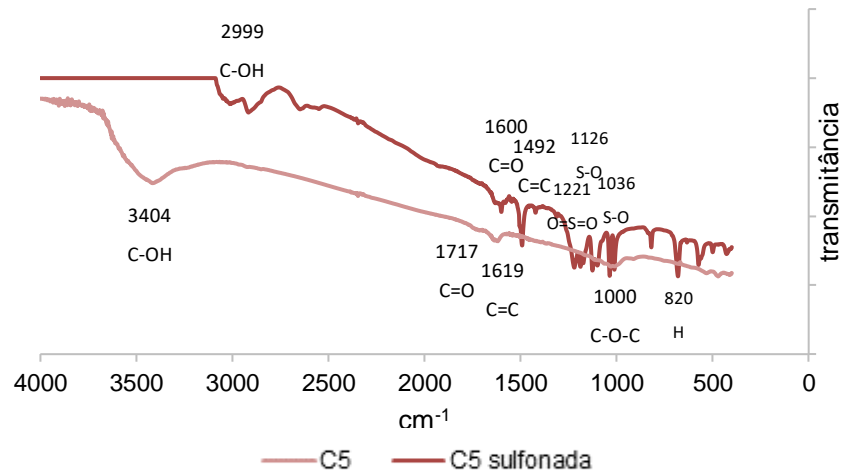


Figura 21 - FTIR de C₄ e C₄sFigura 22 - FTIR de C₅ e C₅s

Analisando o espectrograma de C₃ na Figura 20, observa-se que os sinais são de baixa intensidade, o que pode ser indicativo de uma oxidação do grafite pouco efetiva. Considerando, também, o resultado da espectroscopia Raman, a amostra C₃s

apresentou o menor índice I_D/I_G . Logo, C_{3s} não será considerada para a preparação das membranas compósitas.

Nas Figuras 19 a 22, em relação ao GO, os picos entre 3400 a 3530 cm^{-1} são referentes às vibrações dos grupos hidroxila (C-OH) ou da água absorvida. Picos entre 1600 a 1760 cm^{-1} de estiramentos são relacionadas as ligações presentes na carbonila (C=O), 1620 a 1625 cm^{-1} das ligações C=C do grafite não oxidado e 1000 cm^{-1} , referente aos grupos epóxi (C-O-C) (ZHANG *et al.*, 2013; KANG *et al.*, 2018; MORALES-ACOSTA *et al.*, 2019).

Para o SGO, ainda que deslocados, há a presença evidente dos picos referentes às ligações, C-OH, C=O e C=C em 2999 a 3530, 1599 a 1760 e 1495 a 1620 cm^{-1} , respectivamente e o surgimento de novos picos entre 1185 a 1330 cm^{-1} (O=S=O), 990 a 1130 cm^{-1} (S-O). O sinal apresentado em torno de 820 cm^{-1} pode ser referente ao hidrogênio periférico, fora do plano grafítico (ZHANG *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2018; CHANGKHAMCHOM; SIRIVAT, 2019; YOUSOFF *et al.*, 2020).

Após análise dos espectrogramas Raman e FTIR, C_{ms} , C_{4s} e C_{5s} foram escolhidas como amostras de trabalho para a preparação das membranas compósitas, pois foram as que apresentaram bandas de absorção de maiores intensidades, ou seja, onde a presença de grupamentos oxigenados e sulfonados foi mais evidenciada. As demais caracterizações que seguirão foram realizadas para estas amostras selecionadas.

4.4.3 Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os resultados da análise elementar e as razões entre as concentrações dos elementos em relação ao carbono das amostras C_{ms} , C_{4s} e C_{5s} são apresentados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 - Resultados da análise elementar das amostras C_{mS}, C_{4S} e C_{5S}

Amostras	O	N	C	S
	energia de ligação (eV)	energia de ligação (eV)	energia de ligação (eV)	energia de ligação (eV)
C_{mS}	531,6	400,6	284,6	166,6
C_{4S}	530,6	400,6	284,6	167,6
C_{5S}	530,6	400,6	284,6	167,6

Tabela 11 - Concentrações dos elementos em relação ao carbono

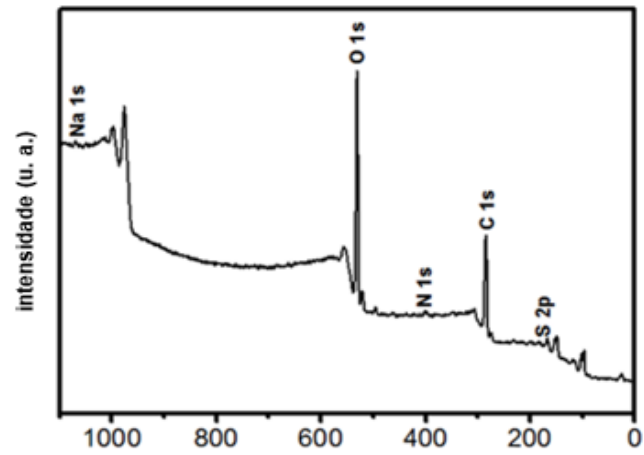
Amostras	O/C	N/C	S/C
C_{mS}	0,68	0,04	0,07
C_{4S}	0,38	0,09	0,11
C_{5S}	0,65	0,06	0,21

A Razão entre o C:O está de acordo com os apresentados no trabalho de PERREAULT *et al.* (2015). É importante ressaltar que o processo de sulfonação manteve a razão de C:O dentro dos níveis esperados em relação à reação de esfoliação química do grafite.

As Figuras 23 a 25 apresentam os espectrogramas para as amostras C_{mS}, C_{4S} e C_{5S}, respectivamente.

Figura 23 - Espectrogramas XPS (a) global e (b) O 1s de C_{ms}

(a)



(b)

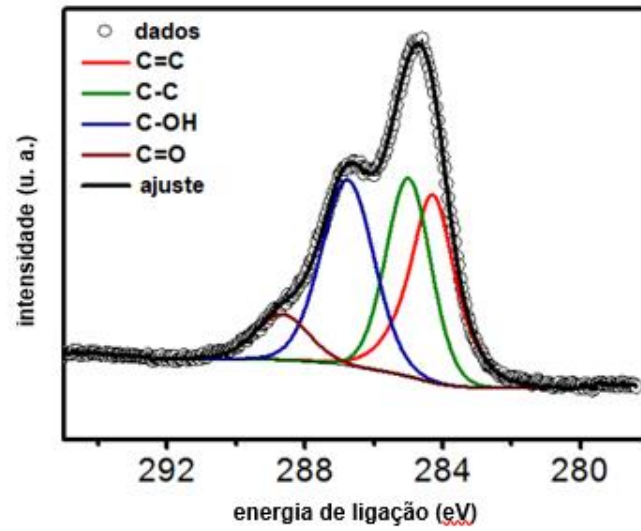
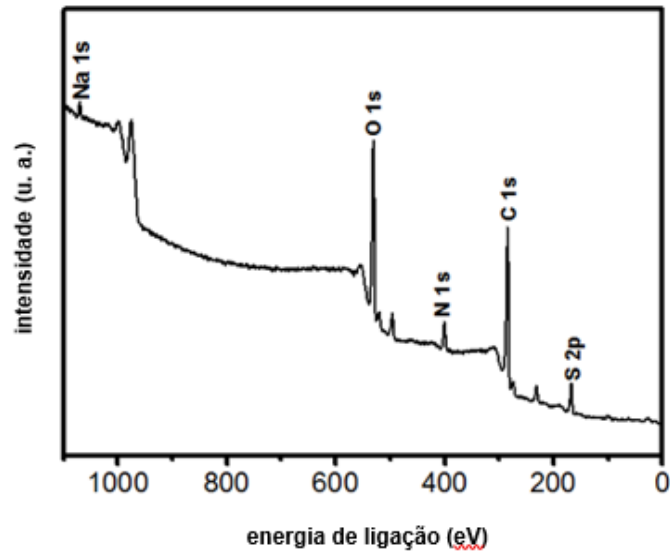


Figura 24 - Espectrogramas XPS (a) global e (b) O 1s de C₄s

(a)



(b)

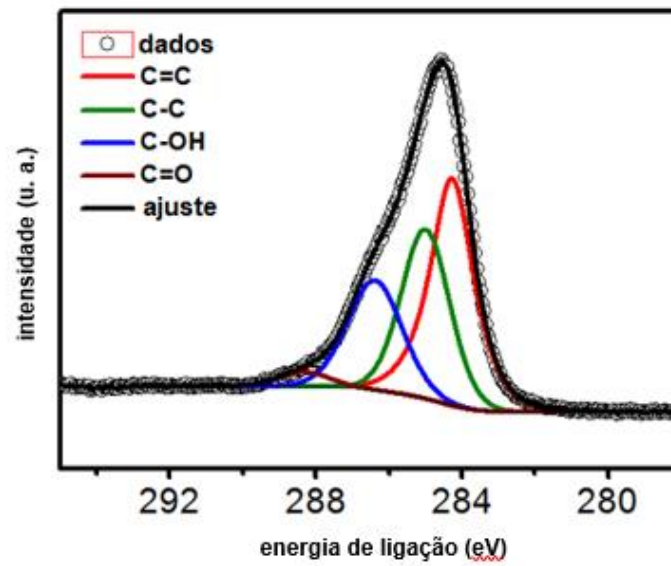
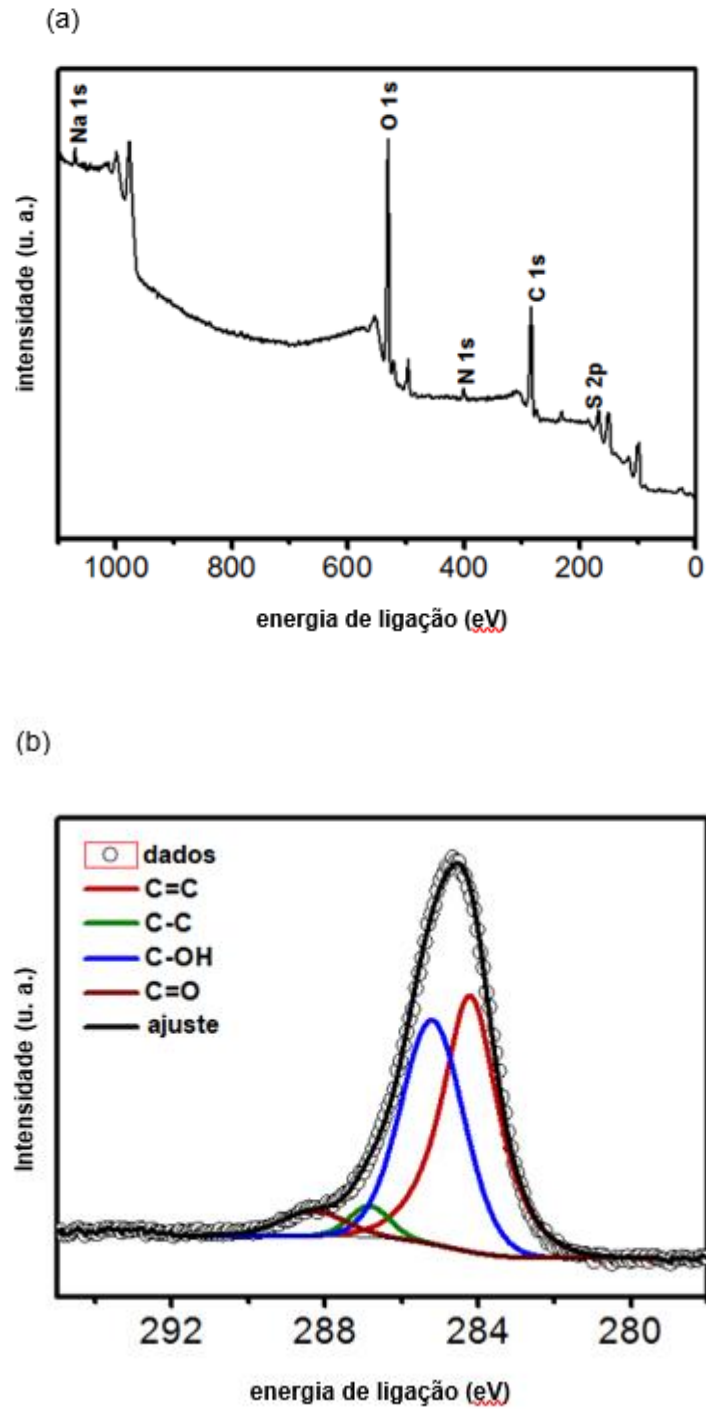


Figura 25 - Espectrogramas XPS (a) global e (b) O 1s de C₅S

Analisando as Tabelas 10 e 11 em conjunto com os espectrogramas, pode-se concluir que C_ms possui uma concentração de oxigênio maior que as demais amostras e que C₄s e C₅s apresentaram os maiores teores relativos de enxofre. Através dos resultados apresentados nas Figuras 23 a 25 (a), observam-se picos característicos do C1s e O1s em torno de 286 eV e 531 eV, respectivamente. O sinal em torno de 1068 eV corresponde ao componente Na1s dos grupos -SO₃Na remanescentes. O pico evidente para o S2p em torno de 170 eV confirma a incorporação dos grupos sulfônicos às folhas de grafeno. Analisando os espectrogramas das Figuras 23 a 25 (b), constata-se a presença de picos em torno de 285 - 287 eV e 288 eV, referentes às ligações C-OH e C=O, respectivamente, comprovando a inserção de oxigênio após a oxidação química do grafite. Observa-se que para C₄s e C₅s, as intensidades dos picos referentes às ligações C-C são menores, indicando que estas ligações foram quebradas, gerando ligações com o oxigênio. Portanto, pode-se concluir que estas amostras foram fortemente oxidadas. Estes resultados corroboram o que foi notado a partir do planejamento experimental, onde estas amostras foram sintetizadas com permanganato de potássio em excesso e com um tempo de reação maior. Nota-se também que, as ligações C=C da matriz grafítica ainda são bem presentes em todas as amostras, já que possuem maior energia de ligação ou referentes ao grafite residual não oxidado (HEO *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2014).

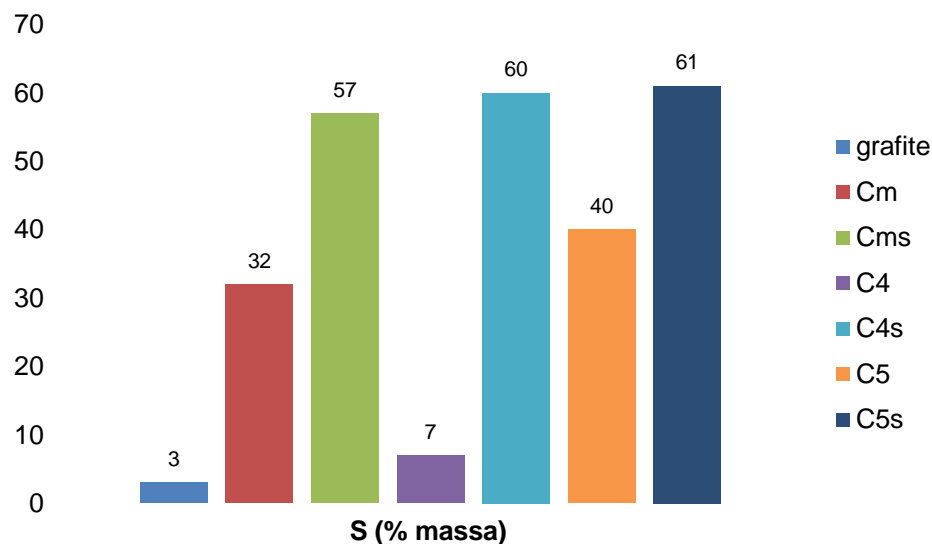
4.4.4 Fluorescência de raios-X

Os teores de enxofre (% massa) no grafite comercial, nas cargas de GO (C_m, C₄ e C₅) e SGO (C_ms, C₄s e C₅s) estão apresentados na Tabela 12 e na Figura 26.

Tabela 12 - Resultados da análise de FRX das cargas

Amostra	S (% massa)
grafite	3
C_m	32
C_ms	57
C₄	7
C₄s	60
C₅	40
C₅s	61

Figura 26 - Teor de enxofre das cargas



A partir da análise da Figura 26e da Tabela 12 é possível concluir que a reação de sulfonação introduz na estrutura do GO, uma quantidade significativa de enxofre, destacando-se a amostra C_{4s}, com o maior aumento relativo do elemento, confirmando os resultados das Espectroscopia de Raman, FTIR e XPS. Os resultados também apontam para C_{5s} como também uma das amostras que tiveram maior teor de enxofre após o processo de sulfonação. Isso está de acordo com o planejamento experimental, ou seja, um maior tempo de reação de exfoliação do grafite corrobora para um maior número de sítios para a adição de enxofre através do processo de sulfonação.

4.4.5 Difração de raios-X

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam os resultados de DRX para as cargas analisadas.

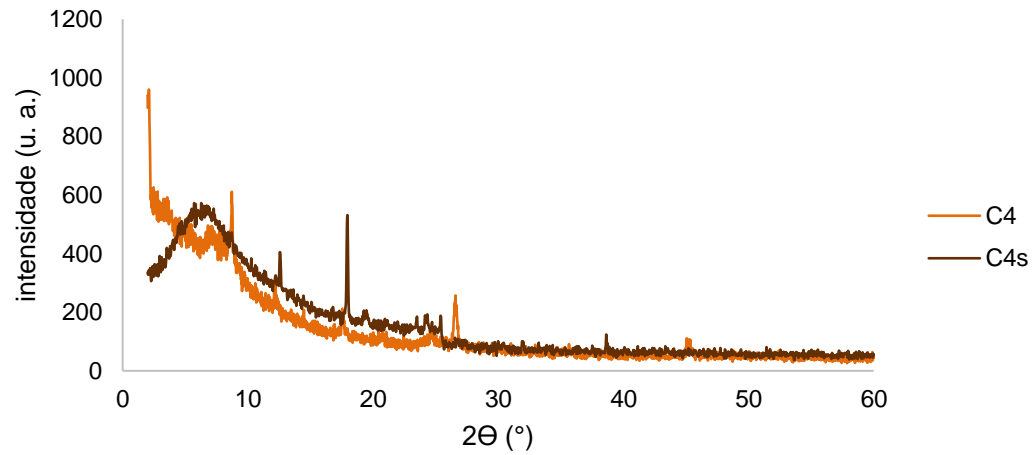
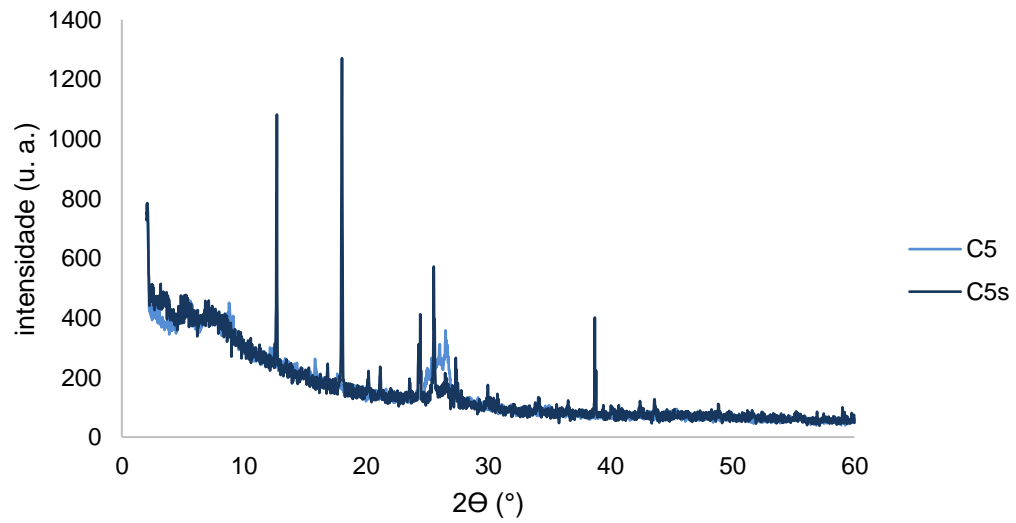
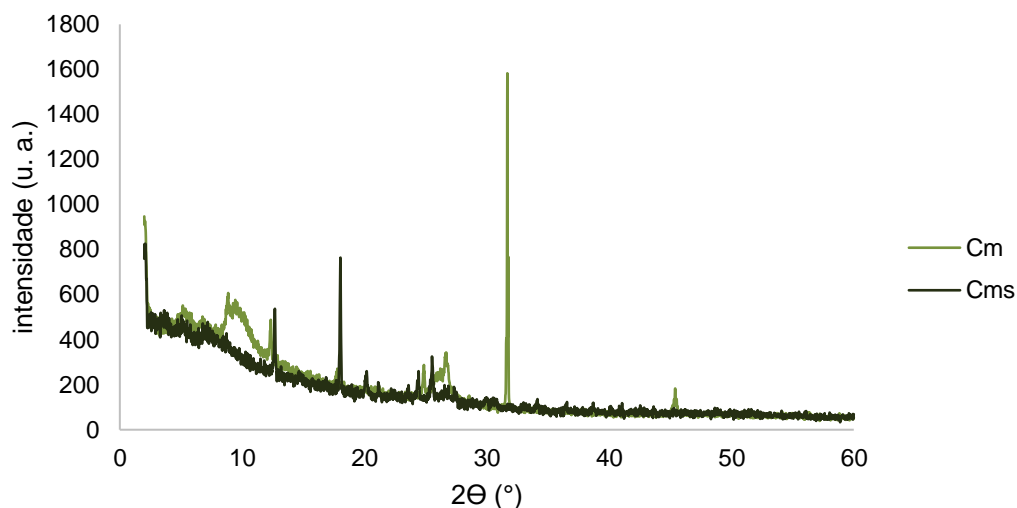
Figura 27 - Espectrograma DRX das cargas C₄ e C_{4s}Figura 28 - Espectrograma DRX das cargas C₅ e C_{5s}

Figura 29 - Espectrograma DRX das cargas C_m e C_{ms} 

Para assegurar que os sinais apresentados pelo equipamento eram referentes às amostras e não a ruídos, as análises foram conduzidas em porta amostras metálico e polimérico. Como não houve mudanças de comportamento, ficou evidente que os resultados eram das amostras. No processo de oxidação do grafite, gerando o óxido de grafeno, é esperado que haja um desalinhamento das camadas e grafeno e o aumento do espaço interlamelar, pela incorporação dos grupos oxigenados (epóxi, carboxilas, carbonilas e água). Analisando as Figuras 27 a 29, para todas as amostras, observa-se um sinal em torno de $2\theta = 10^\circ$, que é característico do GO. Os picos em torno de $2\theta = 24^\circ$ e 45° são referentes à característica amorfa do carbono (LIU *et al.*, 2014; ABDOLHOSSEINZADEH *et al.*, 2015; DEBARATI, 2014 *apud* OLIVEIRA, 2018). Para as amostras de SGO, observa-se a presença de picos na faixa de $2\theta = 18^\circ$ e 27° , indicativo da presença de enxofre agregado à matriz de grafeno (LIU *et al.*, 2014), além do surgimento de outros picos referentes a outros elementos agregados ao GO após o processo de sulfonação. Complementando, na Figura 27, observa-se um halo no espectrograma em C_{4s} , indicando que houve amorfização do material, ou seja, perda da ordenação na estrutura cristalina após a sulfonação. Comparando os resultados da Figura 29 com as demais, observa-se que o pico em torno de $2\theta = 17^\circ$ é o menor de todos, ou seja, que o teor de enxofre em C_{ms} é o menor entre as três condições, corroborando os resultados apresentados por XPS e FRX, nos quais constatou-se que

C_{ms} era a amostra com menor teor de enxofre e, portanto, de grupos sulfônicos incorporados à matriz de grafeno.

4.5 Preparação das membranas compósitas

De acordo com os resultados apresentados após as caracterizações do SGO produzido, foram selecionadas as amostras C_{ms} , C_{4s} e C_{5s} , para a produção das membranas compósitas. As Figuras 30 a 33 apresentam os aspectos das membranas de SPEEK e compósitas produzidas, obtidos através de fotografias de uma câmera de um celular da marca *Samsung* e modelo *Galaxy A50*.

Figura 30 - Fotografia da membrana de SPEEK



Figura 31 - Fotografias das membranas compósitas (a) SPEEK- C_{ms} 0,25%, (b) SPEEK- C_{ms} 0,5% e (c) SPEEK- C_{ms} 1%

(a)



(b)



(c)

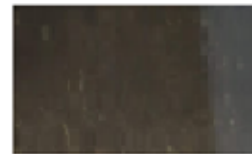


Figura 32 - Fotografias das membranas compósitas (a) SPEEK-C4s 0,25%, (b) SPEEK-C4s 0,5% e (c) SPEEK-C4s 1%



Figura 33 - Fotografias das membranas compósitas (a) SPEEK-C5s 0,25%, (b) SPEEK-C5s 0,5% e (c) SPEEK-C5s 1%



Observando a Figura 31, pode-se observar que, a medida em que a concentração das cargas na matriz polimérica se torna maior, a dispersão vai se tornando heterogênea até que em (c) ocorre aglomeração das cargas se SGO. Na Figura 32, observa-se pouca diferença entre as concentrações de 0,5% e 1% e ambas apresentam aglomeração de SGO. Na Figura 33, há uma melhor dispersão das cargas para as concentrações de 0,25% e 0,5%. Já para 1%, ocorre aglomeração, porém, com um aspecto menos heterogêneo do que o observado nas Figuras 32 (c) e 33 (c). É esperado que uma maior concentração da carga dificulte a sua dispersão de forma homogênea, principalmente por *casting*.

4.6 Caracterizações das membranas

4.6.1 Titulação para determinação do grau de sulfonação

Os resultados são apresentados a seguir:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{M_{SPEEK}} \quad (1)$$

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{M_{SPEEK}} = \frac{0,001 L \times 0,2 mol/L}{0,3 g} = 0,00067 \frac{eq}{g} = 0,67 \frac{meq}{g}$$

$$SD = \frac{M_p \times IEC}{300 - M_{SO_3H} \times IEC} \quad (3)$$

$$SD = \frac{288 \frac{g}{mol} \times 0,67 meq/g}{300 - 80 \frac{g}{mol} \times 0,67 meq/g} = 0,76$$

O grau de sulfonação obtido por titulação conforme resultados foi de aproximadamente 76% (SD = 0,76), para as três amostras de polímero tituladas, o que se mostra em concordância com a metodologia realizada que relaciona diretamente, o tempo de reação com o grau de sulfonação empregado ao polímero.

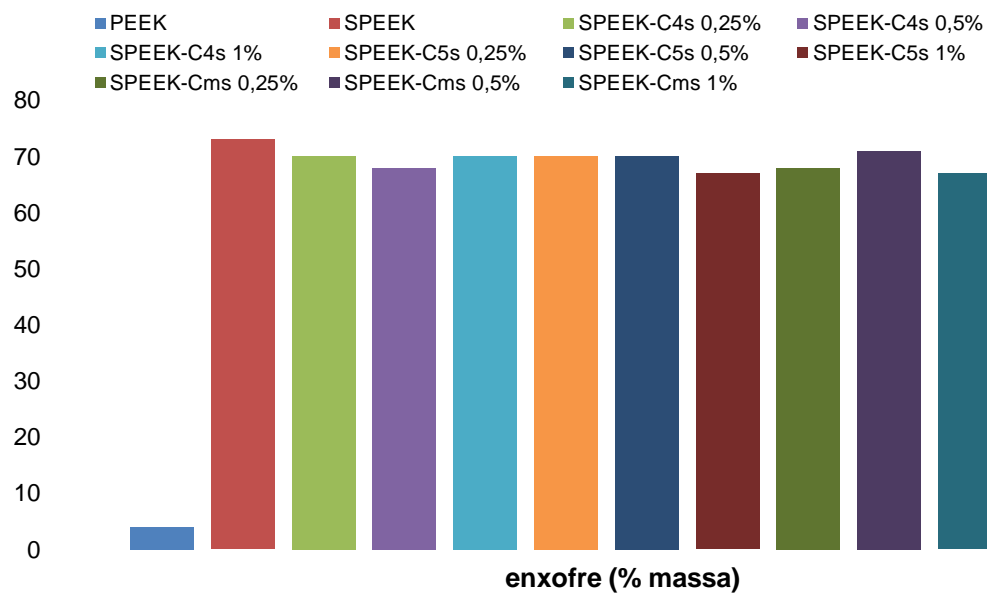
4.6.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 13 e a Figura 34 apresentam os resultados obtidos nas análises.

Tabela 13 - Teor de enxofre (% massa) das membranas poliméricas

Caracterização dos polímeros	
Amostra	enxofre (% massa)
PEEK	4
SPEEK	73
Caracterização dos compósitos SPEEK-SGO	
Amostra	enxofre (% massa)
SPEEK-C ₄ s 0,25%	70
SPEEK-C ₄ s 0,5%	68
SPEEK-C ₄ s 1%	70
SPEEK-C ₅ s 0,25%	70
SPEEK-C ₅ s 0,5%	70
SPEEK-C ₅ s 1%	67
SPEEK-C _m s 0,25%	68
SPEEK-C _m s 0,5%	71
SPEEK-C _m s 1%	67

Figura 34 - Teor de enxofre nas membranas

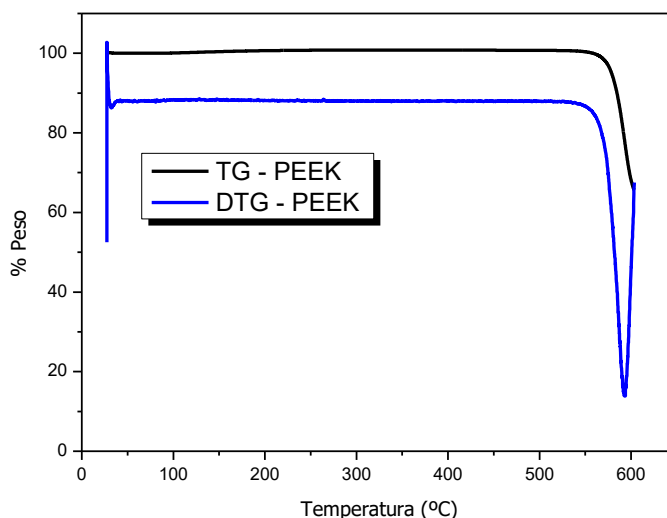


Analisando os resultados da Tabela 13 e da Figura 34, observa-se, em relação ao polímero, que ocorreu um aumento de 69% no percentual de enxofre, após o processo de sulfonação. Este aumento está compatível com o grau de sulfonação obtido por titulação (76%). Em adição, pode-se observar que a incorporação do SGO não altera, de forma significativa, a concentração de enxofre no material compósito, o que era esperado, já que foram adicionadas quantidades de carga bastante reduzidas.

4.6.3 Análises térmicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

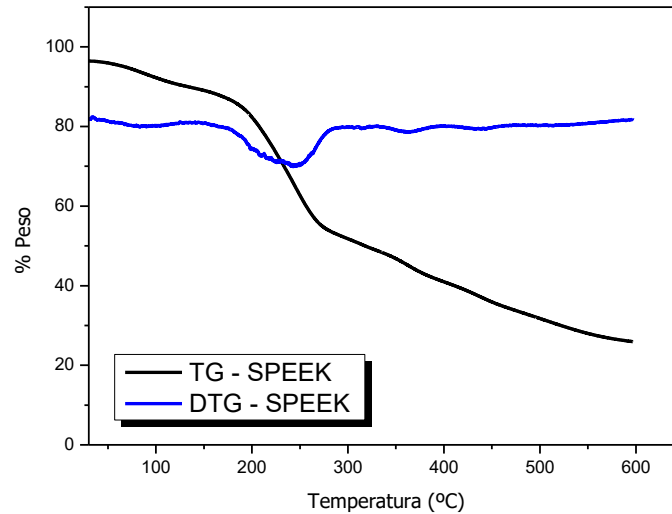
As membranas foram analisadas em triplicata e a média dos resultados obtidos foi calculada para a plotagem das curvas. Os resultados da análise de TG e da derivada da TG (DTG) são apresentados nas Figuras 35 a 45.

Figura 35 - Curvas de TG/DTG do PEEK



Analisando as curvas da Figura 35, observa-se a alta estabilidade do PEEK até aproximadamente 560 °C, onde inicia a degradação, o que é esperado para um polímero de engenharia de alta massa molecular.

Figura 36 - Curvas de TG/DTG para a membrana de SPEEK



Comparando os resultados apresentados nas Figuras 35 e 36, observa-se que a funcionalização do PEEK por sulfonação confere perdas em termos de estabilidade térmica, já que os grupos sulfonados podem atuar como catalisadores de degradação térmica para o polímero, acelerando sua degradação. Pode-se afirmar que, até 200 °C, existe uma perda de massa de, no máximo 15%, o que pode ser associado à perda de água do polímero sulfonado SPEEK. Para a faixa de 200 a 280 °C, aproximadamente, ocorre degradação de grupamentos oxigenados e sulfônicos: CO, CO₂, SO₃H, dentre outros (GAO *et al.*, 2018).

Figura 37 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C4s 0,25%

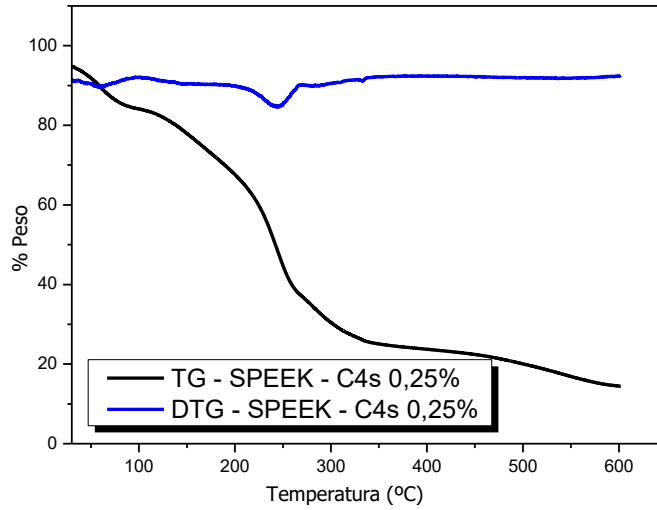


Figura 38 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C4s 0,5%

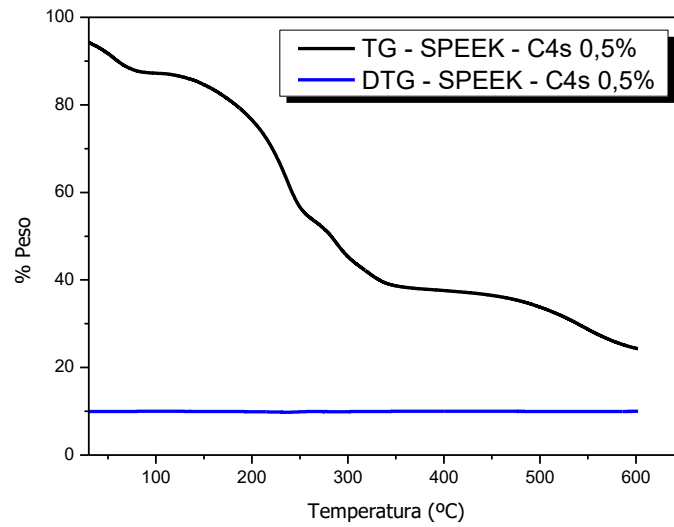
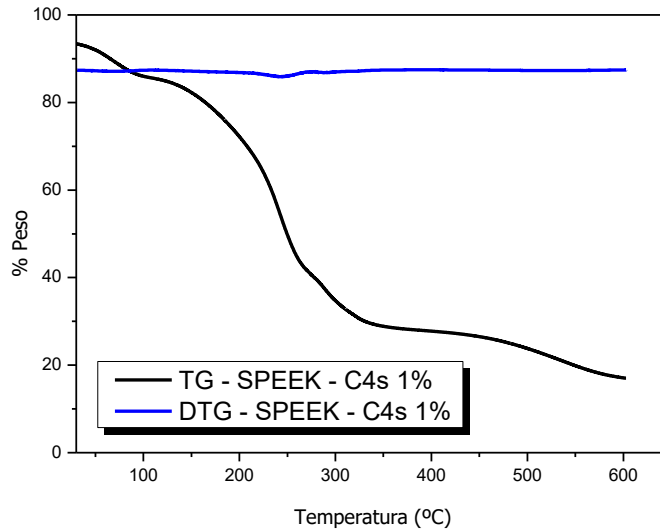


Figura 39 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C₄s 1%

Ao analisar as Figuras 37, 38 e 39, observa-se que a adição das cargas de SGO modificou, sutilmente, o comportamento da curva de TG. Nota-se que há um indicativo de elevação da resistência térmica das membranas, evidenciada através da perda mássica muito pequena, na faixa de 100 a 200 °C, aproximadamente. Em relação aos teores de C₄s, nota-se que o comportamento das curvas é bastante semelhante, entre eles. Porém nota-se que, ao elevar o percentual de carga na matriz polimérica, há um ligeiro aumento na estabilidade térmica das membranas.

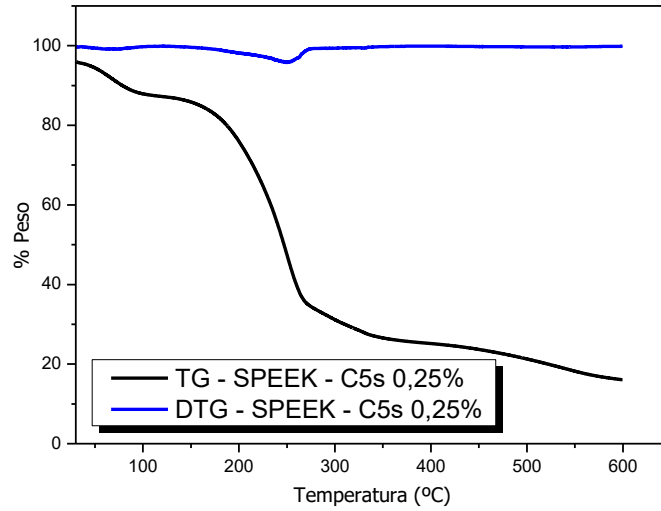
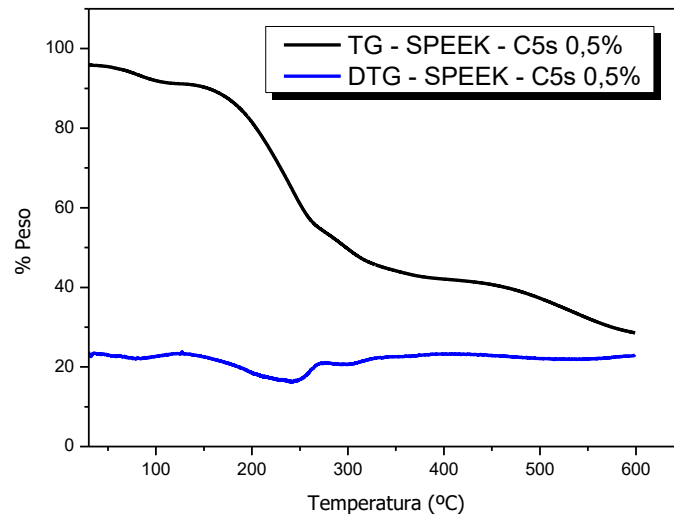
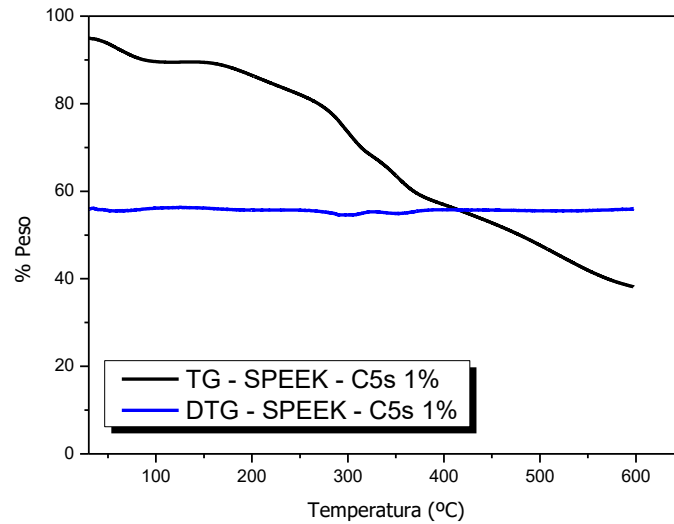
Figura 40 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C₅s 0,25%Figura 41 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C₅s 0,5%

Figura 42 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C₅s 1%

Comparando os resultados das Figuras 40, 41 e 42, verifica-se que os perfis dos termogramas são bastante próximos aos obtidos para as membranas com cargas de C₄s. Entre os diferentes teores de C₅s, nota-se que as amostras com teores de 0,25% e 0,5% apresentam perfis próximos, enquanto, as amostras com teor de 1%, sugerem uma maior resistência térmica das membranas compósitas, na faixa de 100 a 400 °C, aproximadamente.

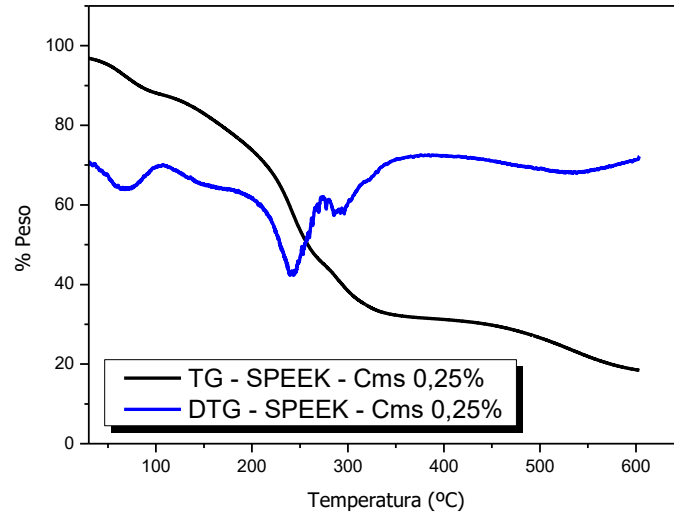
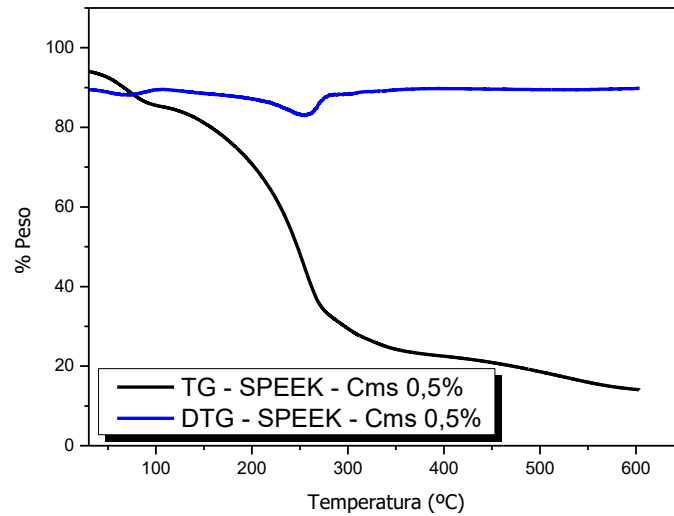
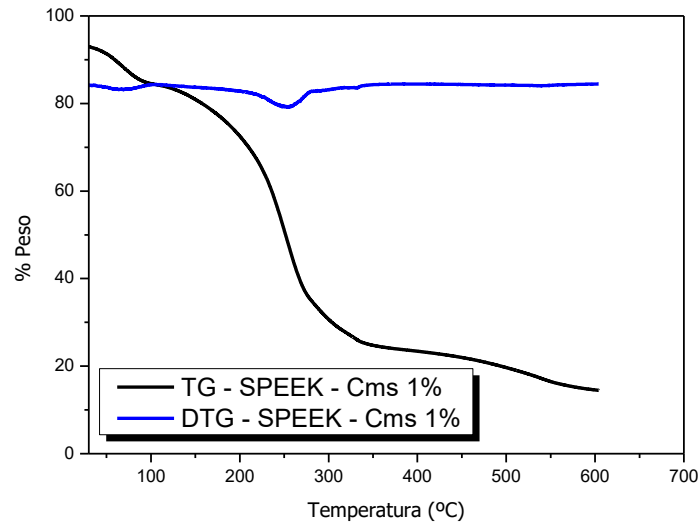
Figura 43 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C_{ms} 0,25%Figura 44 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C_{ms} 0,5%

Figura 45 - Curvas de TG/DTG para a membrana SPEEK-C_{ms} 1%



Observando as curvas da Figura 43, nota-se que os eventos térmicos de perda de água (até, aproximadamente, 110 °C) e de perdas de grupos oxigenados e sulfonados (segundo pico da DTG) estão mais pronunciados, em relação aos observados para os teores de cargas mais elevados. Entre as membranas com teores de 0,5% e 1% (Figuras 44 e 45), não se notam diferenças significativas no comportamento térmico. Pode-se concluir que, os teores de C_{ms} de 0,5% e 1%, contribuíram para elevar a resistência térmica das membranas.

Para fins comparativos, a Tabela 14 apresenta as estimativas percentuais de perdas de massa das membranas compósitas para o intervalo de temperatura de 100 a 200 °C.

Tabela 14 - Porcentagem de perda de massa no intervalo de 100 a 200 °C

membrana	100 – 200 °C
	perda mássica (%)
PEEK	0
SPEEK	14,3
SPEEK-C ₄ S 0,25%	7,7
SPEEK-C ₄ S 0,5%	11,5
SPEEK-C ₄ S 1%	24,0
SPEEK-C ₅ S 0,25%	20,9
SPEEK-C ₅ S 0,5%	10,3
SPEEK-C ₅ S 1%	3,3
SPEEK-C _m S 0,25%	24,5
SPEEK-C _m S 0,5%	16,5
SPEEK-C _m S 1%	13,9

Analisando as curvas e os resultados da Tabela 14, observa-se que, apesar de algumas membranas compósitas apresentarem maior perda de massa em relação à membrana de SPEEK puro, na faixa de temperatura estudada, a velocidade de degradação foi menor, ou seja, a estabilidade da membrana foi mantida por mais tempo, o que é bom para a operação como PaC. Logo, as cargas nanométricas atuaram como reforços da matriz polimérica, sendo os compósitos SPEEK-C₄S 0,25% e SPEEK-C₅S 1% os que tiveram as menores perdas de massa no intervalo de temperatura analisado. Apesar de ter havido o cuidado na seleção das amostras das membranas, observou-se que, algumas, não estavam tão uniformes, com a presença de bolhas e a aglomeração de cargas em algumas partes. Logo, estes fatores podem ter influenciado nos resultados e, portanto, sugere-se, para estudos futuros, que as técnicas de obtenção das membranas compósitas sejam aperfeiçoadas.

Observa-se, neste intervalo de temperatura, que as membranas compósitas apresentaram maiores perdas em relação a membrana de SPEEK, indicando a degradação dos grupos sulfônicos e oxigenados presentes nas cargas, com exceção à membrana de SPEEK-C₅S 1%. Neste De 370 a 450 °C, aproximadamente, degradam-se as cadeias laterais flexíveis e segue a perda de massa em menor velocidade. Por fim, acima de 560 °C, ocorre a degradação da cadeia polimérica do PEEK (GAO *et al.*, 2018).

Os resultados da análise da DSC são apresentados nas Figuras 46 a 56.

Figura 46 - DSC da membrana de PEEK

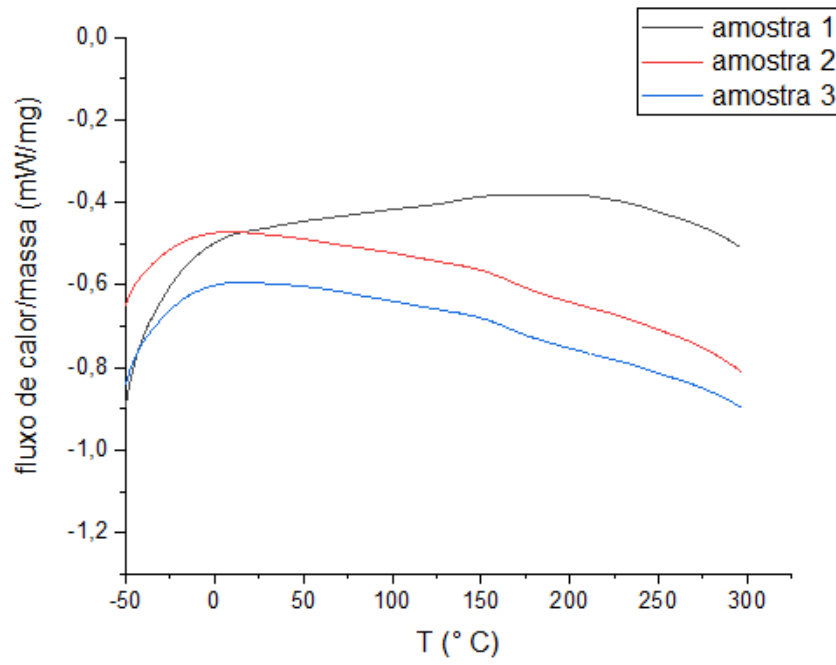


Figura 47 - DSC da membrana de SPEEK

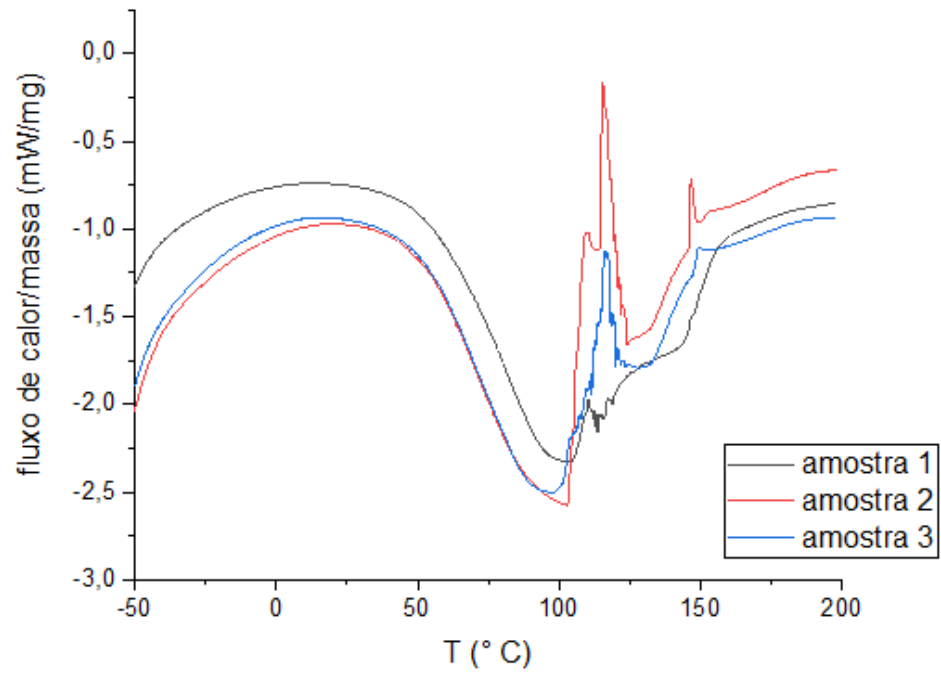
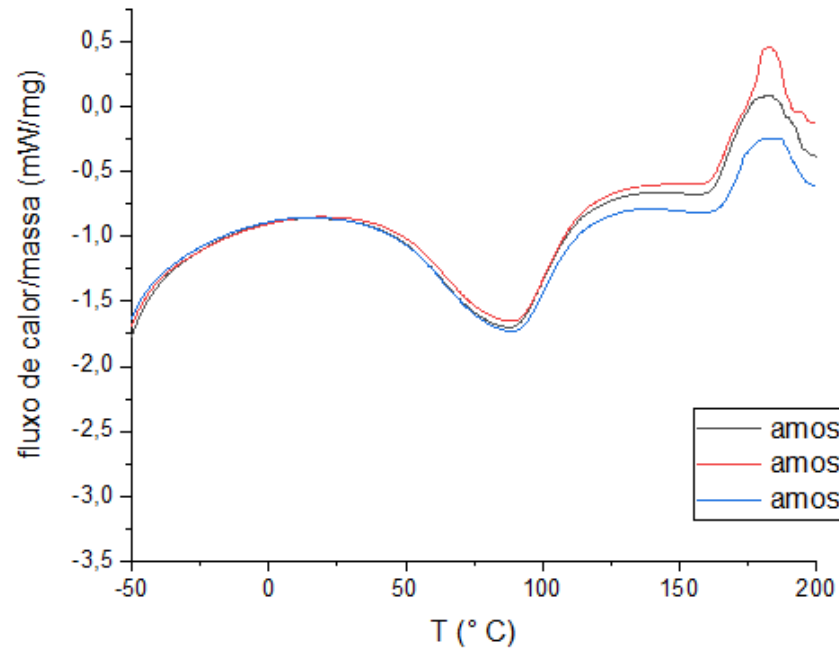
Figura 48 - DSC da membrana SPEEK-C₄s 0,25%

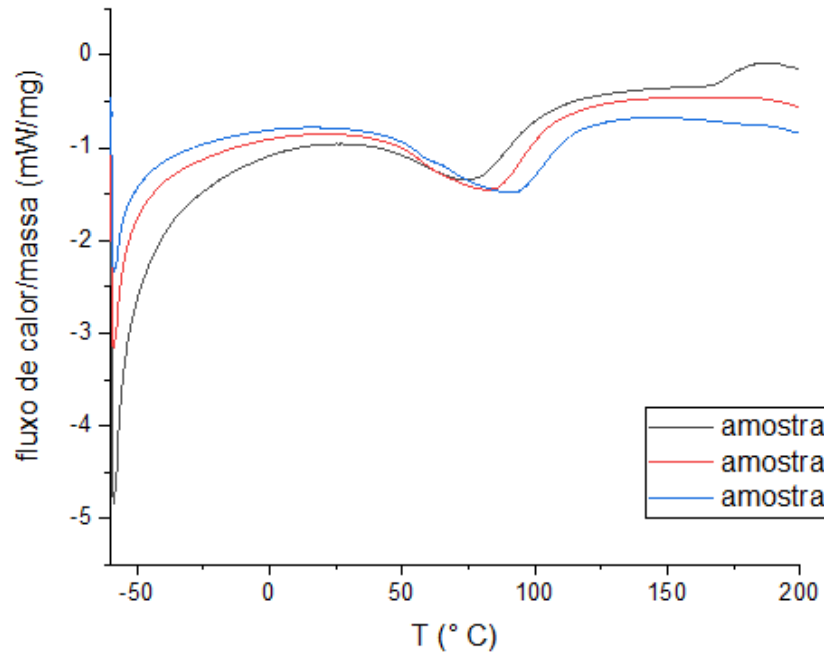
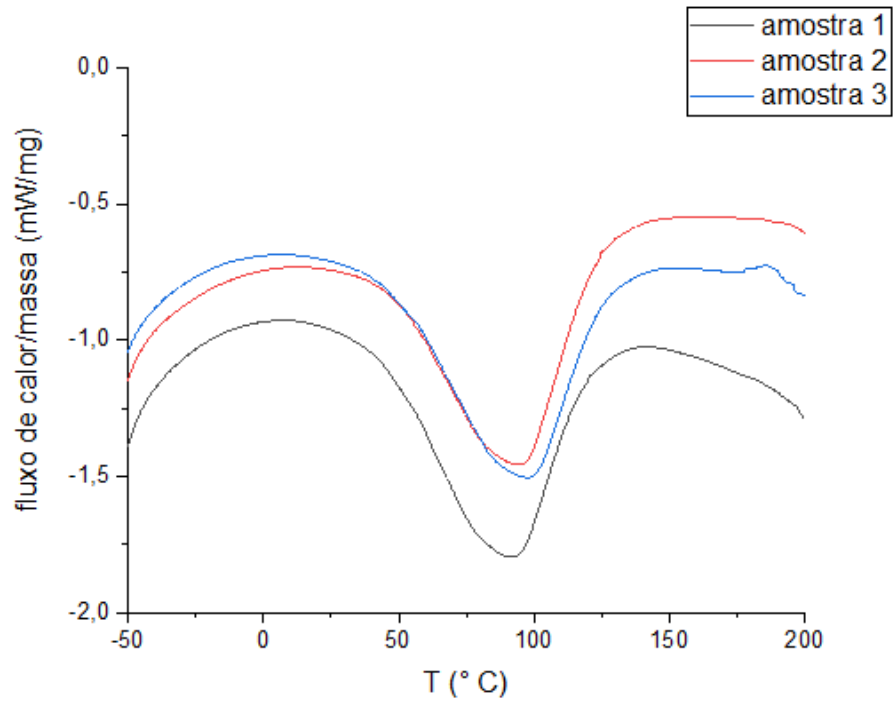
Figura 49 - DSC da membrana SPEEK-C₄s 0,5%Figura 50 - DSC da membrana SPEEK-C₄s 1%

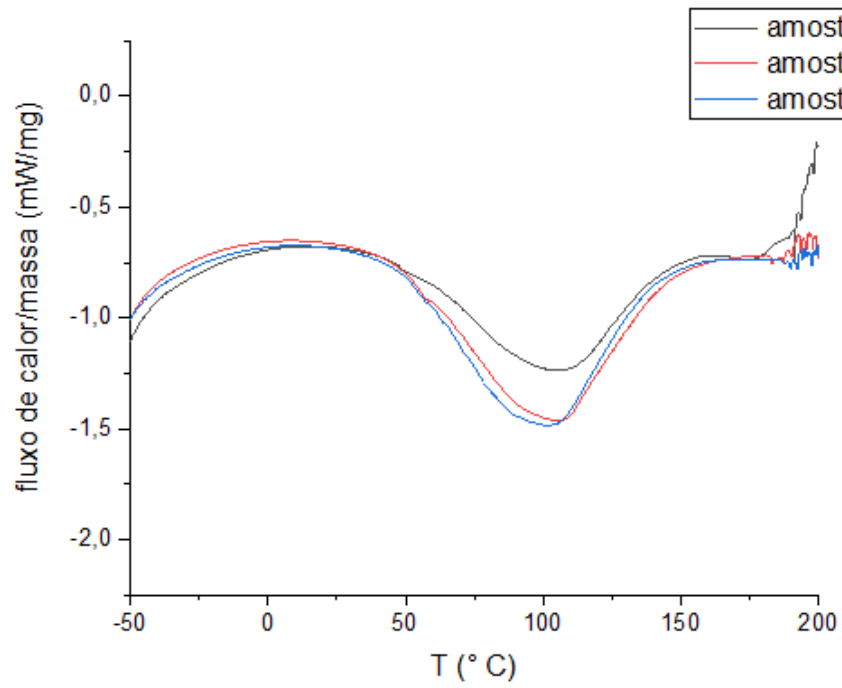
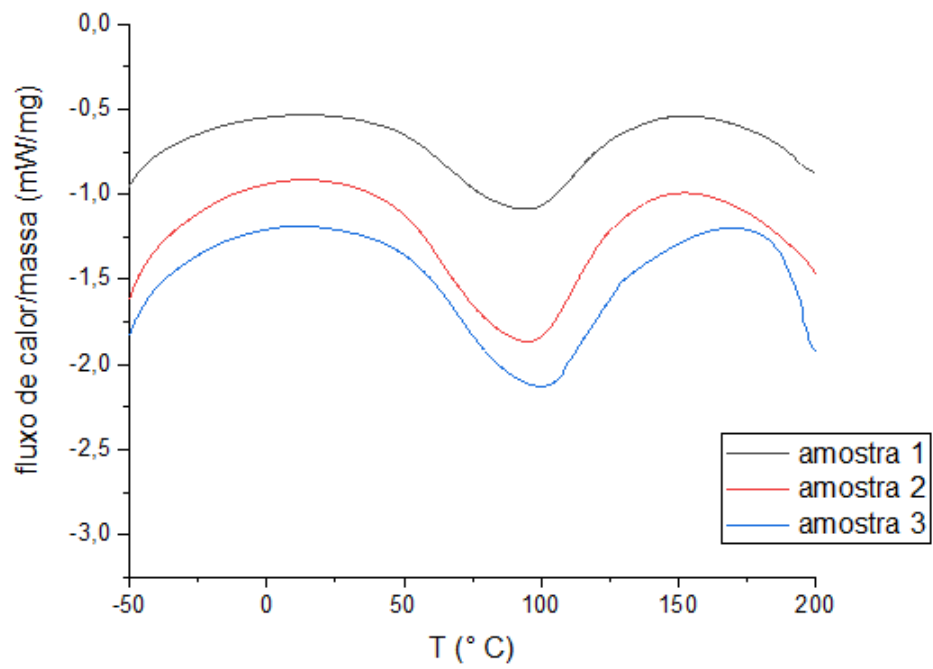
Figura 51 - DSC da membrana SPEEK-C₅S 0,25%Figura 52 - DSC da membrana SPEEK-C₅S 0,5%

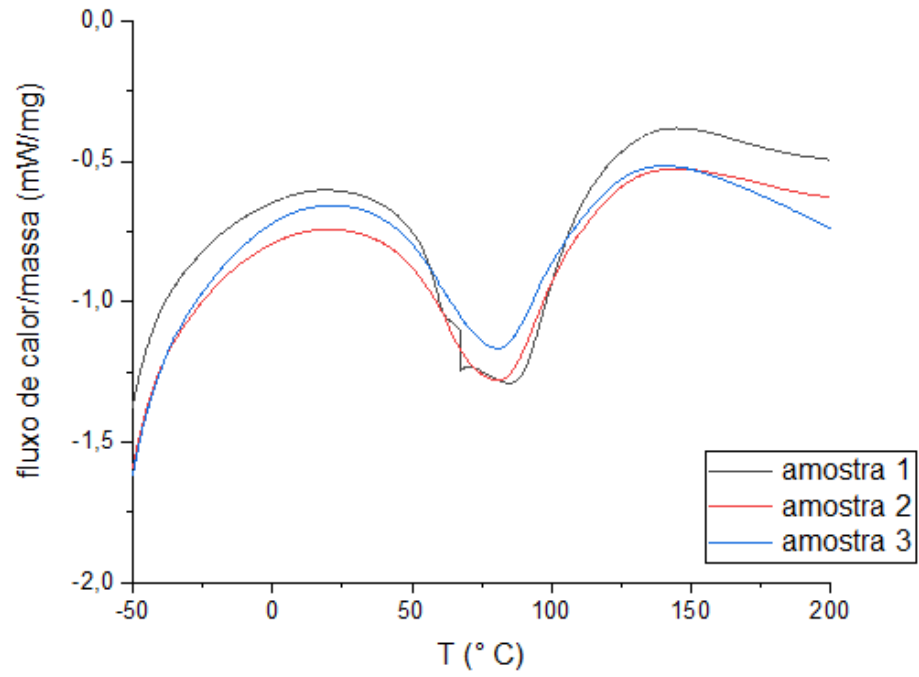
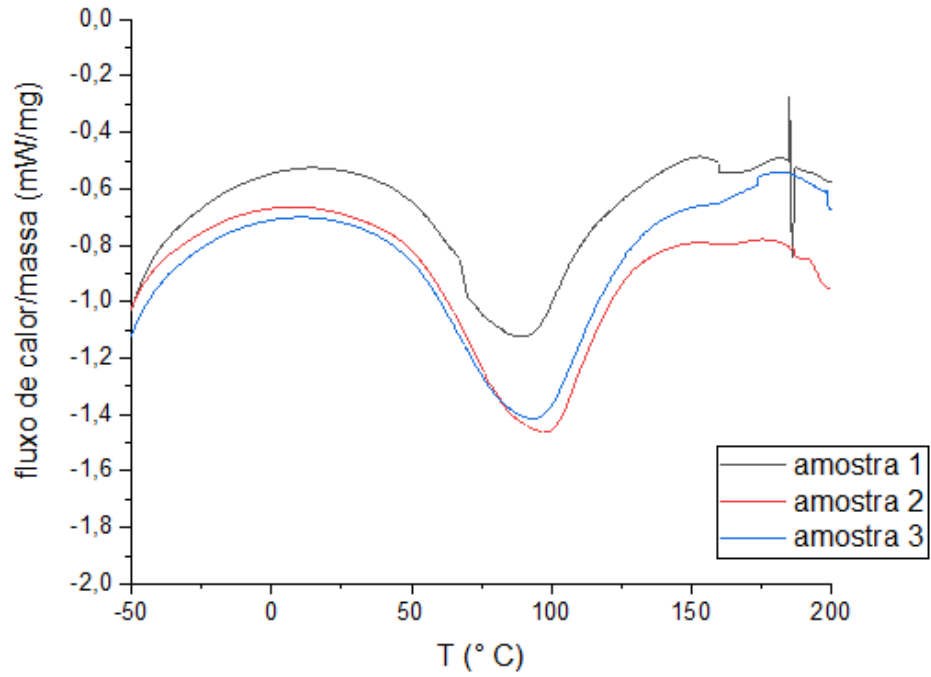
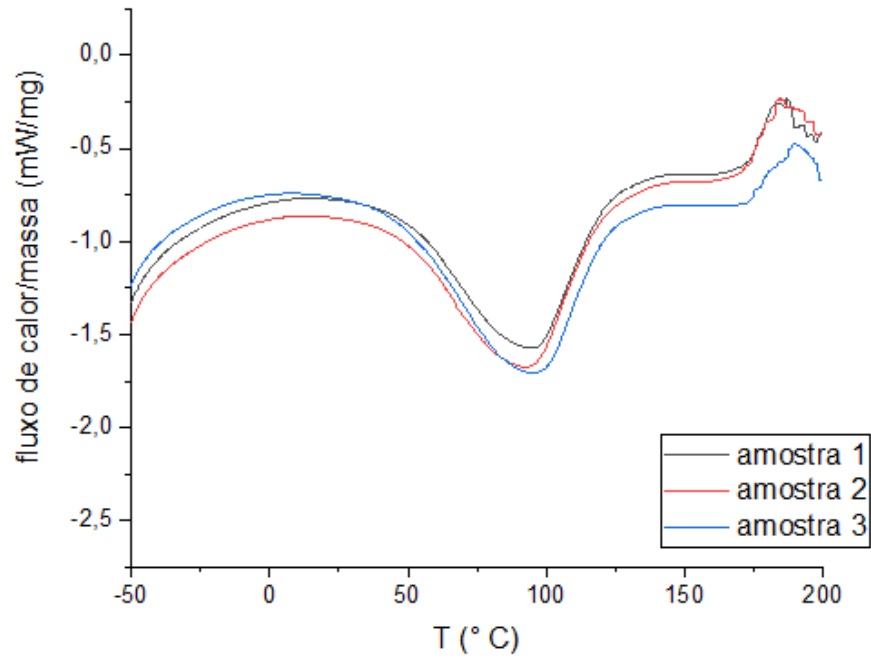
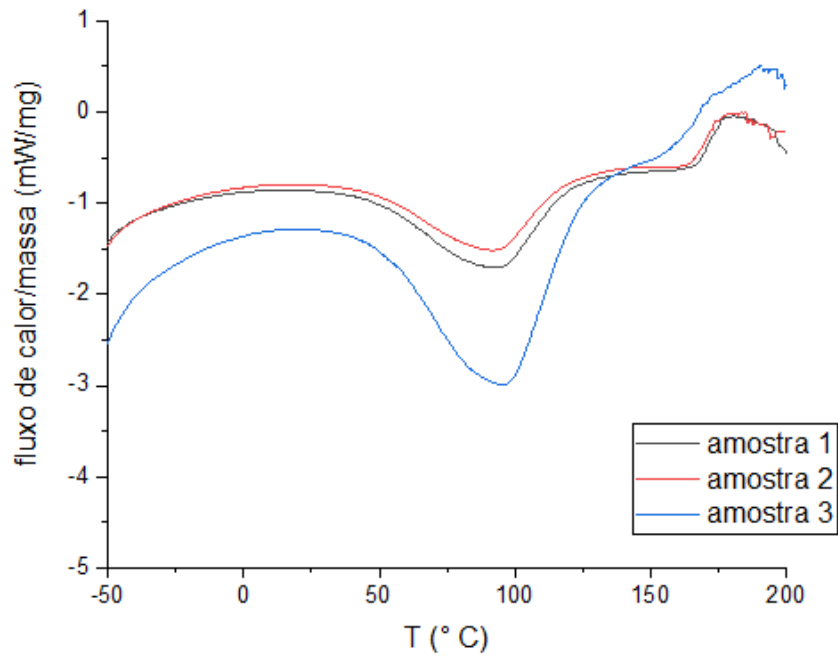
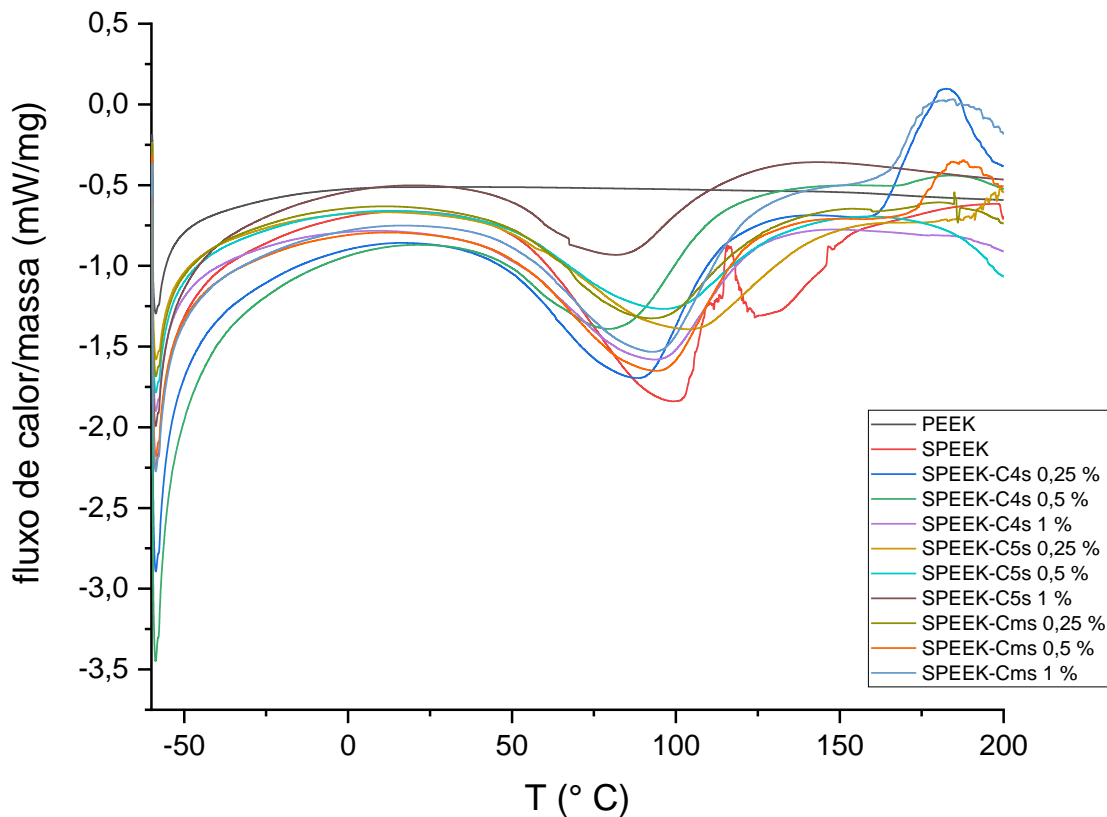
Figura 53 - DSC da membrana SPEEK-C₅s 1%Figura 54 - DSC da membrana SPEEK-C_ms 0,25%

Figura 55 - DSC da membrana SPEEK-C_{ms} 0,5%Figura 56 - DSC da membrana SPEEK-C_{ms} 1%

As curvas de DSC foram plotadas até a temperatura máxima de interesse para a operação de uma PaC. Analisando as Figuras 46 a 56, observa-se que, os resultados da análise térmica de DSC, corroboram os resultados apresentados pela técnica de TGA, ou seja, em geral, as cargas de SGO proporcionaram ganhos às membranas de SPEEK, em termos de estabilidade térmica. A Figura 57 apresenta o compilado de resultados de DSC para todas as membranas compósitas avaliadas.

Figura 57 - Gráfico comparativo com os resultados de DSC para todas as membranas



Observando os comportamentos térmicos, pode-se afirmar que as membranas iniciam o primeiro estágio de decomposição mássica até, aproximadamente, 100 °C. Entre 100 e 120 °C observam-se picos de eventos endotérmicos relacionados, basicamente, à perda de água. No intervalo entre 120 a 200 °C, nota-se certa estabilidade

para as membranas, ou seja, as cargas de SGO atuaram como reforços para matriz polimérica.

Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) para o SPEEK dependem do grau de sulfonação e são superiores a T_g do PEEK, uma vez que as ligações iônicas cruzadas dos grupos $-SO_3H$ com o esqueleto do PEEK aumentam a rigidez deste polímero. Em geral, são encontrados valores superiores a 170 °C. A fusão deste polímero ocorre na faixa de 200 a 220 °C e a sua decomposição a partir de, aproximadamente, 400 °C (UNNIKRSNAN *et al.*, 2013). Para fins comparativos, a Tabela 15 apresenta valores de T_g , da temperatura de fusão (T_f) e da temperatura de decomposição (T_d), que corresponde à perda $\geq 95\%$ da massa do polímero, para o PEEK, SPEEK e do Nafion®.

Tabela 15 - Comparação de propriedades térmicas do PEEK, SPEEK e Nafion®

Polímero	T_g (°C)	T_f (°C)	T_d (°C)
PEEK	~ 168	~ 343	~ 550
SPEEK	> 170	~ 245	~ 450
Nafion®	150 – 180	~ 230	~ 580

Fonte: UNNIKRSNAN *et al.*, 2013; TRINDADE, 2015; MARRERO *et al.*, 2017; Victrex Data Sheet.

Através das análises térmicas e com base na literatura, a T_g do SPEEK está relacionada à um pico de relaxação em torno de 160 °C (TRINDADE, 2015). Os compósitos, em sua maioria, apresentam valores inferiores e próximos da T_g do SPEEK, indicando a mobilidade da fase amorfa e a manutenção da estabilidade térmica das membranas (CAO *et al.*, 2018).

Conforme esperado, a carga de SGO, mesmo em percentuais reduzidos, proporcionou melhorias na estabilidade térmica das membranas compósitas em comparação com a membrana polimérica sulfonada (de SPEEK puro). Diante dos resultados apresentados, as membranas poliméricas de SPEEK com reforços nanoparticulados de SGO são potencialmente aplicáveis como PaCs.

CONCLUSÃO

Através das técnicas de caracterização empregadas, pode-se concluir que o processo de oxidação química do grafite foi efetivo, pois introduziu grupos oxigenados à matriz grafítica, gerando o GO. A modificação química do GO, através do processo de sulfonação foi bem-sucedida, uma vez que foram identificados sulfônicos incorporados ao GO, gerando o SGO. Em relação ao planejamento experimental, observou-se que os fatores tempo de reação e concentração de permanganato de potássio foram os mais relevantes para o processo oxidativo e que as caracterizações das cargas corroboram esta conclusão.

Os teores de enxofre nas cargas de SGO variaram de 57% a 61%. Foram obtidas membranas de SPEEK com grau de sulfonação de 76%. Através dos resultados de FRX, observou-se que, entre as membranas compósitas SPEEK-SGO 0,25%, SPEEK-SGO 0,5% e SPEEK-SGO 1%, não houve variação significativa dos teores de enxofre entre si, indicando que o teor de enxofre na membrana independe da quantidade de carga adicionada, existindo um limite de incorporação de SGO na membrana.

As análises térmicas comprovaram que as cargas de SGO atuaram como reforços para a matriz polimérica de SPEEK, ainda que em baixos percentuais, contribuindo para o aumento da estabilidade térmica das membranas.

Baseando-se nos resultados dos trabalhos de Heo *et al.* (2013), Kumar *et al.* (2014), Cao *et al.* (2018) e Sigwadi *et al.* (2019), para as membranas compósitas desenvolvidas no trabalho atual, espera-se uma elevada condutividade de prótons. A determinação da impedância eletroquímica é recomendada para um trabalho futuro. Tendo em vista todos os resultados apresentados, espera-se que as membranas compósitas SPEEK-SGO estudadas apresentem um bom desempenho como PaCs.

REFERÊNCIAS

ABDOLHOSSEINZADEH, S. *et al.* **Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide.** Scientific Reports, 5, 10160. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep10160>>. Acesso em: 21 mai 2023.

ASCOM/MCTIC. **Nanotecnologia: a engenharia da vida que promove avanços científicos sem precedentes**, 2019. Disponível em: <http://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/salaImprensa/noticias/arquivos/2017/11/Nanotecnologia_a_engenharia_da_vida_que_promove_avancos_cientificos_sem_precedentes.html?searchRef=nanotecnologia&tipoBusca=expressaoExata#>. Acesso em: 21 abr 2020.

ATKINS, P. W. **Shriver & Atkins' inorganic chemistry.** Oxford University Press, 5th ed., p. 851, 2010.

BARRETO, E. G., FIUZA, R. A., CATÃO, R. S., PEPE, Y., JOSÉ, N. M., BOAVENTURA, J. S. **Caracterização de membranas poliméricas obtidas a partir do S-PEEK para aplicação em células combustíveis do tipo PEM.** 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, Paraíba. 2007. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/642.pdf>>. Acesso em: 02 dez 2019.

BARROS, D. **Com o grafeno, o Brasil briga pela ponta.** Revista Exame, 01 maio 2014. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/revista-exame/com-o-grafeno-o-brasil-briga-pela-ponta/>>. Acesso em: 11 out 2019.

BÉBIN P., CARAVANIER M., GALIANO H. **Nafion1/clay-SO₃H membrane for proton exchange membrane fuel cell application.** J MembSci; 278: 35–42. 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673880500774X>>. Acesso em: 04 dez 2019.

BEYDAGHI, H., JAVANBAKHT, M., KOWSARI, E. **Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/sulfonated graphene oxide nanocomposite membranes for use in PEMFCs.** Industrial and Engineering Chemistry Research. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie502491d>>. Acesso em: 17 abr 2020.

BEZERRA *et al.* **Obtenção e Caracterização de Membranas Obtidas a partir de Blendas Poliméricas de Poliamida 6.** Polímeros, vol. 24, n. 3, p. 381-387. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.023>>. Acesso em: 21 mar 2020.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction.** Materials & Design, p. 885. 2010.

CAO, N., ZHOU, C., WANG, Y., JU, H., TAN, D., LI, J. **Synthesis and characterization of sulfonated graphene oxide reinforced sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK) composites for proton exchange membrane materials.** *Materials*, 11, 516. 2018. Disponível em: <[doi:10.3390/ma11040516](https://doi.org/10.3390/ma11040516)>. Acesso em: 11 abr 2023.

CHANGKHAMCHOM, S., SIRIVAT, A. **Sulfonated (graphene oxide/poly(ether ketone ether sulfone) (S-GO/S-PEKES) composite proton exchange membrane with high proton conductivity for direct methanol fuel cell.** *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 1900-1913. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1587770>>. Acesso em: 20 mar 2020.

CHEN, F, YING, J., WANG, Y., DU, S., LIU, Z., HUANG, Q. **Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites.** *Carbon* 96, 836–842. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.023>>. Acesso em: 12 fev 2020.

CNI. Agência de notícias. **73% das empresas têm interesse em aplicar nanotecnologia em seus processos.** Disponível em: <<https://noticias.portaldaindustria.com.br/noticias/competitividade/73-das-empresas-tem-interesse-em-aplicar-nanotecnologia-em-seus-processos/>>. Acesso em: 13 fev 2021.

COLEMAN, J. N. et al. **Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials.** *Science*, vol. 331, p. 568-571. 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/49809453_Two-Dimensional_Nanosheets_Produced_by_Liquid_Exfoliation_of_Layered_Materials>. Acesso em: 17 abr 2020.

COMO uma célula de combustível e o hidrogênio funcionam? **Automóveis elétricos**, 09 de junho de 2013. Disponível em: <<https://automoveiseletricos.blogspot.com/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html>>. Acesso em 20 mai 2020.

CORDEIRO, G. L. **Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para a oxidação do etanol.** Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2018.

DEBARATI, R. C.; CHANDERPRATAP, S.; AMIT, P. **Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis.** *RSC Advances*, v. 4, p. 15138-15145, 2014.

DE CARVALHO, L. M., TAN A. R., GOMES A. D. S. **Nanostructured membranes based on sulfonated poly(aryl ether sulfone) and silica for fuel-cell applications.** *Journal of Applied Polymer Science*; 110: 1690–1698. 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.28751>>. Acesso em: 25 nov 2019.

DIAS, J. P. **Óxido de grafeno funcionalizado com grupos sulfônicos: um novo catalisador para a síntese de biodiesel.** Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado

em Química). Universidade Federal Fluminense. Niterói. 2016. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/6494/Monografia%20Julianna%20Pinho_vers%c3%a3o%20final_04_08.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 22 mai 2021.

DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G. **Transparent and conductive films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization**. Chemical communications, vol. 7, nº 9, p. 2592-2594. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C0CC04304D>>. Acesso em: 18 abr 2020.

DRESCH, M. A. **Síntese e caracterização eletroquímica de membranas híbridas Nafion-SiO₂ para aplicação como eletrólito polimérico em células a combustível tipo PEM**. Dissertação (Mestrado em Ciências e na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2009. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-26092011-141218/publico/2009DreschSintese.pdf>>. Acesso em: 25 nov 2019.

DU, C. ZHAO, T. LIANG, Z. **Sulfonation of carbon-nanotube supported platinum catalysts for polymer electrolyte fuel cells**. Journal of Power Sources; 176(1): 9–15. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.016>>. Acesso em: 21 mai 2020.

DUARTE, M. A. **Grafita Natural**. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/grafita-natural-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 17 abr 2020.

ESTEVES, A. C.; TIMMONS, A. B., TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos**. Aveiro, Portugal. Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 798-806. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500020>. Acesso em: 02 dez 2019.

FERREIRA, V. B. **Institutos nacionais de ciência e tecnologia de nanotecnologia**. In: E-science e políticas públicas para ciência, tecnologia e inovação no Brasil [online]. Salvador: EDUFBA, pp. 107-137. ISBN: 978-85-232-1865-2. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.7476/9788523218652.0008>>. Acesso em: 04 ago 2023.

FILHO, J. T., OLIVEIRA, S. P., ALMEIDA, M. D., MORAES, L. S. **Quantitative determination of sulfur content in sulfonated MMT clay by X-ray fluorescence**. Anais do WHEC 2018 – 22nd World Hydrogen Energy Conference, Rio de Janeiro. 2018.

FIM, F. C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/63133/>>

000869547.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 abr 2020.

FRANK GROUP – SOFT MATTER LABORATORY. **PEM fuel cells**. Stanford University. Disponível em: <http://web.stanford.edu/group/frankgroup/research_topic_3.html>. Acesso em: 31 out 2019.

FUEL CELL HANDBOOK. U.S. 7th edition. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. Morgantown. 2004. Disponível em: <<https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/FCHandbook7.pdf>>. Acesso em: 15 abr 2022.

GAO *et al.* **Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin c and amino acid**. Chemistry of Materials, 22, 2213–2218. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm902635j>>. Acesso em: 10 ago 2020.

GAO, S. *et al.* **Sulfonated graphene oxide-doped proton conductive membranes based on polymer blends of highly sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfonated polybenzimidazole**. Journal of Applied Polymer Science, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.46547>>. Acesso em: 18 abr 2020

GAO, W. **Graphene oxide: reduction recipes, spectroscopy and applications**. Springer. 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-319-15500-5>>. Acesso em: 18 abr 2020

GEIM, A., NOVOSELOV, K. **The rise of graphene**. Nature Materials 6, 183-191. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat1849>>. Acesso em: 18 out 2020.

GONZÁLEZ, S. **Agência CNI de notícias. Inovação e tecnologia**. 2018. Disponível em: <<https://noticias.portaldaindustria.com.br/noticias/inovacao-e-tecnologia/evolucao-da-nanotecnologia-no-brasil-requer-aproximacao-entre-universidade-e-industria/>>. Acesso em: 18 abr 2020.

HABERT, A.C., BORGES C.P., NOBREGA, R., **Processos de Separação com Membranas**. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.

HE, D. *et al.* **Simultaneous sulfonation and reduction of graphene oxide as highly efficient supports for metal nanocatalysts**. Carbon, 66, 312-319. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.005>>. Acesso em: 20 abr 2020.

HEO, Y; IM, H.; KIM, J. **The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells**. Journal of Membrane Science, 425-426. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.019>>. Acesso em: 18 mai 2021.

HICKNER, M. A., GHASSEMI, H., KIM, Y. S., EINSLA, B. R., MCGRATH J. E. **Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)**. Chem. Rev.,104, 4587-4612. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr020711a>>. Acesso em: 08 mai 2020.

HOFFMANN, E. G. N. **Evoluir sem Poluir – A Era do Hidrogênio, das Energias Sustentáveis e das Células a Combustível**. Brasil H2 Fuel Cell Energy, Curitiba. 2005.

HUMMERS, S. W., OFFEMAN, E. R. **Preparation of Graphitic Oxide**. National Lead Company Fellowship at Mellon Institute of Industrial Research. 1958.

INCT. **Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono**. Disponível em: <<http://inct.cnpq.br/web/inct-nanocarbono>>. Acesso em: 18 abr 2020.

JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Copyright© John Wiley & Sons, Inc.1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9781118521014.fmatter>>. Acesso em: 04 mai 2023.

JONES, D.J., ROZIÈRE, J. **Recent advances in the functionalization of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications**. Journal of Membrane Science; 185: 41–58. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00633-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00633-5)>. Acesso em: 30 nov 2019.

KANG et al. **Novel sulfonated graphene oxide incorporated polysulfone nanocomposite membranes for enhanced-performance in ultrafiltration process**. Chemosphere, vol. 207, 581-589. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.141>>. Acesso em: 15 abr 2020.

KRISHNAN, D. **Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities**. Nano Today. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.02.003>>. Acesso em: 10 jan 2020.

KUCERA, F., JANCAR, J. **Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation**. **Polymer Engineering and Science**, N^o. 5 ed.: 783-792. 1998. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/229509135_Homogeneous_and_heterogeneous_sulfonation_of_polymers_A_review/link/5d4bbbfd92851cd046ab0fc1/download>. Acesso em 02 dez 2019.

KUMAR, R., MAMLOUK M., SCOTT, K. **Sulfonated polyether ether ketone – sulfonated graphene oxide composite membranes for polymer electrolyte fuel cells**. Royal Society of Chemistry Adv., 4, 617–62. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C3RA42390E>>. Acesso em: 20 mar 2020.

LING, S. **Structure and Synthesis of Graphene Oxide**. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>>. Acesso em: 10 jan 2020.

LIU, X. *et al.* **Preparation of yolk-shell sulfur/carbon nanocomposite via an organic solvent route for lithium–sulfur batteries**. Journal of Solid State Electrochemistry, 18:2077–2085. 2014. Disponível em: <[doi:10.1007/s10008-014-2450-y](https://doi.org/10.1007/s10008-014-2450-y)>. Acesso em: 11 abr 2023.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. 8ª reimpressão. São Paulo: Edgard Blücher. 2019.

MARASCHIN, T. G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2016. Disponível em: <<http://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/9540/1/000481910-Texto%2bCompleto-0.pdf>> Acesso em: 04 dez 2019.

MARION, B.; HASAN, N. **Grafeno: inovações, aplicações e sua comercialização**. Interfaces Científicas - Exatas e Tecnológicas, Aracaju. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.17564/2359-4942.2016v2n1p29-40>>. Acesso em: 05 ago 2019.

MARRERO, J. C. *et al.* **Sulfonation degree deffecton ion-conducting SPEEK-titanium oxide membranes properties**. Polímeros, 27 (3), 189-194,2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.07216>>. Acesso em: 20 set 2021.

MISHRA, A. K *et al.* **Enhanced mechanical properties and proton conductivity of Nafion–SPEEK–GO composite membranes for fuel cell applications**. Journal of Membrane Science, 458, 128-135. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.073>>. Acesso em: 20 agosto 2021.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8a. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2013.

MORALES-ACOSTA, D. *et al.* **Comparative methods for reduction and sulfonation of graphene oxide for fuel cell electrode applications**. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 44, 12356-12364. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.091>>. Acesso em: 15 mai 2021.

NICOTERA, I. *et al.* **Sulfonated Graphene Oxide Platelets in Nafion Nanocomposite Membrane: Advantages for Application in Direct Methanol Fuel Cells**. The Journal of Physical Chemistry, 118 (42): 24357-24368. 2014. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp5080779>>. Acesso em: 05 ago 2019.

OLIVEIRA, F. M. **Estudo da utilização do óxido de grafeno e do óxido de grafeno imobilizado em matriz de poli(divinilbenzeno) visando o tratamento de rejeito**

radioativo líquido contendo céσιο-137. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear). Ipen, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-25032019-104214/pt-br.php>>. Acesso em: 10 jan 2021.

PASCHOALINO, M. P., MARCONE, G. P. S., JARDIM, W. F. **Os nanomateriais e a questão ambiental.** Química Nova, Vol. 33, No. 2, 421-430. 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422010000200033&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 18 abr 2020.

PASSOS, A. A. *et al.* **Obtenção de nanocompósito de EVA/SÍLICA e caracterização por ressonância magnética nuclear no estado sólido.** Polímeros, 98-102. 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v21n2/aop_0706.pdf>. Acesso em: 04 dez 2019.

PATON-CARRERO, A. *et al.* **Influence of the oxidizing agent in the syntesis of graphen oxide.** Journal of Materials Science, 55, 2333-2342. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04116-0>>. Acesso em: 09 abr 2020.

PERREAULT, F., FARIA, A. F., ELIMELECH, M. **Environmental applications of graphene-based nanomaterials.** Chemycal Society Review, 44, 5861-5896. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C5CS00021A>>. Acesso em: 21 mar 2020.

RADJENOVIC, J. *et al.* **Membrane Bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology.** The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 5, Part S/2: 37–101. 2007. Disponível em: <https://sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/RADJENOVIC%202008%20MBR%20as%20an%20Advanced%20Wastewater%20Treatment%20Technology.pdf> Acesso em: 10 mar 2020.

RAFFIE *et al.* **Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content.** ACS NANO. Vol. 3, Nº 12, 3884-3890. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn9010472>>. Acesso em: 20 mai 2020.

SANTANA, W. **Grafeno abre espaço para inovação e empresas investem em pesquisa.** InfoMoney, 2023. Acesso em: 04 ago 2023. Disponível em: <www.infomoney.com.br/negocios/grafeno-e-chave-das-empresas-para-nanotecnologia/>. Acesso em: 04 ago 2023.

SIGWADI, R., *et al.* **The proton conductivity and mechanical properties of Nafion®/ZrP nanocomposite membrane.** Heliyon. Volume 5, Issue 8, 02240. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02240>>. Acesso em 18 abr 2023.

SOUTO, K. M. *et al.* **Classificação de membranas cerâmicas e poliméricas quanto à faixa de porosidade utilizando um sistema de separação óleo/água em escala de**

laboratório. Revista Matéria, v. 10, n. 3, pp. 437 – 446. 2005. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10680/>> Acesso em: 02 dez 2019.

SU, Y-Het *al.* **Using silica nanoparticles for modifying sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) membrane for direct methanol fuel cell: A significant improvement on cell performance.** Journal of Power Sources, 155 ed.: 111-117. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.233>>. Acesso em: 02 dez 2019.

TRINDADE, L. G. **Membranas poliméricas para células a combustível: estudo de resinas trocadoras de íons combinadas a líquidos iônicos.** Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2015.

UNNIKRISHNAN, L., MOHANTY, S., NAYAK, S. K. **Proton exchange membranes from sulfonated poly (ether ether ketone) reinforced with silica nanoparticles.** High Performance Polymers. 25 (7), 854 – 867. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177%2F0954008313487392>>. Acesso em: 05 ago 2019.

VICTREX Data Sheet. Disponível em: <<https://www.victrex.com/en/datasheets>>. Acesso em: 10 ago 2021.

WANG, H., YU, H. PENG, F. LV, P. **Methanol electrocatalytic oxidation on highly dispersed Pt/sulfonated-carbon nanotubes catalysts.** Electrochemistry Communications; 8(3): 499–504. 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2006.01.019>>. Acesso em: 02 mar 2020.

WANG, S. ZHANG, Y., ABIDI, N., CABRALES, L. **Wettability and surface free energy of graphene films.** Langmuir, vol. 25, nº 18, p. 11078-11081. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la901402f>>. Acesso em: 15 jun 2020.

WHITENER, K. E., SHEEHAN, P. E. **Graphene synthesis.** Diamond and Related Materials, v. 46, p. 25-34. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.006>>. Acesso em: 17 abr 2020.

YANG, G. et al. **Structure of graphene and its disorders: a review.** Science and Technology of Advanced Materials. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>>. Acesso em: 20 mai 2020.

YEE, R. S. L.; ZHANG, K.; LADEWIG, B. P. **The effects of sulfonated poly(ether ether ketone) ion exchange preparation conditions on membrane properties.** Membranes, 3, 182-195. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/membranes3030182>>. Acesso em: 20 ago 2021.

YUSOFF, Y. N *et al.* **Sulfonated graphene oxide as an inorganic filler in promoting the properties of a polybenzimidazole membrane as a high temperature proton**

exchange membrane. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.026>>. Acesso em: 22 mar 2020.

ZAIDI, S.M.J., LAKHI, K.S. (2016). **Sulfonated Aromatic Polymer.** In: Drioli, E., Giorno, L. (eds). Encyclopedia of Membranes. Springer, Berlin, Heidelberg. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_560>. Acesso em 20 mai 2021.

ZARBIN, A. J. G; OLIVEIRA, M. M. **Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis?** Química Nova, Vol. 36, No. 10, 1533-1539. 2013. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/3JPDgp4ZqLGYYgf68grgZ5w/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 18 abr 2020.

ZHANG, J., JIANG, D. **Molecular dynamics simulation of mechanical performance of graphene/graphene oxide paper based polymer composites.** Carbon 67, 784-791. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.078>>. Acesso em: 21 abr 2020.