

DANIELLE FERNANDES AMARO DOS SANTOS

**MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA *IN-SITU* DE SUPERFÍCIES DE
MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE NAFION COM NANOPARTÍCULAS
DE SÍLICA INCORPORADAS**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em Física Aplicada, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S237m
2008

Santos, Danielle Fernandes Amaro dos, 1983-
Microscopia de força atômica *in-situ* de superfícies de
membranas poliméricas de nafion com nanopartículas de
sílica incorporadas / Danielle Fernandes Amaro dos Santos.
– Viçosa, MG, 2008.
xii, 67f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Maximiliano Luis Munford.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 64-67.

1. Física Aplicada. 2. Microscopia de força atômica.
3. *In-situ*. 4. Partículas hidrofílicas. 5. Polímero nafion.
6. Célula a combustível. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22.ed. 530.413

DANIELLE FERNANDES AMARO DOS SANTOS

MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA *IN-SITU* DE SUPERFÍCIES DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE NAFION COM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA INCORPORADAS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada em: 31 de Outubro de 2008.

Prof. Alvaro Vianna N. de C. Teixeira
(Co-Orientador)

Prof. Gino Ceotto Filho

Prof. Marcos da Silva Couto

Prof. Ismael Lima M. Sobrinho

Prof. Maximiliano Luis Munford
(Orientador)

“Faz parte da arte de viver não
barganhar com a oportunidade.”

Maktub

AGRADECIMENTOS

Ao longo dos dois anos de realização deste mestrado, me beneficieei de inúmeros apoios institucionais e pessoais, aos quais expresso o meu reconhecimento e gratidão:

- A Deus por derramar a Sua infinita graça sobre mim e meus entes queridos.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Maximiliano Munford pelo constante incentivo, pela paciência com meus erros e pelo entusiasmo com os meus acertos, sempre indicando a direção a ser tomada. E por fim, por me ensinar a “cortar palavras” e dizer tudo.
- Ao Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca, demais pesquisadores e técnicos do Procel/Ipen, pela fabricação e fornecimento das amostras.
- Pelo saber transmitido nesses anos, pelos professores do departamento de física.
- À comissão orientadora.
- A CAPES e CNPq que contribuíram com apoio financeiro.

Mas não é simplesmente agradecer que quero. Quero trazer para dentro do meu texto aqueles que já o percorrem nas entrelinhas, meus amigos e colegas que partilharam comigo no percurso nesses dois anos.

- Em primeiro a Rosangela, por acreditar na minha potencialidade e por me guiar na busca desse sonho. Para a qual dedico esta dissertação.
- Aos eternos amigos-irmãos, conquistados na graduação, que mesmo de longe sempre me apoiaram, me incentivaram e torceram por mim.
- Ao Mauricio pelo apoio e carinho. Talvez por viver dificuldades semelhantes, sempre entendeu e me ajudou a superar minhas horas de “querer voltar pra casa”.
- As minhas irmãs de coração Deizi, Ju, Thaysa, Marcella e Rafaela, as quais dividi importantes momentos.
- Ao Marcus, meu grande companheiro desse mestrado, por estarmos sempre trilhando os mesmos caminhos, pelo companheirismo e pelas eternas ajudas durante a construção dos conceitos essenciais desta dissertação.
- Aos meus amigos, conquistados nestes dois anos, Leonardo, Vagson, Ronan, Alisson, Igor, Joaquim, Anderson, Samuel, Jackson, Alci, enfim, a todos os colegas e amigos queridos da UFV, cujas presenças, palavras e silêncios rascunharam seus nomes em minha vida.

Por último e de maior importância aos meus amados pais, minha irmã, meus avós e familiares em geral, por serem meu contínuo apoio, ensinando-me a valorizar meus próprios atos, a acreditar em mim mesma e mostrando-me a importância da construção e coerência de meus próprios valores.

ÍNDICE

<i>Lista de Figuras</i>	<i>vii</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>ix</i>
<i>Lista de gráficos</i>	<i>x</i>
RESUMO	<i>xi</i>
ABSTRACT	<i>xii</i>
<i>Introdução</i>	<i>1</i>
Capítulo 1: Microscopia de Força Atômica	<i>3</i>
Microscopia de Força Atômica	<i>4</i>
1.1 Microscopia de Força Atômica	<i>4</i>
1.2 A técnica de microscopia de força atômica	<i>5</i>
1.2.1 Sonda (ponta e cantilever).....	<i>6</i>
1.2.2 Sistema de detecção (fotodiodo e laser).....	<i>8</i>
1.2.3 Sistema de movimentação (conjunto de piezelétricos ou scanner).....	<i>9</i>
1.2.4 A varredura (formação de imagens).....	<i>12</i>
1.3 Modos de operação	<i>13</i>
1.3.1 Semi-contato ou contato intermitente (Tapping Mode).....	<i>14</i>
1.3.1.1 Sinal de fase	<i>17</i>
1.3.2 Microscopia de força atômica <i>in-situ</i>	<i>17</i>
Capítulo 2: Células a combustível e Nafion	<i>19</i>
Células a combustível e Nafion	<i>20</i>
2.1 Célula a combustível	<i>20</i>
2.2 Membrana de troca protônica – Nafion	<i>21</i>
Capítulo 3: Procedimento Experimental	<i>25</i>
Procedimento Experimental	<i>26</i>
3.1 A amostra	<i>26</i>

3.2 Equipamento: Microscópio de ponta de prova	29
3.3 Modo Semi-contato: amplitude reduzida	31
3.4 Análise Quantitativa	33
<i>Capítulo 4: Resultados e Discussões</i>	34
<i>Resultados e Discussões.....</i>	35
4.1. Artefatos observados nas imagens obtidas	35
4.1.1. Presença de detritos na superfície da amostra.....	35
4.1.2. Atraso na resposta do scanner	36
4.1.3. Artefatos devido a obtenção de imagens in-situ (meio líquido)	37
4.1.4. Efeitos de tratamento digital das imagens.....	40
4.2. Análises das imagens de Microscopia de Força Atômica	44
4.2.1. Filmes de Nafion Comercial Puro e Nafion Comercial com de partículas de sílica	44
4.2.2. <i>Nafion</i> Casting Puro e <i>Nafion</i> Casting com partículas de sílica.....	52
4.2.2.1. <i>Nafion</i> Casting Puro	54
4.2.2.2. Comparação: <i>Nafion</i> Casting Puro X <i>Nafion</i> Comercial Puro	54
4.2.2.3. <i>Nafion</i> Casting Dopado	55
<i>Capítulo 5: Conclusões e Perspectivas</i>	61
<i>Conclusões e Perspectivas</i>	62
<i>Referências Bibliográficas.....</i>	64

Lista de Figuras

Fig. 1: Diagrama de organização do microscópio de força atômica. 1-sonda; 2- cerâmicas piezelétricas.....	6
Fig. 2: a) Esquema de chip com cantilever retangular; b) cantilever retangular; c) triangular	7
Fig. 3: a) Pontas piramidais (com base quadrada ou triangular) e b) Ponta cônica.	7
Fig. 4: a) Feixe de laser centralizado (sonda livre); b) força de interação repulsiva e c) força de interação atrativa d) sonda oscilante (presença de forças ora repulsivas ora atrativas).	9
Fig. 5: Força lateral atuando na sonda: representação da mudança de posição lateral do feixe de laser refletido no fotodiodo.	9
Fig. 6: Princípio do elemento do piezo. A diferença de potencial aplicada (V) faz o piezelétrico se esticar ou contrair (ΔL).....	10
Fig. 7: a) scanner tripode; b) scanner tubular; c) esquema de arranjo das cerâmicas piezelétricas num scanner tubular.	11
Fig. 8: Histerese do Piezelétrico.	11
Fig. 9: Seqüência espacial da varredura. Os pontos correspondem a locais onde a sonda realiza medidas.	13
Fig. 10: Curva de força de interação ponta-superfície versus distância.	14
Fig. 11: Sonda oscilando sobre amostra. As senóides representam: a oscilação do piezo oscilador e do sinal detectado no fotodiodo (feixe laser refletido)	15
Fig. 12: Variação da amplitude de oscilação em função da aproximação sonda-amostra.	16
Fig. 13: Esquema de aquisição de dados do modo contraste de fase. Linha continua: sinal de estímulo de vibração do cantilever; Linha pontilhada: sinal de resposta do cantilever.	17
Fig. 14: Esquema ilustrativo do sistema de microscopia de força atômica in-situ.	18
Fig. 15: Célula PEMFC.	20
Fig. 16: Estrutura química do Nafion	22
Fig. 17: Ilustração dos métodos de inserção de nanopartículas: a) Sol-gel e b) Casting.....	27
Fig. 18: Esquema ilustrativo da seqüência de obtenção de imagens.	28
Fig. 19: Microscópio de SPM modelo NTEGRA.....	29
Fig. 20: 1-Célula líquida; 2- amostra (destacado pelo pontilhado); 3- marca posição amostra (marca azul); 4 e 5 - grampos e 6 - porta amostra (pastilha branca).	30
Fig. 21: Esquema do microscópio de força atômica in-situ.....	31
Fig. 22: Amostra Nafion teste: Imagem topográfica $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ da varredura com set point de 50%. Apresenta a marca deixada pelo set point de 30%.....	32
Fig. 23: Imagens topográficas (AFM in-situ) de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de Nafion Comercial: a) amostra com a presença de sujeiras e b) amostra que recebeu tratamento de limpeza.....	36
Fig. 24: Imagens topográficas (AFM in-situ) de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$: a) imagem com distorção no início da varredura e b) imagem subsequente sem distorção.	37
Fig. 25: Torção do cantilever sobre influência de força de arraste aplicada pelo meio.	38
Fig. 26: Imagens topográficas (AFM in-situ) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$: a) Trace e b) Retrace.....	39

<i>Fig. 27: Imagens topográfica (AFM in-situ) de 5 X 5 μm^2: a) trace;b) retrace.....</i>	<i>40</i>
<i>Fig. 28: Imagens topográficas (AFM in-situ) de 5 X 5 μm^2 a) imagem sem tratamento;b) imagem com ajuste de Flatten; c) imagem nivelada. Perfis da linha destacada: d) imagem sem tratamento; e) imagem com ajuste de Flatten e f) imagem nivelada.....</i>	<i>42</i>
<i>Fig. 29: Imagens topográficas (AFM in-situ) 10 X 10 μm^2: a) imagem sem tratamento; b) imagem tratada com Subtract plane; c) imagem tratada com Flatten de primeira ordem e d) imagem tratada com Flatten de segunda ordem.....</i>	<i>43</i>
<i>Fig. 30: a) imagem topográfica sem tratamento e b) imagem topográfica tratada com Flatten. (AFM in-situ) ..</i>	<i>44</i>
<i>Fig. 31: Nafion Comercial, imagens de 10 X 10 μm^2: a) imagem topográfica lado A; b) imagem topográfica lado B; c) imagem contraste de fase lado A e d) imagem de contraste de fase lado B.....</i>	<i>45</i>
<i>Fig. 32: Nafion Comercial Dopado, imagens de 10 X 10 μm^2: a) lado A e b) lado B.....</i>	<i>47</i>
<i>Fig. 33: Imagens topográficas 5 X 5 μm^2: a) Nafion Comercial lado A e b) Nafion Comercial Dopado.....</i>	<i>49</i>
<i>Fig. 34: Nafion Comercial Puro (2 X 2 μm^2): a) imagem topográfica; b) imagem de contraste de fase e Nafion Comercial Dopado (2X2 μm^2): c) imagem topográfica e d) imagem de contraste de fase.....</i>	<i>50</i>
<i>Fig. 35: Imagem topográficas (AFM in-situ) de 10 X 10 μm^2 de Nafion Casting Puro: a) lado A e b) lado B e Nafion Casting Dopado: c) lado A e d) lado B.....</i>	<i>51</i>
<i>Fig. 36: Nafion Casting Dopado - , superfície recoberta por partículas, imagens de 10 X 10 μm^2: a) imagem topográfica e b) imagem de contraste de fase.....</i>	<i>55</i>
<i>Fig. 37: Nafion Casting Dopado - partículas espalhadas sobre a superfície, imagens de 10 X 10 μm^2: a) imagem topográfica e b) imagem de contraste de fase.....</i>	<i>56</i>
<i>Fig. 38: Nafion Casting Dopado a) esquema de partícula se desprendendo da superfície, b) imagem topográfica 1,5 X 1,5 μm^2 ..</i>	<i>57</i>
<i>Fig. 39: Esquema ilustrativo dos modos de acomodação das partículas de sílica sobre a superfície de Nafion Casting Dopado.....</i>	<i>57</i>
<i>Fig. 40: Nafion Casting Dopado, imagens de 2 X 2 μm^2: a) lado A e b) lado B.....</i>	<i>57</i>
<i>Fig. 41: Nafion Casting Dopado lado A, imagens de 5 X 5 μm^2: a) imagem topográfica e b) imagem de contraste de fase.....</i>	<i>59</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Rugosidade Média de Nafion Comercial, lado A.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 2: Rugosidade Média de Nafion Comercial Dopado, lado A.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 3: Rugosidade Média de Nafion Casting Puro e com partículas de sílica, lado A.....</i>	<i>53</i>

Lista de gráficos

<i>Gráfico 1: Nafion Comercial Puro, Diâmetro das partículas (μm) X Número de partículas por μm^{-2}.</i>	<i>51</i>
<i>Gráfico 2: Nafion Comercial Dopado, Diâmetro das partículas (μm) X Número de partículas por μm^{-2}.</i>	<i>51</i>
<i>Gráfico 3: Nafion Casting Puro, Diâmetro das partículas (μm) X Número de partículas por μm^{-2}.</i>	<i>54</i>
<i>Gráfico 4: Nafion Casting Dopada, Diâmetro das partículas (μm) X Número de partículas por μm^{-2}.</i>	<i>60</i>

RESUMO

SANTOS, Danielle Fernandes Amaro dos, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Outubro, 2008. **Microscopia de Força Atômica *In-Situ* de Superfícies de Membranas Poliméricas de Nafion com Nanopartículas de sílica Incorporadas.** Orientador: Maximiliano Luis Munford. Co-Orientadores: Sukarno Olavo Ferreira e Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.

Fontes de energias renováveis vêm ocupando um espaço importante nas pesquisas científicas. Dentro desse panorama se destacam as Células a combustível de Membrana de Troca Protônica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells* - PEMFC). Estudos mostram que a elevação da temperatura de operação das PEMFCs resulta no aumento de sua eficiência. Contudo nessas condições de trabalho surge a necessidade de melhorar a retenção de água do eletrólito. O eletrólito tradicionalmente usado nessas células é o polímero *Nafion*[®]. Um dos caminhos para melhorar a retenção de água no polímero em temperaturas elevadas é a incorporação de partículas hidrofílicas (ex: sílica). Neste trabalho foi utilizada a microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) para caracterizar a superfície de membranas de *Nafion* com nanopartículas de sílica incorporadas por dois métodos (“Casting” e “Sol-gel”). Os ensaios de AFM foram realizados *in-situ* para aproximar as condições de caracterização às condições de operação do eletrólito na PEMFC. Nesses experimentos foi usado o modo semi-contato para evitar a danificação da superfície do polímero. Foram usadas amostras sem nanopartículas incorporadas como base de comparação para identificar a influência da presença das partículas nas características da superfície do eletrólito. As imagens obtidas da amostra fabricada com o método “Casting” apresentaram dois lados distintos, tanto para amostra sem nanopartículas como para amostra com nanopartículas de sílica incorporadas. O primeiro lado é caracterizado pela presença de ranhuras causadas pelo contato da amostra com o substrato de preparo da membrana. O segundo lado para a amostra sem nanopartículas apresenta baixa rugosidade comparada com mesmo lado para amostra *Dopada*. Na amostra *Dopada* pelo método Casting, seu segundo lado é caracterizado por duas regiões, a primeira apresenta a superfície totalmente recoberta por partículas e a segunda uma superfície com partículas esparsas, espalhadas aleatoriamente. As partículas de sílica têm diâmetro médio de $(0,3 \pm 0,1) \mu\text{m}$. As amostras fabricadas pelo método “Sol-gel” foram produzidas a partir de um filme comercial que também foi caracterizado. As imagens do filme comercial apresentaram lados distintos, um com baixa rugosidade, não atômico plano e outro com ranhuras bem orientadas. As imagens da amostra com partículas de sílica incorporadas pelo método “Sol-gel” apresentam partículas distribuídas aleatoriamente sobre toda a superfície, sem nenhuma diferença significativa entre seus dois lados. Aponta-se que a falta de ranhuras em uma das faces do *Nafion Dopado* pelo método “Sol-gel” é resultado do processo de incorporação das partículas de sílica.

ABSTRACT

SANTOS, Danielle Fernandes Amaro dos, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2008. **Atomic Force Microscopy *In-Situ* of Polymeric Nafion Membrane Surfaces with Nanoparticles of Incorporated silica.** Adviser: Maximiliano Luis Munford. Co-Advisers: Sukarno Olavo Ferreira and Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.

Fountains of renewable energies are occupying an important space in scientific inquiries. Within this *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* (PEMFC) stand out. Studies show that the elevation of PEMFC's operation temperature results in the increase of its efficiency. Nevertheless, in these work conditions there appears to be a necessity in improving electrolyte water retention. The electrolyte traditionally used in these cells is the *Nafion*® polymer. One of the ways to improve the retention of water in the polymer in elevated temperatures is the incorporation of hydrophilic particles (ex: silica). In this work atomic force microscopy was used (*Atomic Force Microscopy* - AFM) to characterize the surface of *Nafion* membranes with nanoparticles of incorporated silica through two methods ("*Casting*" and "*Sol - gel*"). The AFM tests were carried out *in-situ* to approximate the characterization conditions to the operation conditions of an electrolyte in the PEMFC. In these experiments the semi-contact method was used to avoid damage to the surface of the polymer. Samples were used without incorporated nanoparticles as a base of comparison to identify the influence of the presence of the particles in the characteristics of the surface of the electrolyte. The obtained images of the sample manufactured by the "*Casting*" method presented two distinct sides, for the sample without nanoparticles as well as for the sample with incorporated silica nanoparticles. The first side is characterized by the presence of grooves caused by the contact of the sample with the substrate of the preparation membrane. The second side for the sample without nanoparticles presents a decreased roughness compared to the same side for the *Doped* sample. In the sample *Doped* by the *Casting* method, its second side is characterized by two regions, the first shows a surface totally recovered by particles and the second a surface with scattered, randomly spread particles. The silica particles have an average diameter of $(0.3 \pm 0.1) \mu\text{m}$. The samples manufactured by the "*Sol - gel*" method are produced from a commercial film and this film was also characterized. The images from the commercial film present two distinct sides, one with decreased roughness, not atomically flat and another with well oriented grooves. The images of the sample particles with incorporated silica through the "*Sol - gel*" method presents randomly distributed particles on the whole surface, without any significant difference between its two sides. It should be noted that the lack of grooves in one of the faces of *Doped Nafion* by the "*Sol - gel*" method is a result of the incorporation process of the silica particles.

Introdução

Fontes de energias renováveis vêm ocupando um espaço importante nas pesquisas científicas contemporâneas. Dentro desse panorama se encontram as chamadas Células a combustível. Essa fonte de energia se destaca pela sua maior eficiência quando comparada com célula a combustão e pela baixa (ou nenhuma) emissão de poluentes gasosos [1].

Protótipos de equipamentos que utilizam Células a combustível como fonte de energia estão sendo fabricados para aplicações domésticas e industriais, abastecimento de redes elétricas, substituição do motor a combustão interna de veículos e aplicações em instrumentos portáteis como celulares e computadores portáteis. Contudo as Células a combustível ainda são inviáveis economicamente para uma boa competitividade no mercado, o que gera o interesse de aprimorar tal tecnologia para reduzir seu custo e melhorar sua eficiência.

As células a combustível conhecidas pelo uso de eletrólitosⁱ sólidos em sua estrutura são as células a combustível de Óxidos Sólidos (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC) e as células a combustível de Membrana de Troca Protônica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells* - PEMFC). Uma das linhas de pesquisas para aprimoramento das células PEMFC, destina-se ao aperfeiçoamento do desempenho do eletrólito. Este é um importante componente da célula e sua maior eficiência implica diretamente no melhor desempenho da célula.

O material hoje largamente usado como eletrólito das células PEMFC é uma membrana denominada *Nafion*[®], um copolímero de politetrafluoretileno (PTFE) e ácido perfluorosulfônico. Este copolímero é usado devido a sua alta estabilidade mecânica, térmica e química e por ser um bom condutor de prótons quando saturado com água. A eficiência da condução iônica do *Nafion* melhora com o aumento da temperatura de trabalho, mas quando a temperatura é aproximadamente igual a 100° C a água contida no sistema começa a evaporar, interrompendo a contínua melhora da eficiência na condução de prótons [2].

ⁱ Eletrólito é um material que tem a capacidade de transportar cargas.

Uma estratégia para reter água na membrana de *Nafion* mesmo a temperaturas próximas a 100°C é inserir compostos químicos hidrofílicos como a sílica. Já foi observado que o *Nafion* contendo partículas de sílica consegue reter água por maior tempo quando a célula opera a temperatura de 100°C [3]. Esta nova membrana de *Nafion* com partículas de sílica pode apresentar diferença topográfica em comparação ao *Nafion* sem nanopartículas. Imagens da superfície da membrana composta podem ser obtidas por microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), técnica que permite uma visualização tridimensional e dispensa uma preparação da amostra que poderia influenciar nas medidas. As imagens obtidas por AFM auxiliam na observação de como as partículas de sílica se organizam na estrutura do *Nafion*, e se houve uma interferência significativa na superfície quando comparada com o *Nafion* sem nanopartículas. Este trabalho buscou caracterizar a superfície do *Nafion* com partículas de sílica quando saturado por água. Para tal, utilizou um microscópio de força atômica adaptado para sistemas líquidos. As amostras analisadas foram cedidas por um grupo de estudo do programa células a combustível do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Procel/IPEN.

O primeiro capítulo desta dissertação consta-se de uma breve revisão sobre a técnica da microscopia de força atômica e o modo de operação semi-contato. O capítulo dois consiste em breves explicações sobre o funcionamento de uma célula a combustível de Membrana de Troca Protônica, sobre o polímero estudado, o *Nafion*[®] e os estudos já realizados com esse material. Os procedimentos experimentais com a descrição das amostras analisadas e do equipamento usado são apresentados no capítulo três e os resultados e discussões, no capítulo quatro. O capítulo cinco é composto da conclusão e perspectivas de continuação desta pesquisa.

Capítulo 1

Microscopia de Força Atômica

Microscopia de Força Atômica

1.1 Microscopia de Força Atômica

As pesquisas com microscopia de ponta de prova tiveram seu início com a invenção do Microscópio de Tunelamento, ou Microscópio de Efeito Túnel (*Scanning Tunneling Microscopy* - STM), por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, da IBM (International Business Machines Corporation) de Zurich em 1982 [4]. Este microscópio permitiu a imagem de nuvens eletrônicas de átomos individuais de superfícies.

Dentre as técnicas de SPM, usamos a microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), inventada por Gerd Binnig, C. F. Quate e Ch. Gerber em 1986 [5], mesmo ano que Gerd Binnig e Heinrich Rohrer ganharam o Prêmio Nobel de Física pela invenção do STM.

Os microscópios de força atômica têm como base a idéia de “tocar” a superfície da amostra com uma ponta. Estes dispensam a necessidade de uma amostra com superfície condutora. As diversas técnicas de AFM podem fornecer uma variedade de informações sobre a amostra como dureza, rugosidade, elasticidade da superfície, imagens topográficas em três dimensões, entre outras características.

Binnig, Quate e Gerber construíram o AFM enquanto buscavam medir forças pequenas de partículas de tamanho próximo ao de um único átomo em amostras isolantes. A microscopia de força atômica reúne os princípios da microscopia de tunelamento (interação de uma ponta com a superfície) e do perfilômetroⁱⁱ empregando uma ponta menos propensa a danificar a superfície [5]. A vantagem principal da utilização do AFM é a não restrição ao uso de amostras condutoras e a conseqüente não necessidade de um recobrimento prévio da superfície, possibilitando o estudo de materiais diversos, incluindo superfícies isolantes, biológicas, etc.

ⁱⁱ Perfilômetro: equipamento que mede o perfil de superfícies.

O AFM pode trabalhar em sistemas líquidos, em ambientes com atmosfera controlada e no vácuo, sendo necessárias para análise em diferentes meios, pequenas modificações nos parâmetros do software de aquisição de dados, troca de alguns componentes do equipamento como porta amostra, além do uso, quando requerido, de uma cúpula para isolamento.

1.2 A técnica de microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica consiste basicamente de uma sonda (ponta presa na extremidade de uma “alavanca” (cantilever)), um sistema de detecção (laser e fotodiodo), um sistema de movimentação (cerâmicas piezelétricas) e um sistema de controle (*software* e *hardware*), conforme esquematizado na Fig. 1. Uma ponta fina se aproxima da superfície da amostra e há uma interação causada por forças entre estes dois objetos. Estas forças são sentidas pela ponta e transmitidas o cantilever. O cantilever responde à força exercida sobre ele se deformando. Para determinar esta deformação é usado um sistema de detecção composto por um feixe de laser, que incide sobre o cantilever, e pelo fotodiodo que coleta o sinal do feixe refletido do cantilever. O sinal coletado é monitorado pelo sistema de controle que comanda o processo de varredura. O sistema de movimentação, formado por cerâmicas piezelétricas, é utilizado para posicionar a ponta em relação à amostra, este sistema pode ser acoplado abaixo da amostra, como se nota na Fig. 1, ou sobre o cantilever.

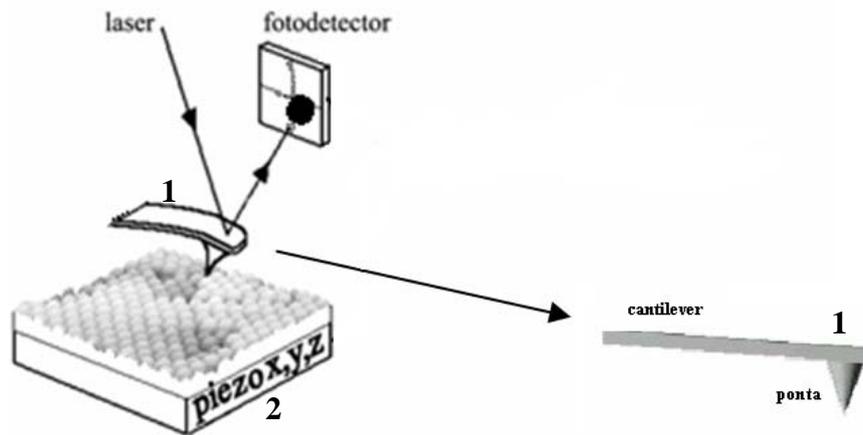


Fig. 1: Diagrama de organização do microscópio de força atômica. 1-sonda; 2- cerâmicas piezelétricas.

1.2.1 Sonda (ponta e cantilever)

A sonda é constituída de uma ponta suportada em uma alavanca (cantilever). Este conjunto é construído sobre um chip para permitir sua manipulação (Fig. 2a). As pontas podem ter formato piramidal ou cônico (Fig. 3) e são fabricadas com diversos materiais, podendo ser revestidas, por exemplo, por Platina ou ouro para torná-las condutoras. O valor do raio da extremidade da ponta é o fator que determina o poder de resolução. O cantilever pode ter formato retangular (haste) ou triangular conforme apresentado nas Figs. 2b e 2c, e é caracterizado por dois aspectos: constante de mola e freqüência de ressonância. A constante de mola e freqüência de ressonância do cantilever, e as características da ponta são manipuladas de modo a se adequar ao interesses do pesquisador e as propriedades da amostra. A constante de mola determina o quanto sensível o cantilever será as forças que atuarão sobre ele. O valor da constante de mola é influenciado pela geometria do cantilever e pelo material que o compõe. Um cantilever triangular será mais firme e menos propício a torção que um cantilever retangular, devido a sua geometria.

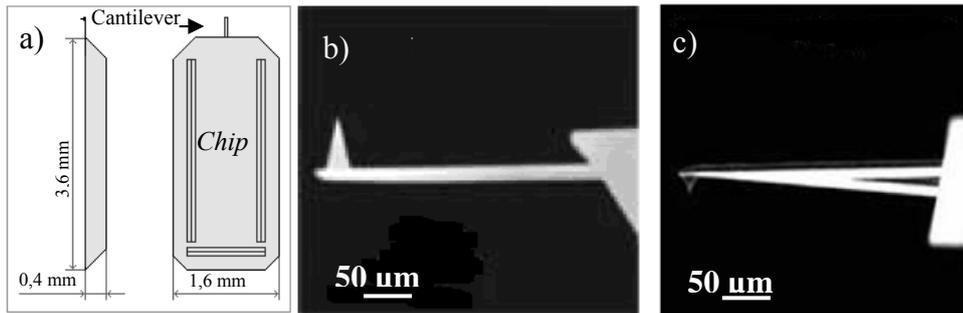


Fig. 2: a) Esquema de chip com cantilever retangular; b) cantilever retangular; c) triangular [6].

No modo de operação oscilatório, a sonda oscila sobre a superfície tocando-a uma vez a cada ciclo de oscilação. A frequência de oscilação do cantilever deve ser ordens de grandeza maior que a frequência de varreduraⁱⁱⁱ. A frequência de varredura pode ser entendida como a velocidade na qual a sonda percorre uma determinada linha da superfície. Caso a frequência de ressonância fosse próximo ao valor da frequência de varredura a ponta iria interagir somente com alguns pontos da superfície.

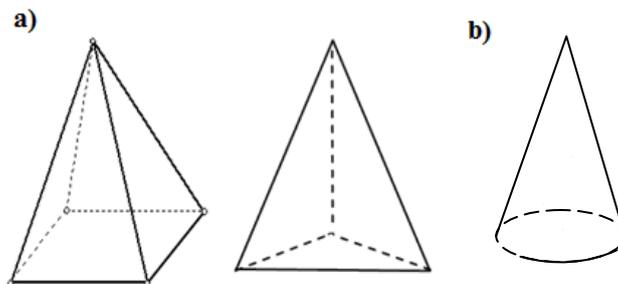


Fig. 3: a) Pontas piramidais (com base quadrada ou triangular) e b) ponta cônica.

ⁱⁱⁱ Frequência de oscilação do cantilever é geralmente a frequência de ressonância do cantilever, pois esta é a que gera maior amplitude de oscilação.

1.2.2 Sistema de detecção (fotodiodo e laser)

Para determinar a deflexão do cantilever (força sobre a sonda), um feixe de luz incide sobre a sonda, é refletido e então coletado pelo fotodiodo. O fotodiodo é um detector de intensidade de luz, geralmente dividido em quatro quadrantes (ou regiões). Os sistemas comerciais são sensíveis a deslocamento do cantilever da ordem de picômetros.

Antes de um ensaio de microscopia o feixe do laser refletido pela sonda é centralizado no fotodiodo (Fig. 4a). Nesta situação cada quadrante detecta o mesmo valor de intensidade de luz. Durante a varredura de uma superfície quando a sonda está se “deformando”, o sinal do laser muda de posição no fotodiodo e como consequência os valores medidos em cada quadrante se diferenciam. Na Fig. 4 observa-se quatro situações diferentes. Na primeira situação (Fig. 4a) a sonda está longe da amostra. Usa-se esta situação para “zerar” (padronizar) o sinal coletado do fotodiodo, ou seja, toda variação do sinal do fotodiodo será comparada com o valor padrão e mudanças desse sinal são relacionadas com deformações da sonda. Na segunda condição (Fig. 4b) uma força repulsiva atua sobre a sonda, empurrando o cantilever para cima. A intensidade do feixe refletido detectado pelo fotodiodo será maior nos quadrantes superiores em comparação aos quadrantes inferiores. A situação onde a força que atua sobre a sonda é atrativa está representada na Fig. 4c. Neste caso o cantilever é puxado para baixo em direção a superfície. Neste caso, a intensidade do feixe de laser refletido será maior nos quadrantes inferiores do fotodiodo. A última situação representa um modo de operação oscilante, ou seja, a sonda oscila. O sinal do laser no fotodiodo percorrerá certa distância entre os quadrantes superiores e os inferiores, proporcional a amplitude de oscilação. Em modos de operação oscilatórios além da observação da amplitude de oscilação, é possível monitorar a frequência e a fase da oscilação do cantilever.

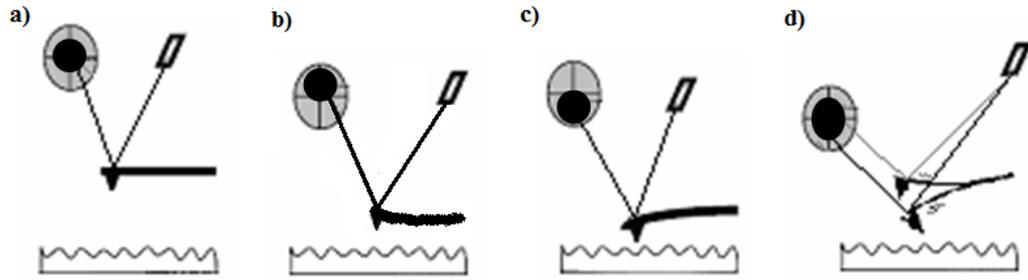


Fig.4: a) Feixe de laser centralizado (sonda livre^{iv}); b) força de interação repulsiva e c) força de interação atrativa; d) sonda oscilante (presença de forças ora repulsivas ora atrativas).

A sonda também pode ser sensível a forças laterais as quais podem provocar a torção do cantilever. A Fig. 5 apresenta uma força lateral atuando sobre a sonda e a torção resultante no cantilever. Nesta situação o sinal do feixe coletado pelo fotodiodo varia entre os quadrantes laterais.

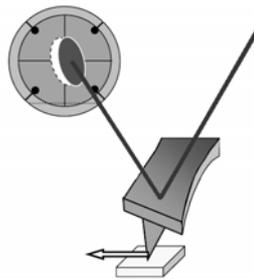


Fig. 5: Força lateral atuando na sonda: representação da mudança de posição lateral do feixe de laser coletado pelo fotodiodo.

Em todos os casos as mudanças de posição do laser no fotodiodo estão relacionadas com deformações do cantilever, causadas por forças atuantes sobre a sonda.

1.2.3 Sistema de movimentação (conjunto de piezelétricos ou scanner)

A sonda deve interagir com cada ponto da superfície da amostra. Para isso ela precisa se movimentar em relação à amostra com precisão nanométrica. Esta movimentação é

^{iv} Sonda livre: não há forças da interação entre átomos da ponta e átomos da superfície

realizada por cerâmicas piezelétricas. Cerâmicas piezelétricas têm a capacidade de se alongar e se contrair quando é aplicada uma diferença de potencial (V) entre seus terminais (Fig. 6).

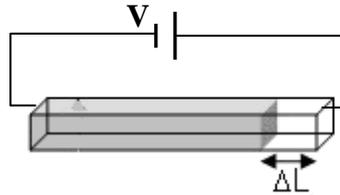


Fig. 6: Princípio do elemento do piezo. A diferença de potencial aplicada (V) faz o piezelétrico se esticar ou contrair (ΔL).

Pode-se montar um conjunto de cerâmicas piezelétricas de modo a possibilitar uma movimentação “3D”, chamado *scanner*. O scanner pode ter uma variedade de formatos que se adaptam a amplitude de varredura desejada. Os formatos mais comuns são o tripóide e o tubular [6]. O tripóide é formado por três cerâmicas piezelétricas acopladas de forma ortogonal (Fig. 7a). O *scanner* tubular (Fig. 7b) é composto, numa configuração básica, por eletrodos distribuídos conforme ilustrada na Fig. 7c. O eletrodo interno é contínuo e o conjunto externo é formado por quatro eletrodos. A diferença de potencial entre os eletrodos externos resulta numa movimentação no plano XY, e a diferença de potencial entre eletrodo o interno e os eletrodos externos resulta numa movimentação no eixo vertical. O scanner pode ser acoplado ao suporte do *cantilever* e mover a sonda sobre a amostra ou ser acoplado ao suporte da amostra e movê-la abaixo da sonda.

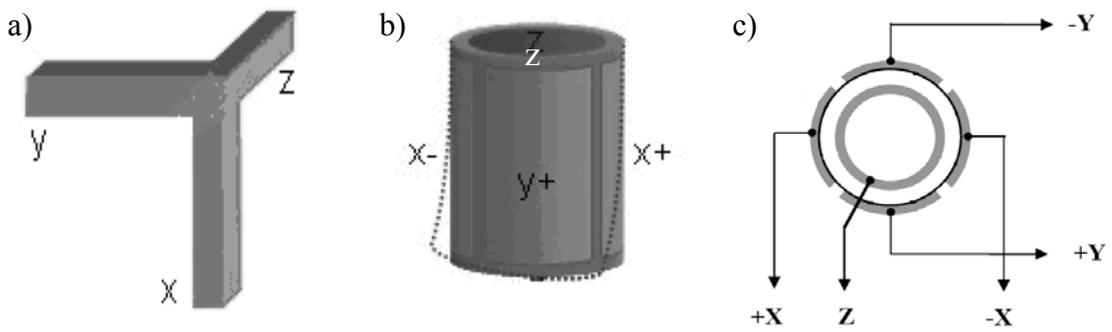


Fig. 7: a) *Scanner* tripode; b) *scanner* tubular; c) esquema de arranjo das cerâmicas piezelétricas num *scanner* tubular.

Num sistema ideal a resposta do piezelétrico à variação de potencial aplicado seria instantânea e uma curva de calibração ($x(V)$ – posição em função da tensão) seria usada para informar ao controlador qual a voltagem deve ser aplicada para fornecer uma determinada contração (ou alongamento). Como a resposta da cerâmica a variação de potencial não é instantânea existe uma histerese na movimentação do piezelétrico (Fig. 8). A curva de calibração $x(V)$ pode ser ajustada à histerese característica da cerâmica que esta sendo utilizada e evitar o “erro de caminho” da movimentação do piezo.

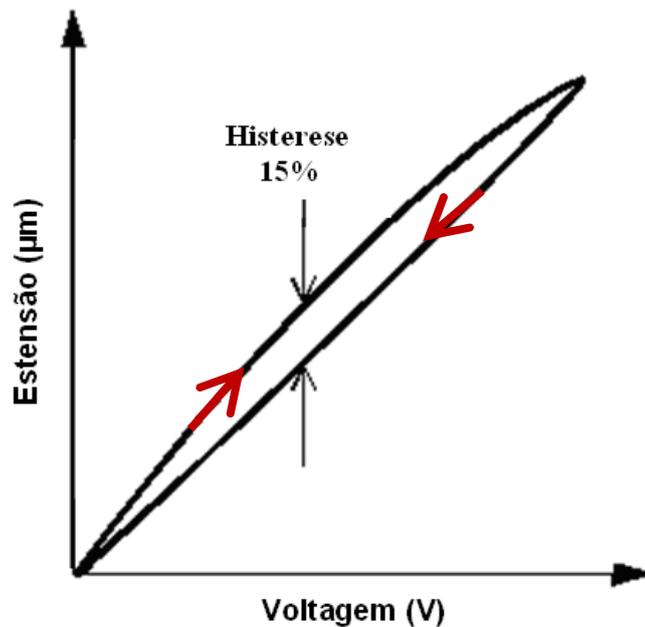


Fig. 8: Histerese do piezelétrico.

Em equipamentos mais recentes existe um sistema de hardware denominado *closed-loop* que detecta a real posição da sonda (ou da amostra em relação a sonda) por meio de sensores externos. No *closed-loop* a posição medida pelo sensor é comparado com o valor desejado. Enquanto estes valores não forem iguais é aplicada uma voltagem no piezelétrico para levar o sistema a posição correta, dispensando uma curva de calibração $x(V)$.

1.2.4 A varredura (formação de imagens)

A varredura de uma superfície para formação de imagem é feita linha por linha, sendo cada linha percorrida por passos e a cada passo é realizada uma medida. Ao final da linha (varredura *trace*), a sonda retorna ao início da mesma linha, avança um passo na direção perpendicular e inicia a medida de uma nova linha, repetindo estes procedimentos até formar uma imagem completa. Geralmente o número de passos em cada linha é igual ao número de linhas. Há a possibilidade de coletar dados na linha também durante o retorno da ponta ao seu início (varredura *retrace*).

Na varredura completa para compor uma imagem definiram-se duas direções: a lenta e a rápida. A lenta corresponde à varredura das linhas paralelas, e a rápida, corresponde à varredura ponto-a-ponto em uma determinada linha (Fig. 9).

A varredura passo a passo é comandada e monitorada pelo sistema de controle, que ao final de uma imagem (varredura completa) coleta uma matriz quadrada de dados. O usuário pode determinar o número de passos numa linha (ou o número de linhas), o tamanho da imagem e a velocidade (frequência) de varredura.

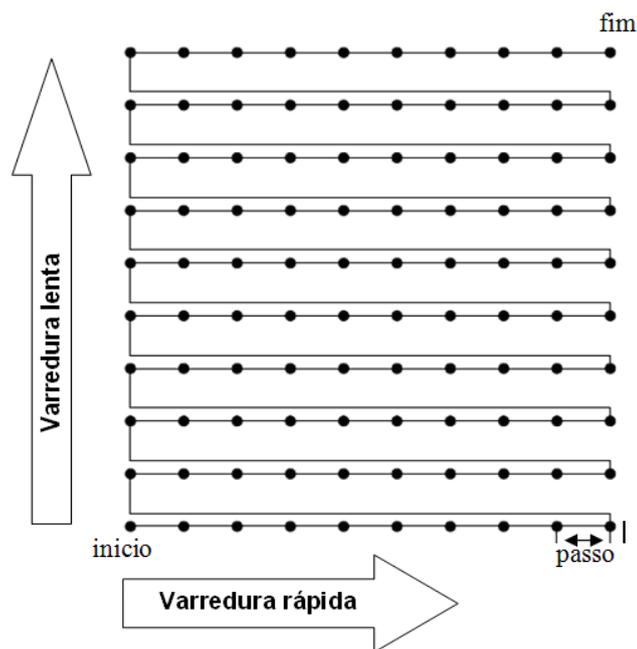


Fig. 9: Seqüência espacial da varredura. Os pontos correspondem a locais onde a sonda realiza medidas.

1.3 Modos de operação

O princípio de funcionamento do AFM baseia-se nas forças de interação a curta distância entre a ponta e a superfície da amostra. Estas forças de interação são associadas principalmente a forças do tipo Van der Waals^v. A dependência da força entre ponta e superfície com a distância entre ambas está representada na Fig. 10. Quando começa a aproximação, surgem forças de atração bipolar (negativas) entre os átomos da ponta e da superfície da amostra. Estas forças atrativas aumentam até que as interações entre as órbitas eletrônicas passam a dominar, o que resulta em forças repulsivas, levando a um valor de força positivo e então, pode-se dizer que a ponta esta em contato com a superfície.

^v Forças de Van der Waals são forças decorrentes da polarização de moléculas ou de forças intermoleculares atrativas de longo alcance e repulsivas de curto alcance.

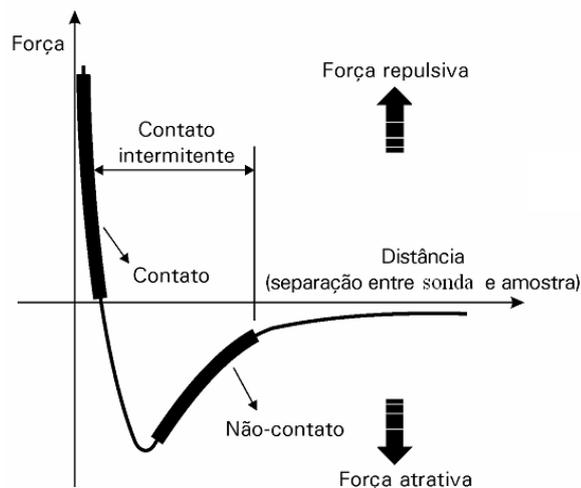


Fig. 10: Curva de força de interação ponta-superfície versus distância.

Os diferentes modos de operações trabalham dentro de certa regime de força, como representado na Fig. 10. Os três modos básicos são: contato (domínio de forças repulsivas), não-contato (domínio de forças atrativas) ou semi-contato (trabalha nas duas regiões). Neste trabalho foi escolhido o modo de operação semi-contato, que tem a vantagem de minimizar os possíveis danos á superfície da amostra quando comparado com o modo contato [7]. Isto pode ocorrer porque no modo contato, devido ao contato contínuo da sonda com a amostra durante a varredura há risco da ponta arranhar a superfície ou num caso extremo rasgá-la, se a força aplicada for grande o suficiente. Outra vantagem é que o modo semi-contato apresenta maior resolução quando comparado com modo não-contato, devido a maior intensidade de força de interação entre sonda e superfície [8].

1.3.1 Semi-contato ou contato intermitente (Tapping Mode)

O modo de operação semi-contato é um modo dinâmico de aquisição de dados. Neste modo a sonda é excitada a oscilar na sua frequência de ressonância (frequência de

ressonância do cantilever). A frequência de ressonância apresenta uma amplitude nitidamente maior que a amplitude de outros valores de frequência, o que facilita o monitoramento da variação da sua amplitude e fase [6]. Deste modo, conforme justificado anteriormente, a frequência de ressonância do cantilever precisa ser ordens de grandeza maior que a frequência de varredura.

Uma maneira de fazer a sonda oscilar é acoplar um piezelétrico oscilador^{vi} no suporte da sonda. Por conseqüência, o sinal no fotodiodo oscila na mesma frequência, conforme ilustrado na Fig. 11.

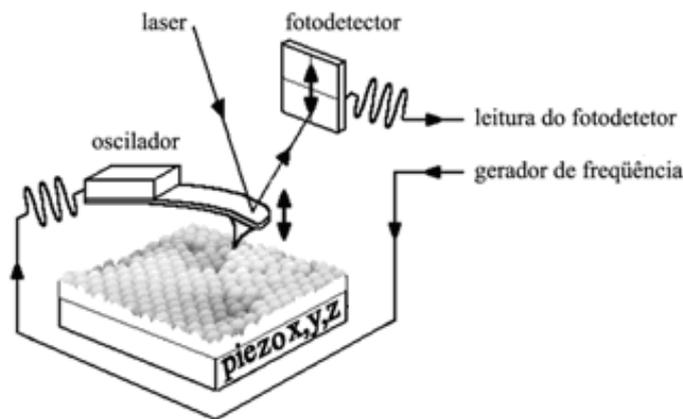


Fig. 11: Sonda oscilando sobre amostra. As senóides representam: a oscilação do piezo oscilador e do sinal detectado no fotodiodo (feixe laser refletido) [9].

Durante a aquisição de imagens, neste modo, a sonda se aproxima da amostra e toca a superfície uma vez a cada ciclo de vibração. Em cada ponto a amplitude e a fase do sinal são coletadas, estes variam conforme força de interação entre sonda e amostra, ou seja, conforme as características da superfície. Quando se aproxima a sonda da amostra, o que se observa é uma redução da amplitude da oscilação, como representado na Fig. 12, esta redução

^{vi} Piezelétrico oscila devido a variação na diferença de potencial aplicada.

depende diretamente da distância entre sonda e superfície. O operador pode controlar indiretamente o valor da distância entre base da sonda e superfície da amostra ao determinar uma porcentagem de redução da amplitude de oscilação. Pode-se definir como “amplitude livre”, a amplitude detectada pelo fotodiodo quando a sonda vibra sem interação com amostra, e de “amplitude reduzida” quando a sonda interage com a amostra.

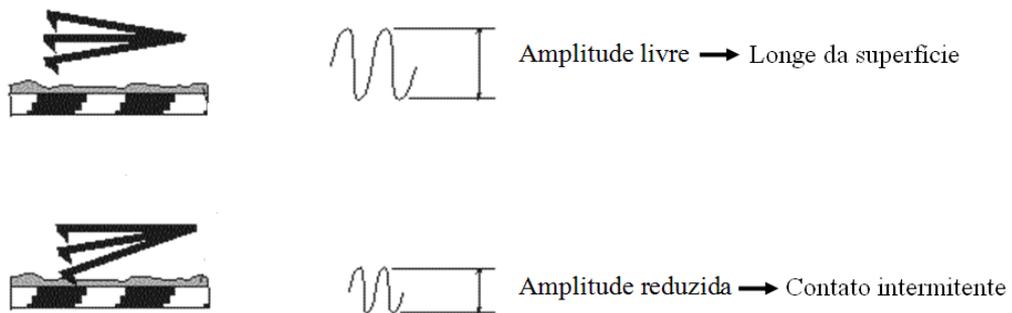


Fig. 12: Variação da amplitude de oscilação em função da distância sonda-amostra.

Uma diferença grande entre a amplitude livre e a amplitude reduzida pode danificar a superfície da amostra, pois quanto maior esta diferença, maior será a intensidade da força com a qual a ponta “toca” na superfície.

Durante a obtenção de imagem (varredura), a amplitude de oscilação do cantilever (“amplitude reduzida”) é mantida constante. Deste modo, no modo contato intermitente, esse valor de amplitude reduzida alimenta um sistema de retroalimentação. O sistema de retroalimentação manterá a amplitude constante através do controle da movimentação do *scanner* (eixo vertical). Os valores da posição do *scanner* durante a varredura são usados para a montagem da imagem de topografia.

1.3.1.1 Sinal de fase

Durante a varredura em modo semi-contato, pode-se coletar a diferença de fase entre o sinal de estímulo de vibração do cantilever (vibração do piezelétrico oscilador) e o sinal de resposta do cantilever (oscilação do sinal no fotodiodo). As variações na diferença de fase entre os sinais são geradas por regiões da superfície da amostra com diferentes propriedades (dureza, tenacidade, aderência, etc.), conforme ilustrado na Fig. 13.

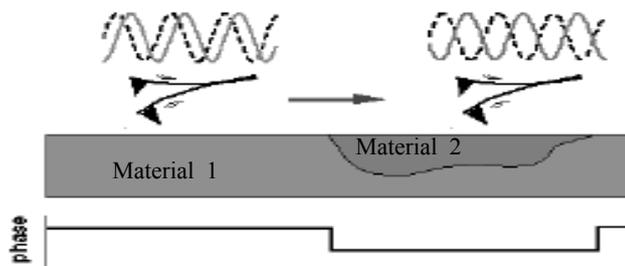


Fig. 13: Esquema de aquisição de dados do modo contraste de fase. Linha contínua: sinal de estímulo de vibração do cantilever. Linha pontilhada: sinal de resposta do cantilever.

Contudo, a interpretação da imagem de contraste de fase deve ser cuidadosa, pois apesar de certas propriedades serem independentes da topografia da amostra, esta pode influenciar na mudança de fase.

1.3.2 Microscopia de força atômica *in-situ*

Uma particularidade deste trabalho é a obtenção de imagens *in-situ*, ou seja, com amostra e sonda imersas num líquido, conforme ilustrado na Fig. 14. Um sistema *in-situ* apresenta características próprias tais como:

- Mudança da frequência de ressonância e amplitude, não só em relação a medidas no ar, mas também provocadas pela mudança no nível ou do tipo de líquido dentro do porta amostra [9];
- Aparecimento de harmônicos da frequência de ressonância com valor de amplitude próximo ao valor de amplitude da frequência de ressonância [10].

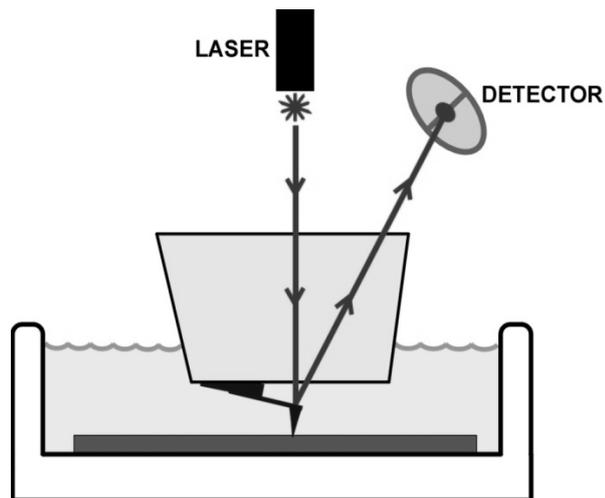


Fig. 14: Esquema ilustrativo do sistema de microscopia de força atômica *in-situ*^{vii}.

Adicionalmente, as vantagens do sistema *in-situ* estão na eliminação das forças capilares^{viii}, na potencial reduções das forças laterais [11] e em alguns casos numa melhor resolução [10]. Este ambiente líquido permite a observação de amostras biológicas, observação de corrosão ou outros estudos envolvendo interface líquido-sólido [12].

^{vii} Cedido pelo Prof^o Doutor Maximiliano Luis Munford

^{viii} Forças capilares = forças atrativas que aparecem em medidas realizadas no ar, devido a formação de um menisco de um líquido entre a ponta e a superfície da amostra.

Capítulo 2

Células a combustível e *Nafion*

Células a combustível e Nafion

2.1 Célula a combustível

O polímero estudado durante este trabalho (Nafion[®]) é amplamente investigado como eletrólito sólido da célula a combustível de Membrana de Troca Protônica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells* - PEMFC). A Fig. 15 representa a estrutura básica de uma PEMFC. As células a combustível são, em princípio, conversores diretos de energia química em energia elétrica e térmica. Seu funcionamento depende da disponibilidade de combustível e oxidante, ou seja, teoricamente seu funcionamento é contínuo enquanto houver abastecimento [13].

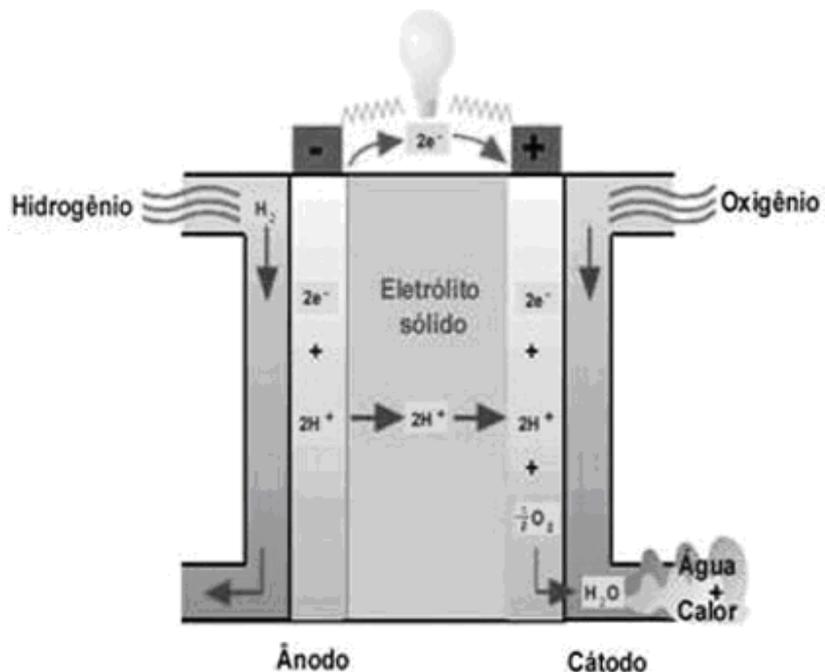
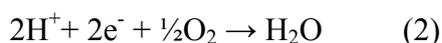


Fig. 15: Célula PEMFC.

A célula a combustível é constituída de dois eletrodos, um ânodo e um cátodo, com um eletrólito sólido entre eles. No ânodo o hidrogênio (combustível) é reduzido a prótons liberando elétrons para o sistema, seguindo a equação (1).



Os prótons (H^+) e os elétrons (e^-) são levados até o cátodo onde reagem, em conjunto com o oxigênio (oxidante), produzindo água e calor, seguindo a reação química indicada na equação (2)



Para que esta reação ocorra os prótons são conduzidos até o cátodo através eletrólito, que é composto de uma membrana condutora de cátions geralmente saturada com um líquido (água). Já os elétrons chegam ao cátodo por um circuito externo.

As duas reações (1) e (2) ocorrem simultaneamente produzindo uma diferença de potencial entre os terminais da célula (eletrodos), gerando corrente.

Apesar de sua vantagem para a produção de energia elétrica, por dispensar a combustão, uma única célula a combustível tipo PEMFC fornece uma diferença de potencial em torno de 1 Volts. Devido ao baixo diferença de potencial produzido por uma única célula PEMFC é necessário ligar várias células em séries para produzir potenciais maiores [15].

2.2 Membrana de troca protônica – *Nafion*

A célula a combustível de Membrana de Troca Protônica tradicionalmente utiliza como eletrólito sólido um copolímero chamado *Nafion*[®]. O *Nafion*[®] é um copolímero de politetrafluoretileno (PTFE) e ácido perfluorosulfônico [14], patenteado pela Dupont. Este polímero é empregado como eletrólito nas PEMFC devido a sua alta estabilidade mecânica, térmica e química e alta condutividade iônica [16-18].

O *Nafion* possui regiões hidrofóbicas (cadeia fluorada) e hidrofílicas (grupos sulfônicos $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$). Sua estrutura (Fig. 16) tem capacidade de conduzir íons positivos

assegurada pelos grupos sulfônicos [19] e barrar a passagem de íons de carga negativa. Esta condutividade é influenciada pelo grau de umidade da membrana [17, 20]. A membrana eletrolítica é um importante componente da PEMFC, seu aperfeiçoamento reflete diretamente na melhoria do desempenho das células a combustível.

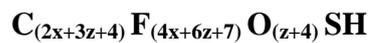
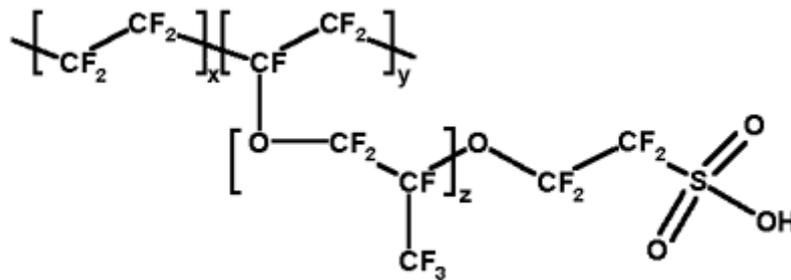


Fig. 16: Estrutura química do *Nafion*.

Nos últimos anos estudos sobre a eficiência das células a combustível demonstraram que a eficiência na conversão de energia aumenta quando são operadas em temperaturas acima de 100°C. Isto se deve a diminuição do envenenamento do ânodo por impurezas do gás hidrogênio (como o monóxido de carbono) [2,3], ao aumento da taxa de reação, a melhora no manejo da água produzida e a melhor integração do sistema [21]. Entretanto, quando a temperatura de operação da célula aumenta a valores acima de 100°C, a água contida na célula começa a evaporar afetando, pela perda de umidade, o funcionamento da membrana polimérica, diminuindo sua condutividade iônica. Na busca de contornar este problema, estão sendo desenvolvidas algumas alternativas:

- Para evitar que a água escape da membrana na forma de vapor, pode-se aumentar o valor da pressão na qual a célula opera, e como consequência aumentar o ponto de ebulição da água. Contudo, esta solução compromete a eficiência da célula, devido a compressão dos gases reagentes [2].
- Melhorar a eficiência da membrana de *Nafion* em ambiente de temperatura acima de 100°C através da: (i) melhoria da capacidade de retenção de água ou (ii) modificação da membrana para que esta alcance condutividade protônica independente da água.

- Encontrar novos eletrólitos sólidos.

A seleção de novos materiais para serem usados como eletrólitos é difícil devido aos muitos requisitos necessários para que o novo material possa ser utilizado, como nível de condutividade protônica e compatibilidade com a eletrocatálise da célula [2].

Seguindo a estratégia de melhorar a eficiência da membrana de *Nafion*, diversos estudos estão sendo desenvolvidos, como o de Costamagna e colaboradores, que na tentativa de melhorar a retenção de água pela membrana, impregnaram os poros do *Nafion* com um material higroscópico^{ix}, que também apresenta propriedade de condução protônica - o zircônio [2]. Costamagna e colaboradores mostraram que a membrana impregnada com zircônio apresenta melhoria na eficiência da célula a combustível em condições de baixa umidade relativa. Uma amostra de *Nafion* com 23% de zircônio apresentou um aumento de quatro vezes na densidade de corrente produzida, comparada com *Nafion* não modificado, quando a célula é operada a 130°C e pressão igual a 3 atm [2]. Kwak e colaboradores produziram membranas de *Nafion* com mordenite^x, e concluíram que *Nafion* com 10% de mordenite melhora a eficiência da célula a combustível que opera a 100°C quando comparada com *Nafion* não modificado [22]. Eles atribuíram esta melhora a maior retenção de água no eletrólito, causado pelo mordenite que é um material higroscópico. Resultados semelhantes foram obtidos por outros pesquisadores com a inserção de outros materiais na membrana eletrolítica. Jalani e colaboradores publicaram um trabalho feito com *Nafion* modificado com óxido de zircônio (ZrO₂), óxido de silício (SiO₂) e óxido de titânio (TiO₂), ou seja, materiais hidrofílicos [3]. Foram analisadas as características desses compostos sobre a absorção de água e condutividade protônica em ambientes de temperatura de 90° a 120°C e baixa umidade relativa. Eles demonstraram que os três tipos de *Nafion* modificado absorvem mais água que o *Nafion* sem nanopartículas. O *Nafion* composto de partículas de SiO₂ apresentou 15% mais retenção de água a 120°C que o *Nafion* não modificado. Estes trabalhos mostram que a modificação do *Nafion* com material hidrofílico é um caminho promissor para aumentar a eficiência da célula.

^{ix} Material que absorve umidade do ar

^x Quimicamente é um material composto por cálcio hidratado de potássio de sódio e silicato de alumínio.

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) tem um programa de desenvolvimento de células a combustível, seu foco é a geração distribuída de energia elétrica [15]. Um dos grupos de pesquisa do projeto, intitulado Programa de células a combustível e Hidrogênio (Procel), tem o objetivo de estudar e desenvolver a célula a combustível de Membrana de Troca Protônica - PEMFC. No grupo de desenvolvimento da célula PEMFC do IPEN, há pesquisadores trabalhando na melhoria da eficiência da membrana de *Nafion* seguindo a estratégia de incorporação de partículas hidrofílicas no eletrólito. Com o interesse de estudar esses novos materiais formou-se uma parceria com o grupo de Nanoscopia da Universidade Federal de Viçosa e pesquisadores da Procel. Amostras de membranas de *Nafion* com partículas hidrofílicas foram enviadas para o grupo de Nanoscopia para caracterização através da técnica de microscopia de força atômica.

Estudos de membranas poliméricas com a microscopia de força atômica já foram realizados em membranas de *Nafion* em meios de diferentes umidades relativas. Nestes trabalhos foram apresentadas imagens das mudanças na estrutura superficial, causadas pela absorção de água pelas regiões hidrofílicas do polímero [16,17]. Foi concluído que o *Nafion* sofre uma mudança morfológica quando a umidade varia de 0,8 a 34%. Em umidades relativas maiores que 34% há uma saturação da capacidade de absorção de água e não se observa mudanças na superfície da membrana [19,23]. Contudo, não foi encontrado durante o levantamento bibliográfico para a realização deste trabalho, estudos empregando AFM para caracterização de membranas de *Nafion* modificadas com partículas hidrofílicas. Isto indica que o presente estudo é um campo inexplorado e extremamente promissor. Seguindo a conclusão que há uma saturação na capacidade de absorção de água pela membrana de *Nafion*, e supondo que isto também aconteça com as partículas hidrofílicas, foi realizado no presente trabalho a análise morfológica dessas membranas modificadas em meio líquido (imerso em água).

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Procedimento Experimental

3.1 A amostra

Um grupo de pesquisadores do Programa de células a combustível e Hidrogênio – Procel/IPEN, com o objetivo de melhorar a retenção de água pelo eletrólito, incorporou nanopartículas hidrofílicas em membranas poliméricas de Nafion. Estas membranas com nanopartículas (sílica) incorporadas foram cedidas ao grupo de Nanoscopia da UFV para caracterização. As membranas foram produzidas por dois métodos: Sol-gel e Casting. Os detalhes dos processos de fabricação dos filmes de membrana são de domínio do grupo de pesquisa do Procel/IPEN.

As amostras foram classificadas pelo processo de fabricação, formando dois grupos. Cada grupo é composto de uma amostra com nanopartículas de sílica incorporadas e uma amostra pura, ou seja, sem a presença de sílica, como descrito abaixo. As amostras puras foram usadas como base de comparação para identificar a influência da presença das partículas nas características da superfície do eletrólito.

Primeiro grupo:

- *Nafion Comercial Puro* – Filme comercial de *Nafion* comprado da Dupont.
- *Nafion Comercial Dopado* – *Nafion* com partículas de sílica inserida pelo método Sol-gel.

Segundo grupo:

- *Nafion Casting Puro* – *Nafion* sem partículas de sílica, fabricado pelo processo Casting.
- *Nafion Casting Dopado* - Filme de *Nafion* dopado com nanopartículas de sílica, produzido pelo processo Casting.

No processo chamado de Sol-gel (Fig. 17a), o filme de *Nafion* Comercial (comprado da Dupont) é imerso em uma solução e por processos químicos são crescidos

nanopartículas de sílica dentro do filme polimérico, em uma porcentagem de 8% em massa. As nanopartículas de sílica crescem dentro dos “poros” da membrana (diâmetro em escala nanométrica) e seus tamanhos são limitados pelo diâmetro dos “poros”.

A fabricação do *Nafion* Casting (Fig. 17b) se inicia com a dissolução do *Nafion* em pó (comprado da Dupont) em solvente (dimetilsulfóxido) para obter uma solução de *Nafion*. Adiciona-se certa quantidade de nanopartículas de sílica (5% em massa) e leva-se a mistura a um processo de secagem em molde para obter o filme sólido (membrana) do polímero. Segundo informações do Grupo Procel/IPEN, as nanopartículas de sílica não são facilmente miscíveis no polímero de *Nafion*.

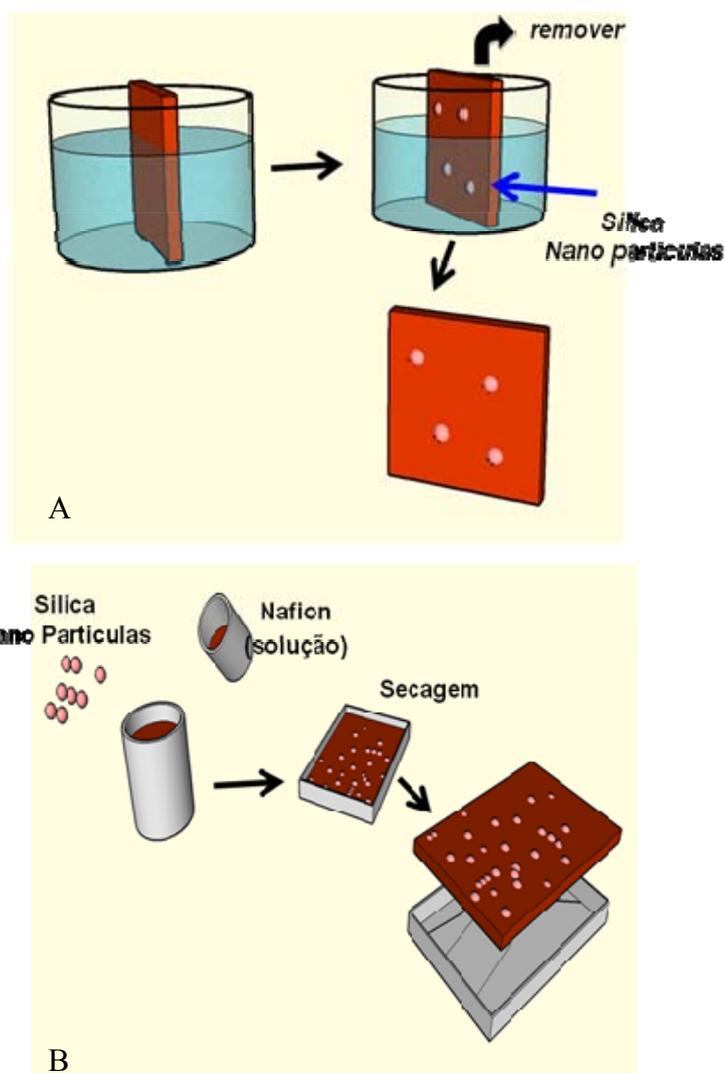


Fig. 17: Ilustração dos métodos de inserção de nanopartículas: a) Sol-gel e b) Casting.

As amostras fornecidas pelo grupo do Procel/IPEN foram enviadas em sacos plásticos individuais e em contato com água destilada. Em nossos primeiros ensaios de microscopia observamos que tais amostras se apresentaram inapropriadas, havendo deposição de gordura e partículas de detritos. Na tentativa de remover tais detritos da superfície, foi desenvolvido um procedimento de limpeza das amostras.

O processo de limpeza se inicia com a fervura de tais amostras em solução de detergente e água destilada deionizada. E, em seguida são lavadas em água destilada deionizada e por fim, são levadas ao ultra-som submersa em água destilada e deionizada para liberar eventuais partículas que estejam presas à superfície.

Para cada amostra foram preparadas dois a quatro pedaços, de aproximadamente $(1 \times 1) \text{ cm}^2$, compatíveis com o espaço disponível no porta amostra. Em cada pedaço foram observadas regiões distintas (Fig. 18). Dentro de cada região se observou várias áreas em diferentes tamanhos, de $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ a $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$. A análise das amostras seguindo o esquema apresentado na Fig. 18, ajudou a caracterizar de forma sistemática as superfícies das membranas. Deste modo, as imagens apresentadas neste trabalho são imagens representativas das características observadas em diferentes regiões e pedaços de cada amostra.

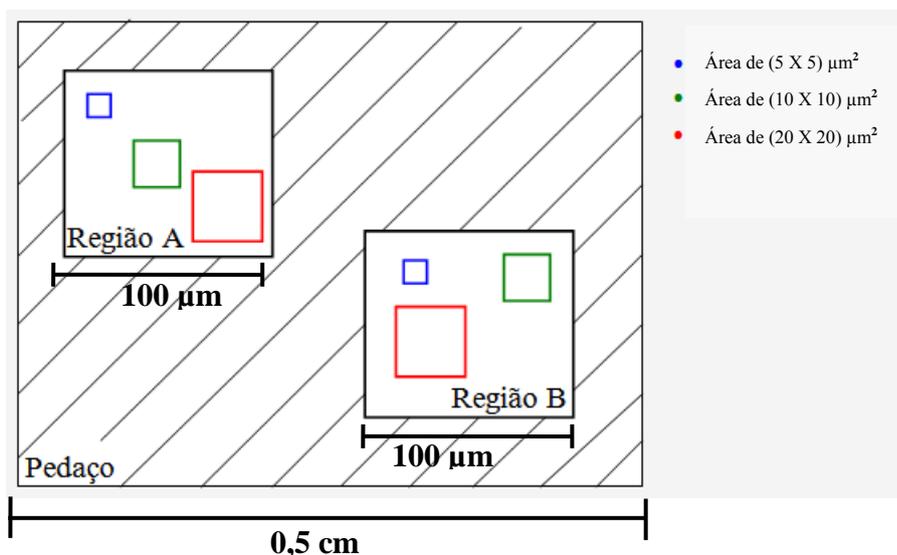


Fig. 18: Esquema ilustrativo da seqüência de obtenção de imagens.

3.2 Equipamento: Microscópio de ponta de prova

O laboratório de Nanoscopia da Universidade Federal de Viçosa conta com um microscópio de SPM modelo NTEGRA Probe Nanolaboratory (Fig. 19), da Molecular Devices and Tools for NanoTechnology (NT-MDT), montado em um sistema passivo de isolamento de vibrações constituído de cordas elásticas. Este microscópio tem a capacidade operar em diferentes modos de microscopia de tunelamento e microscopia de força atômica, podendo realizar ensaios em líquidos ou atmosferas controladas.

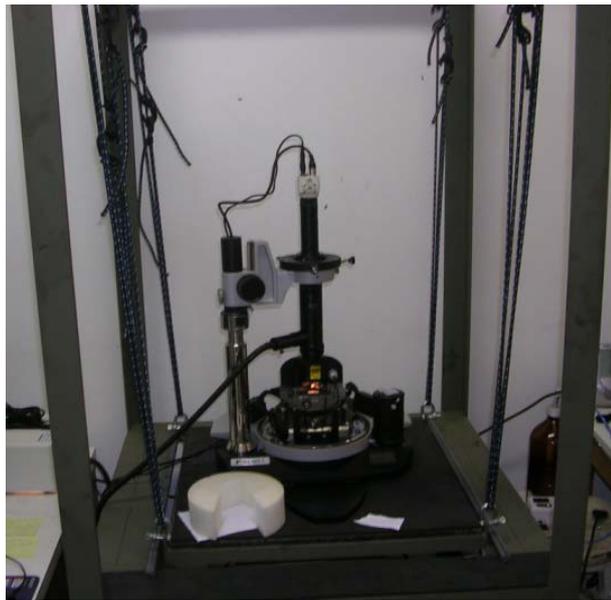


Fig. 19: Equipamento de SPM modelo NTEGRA.

No presente estudo, todos os ensaios de microscopia foram realizados *in-situ*, em água. Para trabalhar nesse ambiente, é necessário usar acessórios específicos como porta amostra para célula líquida e porta *chip*. No porta amostra apropriado para célula líquida, as amostras foram fixas com fita dupla face. Para distinguir a amostra da fita dupla face, uma vez que ambas são transparentes, foi marcado previamente um círculo azul na fita abaixo da

amostra, tornando visível sua posição (indicação 3 na Fig. 20). Na célula líquida o porta amostras foi fixado com grampos e a célula era preenchida com água destilada e deionizada após a montagem da amostra. Mostrou-se necessário esperar no mínimo uma hora antes de iniciar o ensaio de microscopia para garantir a estabilidade mecânica da amostra sobre a fita.

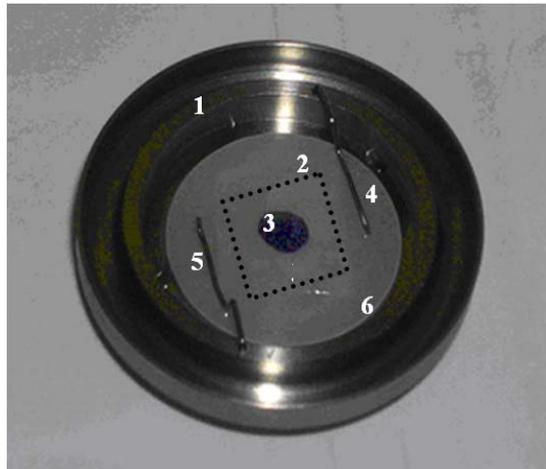


Fig. 20: 1 - Célula líquida; 2 - amostra (destacado pelo pontilhado); 3 - marca posição amostra (marca azul); 4 e 5 - grampos e 6 - porta amostra (pastilha branca).

Para a realização de microscopia de força atômica *in-situ* neste equipamento, é utilizado um porta *chip* específico capaz de levar a sonda até a amostra submersa em líquido. Este porta *chip* é composto de um cristal como mostra a Fig. 21. Deste modo, tanto a sonda quanto amostra ficam totalmente imersos em líquido. Nesta configuração, o feixe do laser passa pelo cristal, atravessa uma interface bem definida entre o cristal e o líquido, incide na sonda, é refletido, retorna pela mesma interface cristal e líquido, traspassa o cristal, e é coletado pelo fotodiodo.

As varreduras foram realizadas usando sondas com valores nominais de frequência de ressonância na faixa de 62 a 123 Hz e com constante de força de 0,4 a 2,7 N/m (NSG03 da empresa NT-MDT). O valor medido de frequência de ressonância num sistema imerso em água nos experimentos deste trabalho foi de aproximadamente 166 Hz.

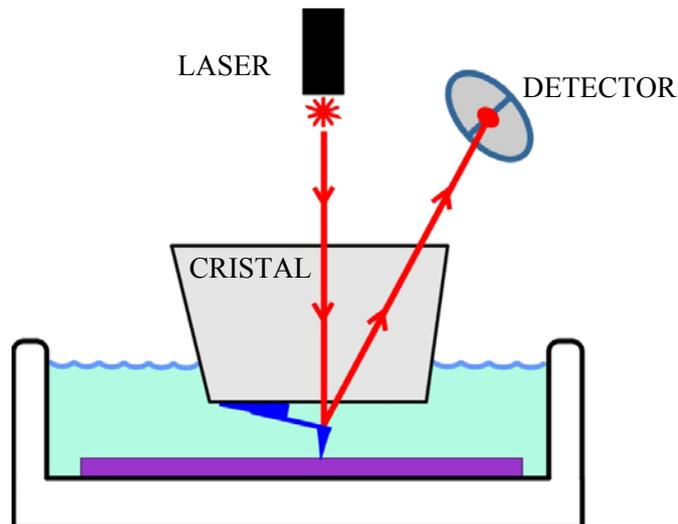


Fig. 21: Esquema do microscópio de força atômica *in-situ*.

3.3 Modo Semi-contato: amplitude reduzida

Um importante parâmetro a ser controlado pelo operador para que as imagens obtidas no modo semi-contato sejam confiáveis é o valor do *set point*, ou seja, o valor da amplitude de oscilação do cantilever que será mantido fixo durante a varredura.

A relação entre amplitude livre e amplitude reduzida (valor de *set point*) é proporcional a força com que a ponta toca a amostra. Uma diferença grande entre amplitude livre e amplitude reduzida pode danificar amostra. Este fato justifica a importância de um estudo do valor de *set point* ideal a ser adotado.

Como o valor da amplitude de oscilação varia entre ensaios diferentes, a amplitude reduzida foi sempre relacionada com a amplitude livre em valores de porcentagem. Assim a amplitude livre é igual a 100% e quanto maior o valor do *set point* (em porcentagem), menor a força aplicada sobre a superfície. Este procedimento de relacionar estas quantidades em porcentagens já foi adotado por outros pesquisadores em estudos de superfícies de *Nafion* realizados com AFM [24,25].

A determinação do valor de *set point* a ser adotado no presente estudo foi realizado com uma amostra teste de *Nafion*. Foram escolhidos três valores de *set point* 30%,

50% e 70%. Para avaliar que um valor de *set point* é capaz de danificar a superfície, foi realizada uma varredura de 5 X 5 μm com *set point* menor e depois uma varredura de 10 X 10 μm sobre a mesma região com um *set point* maior. Deste modo, a imagem da varredura de 10 X 10 μm pode apresentar indícios que o valor de *set point* adotado na varredura anterior danifica a superfície da amostra. Na Fig. 22 é mostrado um exemplo da imagem resultante deste processo, uma imagem que mostra a marca deixada pela varredura anterior. Por fim, foi determinado na amostra teste que porcentagens menores que 50% marcam a superfície, e todas as amostras subseqüentes foram analisadas com valor de *set point* acima desta porcentagem.

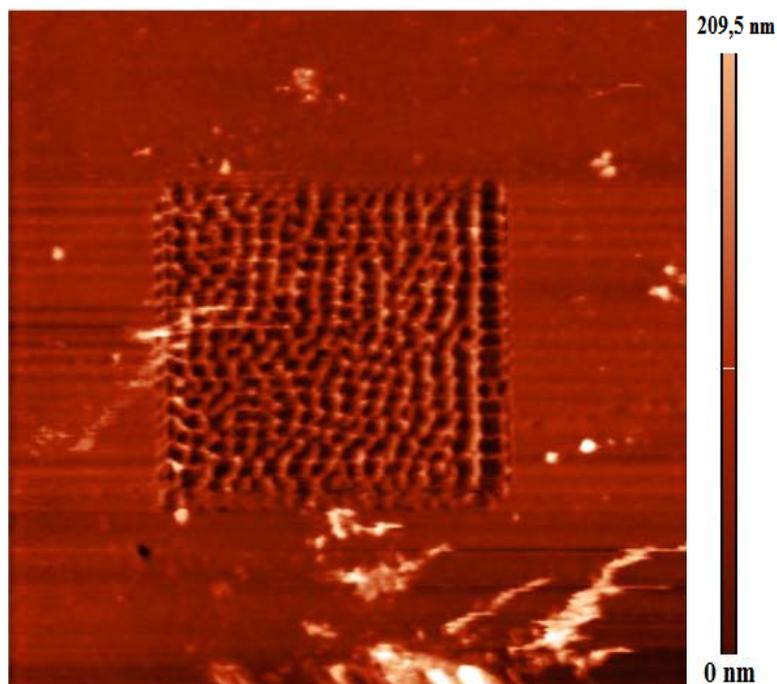


Fig. 22: Amostra *Nafion* teste: Imagem topográfica (AFM *in-situ*) de (10 X 10) μm^2 da varredura com *set point* de 50%. Poder ser vista a marca deixada pelo *set point* de 30%.

3.4 Análise Quantitativa

As análises quantitativas das imagens de AFM foram realizadas por dois programas *Nova 1.0.26 RCI/2004 (NT-MDT)* e *ImageJ* (Java-Sun Microsystems). Estes programas auxiliaram na medida dos diâmetros das partículas e da rugosidade da superfície. O programa *NOVA 1.0.26 RCI/2004 (NT-MDT)* é o programa do equipamento usado para coleta de dados e para o tratamento das imagens de AFM. Este programa calcula a rugosidade média da superfície e pode medir o diâmetro de partículas. Para a medida de diâmetros das partículas este programa primeiro executa um corte, paralelo ao plano na base da partícula, na metade da altura máxima apresentada pelo eixo vertical. Em seguida apresenta o plano do corte, que contém círculos escuros relacionados com a fatia interceptada da partícula pelo corte. O programa *Nova* aproxima cada área escura a um círculo e mede seu diâmetro. Os passos usados pelo programa *NOVA* para o cálculo dos diâmetros agrega erros que mascaram os valores verdadeiros. Supondo que todas as partículas fossem esféricas, e que estas estão parcialmente imersas na matriz polimérica, possivelmente o corte efetuado pelo programa na superfície, não passa pelo centro das esferas, e conseqüentemente o programa não mede o diâmetro da esfera e sim o diâmetro da seção cortada da partícula. O programa *NOVA* comete outro erro ao analisar imagens de superfícies com depósitos de partículas com alta variação de tamanho. Como este programa usa como parâmetro de corte a metade da altura máxima apresentada pelo eixo vertical, o plano de corte pode não “alcançar” partículas muito menores que a média de tamanhos, que resulta na não análise destas partículas. Existem casos que o programa *NOVA* não consegue delimitar as partículas corretamente e então faz-se necessário um novo recurso, foi adotado o programa *Image J*. Este programa é um recurso de software que permite traçar círculos sobre imagens e apresenta os valores de diâmetro do círculo traçado. Deste modo, supondo que as partículas sejam esféricas, empregando este programa é possível realizar uma medida manual dos diâmetros das partículas. Este método de medida também é falho, pois no caso de partículas acentuadamente imersas na matriz polimérica (mais da metade), o diâmetro visível não corresponde ao diâmetro médio da partícula.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Resultados e Discussões

4.1. Artefatos observados nas imagens obtidas

O microscópio de força atômica, como todo instrumento, tem suas fontes de erros que são refletidos nas imagens obtidas. Estes erros são chamados de artefatos e resultam de imperfeições dos componentes do microscópio (ponta, scanner), influências externas (vibrações), erros do operador na escolha dos parâmetros adotados, entre outras [26]. É importante que se conheça tais artefatos para que a interpretação dos dados obtidos pelo microscópio seja correta. Nesta seção serão discutidos os principais artefatos encontrados durante a coleta de dados desta pesquisa. A escala de cores apresentada no lado direito das imagens representa as diferenças de altura, ou seja, eixo vertical da superfície da amostra.

4.1.1. Presença de detritos na superfície da amostra

A primeira dificuldade encontrada durante esta pesquisa, foi a presença de partículas de detritos sobre a superfície das amostras estudadas. Tais partículas se confundem com as partículas de sílica inseridas no polímero e/ou prejudicam a observação da topografia do polímero. As imagens apresentadas na Fig. 23 mostram a superfície do *Nafion* Comercial Puro, à esquerda, que não recebeu nenhum tratamento de limpeza prévio, e à direita, que recebeu o tratamento (descrito na seção 3.1). Obviamente, por se tratar de amostra composta somente de polímero não se esperava observar nenhuma partícula sobre tal superfície. Na superfície que não passou pelo tratamento de limpeza há uma dificuldade em observar com nitidez a topografia da superfície devido a presença de detritos. Na imagem da direita é possível observar com clareza a topografia da superfície da amostra, indicando que o

tratamento de limpeza é necessário para obtenção de imagens relevantes para análise e eficaz para remover partículas de tamanho micrométrico.

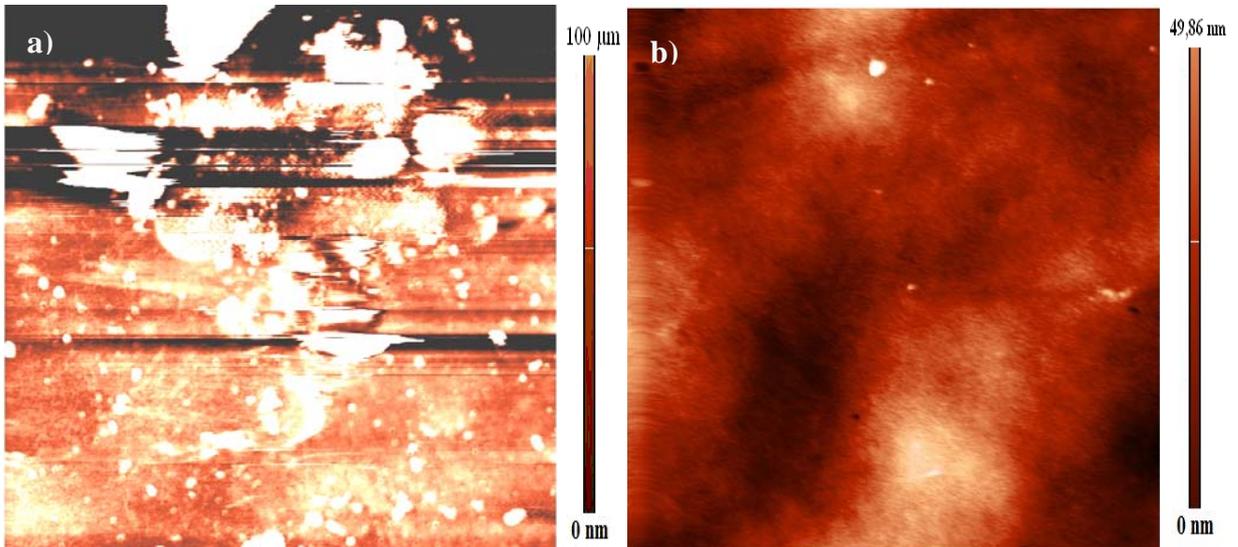


Fig. 23: Imagens topográficas (AFM *in-situ*) de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ de *Nafion* Comercial; efeito do tratamento de limpeza: a) amostra sem tratamento e b) amostra tratada.

4.1.2. Atraso na resposta do scanner

Um artefato causado pelo atraso de resposta do scanner é apresentado na Fig. 24a, onde observa-se nas primeiras linhas varridas pela sonda uma distorção na imagem (a seta indica a linha de início da varredura). Esta distorção é causada pelo atraso na movimentação do scanner quando muda significativamente de região de varredura. Este atraso se deve a mudança de direção e sentido de movimento o qual o scanner não é capaz de responder instantaneamente, causando o artefato observado. Para evitar este efeito basta esperar o scanner normalize seu movimento e reiniciar a varredura, que resultara numa imagem livre de distorções, como apresentada na Fig. 24b. Outra maneira de evitar tal artefato seria o uso do *closed-loop*, mas este recurso se mostrou instável especificamente no sistema estudado, sendo necessário desligá-lo.

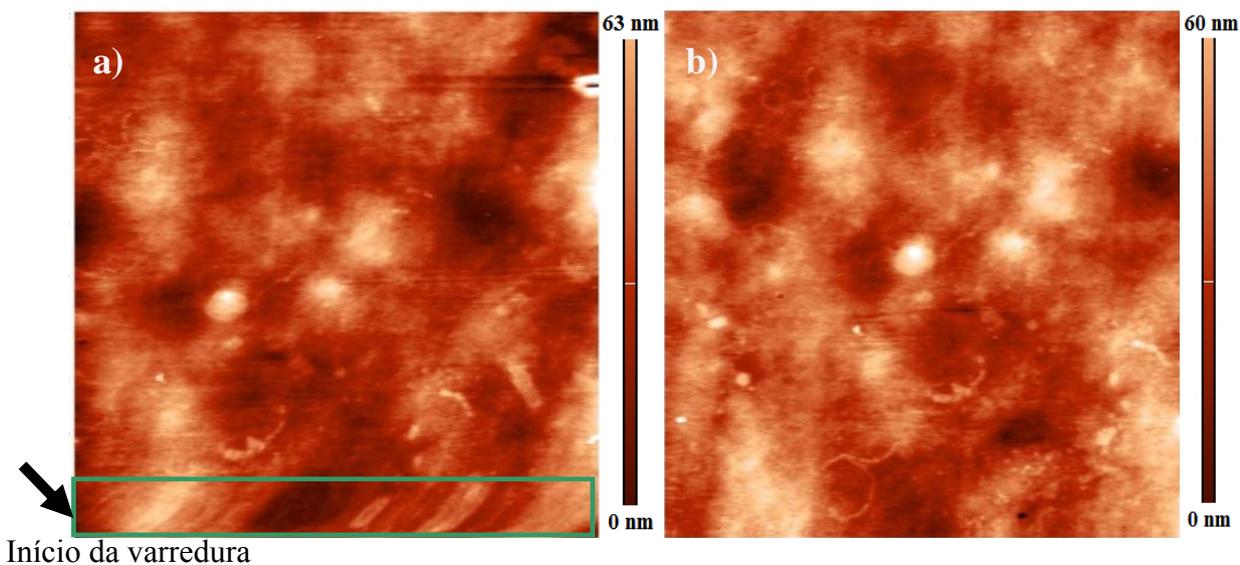


Fig. 24: Imagens topográficas (AFM *in-situ*) de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$: a) imagem com distorção no início da varredura e b) imagem subsequente sem distorção. Retângulo verde delimita área distorcida.

4.1.3. Artefatos devido a obtenção de imagens *in-situ* (meio líquido)

O conjunto dos resultados desse trabalho e de outros estudos em andamento no Laboratório de Nanoscopia sugerem que certos artefatos são mais evidentes em sistemas *in-situ*. Quando imagens são obtidas em meio líquido (*in-situ*), o cantilever sofre a ação de uma força de arraste em sentido oposto ao seu movimento, causando uma torção lateral do cantilever. Na Fig. 25a é representada a situação em que a sonda está se movendo para a direita e uma força de arraste é aplicada sobre o cantilever em sentido oposto, causando uma torção lateral. Quando o sentido da varredura inverte (Fig. 25b), o sentido da força de arraste também inverte, provocando a torção do cantilever para o outro lado. Tal torção do cantilever resulta em artefatos nas imagens, que são evidenciadas quando se coleta dados em modo *trace-retrace* (ver seção 2.2.4) e que serão discutidas a seguir.

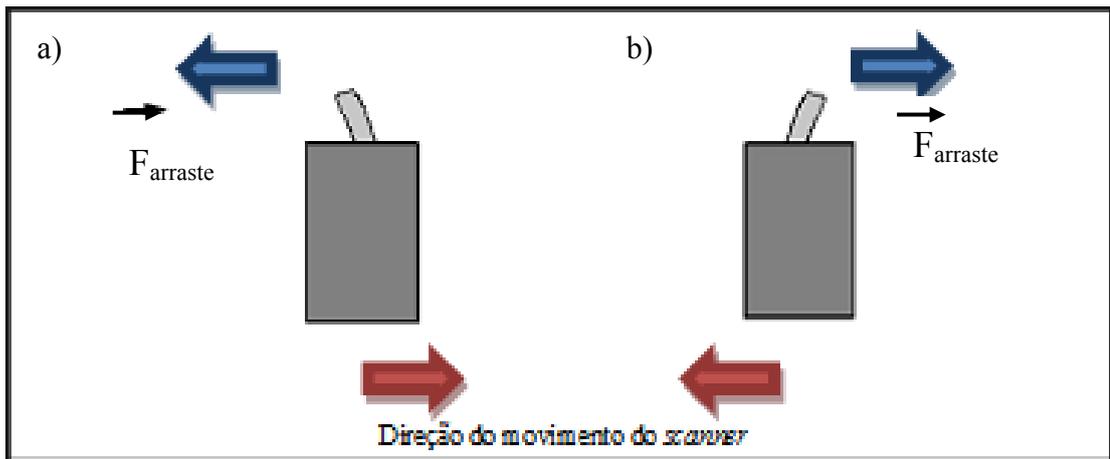


Fig. 25: Torção do cantilever sobre influência de força de arraste aplicada pelo meio.

A Fig. 26 mostra imagens topográficas de uma varredura *trace-retrace*, nota-se na imagem da esquerda (*trace*) a presença de uma faixa escura vertical do lado esquerdo e na imagem da direita (*retrace*) uma faixa vertical clara no lado direito. Tais faixas resultam dos dados coletados no momento de mudança de posição do cantilever. No início da varredura de cada linha (eixo rápido), o cantilever ainda está sofrendo uma mudança de posição (situação da Fig. 25 A para Fig. B, ou vice-versa). Neste intervalo, o sinal coletado no fotodiodo fica confuso, fornecendo um valor errôneo ao sistema de retroalimentação. Quando o cantilever completa esta torção, o sinal no fotodiodo se estabiliza permitindo a coleta adequada de dados no restante da varredura nesta linha. O resultado final é a formação de uma faixa ao longo do eixo lento de varredura, a esquerda nas imagens em modo *trace* e à direita em modo *retrace*.

Notou-se uma dependência do tamanho da faixa com a frequência de varredura adotada, de modo que a faixa geralmente duplica quando se dobra a frequência de varredura. É possível evitar a visualização deste artefato com o uso de *over-scan*, um recurso de software que consiste em realizar uma varredura maior que a solicitada, de forma a apresentar uma imagem final sem a presença das faixas laterais. Contudo, o equipamento utilizado para a realização deste estudo não possui o recurso do *over-scan*. Deste modo, é necessário que o leitor ignore tal artefato.

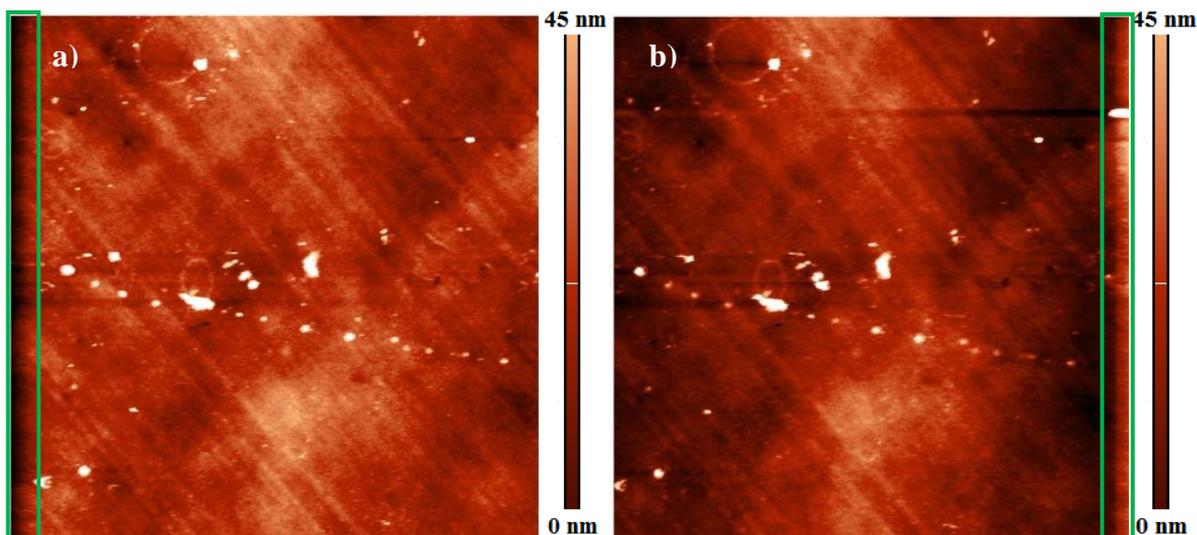


Fig. 26: Imagens topográficas (AFM *in-situ*) de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$; efeito de torção do cantilever: a) Faixa lateral (escura) a esquerda na imagem *Trace* e b) Faixa lateral (clara) a direita na imagem *Retrace*.

Outro efeito causado pela torção do cantilever é uma diferença entre as imagens *trace* e *retrace* na localização espacial de objetos presentes sobre a superfície, como observado na Fig. 27. Na comparação entre as imagens é possível notar um deslocamento na direção do eixo rápido. Este deslocamento, neste exemplo, gerou uma diferença de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ na posição dos buracos. Deste modo, o efeito de torção do cantilever acaba deslocando a imagem na direção do eixo rápido de varredura.

O uso do *closed-loop* não impede a observação destas diferenças, o que reforça a hipótese que tal artefato se deve a torção lateral do cantilever. Para confirmar tal hipótese sugere a utilização de cantilevers de diferentes constante de mola e verificar a reprodução dos artefatos mostrados.

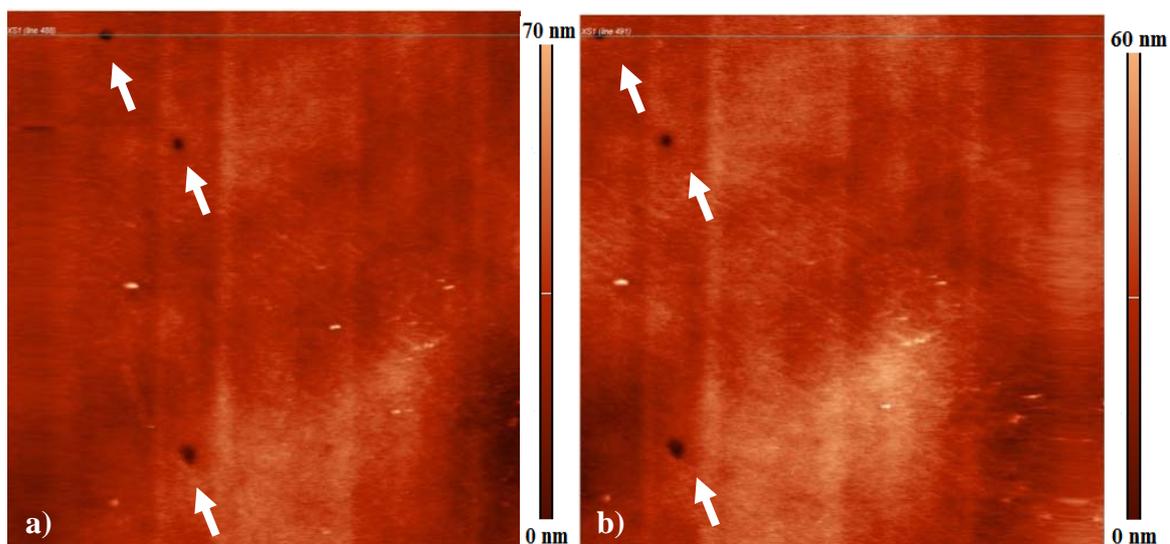


Fig. 27: Imagens topográficas (AFM *in-situ*) de $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$. Imagem em *trace* (a) transladada para direita em relação a imagem *retrace* (b).

4.1.4. Efeitos de tratamento digital das imagens

Programas (*Softwares*) de tratamento digital de imagens são necessárias para a apresentação das imagens obtidas pelo AFM. Esses programas tornam visíveis características da superfície estudada e auxiliam na análise das mesmas. Contudo, o tratamento das imagens pode alterar significativamente os dados obtidos, levando a uma interpretação errônea das amostras em estudo. Para garantir que o tratamento dos dados não resulte em imagens distorcidas da superfície de interesse é preciso usar o mínimo de recursos de tratamento do programa e avaliar se o resultado do tratamento não alterou significativamente as características reais da superfície.

Na Fig. 28 são mostradas imagens de uma superfície rugosa: a) como é adquirida pelo equipamento sem nenhum tratamento; b) tratada por *Flatten*^{xi} de primeira ordem e c)

^{xi} *Flatten* é um recurso de software que ajusta e subtrai um polinômio na ordem indicada para cada linha, linha por linha, tornando a imagem plana.

tratada por *Subtract plane*^{xii}. Em cada imagem topográfica da Fig. 28 esta destacado um perfil no sentido vertical e o respectivo gráfico do perfil é apresentado. Nos gráficos dos perfis é possível observar diferenças no formato do perfil e na ordem de grandeza dos valores no eixo vertical resultante dos tratamentos. Neste exemplo existe, além da diferenças nos formatos dos perfis, uma significativa diferença entre valor médio da rugosidade. A imagem sem tratamento tem rugosidade média de 322 nm, a imagem tratada com *Flatten* de primeira ordem tem a rugosidade igual a 39 nm e na imagem tratada com *Subtract plane* o valor da rugosidade média fica em 252 nm. Estes valores de rugosidade média mostram que para amostras extremamente rugosas, o *Flatten* de primeira ordem interfere na ordem de grandeza da rugosidade. Tal resultado do *Flatten* se deve ao modo de como é executado o tratamento, o qual é realizado linha por linha, como se cada linha fosse independente das vizinhas, tornando o resultado final mais plano que a realidade. Consequentemente, optou-se por tratar as imagens das superfícies que apresentam grande rugosidade com o *Subtract plane*, devido a melhor aproximação com a topografia real da superfície.

Em amostras menos rugosas, foi adotado o *Flatten* de primeira ordem como padrão para análise, com o objetivo de não modificar significativamente os originais. Em alguns casos o *Flatten* de primeira ordem não se mostrou suficiente para observar detalhes da superfície polimérica. Na Fig. 29 são apresentadas imagens de uma superfície com rugosidade baixa: a) imagem sem tratamento; b) após tratamento por *Subtract plane*, c) após *Flatten* de primeira ordem e d) após *Flatten* de segunda ordem. Observa-se que a imagem tratada com *Flatten* de segunda ordem apresenta maior nitidez para observação dos detalhes topográficos da superfície polimérica. Por este motivo foi adotado esta ordem de *Flatten* para tratamento de imagens onde há o interesse em observar detalhes da superfície polimérica.

^{xii} *Subtract plane*: ajusta e subtrai um plano sobre a imagem inteira.

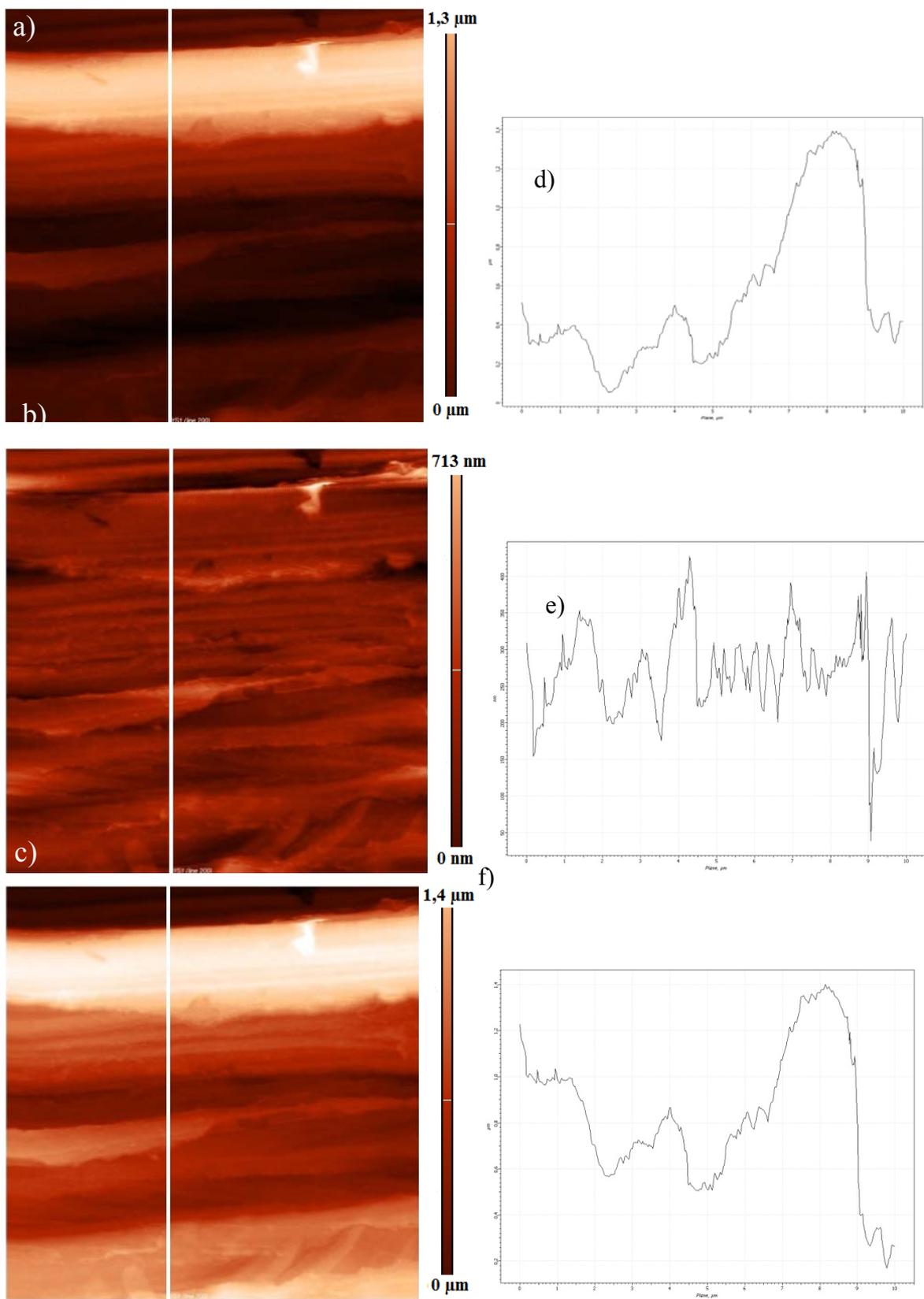


Fig. 28: Imagens topográficas (AFM *in-situ*) de $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ A) imagem sem tratamento; B) imagem com ajuste de *Flatten*; C) imagem nivelada. Perfis da linha destacada: D) imagem sem tratamento; E) imagem com ajuste de *Flatten* e F) imagem nivelada.

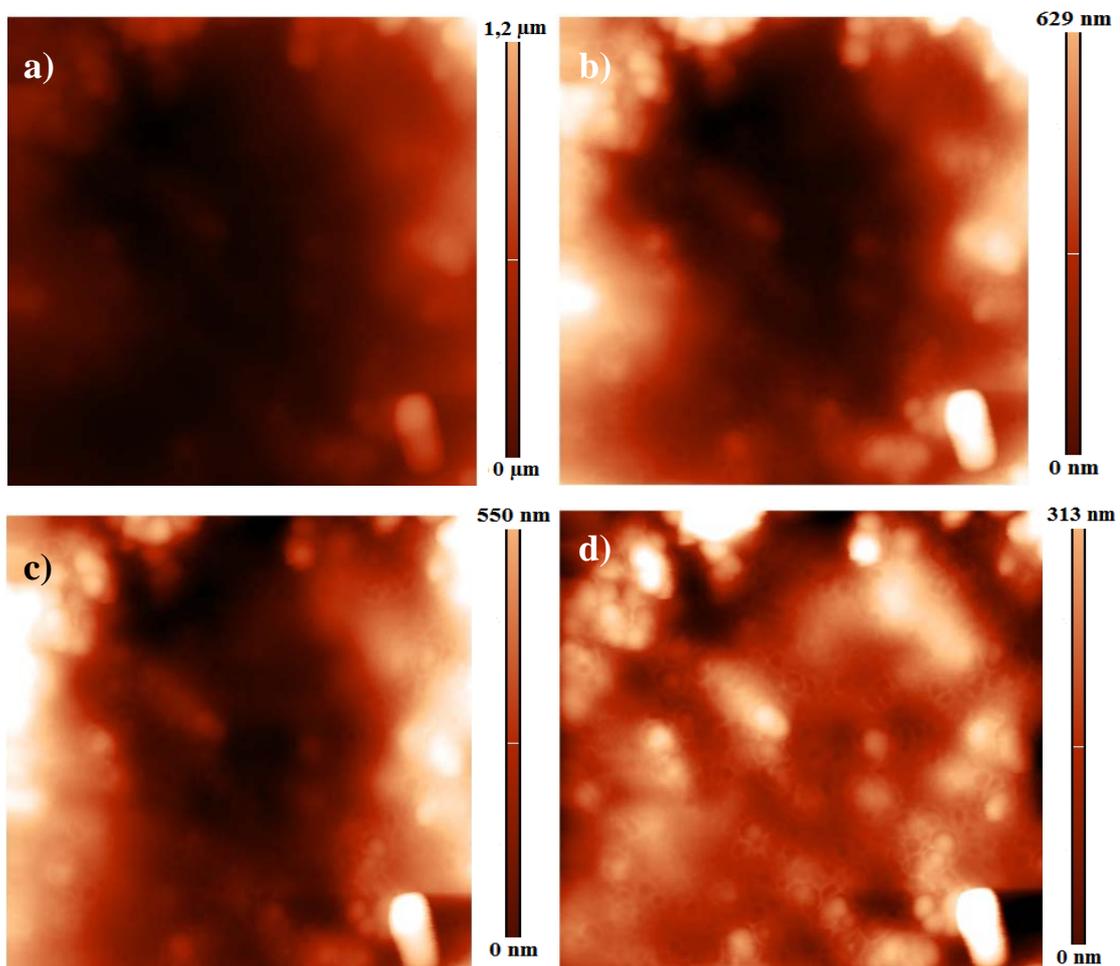


Fig. 29: Imagens topográficas (AFM *in-situ*) (10 X 10) μm^2 : a) imagem sem tratamento; b) imagem tratada com *Subtract plane*; c) imagem tratada com *Flatten* de primeira ordem e d) imagem tratada com *Flatten* de segunda ordem.

Um artifício gerado pelo uso do *Flatten* é o aparecimento de cavidades ao lado de elevações abruptas (ex: grãos) e o aparecimento de elevações junto a uma cavidade, devido ao ajuste e subtração de um polinômio. Na Fig. 30 pode-se notar tais artifícios nas áreas delimitadas pelos retângulos. Para evitar estes artifícios é possível excluir uma cavidade ou elevação da base de dados utilizada pelo programa para ajuste do polinômio. Contudo, tal procedimento torna-se impraticável em imagens de superfícies com um grande número de elevações ou cavidades, que é o caso do presente trabalho. Apesar deste efeito, o *Flatten* se

mostrou o tratamento mais adequado para as imagens obtidas neste trabalho. A consequência deste procedimento é a diminuição sistemática da rugosidade média da superfície estudada. Entretanto tal consequência não invalida as análises comparativas que foram realizadas, pois as amostras comparadas foram tratadas igualmente.

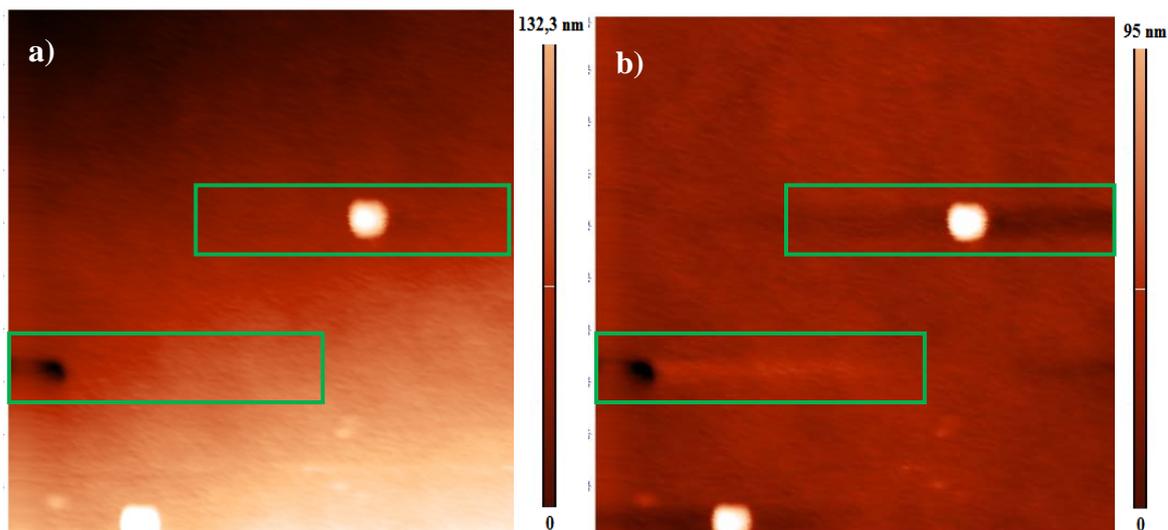


Fig. 30: a) imagem topográfica sem tratamento e b) imagem topográfica tratada com *Flatten*. (AFM *in-situ* e imagens (10 X 10) μm^2)

4.2. Análises das imagens de Microscopia de Força Atômica

4.2.1. Filmes de Nafion Comercial Puro e Nafion Comercial com de partículas de sílica

A Fig. 31 mostra imagens típicas das superfícies da membrana de *Nafion* Comercial Puro, lado A e lado B, onde pode-se notar uma nítida diferença nas características

topográficas entre os dois lados. Um lado é caracterizado por uma superfície uniforme, lado A (Fig. 31a), e outro por ranhuras orientadas, lado B (Fig. 31b).

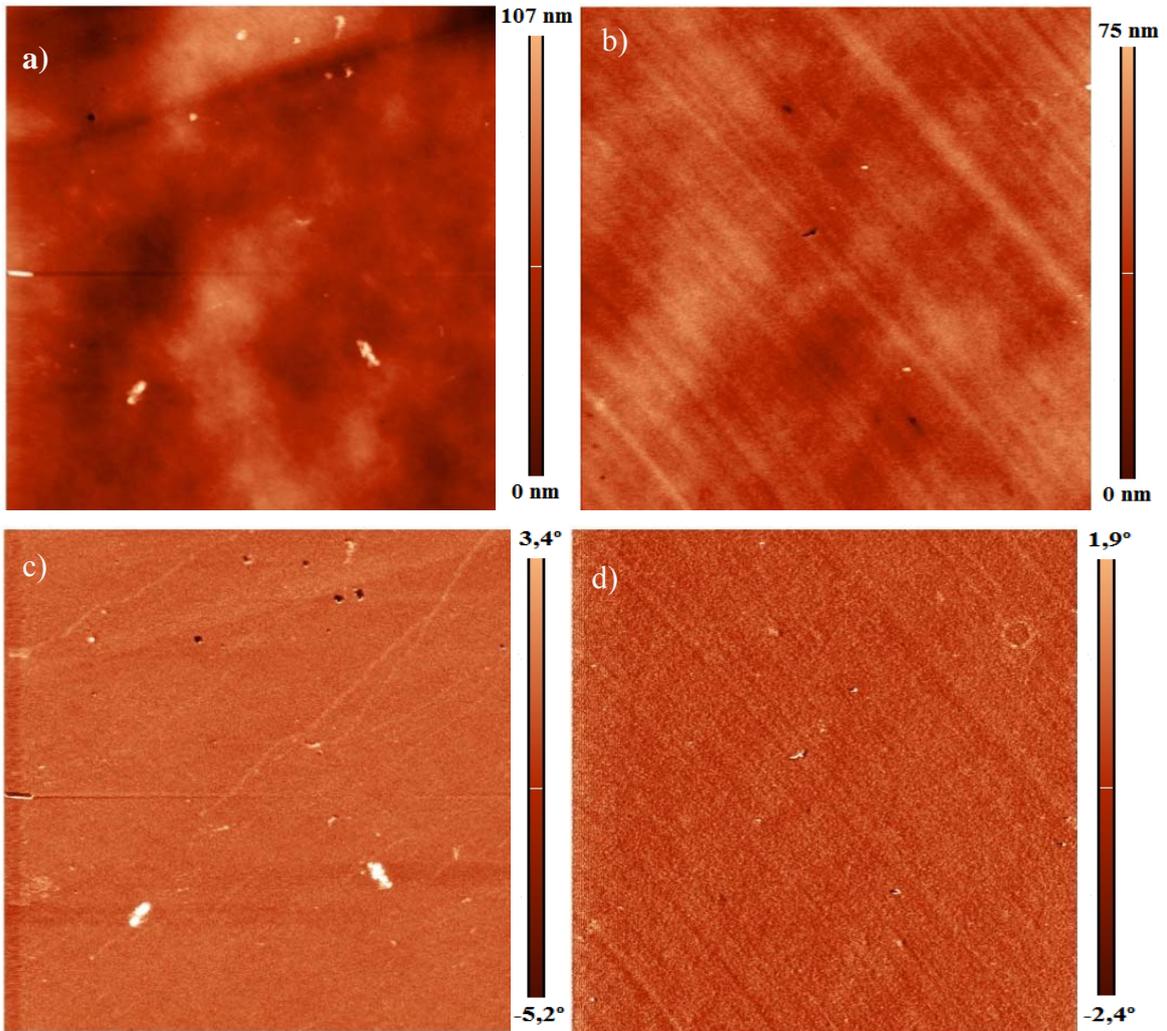


Fig. 31: *Nafion* Comercial, imagens de topografia (AFM *in-stiu*) (10 X 10) μm^2 : a) imagem topográfica lado A; b) imagem topográfica lado B; c) imagem contraste de fase lado A e d) imagem de contraste de fase lado B.

A superfície do lado A do filme de *Nafion* Comercial Puro apresenta baixa rugosidade, contudo, não é atómicamente plana (Fig. 31a). A rugosidade média da superfície deste lado é apresentada na tabela 1 para diferentes tamanhos de varredura. Observa-se que há um aumento da rugosidade com o aumento da área varrida. Imagens obtidas por AFM, da

superfície do filme comercial de *Nafion* foram publicadas por outros grupos de pesquisa. Essas imagens se assemelham as características encontradas neste trabalho [16,17]. Em algumas das publicações [18,23,25] notam-se diferenças entre as imagens publicadas e as apresentadas neste trabalho, que são justificadas pelo método de obtenção das imagens. Neste trabalho as imagens foram coletadas *in-situ* enquanto que as imagens obtidas pelos outros grupos de pesquisa foram realizadas em atmosfera com ou sem controle de umidade.

Tabela 1: Rugosidade Média de *Nafion* Comercial, lado A.

Tamanho de varredura (μm^2)	Rugosidade (nm)
20 X 20	13 \pm 4
10 X 10	7 \pm 2
5 X 5	4 \pm 1

A outra superfície da membrana comercial de *Nafion* (lado B) apresenta ranhuras orientadas (Fig. 31b). Tais ranhuras tem altura média de (6 ± 3) nm e espaçamento médio de $(1 \pm 0,5)\mu\text{m}$, logo estas ranhuras são largas e rasas. Tais ranhuras não são artificios produzidos por ruído durante a obtenção das imagens. Tal afirmação se deve: a) mudança de orientação das ranhuras quando há troca (ou giro) de pedaços da mesma amostra; b) não deformação das ranhuras quando houve mudança na frequência de varredura; c) não modificação de orientação das ranhuras quando houve mudança na direção de varredura (horizontal ou vertical). Concluiu-se que as ranhuras presente em uma das superfícies da membrana de *Nafion* Comercial Puro provavelmente são marcas provenientes do processo de produção dos filmes. James e colaboradores [16] também observaram tais ranhuras, e afirmaram serem marcas produzidas durante fabricação do filme polimérico.

As imagens de contraste de fase do lado A e do lado B (Fig. 10: c e d) reproduzem a topografia da superfície. Esta reprodução da superfície era esperada, pois o *Nafion* Comercial Puro é composto de um único tipo de material e seria intrigante encontrar diferenças no contraste de fase não relacionadas com a variação da topografia da superfície.

Nas imagens da Fig. 31 nota-se a presença de algumas partículas, que devem corresponder a detritos remanescentes na superfície. O método de limpeza utilizado não foi capaz de remover totalmente tais partículas, apesar desse método de limpeza ter se mostrado satisfatório em comparação com as condições das amostras que não passaram pelo processo de limpeza (ver seção 4.1.1).

Na Fig. 32 são mostradas imagens das duas superfícies (lado A e lado B) da membrana comercial do *Nafion* com partículas de sílica incorporadas pelo método Sol-gel (*Nafion* Comercial *Dopado*). Nos ensaios realizados pôde-se observar que não há diferenças significativas entre os dois lados.

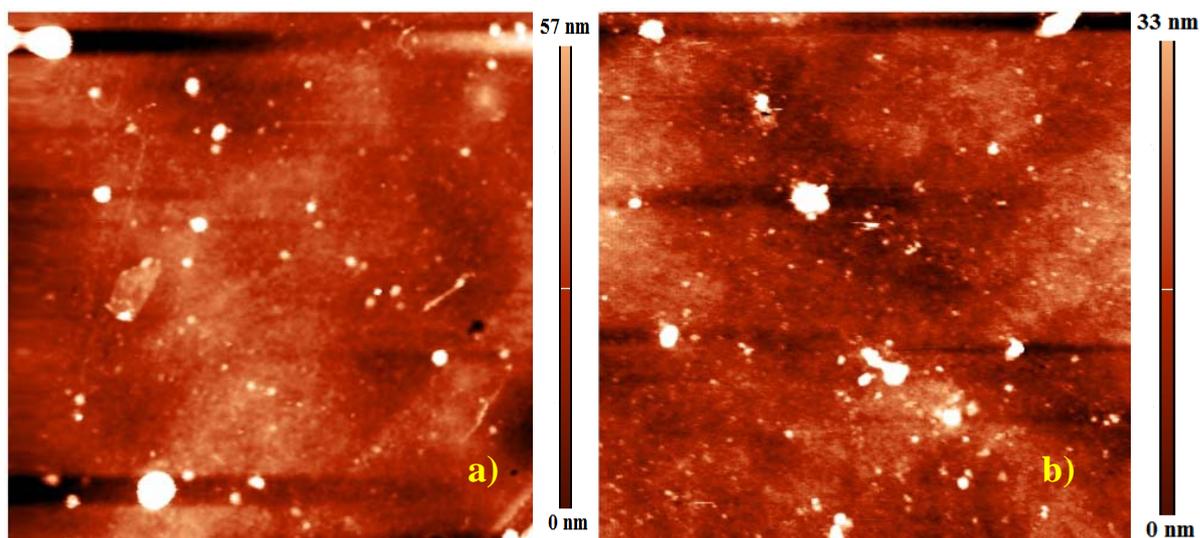


Fig. 32: *Nafion* Comercial *Dopado*, imagens de topografia (AFM *in-stiu*) ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$): A) lado A e B) lado B.

Um fato intrigante é a não observação de ranhuras no substrato polimérico em um dos lados do *Nafion* Comercial *Dopado*, pois tais amostras foram produzidas a partir de filme Comercial de *Nafion*, idêntico ao caracterizado neste trabalho (ver fig. 31). O desaparecimento das ranhuras de uma das faces da membrana comercial de *Nafion* é provavelmente resultado do processo de incorporação das partículas de sílica.

A rugosidade média das superfícies das membranas de *Nafion* Comercial *Dopado* é apresentada na tabela 2. Comparando-se as rugosidades médias em cada área de varredura desta amostra com as rugosidades médias do *Nafion* Comercial Puro (tabela 2), observa-se a

igualdade na ordem de grandeza para cada tamanho de varredura. Ou seja, a incorporação de partículas não altera significativamente a rugosidade da superfície da membrana. Nota-se também uma ligeira redução nos valores de rugosidade da superfície dopada em comparação com a amostra pura. Tal redução provavelmente é consequência de artifício gerado pelo emprego do tratamento digital (*Flatten* – ver seção 4.1.4, Fig 30) Como na amostra dopada existem mais partículas na superfície (elevações) tal artifício ocorre com maior frequência, gerando a redução dos valores de rugosidade média.

Tabela 2: Rugosidade Média de *Nafion* Comercial *Dopado*, lado A.

Tamanho de varredura (μm^2)	Rugosidade (nm)
20 X 20	11 ± 4
10 X 10	4 ± 1
5 X 5	3 ± 1

Apesar das amostras de *Nafion* Comercial Puro e *Nafion* Comercial *Dopado*, terem rugosidades médias próximas, há uma diferença expressiva na quantidade de partículas depositadas nas superfícies como observa-se nas imagens da Fig. 33. O número médio de partículas observadas por micrometro quadrado é de $0,6 \pm 0,1$ na superfície do filme de *Nafion* Comercial Puro e de $2 \pm 0,5$ para o *Nafion* Comercial *Dopado*. No *Nafion* Comercial Puro, tais partículas são provavelmente detritos remanescentes. Como as amostras passaram pelo mesmo processo de limpeza e foram manuseadas de forma idênticas, pode-se pressupor que todas amostras apresentem a mesma quantidade de partículas de detritos. Conclui-se então, que a diferença no número de partículas na amostra de *Nafion* Comercial *Dopado* é referente a presença de partículas de sílica.

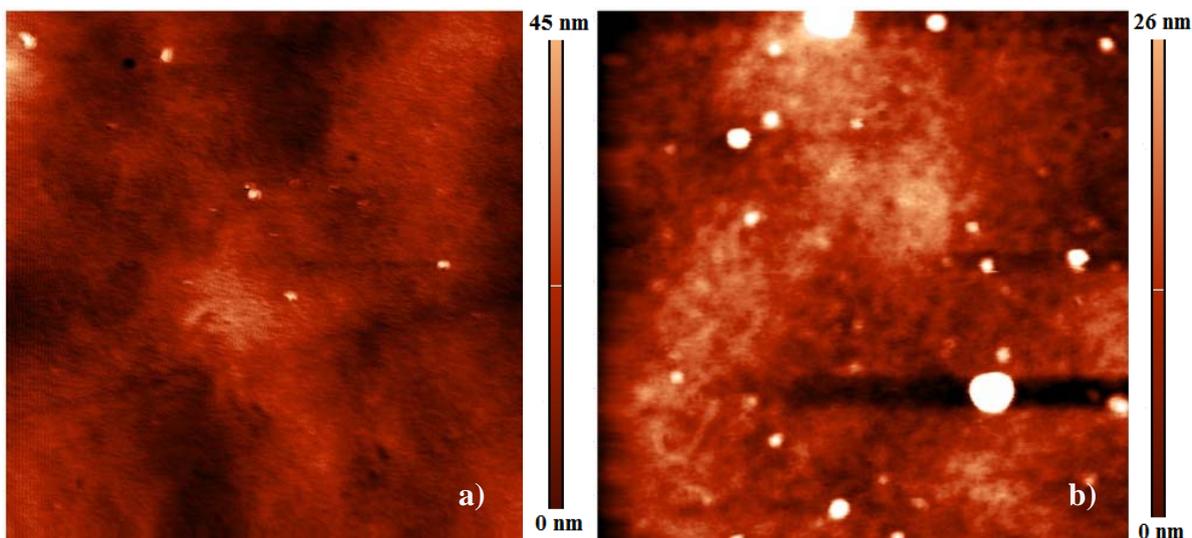


Fig. 33: Imagens topográficas (AFM *in-stiu*) (5 X 5) μm^2 : A) *Nafion Comercial* lado A e B) *Nafion Comercial Dopado*. Na imagem dopada é observada maior quantidade de partículas.

Foram adotadas algumas estratégias para tentar diferenciar as partículas de detritos das partículas de sílica. Na Fig. 34 são apresentadas imagens de maior magnitude da superfície do *Nafion Comercial Puro* (Fig. 34: A e B) e da superfície do *Nafion Comercial Dopado* (Fig. 34: C e D). A tentativa de encontrar alguma característica que diferenciase individualmente as partículas falhou, pois, tanto a topografia (Fig. 34 A e C) quanto o contraste de fase (Fig. 31 B e D) das partículas são muito semelhantes.

Uma segunda estratégia adotada para diferenciar as partículas de sílica das partículas de detritos foi a medida dos diâmetros das partículas. Os diâmetros medidos são apresentados nos gráficos 1 e 2. No primeiro gráfico, correspondente as partículas sobre a superfície de *Nafion Comercial Puro*, o diâmetro das partículas se concentra entre valores de 0.1 a 0.4 μm . No gráfico 2, nota-se que as partículas sobre a superfície do *Nafion Comercial Dopado*, tem diâmetros iguais e maiores que os apresentados no gráfico 1. Tal dado leva a concluir que as partículas de detritos são similares em tamanho com as partículas de sílica. Logo a observação destes gráficos, não auxilia na distinção entre partículas de sujeiras e partículas de sílica. Os gráficos 1 e 2 também evidenciam a diferença expressiva na quantidade de partículas depositadas sobre a superfície de *Nafion Comercial Dopado*.

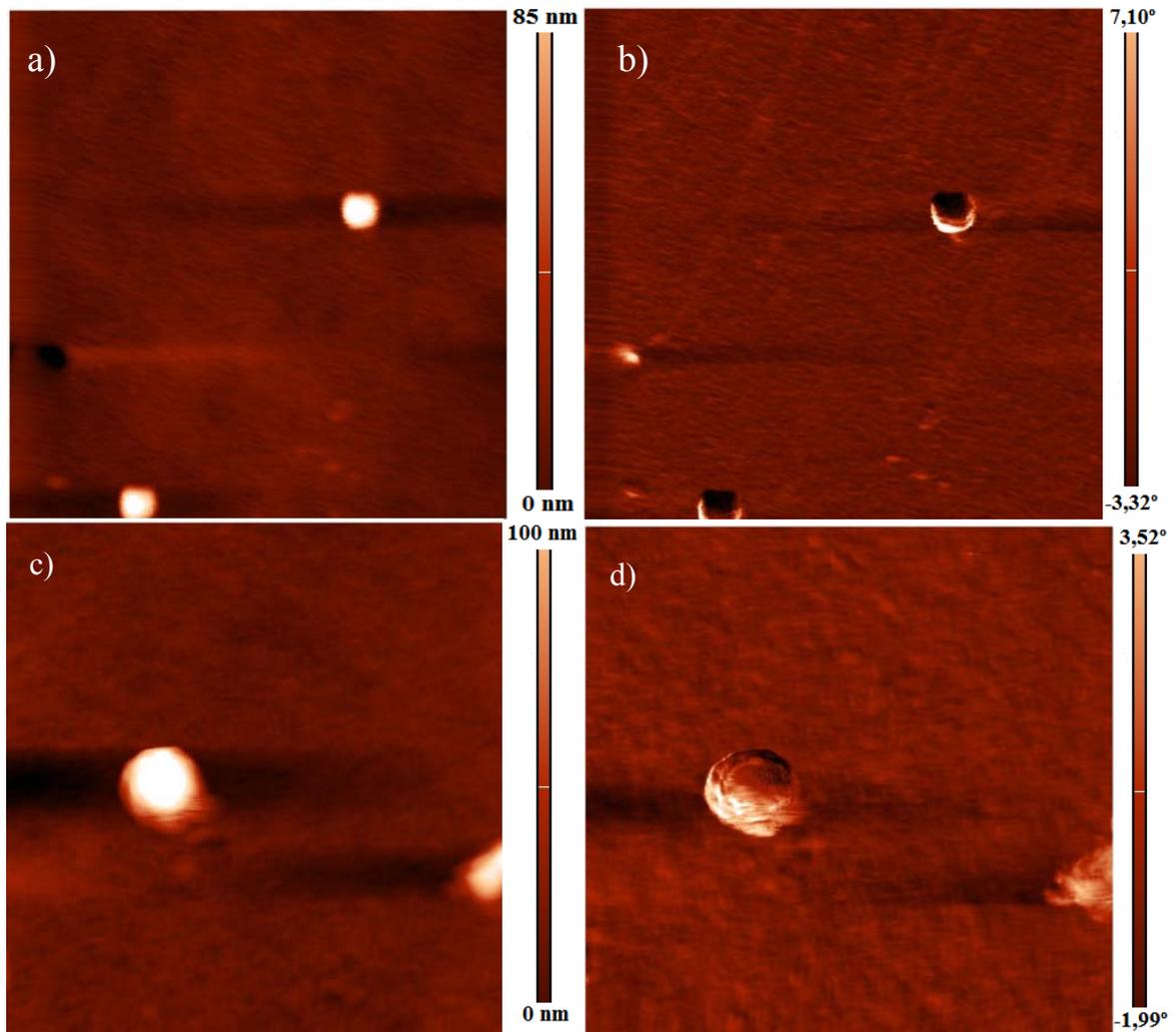


Fig. 34: *Nafion* Comercial Puro: A) imagem topográfica; B) imagem de contraste de fase e *Nafion* Comercial *Dopado*: C) imagem topográfica e D) imagem de contraste de fase. (AFM *in-stiu* e imagens de $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$). Comparando as imagens de topografia e contraste de fase não se observa diferença entre as partículas observadas.

Medidas realizadas pelo grupo de pesquisa do Procel no Laboratório Nacional de Luz Sincontron (LNLS), indicam que o tamanho médio das partículas de sílica incorporadas por este método (Sol-gel) é da ordem de alguns nanômetros. Este valor é uma ordem de grandeza inferior ao observado no presente estudo, que indica um valor de diâmetro médio igual a $0,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Tal fato pode ser explicado pela impossibilidade de observar partículas menores nestes ensaios, devido à rugosidade do substrato polimérico ser da mesma ordem do tamanho das nanopartículas. Por outro lado, as partículas observadas na superfície por AFM no presente estudo podem corresponder a partículas de sílica de tamanho superior ao valor

médio. Por estarem na superfície, tais partículas não teriam o crescimento limitado pelas dimensões dos poros da membrana de Nafion, o que permitiria que as mesmas atingissem tamanhos maiores que as demais partículas inseridas no interior (volume) da membrana.

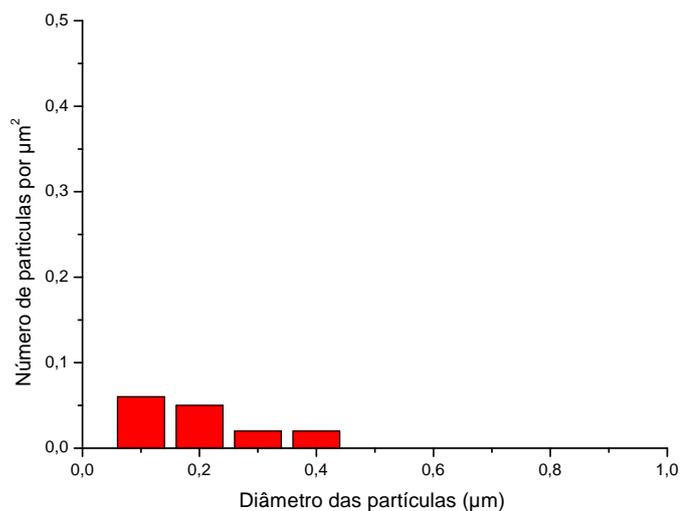


Gráfico 1: *Nafion* Comercial Puro, diâmetro das partículas (μm) X número de partículas por μm².

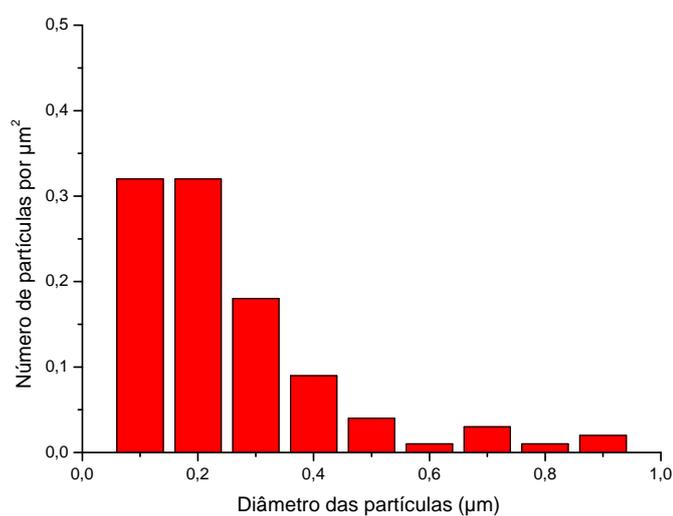
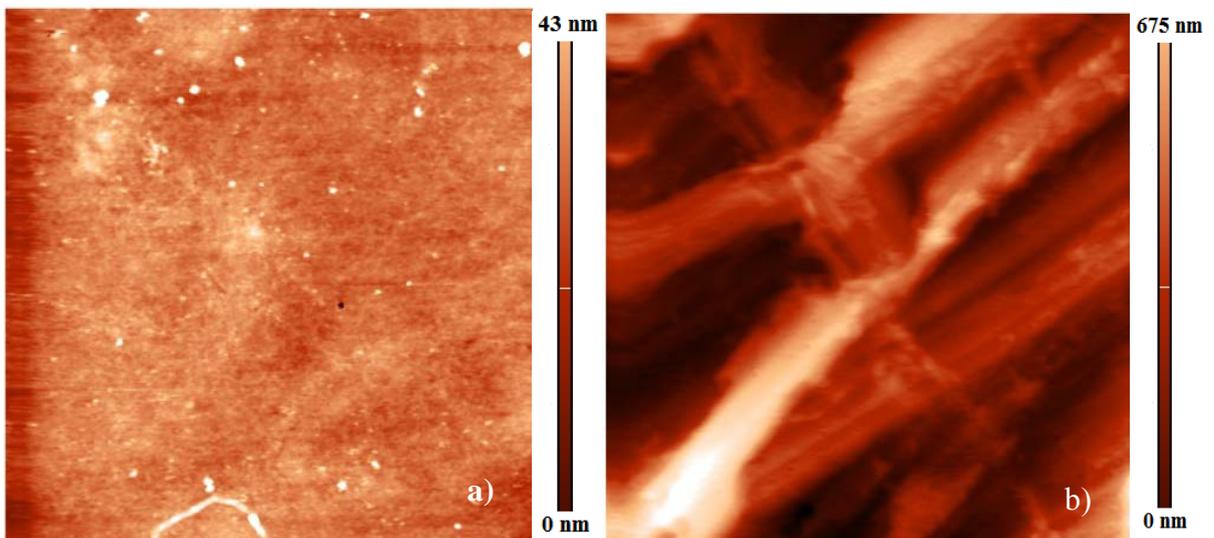


Gráfico 2: *Nafion* Comercial *Dopado*, diâmetro das partículas (μm) X número de partículas por μm².

4.2.2. *Nafion* Casting Puro e *Nafion* Casting com partículas de sílica

Na Fig. 35 são apresentadas imagens das amostras *Nafion* Casting Puro e *Nafion* Casting com partículas de sílica (*Nafion* Casting *Dopado*), lados A e B. Pode-se notar com clareza uma diferença significativa na topografia da superfície tanto entre as amostras quanto entre os dois lados de cada amostra.

Nafion Casting Puro



Nafion Casting *Dopado*

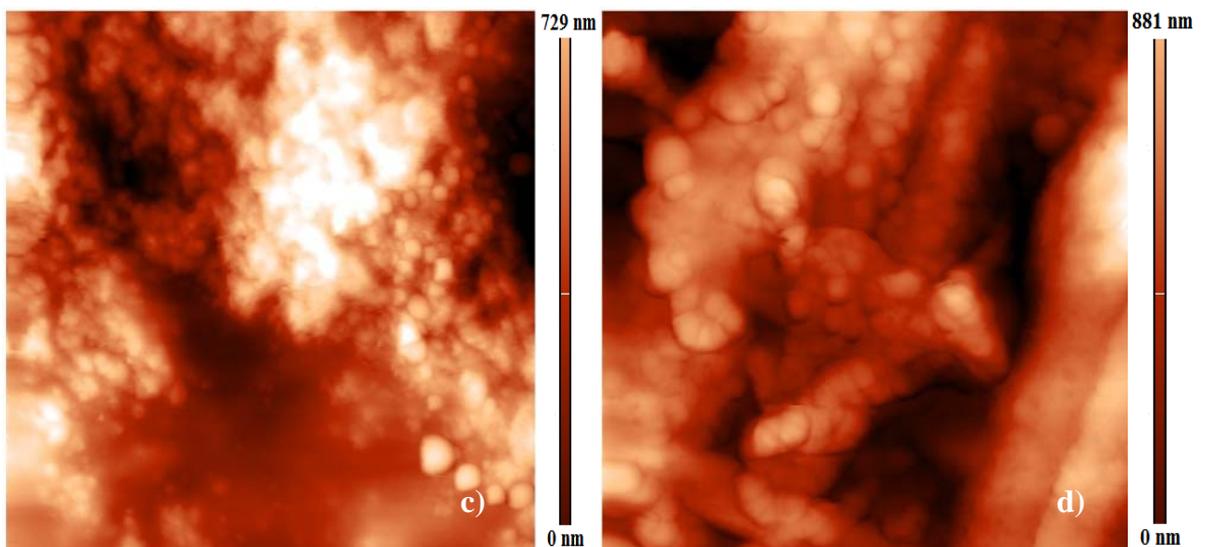


Fig. 35: Imagem topográficas (AFM *in-situ*) de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ de *Nafion* Casting Puro: a) lado A e b) lado B e *Nafion* Casting *Dopado*: c) lado A e d) lado B.

A superfície do lado B de ambas as amostras é caracterizado por ranhuras transversais resultando numa superfície bem mais rugosa que o lado A. As ranhuras nas superfícies do lado B das amostras de *Nafion Casting Puro* e *Nafion Casting Dopado* (Fig. 14: b e d) tem altura média de $0,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e espaçamento médio de $5 \pm 2 \mu\text{m}$. Tais ranhuras são resultado do contato da solução de Nafion com a superfície do molde, durante a produção do filme.

A superfície do lado A da amostra de *Nafion Casting Dopado*, tem uma topografia expressivamente diferente da superfície do lado A do *Nafion Casting Puro*. As rugosidades médias da superfície da amostra pura e da superfície da amostra *Dopada* são apresentadas na tabela 3. A rugosidade média aumenta com o aumento do tamanho da varredura para as duas amostras, mas o valor médio em cada tamanho para a amostra *Dopada* é maior que a rugosidade média para a amostra pura. Esta diferença nos valores das rugosidades são efeitos da inserção de partículas de sílica na amostra *Dopada*.

Tabela 3: Rugosidade Média de *Nafion Casting Puro* e com partículas de sílica, lado A.

Tamanho de varredura (μm^2)	Rugosidade média (nm), Lado A	
	<i>Nafion Casting Puro</i>	<i>Nafion Casting com partículas de sílica</i>
20 X 20	8 ± 1	128 ± 31
10 X 10	$2 \pm 0,2$	104 ± 2
5 X 5	$1 \pm 0,2$	47 ± 15

4.2.2.1. *Nafion* Casting Puro

A amostra de *Nafion* Casting Puro apresenta em sua superfície partículas que provavelmente correspondem a detritos remanescentes mesmo após o processo de limpeza. O número médio de partículas por micrometro quadrado é de 4 ± 2 e com distribuição de valores de diâmetro conforme apresentado no gráfico 3.

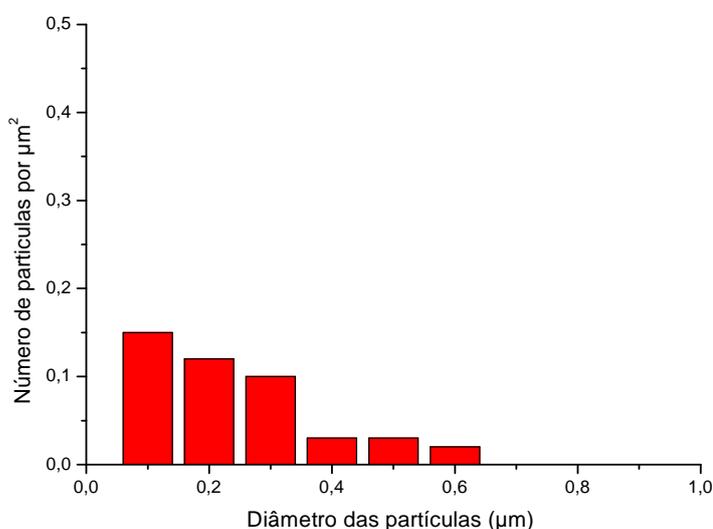


Gráfico 3: *Nafion* Casting Puro, diâmetro das partículas (μm) X número de partículas por μm^2 .

4.2.2.2. Comparação: *Nafion* Casting Puro X *Nafion* Comercial Puro

As superfícies das membranas de *Nafion* sem partículas incorporadas, preparadas pelo método casting (lado A) e a superfície da membrana comercial *Nafion* tem rugosidade média com valores similares (mesma ordem de grandeza). Ambas as amostras apresentam detritos remanescentes sobre a superfície. O valor dos diâmetros das partículas de detritos são similares entre amostra Casting Puro e amostra Comercial Puro (ver gráficos 1 e 3). A

diferença entre estas amostras está na quantidade de partículas por micrometro quadrado, sendo seis vezes maior para a amostra preparada pelo método Casting. Tal diferença deve ser decorrente da introdução de contaminantes na preparação de membrana de Nafion no método casting, pois ambas as amostras sofreram o mesmo tratamento de limpeza prévio aos ensaios de AFM.

4.2.2.3. Nafion Casting Dopado

A superfície do lado A do *Nafion Casting Dopado* é caracterizada por duas regiões que se entremeiam sobre a superfície. A primeira região apresenta superfície totalmente recoberta por partículas (Fig. 36) e a segunda mostra uma superfície com partículas esparsas, espalhadas aleatoriamente (Fig. 37). Em geral as imagens de contraste de fase das duas regiões são reproduções da topografia mas com características distintas. Nas regiões com partículas esparsas, a diferença de sinal de fase entre a superfície polimérica e as partículas é nítida (Fig. 37b), enquanto que na região totalmente recoberta é difícil observar alguma diferença (Fig. 36b).

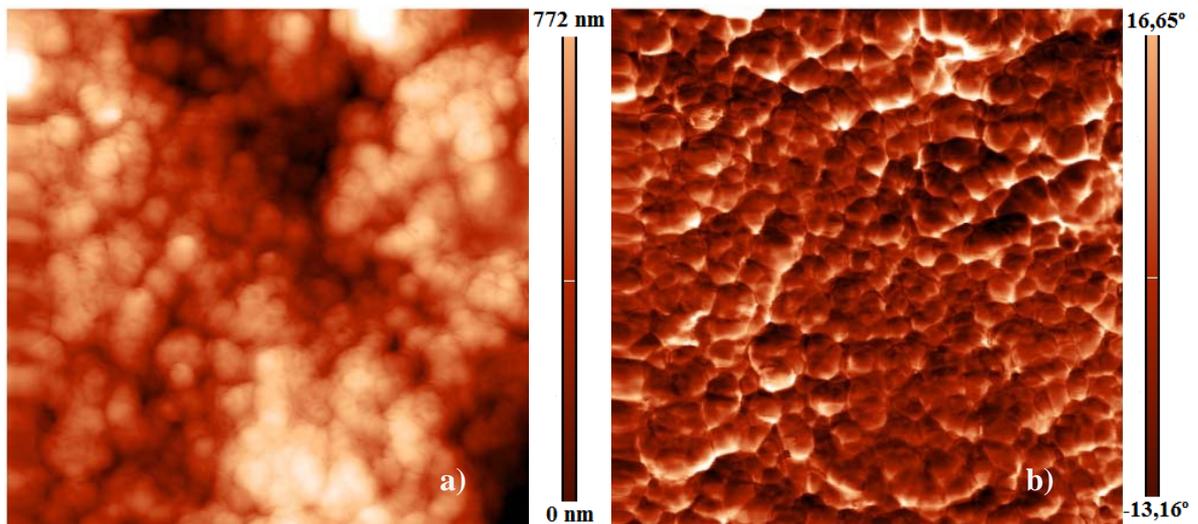


Fig. 36: *Nafion Casting Dopado* - , superfície recoberta por partículas, imagens de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$: A) imagem topográfica e B) imagem de contraste de fase. (AFM *in-situ*).

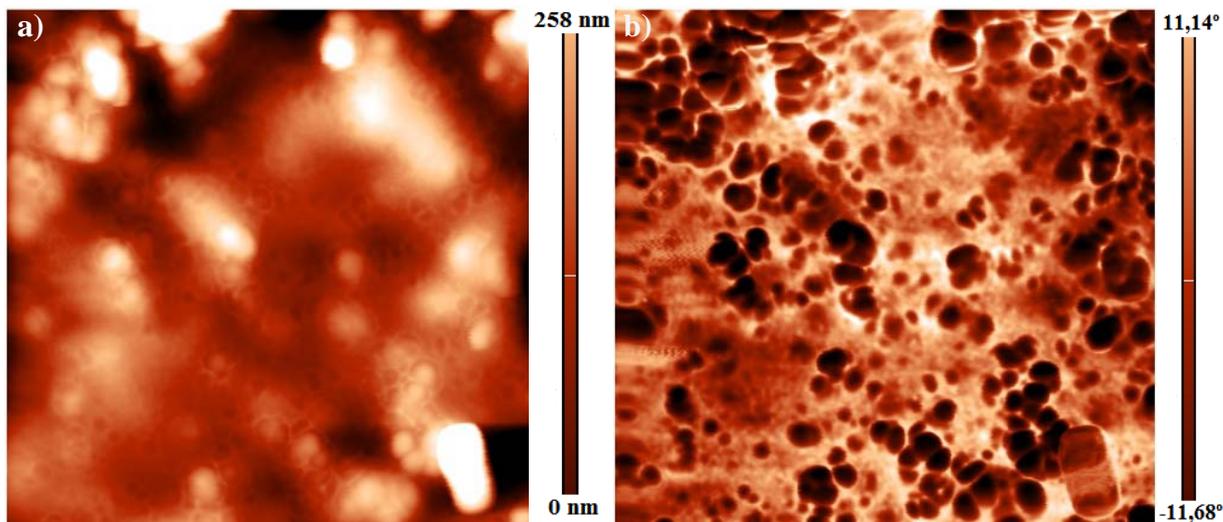


Fig. 37: *Nafion Casting Dopado* - partículas espalhadas sobre a superfície, imagens (AFM *in-situ*) de (10 X 10) μm^2 : a) imagem topográfica e b) imagem de contraste de fase. Na imagem de contraste de fase (b) observa-se destaque das partículas na matriz polimérica.

Em regiões destas amostras onde encontram-se poucas ou nenhuma partícula de sílica podem ser observados pites^{xiii} sobre a superfície polimérica (matriz polimérica na Fig. 37A e destaques na Fig. 38B). Tais pites tem diâmetro médio de $0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ e formato que podem ser comparados ao das partículas de sílica. Esta semelhança sugere que os pites são marcas deixadas por partículas que se desprenderam da superfície (ver esquema fig. 38a). Este fato explicaria porque tais pites não são observados nas amostras de *Nafion Casting Puro*.

A análise das imagens obtidas da superfície do *Nafion Casting Dopado*, levaram a conclusão da existência de três modos de acomodação das partículas de sílica nestas amostras preparada pelo método Casting. Estes modos são representados esquematicamente na Fig. 39. Nesta Fig. da esquerda para a direita, primeiro esta representada uma partícula acentada sobre polímero, esta fica totalmente exposta ou se desprende da superfície deixando em seu lugar um pite. A segunda partícula está exposta e parcialmente imersa na matriz polimérica, em sua volta nota-se um contorno circular de *Nafion*. Estas partículas foram regularmente encontradas nas imagens das amostras de *Nafion Casting Dopado*, como mostra as imagens da Fig. 40.

^{xiii} Cavidades rasas e largas

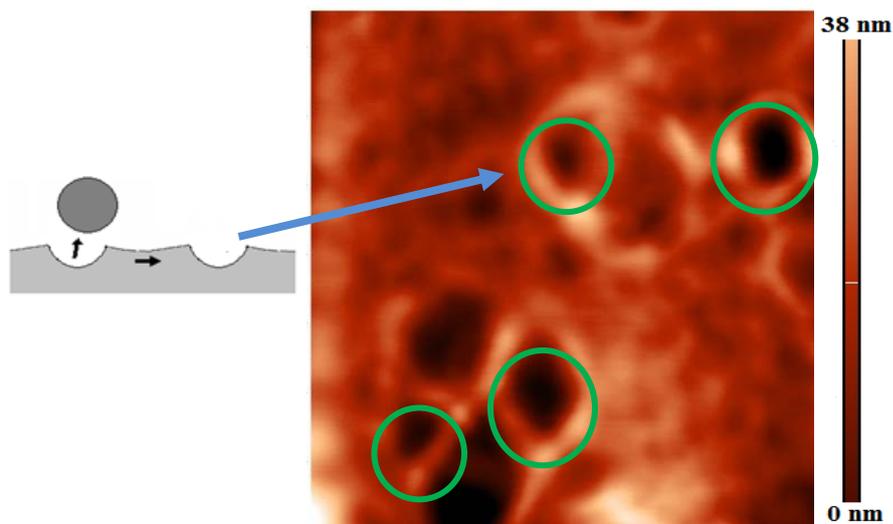


Fig. 38: *Nafion Casting Dopado* A) esquema de partícula se despreendendo da superfície, B) imagem topográfica (AFM *in-situ*) ($1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$). Em destaque os pites (círculos verdes).

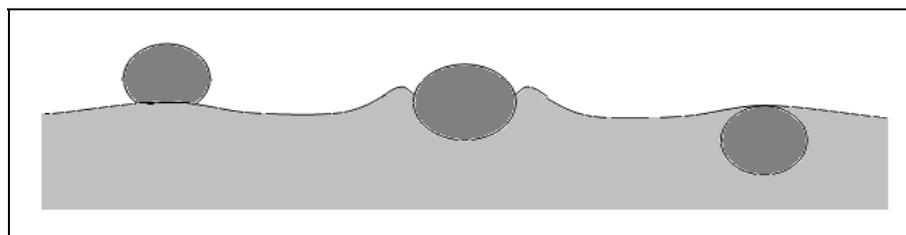


Fig. 39: Esquema ilustrativo dos modos de acomodação das partículas de sílica sobre a superfície de *Nafion Casting Dopado*.

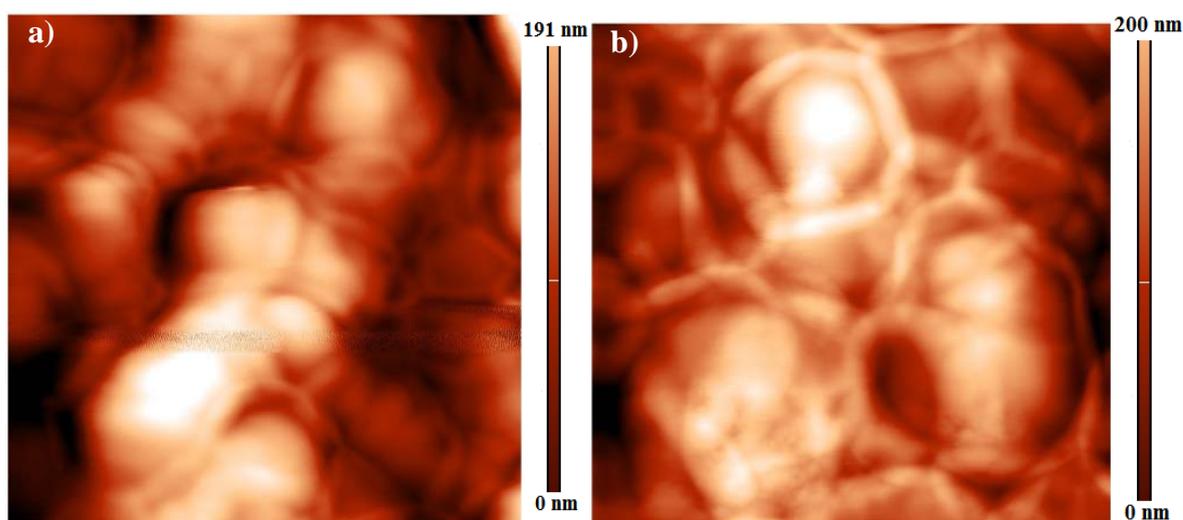


Fig. 40: *Nafion Casting Dopado*, imagens topográfica (AFM *in-situ*) de ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$): a) lado A e b) lado B. É evidente a presença de partículas parcialmente imersa na matriz polimérica.

Na Fig. 39, também é representada uma partícula totalmente imersa e imediatamente abaixo da superfície. A existência dessas partículas pôde ser confirmada pela comparação de imagens topográficas e imagens de sinal de contraste de fase. A Fig. 41 mostra uma imagem topográfica e sua respectiva imagem de contraste de fase. Nas áreas circuladas, vê-se na imagem de contraste de fase marcas escuras que correspondem a partículas de sílica, mas na imagem topográfica tais partículas não são observáveis. Este último fato revela que as partículas estão totalmente imersa no polímero, mas próximas da superfície o suficiente para interagir com a sonda do microscópio e serem detectadas nas imagens de contraste de fase.

A análise quantitativa da superfície do *Nafion Casting Dopado* foi realizada baseada em imagens das duas regiões, assim trabalhou-se com imagens da superfície recoberta por partículas e imagens da superfície com partículas esparsas. A escolha das imagens foi realizada de modo a evitar a predominância de uma das regiões. Nesta análise os pites não foram considerados, assim os dados apresentados são obtidos da análise das partículas. Na superfície do *Nafion Casting Dopado*, o número médio de partículas por micrometro quadrado foi de 15 ± 4 . Contudo, devido ao fato dos pites provavelmente corresponderem a partículas que se desprenderam da superfície, a quantidade real de partículas sobre a superfície destas amostras deve ser maior.

No gráfico 4 é apresentada os diâmetros das partículas observadas na superfície do *Nafion Casting Dopado* (lado A). Os dados usados na construção deste gráfico foram obtidos usando o programa Image J (ver seção 3.4). Foi necessário o emprego deste software, pois o programa *Nova* não consegue reconhecer as partículas individualmente, principalmente nas regiões totalmente recobertas por partículas. No gráfico 4 é possível notar que as partículas observadas têm diâmetro médio de $0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Este valor se aproxima do diâmetro médio dos pites observados na matriz polimérica destas amostras, reforçando a idéia que estes são marcas deixadas por partículas que se desprenderam da superfície.

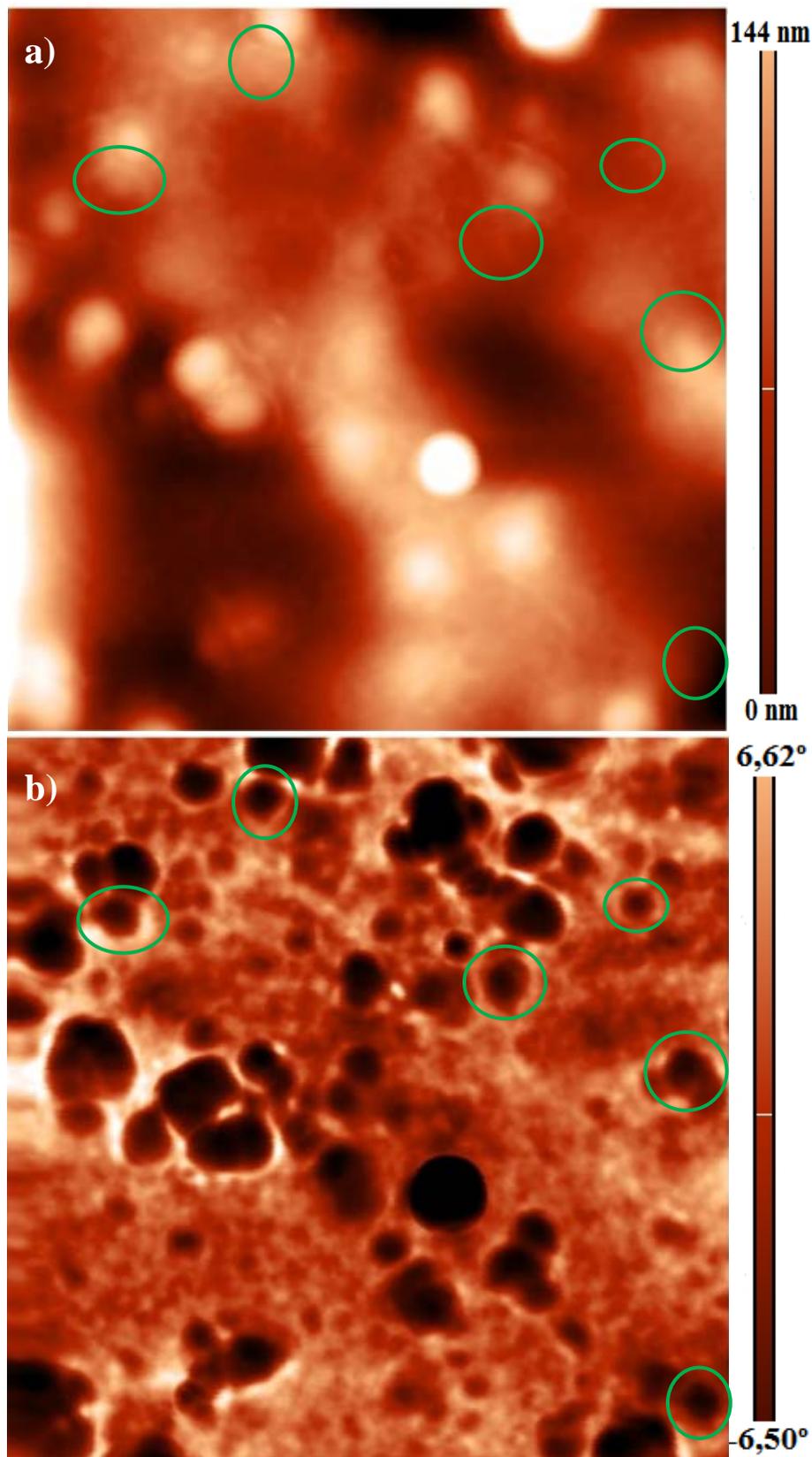


Fig. 41: *Nafion Casting Dopado* lado A, imagens (AFM *in-situ*) de $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$: a) imagem topográfica e b) imagem de contraste de fase. Em destaques partículas totalmente imersas no polímero, por este motivo são observadas somente na imagem de contraste de fase.

Contudo sabe-se que as nanopartículas originais, utilizadas na preparação destas amostras têm diâmetro médio de 12 nm [27]. Deste modo, as partículas observadas por AFM neste estudo, provavelmente correspondem a aglomeradas das nanopartículas de sílica originais. Esta formação de aglomerados provavelmente é devida a baixa miscibilidade das nanopartículas no polímero.

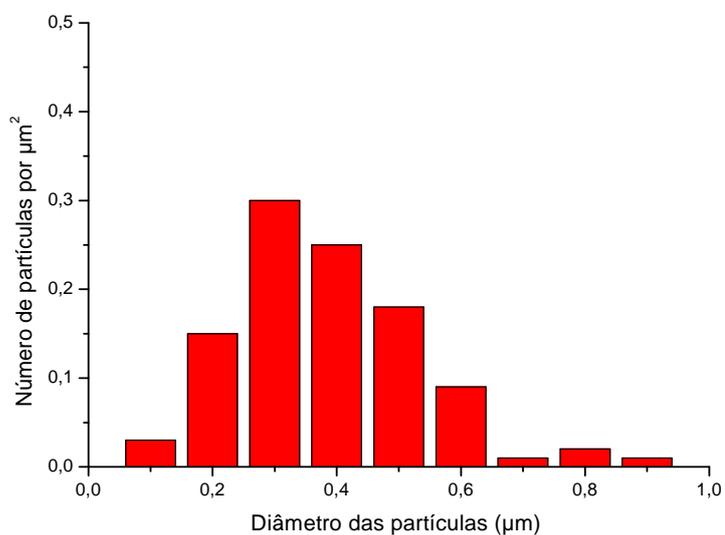


Gráfico 4: *Nafion Casting Dopada*, diâmetro das partículas (µm) X número de partículas por µm².

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Conclusões e Perspectivas

Neste estudo foi desenvolvido um método sistemático para o emprego da técnica de microscopia de força atômica na investigação das características de superfície de membranas poliméricas de *Nafion* contendo ou não partículas de sílica incorporadas. As imagens obtidas por microscopia de força atômica *in-situ* no modo semi-contato ajudaram a compreender a influência do método de inserção de partículas de sílica sobre as características e distribuição dessas partículas na superfície polimérica de *Nafion*.

As partículas de sílica estão depositadas em meio a detritos remanescentes, contudo a acentuada diferença de densidade de partículas comparada a amostra que não passaram pelo processo de incorporação confirma a presença das partículas de sílica. Conforme mostraram as análises, a distribuição das partículas de sílica na superfície polimérica é significativamente influenciada pelo método de inserção. Com o método Sol-gel as partículas se distribuem aleatoriamente sobre toda a superfície. Empregando o método Casting existem regiões totalmente recobertas de partículas e áreas com partículas esparças, e no substrato polimérico são encontrados algumas marcas (pites) que indicam que as partículas de sílica se soltaram da superfície.

Na maioria das amostras estudadas foi encontrado um lado com a presença de ranhuras na matriz polimérica, conseqüente do contato da membrana com alguma superfície durante sua produção. Tais ranhuras não foram observadas somente na amostra de *Nafion* Comercial *Dopado*, o que sugere que o método Sol-gel de inserção de partículas, é capaz de modificar o filme polimérico. A diferença entre as dimensões das ranhuras das amostras de *Nafion* Casting com as do *Nafion* Comercial, está ligada a diferença da rugosidade das superfícies que entram em contato com o polímero durante a preparação da membrana. Em ambas as amostras a superfície que não entra em contato com nenhuma outra durante a preparação apresentam rugosidade semelhantes.

A incorporação de partículas de sílica pelo método Sol-gel não altera significativamente o valor de rugosidade de superfície original. Por outro lado, a inserção de partículas pelo método Casting aumenta expressivamente a rugosidade da superfície da amostra.

As nanopartículas utilizadas na preparação das amostras originalmente apresentavam tamanhos menores que os encontrados neste estudo. Na amostra produzida pelo método Sol-gel, medidas realizadas pelo grupo de pesquisa do Procel indicaram que o tamanho médio das partículas incorporadas são da ordem de alguns nanômetros, que é uma ordem de grandeza inferior ao observado no presente estudo, que indica um valor de diâmetro médio igual a $0,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Segundo este dado é assentido que as partículas podem crescer sem a limitação das dimensões do poro da membrana, por estarem na superfície. Em amostras fabricadas pelo método Casting o diâmetro médio medido foi de $0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$, dado que o diâmetro original das partículas incorporadas é igual a 12 nm, conclui-se que as partículas observadas nos ensaios de AFM provavelmente correspondem a aglomerados das partículas originais.

No *Nafion* Casting *Dopado* foram identificado três modos de acomodação de partículas, uma pouco ligada a superfície, outra parcialmente imersa e um terceiro modo, com partículas totalmente imersas no polímero. Tais modos de acomodação foram aferidos através da comparação de imagem de contraste de fase com imagens topográficas. Estes modos de acomodação não foram identificados na amostra preparada pelo método Sol-gel, na qual notou-se apenas a existência de partículas de sílica distribuídas sobre a superfície. O tamanho reduzido das partículas inseridas pelo método Sol-gel pode ter inviabilizado a detecção de tais modos.

Para trabalhos futuros são sugeridos estudos de membranas de *Nafion* com partículas de sílica incorporadas em sistemas de umidade controlada, com o objetivo de localizar e observar as mudanças nas características nas regiões hidrofílicas. Tais caracterizações já foram estudadas em membranas de *Nafion* [16] porém para membranas sem nanopartículas incorporadas. Sugere-se também um estudo sistemático do efeito da variação tanto da concentração quanto do tipo de nanopartículas incorporadas. O interior (volume) das membranas também precisa ser caracterizado. Deste modo pode-se desenvolver no futuro uma técnica de corte e análise da seção transversal de tais membranas.

Adicionalmente, outras técnicas de microscopia de força atômica (modo contato, modo de modulação de força, etc.) poderão fornecer novas informações sobre este sistema.

Referências Bibliográficas

1. J. Jagur-Grodzinski, “Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies”, *Polymers for Advanced Technologies*, 18 (2007) 785-799.
2. P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly and S. Srinivasan, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1023-1033.
3. N. H. Jalani, K. Dunn and R. Datta. *Electrochimica Acta* 51 (2005) 553-560.
4. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57
5. G. Binnig and C. F. Quate and Ch. Gerber, *Physical Review Letters* 56 (9), 930 (1986).
6. V. L. Mironov, “Fundamentals of Scanning Probe Microscopy”, Ed: Nizhniy Novgorod, Russian (2004).
7. R. Howland and L. Benatar, “A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy”, Park Scientific Instruments, (1997).
8. S. V. Canevarolo Jr., “Técnicas de Caracterização de polímeros”, Artliber Editora, São Paulo, (2003).

9. B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela e M. S. Andrade, “Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução”, *Cerâmica* v.44 n.290, São Paulo nov./dic. 1998.
10. C. A. J. Putman *et. al.*, *Applied Physics Letters* 64 (18), 2454 (1994).
11. C. A. R. Costa, M. M. Rippel e F. Galembeck, “Heterogeneidade da Capacidade Dissipativa e do Módulo de Young em Superfícies Poliméricas: Contraste de Fase em AFM com Contato Periódico”, *Polímeros* vol.12 no.3 São Carlos 2002.
12. P. K. Hansma *et al.*, *Applied Physics Letters* 64 (13) 1738 (1994).
13. F. A. C. Mamede dos Santos e F. M. S. Mamede dos Santos, “Célula de combustível”, *SPECTRUM. Revista Millenium (Revista do Instituto Superior Politécnico de Viseu)* n°29 Junho (2004). <<http://www.ipv.pt/millenium/Millenium29/default.htm>> acessado em 24.06.2008.
14. Dupont, <http://www2.dupont.com/DuPont_Home/pt_BR/H> acessado em 19.03.2008.
15. M. Linardi, “Hidrogênio e Célula a combustível”, *Associação Brasileira do Veículo Elétrico* (2008), <<http://www.abve.org.br/destaques/destaque08051.shtml>> acessado em 10.06.2008.

16. P. J. James. et. al., Polymer 41 (2000) 4223 – 4231.
17. P. J. James, J. A. Elliott and T. J. McMaster, Journal of Materials Science 35 (2000) 5111-5113.
18. A. M. Affoune, A. Yamada and M. Umeda, Journal of Power Sources 148 (2005) 9-17.
19. V. Silva, L. M. Madeira, A. Mendes e S. P. Nunes, “Como Melhorar o Desempenho de uma Célula de combustível com Alimentação Directa de Metanol”, Dossier Comunicações – Química. Revista Ingenium, Número. 98, Março/Abril (2007).
20. T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio and S. Gottesfeld, Electrochimica Acta Vol. 40, N° 3 (1995) 297-302
21. V. Ramani, H. R. Kunz and J. M. Fenton, Journal of Membrane Science 232 (2004) 31-44.
22. S. Kwak et. al., Solid State Ionics 160 (2003) 309– 315.
23. K. Umemura et. al., Langmuir 2006, 22, 3306-3312.

24. P. J. James et. al., Langmuir 2001, 17, 349-360.
25. R. S. McLean, M. Doyle and B. B. Sauer, Macromolecules 2000, 33, 6541-6550.
26. R. V. Gainutdinov and P. A. Arutyunov, "Artifacts in Atomic Force Microscopy", Russian Microelectronics, Vol. 30, N° 4, 2201, pp 219-224. Translated from Mikroelektronika, Vol. 30, N° 4, 2001, pp 257-265.
27. AEROSIL® Fumed Silica < [Hwww.aerosil.comH](http://www.aerosil.com) > acessado em 18.10.2008