

# **PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CONDUÇÃO PROTÔNICA EM MEMBRANAS À BASE DE POLIIMIDAS E POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CONTENDO MATERIAIS SULFONADOS**

**Marlon Sandro dos Santos**

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação dos professores Marcos Lopes Dias e Chiaki Azuma.

Rio de Janeiro

2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Tese de doutorado:**

Preparação, caracterização e avaliação de condução protônica em membranas à base de poliimidaz e poli(álcool vinílico) contendo materiais sulfonados.

**Autor:** Marlon Sandro dos Santos

**Orientadores:** Marcos Lopes Dias e Chiaki Azuma

**Data da defesa:** 21/12/2006

**Aprovada por:**

---

Professor Marcos Lopes Dias, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ  
Orientador/Presidente da Banca Examinadora

---

Professora Maria Inês Bruno Tavares, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Luísa Magno de Carvalho, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Professor Silvio Carlos Aníbal de Almeida, DSc  
Escola Politécnica – EP/UFRJ

---

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Rio de Janeiro

2006

**FICHA CATALOGRÁFICA**

Santos, Marlon Sandro dos.

Preparação, caracterização e avaliação de condução protônica em membranas à base de poliimidas e poli(álcool vinílico) contendo materiais sulfonados / Marlon Sandro dos Santos – Rio de Janeiro, 2006.  
xi, 165 f.:il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA 2006.

Orientadores: Marcos Lopes Dias e Chiaki Azuma.

1.Nanopartículas. 2. Condução protônica. 3. Sol- Gel – Processo. 4.Poli(álcool vinílico). 5. Poli (éter imida). I. Dias, Marcos Lopes (Orient.). Azuma, Chiaki (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título

Essa tese foi realizada nos laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA-UFRJ) com o auxílio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e no Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, Deutschland, com o auxílio do Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD).

À minha família e esposa Amanda

## **Agradecimentos**

A Deus, pela vida.

Aos meus pais Lúcia e Acácio, meus irmãos Bruno e Igor e a toda minha família, em especial Flávia e Eder, pela compreensão e ajuda nos momentos difíceis.

A minha esposa Amanda pelo companheirismo, amor e paciência.

Ao Professor Marcos Lopes Dias pela orientação, apoio e incentivo.

Ao Professor Chiaki Azuma pelos reagentes utilizados nessa tese.

Ao Professor Volker Altstädt pela oportunidade de ter desenvolvido parte desse trabalho em seu laboratório.

Aos demais amigos, colegas, professores e funcionários do IMA e a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desse trabalho.

A Evandro Mucedola pelos dias concedidos para a conclusão da tese.

Ao CNPq e DAAD pelo apoio financeiro.

*“Eu prefiro ser essa metamorfose ambulante...”*



Resumo da Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D Sc.), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CONDUÇÃO  
PROTÔNICA EM MEMBRANAS À BASE DE POLIIMIDAS E POLI(ÁLCOOL  
VINÍLICO) CONTENDO MATERIAIS SULFONADOS.**

Marlon Sandro dos Santos

Orientadores: Marcos Lopes Dias e Chiaki Azuma

Membranas poliméricas condutoras à base de poli(álcool vinílico) (PVAI) e poli(éter imida) (PEI) foram obtidas através de *casting*, extrusão ou processamento em câmara de mistura e comparadas com o Nafion quanto a sorção de água e condutividade protônica. Esses polímeros foram misturados com poli(4-ácido sulfônico estireno – co – ácido maléico) (PSSAMA) ou com partículas de sílica obtidas através da homo ou copolimerização do tetraetoxissilano (TEOS) através do processo sol-gel. As partículas de sílica foram sintetizadas em solução alcoólica ou aquosa e terminadas para controle de tamanho das estruturas formadas. Posteriormente, foram modificadas quimicamente para introdução de grupos sulfônicos. O PVAI foi solubilizado em meio aquoso, onde as partículas de sílica foram sintetizadas e o PSSAMA dissolvido. As membranas foram então obtidas por *casting* e a condutividade protônica foi  $0,51 \times 10^{-2} \text{S cm}^{-1}$ , valor pouco inferior ao obtido para a membrana de Nafion medida nas mesmas condições. As membranas baseadas em PEI foram obtidas através de extrusão ou processamento em câmara de mistura com partículas de sílica modificadas ou com PSSAMA. Análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostraram que as membranas de PEI/PSSAMA obtidas apresentaram morfologia predominantemente heterogênea, com domínios de PSSAMA isolados, o que ocasionou condutividade protônica máxima de  $0,08 \times 10^{-2} \text{S cm}^{-1}$ .

Abstracts of Thesis presented to Institute of Macromolecules Professor Eloísa Mano at Federal University of Rio de Janeiro as partial fulfillment of the requisites for degree of doctor of Science (D Sc.) in Science and Technology of Polymers.

**PREPARATION, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF PROTON CONDUCTIVITY IN MEMBRANES BASED ON POLY(VINYL ALCOHOL) AND POLY(ETHER IMIDE) WITH SULFONATED MATERIALS.**

Marlon Sandro dos Santos

Advisors: Marcos Lopes Dias and Chiaki Azuma

Polimeric membranes based on poly(vinyl alcohol) (PVAI) and poly(ether imide) (PEI) were obtained by casting, extrusion or processing in an internal mixer chamber and compared with Nafion. These polymers were blended with poly(4 – styrene sulfonic acid – co – maleic acid) or silica particles, obtained through homopolymerization or copolymerization of tetraethylortosilicate (TEOS) by sol-gel process. Silica particles were synthesized in alcoholic or aqueous solution and the termination reaction was carried out to control silica size. After, these particles were chemically modified to introduce sulfonic acid groups. The PVAI and PSSAMA were dissolved in aqueous solution, where silica particles were synthesized. Therefore, the membranes were obtained by casting and the proton conductivity was  $0.51 \times 10^{-2} \text{S cm}^{-1}$ , value almost equal than Nafion, evaluated in the same conditions. Membranes based on PEI were obtained through extrusion or processing in a mixer chamber using chemically modified silica particles or PSSAMA. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) showed that PEI/PSSAMA membranes presented predominantly heterogeneous morphology and consequently a maximum proton conductivity value around  $0.08 \times 10^{-2} \text{S cm}^{-1}$ .

Parte dessa tese foi apresentada nos seguintes congressos:

- i. “Microesfereas de sílica-silicone com estrutura core-shell contendo grupos sulfônicos”, Marlon S. Santos, Marcos L. Dias, Chiaki Azuma, *7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Novembro, Belo Horizonte, 2003, pg. 396-397.
- ii. “Sílica-silicon core-shell hybrid nanoparticles synthesis and characterization”, Marcos L. Dias, Marcos A.S. Pedroso, Cheila G. Mothé, Chiaki Azuma, Programa and Abstract Book do II Workshop on metastable and nanostructured materials-NANOMAT 2003, Foz do Iguaçu, agosto, 2003, pág. 24-25.
- iii. “Triphenyl silane terminated polymerization of silicon alkoxides by sol-gel method”, C. Azuma, M.L. Dias, L. Sirelli, M.S. Santos, L.F.C. Oliveira, 40th IUPAC World Polymer Congress – MACRO 2004, Paris, Julho, 2004.
- iv. “Nanostructured polymer membrane based on functionalized silica for fuel cell application”, Marlon S. Santos, Marcos L. Dias, Chiaki Azuma, International Hydrogen Energy Congress & Exhibition-IHEC2005, Istanbul, Turquia, julho, 2005.
- v. “Silica-containing proton conducting materials for fuel cell application”, Marcos L. Dias, Marlon S. Santos, Chiaki Azuma, IV Meeting of SBPMAT, Recife, Outubro, 2005.
- vi. “Sulfonated silica nanoparticles obtained by sol gel method”, Marcos L. Dias, Marlon S. Santos, Chiaki Azuma, IV Meeting of SBPMAT, Recife, Outubro, 2005.
- vii. “Sol-gel Copolymerization of Alkoxysilanes: An Interesting Route to Core-Shell Silica-Silicone Nanoparticles”, Marcos L. Dias, Marlon S. Santos, Felipe R. Alves and Chiaki Azuma, III Workshop on Metastable and Nanostructured Materials- Nanomat 2006, 8 junho, 2006.
- viii. “Functionalization of Silica-Silicone Hybrid Nanoparticles”, Marlon S. Santos, Marcos L. Dias and Chiaki Azuma, *41<sup>th</sup> IUPAC World Polymer Congress – MACRO 2006*, Rio de Janeiro, Julho, 2006.

Parte dessa tese foi aceita para publicação nos seguintes periódicos:

- i. “Blends of Poly(ether imide) and Styrene Sulfonic Acid Based Polymer: Thermal, Mechanical and Ion Conducting Properties”, Marlon S. Santos, Marcos L. Dias, Volker Altstädt, International Journal of Polymeric Materials.
- ii. “Sol-gel Copolymerization of Alkoxysilanes: An Interesting Route to Core-Shell Silica-Silicone Nanoparticles”, Marcos L. Dias, Marlon S. Santos, Felipe R. Alves and Chiaki Azuma, Material Forum

## Índice Geral

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
3.1. PROCESSO SOL-GEL	4
3.2. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS	5
3.3. MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE TRANSPORTE IÔNICO	10
3.4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (FUEL CELLS)	19
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>22</b>
4.1. MATERIAIS	22
4.1.1. Produtos químicos	22
4.1.2. Equipamentos	23
4.2. MÉTODOS	24
4.2.1. Síntese das nanopartículas de sílica	25
4.2.1.1. Homopolimerizações	27
4.2.1.2. Copolimerizações	28
4.2.1.3. Modificação por sulfonação direta	28
4.2.2. Modificações químicas em nanopartículas de sílica comerciais - Aerosil	29
4.2.3. Preparação das membranas à base de PVAI	30
4.2.3.1. ATRAVÉS DO PROCESSO SOL-GEL	30
4.2.3.2. Membranas de PVAI com nanopartículas sulfonadas	31
4.2.3.3. Membranas de PVAI com PSSAMA	31
4.2.3.4. Reações de reticulação das membranas de PVAI	32
4.2.3.4. Reações de sulfonação das membranas de PVAI	32
4.2.4. Preparação das membranas à base de PEI	33
4.2.4.1. Membranas de PEI com nanopartículas sulfonadas	33
4.2.4.2. Membranas de PEI com PSSAMA	34
4.2.4.3. Membranas de PEI com Aerosil sulfonado	35
4.2.5. Caracterização das nanopartículas	35
4.2.5.1. Análise termogravimétrica (TGA)	35
4.2.5.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	35

4.2.5.3. Microscopia eletrônica de varredura com difração de raios-x (SEM-EDS)	36
4.2.5.4. Espalhamento de raios-x a alto ângulo (Waxs)	36
4.2.5.5. Espalhamento de luz (zeta-sizer)	36
4.2.5.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	37
4.2.5.7. Espectroscopia Raman (RS)	37
4.2.5.8. Espectroscopia na região do ultravioleta (UV)	37
4.2.6. Caracterização das membranas	38
4.2.6.1. Absorção de água	38
4.2.6.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	39
4.2.6.3. Análise termogravimétrica (TGA)	39
4.2.6.4. Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)	39
4.2.6.5. Microscopia eletrônica de varredura com difração de raios-x (SEM-EDS)	39
4.2.6.6. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	40
4.2.6.7. Análise de impedância	40
<b>5.RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>
5.1. OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA	41
5.1.1. Homopolimerizações terminadas com TPCS OU CDMPS	42
5.1.2. Copolimerizações terminadas com TMCS	45
5.1.3. Modificações químicas nas nanopartículas DE SÍLICA	47
5.1.3.1 Sulfonação direta com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	49
5.1.3.2. Sulfonação com HCISO <sub>3</sub>	50
5.2. OBTENÇÃO DE MEMBRANAS POR CASTING	51
5.2.1. Membranas híbridas à base de PVAI obtidas pelo processo sol-gel	52
5.2.1.1. Sulfonação de membranas híbridas de PVAI obtidas por reações sol-gel	56
5.2.2. Membranas à base de PVAI e nanopartículas sulfonadas	57
5.2.3. Membranas à base de PVAI e PSSAMA	59
5.3. OBTENÇÃO DE MEMBRANAS À BASE DE PEI POR PROCESSAMENTO NO ESTADO FUNDIDO	62
5.3.1. Mini extrusora	62

5.3.1.1. Membranas à base de PEI e nanopartículas sulfonadas	62
5.3.1.2. Membranas à base de PEI e PSSAMA	63
5.3.2. Misturador Haake	64
5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA	64
5.4.1. Comportamento térmico	65
5.4.1.1. Análise de TGA	65
5.4.1.2. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	80
5.4.2. Morfologia das partículas	83
5.4.2.1. Análise de tamanho de partícula (zeta sizer)	83
5.4.2.2. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva (SEM-EDS)	88
5.4.2.3. Análise de Difração de Raio-X a Altos Ângulos (WAXS)	94
5.4.3. Estudos espectroscópicos	97
5.4.3.1. Análise de espectroscopia no infravermelho	97
5.4.3.2. Espectroscopia UV-VIS	100
5.4.3.3. Espectroscopia Raman (RS)	102
5.5. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS	107
5.5.1. Absorção de água	107
5.5.2. Comportamento térmico	109
5.5.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)	110
5.5.2.2. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	113
5.5.2.3. Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)	115
5.5.3. Morfologia das membranas	118
5.5.3.1. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva (SEM-EDS)	118
5.5.3.2. Análise de microscopia eletrônica de transmissão TEM)	129
5.5.4. Condutividade protônica das membranas	131
<b>6.CONCLUSÕES</b>	<b>139</b>
<b>7.SUGESTÕES</b>	<b>141</b>
<b>8.ANEXOS</b>	<b>142</b>
<b>9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>143</b>

## 1. Introdução

Atualmente, o principal foco relacionado ao desenvolvimento de membranas poliméricas condutoras iônicas é sua potencial aplicabilidade como eletrólito sólido em células a combustível. As células a combustível de membranas poliméricas eletrolíticas, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells* (PEMFC) são conhecidas desde 1960, sendo comercializadas desde então. As PEMFCs são utilizadas com êxito em determinadas aplicações, como fontes de energia para aeronaves e submarinos<sup>1,2</sup>. Durante a última década, as PEMFC começaram a ser utilizadas como fontes de energia para produtos de massa, como veículos e aparelhos elétricos portáteis, o que aumentou demasiadamente o interesse por esses dispositivos.

As membranas poliméricas condutoras convencionais são baseadas em ionômeros hidratados na sua forma protonada<sup>3</sup>. Esses materiais são tipicamente separados em nanoporos hidrofílicos, embutidos em um domínio polimérico amorfo hidrofóbico. Os nanoporos hidrofílicos contêm água e certa quantidade de ácido, e a condutividade ocorre pelo transporte dos prótons dissociados através da água. A fase hidrofóbica confere a resistência mecânica e a estabilidade morfológica da membrana. Durante a operação normal de uma PEMFC, a dissociação do H<sub>2</sub> no anodo produz prótons que são transportados através da membrana polimérica para o catodo, onde em contato com o oxigênio, são oxidados produzindo água.

Convencionalmente, as PEMFCs utilizam membranas à base de polímeros perfluorossulfônicos, como o Nafion®, que apresentam boa performance em temperaturas moderadas, abaixo de 90°C. Porém, para aumentar a eficiência e a tolerância ao CO, a PEMFC deve ser capaz de operar em temperaturas superiores à 100°C. A condutividade protônica do Nafion® é significativamente abalada em temperaturas superiores a 90°C, devido à perda de água<sup>3,4</sup>. Além disso, o Nafion® possui sérias restrições quanto ao tipo de combustível utilizado, sendo adequado para operar apenas com hidrogênio<sup>5-14</sup>.



A preparação de nanoesferas híbridas à base de sílica-silicone, contendo uma morfologia do tipo núcleo-capa (*core-shell*), pode ser realizada através do processo sol-gel, que permite sintetizar materiais de alta pureza com uma grande variedade de formas<sup>15</sup>. Tetraetoxissilano (TEOS) pode ser polimerizado isoladamente, formando um homopolímero inorgânico ou copolimerizado na presença de dois ou mais alcóxissilanos, formando copolímeros de sílica-silicone. Essas nanopartículas podem ser funcionalizadas com grupos funcionais como os sulfônicos, e manipuladas para a obtenção de membranas poliméricas, onde a separação hidrofóbica/hidrofílica deve ser menos pronunciadas que nos polímeros perfluorossulfônicos.

Membranas poliméricas híbridas alternativas baseadas em poli(álcool vinílico) (PVAI) e poli(éter imida) (PEI) podem ser uma alternativa para aplicações como eletrólito sólido em células a combustível em relação àquelas derivadas de polímeros perfluorossulfônicos.

O PVAI é derivado do poli(acetato de vinila) (PVAc) e possui grande aplicabilidade em filmes resistentes à oxigênio, adesivos e membranas para pervaporação, dentre outras. Membranas à base de PVAI podem ser obtidas através de *casting*, utilizando-se cargas inorgânicas quimicamente modificadas ou em misturas com outros polímeros condutores.

O PEI é um termoplástico amorfo de alta performance, elevada estabilidade térmica e possui notável módulo de elasticidade e tensão. Atualmente é utilizado em peças em indústrias elétricas e eletrônicas, em aeronaves e automóveis. Membranas baseadas em PEI preferencialmente são obtidas através de processamento no estado fundido devido à dificuldade de solubilização desse polímero.

## 2. Objetivos

O objetivo da Tese é o desenvolvimento de membranas condutoras protônicas híbridas à base de poli(álcool vinílico) (PVAI) e poli(éter imida) (PEI), que sejam flexíveis e com boas propriedades térmicas e mecânicas, para serem utilizadas em células a combustível que utilizem combustíveis alternativos, como por exemplo álcoois. As membranas serão obtidas pelo processo sol-gel de compostos alcoxissilanos ou através da mistura com polímeros condutores. É também objetivo da tese, avaliar o desempenho dessas membranas quanto à sua condutividade protônica, comparando-as a outras disponíveis comercialmente, como por exemplo, o Nafion®.

### 3. Revisão bibliográfica

#### 3.1. Processo sol-gel

A palavra “sol” define uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, onde a fase dispersa é tão pequena (1-1000nm) que a força gravitacional é desprezível e as forças de pequeno alcance como atração de Van-der-waals e cargas superficiais são dominantes.

Um sistema gelificado pode ser definido como aquele formado de rede sólida, contínua, cercada por uma fase líquida também contínua <sup>16,17</sup>. Logo, o processo sol-gel refere-se a dois estados físicos-químicos de um sistema que surgem durante um determinado processo,<sup>18</sup> que se inicia com a hidrólise das moléculas do precursor, formando óxidos metálicos, através das reações de condensação (Figura 1).

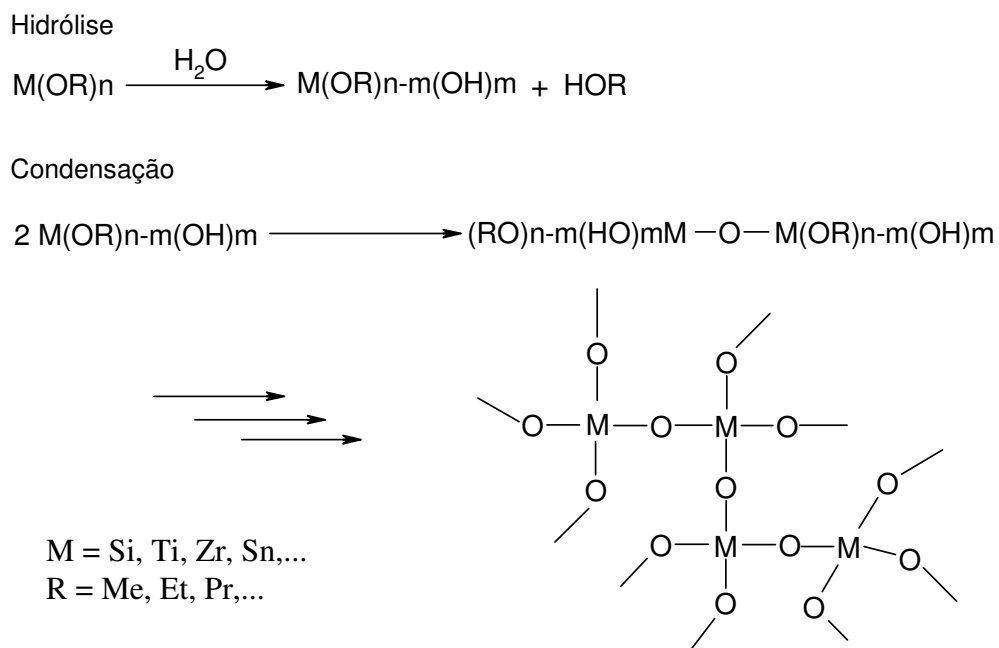


Figura 1 – Reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel<sup>18</sup>

O processo sol-gel é o método mais utilizado para preparação de sílica. Esse processo é essencialmente uma rota onde moléculas de  $Si(OH)_4$  condensam para

formar cadeias de siloxano, permitindo a obtenção de materiais inorgânicos de alta pureza e com uma ampla variedade de formas, como pós e filmes<sup>19-22</sup>.

O composto inicial pode ser um silicato solúvel como o de sódio ou então alcóxidos de silano, bastante utilizados atualmente. A hidrólise do grupo alcoxi precede a condensação com o silanol adjacente. A hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente, em solução aquosa do alcóxido. O processo de condensação permite que pequenas cadeias tridimensionais sejam gradualmente obtidas, favorecendo o aumento numérico dos grupamentos Si-O-Si e contribuindo para o desaparecimento das hidroxilas terminais. As partículas se condensam em um estado mais compacto possível, impelindo as hidroxilas para a região superficial, onde servirão como núcleo para crescimento posterior. Essa reação é influenciada pela adição de um eletrólito ou pela variação do pH (Figura 2). O controle de ambos os fatores favorece o crescimento de partículas ou a ligação das mesmas para a formação de cadeias, o que pode ser acompanhado pelo aumento da viscosidade. Devido a gradual transição do sol para gel, é difícil a determinação analítica do ponto de gelificação. O gel formado é chamado de hidrogel, ou alcogel se um álcool for utilizado como solvente. A estrutura do hidrogel é controlada pela temperatura, pH, natureza do solvente, natureza do eletrólito adicionado e tipo de matéria utilizada, sal ou alcóxido.

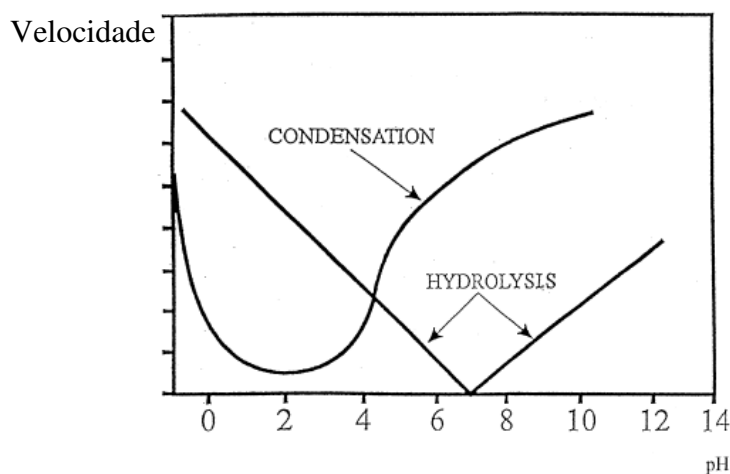


Figura 2 – Influência na velocidade de hidrólise e condensação em função do pH no processo sol-gel

A polimerização de monômeros à base de silício ocorre em três estágios<sup>23</sup>. O primeiro, é a polimerização do monômero para formar partículas, seguido do crescimento das mesmas. No estágio final ocorre a ligação das partículas com formação de uma rede que se estende por toda parte do meio líquido, produzindo então, um gel. A Figura 3 mostra os estágios de crescimento das partículas de monômeros à base de silício, via polimerização sol-gel<sup>24</sup>.

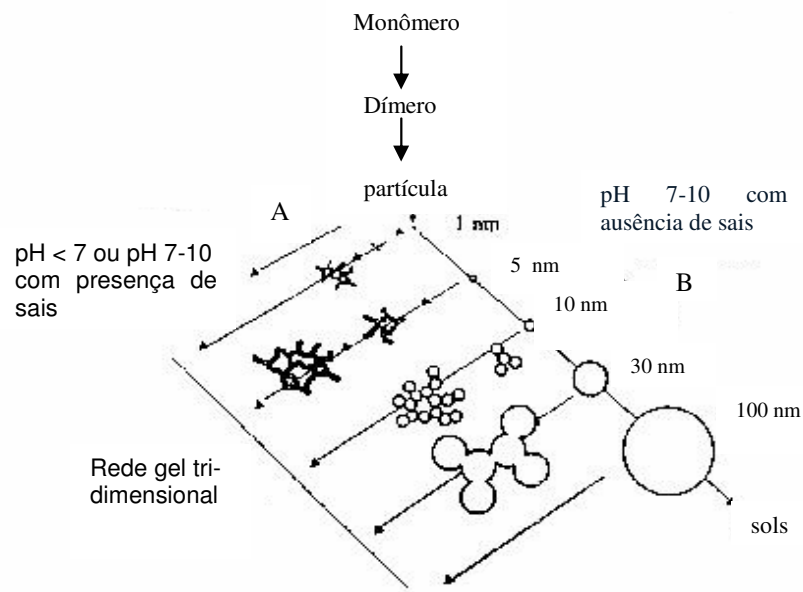


Figura 3 – Comportamento da polimerização da sílica aquosa em: (a) em solução ácida ou em presença de sais as partículas se agregam em uma rede tridimensional para formarem géis e (b) as partículas, quando em solução básica e ausência de sais, crescem em tamanho e decrescem em número<sup>24</sup>

### 3.2. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

Híbridos constituídos por materiais orgânicos e inorgânicos têm relevante importância devido as suas extraordinárias propriedades, originadas pela sinergia entre as propriedades individuais de seus componentes. Esses materiais despertam considerável interesse tecnológico devido ao fato de possuírem uma mistura de seus componentes a nível molecular<sup>25</sup> (Figura 4).

Os materiais híbridos apresentam características multifuncionais, devido à combinação de propriedades orgânicas e inorgânicas em um mesmo composto <sup>26</sup>. Esses materiais têm despertado grande interesse devido a notável mudança em suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e magnéticas quando comparadas com o polímero orgânico puro <sup>27</sup>. Devido às diferenças em constituição que podem ser utilizadas na obtenção dos híbridos, existe uma oportunidade quase ilimitada para a obtenção de novos materiais. Recentemente, diversos estudos envolvendo compósitos híbridos entre óxidos como sílica e polímeros orgânicos e inorgânicos têm sido realizados <sup>28-37</sup>.

Existem várias rotas para a obtenção de híbridos inorgânicos-orgânicos, mas provavelmente a mais importante é aquela que utiliza a incorporação de materiais inorgânicos a polímeros orgânicos. O procedimento de preparação mais comumente empregado para esses materiais é o uso do processo sol-gel, que permite a formação da cadeia inorgânica e a incorporação de estruturas densas pré-formadas como “clusters” e outras partículas.

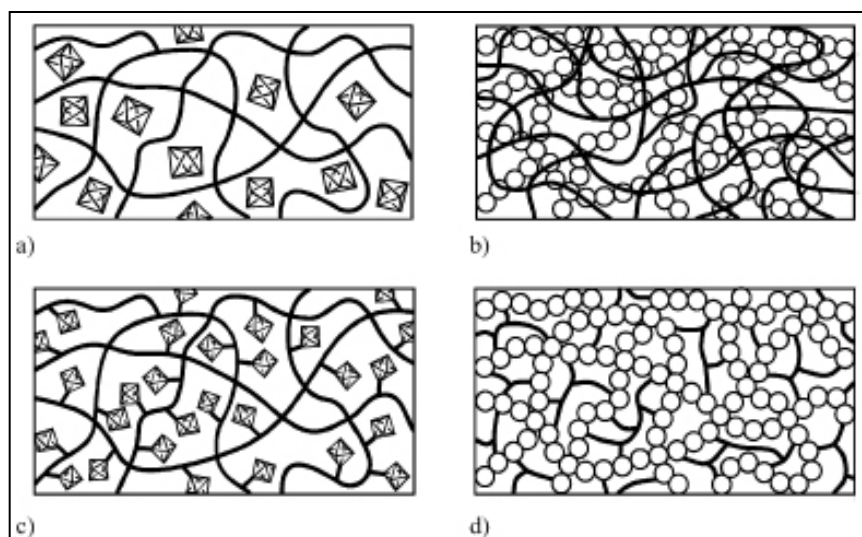


Figura 4 – Diferentes tipos de híbridos orgânico-inorgânico; (a) a fase inorgânica se apresenta encaixada dentro do polímero orgânico; (b) as cadeias orgânicas e inorgânicas se interpenetram e estão ligadas quimicamente entre si; (c) incorporação através de ligações químicas de grupos inorgânicos na cadeia polimérica; e (d) polímero orgânico-inorgânico misto<sup>26</sup>.

A preparação de híbridos à base de silicões para várias aplicações também pode ser obtida pelo uso do processo sol-gel, que permite sintetizar materiais de alta pureza com grande variedade de formas, tais como pós, fibras e filmes<sup>38-42</sup>. A morfologia esférica e o tamanho das partículas na ordem de nanômetros podem ser controlados pelo mesmo processo. A síntese dessas nanoesferas é normalmente realizada em sistemas formados por tetraetoxissilano (TEOS)<sup>15</sup>. Quando a rota empregada consiste na copolimerização de TEOS com metiltrietoxissilano (MTEOS) ou outros alcóxissilanos, são obtidas, como produto, nanoesferas, contendo uma morfologia do tipo núcleo-capa (*core-shell*), conforme mostra a Figura 5.

As partículas híbridas obtidas pelo processo sol-gel podem ser funcionalizadas e depois empregadas para a preparação de membranas eletrolíticas, através da solubilização, casting e tratamento térmico<sup>43-47</sup>. A parte orgânica do híbrido confere flexibilidade à membrana e a parte inorgânica a estabilidade.

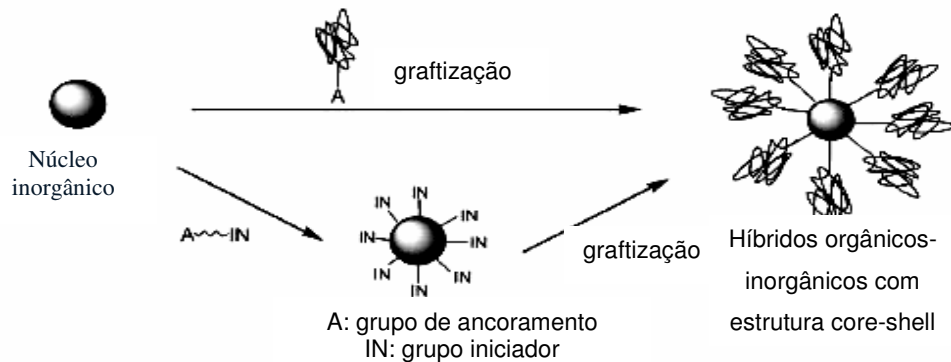


Figura 5 – Formação de híbridos com estrutura *core-shell* através da graftização do núcleo inorgânico .

A funcionalização pode ser feita incorporando-se algum grupo surfactante ácido ao híbrido, o que garante a eficaz condutividade protônica da membrana. A funcionalização através da introdução de grupos ácido sulfônico por sulfonação eletrolítica direta com ácido sulfúrico depende da introdução de grupamentos que possuam anéis aromáticos, o que pode ser feito durante a preparação dos híbridos. A abundância de hidroxilas presentes na superfície das nanopartículas permite a ligação química entre as fases constituintes dos híbridos, como mostra a Figura 6.

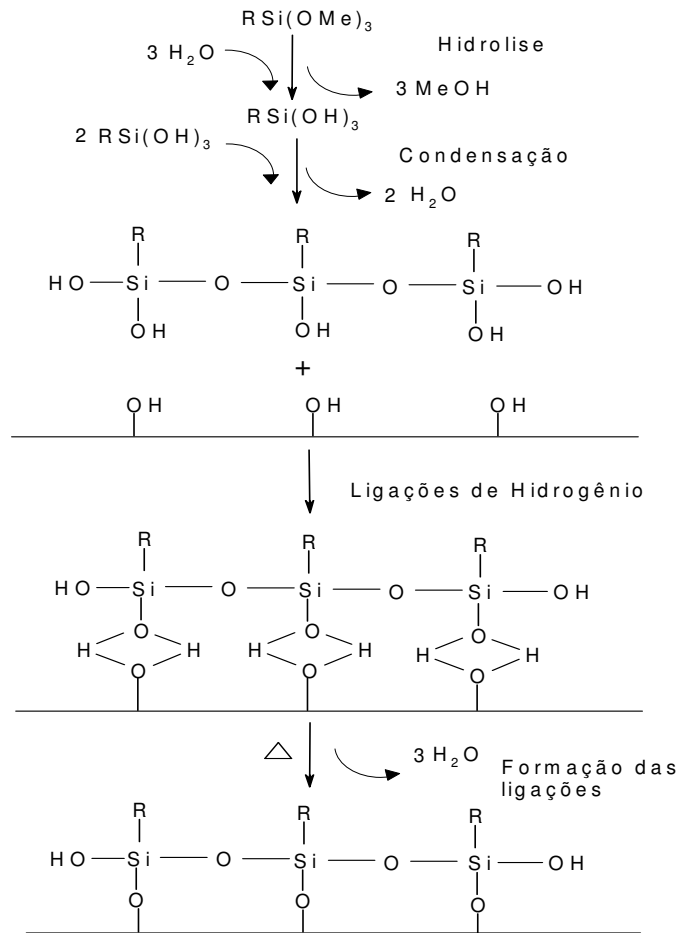


Figura 6 – Mecanismo de deposição de silanos via processo sol-gel<sup>24</sup>.

Padrón *et al.* (2003) [48] utilizou a rota sol-gel para inserir partículas inorgânicas de sílica diretamente em matrizes poliméricas visando melhorar as propriedades mecânicas. Resinas fenólica-formaldeído (Novalac) foram inicialmente modificadas através da incorporação de grupos carboxílicos terminais. Em seguida, partículas de sílica foram sintetizadas e ancoradas às estruturas modificadas, formando uma rede tridimensional reticulada. A Figura 7 ilustra a rota de obtenção da resina Novalac terminada com ácido abiético, possibilitando assim a reação entre esse polímero e a carga inorgânica, originando um composto que usufrui do sinergismo das propriedades desses materiais.



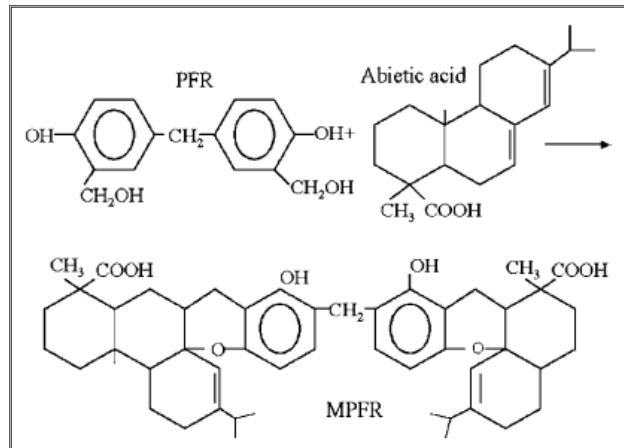


Figura 7 – Modificação química de resinas fenólica-formaldeído para incorporação de partículas de sílica

### 3.3. Membranas poliméricas de transporte iônico

As membranas híbridas protônicas são aquelas que possuem algum grupo químico responsável pelo transporte efetivo de carga (prótons). A propriedade de condutividade da maioria dessas membranas é obtida através da utilização de polímeros sulfonados. Entretanto, outras funções como sulfamidas têm sido utilizadas por apresentarem maior estabilidade térmica<sup>49</sup>.

Atualmente, vários polímeros perfluorossulfonados têm sido utilizados em PEMFC. A Tabela 1 mostra a estrutura e o nome comercial desses materiais<sup>50-54</sup>. O Nafion®, descoberto em 1962 e utilizado pela primeira vez em uma célula combustível em 1966, é a membrana mais utilizada em PEMFC. Quando essa membrana sofre modificações químicas como a inclusão de pequenas partículas inorgânicas de sílica ou fosfatos de zircônio, percebe-se um aumento na estabilidade térmica<sup>55-57</sup>.

O Nafion® pode ser obtido quando tetrafluoretileno é copolimerizado com um éter perfluorvinílico, contendo -SO<sub>2</sub>F ou -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> como grupos funcionais terminais. A incompatibilidade do grupo iônico e a cadeia polimérica fluorada resulta em uma morfologia única, particularmente na presença de água ou solventes orgânicos polares, que possibilita a transposição de água e álcool (*cross-over*). Os problemas de *cross-over* podem ser reduzidos quando se promove uma reticulação química.

Entretanto, surgem novos problemas como a redução da condutividade e fragilidade dos filmes, que ocorrem no estado seco<sup>53,54</sup>.

Polímeros aromáticos funcionalizados por sulfonação eletrolítica com ácido sulfúrico<sup>59</sup>, como as poliétercetonas, apresentam características distintas em relação ao Nafion®, em termos de estabilidade estrutural e custo. Os polímeros perfluorossulfônicos possuem concomitantemente alta hidrofobicidade e hidrofiliabilidade, referentes a cadeia principal perfluorada e aos grupos ácido sulfônico, respectivamente. Já os polímeros aromáticos sulfonados, apresentam uma cadeia principal menos flexível e menos hidrofóbica, além de grupos funcionais ácido sulfônicos mais fracos, o que resulta em uma separação hidrofóbica/hidrofílica menos pronunciada<sup>1</sup>.

Tabela 1. Monômeros para membranas perfluorossulfônicas comerciais<sup>50-54</sup>.

Nome comercial	Estrutura	Fabricante
Nafion	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{SO}_2\text{F})-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	DuPont
Flemion	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$	ASAHI Glass
Aciplex	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{SO}_2\text{F})-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	ASAHI Chemical
Dow (experimental)	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$	DOW

As diferenças nas propriedades mecânicas e de transporte entre polímeros perfluorossulfônicos hidratados, flexíveis, e polímeros aromáticos sulfonados, mais rígidos, estão relacionadas as diferenças na acidez dos grupos funcionais e na microestrutura. A separação hidrofóbica/hidrofílica menos efetiva em polímeros mais rígidos conduz a estruturas com canais hidrofílicos mais estreitos, menos conectados e com maior separação entre os grupamentos ácidos (Figura 8). Conseqüentemente, as membranas protônicas derivadas de polímeros sulfonados

apresentam um maior inchamento e um transporte protônico menos efetivo. Entretanto, apresentam menores índices de transporte de água.

A eficiência de uma membrana polimérica depende, dentre outros, de uma alta condutividade protônica com baixo teor de água. Os grupos funcionais devem ser o mais ácido possível (superácido) e sua concentração nos domínios hidrofílicos deve ser alta. Os canais representados na Figura 8 devem ser bem conectados, para permitir a permeação de solvente e deve existir um alto coeficiente de arraste eletro-osmótico através desses canais, permitindo uma alta mobilidade protônica. Logo, canais estreitos implicam em uma ausência significativa na separação das partes hidrofílicas e hidrofóbicas da membrana, o que contribui para a estabilidade morfológica da mesma.

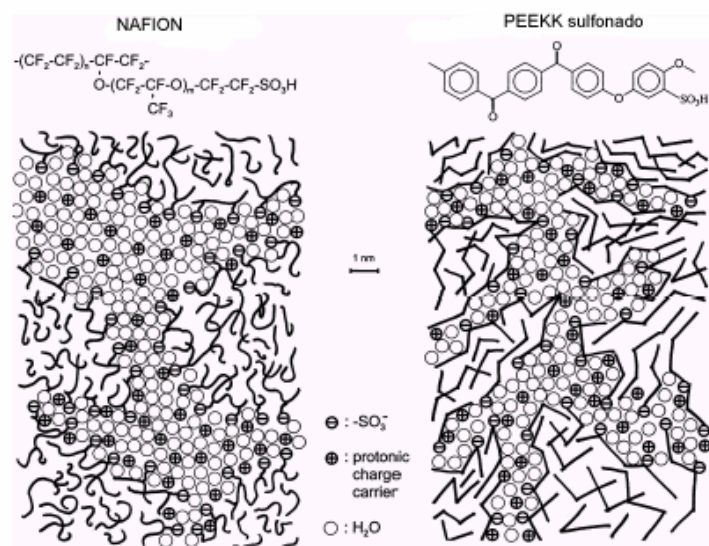


Figura 8 – Representação das microestruturas do Nafion117 e poli(éter cetona) sulfonado (derivados de análises de SAXS) ilustrando a maior separação hidrofóbica/hidrofílica do polímero perfluorossulfônico<sup>1</sup>.

Existe atualmente, um crescente interesse em relação às membranas poliméricas condutoras para utilização em células a combustível de alimentação direta a metanol, *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)<sup>3-7</sup>. Entretanto, quando se utiliza metanol líquido diretamente como combustível, problemas de *cross-over* do álcool são percebidos. Quando o metanol se difunde através da membrana polimérica, há

uma redução no potencial do catodo, resultando em um decréscimo na eficiência da célula<sup>8-14</sup>.

Devido a separação hidrofóbica/hidrofílica ser bastante pronunciada em polímeros perfluorossulfonados, estes tendem a formar aglomerados iônicos (Figura 9), que proporcionam altos coeficientes de transporte de água e álcool, permitindo a transposição dos mesmos através da membrana polimérica (*cross-over*). Além disso, no processo de reforma de álcoois são produzidos traços de diferentes subproduto como CO, que reduz a atividade da platina ou liga de platina, normalmente empregada como catalisador anódico. A tolerância ao CO (Figura 10), a oxidação do álcool e o *cross-over* podem aumentar quando a célula opera em temperaturas mais elevadas, o que torna o Nafion® uma membrana inviável para utilizações em DMFC.

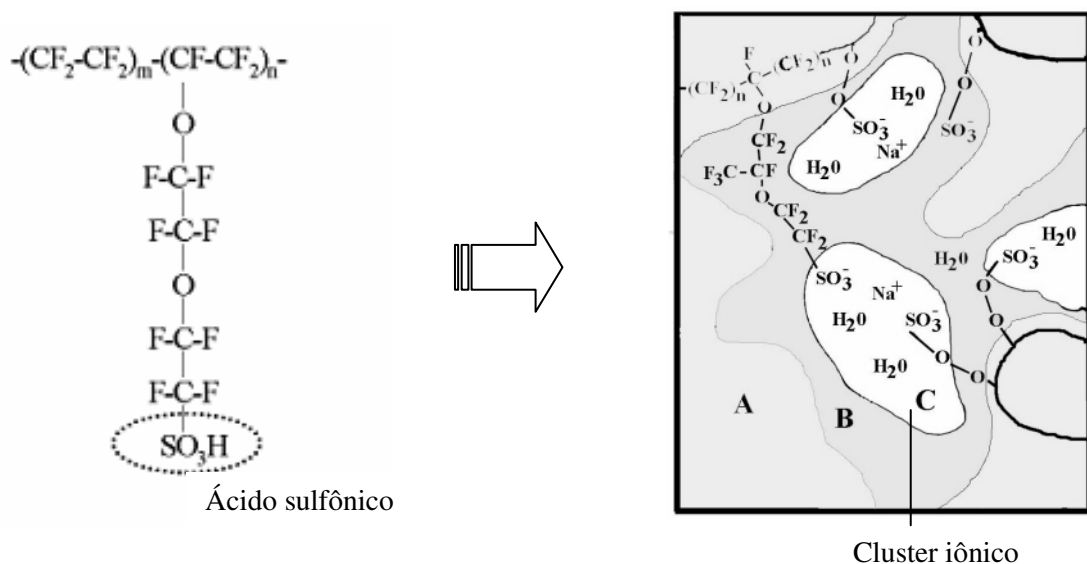


Figura 9 – Aglomerados iônicos “clusters” presentes em membranas poliméricas perfluorossulfônicas

A limitada faixa de temperatura e os problemas de *cross-over* de metanol e água têm estimulado a pesquisa para o desenvolvimento de membranas novas ou derivadas do Nafion®, que possam ser operadas em temperaturas mais elevadas e possuam melhores propriedades de barreira.

A inclusão de pequenas partículas inorgânicas de sílica ou fosfatos de zircônio ao Nafion® promove um aumento na estabilidade térmica<sup>55-57</sup>, enquanto que

os problemas de *cross-over*, podem ser reduzidos através de uma reticulação química<sup>1</sup>.

Polímeros com caráter básico, como o polibenzoimidazol, podem ser complexados com oxo-ácidos, especialmente o ácido fosfórico<sup>1,58</sup>. Para elevadas proporções entre o ácido e o polímero, a condutividade tende para aquela apresentada pelo ácido puro. Nessas membranas, a condutividade protônica ocorre pela difusão dos prótons para os fosfatos, que se reorientam continuamente no material, sendo o ácido fosfórico sucessivamente imobilizado. Devido ao baixo coeficiente de transporte de outras espécies pela matriz fosfórica altamente viscosa e a baixa solubilidade do metanol, o *cross-over* do álcool é drasticamente reduzido, mesmo quando temperaturas mais elevadas são empregadas.

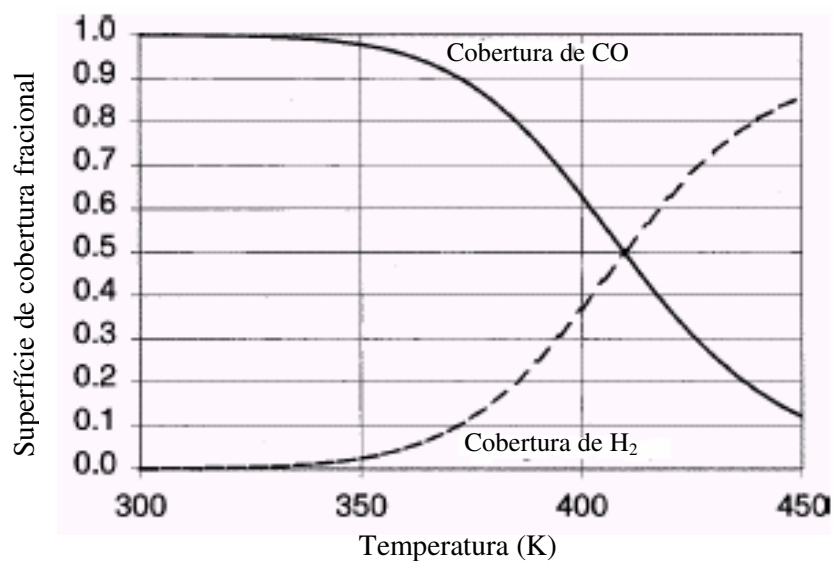


Figura 10 – Adsorção do tipo Langmuir de hidrogênio e monóxido de carbono em uma superfície lisa de platina em função da temperatura<sup>9</sup>.

Diante das limitações das membranas de Nafion®, recentes pesquisas apontam uma tendência para o desenvolvimento de híbridos orgânicos-inorgânicos modificados quimicamente para a utilização em membranas condutoras iônicas. Stangar *et al.* (2001) [60] sintetizou silicatos organicamente modificados (ORMOSIL) através da incorporação de ácidos heteropolares (HPA) nas partículas de sílica, utilizando o poli(propileno glicol) com variados pesos moleculares como matriz

polimérica na preparação de membranas. Dentre os principais ácidos condutores, destaca-se o ácido fosfotungústico, que através do processo sol-gel pode ser utilizado para modificar a superfície das partículas de sílica, conferindo-lhe condutividade iônica. A Figura 11 mostra as etapas da reação entre o HPA e 3-isocianatopropiltriethoxi silano em meio alcoólico para a obtenção do ORMOSIL.

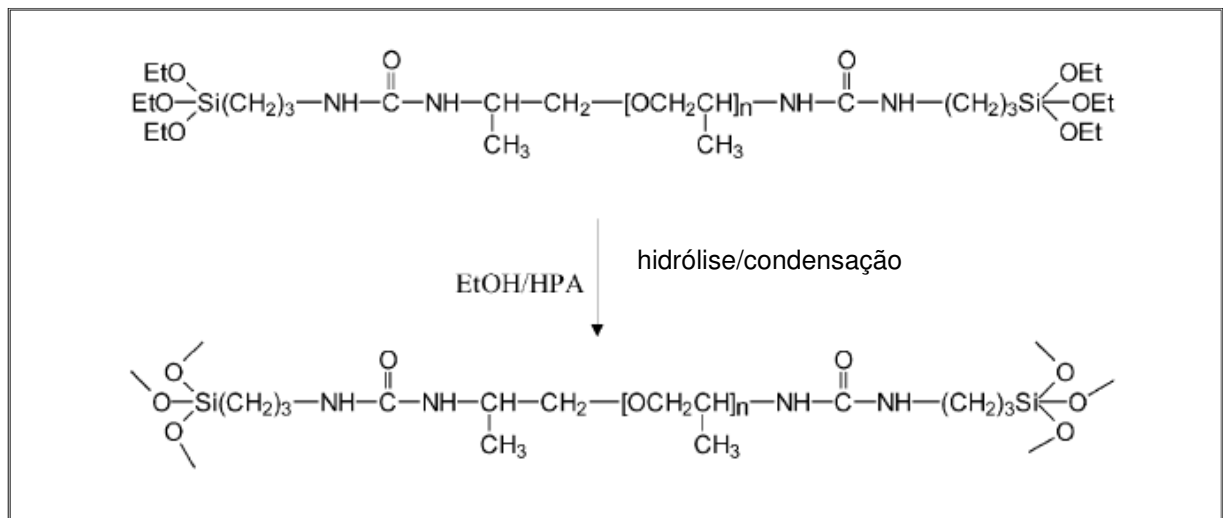


Figura 11 – Preparação de ORMOSIL com utilização de HPA

Híbridos de sílica podem ser utilizados também em outras matrizes poliméricas como poli(óxido de etileno) (PEO), poli(óxido de propileno) (PPO) e (poli óxido de tetrametileno) (PTMO). Honma I. *et al.* (2001) [61] utilizou o processo sol-gel para sintetizar membranas híbridas de PEO, PPO e PTMO, que adquiriram condutividade protônica através da reação com ácidos condutores como o monododecilsulfato ou o fosfotungústico. A Figura 12 mostra as etapas iniciais de reação para obtenção do material híbrido.

Posteriormente, esse material híbrido pode ser modificado, por exemplo, com ácido fosfotungústico para obtenção de materiais condutores.

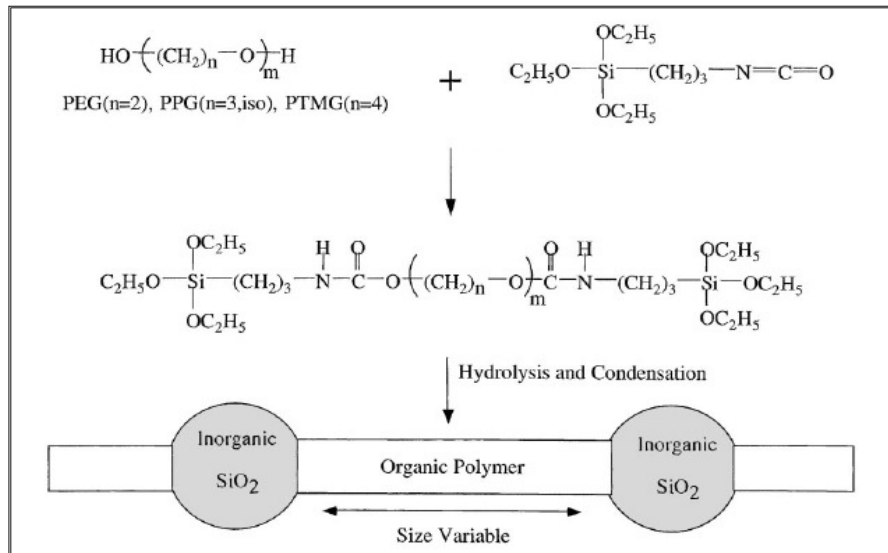


Figura 12 – Partículas de sílica inseridas em diversas matrizes poliméricas

Rhim *et al.* (2004) [62] afirma que membranas à base de PVAI podem ser alternativas em relação às membranas eletrolíticas convencionais, uma vez que as propriedades de barreira do PVAI em relação aos álcoois são melhores que as membranas de Nafion®, o que pode sugerir sua utilização em células a combustível que utilizam fontes alternativas de energia. Entretanto, as membranas de PVAI possuem condutividade protônica muito inferior à do Nafion, devido à ausência de íons carregados negativamente como grupamentos ácido sulfônicos. O autor utilizou um agente reticulante que possuísse grupos condutores, no caso o ácido sulfosuccínico (SSA). O provável mecanismo reacional entre o PVAI e o SSA pode ser observado na Figura 13. As membranas de PVAI/SSA apresentaram condutividade protônica com ordem de grandeza de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , boa estabilidade térmica com perda dos grupos ácido sulfônico em temperaturas superiores a  $250^\circ\text{C}$  e baixa absorção de água quando a reação de obtenção foi realizada em temperaturas mais elevadas, o que indicou uma eficiente reticulação entre matriz polimérica e o material condutor nessas condições. À  $130^\circ\text{C}$  a absorção de água variou entre 13 e 22%.

Membranas à base de PVAI, ácido fosfotungstíco (PWA) e sílica foram sintetizadas por Xu *et al.* (2004) [63]. As membranas contendo teores variados de PWA utilizaram partículas de  $\text{SiO}_2$  para diminuir a absorção de água e melhorar as propriedades térmicas do material. Os híbridos de PVAI/PWA/ $\text{SiO}_2$  obtidos através

do processo sol-gel foram preparados vislumbrando a utilização em células a combustível à álcool, devido à baixa permeação apresentada pelo PVAI em relação ao solvente. As membranas apresentaram como melhor resultado de condutividade protônica  $0,017 \text{ S cm}^{-1}$ , indicando potencialidade na sua utilização em células a combustível.

Kim *et. al.* (2004) [64] utilizou o processo sol-gel para preparar membranas condutoras à base de PVAI/SSA/SiO<sub>2</sub>, para possíveis aplicações em células a combustível à álcool. Os teores de SSA e SiO<sub>2</sub> foram variados e as membranas apresentaram boas propriedades térmicas, com o início da dessulfonação em temperaturas superiores a 250°C. A absorção de água das membranas variou entre 33 e 60%, alcançando estabilidade (cerca de 33%) quando 20% de SSA foram utilizados, devido ao aumento das reações de reticulação. A condutividade dessas membranas variaram entre  $10^{-3}$  a  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , colocando definitivamente essas membranas como candidatas à eletrólitos poliméricos em células a combustível, incluindo aquelas à álcool.

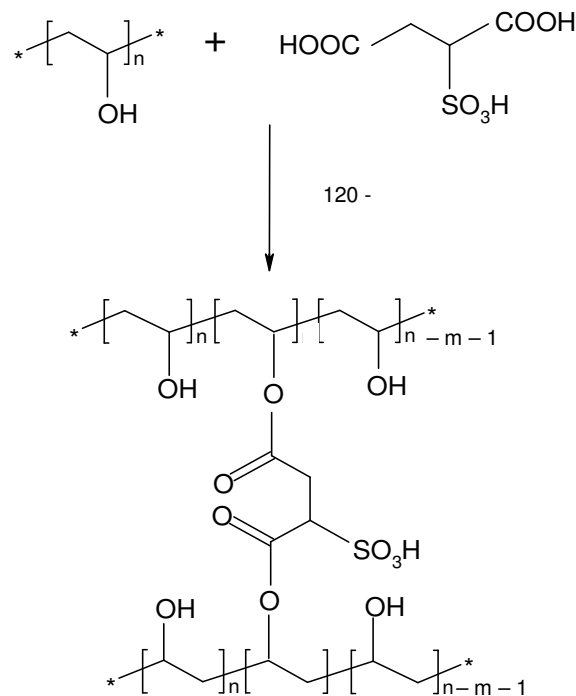


Figura 13 – Possível mecanismo de reação entre PVAI e SSA

Polímeros de alto desempenho, como as poliimidas modificadas, também têm despertado interesses quanto a possíveis utilizações como membranas condutoras



em células a combustível, devido às boas propriedades mecânicas e elevada estabilidade térmica<sup>65-67</sup>. Swier *et al.* (2005) [68] preparou membranas à base de poli(éter imida) (PEI) e poli(éter cetona cetona) sulfonada (SPEKK) para utilização como eletrólito sólido em células a combustível. As membranas foram preparadas através de *casting*, sendo que os materiais foram previamente dissolvidos em n-metil pirrolidona e dimetil acetamida. A matriz de PEI conferiu estabilidade térmica e mecânica ao material sulfonado, e as membranas apresentaram condutividade protônica decrescente, entre 0,05 e 0,01 S cm<sup>-1</sup>, à medida que o teor de PEI aumentava de 20 para 80% na mistura. O estudo da morfologia das misturas através de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de transmissão (TEM) indicou que membranas heterogêneas foram formadas. Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) corroboraram essa hipótese, uma vez que apenas duas Tg's distintas, referentes ao PEI e SPEKK foram observadas nos termogramas.

### 3.4. Células a combustível (Fuel Cells)

As células a combustível, *Fuel Cells* (FC), são transformadores eletroquímicos de energia, que oxidam o combustível no ânodo, pólo negativo, e reduzem oxigênio no catodo, pólo positivo (Figura 14), por meio de eletrodos de difusão gasosa<sup>69</sup>. As FCs possuem alta eficiência, baixa emissão gasosa e necessitam de pouca manutenção, quando comparadas com os geradores de energia à combustão convencionais.

Há mais de trinta anos estão sendo desenvolvidos cinco tipos de FCs e elas são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e conseqüentemente a temperatura de operação<sup>69-73</sup>.

1. Células de alta temperatura de operação (700 a 900°C)
  - 1.1. SOFC: Células a combustível de óxido sólido – “*Solid Oxide Fuel Cell*”
  - 1.2. MCFC: Células a combustível de carbonato fundido – “*Molten Carbonate Fuel Cell*”
2. Células de baixa temperatura de operação (80 a 200°C)
  - 2.1. AFC: Células a combustível alcalinas – “*Alcaline Fuel Cell*”

2.2. PAFC: Células a combustível de ácido fosfórico – “*Phosphoric Acid Fuel Cell*”

2.3. PEMFC: Células a combustível de membrana polimérica – “*Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell*”

A célula do tipo PEM é a mais apropriada para tração automotiva e, não se prevê, a curto prazo, sua substituição por nenhum outro tipo de célula, devido principalmente à sua operacionalidade em baixas temperaturas. Entretanto, para a produção de eletricidade em unidades estacionárias, o quadro é bastante diferente, sendo que todos os tipos podem ser utilizados futuramente.

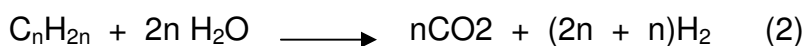
As células a combustível funcionam através do abastecimento por hidrogênio, que pode ser preparado na própria célula a partir de precursores carbonáceos, tais como gás natural ou metanol. Em princípio, qualquer composto orgânico pode ser utilizado como combustíveis para as FC, desde que o catalisador de reforma seja adequado.

Com exceção das DMFC, todas as outras PEMFC têm o hidrogênio como combustível. Na verdade, é utilizada uma mistura gasosa que, além de hidrogênio, possui também um pouco de vapor d'água, CO<sub>2</sub> e CO. Esse gás, chamado de gás de reforma, provém da transformação catalítica heterogênea (reforma) de compostos orgânicos como gás natural, hidrocarbonetos ou álcoois como o metanol. As reações totais de reforma são realizadas em presença de vapor d'água e necessitam de grande quantidade de energia térmica (Reações 1, 2 e 3).

#### **Reforma do gás natural – metano**



#### **Reforma de hidrocarbonetos**



## Reforma do metanol



As reações de reforma dos combustíveis podem ocorrer no próprio corpo da célula, quando se trata de uma FC de alta temperatura de operação (SOFC e MCFC), onde o calor produzido pela célula é utilizado. Nas células de baixa temperatura são necessários reatores químicos para as reformas.

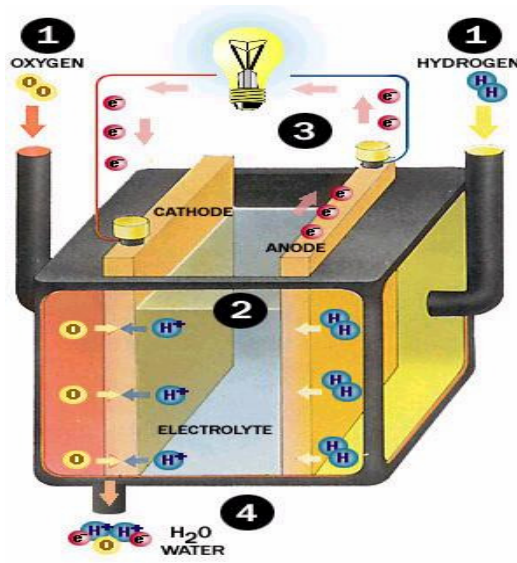


Figura 14 – Estrutura de uma célula a combustível

A célula combustível tem como principais componentes os eletrodos de difusão gasosa e a camada de eletrólito. Nas PEMFC os eletrodos são compostos de partículas de carvão ativado, dopados em platina e separados pela camada de eletrólito. As células são montadas em série e sobrepostas, geralmente no sentido vertical, formando um empilhamento (“*stack*”). Para separar o anodo de uma célula e o catodo da célula seguinte utiliza-se uma placa bipolar<sup>69,74</sup>.

As células do tipo PA e MC utilizam eletrólitos no estado líquido e as PEM e SO no estado sólido. O eletrólito de uma PEMFC é constituído por uma camada delgada (100 a 150  $\mu\text{m}$  de espessura) de um polímero condutor protônico bastante resistente quimicamente, geralmente o Nafion®. Os eletrodos de difusão gasosa são camadas de alta porosidade, cuja espessura depende do tipo de célula. Na

PEMFC, as partículas de carvão ativado são recobertas pelo próprio material que compõe a membrana, formando um agregado poroso.

As placas bipolares devem ser boas condutoras de eletricidade e quimicamente estáveis, tanto em atmosfera redutora quanto oxidante. Para as células de baixa temperatura de operação utiliza-se carbono ou um composto de polímero e carbono.

As células a combustível podem possuir ainda alguns sistemas periféricos que garantam seu funcionamento, como uma unidade de processamento de gás (para FC que utilizam metano como combustível), inversores (responsáveis pela conversão da corrente contínua à corrente alternada) e trocadores de calor (água, óleo ou ar).

Quando o metano é processado, a oxidação deve ser efetiva, convertendo o gás natural em uma mistura gasosa composta de aproximadamente 4/5 de  $H_2$ , 1/5 de  $CO_2$  e baixíssimos teores de  $CO$ , pois para células de baixa temperatura de operação, o monóxido de carbono envenena o eletrocatalisador, desativando a célula.

Atualmente, dentre as células a combustível que se encontram no estágio mais avançado, sob o aspecto de comercialização, destacam-se PAFC e MCFC. Contudo, ainda existem grandes barreiras científicas e tecnológicas para o total desenvolvimento e utilização das FCs. Entretanto, parece certo que em poucas décadas as células a combustível serão as grandes fontes de energia para o planeta.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Materiais

#### 4.1.1. Produtos químicos

Os seguintes materiais foram utilizados nessa tese:

- i. Aerosil® 150 – Procedência: Degussa
- ii. Água destilada e deionizada
- iii. Ácido sulfúrico PA –  $H_2SO_4$  – Procedência: Vetec Química Fina
- iv. Ácido clorossulfônico –  $HCISO_3$  – Procedência: Vetec Química Fina
- v. Benzeno PA – Procedência: Vetec Química Fina
- vi. Clorodimetilfenilssiloxano – CDMPS – Procedência: Wako Chemical Industries
- vii. Difenildimetoxissilano – DPDMEOS – Procedência: TCI Organic Chemicals
- viii. Etanol – Procedência: Tedia Company
- ix. Feniltrietoxissilano – PTEOS – Procedência: TCI Organic Chemicals
- x. Formaldeído –  $CH_2O$  – Procedência: Vetec Química Fina
- xi. Hidróxido de amônio 32% –  $NH_4OH$  – Procedência: Merck
- xii. Poli(álcool vinílico) 87-89% hidrolisado; MW médio 13000 a 23000 – PVAI – Procedência: Aldrich
- xiii. Poli(éter imida) Ultem® 1000– PEI – Procedência: Ge Plastics
- xiv. Poli(etileno glicol) – PEG 1000 – Merck
- xv. Poli (4 – ácido sulfônico estireno – co – ácido maléico) PSSAMA - Aldrich
- xvi. Sulfato de sódio anidro PA –  $Na_2SO_4$  – Procedência: Merck
- xvii. Tetraetoxissilano – TEOS – Procedência: TCI Organic Chemicals
- xviii. Trifenilclorossilano – TPCS – Procedência: TCI Organic Chemicals
- xix. Trimetilclorossilano – TMCS – Procedência: TCI Organic Chemicals
- xx. Membrana de Nafion® 117 – Procedência: DuPont

#### 4.1.2. Equipamentos

Além dos aparelhos e vidrarias comuns em laboratórios químicos, os seguintes equipamentos foram utilizados:

- i. Analisador Termogravimétrico Universal TA Instruments<sup>a</sup>
- ii. Analisador Termogravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA 85/e<sup>b</sup>
- iii. Calorímetro Diferencial de Varredura Mettler Toledo DSC/SDTA/81e<sup>b</sup>
- iv. Calorímetro Diferencial de Varredura Perkin Elmer DSC7<sup>a</sup>
- v. DMTA Solids Analyzer RSAII - Rheometric<sup>b</sup>
- vi. Espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer 1720-X<sup>a</sup>
- vii. Espectrofotômetro FTIR Nicolet Nexus<sup>b</sup>
- viii. Espectrofotômetro Raman Innova 200 Series<sup>b</sup>
- ix. Espectrofotômetro Raman Modelo RFS-100 Brucker<sup>a</sup>
- x. Espectrofotômetro UV Visível Cary 100<sup>a</sup>
- xi. Impedanciômetro Autolab<sup>a</sup>
- xii. Light Scattering Zeta Sizer Malvern (ângulo 90°)<sup>a</sup>
- xiii. Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM 5610LV<sup>a</sup>
- xiv. Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM-IC 848<sup>a</sup>
- xv. Microscópio Eletrônico de Transmissão Zeis Cem 902 EFTEM<sup>b</sup>
- xvi. Mini Extrusora de dupla rosca com parafusos cônicos (Daca Instruments)<sup>b</sup>
- xvii. Refratômetro Rigaku Miniflex com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ <sup>a</sup>
- xviii. Reômetro de Torque Haake 9000, equipado com câmara de mistura Rheomix 600 e rotores tipo Roller<sup>a</sup>
- xix. Prensa P/O/Webber<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Equipamentos utilizados na UFRJ (IMA ou COPPE ou EQ) ou USP (IQ).

<sup>b</sup> Equipamentos utilizados na Universidade de Bayreuth – Alemanha

## 4.2. Métodos

As sínteses das nanopartículas, as modificações químicas realizadas, os processos de obtenção das membranas assim como as caracterizações efetuadas são representadas esquematicamente na Figura 16.

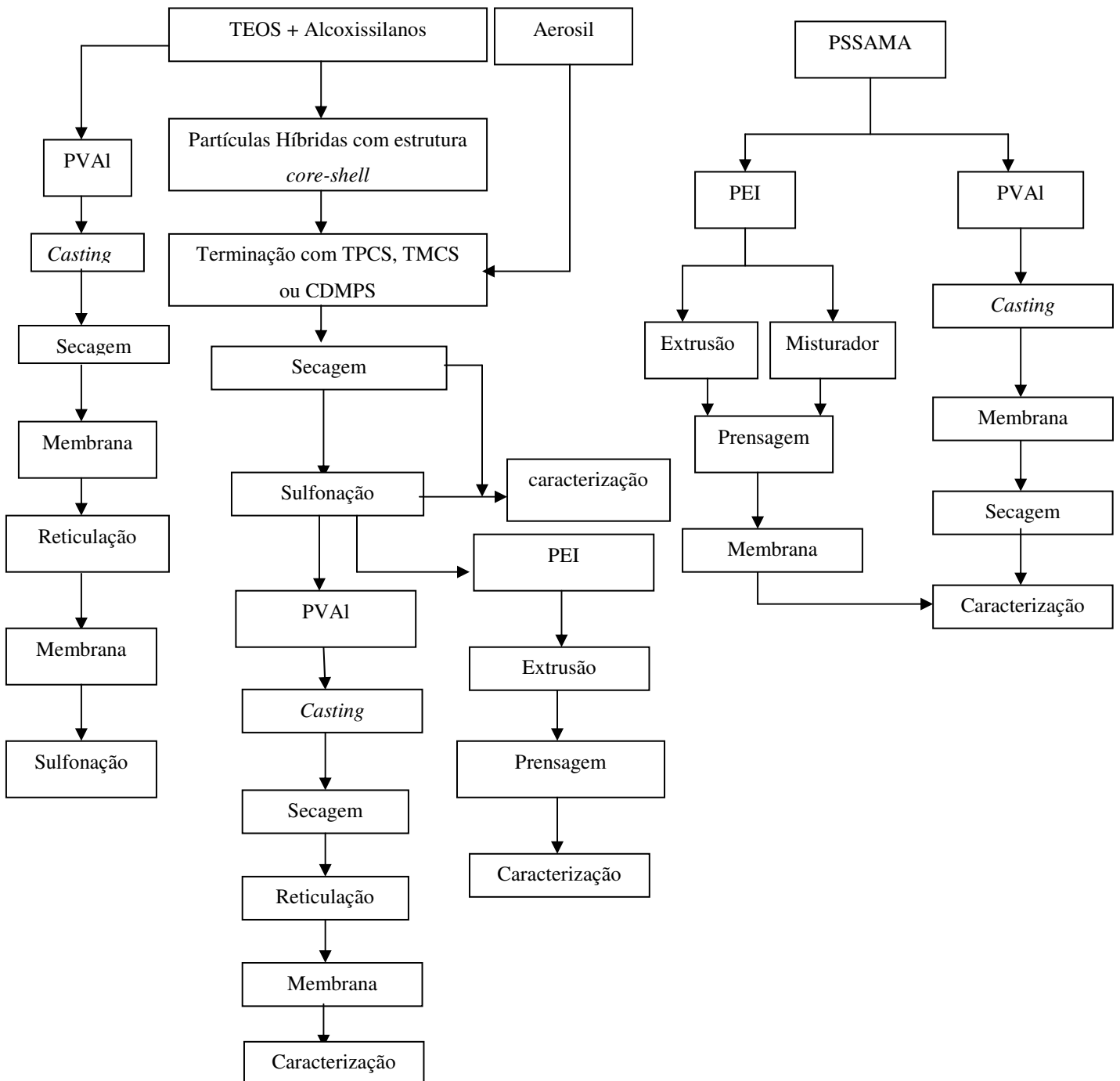


Figura 16 – Representação esquemática das rotas utilizadas para obtenção das partículas modificadas e membranas à base de PVAI e PEI

#### 4.2.1. Síntese de nanopartículas de sílica

Os materiais nanoparticulados foram obtidos através de reações de homopolimerização ou copolimerização do TEOS e outros alcóxidos de silício, utilizando-se o método sol-gel, que é relatado amplamente na literatura<sup>15-30</sup>.

Algumas condições reacionais utilizadas nas reações de homopolimerização e copolimerização do TEOS estão descritas na literatura<sup>15</sup>. As reações foram realizadas à pressão atmosférica, em balão volumétrico de três bocas, com agitação magnética em banho de água a 50°C, como mostrado na Figura 17.



Figura 17 – Sistema utilizado para as reações de homopolimerização e copolimerização dos alcóxidos de silício.

As demais condições reacionais utilizadas na homopolimerização e copolimerização dos alcóxidos de silício foram:

- i. Solvente (homopolimerização e copolimerização): as polimerizações foram realizadas em meio alcoólico (etanol)<sup>15</sup>
- ii. Velocidade de agitação (homopolimerização e copolimerização): intensa



- iii. Meio reacional (homopolimerização e copolimerização): básico
- iv. Catalisador (homopolimerização e copolimerização):  $\text{NH}_4\text{OH}$  [0,1 mmol/ml]
- v. Razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  (homopolimerização e copolimerização): sempre igual a nove. A razão determinou a quantidade de TEOS e outros comonômeros adicionados em relação à água.
- vi. Tempo da reação de homopolimerização: de 30 a 150 minutos
- vii. Tempo de reação de copolimerização: de 1 a 24 horas
- viii. Razão molar entre TEOS e outro alcóxido de silício na copolimerização: 3/1
- ix. Terminador (homopolimerização e copolimerização): TPCS, TMCS ou CDMPS com razão molar 3/1 (somatório do número de moles de alcóxido utilizados/terminador) solubilizado em etanol [0,67 mmol/ml]
- x. Tempo da reação de terminação (homopolimerização): 2, 4, 6 ou 20 horas
- xi. Tempo de reação de terminação (copolimerização): 20 horas

Os alcóxidos de silício foram transferidos para o balão volumétrico utilizando-se um *glove bag*, sob atmosfera inerte devido à higroscopicidade dos reagentes. Água e etanol foram adicionados em seguida, com o balão volumétrico imerso em banho de água. Quando a temperatura do sistema alcançou  $50^\circ\text{C}$ , o catalisador foi adicionado. Os tempos reacionais e o terminador utilizado sofreram variações dependendo do tipo de reação.

Transcorrida a etapa de polimerização, foi adicionada ao balão com o intuito de se controlar o tamanho das partículas de sílica, uma solução alcoólica contendo o terminador. Após o final da reação de terminação, a solução contida no balão

volumétrico foi submetida à evaporação em evaporador rotatório a 50°C, para a obtenção de partículas sólidas na forma de pó. As nanopartículas obtidas foram posteriormente lavadas com água destilada para eliminação de NH<sub>4</sub>Cl formados durante a reação de terminação. As nanopartículas foram então filtradas à vácuo com o auxílio de filtro sinterizado número 4 e, em seguida, secas em estufa a 60°C por 16 horas.

#### 4.2.1.1. Homopolimerização

As homopolimerizações de TEOS foram realizadas conforme condições anteriormente descritas, utilizando-se diferentes tempos de polimerização (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) e terminação (2, 4, 6 e 20 horas). Essas variações serviram para otimizar as condições reacionais e, uma vez encontrados os valores ideais, esses foram utilizados para as reações posteriores. O tempo ideal de polimerização foi aquele em que as menores partículas de sílica puderam ser sintetizadas. Já o tempo de terminação escolhido, foi aquele onde se percebeu uma maior inserção de grupamentos fenila à superfície das partículas, já que o TPCS foi utilizado como terminador nessas reações. As etapas das reações de homopolimerização e terminação do TEOS são apresentadas na Figura 18.

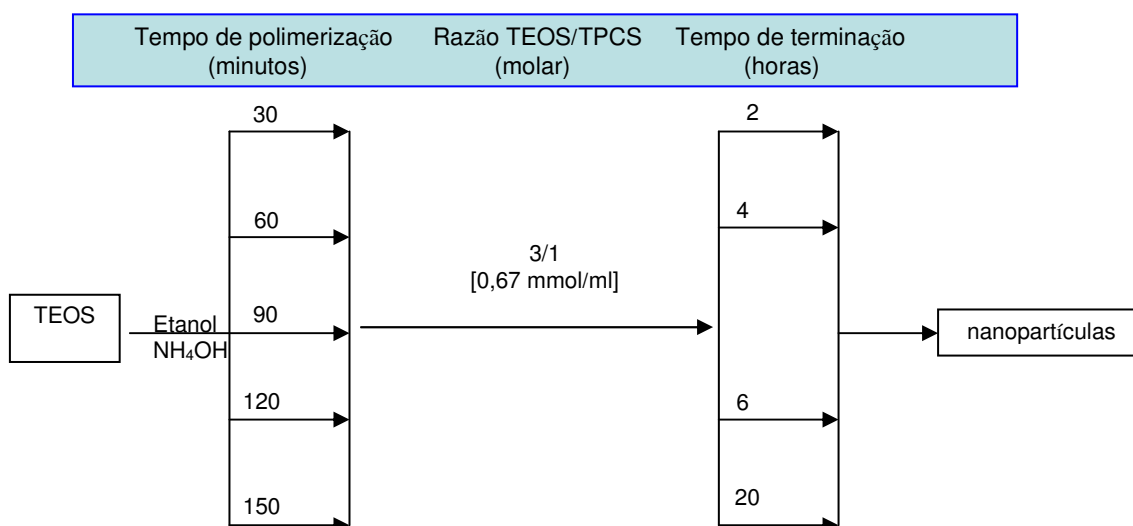


Figura 18 - Etapas utilizadas para a obtenção das nanopartículas através da homopolimerização de TEOS e terminadas com TPCS

Outro tipo de terminador foi utilizado nas partículas obtidas através da homopolimerização do TEOS. O CDMPS foi inserido na superfície das partículas utilizando condições reacionais idênticas àquelas onde o TPCS foi utilizado.

#### 4.2.1.2. Copolimerização

As reações de copolimerização utilizaram o TEOS e outros alcóxidos de silício como o DPDMEOS ou PTEOS. Inicialmente, realizou-se a homopolimerização do TEOS durante 30 minutos. Em seguida, o comonômero foi adicionado ao sistema, mantendo-se o tempo dessa etapa de reação com as nanopartículas de sílica formadas durante a homopolimerização entre 1 e 24 horas, dependendo de sua reatividade. A reação de terminação foi iniciada depois de transcorrido o tempo de copolimerização, tendo a duração de 20 horas. TMCS foi utilizado como terminador nessas reações. As etapas das reações de copolimerização e terminação de TEOS/DPDMEOS ou TEOS/PTEOS com razões molares TEOS/comonômero e alcóxidos de silício/terminador iguais a 3/1 são apresentadas na Figura 19.

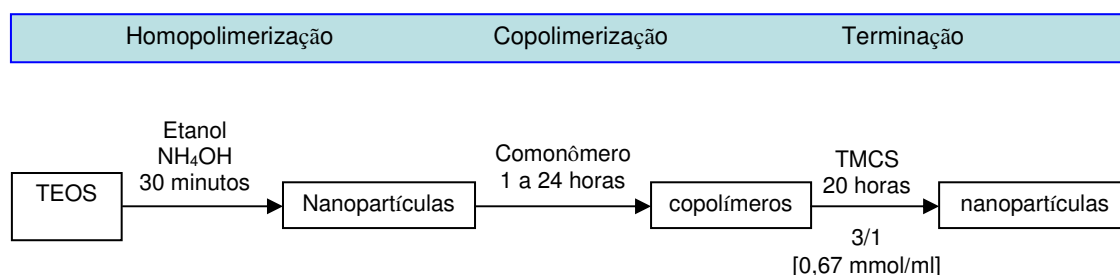


Figura 19 - Etapas utilizadas para a obtenção das nanopartículas através da copolimerização de TEOS/alquil-trialcóxissilanos

#### 4.2.1.3. Modificação por sulfonação direta

As nanopartículas obtidas através das reações de homo e copolimerização do TEOS sofreram modificações superficiais através de sulfonação direta, sendo utilizados dois tipos de agentes sulfonantes: o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o HCISO<sub>3</sub>. O sistema

utilizado para a realização das reações era constituído por um balão de fundo redondo adaptado a um condensador de refluxo, imerso em banho de silicone.

Cerca de 15 ml de agente sulfonante foi utilizado para cada grama de partículas que se queria modificar quimicamente, conforme descreve a literatura<sup>59</sup>. Diferentes temperaturas reacionais (40, 90, 120 e 180°C) foram utilizadas, dependendo do ácido empregado. O tempo reacional foi de 1 hora, sendo que as partículas sulfonadas na presença de  $\text{HClSO}_3$  não foram submetidas a reações a 180°C. Após a sulfonação, as partículas foram lavadas com etanol e água destilada e secas em estufa a 60°C por 4 horas. As diferentes rotas de sulfonação para as partículas obtidas através da homopolimerização e copolimerização do TEOS podem ser vistas na Figura 20.

As partículas copolimerizadas foram sulfonadas apenas com  $\text{HClSO}_3$ , com temperatura de 40°C e tempos de 1 e 12 horas. As demais condições reacionais foram idênticas àquelas utilizadas nas homopartículas de TEOS terminadas.

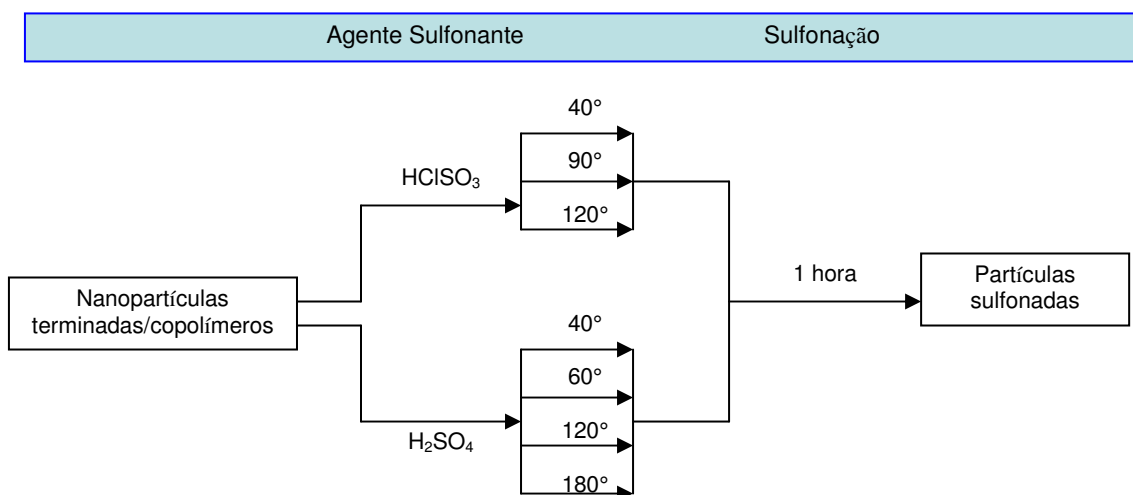


Figura 20 – Etapas de sulfonação das partículas de sílica homopolimerizadas

#### 4.2.2. Modificações químicas em nanopartículas de sílica comerciais – Aerosil

As nanopartículas de Aerosil foram inicialmente modificadas através de reações similares as utilizadas na terminação das homo- e copolimerizações. Dois tipos diferentes de silanos foram utilizados: TPCS e DMPCS.

Em balão de fundo redondo de uma boca, 6 gramas de Aerosil foram suspensas em 250 ml de etanol à 50°C durante 5 horas. A relação molar entre Aerosil/alcóxissilano foi igual a 3/1. O tempo reacional foi igual a 20 horas e concluída a etapa de terminação, as nanopartículas funcionalizadas com grupos fenila foram rotoevaporadas à 50°C, lavadas com água destilada e secas em estufa à 60°C durante 4 horas.

As nanopartículas modificadas foram então sulfonadas através de sulfonação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo que para cada grama de nanopartículas, foram utilizados 15 ml do ácido<sup>59</sup>. As partículas foram sulfonadas durante 2 horas com temperatura igual a 90°. Após a reação de sulfonação, o material foi lavado com etanol e água destilada e seco em estufa à 60°C durante 4 horas.

#### **4.2.3. Preparação das membranas à base de PVAI**

As membranas baseadas em PVAI foram preparadas através de três métodos distintos.

##### **4.2.3.1. Através do processo sol-gel**

Membranas à base de PVAI e homopolímeros ou copolímeros de alcóxidos de silício foram obtidas através do processo sol-gel em meio aquoso<sup>62-64</sup>. Inicialmente, o PVAI foi adicionado a um balão de fundo redondo de uma boca, imerso em banho de silicone, contendo 100 ml de água destilada á 50°C e 0,1 g de plastificante (PEG). O sistema foi deixado sob vigorosa agitação magnética por 16 horas para completa solubilização do polímero, sendo em seguida adicionado o(s) alcóxido(s) de silício e 0,1 ml de NH<sub>4</sub>OH. Três diferentes tipos de membranas foram obtidas: PVAI/TEOS; PVAI/TEOS/DPDMEOS e PVAI/TEOS/PTEOS. As demais condições reacionais foram:

- i. Razão molar PVAI/alcóxido(s): 0,3; 1,0; 1,5 e 2,0
- ii. Razão molar TEOS/comonômero: 3/1

- iii. Tempo reacional: 1, 3, 5, 7 ou 24 horas

Transcorrido o tempo reacional, as soluções foram vertidas em placas de Petri de variados tamanhos e deixadas cobertas frouxamente, permitindo a evaporação controlada do solvente, pela volatilização vagarosa à temperatura ambiente (*casting*).

A volatilização da água à temperatura ambiente variou entre 3 e 5 dias. Após esse período, as membranas foram retiradas da placa de Petri com o auxílio de um estilete.

#### **4.2.3.2. Membranas de PVAI com nanopartículas sulfonadas**

Aproximadamente 0,5 g de nanopartículas sulfonadas ( $H_2SO_4$ ; 1 hora e  $90^\circ C$ ) obtidas pela homopolimerização do TEOS foram suspensas em 100 ml de água destilada a  $60^\circ C$  e sob vigorosa agitação magnética durante 24 horas em balão de fundo redondo, imerso em banho de silicone. Quando o sistema se apresentou totalmente disperso, 5 g de PVAI foi adicionado e mantido por mais 3 horas para solubilização. Após a completa solubilização do PVAI, 5,4 ml de TEOS e 0,1 ml de  $NH_4OH$  foram adicionados ao sistema, que permaneceu nessas condições por 2 horas. Em seguida, a solução foi vertida em placa de Petri, que ficou à temperatura ambiente entre 3 e 5 dias para obtenção das membranas.

#### **4.2.3.3. Membranas de PVAI com PSSAMA**

Inicialmente, PVAI e PSSAMA foram solubilizados por 16 horas em balão de fundo redondo, contendo 100 ml de água destilada à  $60^\circ C$  e sob intensa agitação magnética, imerso em banho de silicone. Transcorrido esse período, foram adicionados 5,4 ml de TEOS e 0,1 ml de  $NH_4OH$ . A solução permaneceu nessas condições por 2 horas. As seguintes razões mássicas foram utilizadas, onde cada unidade corresponde a 5 g de material:

- i. PVAI/PSSAMA/TEOS : 1/1/1

- ii. PVAI/PSSAMA/TEOS : 1/2/1
- iii. PVAI/PSSAMA/TEOS : 1/5/1
- iv. PVAI/PSSAMA/TEOS : 1/1/2
- v. PVAI/PSSAMA/TEOS : 1/1/5

Transcorrido o tempo reacional, a solução foi transferida para placa de Petri, onde se formaram as membranas após 3 a 5 dias de volatilização do solvente à temperatura ambiente.

#### **4.2.3.4. Reações de reticulação das membranas de PVAI**

As membranas à base de PVAI obtidas por todos os métodos aqui descritos foram reticuladas de acordo com literatura<sup>75</sup>. Uma solução contendo 54,1g de formaldeído, 150g de sulfato de sódio, 124g de ácido sulfúrico e 470g de água destilada foi preparada e aquecida à 60°C. As membranas foram imersas nessa solução por 2 horas, sendo em seguida lavadas com água destilada e secas à temperatura ambiente.

A eficiência na formação de ligações cruzadas foi também testada através de processo térmico, onde membranas de PVAI foram prensadas à 80°C, durante 1 hora e sob pressão de 3 toneladas.

#### **4.2.3.5. Reações de sulfonação das membranas de PVAI**

Membranas à base de PVAI obtidas pelo processo sol-gel conforme item 4.2.3.2. foram sulfonadas na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, após as reações de reticulação. As membranas foram depositadas em um bécher, sendo em seguida, embebidas em ácido sulfúrico à temperatura de 120°C por tempos que variaram entre 15 e 75 minutos.

#### 4.2.4. Preparação das membranas à base de PEI

As membranas que utilizaram PEI como matriz polimérica foram obtidas através de processamento mecânico do polímero com: a) nanopartículas obtidas através do processo sol-gel modificadas quimicamente; b) PSSAMA e c) Aerosil sulfonado.

##### 4.2.4.1. Membranas de PEI com nanopartículas sulfonadas

As nanopartículas obtidas através da homopolimerização do TEOS foram utilizadas após a terminação e sulfonação para a obtenção de membranas à base de PEI via extrusão. Para a completa homogeneização das nanopartículas e da matriz polimérica, foi utilizada uma mini-extrusora cíclica dupla rosca com parafusos cônicos (Figura 21).

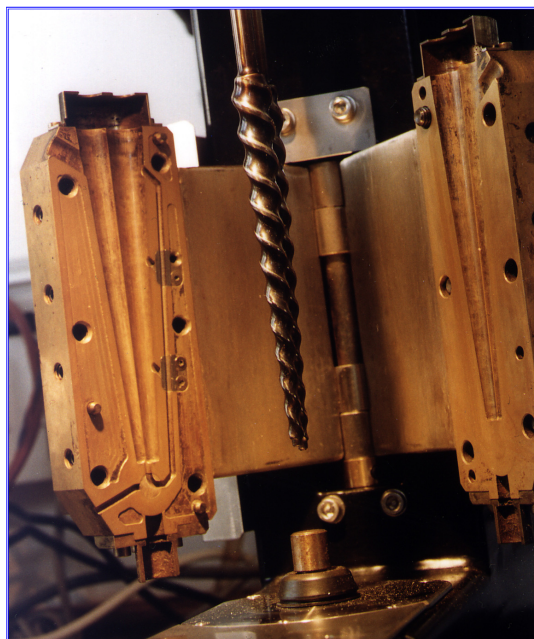


Figura 21 – Mini-extrusora dupla rosca cônica com sistema cíclico (Daca Instruments)

A extrusora possuía um canal superior, por onde eram adicionados o polímero e as partículas e outro inferior, por onde o material era retirado após o processamento. Inicialmente o PEI era adicionado quando a extrusora atingia a temperatura de 310°C e processado durante 5 minutos, até completa fusão. Em seguida, as



nanopartículas eram adicionadas e os materiais processados por mais 5 minutos com velocidade de cisalhamento igual a 60 rpm, sendo em seguida retirados e resfriados à temperatura ambiente. Por motivos de segurança, apenas pequenas concentrações de partículas (1, 3, 5 e 10%) foram inseridas junto a matriz polimérica.

Aproximadamente 1g do material extrusado foi picotado e prensado para a obtenção de cada membrana, através de prensa com temperatura controlada digitalmente. O material era inicialmente colocado entre as placas da prensa, sem pressão, a uma temperatura de 280°C durante 3 minutos. Em seguida, uma pressão de 5 toneladas era aplicada ao material, que permanecia nessas condições por mais 5 minutos, sendo em seguida retirado e resfriado a temperatura ambiente. Para auxiliar na obtenção das membranas, foram utilizados filmes de Kapton® durante a prensagem.

#### **4.2.4.2. Membranas de PEI com PSSAMA**

As membranas obtidas através da mistura de PEI e PSSAMA foram processadas através de câmara de mistura ou extrusão.

O processamento em misturador foi realizado em reômetro de torque Haake à temperatura de 290°C, com velocidade de cisalhamento de 60 rpm. As concentrações de PSSAMA em relação ao polímero foram 10, 30 e 50%. Inicialmente, o PEI foi adicionado à câmara de mistura e processado isoladamente durante 5 minutos, para completa fusão do material. Em seguida, o PSSAMA foi adicionado e processado juntamente com o PEI por mais três minutos. Transcorrido o tempo de mistura, o material foi retirado e prensado à 280° para se obter as membranas.

O PEI foi processado em mini extrusora de dupla rosca com sistema cíclico juntamente com o PSSAMA, de maneira idêntica à extrusão realizada utilizando-se esse polímero e as nanopartículas sulfonadas (item 4.2.4.1.).

#### **4.2.4.3. Membranas de PEI com Aerosil sulfonado**

PEI e nanopartículas de Aerosil sulfonadas foram também extrusadas segundo a metodologia utilizada para obtenção das membranas de PEI e nanopartículas oriundas de alcóxidos de silício homo e copolimerizados (item 4.2.4.1.).

#### **4.2.5. Caracterização das nanopartículas**

O Aerosil e as nanopartículas obtidas através da homopolimerização e copolimerização de alcóxidos de silício foram caracterizadas térmica, morfológica e espectroscopicamente, segundo os métodos descritos a seguir.

##### **4.2.5.1. Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica das nanopartículas antes e depois das modificações químicas foi avaliada através de análise termogravimétrica. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio/oxigênio, com fluxo de  $50 \text{ ml m}^{-1}$ , velocidade de aquecimento igual a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , em uma faixa de temperatura entre 30 e  $1100^\circ\text{C}$ .

##### **4.2.5.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Aproximadamente 4 a 8 mg do material foram analisados por DSC, utilizando-se o seguinte programa:

- i. Aquecimento até  $350^\circ\text{C}$  para padronizar a história térmica das amostras, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- ii. Resfriamento controlado a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ).
- iii. Aquecimento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $350^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.5.3. Microscopia eletrônica de varredura / microscopia de energia dispersiva (SEM - EDS)

A microscopia eletrônica de varredura acoplada com microscopia de energia dispersiva foi utilizada para caracterizar morfológicamente e qualitativamente as nanopartículas, antes e depois das modificações químicas. As amostras foram dispersas em um suporte apropriado e recobertas por uma fina camada de ouro ou carbono antes de serem fotomicrografadas com tensão de 10 e 15 KV.

#### 4.2.5.4. Espalhamento de raios-x a alto ângulo (WAXS)

Inicialmente, as nanopartículas foram masseradas em almofariz para adquirirem homogeneidade e então foram submetidas à análise de espalhamento de raios-x. O pó foi acondicionado em recipiente apropriado e prensado levemente, de modo a se formar uma superfície isenta de imperfeições. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 KV, corrente de 300mA e faixa de  $2\Theta$  de 5 a 60 graus. Para o cálculo da distância interplanar foi utilizada a Equação de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \Theta$$

Onde:

n = ordem de difração

d = espaçamento interplanar

$\Theta$  = ângulo de difração (ângulo de Bragg)

#### 4.2.5.5. Espalhamento de luz (Zetasizer)

O tamanho médio das partículas foi detectado utilizando-se a técnica de espalhamento de luz, através do Zetasizer Malvern. Inicialmente, as nanopartículas foram dispersas ou dissolvidas em etanol, água destilada ou benzeno, dependendo da solubilidade das mesmas, de modo que a concentração ideal para a leitura, medida por intensidade de luz, ocorre quando KCps gira em torno de 80. O sistema era composto de uma cubeta de quartzo ou poliestireno, na qual a solução ou

dispersão era acondicionada e analisada por intermédio de um feixe de luz com comprimento de onda igual a 633nm. As medidas foram feitas em triplicata com ângulo de detecção fixo e igual a 90°C e temperatura de análise igual a 25°C. Essa técnica permite também a determinação da distribuição e índice de dispersão do tamanho das partículas.

#### **4.2.5.6. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

O estudo espectroscópico na região do infravermelho foi realizado utilizando-se dispersões em KBr. As nanopartículas foram masseradas juntamente com o sal, até a homogeneidade, e prensadas sob aproximadamente 5 toneladas. As pastilhas obtidas foram colocadas em suporte apropriado e submetidas à análise, onde espectros de transmitância foram obtidos usando-se 64 varreduras, resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e região espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises de espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) foram realizadas no espectrômetro de FTIR com o auxílio de acessório específico para o método. Esse tipo de acessório permite o estudo da superfície do material, até uma profundidade de 3 $\mu\text{m}$ . As mesmas condições de análise empregadas na obtenção dos espectros de FTIR por transmitância foram utilizadas no DRIFT.

#### **4.2.5.7. Espectroscopia Raman (RS)**

A espectroscopia Raman foi utilizada para se caracterizar as nanopartículas antes e depois das modificações químicas. O material foi prensado o suficiente apenas para se formar um filme com propriedades mecânicas apropriadas para o encaixe no suporte do aparelho. Dois aparatos foram utilizados para a obtenção dos resultados, sendo que as análises realizadas utilizaram 1024 acumulações, potência igual a 25 mW, excitação de 1064 nm e resolução espectral de 2,8  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.2.5.8. Espectroscopia na região do ultravioleta (UV)**

Homopolímeros de TEOS antes e depois das reações de sulfonação foram submetidos a espectroscopia na região do UV-VIS. O material foi suspenso em água

destilada à 60°C por 4 horas e vertido em cubeta de quartzo para análise na região de 200 a 400 nm.

#### 4.2.6. Caracterização das membranas

As membranas baseadas em PVAI e PEI foram caracterizadas através de diferentes técnicas, visando o estudo morfológico e térmico desses materiais. Além disso, foi estudado o comportamento condutivo dessas membranas.

##### 4.2.6.1. Absorção de água

O teste de absorção de água (*Water Uptake*) foi realizado inicialmente para as membranas à base de PVAI. Membranas prensadas, reticuladas em solução de formaldeído, prensadas e reticuladas em solução e outras sem nenhum tratamento foram analisadas. Inicialmente, as membranas foram pesadas em balança analítica, sendo em seguida imersas em água destilada por 7 dias. Após o tempo de contato com a água, as membranas eram retiradas do recipiente, secas superficialmente com papel absorvente e pesadas. A porcentagem de água retida pela membrana foi calculada com base na seguinte Equação:

$$WC (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

Onde:

WC = água absorvida pela membrana

$W_{wet}$  = massa da membrana após a imersão em água

$W_{dry}$  = massa da membrana seca (antes da imersão em água)

As membranas de PEI/PSSAMA foram também submetidas ao teste de absorção de água, sem nenhum tipo de tratamento de reticulação, uma vez que a matriz polimérica não é solúvel nesse solvente. Os resultados foram comparados ao Nafion.

#### **4.2.6.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

As membranas foram analisadas por DSC, segundo o mesmo programa térmico descrito para a análise das partículas (item 4.2.5.2.).

#### **4.2.6.3. Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica das membranas foi realizada pelo aquecimento em termobalança sob fluxo de nitrogênio/oxigênio e razão de aquecimento igual a 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 600°C. Amostras de aproximadamente 17 mg foram empregadas para o estudo.

#### **4.2.6.4. Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)**

Corpos de prova de 5,85 x 21,20 mm foram moldados através de prensagem a frio com pressão de 3 toneladas. A temperatura de análise esteve compreendida entre 25 e 250°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, com frequência de 1Hz e delay de 300 segundos. Os módulos de perda e armazenamento ( $E''$  e  $E'$ ) e a  $\tan \delta$  das membranas foram obtidos através dessa técnica.

#### **4.2.6.5. Microscopia eletrônica de varredura / Microscopia de energia dispersiva (SEM - EDS)**

As membranas à base de PVAI e PEI foram morfologicamente analisadas através de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de energia dispersiva. Inicialmente, as amostras foram imersas em nitrogênio por 15 minutos e fraturadas ainda no estado vítreo. Em seguida, foram recobertas por uma camada de ouro ou carbono e submetidas à análise. Foram utilizadas diversas ampliações com tensão elétrica de 10 e 15 KV.

#### 4.2.6.6. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão utilizou amostras cortadas perpendicularmente à superfície prensada, com espessura de 50 nm, a temperatura ambiente, empregando ultramicrótomo com faca de diamante. O material foi imerso em tetraóxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ) por aproximadamente 1 minuto para estabelecer contraste nas amostras, que foram analisadas diretamente no microscópio de transmissão eletrônica com tensão de 60 KV.

#### 4.2.6.7. Análise de impedância

Amostras circulares de  $1\text{cm}^2$  foram analisadas através de espectroscopia de impedância eletroquímica sob 100% de umidade relativa (100% RH), ou seja, a célula utilizada para medição estava imersa em água deionizada. Algumas membranas não utilizaram 100% RH e foram previamente hidratadas sob condições especiais. Essas amostras foram imersas em água deionizada a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 hora, sendo retiradas e delicadamente secas para a realização da análise. A faixa de frequência utilizada foi de 10Hz a 1MHz, com amplitude de 10 mV a temperatura ambiente. As condutividades protônicas das membranas à base de PVAI e PEI foram calculadas com base nas medidas de resistência, de acordo com a seguinte Equação:

$$\sigma = \frac{l}{RS}$$

Onde:

$\sigma$  = condutividade protônica ( $\text{S cm}^{-1}$ )

$l$  = distância entre os eletrodos (cm)

$R$  = impedância da membrana ( $\Omega$ )

$S$  = área superficial da amostra ( $\text{cm}^2$ )

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Obtenção de nanopartículas de sílica

O processo sol-gel permite a obtenção de partículas inorgânicas modificadas organicamente via hidrólise e condensação de alcoxissilanos para aplicação nos campos da catálise, pigmentos, farmacêutica, dentre outros<sup>76</sup>. Essas partículas de sílica são utilizadas, por exemplo, em substratos eletrônicos, isolantes elétricos e sensores de umidade<sup>27,76</sup>. Devido as variadas possibilidades de combinação entre alcoxissilanos e outras moléculas, a quantidade de estruturas possíveis é ilimitada.

As nanopartículas de sílica foram obtidas e modificadas quimicamente através da inserção de grupos ácido sulfônico, para serem potencialmente testadas como materiais condutores protônicos em diferentes matrizes poliméricas.

A preparação de sílica amorfa contendo grupos orgânicos é conhecida e descrita na literatura<sup>15,77-80</sup>. O TEOS (Figura 22) pode ser homopolimerizado ou copolimerizado através do método sol-gel para a obtenção de sílica nanoparticulada<sup>81</sup>. Quando TEOS é homopolimerizado, apenas ligações Si-O estão presentes em sua estrutura, apesar da abundância de hidroxilas (silanóis) na superfície das partículas formadas. Dessa forma, é imperativa a modificação química superficial dessas partículas através da inserção de grupamentos que possuam anéis aromáticos, o que tornaria possível a introdução de espécies condutoras, via reações de sulfonação eletrolítica direta, originando partículas com condutividade iônica.

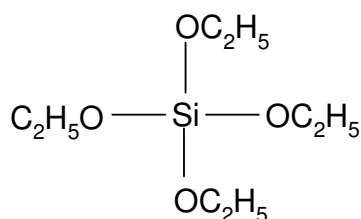


Figura 22 – Estrutura do TEOS



### 5.1.1. Homopolimerização terminada com TPCS ou CDMPS

A obtenção de nanopartículas de alcóxidos de silício através do processo sol-gel em meio básico foi realizada com sucesso por vários pesquisadores<sup>18-30, 81</sup>. A importância tecnológica desse método é a simplicidade na preparação das partículas, que podem derivar dos mais diferentes tipos de precursores, assim como sofrer modificações superficiais por intermédio de muitos outros compostos químicos. O pH do meio reacional nesse método é responsável pelo crescimento de sós ou de uma rede tridimensional reticulada<sup>23,82</sup>. Quando a reação é realizada em meio ácido existe uma tendência para a formação de géis, enquanto que reações realizadas em meio básico contribuem para a formação de partículas, cujo diâmetro depende de vários fatores como tempo reacional, velocidade de cisalhamento, presença de sais, dentre outros.

As reações de homopolimerização do TEOS foram realizadas variando-se as condições reacionais, visando a otimização do processo de obtenção das partículas. Primeiramente, foi avaliado o efeito do tempo reacional, que variou entre 30 e 150 minutos. Nessas reações não foi utilizado terminador, pois o objetivo era averiguar as condições ideais de formação das partículas de sílica para que posteriormente pudessem sofrer modificações químicas. As partículas obtidas através de reações com 30 minutos de duração produziram, ao final da reação, um meio com aspecto totalmente incolor quando ainda estavam em meio alcoólico, o que foi indício de obtenção de partículas com diâmetro reduzido, provavelmente em escala nanométrica. Essas partículas foram caracterizadas ainda em solução, pois quando eram separadas por evaporação em evaporador rotatório ou secagem a vácuo, ocorria uma aglomeração que causava um aumento significativo nas dimensões das mesmas. Essa aglomeração não era interessante, pois diminuía substancialmente a superfície de contato das partículas com o meio, impedindo que modificações superficiais, como a reação de terminação, fossem realizadas de maneira eficiente. Além disso, a re-solubilização dessas partículas era difícil, possivelmente devido à forte atração existente entre os grupos silanóis.

As partículas obtidas pela reação de 60 minutos também se apresentaram solubilizadas no meio reacional. Contudo, era perceptível uma leve mudança na

turbidez da solução alcoólica, que passava de totalmente transparente para levemente turva, o que não aconteceu nas reações de 30 minutos. Esse fato indicava que possivelmente partículas um pouco maiores foram formadas. Já para os materiais obtidos em tempos reacionais igual ou superiores a 90 minutos, isto é, com 90, 120 e 150 minutos, era nítida a formação de dispersão. Tal comportamento foi atribuído ao longo tempo reacional, que propiciou o crescimento das partículas, resultando em maior diâmetro médio e provocando tendência à precipitação, devido à redução da superfície de contato com o solvente. Logo, o tempo ideal de homopolimerização do TEOS foi 30 minutos, pois havia indícios visuais que partículas de menor diâmetro eram formadas nessa condição.

Segundo Dias *et al.* (2004) [81], a concentração ideal do terminador monofuncional para obtenção de partículas com diâmetro reduzido, através do processo sol-gel, em meio básico é igual a 0,67 mmol/ml. De acordo com o autor, a concentração de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o tipo de solvente, a velocidade de agitação e a relação molar entre a quantidade de silício e água adicionada ao processo possuem valores preferenciais para que sílica nanoparticulada pudesse ser obtida. Por se tratar do mesmo sistema, foram utilizadas as condições reacionais sugeridas pelo pesquisador.

As partículas originadas pela homopolimerização de TEOS não possuem qualquer tipo de hidrocarboneto aromático em sua estrutura que possibilite posterior sulfonação e, conseqüentemente, a obtenção de material que pudesse ter condutividade protônica. Portanto, foi indispensável a introdução desses grupamentos através de reações de terminação, que utilizaram moléculas monofuncionais contendo grupos fenila em sua estrutura. Os terminadores usados para tal finalidade foram o TPCS ou CDMPS (Figura 23). A provável estrutura da partícula de sílica após a reação de terminação, com o TPCS, por exemplo, é ilustrada pela Figura 24.

Nanopartículas formadas com tempo reacional de 30 minutos foram inicialmente utilizadas para o estudo da variação do tempo de terminação. As reações de terminação foram realizadas em 2, 4, 6 ou 20 horas, sob vigorosa agitação magnética e temperatura de 50°C, o que possibilitou uma efetiva inserção dos



Transcorrida a terminação, a solução/dispersão resultante foi submetida à evaporação em evaporador rotatório a 50°C e o sólido seco subseqüentemente lavado com água destilada em para eliminação de partículas de NH<sub>4</sub>Cl formados durante a reação. As nanopartículas foram filtradas e secas em estufa a 60°C por 16 horas, sendo obtidas sob a forma de um pó fino, conforme ilustra a Figura 25.

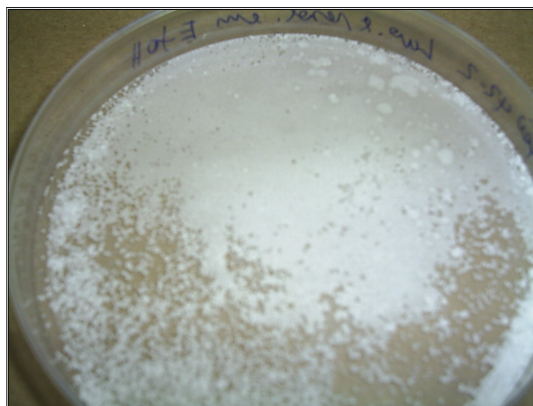


Figura 25 – Partículas obtidas pela homopolimerização de TEOS terminada com TPCS

### 5.1.2. Copolimerização terminada com TMCS

Segundo Dias *et al* (2002) [81] estruturas do tipo *core-shell* podem ser obtidas através da copolimerização do TEOS com outros alcóxidos de silício em meio alcalino, podendo o tamanho de partícula ser controlado por reações de terminação com TMCS ou outro terminador à base de triaril- ou triaril-monoalcóxido de silício. As reações de copolimerização realizadas nesta Tese utilizaram o TEOS e um outro alcóxido de silício como comonômero. O TEOS foi o responsável pela formação de um núcleo inorgânico constituído apenas de sílica (*core*), enquanto os outros comonômeros formavam uma película externa orgânica (*shell*), constituindo dessa forma um híbrido orgânico-inorgânico. A Figura 26 mostra a provável estrutura *core-shell* obtida pela copolimerização de TEOS e MTEOS terminada por TMCS<sup>81</sup>.

Nas reações de homopolimerização do TEOS, apenas núcleos inorgânicos constituídos de SiO<sub>2</sub> contendo hidroxilas superficiais são formados. A escolha de um comonômero com anéis aromáticos possibilitou a inserção dessas espécies durante

a formação das partículas e não no processo de terminação. Logo, um terminador com pouco impedimento estérico como o TMCS pode ser utilizado.

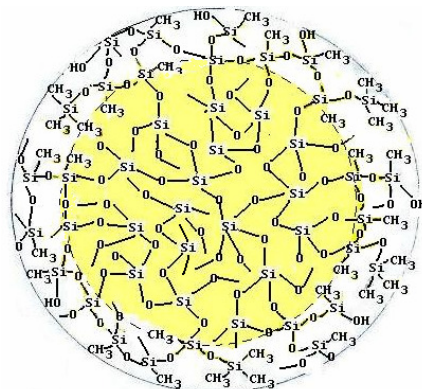


Figura 26 – Estrutura do tipo *core-shell* proposta para as nanopartículas obtidas pela copolimerização de TEOS e MTEOS terminada por TMCS <sup>81</sup>

A metodologia empregada na copolimerização dos alcóxidos de silício, envolvia inicialmente a homopolimerização do TEOS durante 30 minutos. Neste período, a solução reacional permanecia totalmente incolor. Quando o comonômero (DPDMEOS ou PTEOS) era adicionado, observou-se certa imiscibilidade, causada pela pouca solubilidade dos compostos aromáticos em etanol. Entretanto, à medida que a reação de copolimerização se processava sob vigorosa agitação, a solução adquiria aspecto coloidal, indicando que partículas maiores que as inicialmente formadas na homopolimerização haviam sido obtidas.

Devido a pouca reatividade dos comonômeros quando comparada ao TEOS, tempos reacionais relativamente longos (1, 3, 5, 7 ou 24 horas) foram empregados para a obtenção das partículas híbridas. A formação dos copolímeros híbridos foi evidenciada em todas as reações, mas quanto maior foi o tempo reacional, mais efetiva foi a copolimerização, o que levou também a formação de partículas maiores.

A reação de terminação com TMCS foi conduzida pelo tempo de 20 horas, o que permitiu uma efetiva inserção de grupamentos fenila na superfície do híbrido. O terminador foi adicionado ao sistema reacional dissolvido em etanol, à temperatura

de 50°C. A Figura 27 mostra as estruturas dos comonômeros e do terminador utilizado na copolimerização do TEOS.

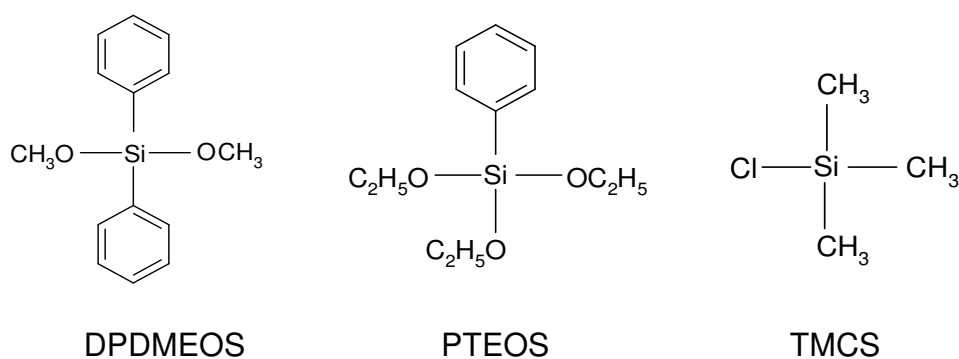


Figura 27 – Alcóxidos de silício utilizados como comonômeros e terminador nas reações de copolimerização do TEOS

Durante a adição do terminador ao sistema contendo os copolímeros, o aspecto coloidal passava a apresentar coloração levemente amarelada e, transcorrido o tempo da reação de terminação, a solução retomava aparência coloidal. A separação das partículas seguiu procedimento idêntico àquele utilizado na homopolimerização do TEOS.

As partículas obtidas através da copolimerização do TEOS provavelmente possuíam tamanho maior que aquelas obtidas por homopolimerização, apesar de usarem uma molécula mais simples como terminador. Na verdade, é como se uma estrutura ternária fosse formada: um núcleo coeso, rígido, formado apenas por SiO<sub>2</sub>; uma camada intermediária de silicone, originada pelo comonômero e uma última película externa, formada pelo terminador.

### 5.1.3. Modificação química das nanopartículas de sílica

As tecnologias modernas como aeroespacial e indústria eletro-eletrônica tem impellido de forma contínua o estudo de diversos métodos para a funcionalização de materiais híbridos, de modo que estabilidade térmica e flexibilidade podem ser obtidos em um único material<sup>18,25</sup>. As nanopartículas obtidas através do processo sol-gel e posteriormente terminadas possuem, além da estabilidade térmica, outras

propriedades interessantes como boa resistência mecânica e propriedades ópticas, dentre outras.

As nanopartículas obtidas através da polimerização do TEOS sofreram modificações químicas superficiais visando a introdução de espécies condutoras protônicas, o que foi feito através da sulfonação eletrolítica direta. Primeiramente as nanopartículas foram sintetizadas e modificadas através do método sol-gel, para que grupos aromáticos fossem introduzidos. Em seguida, foi realizada a reação de sulfonação para introdução de espécies condutoras protônicas ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) na superfície dos híbridos. É importante mencionar que trabalhos sobre a sulfonação em compostos aromáticos à base de sílica nas condições idealizadas, não foram encontrados na literatura, provavelmente devido à dificuldade de se promover tal reação, já que os agentes sulfonantes normalmente empregados podem exercer efeito corrosivo sobre silicones .

Não foi necessária a utilização de terminadores aromáticos na preparação das partículas obtidas através das reações de copolimerização do TEOS e PTEOS, pois esses grupos eram introduzidos durante a copolimerização, já que o alcóxido de silício usado como comonômero contém grupamentos fenila. Após a etapa de terminação, as partículas obtidas foram sulfonadas com  $\text{HClSO}_3$  a 40, 90 e 120°C, com tempos reacionais iguais a 1 e 12 horas.

As nanopartículas de Aerosil comercial que foram reagidas com TPCS ou CDMPS com objetivo de promover sua modificação superficial, também foram quimicamente modificadas através de sulfonação direta com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As reações foram conduzidas por 1 hora e a 90°. Após a sulfonação, todos os materiais foram lavados com etanol e água destilada, secos em estufa a 60°C durante 4 horas e armazenados para caracterizações posteriores.

Segundo Hajipour *et al.* (2004) [83] partículas de sílica podem sofrer sulfonação sem a necessidade de modificações químicas para a inserção de grupos fenila, gerando uma estrutura inorgânica diretamente ligada ao grupamento ácido sulfônico (sulfato ácido), conforme mostra a Figura 28. Entretanto, a espécie formada possui

pouca estabilidade e pode ser utilizada até mesmo como agente sulfonante de compostos aromáticos a temperaturas moderadas (80°C) em solução de 1,2-dicloroetano.

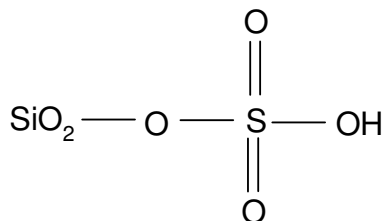


Figura 28 – Estrutura química da sílica sulfonada

#### 5.1.3.1.1. Sulfonação direta com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A sulfonação de compostos aromáticos é uma rota bastante utilizada para a introdução de grupos SO<sub>3</sub>H em moléculas orgânicas. A reação de sulfonação pode ser realizada com diversos agentes sulfonantes, tais como ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) gasoso, sulfito de sódio, ácidos sulfônicos (por exemplo, ácido cloro-sulfônico, ClSO<sub>3</sub>H), dentre outros, utilizando o agente puro ou diluído com um solvente<sup>84,85</sup>.

A sulfonação direta das nanopartículas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi preferida por se tratar de uma rota simples e eficiente, sendo realizada sob diferentes condições reacionais. As temperaturas utilizadas para sulfonação das partículas obtidas via homopolimerização do TEOS foram 40, 90, 120 e 180°C, enquanto que o tempo reacional foi 1 hora. Em condições reacionais brandas (40°C), as nanopartículas apresentaram coloração ligeiramente bege após a sulfonação, sendo posteriormente isoladas através de filtração e lavagem com água destilada. Quando temperaturas iguais ou maiores que 90°C foram utilizadas, as nanopartículas obtidas apresentaram a mesma coloração com tom mais escuro que aquelas sulfonadas a 40°C, indicando que essas condições reacionais possivelmente eram muito drásticas.

A superfície das partículas de Aerosil apresenta abundância em grupos de siloxano e silanol. Em termos de número, predominam grupamentos siloxânicos,



responsáveis pelo caráter em geral inerte do dióxido de silício, sendo que os grupos silanóis conferem ao Aerosil propriedades hidrofílicas. Entretanto, torna-se possível modificar a superfície dessas partículas através das hidroxilas presentes nessa estrutura, conferindo propriedades diversas ao Aerosil, como hidrofobicidade. A Figura 29 mostra as partículas de Aerosil antes da reação de sulfonação.

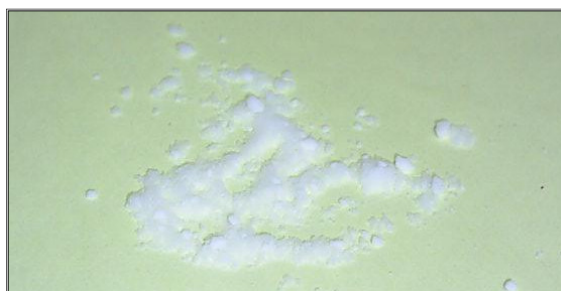


Figura 29 – Nanopartículas de Aerosil antes das modificações químicas

O Aerosil foi reagido com TPCS ou DMPCS e sulfonado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 1 hora a temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , apresentando coloração levemente amarelada após a reação de sulfonação. Transcorrida as modificações superficiais, as nanopartículas foram caracterizados térmica, morfológica e espectroscopicamente.

#### 5.1.3.1.2. Sulfonação com $\text{HCISO}_3$

A sulfonação das partículas obtidas pela homopolimerização de TEOS terminadas com TPCS utilizando o  $\text{HCISO}_3$  foi realizada para se averiguar a eficiência desse agente sulfonante quando comparado com o ácido sulfúrico. As reações foram realizadas nas temperaturas de  $40$ ,  $90$  e  $120^\circ\text{C}$  por 1 hora. Similarmente, na sulfonação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em temperaturas elevadas, as partículas também apresentaram coloração escura acentuada, indicando que as melhores condições reacionais são obtidas a temperaturas mais brandas, em torno de  $40^\circ\text{C}$  e, que acima dessa faixa, as condições se tornam muito drásticas para que ocorra a reação de sulfonação.

As reações de copolimerização de TEOS com PTEOS foram terminadas com TMCS, o que permitiu certo controle sob as dimensões das nanopartículas do copolímero formado. Estes híbridos foram subseqüentemente sulfonados sob baixa temperatura (40°C) e em tempos de 1 e 12 horas, para se averiguar a influência do tempo reacional na efetiva obtenção de espécies sulfonadas. Os materiais que utilizaram  $\text{HCISO}_3$  como agente sulfonante também foram posteriormente caracterizados de maneira análoga àqueles sulfonados na presença de ácido sulfúrico.

## 5.2. Obtenção de membranas por *casting*

As membranas obtidas através da técnica de *casting* foram preparadas por dissolução ou suspensão de determinado polímero em solvente apropriado, seguido do espalhamento da solução em substrato conveniente e evaporação completa do solvente. A superfície onde o filme foi vazado foi perfeitamente nivelada e o filme protegido da contaminação por impurezas de quaisquer tipos, inclusive partículas dispersas no ar. O sistema montado para a obtenção de membranas via *casting* pode ser observado na Figura 30.

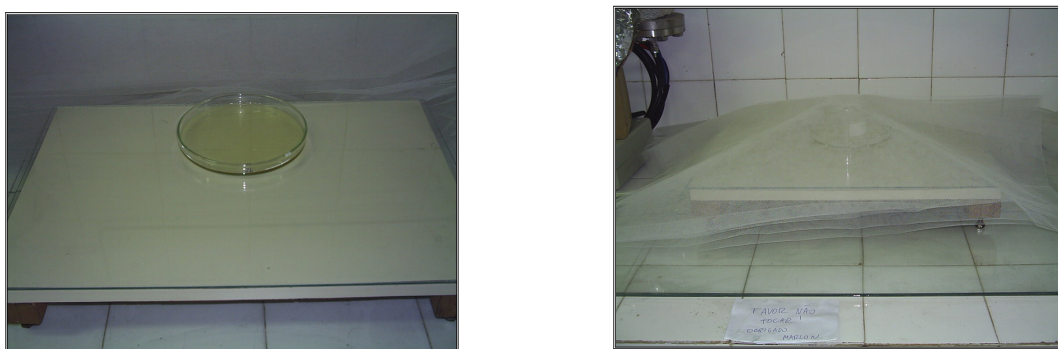


Figura 30 – Obtenção das membranas via *casting*

Membranas poliméricas à base de PVAI e PEI foram preparadas através dessa técnica. A Figura 31 mostra as estruturas desses polímeros.

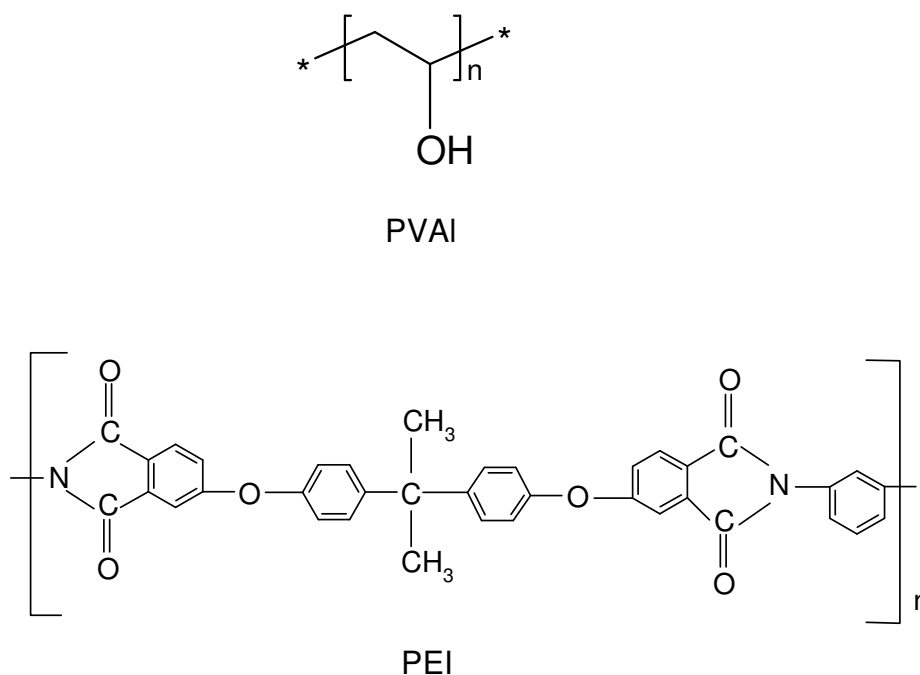


Figura 31 – Fórmulas estruturais do PVAI e PEI

### 5.2.1. Membranas híbridas à base de PVAI obtidas pelo processo sol-gel

A utilização do PVAI na obtenção de membranas para diversos propósitos tem se mostrado bastante interessante nos últimos anos<sup>62-64,75</sup>. Entretanto, a principal finalidade desses estudos têm sido o desenvolvimento de membranas reticuladas à base de PVAI com um agente transportador de cargas, o que viabiliza a utilização em células a combustível. Desta maneira, podem ser utilizados materiais condutores como ácido sulfo-succínico<sup>62</sup> e ácido fosfotungstíco<sup>63</sup> para conferir a propriedade de condutividade protônica às membranas de PVAI. A possibilidade de mistura desses materiais com sílica nanoparticulada pelo processo sol-gel também é relatada<sup>64</sup>.

As membranas híbridas à base de PVAI foram obtidas via síntese sol-gel, através de homopolimerização ou copolimerização de TEOS e outros alcóxidos de silício, como o PTEOS ou DPDMEOS na presença do polímero. Primeiramente, o polímero foi solubilizado em água destilada, sendo em seguida adicionados poli(etileno glicol), que foi utilizado como plastificante (PEG), o catalisador (NH<sub>4</sub>OH) e os alcóxidos de

silício. Transcorrido o tempo reacional, a solução era vazada e a membrana obtida pela evaporação total do solvente a temperatura ambiente.

As primeiras membranas híbridas obtidas foram baseadas em PVAI/TEOS, com razão molar 1/1 e tempo reacional de 1 hora, devido a alta reatividade do TEOS. O caráter estritamente inorgânico dos homopolímeros de TEOS conferiu às membranas alta resistência mecânica, tornando-as muito quebradiças e impossibilitando a sua utilização. A Figura 32 mostra as membranas à base de PVAI, obtidas através da homopolimerização de TEOS via processo sol-gel.

Baseado nestas observações, foram preparados híbridos orgânico-inorgânicos que, dependendo da relação molar com a matriz polimérica, poderiam resultar em membranas mais flexíveis. Tempos reacionais distintos, assim como a influência da razão molar entre os componentes foram avaliados para proporcionar a obtenção de membranas com boas propriedades mecânicas.



Figura 32 – Membranas de PVAI/TEOS (Razão 1/1) obtidas pelo processo sol-gel

As membranas de PVAI/TEOS/DPDMEOS foram obtidas de maneira similar às aquelas que utilizaram apenas TEOS como alcóxido de silício. Entretanto, tempos reacionais distintos (1, 3, 5, 7 e 24 horas) e diferentes razões molares PVAI/alcóxidos (0,3; 1; 1,5, e 2) foram utilizados.

Para se avaliar o efeito do tempo na formação das membranas híbridas baseadas em PVAI/copolímeros de TEOS/DPDMEOS, foi utilizada uma razão molar fixa entre os componentes (1/1/3). À medida que tempos reacionais longos foram utilizados nas copolimerizações, um maior aumento do tamanho de partículas era esperado. Esse comportamento ficou evidenciado pelas diferentes densidades óticas apresentadas pelas membranas formadas. Quando a síntese via sol-gel ocorreu em tempos moderados (até 7 horas), foi possível a formação de membranas com certa transparência. Entretanto, na reação de 24 horas, as partículas formadas foram demasiadamente grandes, ou segregaram, formando domínios, impedindo a passagem da luz através dessas membranas. A Figura 33 mostra as membranas formadas com diferentes tempos de copolimerização.

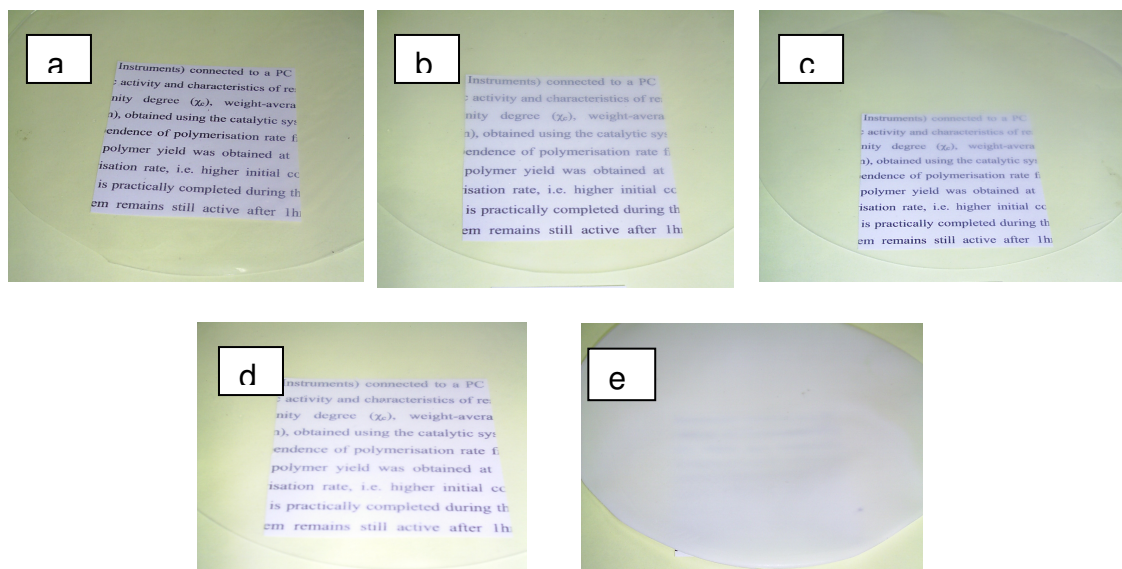


Figura 33 – Membranas à base de PVAI e copolímeros de TEOS/DPDMEOS obtidos através do processo sol-gel com os seguintes tempos reacionais: a) 1 hora; b) 3 horas; c) 5 horas; d) 7 horas; e) 24 horas

Quando copolímeros de TEOS/DPDMEOS foram utilizados, foi possível a obtenção de membranas híbridas de PVAI/TEOS/DPDMEOS mais flexíveis com razão molar igual 1/1/3, provavelmente devido à formação das estruturas híbridas do tipo sílica-silicone. O mesmo não ocorreu quando PVAI e TEOS foram utilizados com razões molares iguais (1/1).

Membranas obtidas com tempo reacional de 3 horas em que as razões molares PVAI/copolímero (TEOS/DPDMEOS) foram variadas podem ser vistas na Figura 34. Quando o teor dos alcóxidos de silício utilizados foi relativamente alto em relação ao PVAI, a membrana formada possuía certa rigidez, impossibilitando sua retirada do substrato onde foi formada. O caráter inorgânico predominante conferido ao material foi devido a presença em maior quantidade do TEOS no copolímero, que apesar de ser um híbrido, necessita de uma quantidade mínima de PVAI para formar uma membrana flexível. Quando a razão molar PVAI/copolímero foi menor que um, ou seja, o copolímero de alcóxido de silício estava presente em maior quantidade, a possibilidade de se formar uma membrana com propriedades mecânicas que possibilitassem sua aplicação pareceu ser remota, pelo menos nas condições estudadas. Entretanto, à medida que o teor de PVAI aumentou em relação ao híbrido, foi possível a formação de membranas com flexibilidade suficiente para serem retiradas da placa de petri.

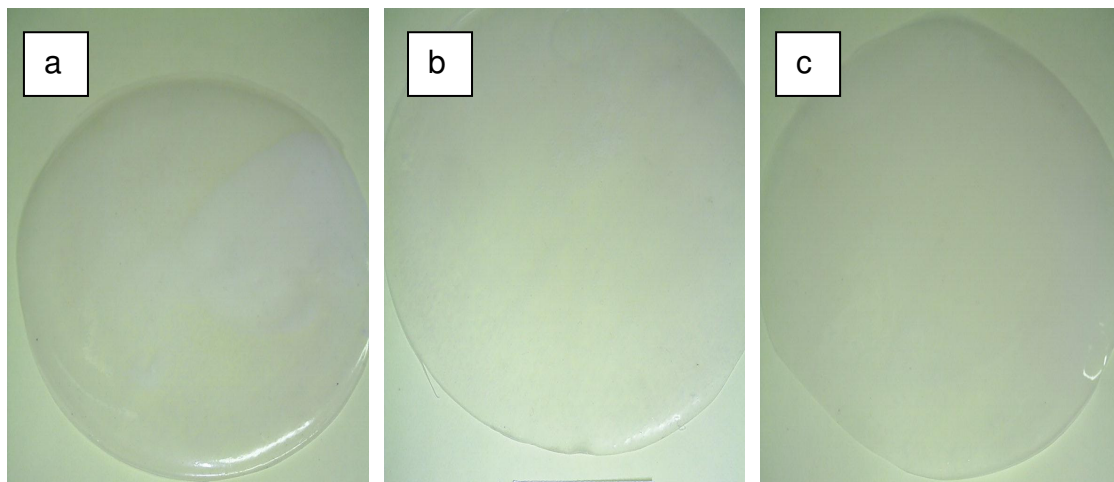


Figura 34 – Membranas híbridas à base de PVAI/copolímeros de TEOS/DPDMEOS obtidos através do processo sol-gel com as seguintes razões molares: a) 1/1/3; b) 1,5/1/3; c) 2/1/3

Dentre as condições reacionais estudadas para a obtenção das membranas híbridas à base de PVAI e copolímeros de alcóxidos de silício, a melhor membrana obtida foi a de PVAI/TEOS/PTEOS com tempo reacional de 3 horas e razão molar PVAI/alcóxidos igual a 1/1/3. A Figura 34 mostra a imagem dessa membrana.



Figura 34 – Membrana de PVAI/TEOS/PTEOS  
(1/1/3)

#### **5.2.1.1. Sulfonação das membranas híbridas de PVAI obtidas por reações sol-gel**

A reação de sulfonação das membranas híbridas de PVAI/copolímeros de TEOS foi realizada devido ao fato destas membranas não possuírem estruturas contendo grupos condutores protônicos. Assim, todas as membranas obtidas através do processo sol-gel foram sulfonadas na tentativa de se inserir grupamentos sulfônicos na superfície das partículas formadas pelos híbridos inorgânico-orgânicos, que deveriam possuir anéis aromáticos. Antes da sulfonação, as membranas foram reticuladas.

As membranas foram reticuladas por intermédio de uma solução contendo formaldeído, sulfato de sódio, ácido sulfúrico e água destilada, e a eficiência dessas reações foi avaliada em testes de absorção de água. Além da reticulação empregando os reagentes químicos mencionados acima, foram também realizadas reticulações em que as membranas foram somente prensadas a 80°C e outras onde a reticulação química foi seguida de etapa de prensagem.

Transposta a fase de reticulação das membranas, foi iniciado o processo de sulfonação. As membranas foram depositadas no fundo de um recipiente de vidro e cobertas por solução de ácido sulfúrico concentrado à temperatura de 120°C com tempos reacionais de 15, 45 e 75 minutos. Entretanto, mesmo depois das reações

de reticulação serem realizadas com eficiência, as membranas de PVAI/alcóxidos de silício não apresentaram propriedades mecânicas que possibilitassem sua utilização após as reações de sulfonação.

### **5.2.2. Membranas à base de PVAI e nanopartículas sulfonadas**

Membranas à base de PVAI foram preparadas utilizando-se partículas obtidas através da homopolimerização de TEOS terminadas por TPCS. Inicialmente, os homopolímeros foram sulfonados com  $H_2SO_4$  durante 1 hora e temperatura de  $90^\circ C$ . As partículas do homopolímero resultantes da sulfonação foram então dispersas em solução aquosa, a qual posteriormente foi solubilizada o PVAI. Durante o processo de preparação da membrana, TEOS monomérico foi também adicionado ao sistema para formar novas partículas e auxiliar o processo de reticulação entre o PVAI e sílica suspensa na solução. Transcorrido o tempo reacional, a solução foi vazada em placa de Petri e o solvente foi evaporado lentamente a temperatura ambiente. Essas membranas não precisavam sofrer reações de sulfonação, pois as partículas utilizadas para a sua preparação já possuíam o grupamento condutor protônico em sua estrutura. Entretanto, foram realizados os mesmos tratamentos de reticulação descritos anteriormente. A Figura 35 mostra o desenho esquemático da rota de obtenção das membranas de PVAI utilizando partículas sulfonadas.

As membranas obtidas apresentaram pouca flexibilidade, mostrando que mesmo com pequenas quantidades da sílica particulada dispersa no sistema, uma rigidez acentuada é adquirida, devido principalmente ao caráter inorgânico do homopolímero de TEOS.



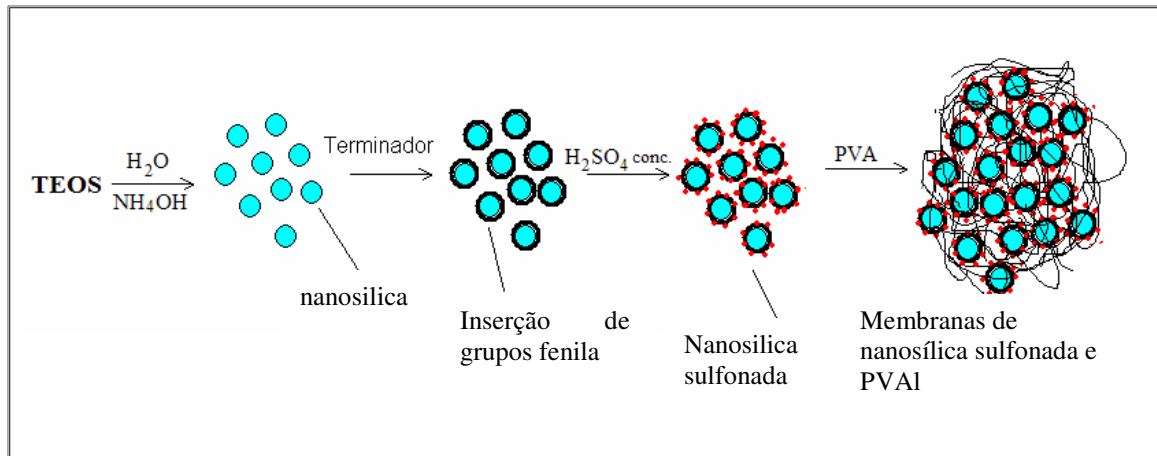


Figura 35 – Rota empregada para a obtenção de membranas à base de PVAI e nanopartículas de sílica sulfonadas

Membranas de PVAI e homopolímeros de TEOS não-terminados foram preparadas para se averiguar a influência dos grupamentos superficiais adquiridos com as modificações químicas nas propriedades mecânicas das membranas. Essas membranas foram preparadas de maneira análoga aquelas com partículas de sílica homopolimerizadas através do processo sol-gel e sulfonadas. A Figura 36 mostra que a rigidez conferida pelas partículas inorgânicas impossibilita a formação de um filme homogêneo, com flexibilidade suficiente para aplicação como membranas condutoras protônicas.



Figura 36 – Membranas de PVAI e partículas de TEOS não-modificado

### 5.2.3. Membranas à base de PVAI e PSSAMA

As membranas baseadas em PVAI e PSSAMA foram preparadas variando-se a relação mássica entre PVAI, PSSAMA (Figura 37) e TEOS. Os polímeros foram solubilizados em água destilada e em seguida foi adicionado TEOS ao sistema com o objetivo de originar certa quantidade de sílica particulada. Além de melhorar as propriedades mecânicas das membranas, a sílica, rica em grupos silanóis em sua superfície, possibilitaria uma melhor interação entre as matrizes poliméricas. As membranas obtidas via *casting* foram posteriormente reticuladas. A rota empregada para obtenção das membranas PVAI/PSSAMA pode ser observada na Figura 38.

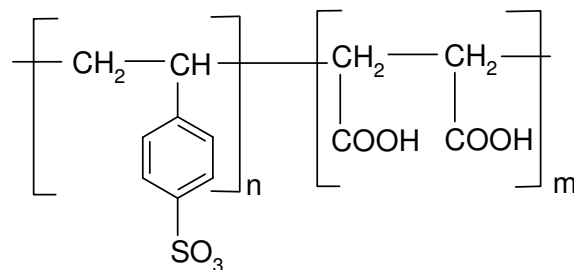


Figura 37 – Estrutura do PSSAMA

As membranas que apresentaram melhores propriedades mecânicas foram as que utilizaram relação mássica de 1/1/1 (PVAI/ PSSAMA/TEOS). Essas membranas possuíam homogeneidade, boa flexibilidade e resistência mecânica, além de boa condutividade protônica. A Figura 39 mostra o aspecto apresentado por essas membranas.

Apesar da considerável quantidade de TEOS no sistema, as membranas apresentaram flexibilidade suficiente para potenciais aplicações como materiais condutores protônicos em células a combustível. As membranas obtidas por essa rota utilizaram duas matrizes poliméricas o que pode ter minimizado a rigidez causada pelas partículas inorgânicas. Entretanto, quando foi aumentada a quantidade de TEOS utilizado, as membranas apresentaram elevada rigidez, o que as torna susceptíveis a trincas e rachaduras durante o simples manuseio. Para razões PVAI/PSSAMA/TEOS de 1/1/2 e 1/1/5 foram evidentes os efeitos causados pelo excesso de material inorgânico, apesar de que, neste caso, ao contrário do que

ocorreu quando somente PVAI e TEOS foram utilizados, as membranas puderam ser obtidas.

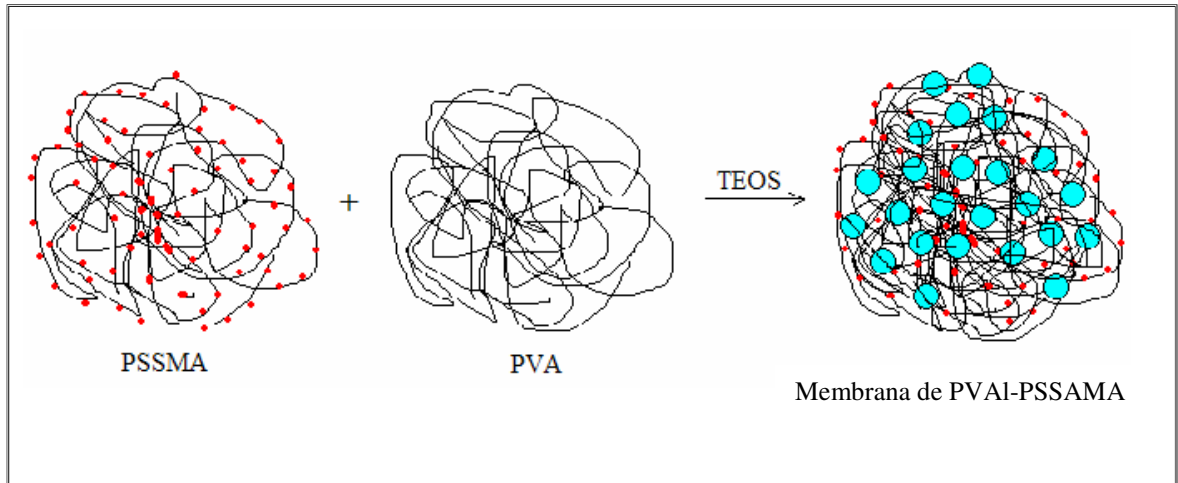


Figura 38 – Rota utilizada para obtenção das membranas à base de PVAI-PSSAMA

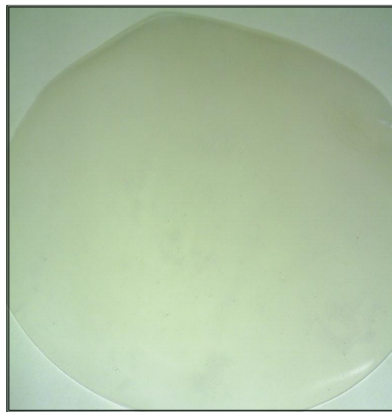


Figura 39 – Imagem da membrana de PVAI/PSSAMA/TEOS com relação (1/1/1) mássica 1/1/1

O excesso de TEOS utilizado leva a formação de um número muito elevado de partículas, como pode ser observado na Figura 40, que mostra o aspecto rugoso e a coloração opaca e branca adquirida por essas membranas. Ocorreu também separação de fases entre as matrizes poliméricas e a carga inorgânica, indicando que as concentrações de TEOS estavam demasiadamente elevadas, visto que o mesmo não ocorreu quando concentrações menores foram utilizadas.

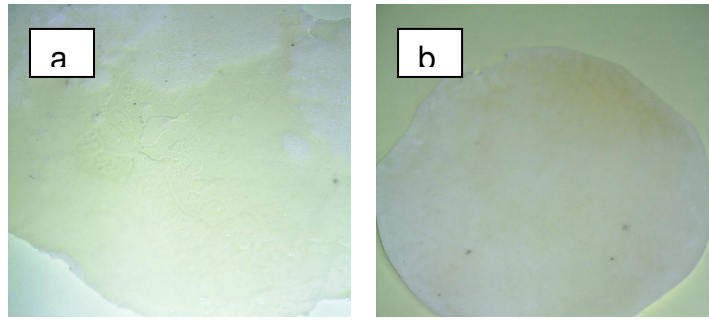


Figura 40 – Imagem das membranas PVAI/PSSAMA/TEOS na razão mássica:  
a) 1/1/2 e b) 1/1/5

As membranas preparadas com excesso de PSSAMA também não apresentaram boas propriedades estruturais. O copolímero de estireno sulfonado e ácido maleico não é capaz de formar filmes quando utilizado isoladamente e, necessita da presença do PVAI em quantidade equivalente para que membranas com potencial utilização sejam formadas. Quando a proporção de PVAI/PSSAMA/TEOS foi 1/2/1 a membrana formada apresentou heterogeneidade, mas ainda assim pode ser obtida sem que ocorressem fragmentações. Entretanto, quando a quantidade de PSSAMA quintuplicou em relação ao demais componentes, apenas pedaços fragmentados da membrana puderam ser retirados da placa de Petri, evidenciando que quanto maior a quantidade de PSSAMA em relação ao PVAI e TEOS, piores são as propriedades mecânicas das membranas. A Figura 41 mostra os materiais obtidos quando o PSSAMA foi utilizado em excesso.

A relação ideal para a formação das membranas de PVAI/PSSAMA/TEOS nas condições estudadas é a de equivalência mássica. Nessas condições, parece haver um sinergismo entre os componentes, onde o TEOS confere certa resistência mecânica e térmica ao material, o PVAI confere flexibilidade e promove interação entre as fases e o PSSAMA é o responsável pela presença dos grupos ácido sulfônico, que originam propriedades de condutividade protônica das membranas.

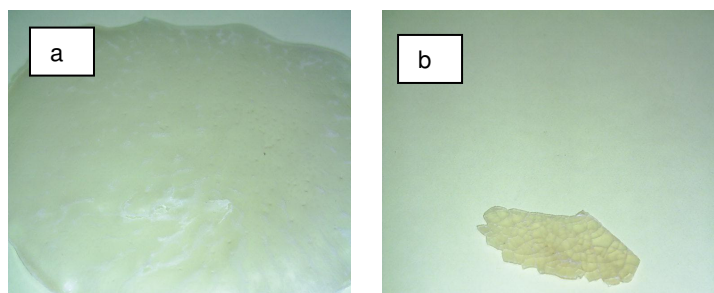


Figura 41 – Imagem das membranas PVAI/PSSAMA/TEOS na razão mássica: a) 1/2/1 e b) 1/5/1

### 5.3. Obtenção de membranas à base de PEI por processamento no estado fundido

Membranas à base de poliimididas têm sido utilizadas como materiais condutores protônicos. Entretanto, essas são geralmente sintetizadas com espécies condutoras de íons durante o processo de policondensação. Por se tratarem de polímeros de alta performance, as membranas baseadas nesses polímeros em poli(éter-imida) (PEI), foram preferencialmente obtidas por processamento no estado fundido.

Devido a difícil solubilização nos sistemas estudados, membranas de PEI foram obtidas através de dois processamentos distintos: extrusão e câmara de mistura. O objetivo foi avaliar as diferenças nas propriedades térmicas e estruturais dos materiais formados em relação ao método de obtenção.

#### 5.3.1. Mini extrusora

##### 5.3.1.1. Membranas à base de PEI e nanopartículas sulfonadas

As membranas baseadas em PEI e nanopartículas de sílica sulfonadas (homopolímeros de TEOS ou Aerosil) foram obtidas através de extrusão em equipamento cíclico de dupla rosca com parafusos cônicos seguida de prensagem. As partículas terminadas e sulfonadas foram processadas em pequenas quantidades em relação à matriz polimérica de PEI (1, 3, 5 e 10%), durante cinco minutos, com temperatura de 310°C e velocidade do parafuso igual a 60 rotações por minuto.

A mini extrusora permitiu a obtenção de membranas utilizando poucos gramas do material e seu sistema cíclico possibilitou uma perfeita homogeneização entre matriz polimérica e cargas inorgânicas, o que dificilmente seria obtido em outro tipo de extrusora. Membranas obtidas através da extrusão de PEI e Aerosil modificado (Figura 42) possuíam boas propriedades mecânicas, baixa absorção de água e espessura que variava entre 130 e 300  $\mu\text{m}$ .

### 5.3.1.2. Membranas à base de PEI e PSSAMA

As membranas de PEI e PSSAMA foram preparadas de maneira idêntica àquelas que utilizaram partículas de sílica quimicamente modificadas. Teores baixos de PSSAMA e rapidez na velocidade de processamento contribuíram para a otimização do processo, minimizando a degradação térmica dos grupamentos sulfônicos presentes nos polímeros e, conseqüentemente, permitindo a formação de uma membrana condutora. Concentrações elevadas de PSSAMA não foram testadas por motivos de segurança, visto que a degradação do material poderia provocar incidentes, devido ao sistema cíclico da mini-extrusora. A Figura 43 mostra as membranas à base de PEI e PSSAMA contendo teores variados do polímero condutor.

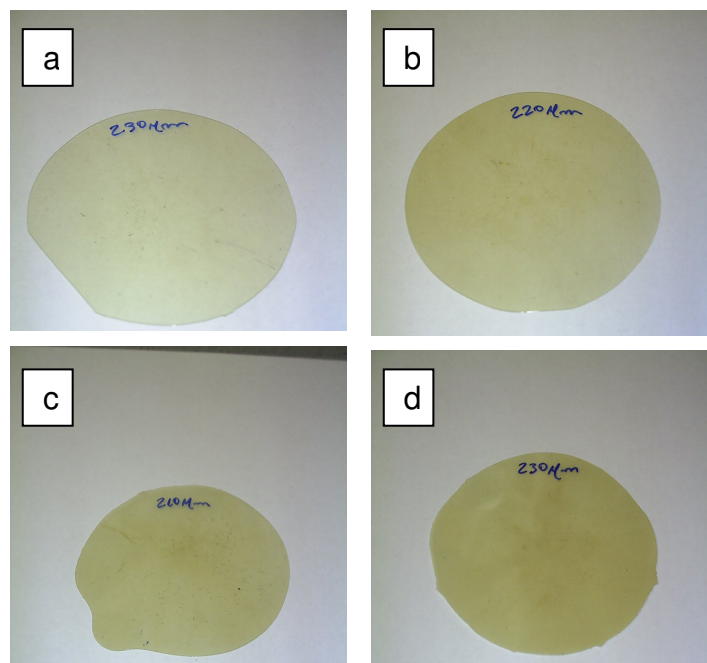


Figura 42 – Imagem das membranas à base de PEI: a) PEI puro; b) com 1% Aerosil sulfonado; c) com 3% Aerosil sulfonado e d) com 10% Aerosil sulfonado

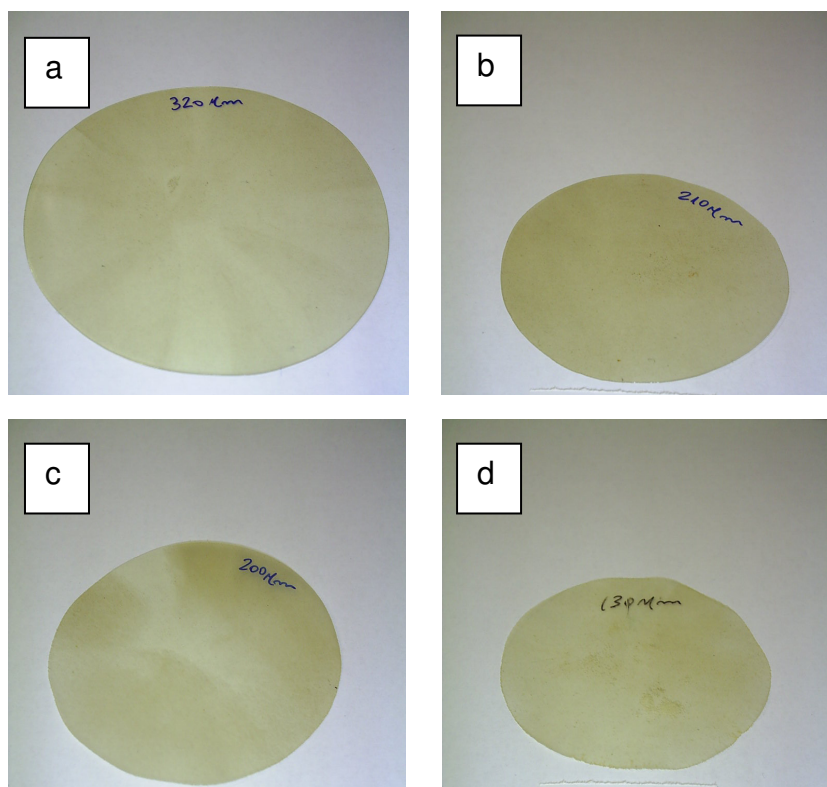


Figura 43 – Imagem das membranas à base de PEI e PSSAMA: a) 1% PSSAMA; b) 3% PSSAMA; c) 5% PSSAMA e d) 10% PSSAMA

### 5.3.2. Misturador Haake

Membranas baseadas em PEI e PSSAMA foram obtidas também através de processamento em câmara de mistura a temperatura de 290°C e velocidade de rotação dos rotores foi de 60 rpm, com concentrações de PSSAMA de 10, 30 e 50% em relação à matriz polimérica. Teores elevados do polímero condutor foram utilizados para saturar a mistura com grupamentos sulfônicos e estudar esse efeito comparativamente com outras membranas processadas e também com o Nafion. As membranas obtidas apresentaram aspecto homogêneo e possivelmente teores de perda dos grupamentos sulfônicos menores do que os esperados para as membranas preparadas por extrusão.

### 5.4. Caracterização das nanopartículas de sílica

As partículas obtidas através do processo sol-gel, baseadas na homopolimerização e copolimerização do TEOS, previamente terminadas e sulfonadas foram caracterizadas quanto ao comportamento térmico através de

análises de TGA e DSC. Nanopartículas de Aerosil modificadas também foram analisadas.

#### 5.4.1. Comportamento térmico

##### 5.4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A superfície das partículas de sílica amorfa consiste na combinação de diferentes tipos de grupos silanóis e ligações siloxânicas onde a concentração de cada grupo depende da temperatura de tratamento térmico que foram submetidas (calcinação), ambiente e tempo de estocagem. A Figura 44 ilustra os diferentes tipos de silanóis existentes na superfície da sílica.

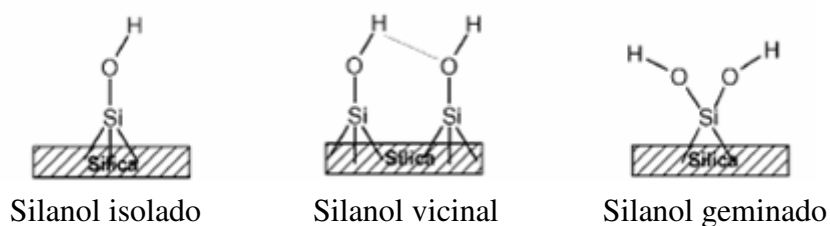


Figura 44 – Grupos silanóis presentes na superfície de partículas de sílica

Os silanóis vicinais interagem entre si formando ligações de hidrogênio. Nos grupos isolados e geminados essas interações podem ocorrer dependendo da distância entre os grupos e a estrutura geométrica<sup>86</sup>. Dois tipos diferentes de grupos estão presentes prioritariamente nas superfícies das partículas, com valores de  $pK_a$  na interface sílica/água igual a 4,9 e 8,5 e com populações de 19 e 81%, respectivamente<sup>86</sup>. Os grupos silanóis com valores de  $pK_a$  baixo (4,9) possivelmente são isolados e sem ligações de hidrogênio com os grupos vizinhos. De fato, a maior facilidade de dissociação do hidrogênio desse grupo quando comparado com os demais silanóis corrobora essa tese. Os grupos com  $pK_a$  igual a 8,5 interagem entre si através de ligações de hidrogênio diretas ou por intermédio de moléculas de água.

As modificações superficiais nas partículas de sílica são originadas através das interações de diversos tipos de grupamentos orgânicos ou inorgânicos com os



silanóis, que atuam como grupos de ancoramento para que ligações químicas entre as espécies possam ocorrer.

As quantidades de hidroxilas e água fisicamente sorvida na sílica podem ser determinadas através de diversos métodos físicos e químicos, sendo a termogravimetria um exemplo de um método físico prático e pouco custoso. Os parâmetros mais importantes a serem considerados para essas medições são a taxa de aquecimento e a temperatura final de análise. As hidroxilas de grupos silanóis isolados podem ser removidas a temperaturas até 600°C, mas para quantificação das hidroxilas intraglobulares, assim como aquelas presentes nos outros silanóis, temperaturas acima desse valor são necessárias.

Inicialmente, homopolímeros de TEOS antes e após a reação de terminação foram caracterizados por TGA. A Tabela 2 mostra as condições reacionais de quatro homopolimerizações que utilizaram o mesmo tempo reacional e terminador. Entretanto, diferentes tempos de terminação foram utilizados para se averiguar sua influência na quantidade de grupamentos fenila inseridos na superfície das partículas. O número total de hidroxilas, água adsorvida e grupamentos fenila presentes nas sílicas foram quantificados.

Tabela 2 – Homopolímeros de TEOS terminados com tempos variados

Reações	Tempo reacional (h)	Terminador	Tempo de terminação (h)
1	1	TPCS	2
2			6
3			20
4		-----	

Condições: Solvente: etanol; temperatura:50°C; Catalisador: NH<sub>4</sub>OH; Relação TEOS/TPCS: 3/1

Os termogramas dos homopolímeros 1, 2 e 3 apresentam três principais perdas de massa (Figura 45). A primeira perda é a mais abrupta e ocorre entre 30 e 100°C, correspondendo à remoção de água adsorvida na superfície da sílica. A desidratação total da sílica ocorre em temperaturas de 100 a 130°C, enquanto que o início da desidroxilação ocorre em  $190 \pm 10^\circ\text{C}^{87}$ . O segundo patamar provavelmente

corresponde à perda dos grupos fenila, inseridos á esses materiais durante a reação de terminação. A última perda de massa corresponde à condensação dos grupos silanóis. A Reação 4 apresenta apenas duas perdas de massa. Como essa reação não sofreu terminação, somente água adsorvida e hidroxilas foram removidas durante a análise.

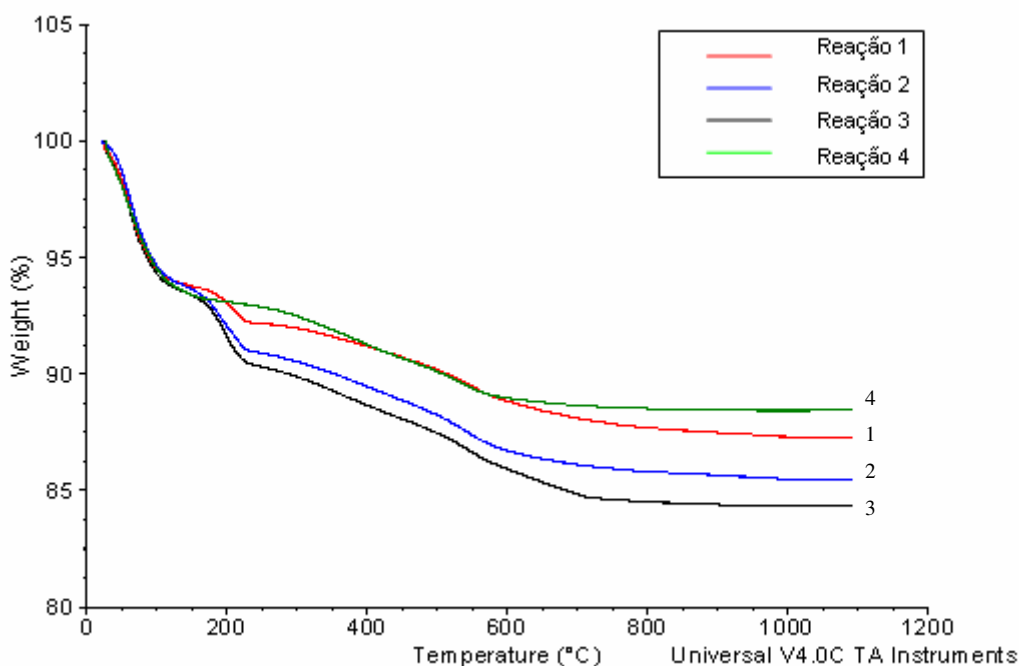


Figura 45 – Curvas de TG dos homopolímeros de TEOS terminados com TPCS (1,2 e 3) e sem terminação (4).

A quantidade de água adsorvida presente nas partículas de sílica foi calculada diretamente na primeira perda de massa nos termogramas, sendo assumida a total perda até 120°C<sup>87</sup>. A condensação dos grupos silanóis ocorre através da reação entre dois desses grupos, resultando na perda de uma molécula de água e a formação de um grupamento siloxânico. A quantidade de hidroxilas, determinadas em mol/grama de sílica à temperatura  $T_0$  foi calculada de acordo com a Equação<sup>87</sup>:

$$\eta_{\text{OH}} (\text{SiO}_2) = 2\eta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 [\text{WL}(T_0) - \text{WL}(T_{\text{final}})]}{100 M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Onde:

- i.  $\text{WL}(T_0) - \text{WL}(T_{\text{final}})$  é a perda de massa (wt.%)
- ii.  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  é a massa molar da água

O teor de hidroxilas nos homopolímeros foi calculado considerando-se a terceira perda de massa nos termogramas. Para o homopolímero obtido através da Reação 4, foi considerada a segunda perda. A Figura 46 mostra as quantidades de água e hidroxilas presentes nos homopolímeros antes e depois da reação de terminação, ocorridas durante a análise termogravimétrica (25 a 1100 °C).

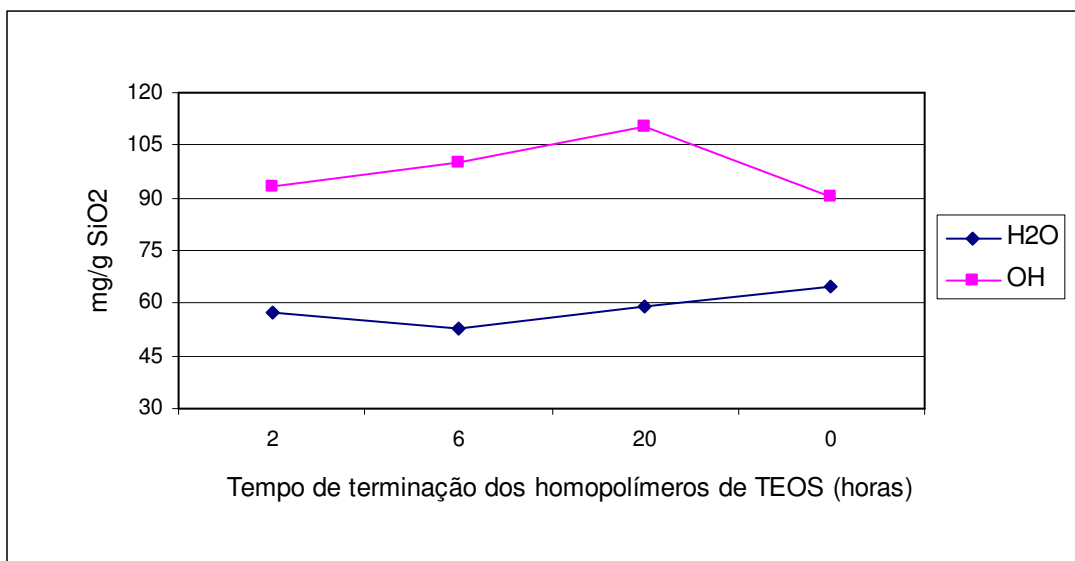


Figura 46 – Água adsorvida e teor de hidroxilas nos homopolímeros de TEOS em mg/g SiO<sub>2</sub>

A remoção dos diferentes tipos de hidroxila presentes na superfície da sílica não pode ser mensurada de maneira isolada através dos termogramas. O que se têm é uma grande faixa de temperatura entre 200 até 1100°C, onde silanóis isolados, vicinais e geminados perdem grupos OH de maneira contínua. As derivadas dos

termogramas (DTG) apresentam diversos picos de degradação térmica nesse intervalo, indicando que diferentes tipos de hidroxilas foram eliminadas durante as análises de TGA (Anexo 1). Ainda existe a possibilidade de degradação das hidroxilas a temperaturas acima de 1200°C, onde haveria um colapso nos poros da estrutura que por estarem em número reduzido, não possuem proximidade física suficiente para reagir e formar grupos siloxânicos na superfície das partículas.

Os gráficos apresentados na Figura 46 mostram que a quantidade de hidroxilas eliminadas nas partículas obtidas pelas homopolimerizações terminadas com TPCS por 2 e 6 horas (na faixa de temperaturas entre 30 e 800°C) é menor que aquelas onde a reação de terminação durou 20 horas. Essa análise mostra que quanto maior o tempo da reação de terminação, hidroxilas de silanóis vicinais e geminados tendem a ser eliminadas em temperaturas mais baixas. Quando o tempo de reação é curto (2 horas), as moléculas do terminador reagem preferencialmente com as hidroxilas mais disponíveis, ou seja, àquelas presentes em silanóis isolados. As hidroxilas dos grupos vicinais e geminados continuam sendo eliminadas em temperaturas elevadas. Entretanto, quando a terminação teve duração de 20 horas, todos os tipos de hidroxila tendem a participar da reação, em maior ou menor proporção. As hidroxilas menos disponíveis que interagem entre si através de ligações de hidrogênio, têm essas forças de coesão enfraquecidas pela ação do terminador em hidroxilas vizinhas e frações desses grupos que seriam eliminados em altas temperaturas (acima de 800°C) tendem a degradar termicamente em condições menos drásticas.

As partículas de sílica que não sofreram reações de terminação possuem teor de hidroxila praticamente igual àquelas que foram terminadas por 2 horas, corroborando a hipótese de que quando as partículas foram expostas a reações com TPCS por um período reduzido, apenas hidroxilas mais livres, possivelmente de silanóis isolados, tendem a reagir. Essas hidroxilas são termicamente menos resistentes, devido principalmente à falta de interação entre esses grupos silanóis e, como participam preferencialmente da reação de terminação, a eliminação de grupos OH remanescentes ocorre em temperaturas menos moderadas.

A quantidade de água adsorvida nas partículas terminadas é praticamente constante, aumentando ligeiramente naquelas onde não ocorreram modificações químicas. Como grupos fenila não foram inseridos na superfície dessas partículas, é possível que a afinidade da água pelas hidroxilas proporcione uma maior adsorção nessas espécies. Por outro lado, as partículas terminadas possuem grupamentos com características hidrofílica e hidrofóbica, o que ocasiona uma quantidade menor de água presente nessas estruturas, quando comparadas com o material não modificado.

A quantidade de grupamentos aromáticos inseridos na superfície da sílica foi calculada diretamente através da segunda perda de massa observada nos termogramas, que mostram um aumento desses grupos com o tempo de terminação. Esse comportamento é mostrado na Figura 47.

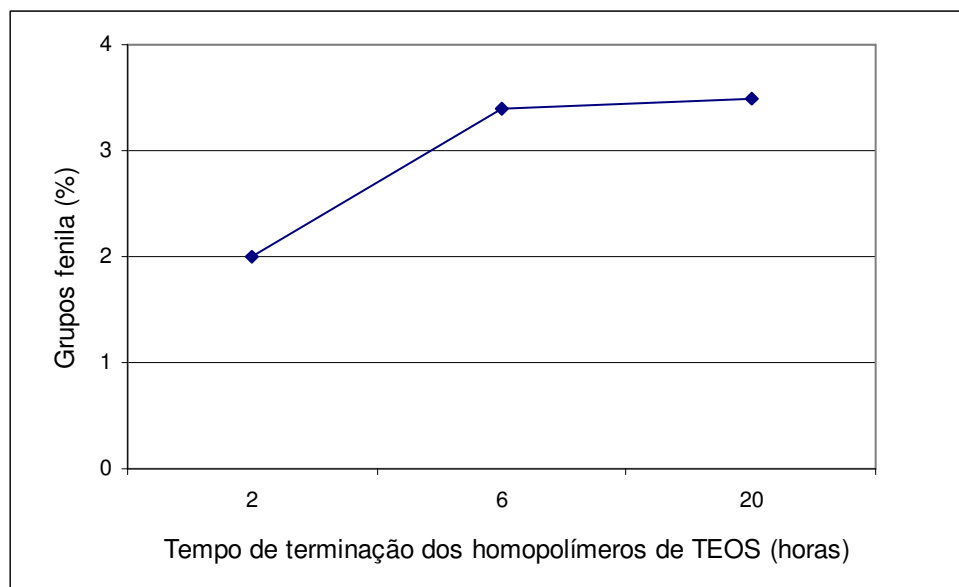


Figura 47 – Teor de grupos fenila presentes nos homopolímeros de TEOS terminados com TMCS

As análises de TGA dos homopolímeros de TEOS antes e depois de sofrerem reações de terminação mostram que nas condições estudadas, a inserção de grupamentos fenila de maneira mais efetiva ocorreu após 20 horas de reação. Logo, esse tempo reacional foi utilizado como padrão nas demais reações de terminação.

A curva de TG do homopolímero de TEOS terminado com CDMPS (20 horas de terminação) mostra comportamento distinto em relação àqueles com TPCS como terminador e não terminado. A Figura 48 mostra que as partículas modificadas apresentaram um pequeno patamar de degradação térmica inicial entre 30 e 120°C, devido à água adsorvida por essas partículas. A segunda perda de massa, que ocorreu em temperaturas entre 130 e 230°C, foi atribuída a perda dos grupos aromáticos inseridos nas partículas durante a reação de terminação. Em condições mais drásticas, percebeu-se o início da fase de eliminação das hidroxilas dos grupos silanóis.

Os homopolímeros terminados com TPCS apresentaram degradação térmica (percentual de perda de massa) referente à perda dos anéis aromáticos menor que aqueles terminados com CDMPS. As moléculas de TPCS possuem considerável impedimento estérico, o que dificulta a inserção dessas moléculas na superfície das partículas quando comparadas com estruturas menores, como o CDMPS. A Figura 48 mostra uma perda de 17% de anéis aromáticos, indicando que quando esse terminador foi utilizado, um número consideravelmente maior de grupamentos fenila foi inserido às partículas de sílica.

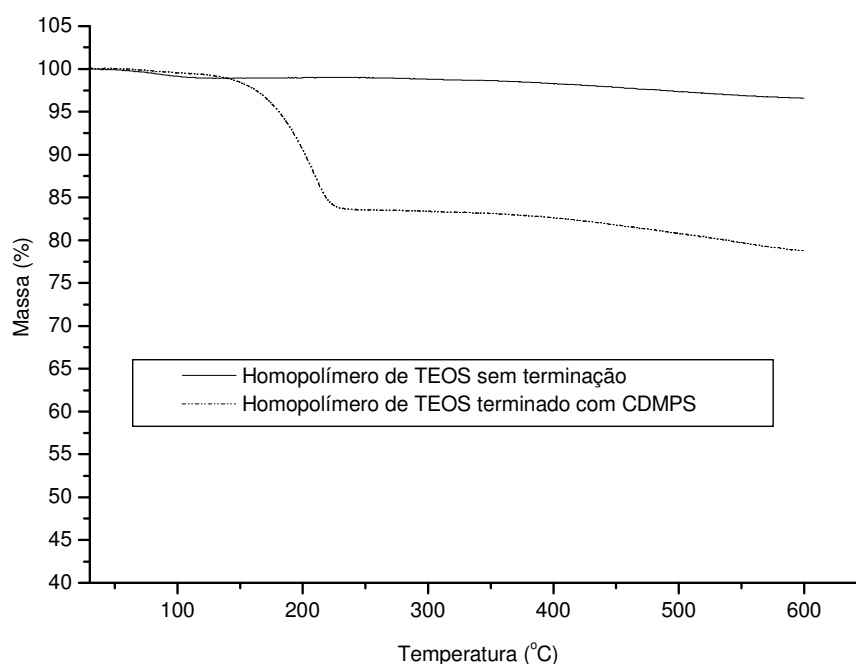


Figura 48 – Curva de TG de homopolímeros de TEOS obtidos sem terminação e terminado com CDMPS

Em trabalho similar ao realizado nesta Tese<sup>88</sup>, foi mostrado que a degradação térmica de híbridos pode ser influenciada pelas interações existentes na estrutura do híbrido. Polímeros inorgânicos sintetizados com 1,4-bis(hidroxi-dimetil-silil)benzeno (BHSB) e um silano ou siloxano difuncional possuem menores taxas de degradações térmicas a baixa temperatura que os materiais terminados com grupamentos fenílicos. Esses poli(silfenilsiloxanos) foram funcionalizados com compostos amínicos, vinílicos ou clorosilânicos e apresentaram degradação dos grupos orgânicos com perda de 50% de massa por volta de 600°C. Esses materiais contendo híbridos foram comparados com poli(trimetilfenilsiloxano) (PTMPS) e apresentaram melhorias nas propriedades térmicas após as modificações químicas. Em um outro trabalho<sup>20</sup>, curvas térmicas de sílica funcionalizada com 3-cloro-propil-trimetoxissilano (TMOSCl) em meio alcoólico e pH ácido mostram a boa estabilidade térmica desse híbrido. A perda de massa que se inicia em 80°C devido à eliminação de água adsorvida é pouco pronunciada em híbridos com elevado teor de TMOSCl. Em seguida, observa-se o início da decomposição do silano e, à medida que a razão TEOS/TMOSCl diminui, a decomposição térmica é mais pronunciada.

Os híbridos de sílica e CDMPS ou TMPS obtidos neste trabalho apresentaram maiores quantidades de água adsorvida eliminada e menores perdas de massa em temperaturas moderadas (250 a 280°C) em relação aos que utilizam o TMOSCl. Nos híbridos obtidos pelo processo sol-gel em meio ácido, a velocidade de condensação é menor em relação àqueles que utilizam catálise básica, originando estruturas onde a quantidade relativa de água adsorvida é inversamente proporcional à presença do alcóxido de silício na superfície das partículas.

Aerosil modificado com CDMPS apresentou características similares aos híbridos oriundos da homopolimerização de TEOS reagidos com o mesmo alcóxido de silício. Nos híbridos terminados com CDMPS, a inserção de grupos aromáticos foi mais efetiva, acarretando uma degradação térmica maior em temperaturas iniciais de 120°C. A partir de 200°C iniciou-se a degradação dos grupamentos silanóis, presentes na superfície do Aerosil. As curvas de TG das nanopartículas de Aerosil antes e após as modificações químicas com TPCS e CDMPS são apresentadas na Figura 49.

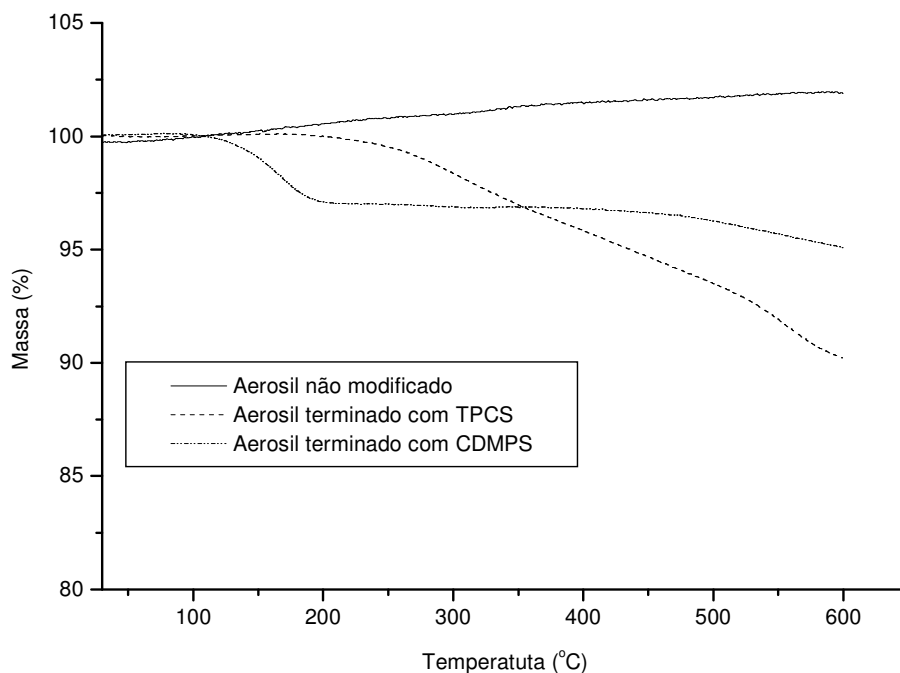


Figura 49 – Curvas de TG das nanopartículas de Aerosil antes e após a reação de terminação com TPCS e CDMPS

Partículas de sílica podem ser funcionalizadas durante o processo sol-gel com moléculas que possuam grupos ácido sulfônico ou com precursores desses grupamentos condutores. Uma técnica muito comum foi utilizada por Mikhailenko *et al.* (2002) [89] onde TEOS foi reagido previamente com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS) para a introdução da função tiol na superfície das partículas inorgânicas. Em um segundo estágio, os grupamentos tióis sintetizados foram convertidos em grupos ácido sulfônico pela oxidação com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) a temperatura ambiente. Entretanto, outras rotas para inserção de grupos ácido sulfônicos podem ser utilizadas, através da reação das partículas modificadas com agentes sulfonantes. Helminen *et al.* (2006) [90] copolimerizou MPTMS e estireno, modificando posteriormente as partículas de sílica gel através da sulfonação direta com  $HClSO_3$ . Após a reação de copolimerização, a sílica foi sulfonada na presença ácido clorossulfônico em temperatura branda ( $50^\circ C$ ) durante 2,5 horas.

As partículas de sílica obtidas através da homopolimerização do TEOS, previamente terminadas com TPCS ou CDMPS, foram sulfonadas com  $H_2SO_4$



durante 1 hora com temperaturas de 40, 90, 120 e 180°C. As Figuras 50 e 51 mostram as partículas terminadas com TPCS e CDMPS, respectivamente.

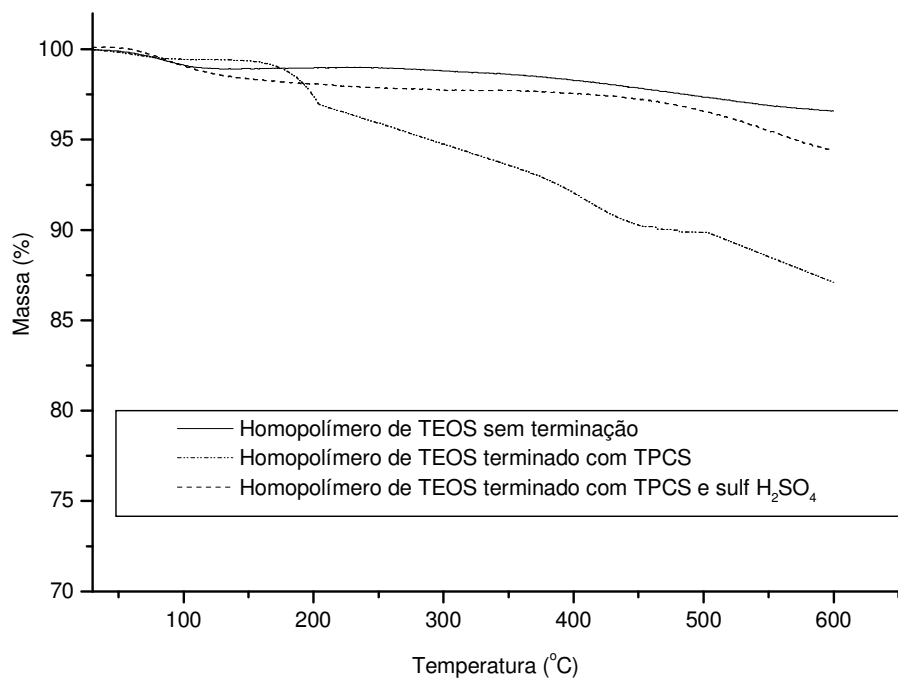


Figura 50 – Curvas de TG das partículas obtidas através da homopolimerização do TEOS, com e sem terminação com TPCS, antes e após sulfonação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

As reações de sulfonação das partículas de sílica apresentaram os mesmos resultados, independentemente da temperatura utilizada. A introdução de grupos ácido sulfônico pela reação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não foi alcançada nas condições reacionais estudadas. Mesmo quando temperaturas brandas (40°C) foram empregadas na sulfonação, o agente sulfonante parece provocar quebra da ligação covalente entre os átomos de oxigênio e silício da ligação siloxânica ligada nos grupos aromáticos provenientes das reações de terminação, conforme mostra a Figura 52.

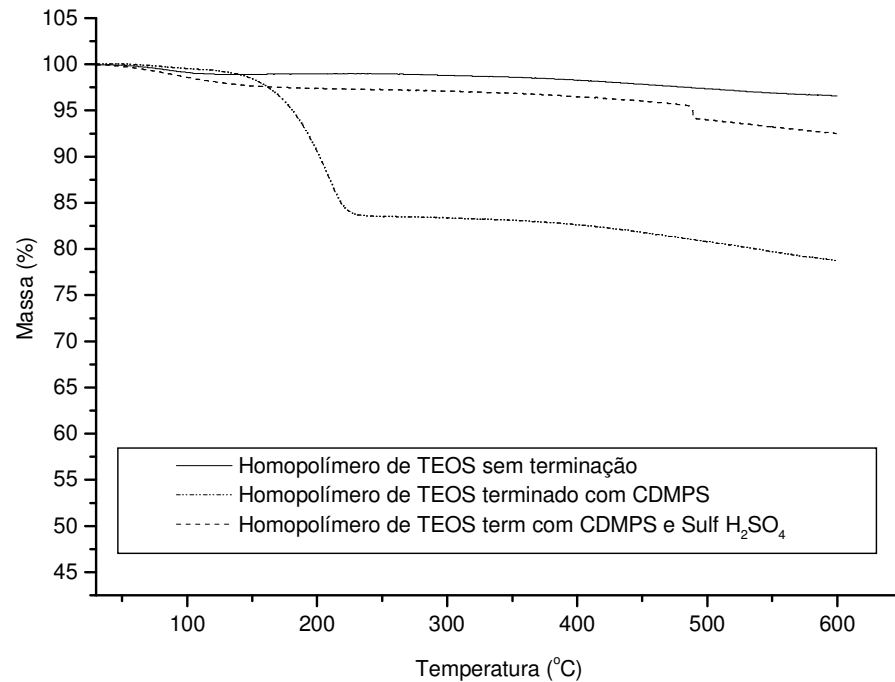


Figura 51 – Curvas de TG das partículas obtidas através da homopolimerização do TEOS, com e sem terminação com CDMPs, antes e após sulfonação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

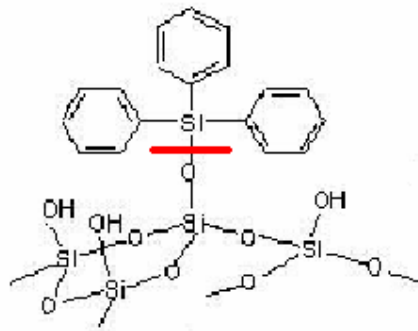


Figura 52 – Estrutura da superfície das partículas de sílica terminadas com TPCS mostrando a posição de possível quebra da ligação siloxânica ocorrida durante a reação de sulfonação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Os termogramas das partículas sulfonadas indicam que os anéis aromáticos inseridos na superfície das partículas durante as reações de terminação não estão presentes após a sulfonação, independentemente do tipo de terminador utilizado. As análises de TGA mostraram que a estrutura das partículas, antes da reação de

terminação e após a sulfonação, são praticamente idênticas, não estando evidenciada a perda de massa relacionada à presença de grupamentos fenila.

Reações de sulfonação foram também realizadas no Aerosil modificado com TPCS, empregando-se as mesmas condições reacionais utilizadas na sulfonação das partículas de sílica sintetizadas através do método sol-gel. Os termogramas apresentaram os mesmos resultados observados na sílica proveniente da homopolimerização do TEOS, conforme mostram as Figuras 53 e 54. Esses resultados indicam que independentemente do tipo de terminação utilizada, o  $H_2SO_4$  parece reagir drasticamente com a sílica, degradando sua estrutura e causando o rompimento de ligações siloxânicas mais externas, que ligam o núcleo de sílica inorgânico das partículas a uma fase orgânica que contém grupos aromáticos.

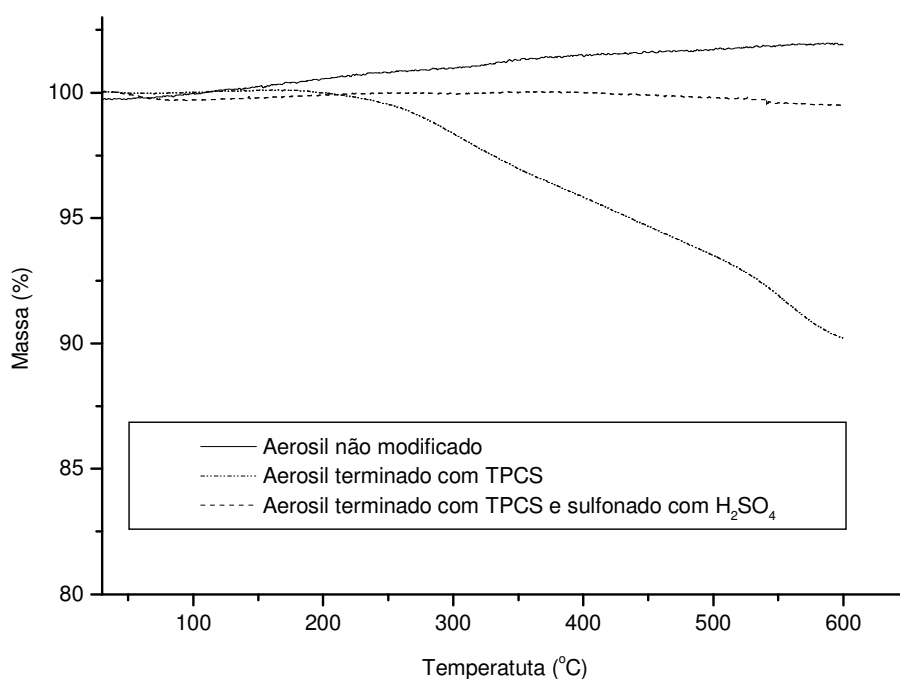


Figura 53 – Curvas de TG das partículas de Aerosil e Aerosil modificado com TPCS, antes e após sulfonação com  $H_2SO_4$

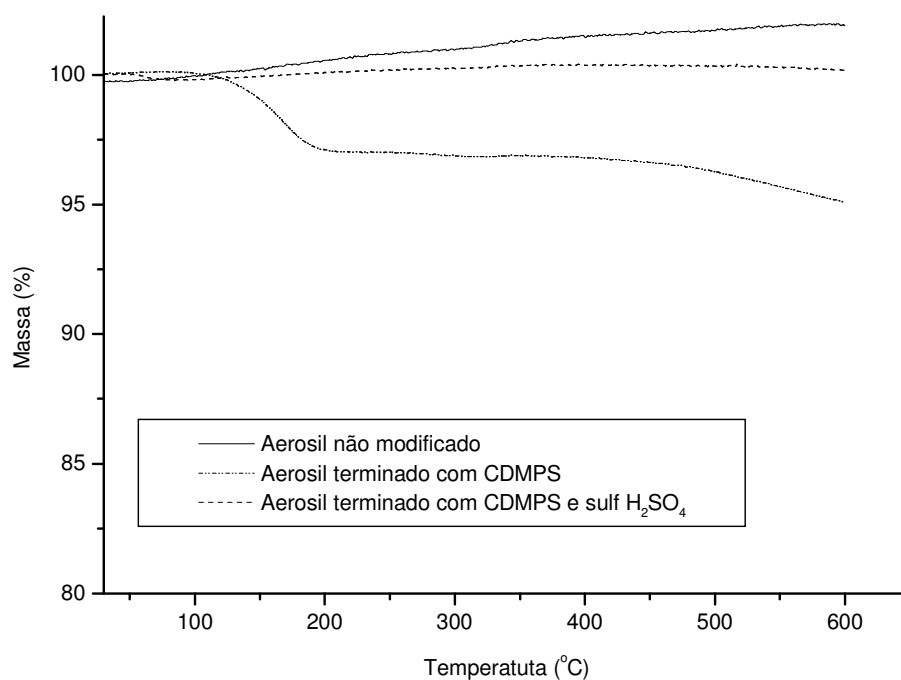


Figura 54 – Curvas de TG das partículas de Aerosil e Aerosil modificado com CDMPs, antes e após sulfonação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Baseado nos resultados das reações de sulfonação das partículas de sílica utilizando-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, outras rotas de sulfonação foram investigadas, empregando-se o HCISO<sub>3</sub> como agente sulfonante.

Partículas de sílica obtidas através da homopolimerização do TEOS via processo sol-gel, terminadas com TPCS foram sulfonadas com HCISO<sub>3</sub> durante 1 hora, em temperaturas de 40, 90 e 120°C, conforme mostra a Figura 55. O material sulfonado apresentou comportamento térmico diferente em relação àqueles onde a sílica foi sulfonada na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os termogramas indicaram perdas de massa em temperaturas entre 200 e 300°C, o que pode ser indício da presença de grupamentos ácido sulfônico na estrutura.

Nas reações de sulfonação que utilizaram H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, todos os grupamentos orgânicos foram removidos e apenas ligações de origem siloxânica restaram na estrutura da sílica. O HCISO<sub>3</sub> parece ser menos agressivo aos anéis aromáticos e, vários patamares de degradação térmica foram observados nas curvas de TG dos materiais que utilizaram esse ácido como agente sulfonante.

Jang *et al.* (2005) [90] preparou membranas à base de poliimidaz sulfonadas para aplicação em células a combustível à álcool e percebeu que a degradação térmica dos grupamentos ácido sulfônico ocorria entre temperaturas que variavam entre 280 e 400°C. Os termogramas das partículas de sílica sulfonadas com  $\text{HCISO}_3$  apresentaram pequenas oscilações de perda de massa em intervalo próximo, corroborando a hipótese de que pequena quantidade de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  foram inseridos durante a sulfonação das partículas com  $\text{HCISO}_3$ .

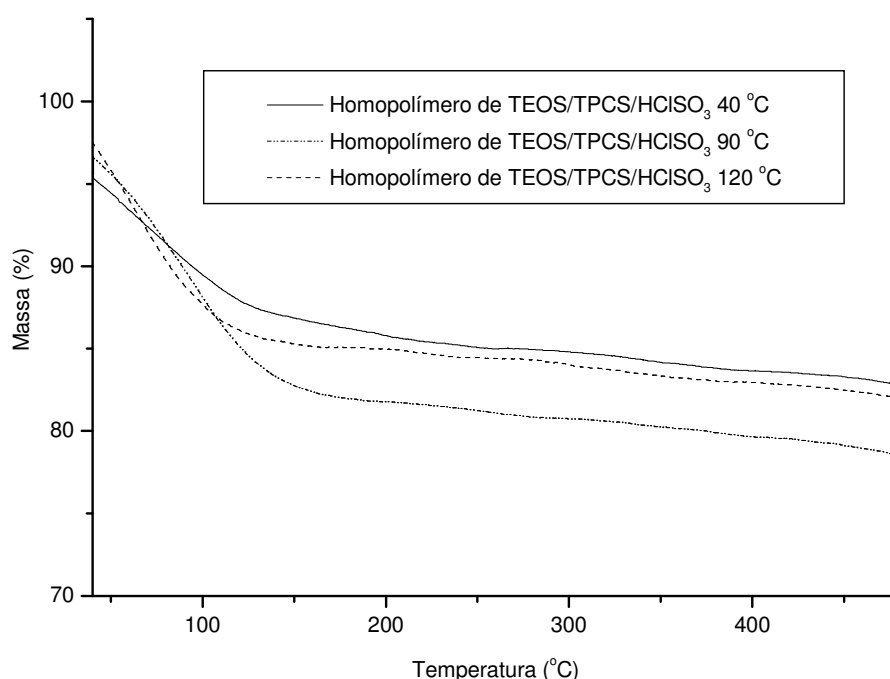


Figura 55 – Curvas de TG das partículas de sílica terminadas com TPCS sulfonadas com  $\text{HCISO}_3$  com temperaturas de 40, 90 e 120°C

Os copolímeros obtidos através da reação de TEOS e PTEOS, terminados com TMCS e sulfonados com  $\text{HCISO}_3$  apresentaram uma sutil degradação térmica em aproximadamente 250°C, o que pode indicar a existência de grupamentos ácido sulfônico na estrutura das partículas. Os copolímeros de TEOS/PTEOS foram sulfonados a 40°C, para minimizar a degradação dos grupos orgânicos e com tempos de 1 e 12 horas, para se avaliar a eficiência na inserção dos grupos ácido sulfônicos nas partículas em relação ao tempo reacional. Apesar do  $\text{HCISO}_3$  ser menos agressivo que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante a etapa de sulfonação, 12 horas de reação

provocou a degradação de um número maior de grupos orgânicos presentes na estrutura, conforme mostra a Figura 56. Os valores de perda de massa relacionados com o agente sulfonante e tempo reacional são apresentados resumidamente na Tabela 3.

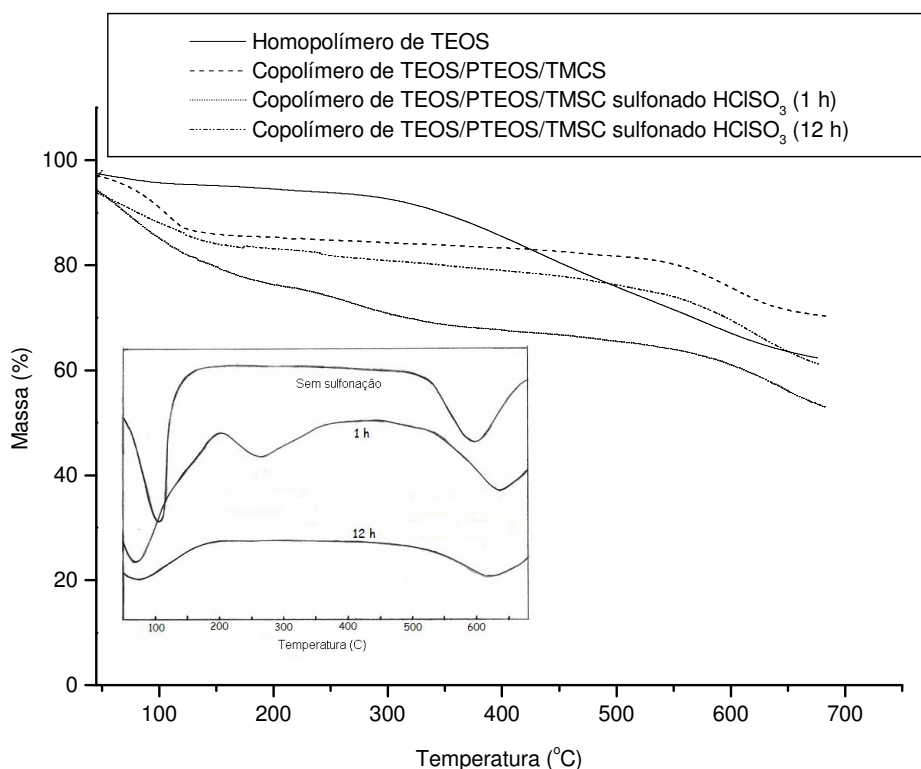


Figura 56 – Curvas de TG e suas derivadas (DTG) para os copolímeros de TEOS/PTEOS/TMCS sulfonados com HClSO<sub>3</sub> durante 1 e 12 horas

As derivadas das curvas de TG (DTG) mostraram uma degradação térmica em 253°C somente para as partículas sulfonadas durante 1 hora. Esse pico de DTG é um forte indício de que a sulfonação ocorreu de maneira efetiva nessas condições reacionais. Para o material submetido a sulfonação por 12 horas, a presença de grupos orgânicos na estrutura, possivelmente grupos fenila remanescentes, ainda foi evidenciada pela perda de massa em temperaturas entre 130 e 200°C. Entretanto, não houve indícios de sulfonação das partículas de sílica com esse tempo reacional.

Tabela 3 – Resultados de TGA para os copolímeros de TEOS/PTEOS terminados com TMCS e sulfonados com  $\text{HCISO}_3$

Sulfonação				Perda de massa (%)			Composição	
Agente sulfonante	Quantidade (ml/g)	Ts (°C)	Tempo (h)	H <sub>2</sub> O	Org/OH	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Org/OH
-	-	-	-	20,7	22,1	57,2	72,1	27,9
$\text{HCISO}_3$	15	40	1	22,8	14,2	55,9	71,5	18,4
$\text{HCISO}_3$	15	40	12	16,1	22,5	61,4	73,2	26,8

Ts: temperatura de sulfonação

#### 5.4.1.2. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Segundo Lufrano *et al.* (2002) [77] o início da decomposição térmica dos grupamentos ácido sulfônico pode ser percebida em temperaturas entre 230 e 250°C, evidenciando o processo de dessulfonação do material. De acordo com o autor, essas perdas de massa podem ainda ser percebidas pelos picos endotérmicos apresentados nas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A estabilidade térmica das partículas de sílica obtidas através do método sol-gel foi estudada também através de análises de DSC. Sílica sintetizada e as partículas de Aerosil foram terminadas com TPCS ou CDMPS e sulfonadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A Figura 57 apresenta as curvas de DSC para o Aerosil, Aerosil modificado com CDMPS, antes e após sulfonação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

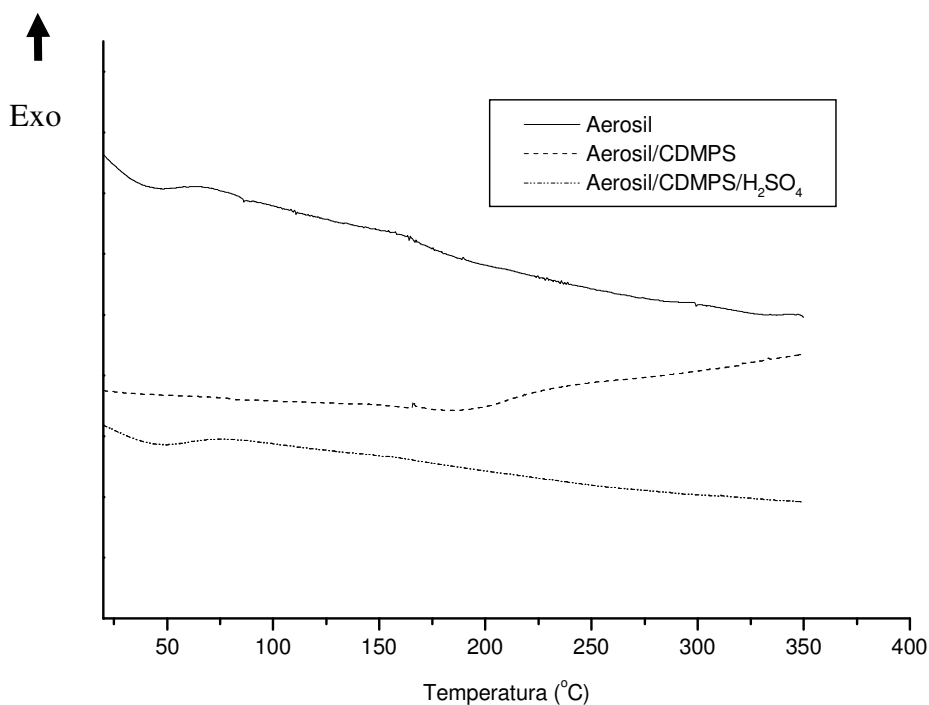


Figura 57 – Curvas de DSC (1º aquecimento) para o Aerosil e Aerosil modificado com CDMPS, antes e após sulfonação com  $H_2SO_4$

As curvas de DSC mostram que Aerosil não modificado apresentou um primeiro patamar de degradação térmica em aproximadamente  $50^\circ C$ , devido à perda de água adsorvida. Entre  $75$  e  $350^\circ C$  uma pequena perda de massa foi observada, possivelmente oriunda da degradação dos grupos silanóis. O material terminado com CDMPS apresentou um pico de degradação em  $200^\circ C$ , corroborando os resultados de TGA e confirmando a efetividade das reações de modificação superficial promovidas no material. Entretanto, quando as partículas organicamente modificadas foram submetidas a reações de sulfonação com  $H_2SO_4$ , novamente foi observado o desaparecimento das degradações referentes aos grupos aromáticos, somadas ao não surgimento de qualquer indício de sulfonação. As curvas de DSC corroboram a hipótese de que o  $H_2SO_4$  reage drasticamente com as partículas de sílica, comerciais ou não, promovendo rompimento das ligações siloxânicas-orgânicas, o que impossibilita as reações de sulfonação.

As partículas de sílica oriundas das reações de homopolimerização do TEOS, terminadas com TPCS e sulfonadas com  $H_2SO_4$  apresentaram resultados de DSC compatíveis com os resultados de TGA mostrados anteriormente. Inicialmente, sílica



não reagida perde água adsorvida e provavelmente alguns grupos silanóis mais expostos em temperaturas entre 50 e 150°C. O material terminado com TPCS apresentou dois picos de degradação térmica. O primeiro foi devido à água adsorvida nas partículas inorgânicas e, o segundo, foi resultado da decomposição térmica dos grupamentos aromáticos inseridos na superfície das partículas de sílica durante a reação de terminação. Novamente, depois de efetivada a reação de sulfonação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a curva de DSC apresentou ausência de decomposições que pudessem ser relacionadas aos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Também não foram observadas as degradações provenientes da presença de grupamentos fenila. A Figura 58 apresenta as curvas de DSC para os homopolímeros de TEOS não-terminado e TEOS terminado com TPCS, antes e depois da reação de sulfonação. As curvas de DSC do Aerosil modificado com TPCS e das partículas sintetizadas em laboratório terminadas com CDMPS, ambos sulfonados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  são apresentadas no Anexo 2.

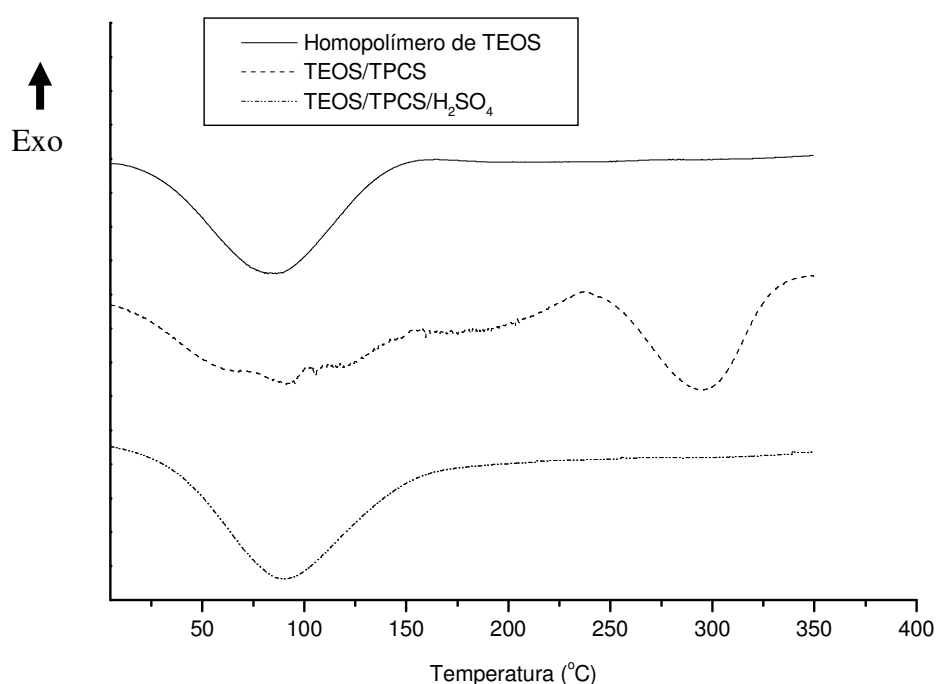


Figura 58 – Curvas de DSC (1º aquecimento) para a sílica obtida via homopolimerização do TEOS: não-terminada e terminada com TPCS, antes e depois da sulfonação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

## **5.4.2. Morfologia das partículas**

A morfologia das partículas de sílica foi analisada através das técnicas: análise de tamanho de partícula (Zetasizer), microscopia eletrônica de varredura com microscopia de energia dispersiva (SEM-EDS) e difração de raios-x a altos ângulos (WAXS).

### **5.4.2.1. Análise de Tamanho de Partícula (Zetasizer)**

As partículas de sílica não-terminadas, homopolimerizadas através do método sol-gel com tempos reacionais de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos foram analisadas através de Zetasizer, e o tamanho médio das partículas formadas foi medido à temperatura de 25°C e ângulo de detecção de 90°. As menores partículas foram obtidas com apenas 30 minutos de reação, sendo esse tempo adotado como padrão nas reações de homopolimerização do TEOS. Segundo Nassar (2002) [92], a reatividade de alcóxidos de silício está relacionada com a velocidade de hidrólise-condensação durante o processo sol-gel. Essa velocidade depende de muitos fatores como pH do meio reacional, tipo de solvente, etc. O TEOS possui reatividade menor que alguns alcóxissilanos, como o viniltrióxissilano (VTEOS) e metiltrióxissilano (MTEOS), mas é suficientemente reativo para formar partículas de sílica amorfa com reduzidos tempos reacionais. A Figura 59 mostra a distribuição do tamanho das partículas de TEOS obtida com 30 minutos de reação.

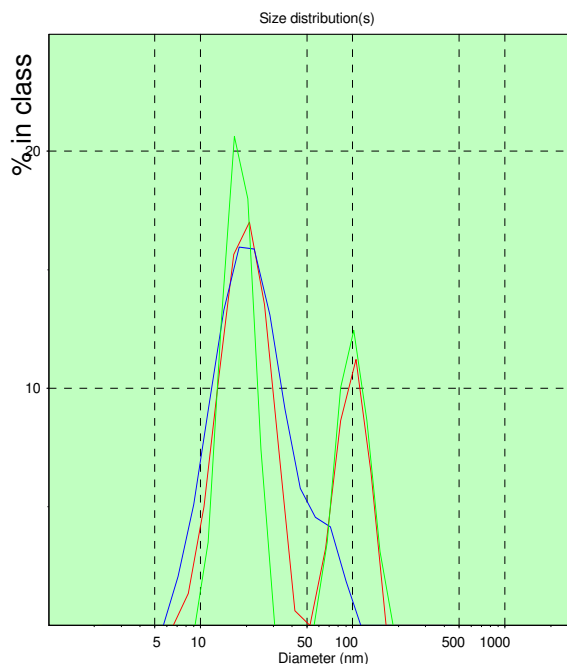


Figura 59 – Análise da distribuição de tamanho das partículas de sílica obtidas através da homopolimerização do TEOS realizada em triplicata

O tamanho médio das partículas foi medido através de alíquota retirada do meio reacional, em triplicata, e as estruturas que apresentaram maior intensidade estão compreendidas entre 5 e 50 nm. A Tabela 4 mostra os valores encontrados na homopolimerização de 30 minutos. As partículas formadas com tempos reacionais de 60, 90, 120 e 150 minutos apresentaram tamanhos médios de partículas compreendidos entre 185 e 253nm. Segundo Vansant *et al.*(1995) [24] o aumento no tempo reacional possibilita o aumento dimensional dos sós formados durante a reação sol-gel realizada em meio básico. Logo, as partículas de sílica são formadas nos primeiros instantes da reação e crescem em tamanho à medida que a polimerização avança.

As partículas de sílica oriundas da homopolimerização do TEOS, terminadas com TPCS apresentaram tamanho médio de 292 nm, o que ocasionou um aumento médio de aproximadamente 260 nm. Esse fato se deve a inserção das volumosas moléculas do terminador à superfície das partículas de sílica. As estruturas terminadas com CDMPS apresentaram dimensões na ordem de 247nm, conforme ilustra a Figura 60. As partículas terminadas com CDMPS são cerca de 45nm menores que as terminadas com TPCS, devido às menores dimensões apresentadas pelo primeiro alcóxido de silício. A presença de três anéis aromáticos por molécula de terminador pode originar uma dificuldade de empacotamento das

estruturas, aumentando o volume das estruturas esféricas e, conseqüentemente, as dimensões das mesmas. Nas partículas analisadas, a reação de terminação ocorreu durante 20 horas.

Tabela 4 – Tamanho das partículas de sílica obtidas via processo sol-gel

Análise	Tamanho médio de partícula (nm)	Polidispersão
1	29,5	0,460
2	31,9	0,458
3	26,2	0,487
Média	29,2	0,468
Erro	2,9	0,016

As partículas de sílica secas por rotoevaporação a 50°C tenderam a se agrupar, formando diversos aglomerados (*clusters*) de tamanhos variados e de difícil re-suspensão em solventes orgânicos. As ligações de hidrogênio existentes entre os grupos silanóis podem ser responsáveis pela formação dos *clusters*. A Tabela 5 mostra que as partículas de Aerosil, apesar de serem nanométricas, apresentaram *clusters* de tamanho médio entre 40 e 5000 nm quando medidas em etanol. A difícil dispersão das partículas após a formação dos aglomerados pode prejudicar as modificações químicas na superfície das partículas, podendo ter contribuído negativamente na quantidade de grupos ácido sulfônico inseridos durante a reação de sulfonação.

Os copolímeros de TEOS/PTEOS terminados com TMCS e medidos em solução apresentaram tamanho de partículas médio igual a 91,8 nm, conforme mostra a Figura 61. As estruturas formadas possuíam grupamentos pouco volumosos, o que proporcionou a formação de sílica copolimerizada com dimensões reduzidas.

Tabela 5 – Distribuição de tamanho das partículas de Aerosil suspensas em etanol

Tamanho (nm)	Intensidade (%)
40,3	0,2
50,8	0,4
63,9	0,9
80,5	1,6
101,3	2,6
127,6	3,9
160,6	5,3
202,2	6,4
254,6	6,9
320,5	6,6
403,6	5,6
508,1	4,2
639,7	2,9
805,5	2,2
1014,1	2,4
1276,9	3,1
1607,6	4,2
2024,1	5,3
2548,4	6,5
3208,6	8,2
4039,8	10,1
5086,4	10,7

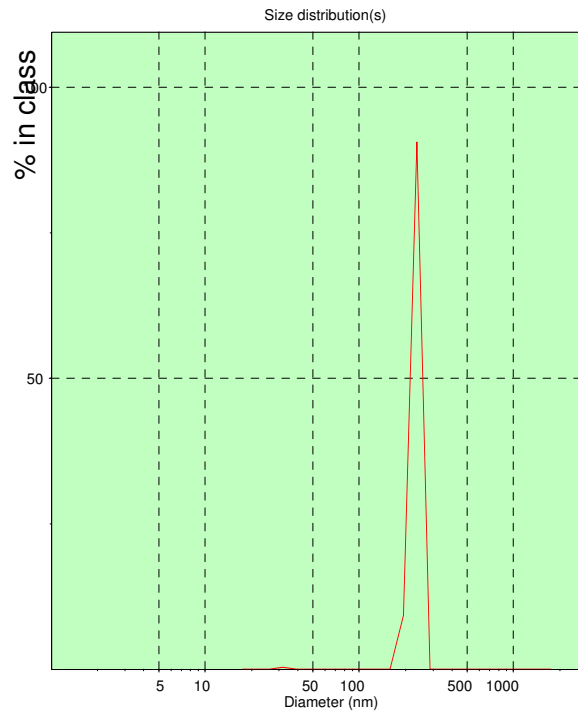


Figura 60 – Distribuição de tamanho das partículas de sílica obtidas através da homopolimerização do TEOS e terminadas com CDMPS

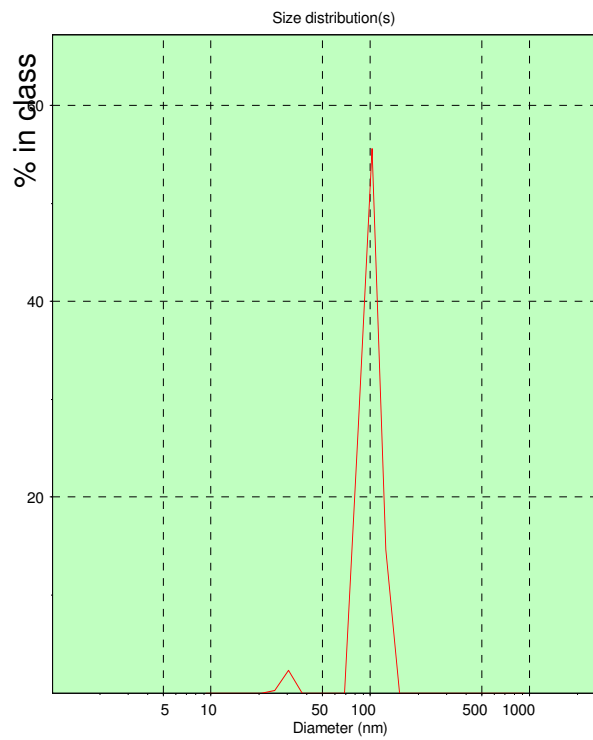


Figura 61 – Distribuição de tamanho dos copolímeros de TEOS/PTEOS/TMCS

#### 5.4.2.2. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva (SEM-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura acoplada com energia dispersiva (SEM-EDS) foi utilizada para se analisar morfologicamente as nanopartículas de sílica. Essa técnica permitiu a avaliação qualitativa das partículas de sílica antes e após as modificações químicas, servindo de parâmetro para a análise da eficiência em algumas dessas modificações. As partículas foram dispostas em suporte adequado e cobertas por fina camada de ouro ou carbono anteriormente às análises. A Figura 62 mostra partículas de sílica obtidas através da homopolimerização do TEOS, terminadas com TPCS e secas após a terminação com rotaevaporador.

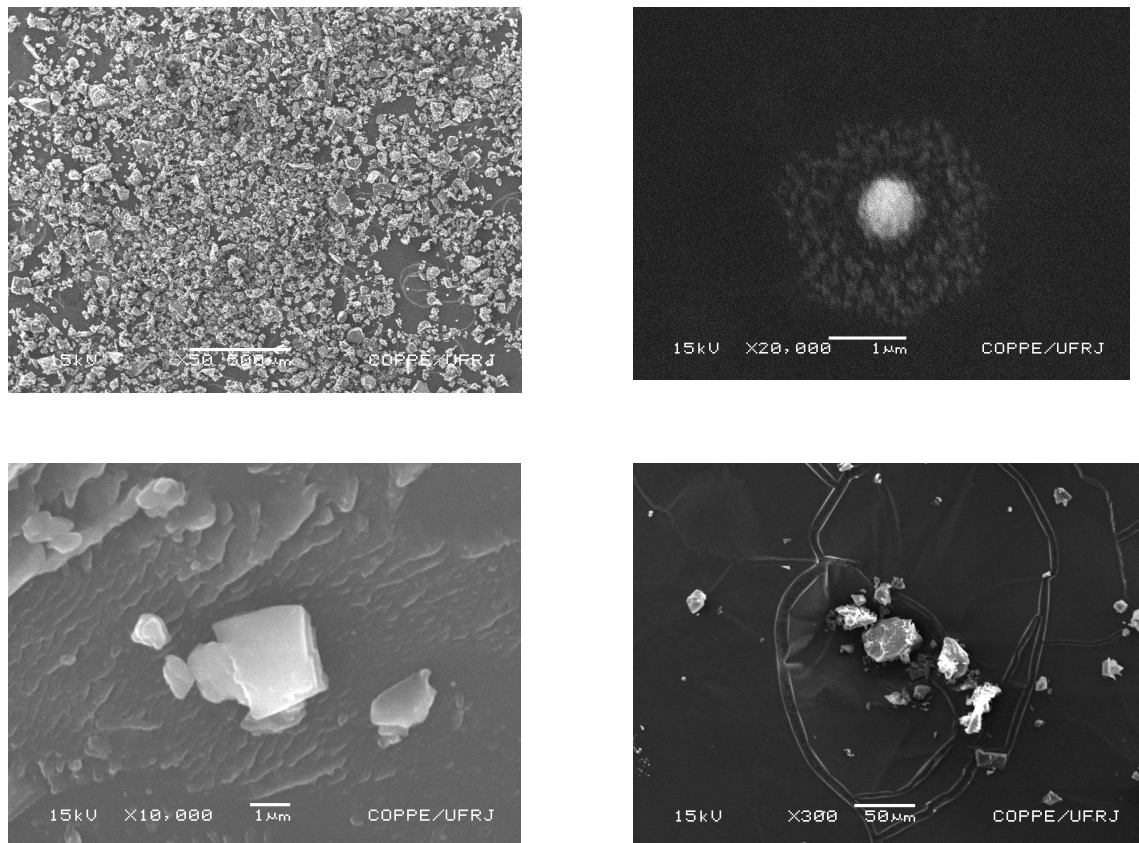


Figura 62 – Micrografias de SEM das partículas de sílica homopolimerizadas por 30 minutos, terminadas com TPCS e secas por rotoevaporação

As imagens de SEM mostraram que quando as partículas de sílica são submetidas à secagem para serem isoladas do meio líquido reacional, ocorre a formação de aglomerados, o que aumenta demasiadamente as dimensões das estruturas de sílica. Partículas de diversos tamanhos foram observadas, indicando uma larga polidispersão nessa distribuição.

As partículas de sílica obtidas pela homopolimerização de TEOS, terminadas com TPCS e sulfonadas com  $H_2SO_4$  foram submetidas às análises de SEM-EDS para se constatar a presença molecular de enxofre, o que corroboraria a hipótese de sulfonação dessas partículas. Entretanto, conforme indicado pelos resultados discutidos nos itens precedentes desta Tese, a sulfonação com  $H_2SO_4$  não foi observada pela técnica, confirmando que esta rota de obtenção de partículas de sílica sulfonada não é adequada, devido à possível ruptura das ligações oxigênio – silício – anéis aromáticos provocada pelo ácido. As Figuras 63 e 64 mostram a micrografia de SEM com aumento de 1500 vezes e os espectros de EDS das homopartículas de sílica sulfonadas.

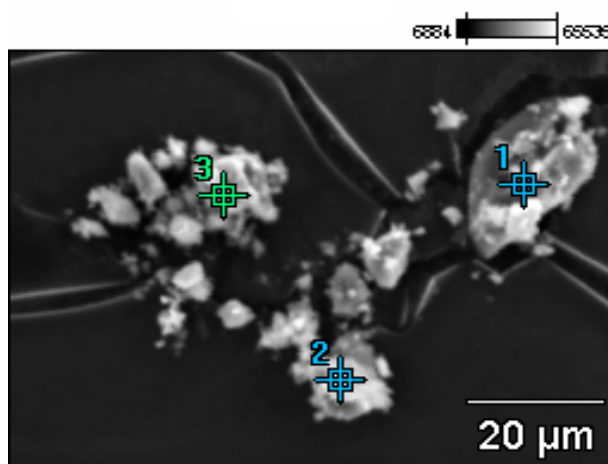


Figura 63 – Micrografia de SEM das partículas de sílica obtidas pela homopolimerização de TEOS terminada com TPCS e sulfonadas com  $H_2SO_4$

As partículas visualizadas na Figura 63 foram analisadas por EDS. Inicialmente, três regiões distintas foram escolhidas para a avaliação da composição química das partículas, sendo assinaladas pelos pontos 1, 2 e 3, respectivamente. Os espectros de EDS mostraram uma variação de intensidade de apenas três átomos formadores dessas homopartículas: silício, oxigênio e carbono. A quantidade de silício é



praticamente constante nos três espectros, indicando que no núcleo das partículas, onde estão presentes grandes densidades de ligações do tipo Si-O, não sofrem grandes alterações estruturais após a reação de sulfonação. A variação na intensidade de oxigênio pode estar relacionada com o grau de grupos silanóis presentes nas regiões analisadas ou com a quantidade de água adsorvida na superfície das partículas. Quanto à presença de carbono nos espectros, um fino recobrimento das partículas utilizando-se esse elemento foi realizado anteriormente a realização das análises. Partículas, polímeros e outros materiais que não possuam superfícies perfeitamente regulares não podem ser analisados quantitativamente por EDS. A utilização da técnica serviu apenas para se constatar que a sulfonação das partículas obtidas pela homopolimerização de TEOS não ocorreu, devido à ausência do enxofre nos espectros. Essa análise corrobora considerações anteriormente realizadas sobre essa rota de sulfonação.

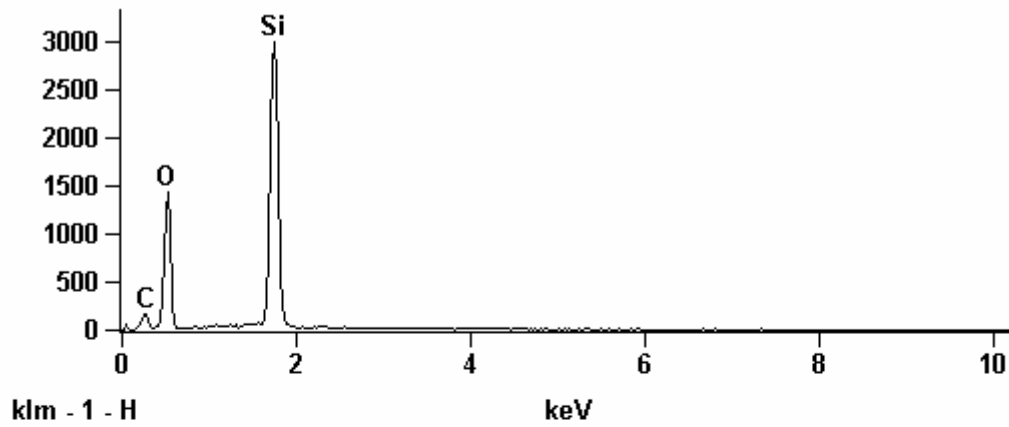
As partículas de Aerosil possuem *clusters* de diversas dimensões, conforme ilustra a Figura 65. As micrografias do Aerosil mostraram que a morfologia da sílica obtida por diferentes processos é bastante similar. A presença desses aglomerados inorgânicos foi constatada tanto na sílica obtida através da homopolimerização do TEOS quanto no Aerosil, que é obtido a partir da hidrólise do  $\text{SiCl}_4$ <sup>93</sup>.

Os aglomerados de partículas, presentes tanto na sílica sintetizada em laboratório, quanto no Aerosil, reduzem a superfície de contato dessas estruturas com os alcóxidos de silício modificadores, limitando o número de partículas efetivamente modificadas.

Partículas de Aerosil sulfonadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mostraram a mesma composição química que aquelas sintetizadas via homopolimerização do TEOS. A Figura 66 mostra a micrografia de SEM obtida com aumento de 500 vezes. Quatro regiões distintas presentes nos *clusters* foram analisadas e, novamente, somente átomos de carbono, oxigênio e silício foram detectados, conforme mostram os espectros de EDS (Figura 67).

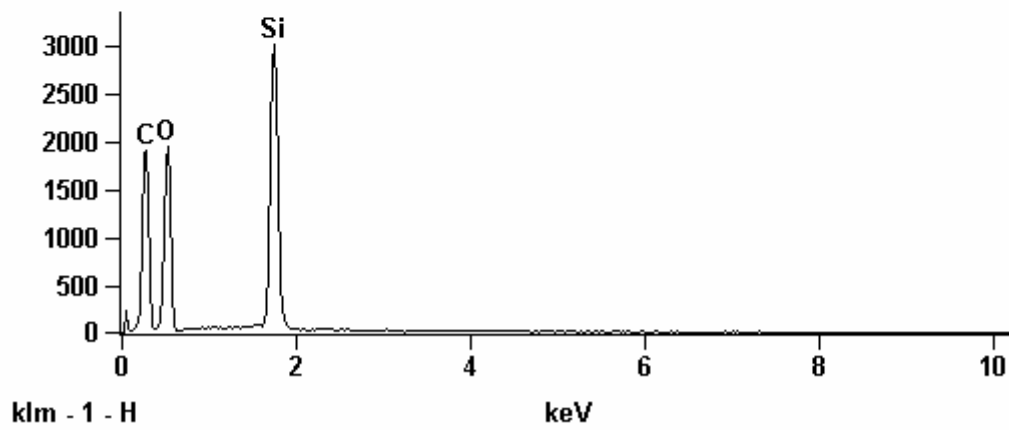
Full scale counts: 3000

Ponto 1



Full scale counts: 3001

Ponto 2



Full scale counts: 3000

Ponto 3

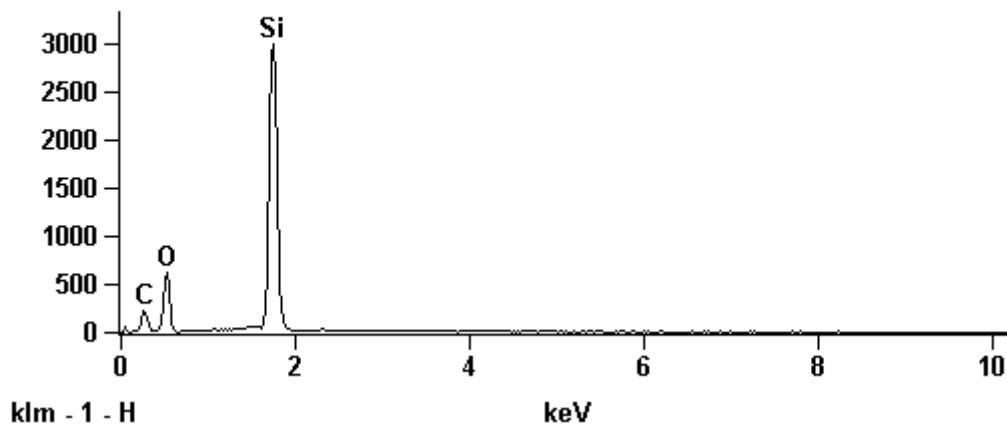


Figura 64 – Espectros de EDS das partículas de sílica obtidas por homopolimerização de TEOS terminada com TPCS e sulfonadas com  $H_2SO_4$

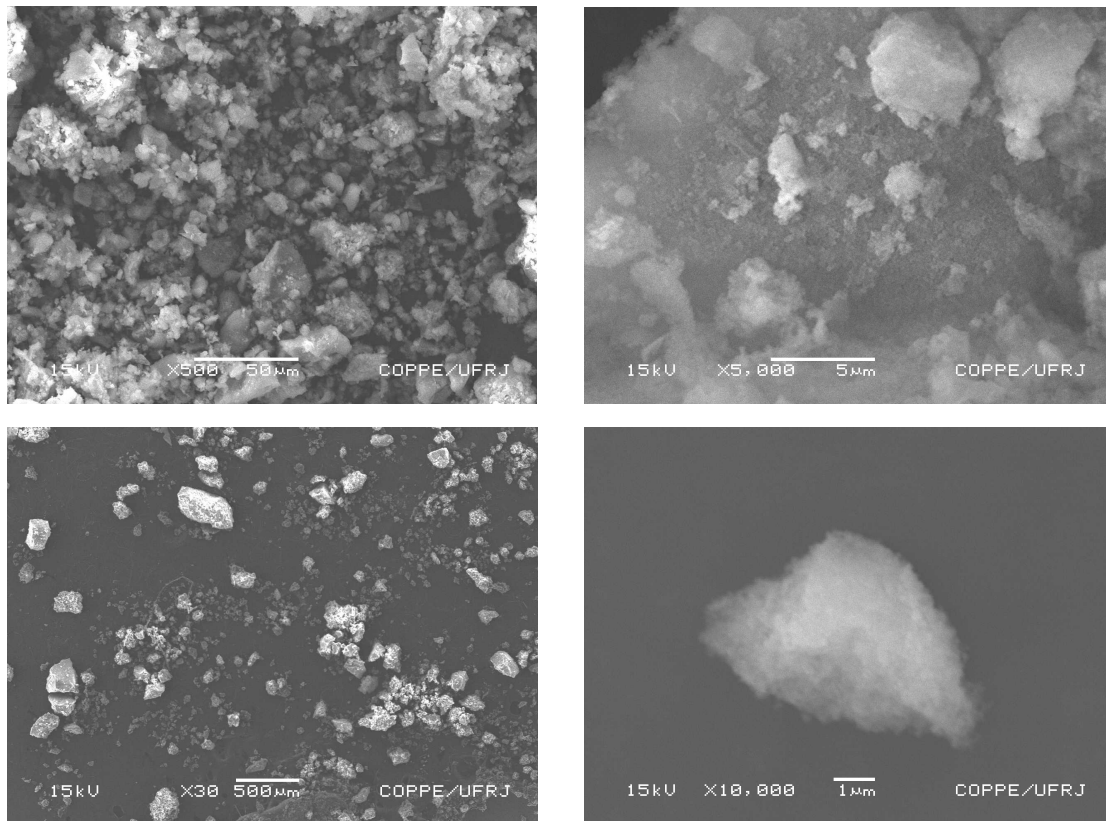


Figura 65 – Micrografias de SEM das partículas de Aerosil

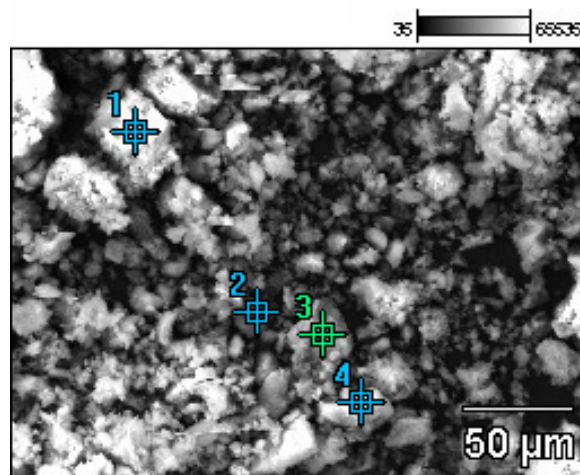
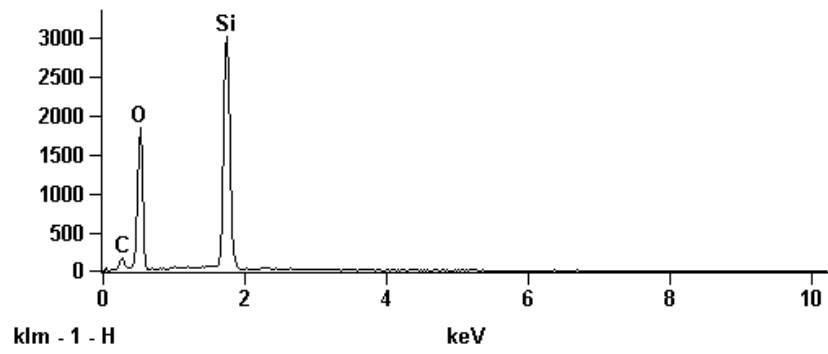


Figura 66 – Micrografia de SEM das partículas de Aerosil modificadas com TPCS sulfonadas com  $H_2SO_4$

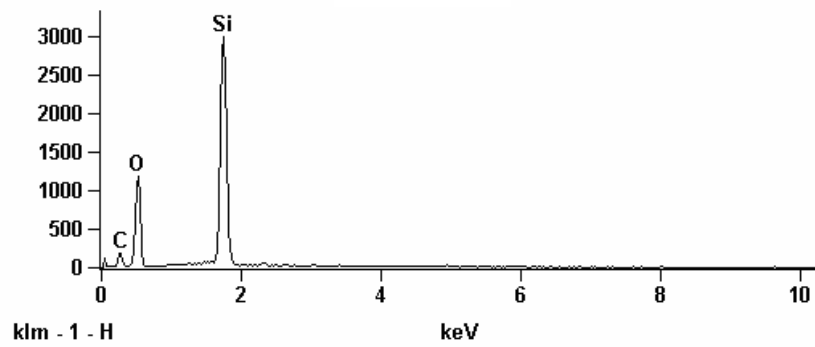
Full scale counts: 3001

Ponto 1



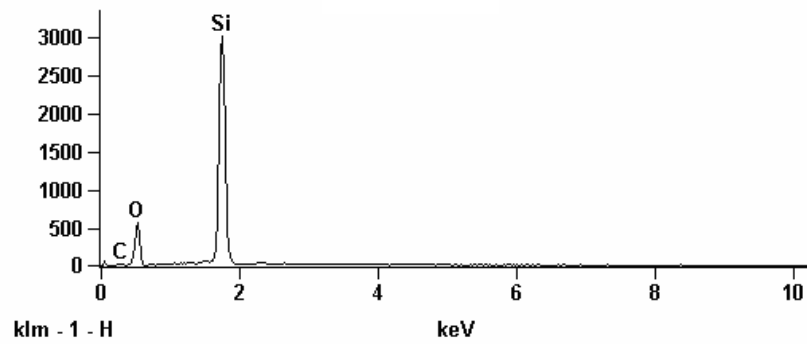
Full scale counts: 3000

Ponto 2



Full scale counts: 3004

Ponto 3



Full scale counts: 3003

Ponto 4

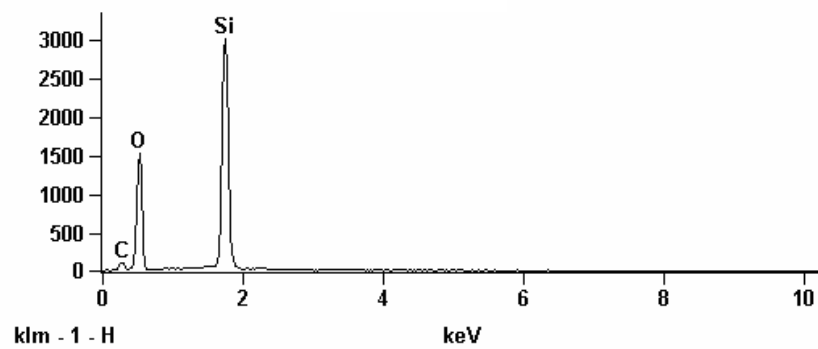


Figura 67 – Espectros de EDS das partículas de Aerosil modificadas com TPCS sulfonadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### 5.4.2.3. Análise de Difração de Raio-X a Altos Ângulos (WAXS)

Inicialmente, a técnica de WAXS foi utilizada para avaliar a morfologia das partículas obtidas através da homopolimerização do TEOS, terminadas com TPCS. A presença de pico com valor mais baixo de  $2\theta$  ( $< 12^\circ$ ) na curva de WAXS indicou a formação de uma estrutura não-homogêneas, contendo uma fase com elementos de espalhamento de raios-X que corresponde a maiores distâncias interplanares, segundo a equação de Bragg. A intensidade do pico está relacionada à massa das estruturas responsáveis por esses picos.

As curvas de WAXS das partículas de sílica obtidas pela homopolimerização de TEOS não-terminadas e terminadas com TPCS, utilizando diferentes tempos reacionais são apresentados na Figura 68. A presença de apenas um halo amorfo na estrutura da sílica não-terminada indicou total ausência de ordem estrutural nessas partículas. Segundo Himmel *et al.* (1990) [94] estruturas formadas principalmente por poliedros de quatro anéis com seis vértices compostos de ligações Si-O podem originar sílica com pequena ou média ordenação estrutural. A Figura 68-e indica que as partículas de sílica obtidas são formadas por estruturas aleatórias, visto que nenhum indício de ordenação estrutural foi observado.

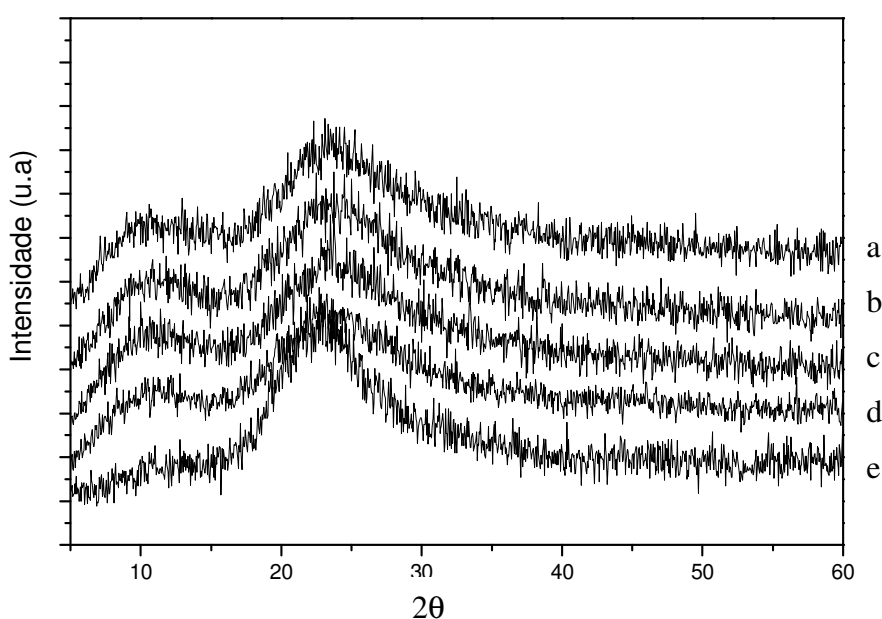


Figura 68 – Curvas de WAXS dos homopolímeros de sílica obtidos através do processo sol-gel onde: a) partículas terminadas com TPCS por 2 horas; b) 6 horas; c) 4 horas; d) 20 horas; e) sem terminação

Ainda segundo Himmel *et al.* (1990) [94], a presença de duas regiões amorfas na sílica obtida através da homopolimerização do TEOS, indica que monômero não hidrolisado pode estar presente, o que é observado quando pequenos tempos reacionais, aproximadamente 15 minutos, são utilizados. O homopolímero de TEOS, não-terminado, apresentou um único halo amorfo em  $2\theta = 24,41^\circ$ , o que equivale a distâncias interplanares de 4,44 Å.

As curvas de WAXS dos homopolímeros terminados com TPCS apresentaram dois halos amorfos, independentemente do tempo de terminação utilizado. A presença de duas regiões com densidades diferentes indica que estruturas do tipo *core-shell* foram obtidas quando o terminador contendo anel aromático foi introduzido no sistema reacional. Os valores de  $2\theta$  e as respectivas distâncias interplanares são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de  $2\theta$  e das distâncias interplanares dos homopolímeros de TEOS antes e depois da reação de terminação com TPCS

Amostra	Halo amorfo	$2\theta$ (graus)	d (Å)
Sílica não-terminada	1º	-----	-----
	2º	24,41	4,44
Sílica/TPCS 2 horas	1º	10,58	10,20
	2º	24,72	4,39
Sílica/TPCS 4 horas	1º	10,76	10,03
	2º	24,58	4,41
Sílica/TPCS 6 horas	1º	10,65	10,13
	2º	24,45	4,44
Sílica/TPCS 20 horas	1º	10,68	10,10
	2º	24,38	4,45

As distâncias interplanares referentes aos dois halos amorfos pouco variaram em função do tempo de reação com o TPCS. Durante a homopolimerização das partículas, fase que antecede à terminação, todas as condições reacionais são idênticas, originando partículas estruturalmente similares, ou seja, com o mesmo arranjo tridimensional das ligações Si-O que formam a partícula. Depois que as

partículas de  $\text{SiO}_2$  foram formadas, o crescimento das estruturas foi interrompido através da reação com o alcóxido monofuncional TPCS. A reação de terminação originou uma película orgânica contendo significativa quantidade de anéis aromáticos, volumosos, que envolve o núcleo inorgânico formado anteriormente, constituindo estruturas *core-shell*. As curvas de WAXS das partículas terminadas mostraram que as distâncias interplanares referentes ao 1° halo amorfo (*shell*) permaneceram estáveis em todas as reações, indicando que as terminações ocorreram predominantemente na superfície das partículas, devido à dificuldade na inserção dos grupamentos volumosos do terminador em distâncias interplanares reduzidas existentes no núcleo inorgânico.

As partículas de Aerosil possuem morfologia similar àquelas obtidas através da homopolimerização do TEOS sem reação de terminação. A Figura 69 mostra que o Aerosil possui apenas um halo amorfo, diferentemente das partículas terminadas com TPCS, que apresentam duas regiões desprovidas de ordenação estrutural.

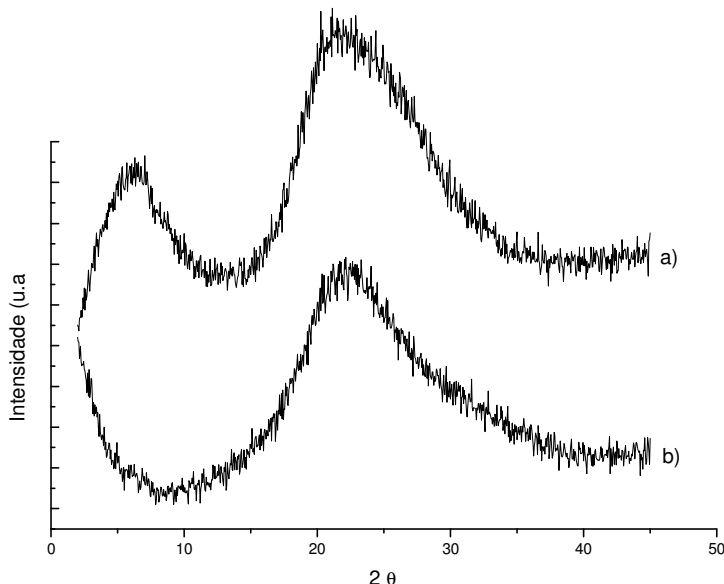


Figura 69 – Curvas de WAXS das partículas de sílica: a) obtidas pela homopolimerização de TEOS terminada com TPCS e b) Aerosil

Os copolímeros de TEOS/PTEOS terminados com TMCS também foram analisados por WAXS. A Figura 70 mostra os difratogramas dos copolímeros antes e depois da reação de sulfonação com  $\text{HClSO}_3$ . As partículas do copolímero não-

sulfonado apresentaram elevada intensidade no primeiro halo amorfo, indicando grande presença do comonômero aromático na estrutura da sílica. Posteriormente às reações de sulfonação, ocorreu um considerável declínio na intensidade desse halo, possivelmente devido à redução da camada que envolve o núcleo inorgânico de sílica. Mesmo com a utilização de condições brandas de sulfonação e o  $\text{HClSO}_3$  como agente sulfonante, possivelmente uma parte das estruturas aromáticas ainda continua sendo atacada e degradada pela ação do ácido clorossulfônico. Todavia, a estrutura *core-shell* continuou existindo mesmo após a sulfonação, indicando que grupos fenila presentes no comonômero remanesceram na estrutura.

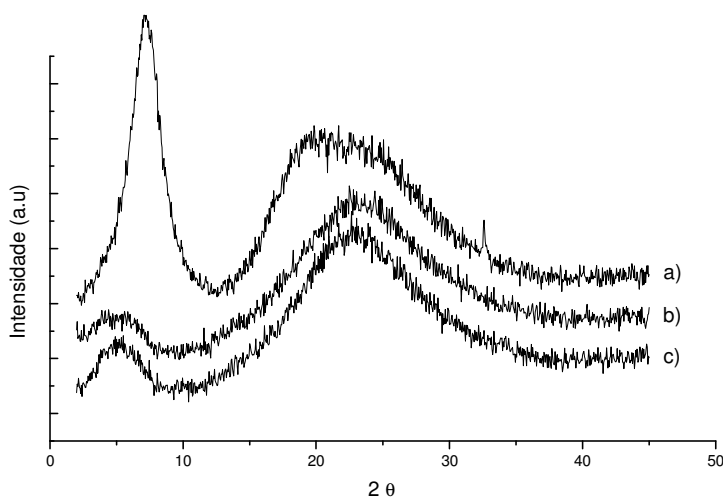


Figura 70 – Curvas de WAXS dos copolímeros de sílica: a) TEOS/PTEOS/TMCS; b) TEOS/PTEOS/TMCS sulfonado com  $\text{HClSO}_3$  por 12 horas e c) TEOS/PTEOS/TMCS sulfonado com  $\text{HClSO}_3$  por 1 hora

### 5.4.3. Estudos espectroscópicos

As partículas foram caracterizadas espectroscopicamente através da utilização de diferentes técnicas como FTIR, DRIFT, UV-VIS e Raman.

#### 5.4.3.1. Análise espectroscópica no Infravermelho (FTIR)

A análise das partículas através do FTIR permitiu determinar qualitativamente os grupos funcionais existentes nas partículas, evidenciando as diferenças nas rotas utilizadas.



Inicialmente, as partículas homopolimerizadas foram analisadas. O espectro da Figura 71 mostra a sílica obtida através do processo sol-gel sem nenhum tipo de modificação química. O material apresentou bandas características em  $3430\text{ cm}^{-1}$  (correspondente à vibração OH), em  $955\text{ cm}^{-1}$  (referente à vibração simétrica do Si-O dos grupos silanóis), em  $1116\text{ cm}^{-1}$  (vibração simétrica do grupo Si-O-Si) e  $800\text{ cm}^{-1}$  (vibração referente aos grupos silanóis). A Tabela 7 apresenta as principais bandas de absorção para os polímeros à base de silício, segundo Méndez-Vivar *et al.* (2000) [95] e Colthup *et al.* (1975) [96].

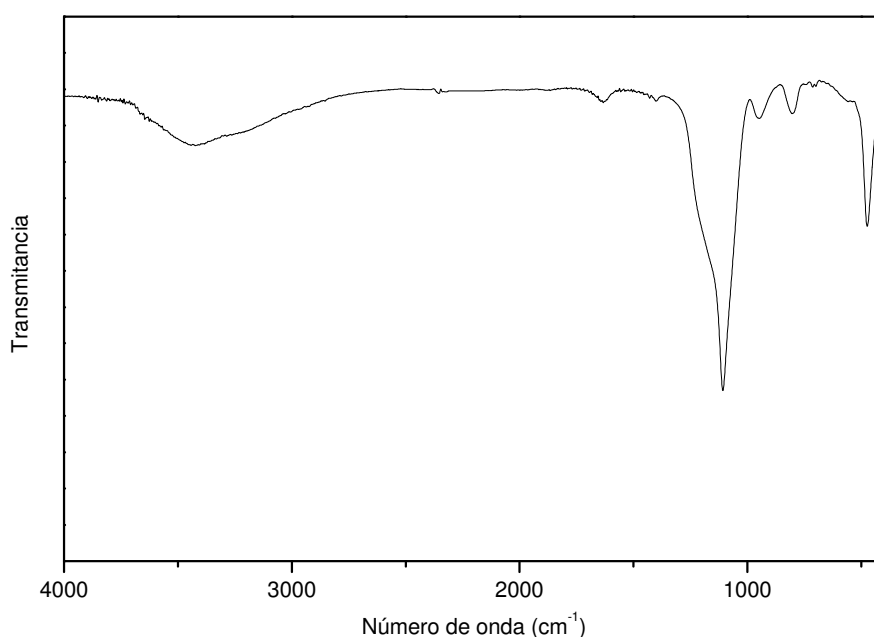


Figura 71 – Espectro no infravermelho (FTIR) da sílica obtida através da homopolimerização do TEOS não-terminada

As partículas obtidas pela homopolimerização de TEOS terminadas com TPCS apresentaram, além das bandas de absorção observadas para as partículas não-terminadas, bandas características em  $700$ ,  $730$  e  $1430\text{ cm}^{-1}$ , referentes à absorção do grupo  $\text{Si-C}_6\text{H}_5$ . O Aerosil modificado com TPCS apresentou as mesmas bandas de absorção no infravermelho, conforme mostra o espectro da Figura 72. Em todas as reações de terminação foram evidenciadas as bandas características dos grupamentos aromáticos, indicando que esse tipo de modificação superficial pode ocorrer com facilidade em partículas de sílica homopolimerizadas ou Aerosil. A Figura 73 mostra os espectros das homopartículas de sílica terminadas com TPCS

obtidos através de espectroscopia no infravermelho por refletância difusa (DRIFT). Bandas características dos grupos fenila ( $1430\text{ cm}^{-1}$ ) foram observadas em todas as amostras onde as reações de terminação foram empregadas, indicando que a reação ocorreu independentemente do tempo reacional. Entretanto, essa análise é qualitativa, e não foi possível a constatação da melhor condição de terminação, mas apenas a ocorrência da mesma.

Tabela 7 – Principais bandas de absorção em polímeros à base de silício

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo
3432 – 3233	OH
1430, 1125-1100, 730 e 700-690	Si-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3700-3200, 955-835	Si-OH
1125-1010	Si-O-Si
1640	H <sub>2</sub> O adsorvida

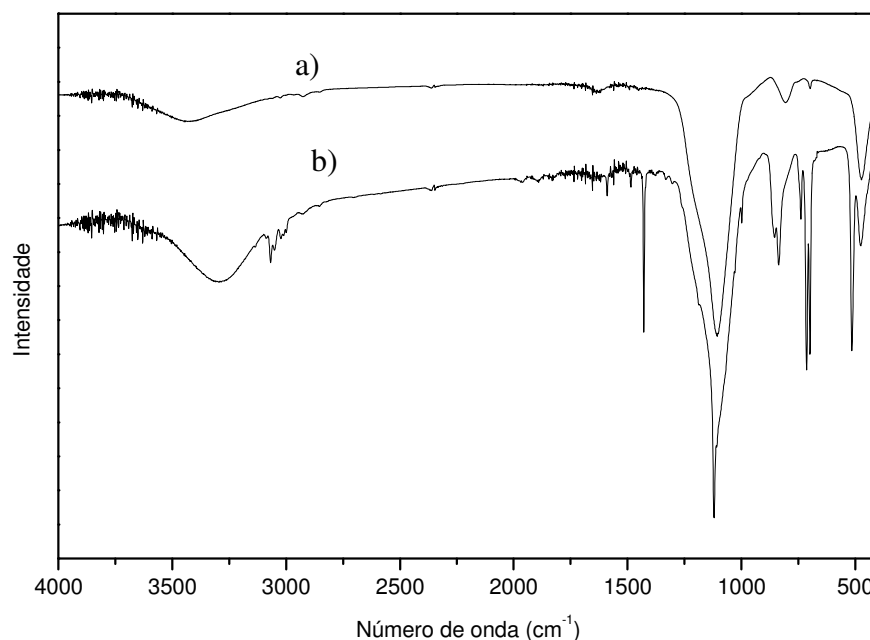


Figura 72 – Espectros de infravermelho das partículas de Aerosil: a) não-modificadas e b) após a reação de modificação com TPCS

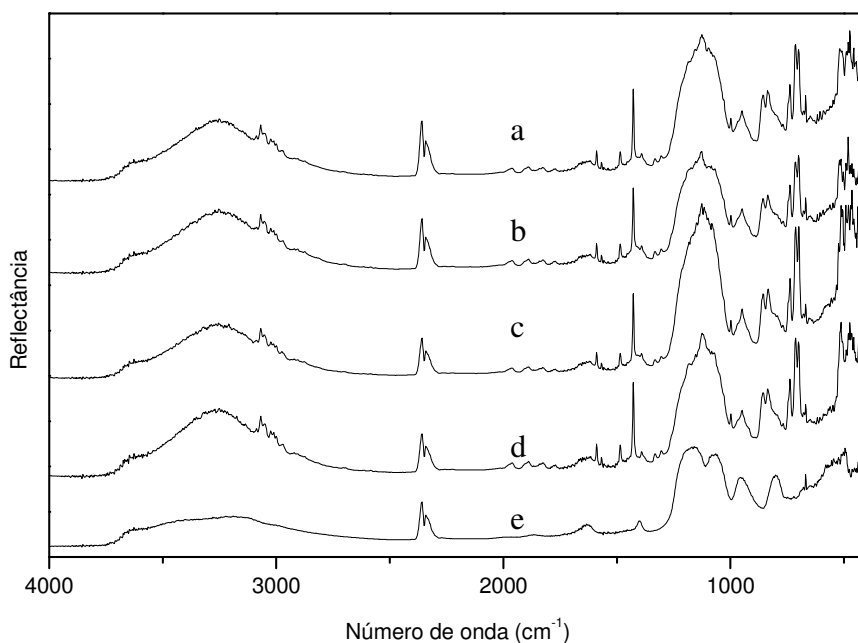


Figura 73 – Espectros no infravermelho por refletância difusa (DRIFT) das partículas obtidas pela homopolimerização de TEOS sob diferentes tempos de terminação (TPCS): a) 2 horas; b) 4 horas; c) 6 horas; d) 20 horas e e) sem terminação.

Os espectros de infravermelho das partículas de TEOS terminadas com TPCS e sulfonadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 1 hora indicaram que mesmo em condições brandas não foi possível a sulfonação com esse ácido. Findada a sulfonação, as bandas características dos grupamentos aromáticos desapareceram, restando apenas os sinais do núcleo inorgânico de sílica. A Figura 74 apresenta os espectros dos homopolímeros de TEOS antes e depois da reação de sulfonação.

De acordo com Edward *et al.* (2001) [97], as bandas referentes à absorção do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  ocorrem, respectivamente, em 1127 e 1040  $\text{cm}^{-1}$ . As partículas de sílica terminadas e sulfonadas com  $\text{HClSO}_3$  apresentaram sobreposição das bandas do grupamento ácido sulfônico com aquelas referentes às ligações siloxânicas do núcleo inorgânico, não sendo possível a visualização através da espectroscopia no infravermelho. Esses materiais foram caracterizados através da espectroscopia Raman.

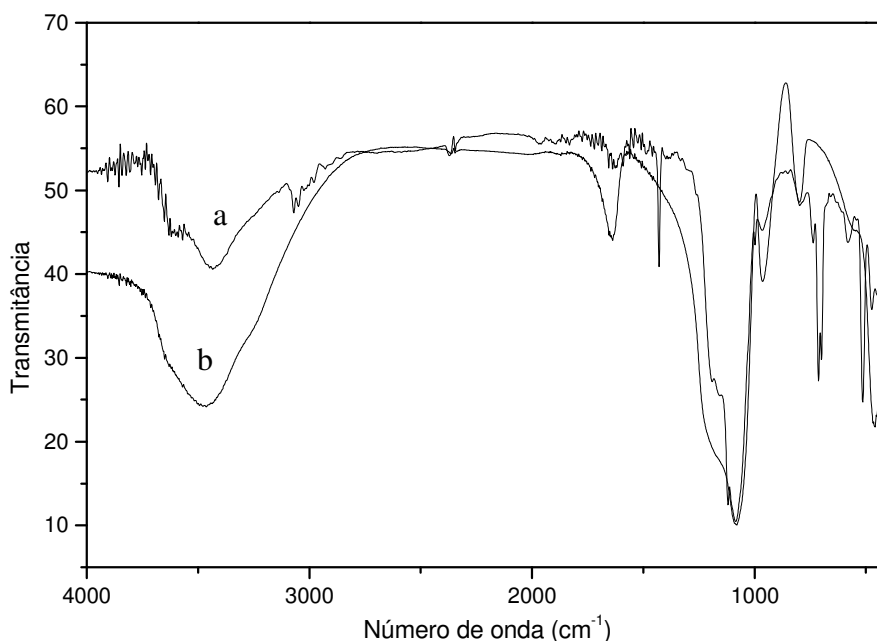


Figura 74 – Espectros no infravermelho das partículas obtidas pela homopolimerização de TEOS terminadas com TPCS: a) não sulfonadas e b) sulfonadas com  $H_2SO_4$

#### 5.4.3.2. Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia UV-VIS foi também utilizada para caracterizar a presença dos grupamentos  $-SO_3H$  após a reação de sulfonação com  $H_2SO_4$ . A Figura 75 apresenta os espectros de UV-VIS das partículas obtidas através da homopolimerização do TEOS, terminação com TPCS e sulfonadas com ácido sulfúrico durante 1 hora a  $90^\circ C$ . Segundo Kuo (1999) [99] polímeros à base de silício como o poli(metilfenilsiloxano) apresentam uma banda de absorção característica dos grupos  $Si-C_6H_5$  em aproximadamente 270 nm. As partículas terminadas apresentaram essa absorção característica dos grupos fenila. Entretanto, conforme observado na espectroscopia no infravermelho, a banda referente aos grupos aromáticos desapareceu após a sulfonação com  $H_2SO_4$ , indicando definitivamente que a utilização desse ácido como agente sulfonante em partículas híbridas com estrutura *core-shell* é totalmente inadequada.

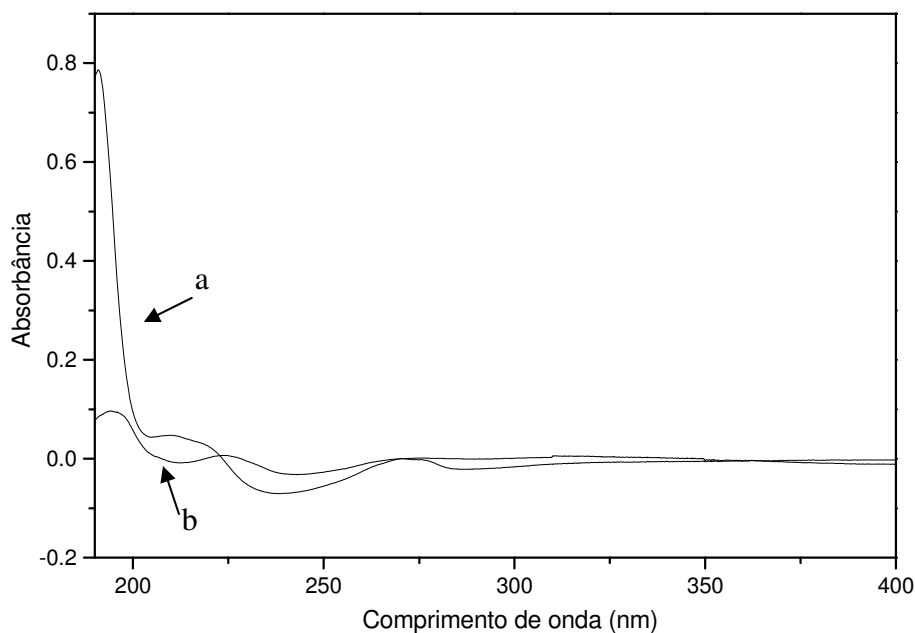


Figura 75 – Espectro no UV-ViS das partículas de TEOS terminadas com TPCS (a) e sulfonadas com  $H_2SO_4$  (b)

#### 5.4.3.3. Espectroscopia Raman (RS)

A espectroscopia Raman se diferencia do infravermelho quanto à forma de percepção e detecção dos sinais referentes às vibrações moleculares. Para que uma molécula seja percebida no infravermelho é necessário que haja variação no momento dipolo intrínseco da mesma. Dessa forma, moléculas diatômicas homonucleares não apresentam vibrações percebidas no infravermelho, pois o momento dipolo é nulo. Para que uma determinada frequência Raman seja observada é necessário que haja uma variação da polarizabilidade da molécula com a vibração, ou seja, o momento de dipolo da molécula deve ser induzido pelo campo elétrico da radiação eletromagnética. Transições vibracionais de intensidade nula no infravermelho podem ser percebidas no Raman, e vice-versa, tornando as duas técnicas complementares para a caracterização espectroscópica de diversas moléculas.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas inicialmente para quantificar os grupos fenila inseridos à superfície das partículas de sílica durante a reação de terminação. A Figura 76 mostra os espectros quantitativos Raman das partículas provenientes da homopolimerização de TEOS terminadas com TPCS. A maior inserção dos grupamentos aromáticos foi observada quando longos tempos

reacionais foram empregados. Dessa forma, as modificações superficiais na sílica ocorreram mais efetivamente após 20 horas de terminação, onde a banda assinalada em  $997\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração simétrica C-C em anéis aromáticos, apresentou maior intensidade.

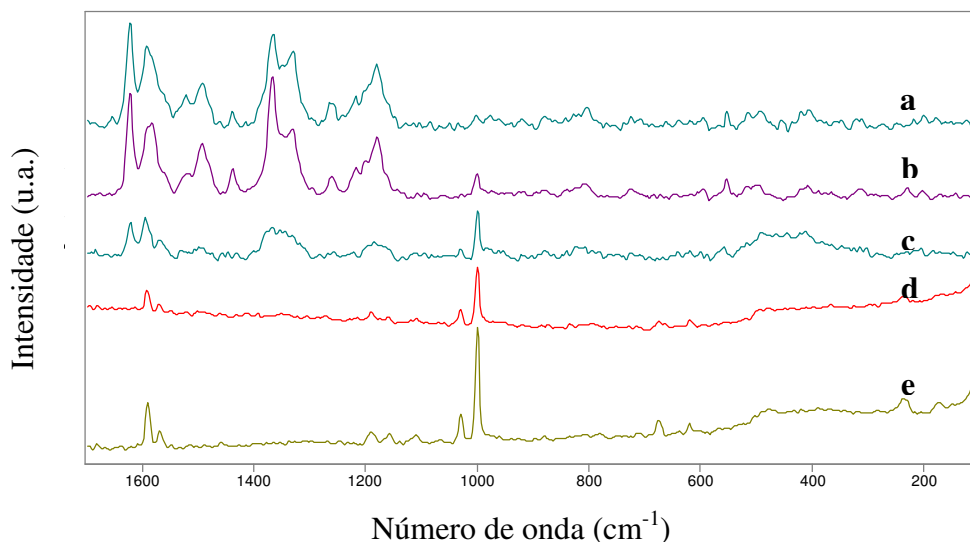


Figura 76 – Espectros Raman das partículas de TEOS: a) sem terminação; b) terminadas com TPCS por 2 horas; c) terminadas com TPCS por 4 horas; d) terminadas por 6 horas e e) terminadas por 20 horas.

Definido o tempo ideal para a reação de terminação, as partículas de TEOS foram sulfonadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 1 hora com temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Dois tipos de partículas terminadas foram utilizadas na sulfonação: com TPCS e CDMPS. O objetivo foi averiguar a influência da presença de apenas um ou três anéis aromáticos por molécula de terminador inserido à superfície da sílica durante a terminação e avaliar espectroscopicamente possíveis variações na composição das partículas após a sulfonação com ácido sulfúrico. A Figura 77 mostra os espectros qualitativos Raman das partículas de TEOS.

Independentemente do alcóxido de silício utilizado como terminador, a reação de sulfonação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  provoca sua hidrólise, removendo os grupos aromáticos e regenerando as partículas de sílica. Os espectros de Raman das partículas de Aerosil terminadas com TPCS e CDMPS e sulfonadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentaram as

mesmas características dos homopolímeros sulfonados, conforme mostra a Figura 78.

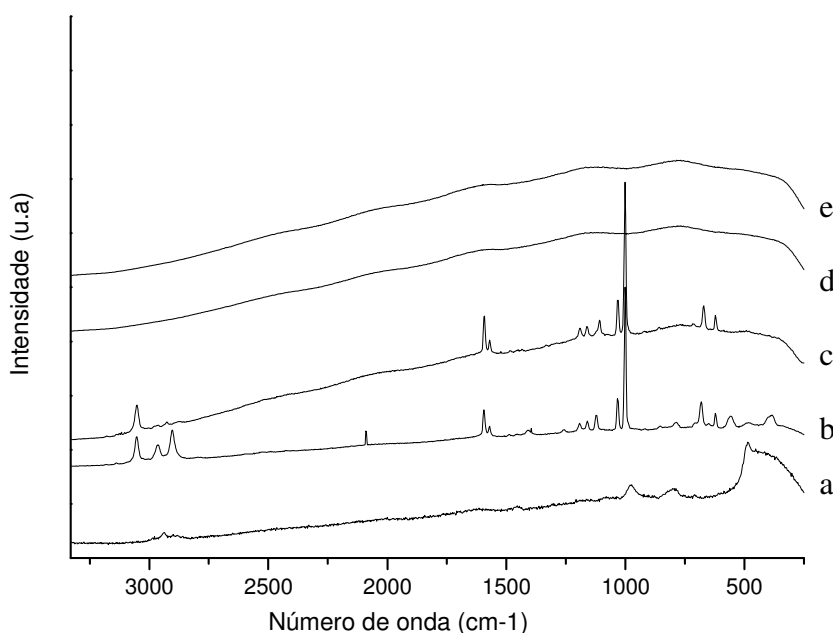


Figura 77 – Espectro Raman das partículas de homopolímero de TEOS: a) sem terminação; b) terminadas com CDMPS; c) terminadas com TPCS; d) terminadas com CDMPS e sulfonadas com  $H_2SO_4$ ; e) terminadas com TPCS e sulfonadas com  $H_2SO_4$

Os espectros Raman qualitativos das partículas de copolímeros de TEOS/PTEOS terminados com TMCS, sulfonados com  $HClSO_3$  durante 1 e 12 horas na temperatura de  $40^\circ C$  são apresentados na Figura 79. Condições extremamente brandas e a utilização de um agente sulfonante que interagisse menos drasticamente com as moléculas orgânicas inseridas à superfície das partículas de sílica foram necessárias para uma efetiva funcionalização dos híbridos e a permanência dos grupamentos fenila ancorados a essa superfície. Quando as partículas de sílica foram sulfonadas durante 12 horas, a inserção dos grupos sulfônicos não ocorreu, mas os anéis aromáticos permaneceram na superfície das partículas, mostrando que o  $HClSO_3$  é menos agressivo que o  $H_2SO_4$ . O processo de reação entre agentes sulfonantes convencionais e partículas à base de sílica é extremamente sensível e requer condições altamente favoráveis, visto que, além do agente sulfonante com menor efeito degradativo, foi necessário um tempo reacional curto.

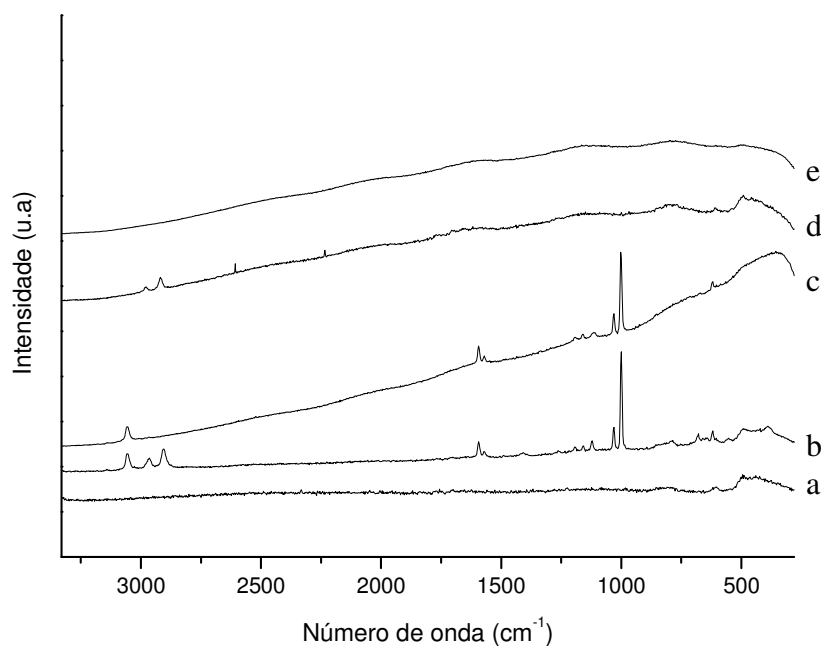


Figura 78 – Espectro Raman das partículas de Aerosil: a) sem terminação; b) terminadas com CDMPS; c) terminadas com TPCS; d) terminadas com CDMPS e sulfonadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; e) terminadas com TPCS e sulfonadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

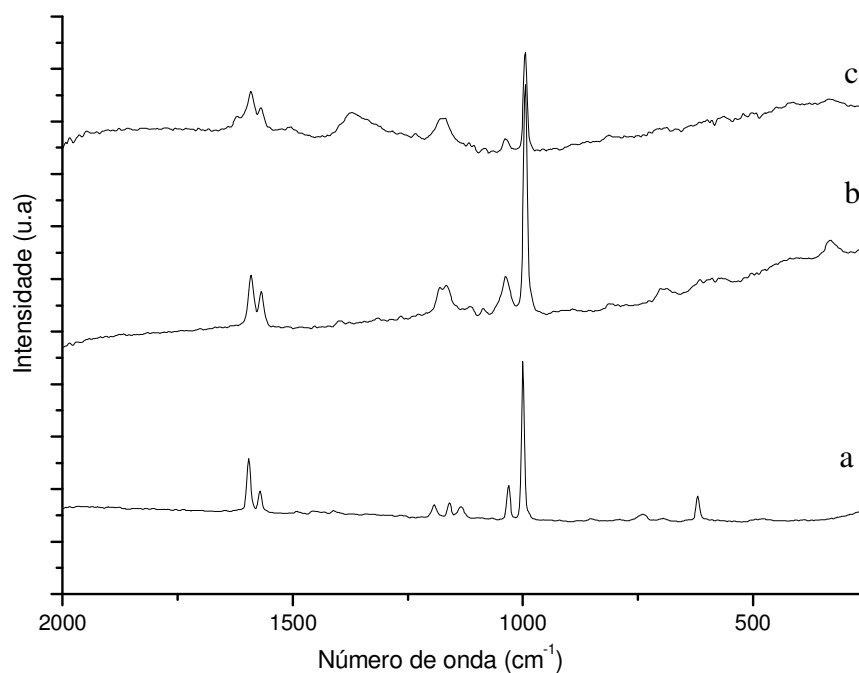


Figura 79 – Espectro de Raman das partículas de copolímero de TEOS/PTEOS/TMCS: a) após a sulfonação com HClSO<sub>3</sub> durante 1 hora; b) após a sulfonação com HClSO<sub>3</sub> por 12 horas e c) sem reação de sulfonação

Segundo Edward *et al.* (2001) [97] as bandas referentes aos grupos sulfônicos são visualizadas em 1127 cm<sup>-1</sup> (ν SO<sub>2</sub> do grupo -SO<sub>3</sub>H) e 1040 cm<sup>-1</sup> (ν estiramento



simétrico do grupo  $\text{SO}_3^-$ ), ocorrendo pequenas variações, dependendo da posição da substituição no anel aromático. A Figura 79-a apresenta três pequenos picos assinalados em  $1128\text{ cm}^{-1}$ ,  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1194\text{ cm}^{-1}$ . O primeiro pico ( $1128\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde à banda referente ao grupo sulfônico, enquanto os outros se referem às vibrações dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  presentes na estrutura. A Figura 80 apresenta os espectros Raman qualitativos das partículas do copolímero de TEOS/PTEOS/TMCS sulfonadas com  $\text{HCISO}_3$  e do copolímero de estireno sulfonado/ácido maleico (PSSAMA).

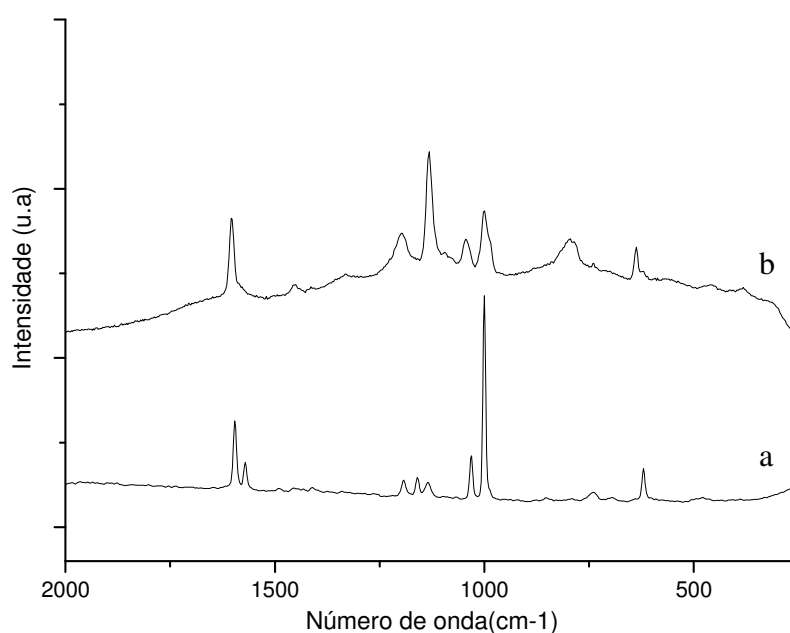


Figura 80 – Espectros Raman: a) TEOS/PTEOS/TMCS sulfonado com  $\text{HCISO}_3$  ( $40^\circ\text{C}$ ; 1 hora); b) PSSAMA

Os espectros da Figura 98 mostraram que o PSSAMA possui um forte sinal em  $1129\text{ cm}^{-1}$  e outro em  $1041\text{ cm}^{-1}$ , ambos referentes aos grupos sulfônicos presentes no material. O copolímero de TEOS/PTEOS apresentou um sinal em  $1128\text{ cm}^{-1}$ , indicando que a sulfonação realmente ocorreu nas reações que utilizaram  $\text{HCISO}_3$ , baixa temperatura e reduzido tempo reacional.

## 5.5. Caracterização das membranas poliméricas

As membranas à base de PVAI e PEI foram caracterizadas térmica, morfológica e espectroscopicamente. Além disso, as condutividades protônicas das membranas foram medidas e comparadas com a condutividade do Nafion, referência atual de membrana condutora para células a combustível a hidrogênio.

### 5.5.1. Absorção de água

O teste de absorção de água (*Water Uptake*) foi inicialmente realizado para as membranas à base de PVAI devido à solubilidade dessa matriz polimérica em meio aquoso. As membranas de PEI/PSSAMA também foram caracterizadas devido à presença do polímero sulfonado na mistura. Entretanto, as análises foram realizadas sem nenhum tipo de tratamento químico, uma vez que a matriz polimérica não é solúvel nesse solvente. Os resultados dos testes foram comparados ao resultado obtido para o Nafion.

Inicialmente, as membranas de PVAI/TEOS contendo aproximadamente 4% de partículas inorgânicas obtidas através do processo sol-gel, e 3 horas de reação foram reticuladas: i) quimicamente; ii) termicamente, através de prensagem a quente ou iii) utilizando ambas as técnicas. Segundo Nagarale *et al.* (2005) [75], pode-se obter eficiente reticulação de membranas à base de PVAI utilizando-se uma solução composta por formaldeído (54,1g), sulfato de sódio (150,0g), ácido sulfúrico (125,0g) e água (470,0g). O autor obteve membranas poliméricas utilizando, além de partículas de sílica, 5 gramas de PVAI em 100 ml de água deionizada. As membranas foram imersas na solução por 2 horas à temperatura de 60°C. A Figura 81 apresenta as curvas referentes ao teste de absorção de água.

O teste de absorção de água à temperatura ambiente mostrou que as membranas reticuladas quimicamente e posteriormente prensadas apresentaram melhor resistência ao inchamento. Essas membranas absorveram cerca de 30% de água em relação ao seu peso, valor relativamente maior que o observado para a membrana de Nafion, que absorveu 17% de água. As membranas reticuladas na solução à base de formaldeído apresentaram 41% de inchamento, enquanto as

membranas que foram somente prensadas absorveram 78% de água. A membrana sem nenhum tratamento não se solubilizou em meio aquoso devido à presença do alcóxido de silano, mas produziu um inchamento de 120%, o que evidenciou a eficiência na reticulação das membranas de PVAI pelo processo descrito.

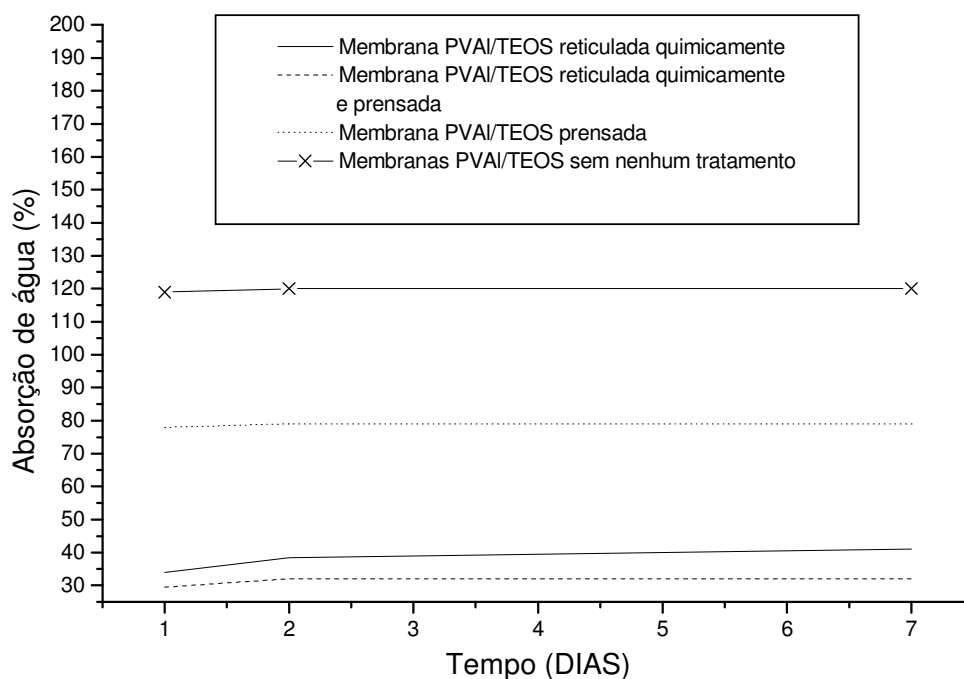


Figura 81 – Curvas de absorção de água das membranas de PVAI/TEOS contendo 4% de partículas inorgânicas

As membranas de PEI/PSSAMA foram submetidas à análise de absorção de água também à temperatura ambiente, e os resultados obtidos comparados ao Nafion. As membranas foram inicialmente deixadas por 48 horas em um bécher contendo água destilada. O Nafion exibiu uma rápida absorção de água nas primeiras horas, alcançando o equilíbrio após aproximadamente 24 horas. As membranas de PEI/PSSAMA mostraram comportamento inverso, absorvendo nos instantes iniciais, menos de 1% de água, devido a baixa hidrofiliabilidade do PEI. Esse valor permaneceu constante para a membrana de PEI e para as membranas obtidas com a misturas de PEI/PSSAMA contendo 1 e 3% do polímero sulfonado. Entretanto, quando o teor de PSSAMA aumentou nas misturas, a quantidade de água absorvida aumentou gradativamente, devido à presença dos grupamentos sulfônicos na mistura. Esses grupos são altamente hidrofílicos, o que possibilitou a

ocorrência de uma elevada absorção de água em relação ao PEI puro. A Figura 82 mostra as curvas referentes à absorção de água das misturas PEI/PSSAMA contendo 1, 3, 5 e 10% (em massa) do polímero sulfonado em comparação às membranas de PEI e Nafion. A quantidade de água retida pela mistura, mesmo para as que possuíam maior concentração de PSSAMA foi significativamente menor do que a observada para o Nafion, indicando o caráter hidrofóbico dessas membranas, o que tende a reduzir não só a transposição de água (*cross-over*) mas também a condutividade protônica, se a hidratação não atingir patamares suficientes para o transporte de íons.

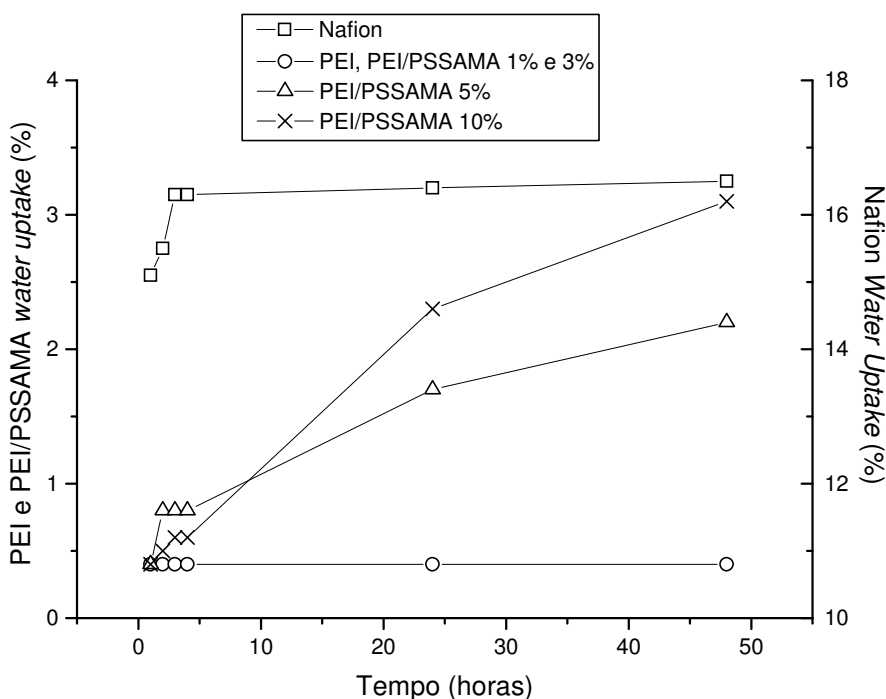


Figura 82 – Curvas de absorção de água com tempo das membranas de PEI, PEI/PSSAMA e Nafion

### 5.5.2. Comportamento térmico

As membranas de PEI foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de TGA, DSC e DMTA. As membranas de PVAI/PSSAMA/TEOS foram caracterizadas através de análise termogravimétrica, uma vez que aquelas obtidas através da utilização de partículas oriundas da homopolimerização do TEOS com posterior terminação e sulfonação não continham grupos sulfônicos.

### 5.5.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A membrana de PVAI/PSSAMA/TEOS obtidas com razões mássicas de 1/1/1 e 2 horas de tempo reacional foi caracterizada termicamente através de TGA. A Figura 83 apresenta a curva de TGA/DTG.

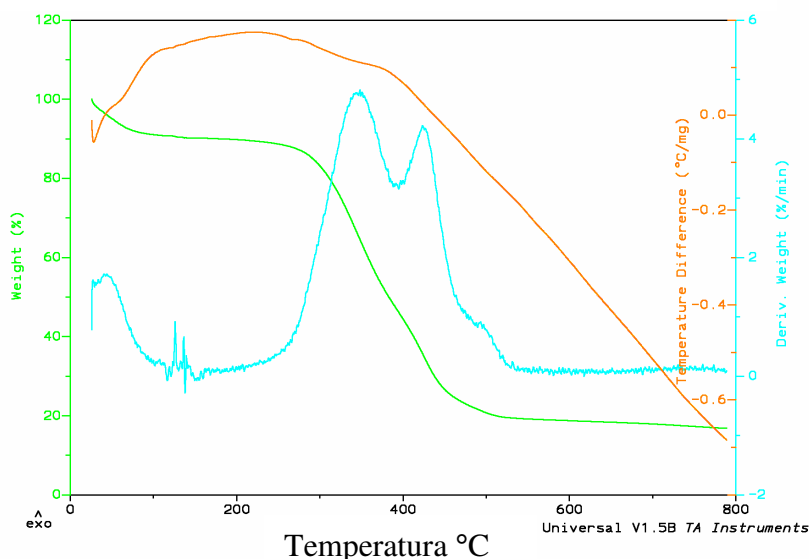


Figura 83 – Curvas de TGA da membrana de PVAI/PSSAMA/TEOS com razões mássicas 1/1/1

As curvas de TGA/DTG da mistura mostraram a ocorrência de três principais estágios de degradação. Segundo Kim D. S. *et al.* (2004) [62-64], que sintetizou membranas de PVAI/SiO<sub>2</sub> utilizando como composto introdutor de grupamentos sulfônicos o ácido sulfusuccínico (SSA), o primeiro patamar de degradação térmica é referente a perda de moléculas de água adsorvidas pela membrana. Ainda segundo o autor, entre 200 e 400°C ocorre um estágio de dessulfonação da membrana, devido perda SSA. Acima de 450°C a matriz polimérica começa a se degradar, podendo ocorrer pequenas variações, dependendo da quantidade de material inorgânico presente na membrana. Comportamento similar foi observado nas membranas de PVAI/PSSAMA/TEOS. Inicialmente, 10% de água adsorvida foi eliminada, ocorrendo posteriormente um estágio de dessulfonação entre 280 e 450°C aproximadamente, devido a perda de PSSAMA. Essa degradação pode ser

melhor percebida através da curva da derivada da curva de TG (DTG), que aponta um pico com máximo em aproximadamente 400°C. Após essa temperatura, possivelmente a matriz polimérica começou a se deteriorar. As curvas de TGA/DTG mostraram que as membranas baseadas em PVAI/PSSAMA/TEOS possuem boa estabilidade térmica, podendo ser utilizadas em temperaturas em torno de 250°C.

As curvas de TGA das membranas de PEI, PEI/PSSAMA e do polímero condutor puro são apresentadas na Figura 84. As temperaturas de degradação ( $t_i$ ) e a massa residual a 600°C foram calculadas para as amostras. As curvas mostram que todas as membranas baseadas em PEI possuem alta resistência térmica, e em princípio, poderiam ser utilizadas em temperaturas relativamente elevadas. A degradação térmica das membranas se iniciou em temperaturas superiores a 400°C.

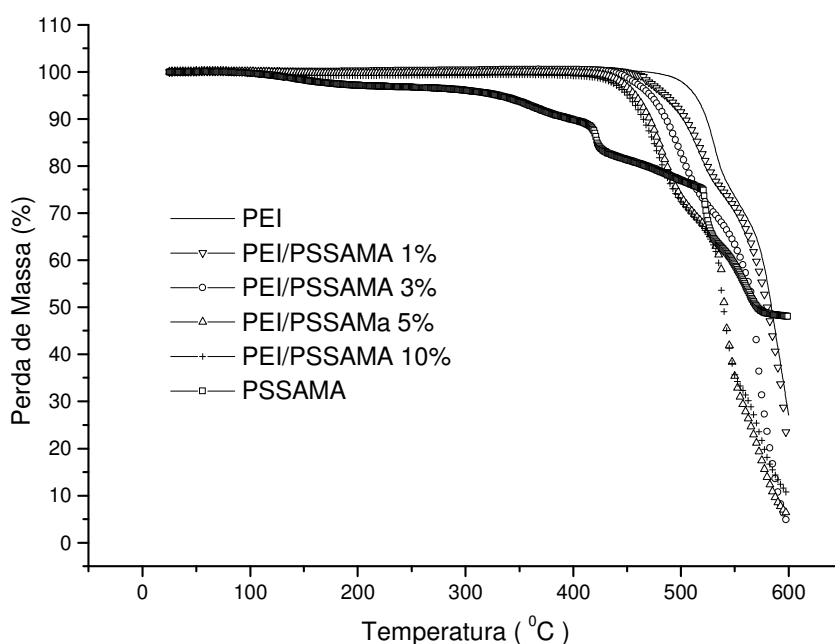


Figura 84 – Curvas de TGA das membranas de PEI, PEI/PSSAMA e PSSAMA

A membrana de PEI apresentou dois estágios de degradação em 465 e 537°C, respectivamente, e 27% de massa residual a 600°C. O PSSAMA apresentou comportamento distinto, onde cinco perdas de massa foram observadas: 95, 170, 317, 420 e 515°C. A primeira delas (95°) foi atribuída à eliminação de água adsorvida no material, que é altamente hidrofílico. Segundo Jiang *et al.* (2005) [99] a perda dos grupos sulfônicos em membranas baseadas em Nafion ocorre em 317°C.

O PSSAMA apresentou uma perda de massa exatamente na mesma temperatura citada pelo autor, a qual foi atribuída a dessulfonação do polímero, através da eliminação dos grupos  $-SO_3H$ . As misturas poliméricas contendo 1, 3, 5 e 10% de PSSAMA mostraram comportamento similar ao PEI, apresentando as primeiras perdas de massa em 454, 436, 423 e 405°C, respectivamente. Como as membranas baseadas em PEI são altamente hidrofóbicas e a quantidade de PSSAMA na matriz polimérica foi bastante reduzida, nenhuma perda de massa atribuída à água adsorvida foi observada.

As curvas de perda de massa da Figura 84 mostraram relativa diminuição na estabilidade térmica das membranas de PEI/PSSAMA quando o teor do polímero sulfonado aumentava. Entretanto, foi observado um aumento considerável na resistência térmica das misturas poliméricas em relação ao PSSAMA, indicando um aumento na estabilidade dos grupos sulfônicos presentes nas membranas. A membrana à base de PEI menos resistente termicamente foi aquela que continha teor de PSSAMA igual a 10%, onde o início da decomposição ocorreu a 405°C, indicando potencial aplicabilidade em temperaturas elevadas apesar da presença dos grupos sulfônicos. A boa estabilidade térmica das membranas também está relacionada aos baixos teores de PSSAMA utilizados para a obtenção das misturas poliméricas. A Tabela 8 apresenta os parâmetros térmicos obtidos através da análise de TGA para PEI, PSSAMA e para as membranas baseadas na mistura dos dois polímeros.

Tabela 8 – Resultados das análises de TG para PEI, PSSAMA e para as misturas poliméricas de PEI/PSSAMA

Amostra		t <sub>1</sub> (°C)	t <sub>2</sub> (°C)	t <sub>3</sub> (°C)	t <sub>4</sub> (°C)	t <sub>5</sub> (°C)	Massa residual a 600°C (%)
PEI		465	531	-	-	-	27
PEI/ PSSAMA	1%	454	519	-	-	-	19
	3%	436	511	-	-	-	4
	5%	423	496	-	-	-	6
	10%	405	490	-	-	-	10
PSSAMA		95	170	317	420	515	48

a) t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub>, t<sub>4</sub> e t<sub>5</sub> são as temperaturas dos máximos dos picos de DTG observados nas amostras.

### 5.5.2.2. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

PEI, PSSAMA e as membranas formadas através da mistura desses materiais foram analisadas por DSC. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 85. PEI e PSSAMA apresentaram apenas uma  $T_g$ , que pôde ser observada em 216°C e 105°C, respectivamente. A mistura polimérica contendo 1% de PSSAMA apresentou comportamento similar ao do polímero puro, apresentando também uma única  $T_g$  a 216°C. Esse comportamento é devido a pouca quantidade de polímero sulfonado disperso na matriz de PEI, o que resulta na não observação da  $T_g$  do componente sulfonado. Entretanto, quando a quantidade de PSSAMA aumentou na mistura, o aparecimento de uma nova  $T_g$  pôde ser observado, indicando que possivelmente a membrana obtida apresenta morfologia heterogênea, constituída de duas fases distintas. A Tabela 9 apresenta os valores das transições vítreas dos polímeros puros e também das misturas poliméricas.

A partir do segundo aquecimento nas análises de DSC, não há mais influência da história térmica do polímero e as propriedades térmicas são resultantes apenas da estrutura química das espécies analisadas, nas condições específicas de análise. O PSSAMA apresentou um pico endotérmico similar a uma fusão, próximo a 100°C, que está relacionado à presença de grupos sulfônicos nas cadeias poliméricas. Como esperado, nenhum pico de fusão cristalina foi identificado para nenhuma das outras membranas obtidas, uma vez que o PEI e o PSSAMA são polímeros amorfos.

As misturas poliméricas não apresentaram nenhum aumento na  $T_g$  devido à presença do PSSAMA, demonstrando que a estrutura formada possivelmente possuía fases distintas, isto é, as membranas formadas através da mistura de PEI/PSSAMA apresentaram heterogeneidade. Entretanto, na mistura polimérica que continha 10% de PSSAMA, além das transições características do PEI e do PSSAMA puros, foi observada uma transição intermediária em aproximadamente 140°C, o que indica um outro domínio, em que pode existir certa miscibilidade entre os componentes. Essa transição não apareceu nas outras misturas devido ao baixo teor de PSSAMA utilizado na obtenção das membranas.



As curvas de DSC das membranas de PEI e PEI/PSSAMA 1% apresentaram relaxação entálpica na  $T_g$ . Esse comportamento foi observado devido às condições de resfriamento empregadas na análise. Como o PEI é um polímero amorfo, o primeiro aquecimento no DSC e o resfriamento lento possibilitaram certa ordenação estrutural das moléculas, originando a relaxação entálpica percebida no segundo aquecimento<sup>100</sup>.

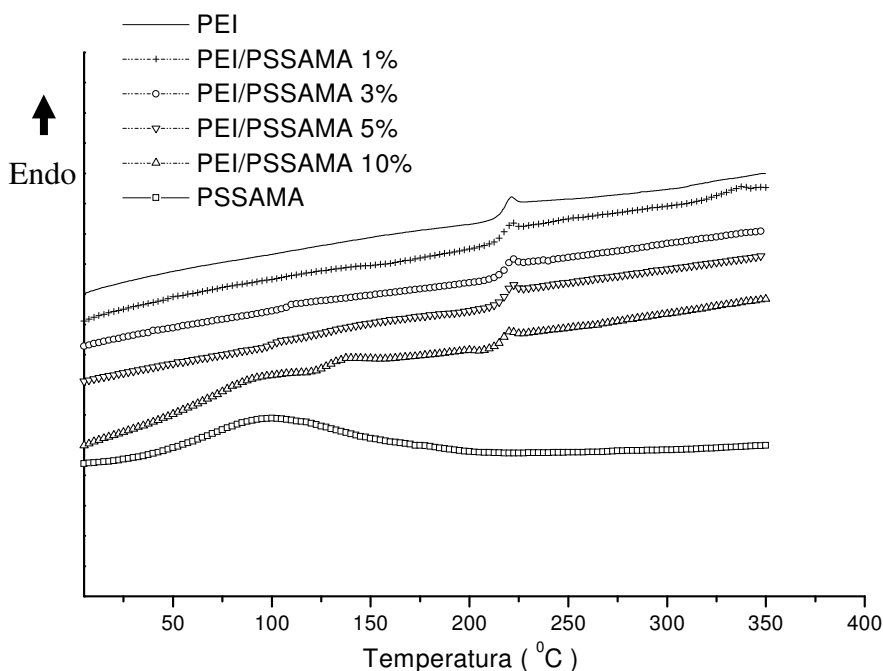


Figura 85 – Curvas de DSC (2º aquecimento) para as membranas de PEI e PEI/PSSAMA

Tabela 9 – Transições vítreas obtidas por DSC para PEI, PSSAMA e misturas poliméricas de PEI/PSSAMA

Amostra	$T_{g1}$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)	$T_{g3}$ (°C)
PEI	–	–	216
PEI/ PSSAMA 1%	–	–	216
PEI/ PSSAMA 3%	108	–	216
PEI/ PSSAMA 5%	100	–	216
PEI/ PSSAMA 10%	97	139	216
PSSAMA	105	–	–

### 5.5.2.3. Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA)

DMTA é uma técnica de análise térmica, na qual a amostra é submetida a uma tensão ou deformação do tipo oscilatória, onde a resposta do material é expressa através de um módulo complexo, sendo desdobrado em três componentes: um real, outro imaginário e um terceiro que diz respeito ao amortecimento mecânico do material<sup>101</sup>. Os módulos de armazenamento  $E'$  (componente elástica) e perda  $E''$  (componente viscosa) das membranas foram obtidos através dessa técnica e os valores de  $T_g$  foram assinalados a partir do pico de  $Tan \delta (E''/E')$  em função da temperatura.

As curvas de DMTA das membranas de PEI e das misturas poliméricas de PEI/PSSAMA mostraram uma tendência na diminuição da  $T_g$  quando o teor de PSSAMA aumentou nas misturas. Esse comportamento indicou que possivelmente a mobilidade das cadeias tende a aumentar quando grandes quantidades do copolímero de estireno sulfonado são adicionadas. As misturas que utilizaram apenas 1% e 3% de PSSAMA praticamente não alteraram as propriedades da matriz de PEI. Quando os teores de PSSAMA se elevam, parece existir certa solubilidade parcial das cadeias do polímero sulfonado na matriz de PEI. A Figura 86 mostra as curvas de DMTA na região onde ocorreu a temperatura de transição vítrea para o PEI e para as misturas poliméricas.

As membranas de PEI e PEI/PSSAMA 1% apresentaram  $T_g$  igual a 224°C, enquanto que as misturas que continham 3, 5 e 10% do polímero sulfonado apresentaram temperatura de transição vítrea igual a 222°C. Esse comportamento mostrou uma discreta tendência na diminuição da  $T_g$  em função da adição do PSSAMA. A Tabela 10 apresenta os parâmetros das análises de DMTA para a matriz de PEI e as misturas PEI/PSSAMA.

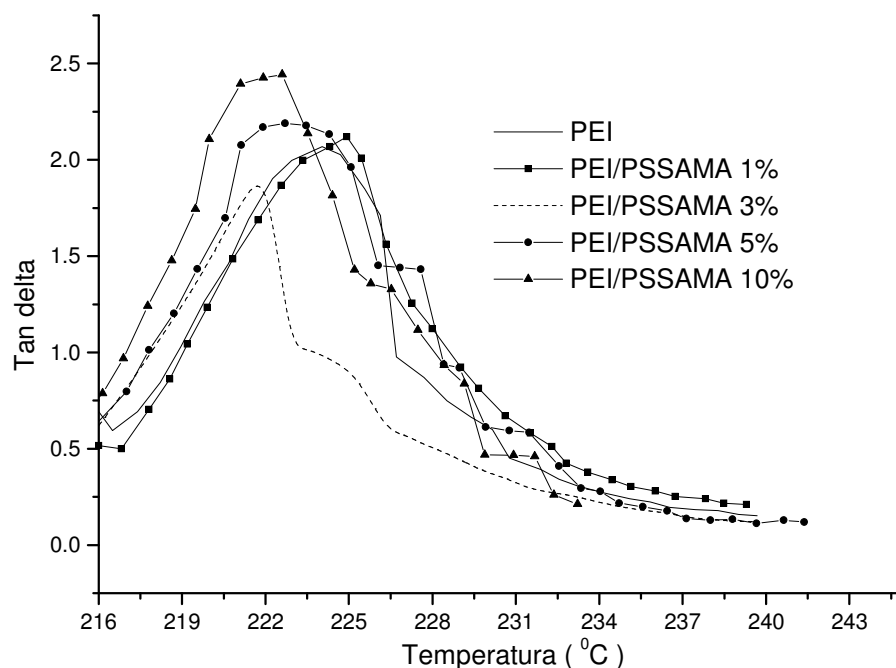


Figura 86 – Curvas de  $\text{Tan } \delta$  em função da temperatura do PEI e das misturas poliméricas PEI/PSSAMA

Tabela 10 – Transição vítrea e módulos de armazenamento ( $E'$ ) obtidos por DMTA para as membranas de PEI e as misturas de PEI/PSSAMA

Amostra	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$E'_{50}$ ( $10^7$ Pa)	$E'_{100}$ ( $10^7$ Pa)	
PEI	224	8.2	3.8	
PEI/ PSSAMA	1%	7.4	6.7	
	3%	222	3.4	0.6
	5%	222	3.2	0.9
	10%	222	1.5	0.5

O módulo de armazenamento ( $E$ ) a  $50^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$  apresentou um aumento quando baixos teores de PSSAMA foram utilizados nas misturas poliméricas. Entretanto, quando a quantidade do polímero sulfonado aumentou, o módulo de armazenamento decaiu abruptamente. Esse efeito pôde ser claramente percebido em  $100^{\circ}\text{C}$ , devido a maior proximidade em relação à  $T_g$  do PSSAMA.

A Figura 87 apresenta as curvas de  $E'$  versus temperatura na região da  $T_g$ . O aumento abrupto no  $E'$  pode ser percebido para as misturas poliméricas onde 1 e 3% de PSSAMA foram utilizados. Segundo Ruvulo-Filho *et al.* (2004) [100], filmes amorfos de PEI podem apresentar um efeito de antiplastificação, que pode ser percebido através do aumento do módulo elástico do material. Possivelmente, quando teores baixos de PSSAMA foram utilizados, clusters do polímero sulfonado presentes na matriz de PEI favoreceram o surgimento desse efeito. Entretanto, quando teores maiores de PSSAMA foram utilizados, o efeito de antiplastificação não foi observado, o que pode indicar a existência de solubilidade parcial entre a matriz de PEI e o polímero sulfonado, quando quantidades crescentes de PSSAMA são misturadas ao PEI. De fato, a mistura PEI/PSSAMA 10% parece apresentar certa miscibilidade entre as fases, como pôde ser observado na curva de DSC da membrana, que apresentou uma relaxação intermediária entre as  $T_g$ 's dos polímeros isolados.

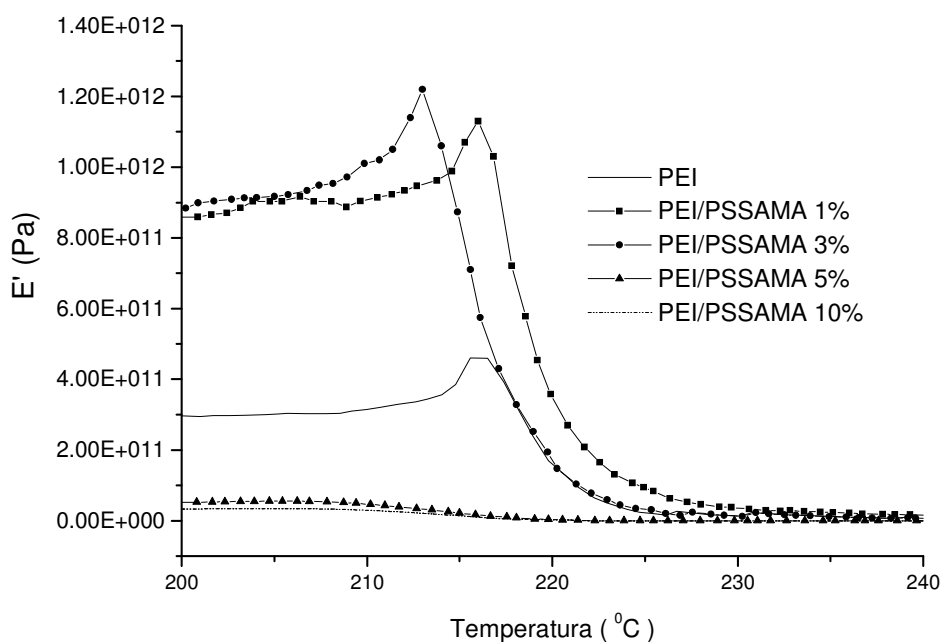


Figura 87 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) do PEI e das membranas obtidas com as misturas PEI/PSSAMA

As curvas de DMTA mostraram um pequeno aumento no módulo de armazenamento ( $E'$ ), momentos antes da abrupta decaída causada pela transição vítrea do material. Esse comportamento foi atribuído à relaxação entálpica existente nas membranas, possivelmente causada pelo aumento na mobilidade das cadeias,

originando certa ordenação estrutural pouco antes da  $T_g$ . A relaxação entálpica também pôde ser evidenciada nas curvas de DSC dessas membranas.

### **5.5.3. Morfologia das membranas**

A morfologia das membranas foi analisada através de técnicas como SEM-EDS e TEM.

#### **5.5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – Microscopia de Energia Dispersiva (SEM – EDS)**

As membranas analisadas por SEM-EDS foram imersas em nitrogênio líquido e fraturadas antes da visualização.

As membranas de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> submetidas à análise de SEM-EDS foram obtidas utilizando-se as mesmas condições reacionais, nas diferentes relações mássicas, 1/1/1, 1/1/2, 1/1/5 e 1/2/1, respectivamente. A Figura 88 mostra as micrografias das membranas de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> com razão mássica 1/1/1. As micrografias mostraram que as partículas inorgânicas estão presentes em toda a extensão das membranas, formando aglomerados de cerca de 1 µm de diâmetro. Nagarale *et al.* (2005) [75] sintetizou membranas de PVAI e sílica através do processo sol-gel e observou aglomerados de partículas aleatoriamente distribuídos e diversas cavidades presentes na matriz polimérica, principalmente quando a superfície de fratura foi analisada. Esse comportamento também foi observado para as membranas de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> obtidas nesta Tese, onde as partículas de sílica são nitidamente destacáveis nos polímeros, que apresentaram elevado grau de miscibilidade entre si.

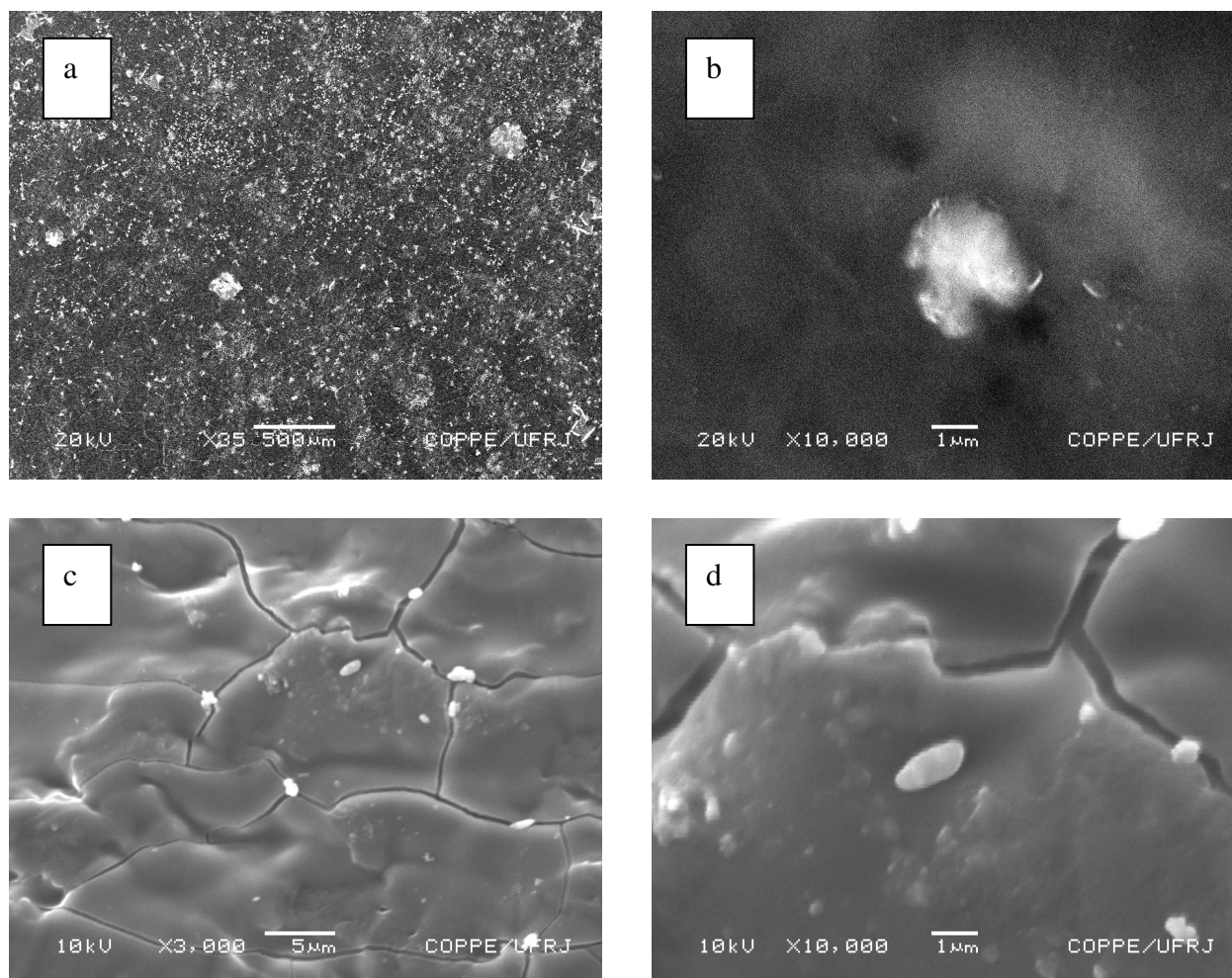


Figura 88 – Micrografias de SEM da membrana de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> com razão mássica 1/1/1: a) e b) superfície; c) e d) seção transversal

As membranas obtidas com razões mássicas iguais a 1/1/2 e 1/1/5 apresentaram baixa resistência mecânica, devido ao elevado teor de material inorgânico na matriz polimérica, tornando-as quebradiças e difíceis de serem manipuladas. A Figura 89 apresenta as micrografias dessas membranas.

As micrografias das membranas com altos teores de sílica também apresentaram aglomerados de partículas distribuídos por toda superfície de fratura. Os aglomerados inorgânicos (*clusters*) possuíam tamanhos variados, entre 1 e 6  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. O excesso de sílica presente nessas membranas proporcionou um aumento abrupto na rigidez das mesmas, impossibilitando a formação de um filme homogêneo, sem fissuras ou trincas, limitando demasiadamente a aplicabilidade do material.

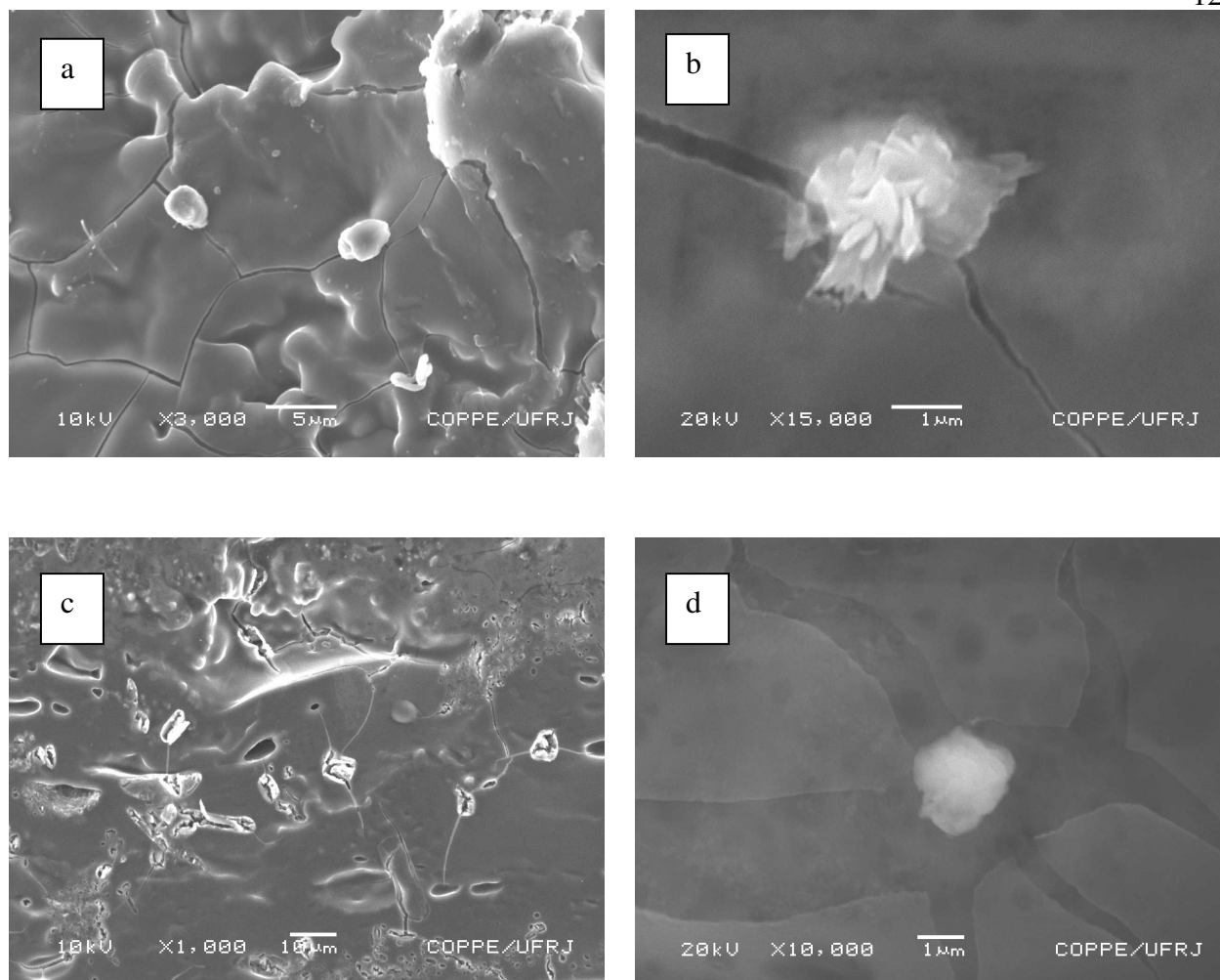


Figura 89 – Micrografias de SEM das superfícies de fratura das membranas de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> com a) e b) razão mássica 1/1/2; c) e d) razão mássica 1/1/5

As membranas obtidas com excesso de PSSAMA apresentaram separação de fases, indicando que a miscibilidade entre PVAI e o polímero sulfonado ocorre quando não existe excesso de um dos componentes. A mistura PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> com razão mássica 1/2/1 foi obtida e as micrografias são apresentadas na Figura 90. A mistura onde o teor de PSSAMA foi cinco vezes maior em relação aos demais não apresentou propriedades mecânicas suficientes para que pudessem ocorrer as caracterizações.

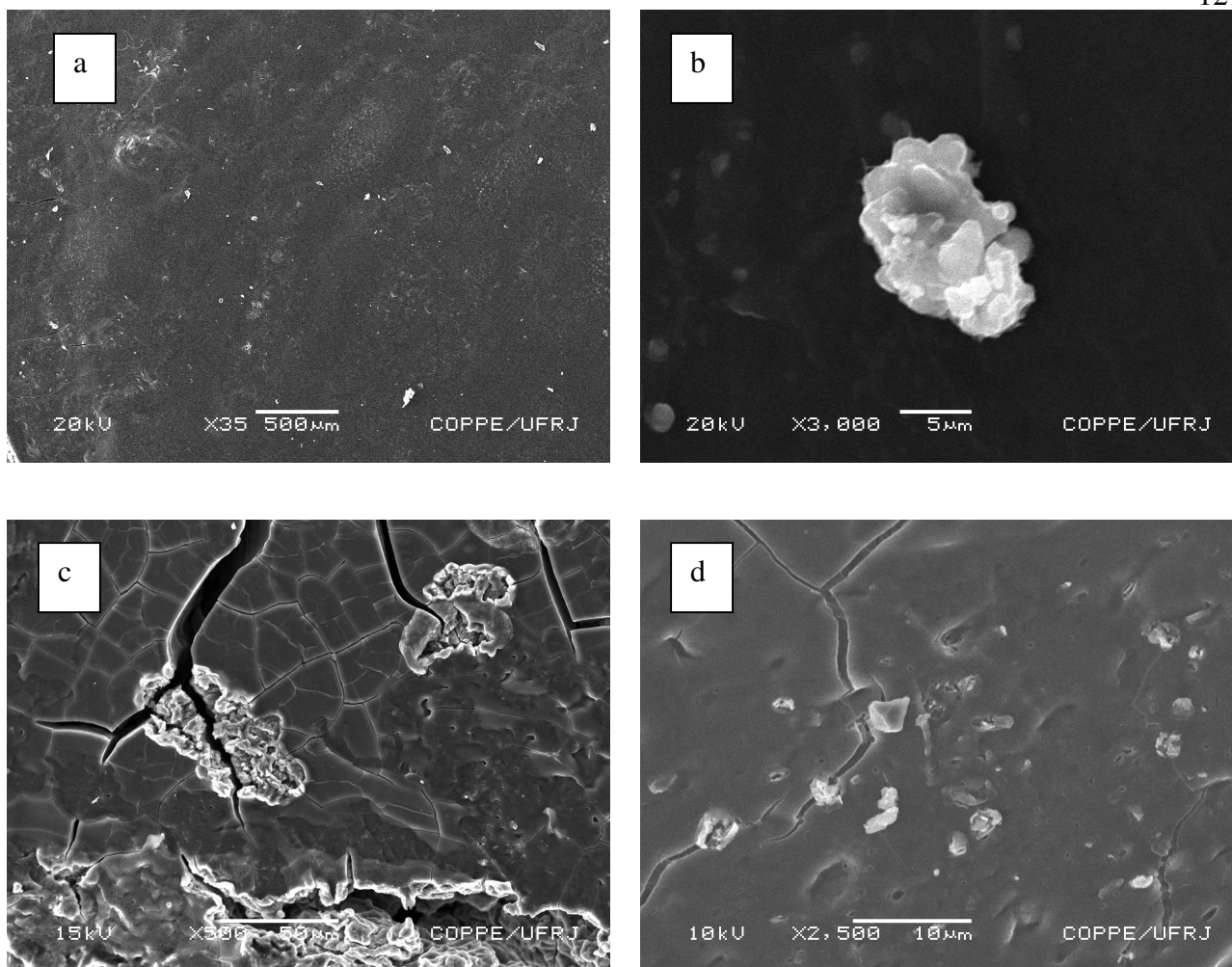


Figura 90 – Micrografias de SEM das superfícies de fratura das membranas de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> com razão mássica 1/2/1: a) e b) superfície; c) e d) seção transversal

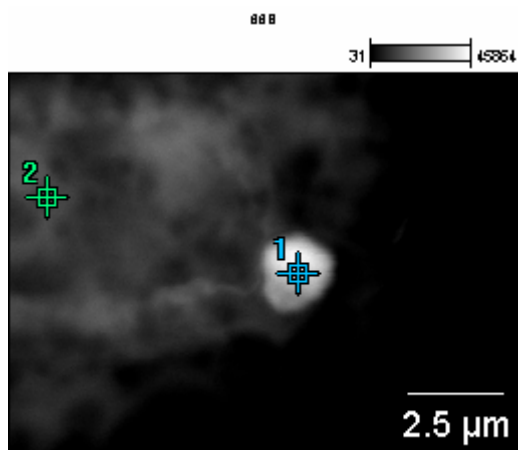
As micrografias da superfície da membrana mostraram que apesar de existirem aglomerados do polímero sulfonado, os *clusters* inorgânicos continuam distribuídos aleatoriamente por toda a extensão da membrana. Na Figura 90 b é possível observar que o aglomerado de partículas inorgânicas pode apresentar dimensões extremamente elevadas, de aproximadamente 15 μm. As micrografias da superfície de fratura mostraram a presença dos *clusters* de PSSAMA. A Figura 90 C mostrou que a membrana apresentou heterogeneidade quando PSSAMA foi utilizado em excesso na mistura. Comportamento similar não foi evidenciado quando quantidades equivalentes de PVAI e PSSAMA foram utilizados, indicando que uma membrana com razão mássica 1/1/1 deve conter melhor distribuição dos grupos -SO<sub>3</sub>H na matriz polimérica e, conseqüentemente, melhor condutividade protônica.



A Microscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizada para caracterizar as diferenças existentes entre as fases que compõe a membrana de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub>, conforme mostra a Figura 91. Kim *et al.* (2004) [62-64] utilizou o EDS para identificar a presença de átomos de enxofre nas membranas híbridas à base de PVAI e ácido sulfusuccínico (SSA), obtidas através por processo sol-gel. Os grupos sulfônicos nessas membranas eram provenientes do SSA disperso na mistura.

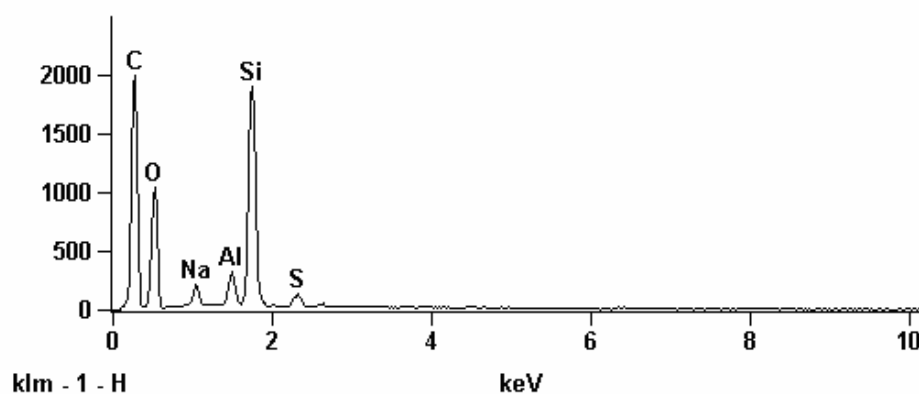
Os espectros de EDS das membranas de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> (1/1/1) mostraram que regiões distintas eram compostas pelos mesmos elementos químicos, mas existiam diferenças quantitativas. Quando teores equivalentes dos componentes foram utilizados, as misturas formadas apresentaram 2 fases distintas, uma composta de aglomerados microparticulados de sílica e outra predominantemente polimérica (PVAI/PSSAMA). Os *clusters* inorgânicos apresentaram elevado teor de silício (Figura 91 – Ponto 1) e um baixo teor de enxofre, indicando que as partículas estavam embebidas pela matriz de PVAI/PSSAMA. O espectro apresentado na Figura 91 – Ponto 2 corrobora esse argumento, pois apesar da presença de silício ser quase imperceptível, indicando que apenas partículas de tamanho reduzido se encontravam dispersas no polímero, o teor de PSSAMA permaneceu quase inalterado.

As membranas formadas através da mistura de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> com relação das massas de 1/1/1 possivelmente possuíam uma boa dispersão dos grupos sulfônicos por toda matriz polimérica. Apesar da membrana ser um híbrido orgânico-inorgânico, as partículas de sílica aparentemente não inibiram a dispersão dos grupos transportadores protônicos pela superfície do filme, fator imperativo para uma boa condutividade iônica. Além disso, os clusters inorgânicos melhoraram a resistência térmica e mecânica das misturas poliméricas.



Ponto 1

Full scale counts: 2000



Ponto 2

Full scale counts: 2000

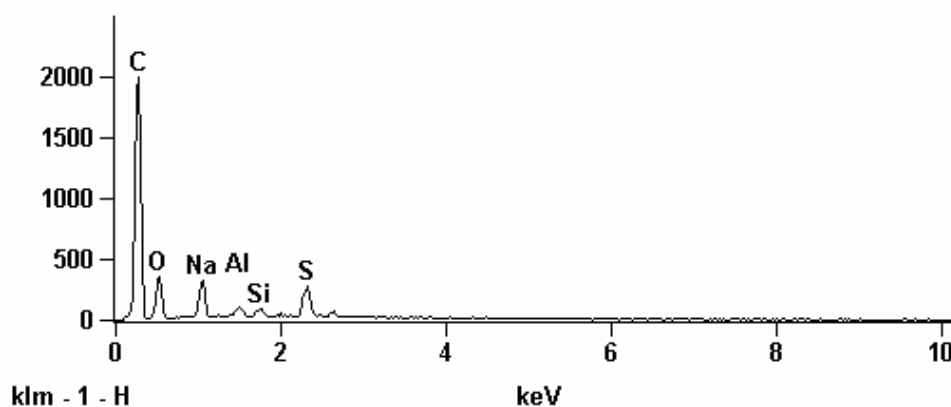


Figura 91 – Espectros de EDS pontuais da membrana de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> (1/1/1)

O espectro de EDS de toda a superfície da membrana de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> (1/1/1) mostrou um elevado teor de enxofre, indicando que a membrana poderia apresentar boa condutividade protônica. O teor de partículas inorgânicas dispersas na matriz polimérica também foi elevado, devido a grande concentração de silício

distribuído na membrana. A Figura 92 apresenta o espectro de EDS superficial da mistura PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> (1/1/1). Além do carbono, oxigênio, silício e enxofre, apareceram nos espectros traços de alumínio e uma quantidade considerável de sódio. O alumínio é proveniente do aparato onde as membranas foram alocadas para a análise e o sódio está presente no PSSAMA, substituindo certo número de prótons nos grupos –SO<sub>3</sub>H.

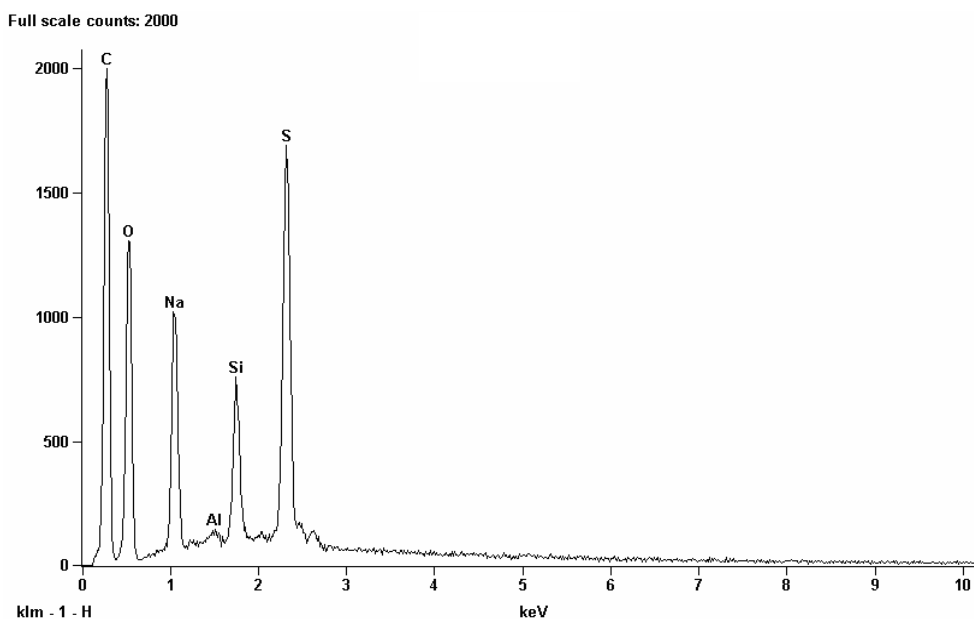


Figura 92 – Espectro de EDS da superfície da membrana de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> (1/1/1)

As membranas de PEI/PSSAMA com teores de 5 e 10% do polímero sulfonado, obtidas através de extrusão e prensagem da mistura dos dois polímeros foram também submetidas à análise de SEM. A Figura 93 apresenta as micrografias de SEM das seções transversais das membranas de PEI e de PEI/PSSAMA, indicando que misturas heterogêneas foram formadas. Entretanto, teores baixos de PSSAMA foram utilizados, e a quantidade de aglomerados presentes na matriz de PEI foi pequena, formando apenas *clusters* condutores isolados. As micrografias da Figura 93 mostram claramente a heterogeneidade das misturas com a formação de aglomerados de PSSAMA, que apesar de serem poucos, possuíam dimensões elevadas. A pouca concentração do PSSAMA pode ser também atribuída às

condições de processamento dos polímeros, que provavelmente contribuíram para que certo grau de degradação térmica do material sulfonado ocorresse.

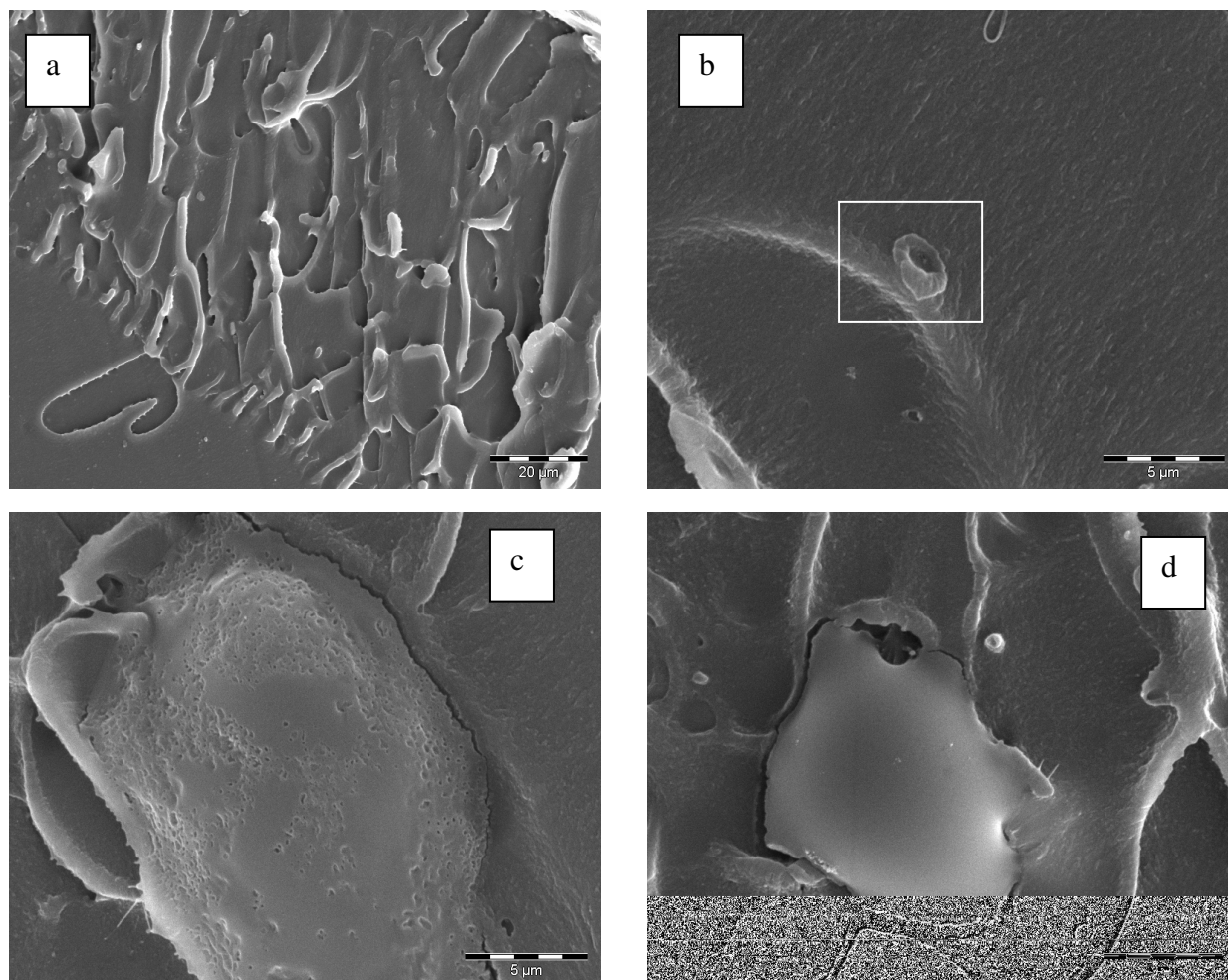


Figura 93 – Micrografias de SEM das seções transversais das membranas obtidas por extrusão e prensagem: a) PEI (1000X); b) e c) PEI/PSSAMA 5% (5000X) e d) PEI/PSSAMA 10%

As membranas obtidas através do processamento em câmara de mistura apresentaram morfologia totalmente singular em relação às obtidas via extrusão. As micrografias de SEM das membranas de PEI/PSSAMA com teores de 10, 30 e 50% do polímero sulfonado podem ser observadas nas Figuras 94, 95 e 96.

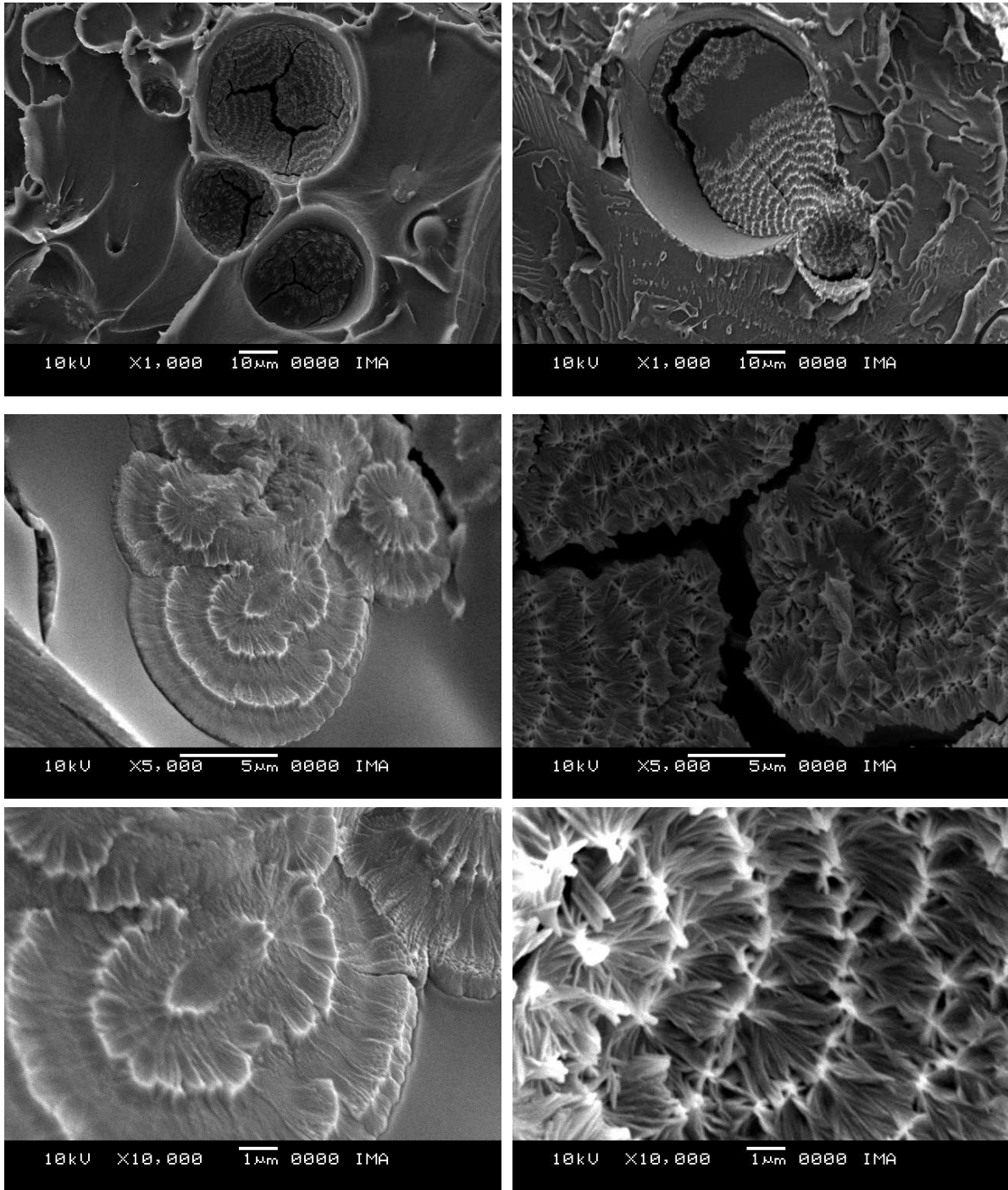


Figura 94 – Micrografias de SEM das membranas de PEI/PSSAMA 10% obtidas através de processamento em câmara de mistura

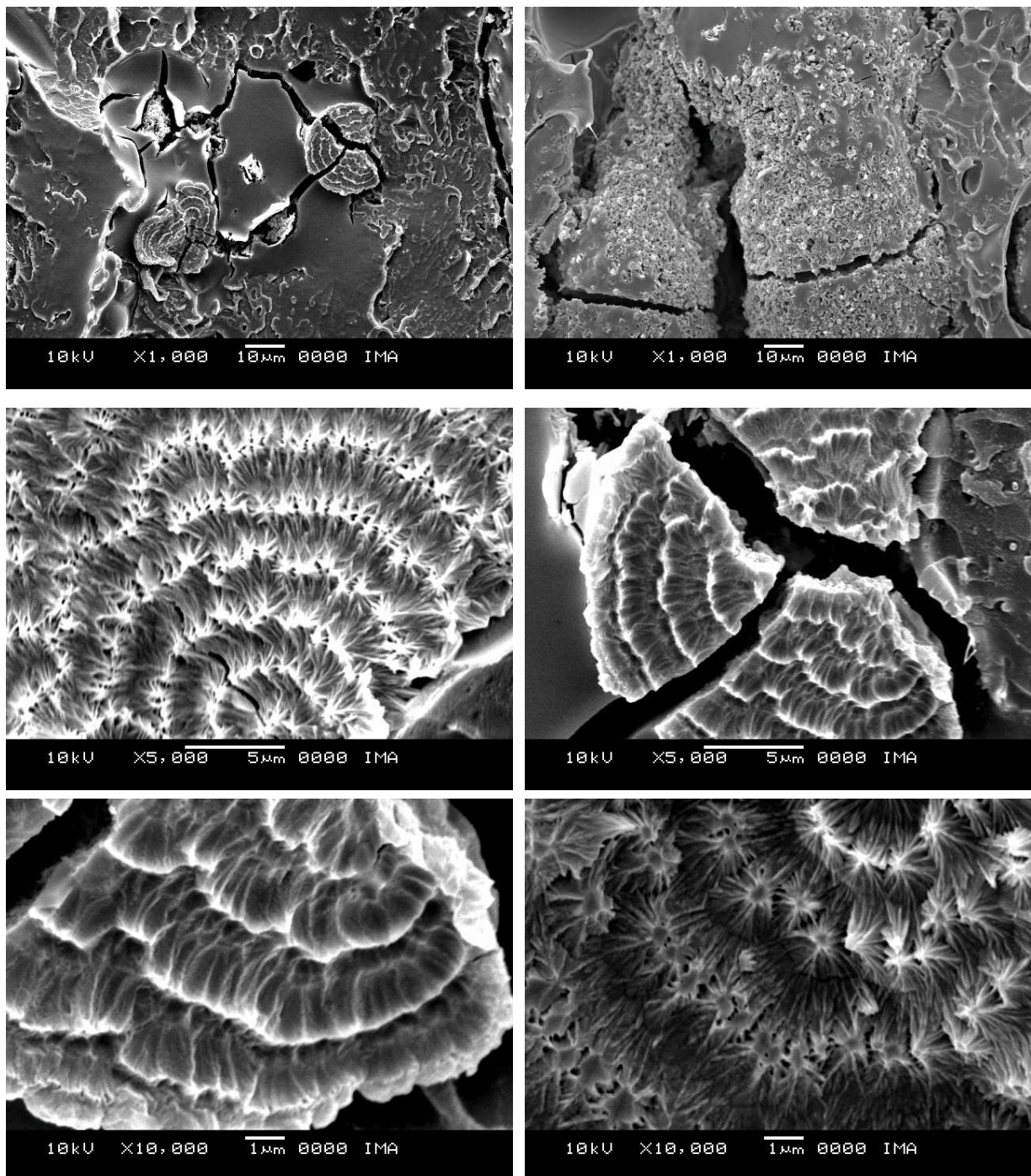


Figura 95 – Micrografias de SEM das membranas de PEI/PSSAMA 30% obtidas através de processamento em câmara de mistura

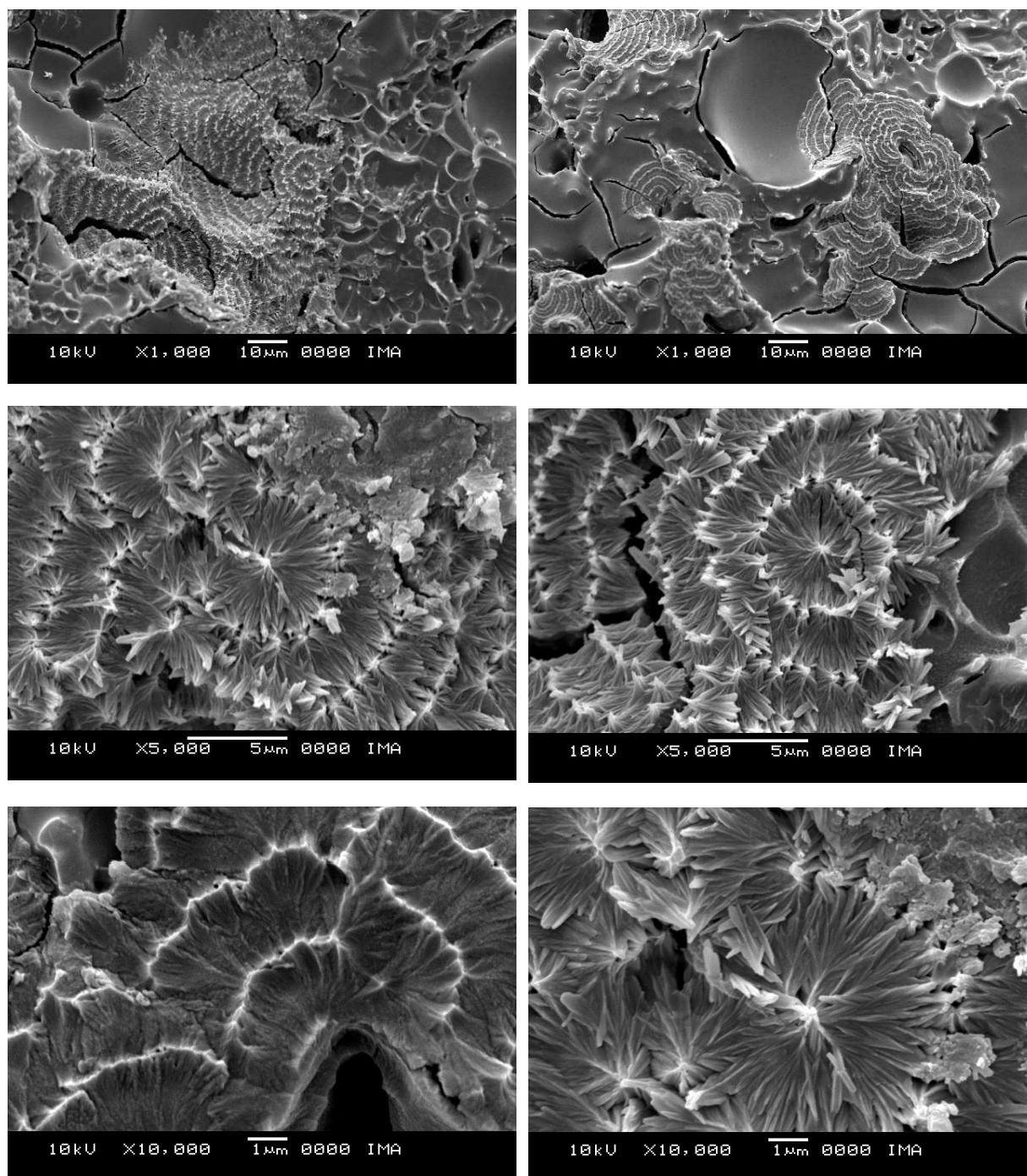


Figura 96 – Micrografias de SEM das membranas de PEI/PSSAMA 50% obtidas através de processamento em câmara de mistura

As micrografias de SEM das membranas obtidas através de processamento em misturador automático mostraram características diferentes em relação aos materiais preparados por extrusão. As membranas formadas utilizando diferentes teores de PSSAMA apresentaram morfologia heterogênea, indicando que independentemente do teor de polímero condutor ou do método de processamento para a obtenção das misturas, a compatibilidade entre a matriz polimérica de PEI e PSSAMA parece ser

baixa. Entretanto, os aglomerados de PSSAMA formados podem conter pequena quantidade de PEI distribuído internamente, o que pode ser indício da existência de compatibilidade parcial do PSSAMA em relação à matriz polimérica.

Os aglomerados de PSSAMA podem ser vistos em toda a extensão das membranas. Diferentemente das misturas extrusadas, a quantidade de *clusters* condutores presentes nas membranas obtidas através de câmara de mistura foi muito elevada, o que indica que deve ocorrer proximidade suficiente entre os grupos condutores para efetivo transporte iônico, apesar da heterogeneidade das mesmas. As misturas com 30 e 50% de PSSAMA apresentaram a superfície de análise com elevado número de imperfeições e rugosidade acentuada, indicando que grande quantidade do material sulfonado estava presente nas membranas.

A grande quantidade de material sulfonado presente nas membranas obtidas através da câmara de mistura provavelmente pode ser atribuída à utilização de condições mais brandas (290°C) em relação à extrusão (310°). As diferenças na temperatura e tempo de processamento parecem ter sido cruciais para a elevada taxa de grupamentos sulfônicos remanescentes após a formação do filme propriamente dito. Como exemplo, as membranas com 10% de PSSAMA obtidas através de câmara de mistura parecem conter elevado teor de polímero sulfonado em relação à mistura de igual proporção obtida via extrusão, conforme sugerem as micrografias de SEM. Isso pode ter ocorrido devido a melhor dispersão obtida na extrusora, que é conhecidamente equipamento com maior cisalhamento que o misturador.

### **5.5.3.2. Microscopia de Transmissão (TEM)**

Membranas de PEI/PSSAMA contendo 5% de polímero sulfonado disperso na matriz polimérica de PEI foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que permitiu analisar a morfologia e a distribuição do polímero sulfonado na matriz polimérica. As misturas poliméricas foram fotomicrografadas com aumentos de 12000X, 30000X e 85000X, conforme mostra a Figura 97.



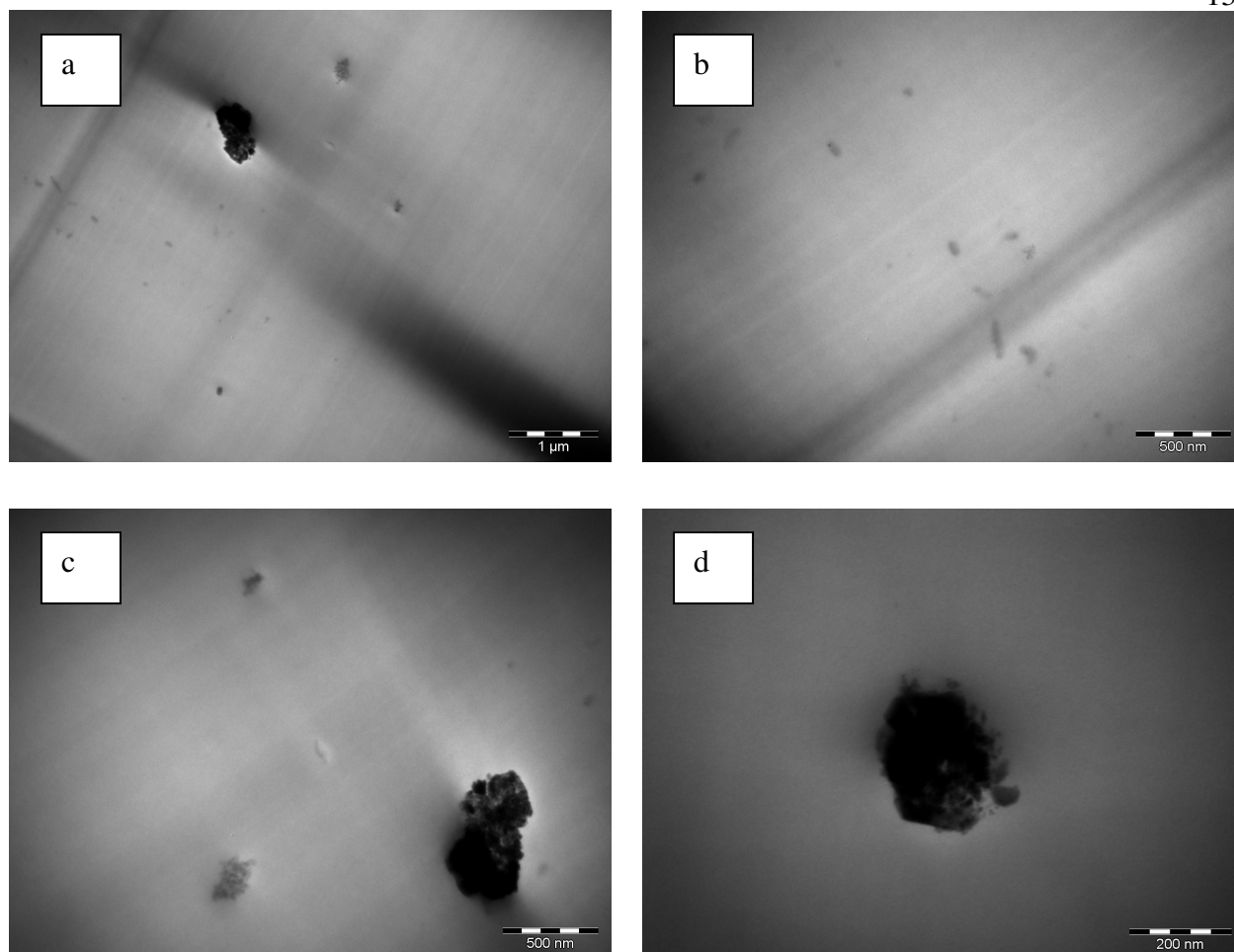


Figura 97 – Imagens de TEM da mistura PEI/PSSAMA com os seguintes aumentos:  
a) 12000X; b) e c) 30000X; d) 85000X

As fotomicrografias das membranas de PEI/PSSAMA com 5% de PSSAMA mostraram que em escala nanométrica a concentração do polímero sulfonado em relação à matriz polimérica foi muito baixa, e que a dispersão entre os *clusters* de material condutor foi considerável. Possivelmente uma mistura com essa concentração pode não possuir grupamentos condutores com proximidade suficiente para que ocorra efetiva condução iônica.

Os aglomerados de PSSAMA distribuídos na matriz polimérica de PEI apresentaram dimensões variadas, que variaram entre 1  $\mu\text{m}$  até tamanhos menores que 100 nm.

Na Figura 97 a imagem é apresentada com baixa magnitude (12000 vezes). A micrografia mostra pontos isolados de PSSAMA com diversas dimensões e largamente distribuídos na matriz polimérica de PEI. A Figura 97 b e c, com

aumentos de 30000 vezes, também caracterizou a baixa densidade de material sulfonado na mistura. Na Figura 97 c um aglomerado de PSSAMA com dimensão de aproximadamente 200 nm pôde ser identificado. Em todas as fotomicrografias foi possível perceber que os aglomerados de PSSAMA que se formaram na matriz de PEI eram compactos, não possuíam homogeneidade dimensional e eram amorfos.

A análise de TEM mostrou que apesar do polímero sulfonado estar presente na matriz polimérica após os processamentos efetuados para a obtenção da membrana, dificilmente uma mistura com tão pouco teor de PSSAMA obtida através de processamento em extrusora poderia originar material com condutividade protônica em escala satisfatória.

#### **5.5.4. Condutividade protônica das membranas**

As membranas de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> e PEI/PSSAMA (extrusadas e obtidas através de câmara de mistura) foram caracterizadas através de análise de impedância e os valores de condutividade protônica foram comparados ao Nafion.

As membranas à base PVAI (1/1/1) previamente reticuladas (com solução à base de formol e prensagem) foram submetidas a um pré-tratamento de hidratação, condição necessária para que as membranas possam transportar cargas iônicas. A hidratação foi conduzida segundo método descrito na literatura<sup>102</sup>. Formas circulares das membranas foram dispostas em uma célula com mesmo formato e área igual a 1 cm<sup>2</sup>, composta por 2 eletrodos cuja distância de separação foi delimitada pela espessura da membrana. Os espectros de impedância expressos na forma de Gráficos de Nyquist, das membranas de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> e Nafion previamente hidratadas são mostrados nas Figuras 98 e 99.

Os valores da resistência das membranas foram obtidos através dos gráficos de Nyquist. Segundo Jiang *et al.*(2005) [99] e Aparício *et al.* (2005) [103] a interseção do semicírculo com o eixo real no ponto de maior frequência fornece o valor da resistência elétrica. Ainda de acordo com os autores, o aumento na temperatura de análise origina semicírculos menores, devido à redução da resistência elétrica dos materiais, o que resulta em maiores condutividades protônicas, que geralmente é

termicamente estimulada. As análises das membranas à base de PVAI e PEI foram realizadas à temperatura ambiente.

Segundo Silva *et al.* (2004) [104] a resistência das membranas e conseqüentemente a condutividade protônica depende ainda do estado de hidratação utilizado na análise. De acordo com o autor, o Nafion pode apresentar diferentes valores de condutividade, dependendo do grau de hidratação e ainda da técnica utilizada para efetuar as medidas. Esses valores variaram entre 5 a 102 mS.cm<sup>-1</sup>.

As membranas de Nafion e PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> pré-hidratadas foram submetidas à análise de impedância. Os valores de condutividade são apresentados na Tabela 11. Nessas condições, onde as membranas estavam apenas parcialmente hidratadas, o valor da condutividade protônica da membrana de PVAI foi pouco inferior ao Nafion, evidenciando que a membrana perfluorossulfônica poderia estar mais hidratada após o tratamento inicial ou que a quantidade de grupamentos sulfônicos presentes era maior em relação à membrana baseada em PVAI. De fato a literatura <sup>104</sup> reporta que a quantidade de água absorvida pela membrana de Nafion após a pré-hidratação é cerca de 40%. A membrana de PVAI analisada não apresentou valor equivalente nem após 7 dias imersa em água destilada, devido as ligações cruzadas oriundas da reticulação da mesma.

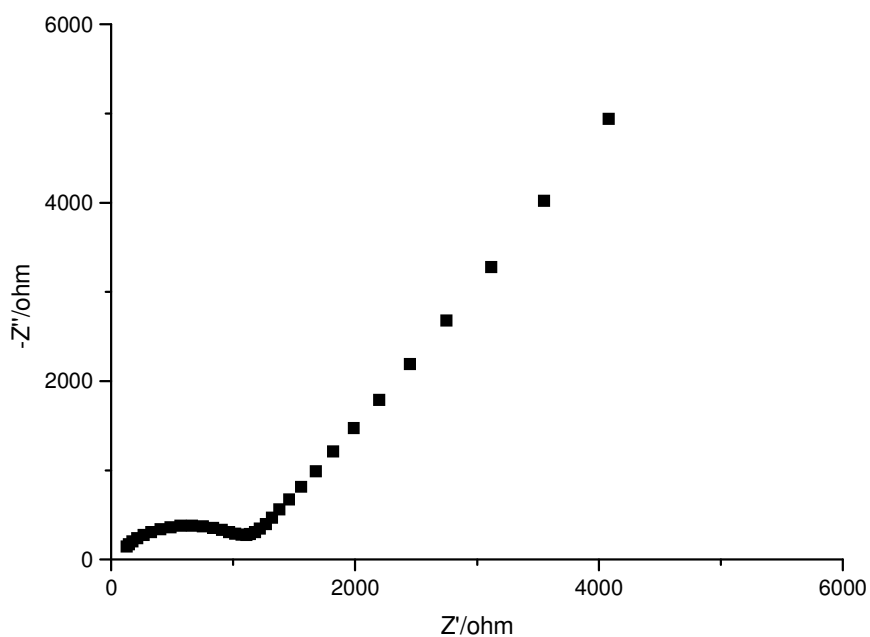


Figura 98 – Gráfico de Nyquist da membrana de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> pré-hidratada

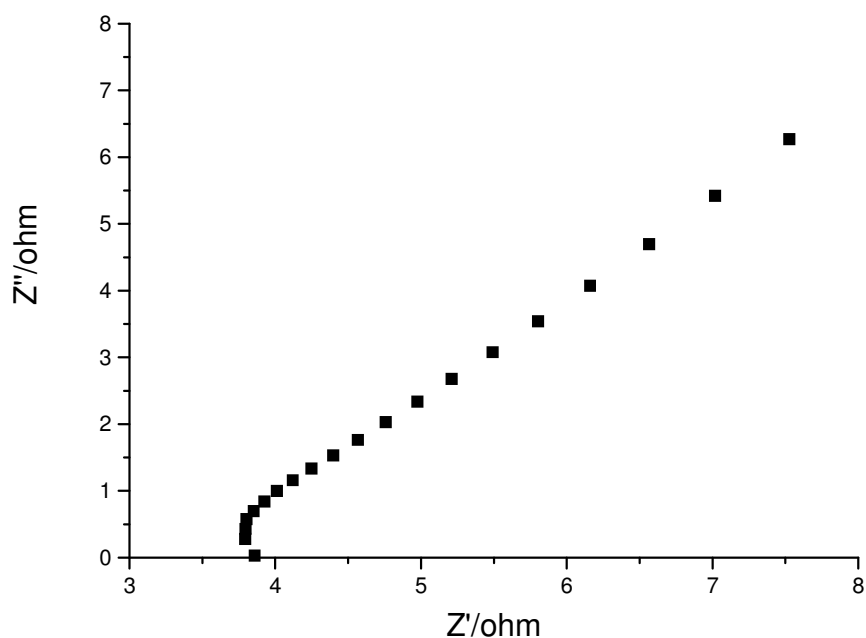


Figura 99 – Gráfico de Nyquist da membrana de Nafion pré-hidratada

A membrana de Nafion caracterizada com a célula imersa em água deionizada (100% de hidratação – RH) apresentou valores maiores de condutividade protônica.

O Gráfico de Nyquist obtido na análise de impedância nessa condição é mostrado na Figura 100.

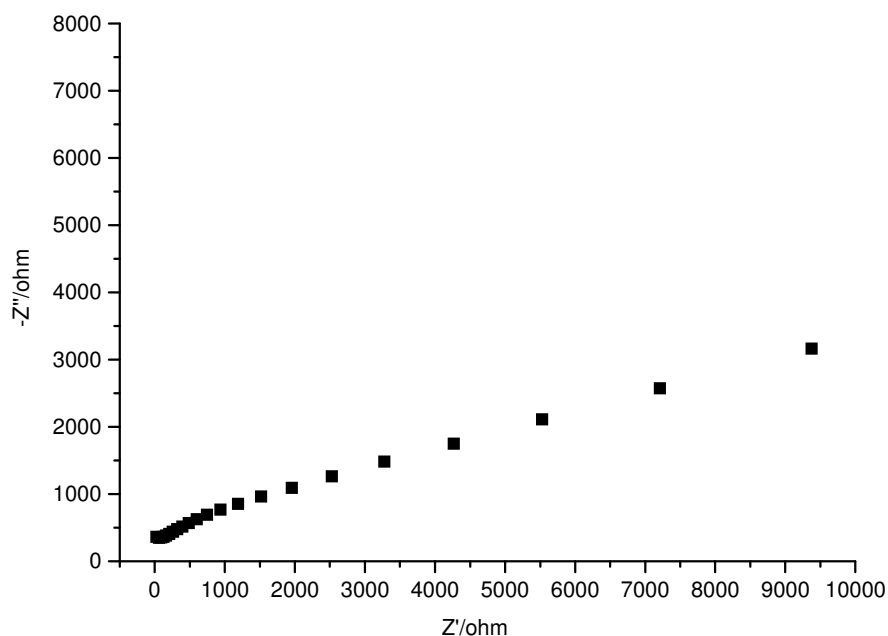


Figura 100 – Gráfico de Nyquist da membrana de Nafion 100% RH

O valor da resistência apresentado pela membrana foi bem menor quando a análise foi realizada em 100% RH, o que proporcionou uma condutividade protônica maior em relação à membrana que foi somente pré-hidratada ( $2,5 \times 10^{-2} \text{S.cm}^{-1}$  nas condições de análise). Esse valor foi comparado às condutividades das membranas de PEI/PSSAMA obtidas através de extrusão ou processamento em câmara de mistura. A Tabela 12 apresenta os valores comparativos das membranas de Nafion e aquelas baseadas em PEI onde as condutividades protônicas foram obtidas sob 100%RH.

Tabela 11 – Parâmetros de condutividade das membranas pré-hidratadas

Membrana	R ( $\Omega$ )	Espessura (cm)	$\sigma$ ( $\times 10^{-2} \text{S.cm}^{-1}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
PVAI/PSSAMA/SiO <sub>2</sub>	5,2	0,0267	0,51	25
Nafion	3,4	0,0196	0,58	

Não foram medidas imersas em água deionizada

As membranas de PEI e PEI/PSSAMA obtidas através de extrusão com teores de 1, 3 e 5% de PSSAMA não apresentaram condutividade protônica. Essas membranas além de apresentarem baixos teores do polímero sulfonado, sofreram alta dispersão dos domínios condutores, impedindo a criação de caminhos condutores. As misturas preparadas em câmara de mistura com altos teores de PSSAMA apresentaram condutividade mais elevada, porém ainda baixa quando comparada ao Nafion. Os gráficos de Nyquist das membranas com 10, 30 e 50% são mostrados na Figura 101 a 103.

Tabela 12 – Resistência e condutividade protônica das membranas de Nafion e PEI/PSSAMA caracterizadas em 100% RH a 25°C

Membrana	R ( $\Omega$ )	Espessura (cm)	$\sigma$ ( $\times 10^{-2} \text{S.cm}^{-1}$ )
PEI/PSSAMA 10% (Ext)	308	0,019	0,006
PEI/PSSAMA 10% (Mist)	280	0,023	0,008
PEI/PSSAMA 30% (Mist)	183	0,025	0,01
PEI/PSSAMA 50% (Mist)	40	0,033	0,08
Nafion	0,8	0,0196	2,5

Ext: Obtidas através de extrusão;

Mist: obtidas através de processamento em câmara de mistura

As membranas de PEI/PSSAMA obtidas através de processamento em câmara de mistura com teor de 10% do polímero sulfonado apresentaram condutividade um pouco maior de que aquelas obtidas utilizando-se o mesmo teor de PSSAMA, porém processadas em extrusora. Essa pequena diferença indicou que provavelmente a ineficácia como membrana condutora protônica estava mais relacionada ao baixo teor de PSSAMA do que ao método de processamento. Com apenas 10% de polímero sulfonado, os *clusters* formados não tinham conectividade suficiente para que ocorresse o transporte de cargas de maneira mais efetiva.

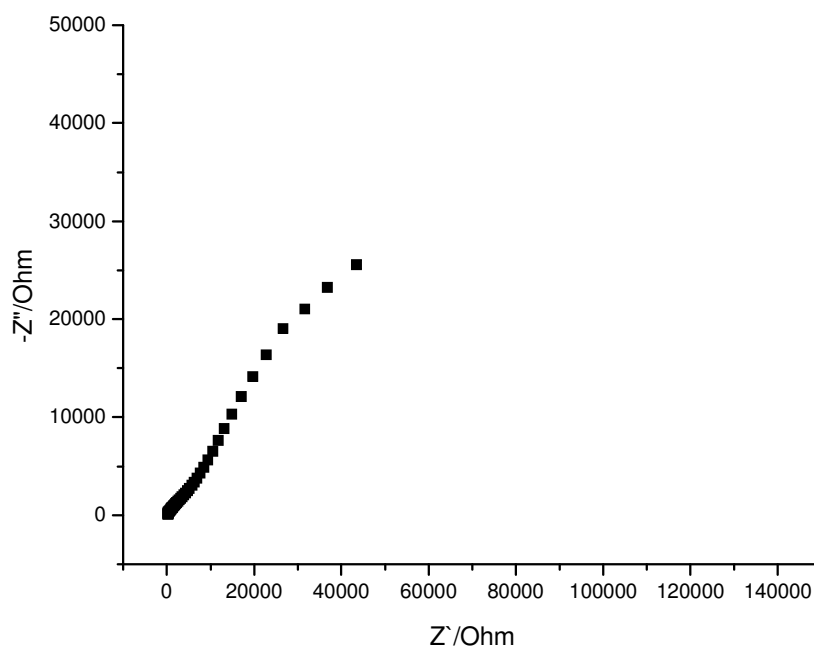


Figura 101 – Gráfico de Nyquist da membrana de PEI/PSSAMA 10% processada em câmara de mistura

Nas membranas com teores elevados de PSSAMA (30 e 50%) a condutividade protônica apresentou valores relativamente baixos quando comparados ao Nafion, sendo 250 e 30 vezes menor, respectivamente. Apesar das membranas formadas através da mistura dos polímeros serem heterogêneas, a proximidade dos aglomerados de PSSAMA resultantes do alto teor desse polímero na matriz polimérica de PEI provavelmente proporcionou certa conectividade entre esses *clusters*, permitindo que uma quantidade maior de prótons pudesse ser transportada em relação às membranas que utilizaram baixos teores do polímero sulfonado.

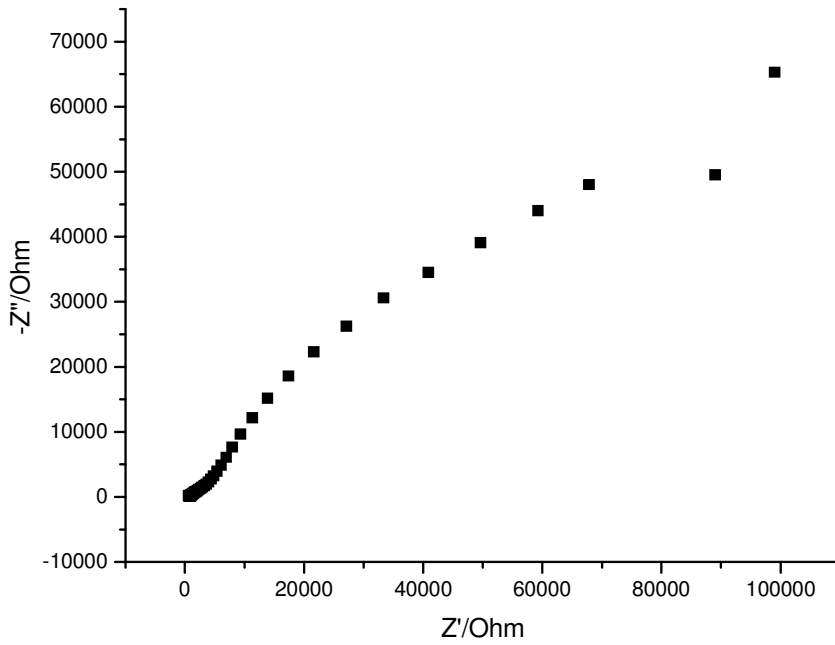


Figura 102 – Gráfico de Nyquist da membrana de PEI/PSSAMA 30% processada em câmara de mistura

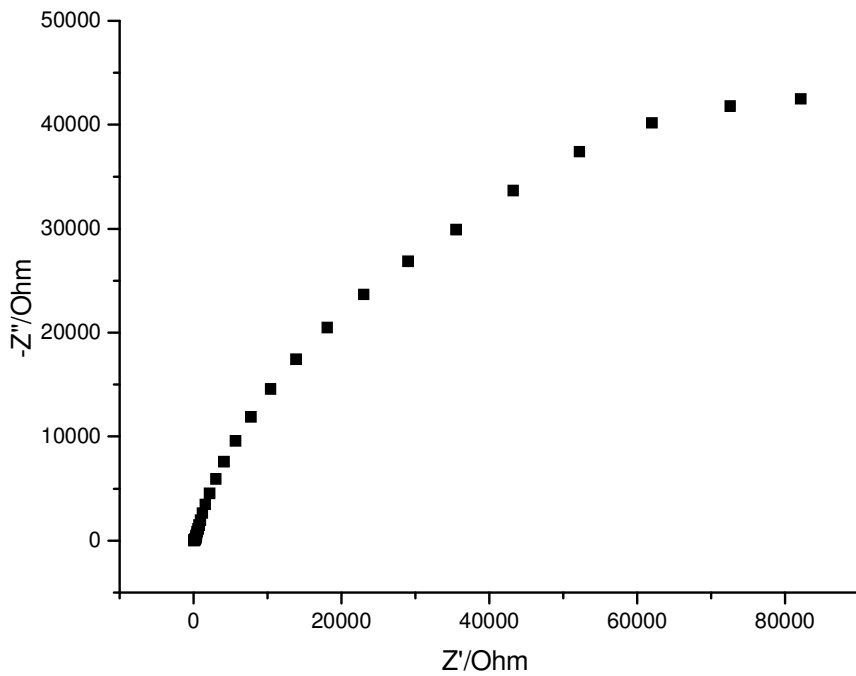


Figura 103 – Gráfico de Nyquist da membrana de PEI/PSSAMA 50% processada em câmara de mistura



O valor numérico de condutividade protônica de todas as membranas à base de PEI foi aquém daquele apresentado pelo Nafion. Provavelmente a heterogeneidade das membranas tenha sido fator crucial para que essas não alcançassem elevados valores de condução de cargas. Entretanto, nas condições de ensaio (25°C, amostras hidratadas a 100°C por 1 hora) as membranas baseadas em PVAI apresentaram valores de condutividade protônica próximos ao do Nafion, pois devido à miscibilidade entre os polímeros em concentrações equivalentes, os grupos sulfônicos provavelmente estavam melhores distribuídos por toda superfície da membrana, e essa melhor dispersão proporcionou uma condutividade mais efetiva.

## 6. Conclusões

As seguintes conclusões foram identificadas, baseadas nos resultados apresentados.

- i. Partículas híbridas sintetizadas a partir do processo sol-gel podem ser obtidas através da utilização de um ou mais alcoxissilanos que contenham anéis aromáticos, originando estruturas inorgânicas compostas de moléculas de  $\text{SiO}_2$  ou com morfologia *core-shell* (copolimerização).
- ii. Grupamentos aromáticos podem ser facilmente introduzidos na superfície das partículas de sílica através de reações sol-gel ou ainda por meio de modificações químicas após a obtenção das mesmas, nas condições estudadas.
- iii. A introdução de grupos sulfônicos através da sulfonação dos grupamentos fenila inseridos à superfície da sílica é extremamente difícil. Possivelmente, quando agentes sulfonantes fortes como o ácido sulfúrico são utilizados, ocorre uma cisão entre os átomos de oxigênio e silício que contêm os grupos aromáticos. Corroboram a cisão: tempo e temperatura de sulfonação.
- iv. Em condições extremamente brandas de temperatura ( $40^\circ\text{C}$ ), com tempo reacional reduzido (1 hora) e com a utilização de  $\text{HClSO}_3$ , foi possível a sulfonação das partículas de sílica.
- v. As membranas de PVAI/PSSAMA/ $\text{SiO}_2$  desenvolvidas neste trabalho apresentaram propriedades como condutividade protônica, absorção de água e estabilidade térmica que mostram certo potencial para sua utilização em células a combustível, principalmente aquelas à álcool, devido à resistência natural do PVAI em relação a esses solventes.
- vi. As membranas de PVAI podem ter partículas inorgânicas inseridas na matriz polimérica como carga de reforço através da reação sol-gel.

vii. As membranas de PEI/PSSAMA com 1, 3 e 5% de PSSAMA não apresentaram condutividade protônica, devido ao baixo teor de PSSAMA utilizado. A membrana que continha 10% de PSSAMA apresentou condutividade muito aquém ao Nafion.

viii. As membranas de PEI/PSSAMA com 10% de PSSAMA obtidas por extrusão, podem ter apresentado certa miscibilidade entre as fases.

ix. As membranas de PEI/PSSAMA são predominantemente heterogêneas.

x. As análises microscópicas de SEM mostraram que as membranas de PEI/PSSAMA obtidas através de extrusão parecem ter apresentado melhor homogeneização em relação aquelas obtidas por processamento em câmara de mistura.

xi. Quando pequenos teores de PSSAMA foram adicionados a matriz de PEI, percebeu-se um efeito de antiplastificação, com conseqüente aumento do módulo para essas membranas.

xii. As membranas de PVAI/PSSAMA/SiO<sub>2</sub> e PEI/PSSAMA apresentaram boa estabilidade térmica (acima de 200°C) o que mostra seu potencial para aplicação como eletrólitos sólidos em células a combustível.

xiii. Quando teores elevados de PSSAMA foram misturados á matriz polimérica de PEI, a condutividade apresentada foi baixa comparada ao Nafion. Entretanto, devido à saturação de PSSAMA no PEI, os valores aumentaram com a elevação no teor do polímero sulfonado.

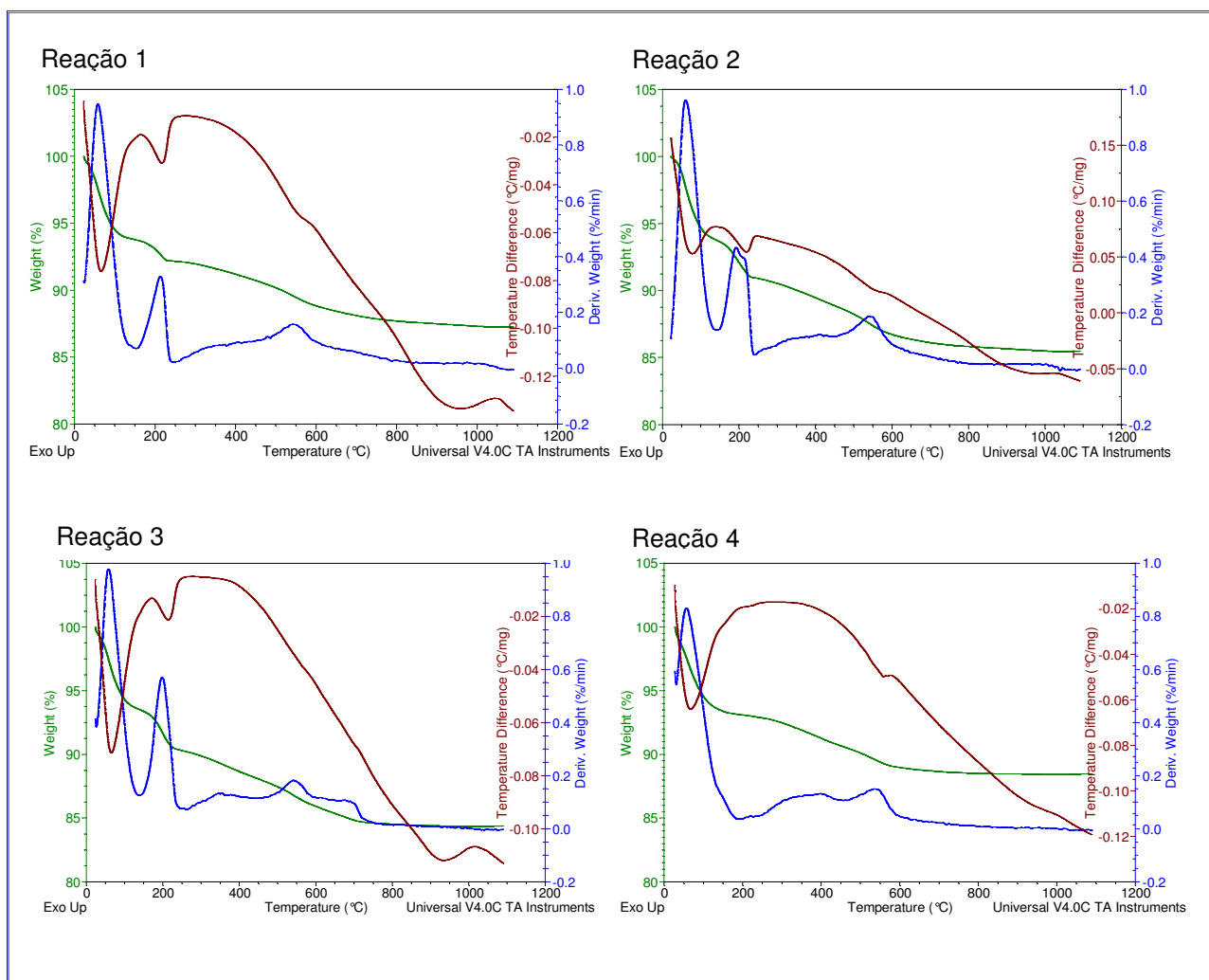
xiv. As membranas de PEI/PSSAMA são predominantemente heterogêneas.

xv. As membranas sintetizadas e caracterizadas nessa tese apresentaram indícios de que podem ser utilizadas em células a combustível.

## 7. Sugestões

- i. Utilizar as partículas sulfonadas em condições brandas para preparação de membranas, preferencialmente, à base de PVAI.
- ii. Preparar membranas à base de PEI/PSSAMA utilizando a técnica de *casting*.
- iii. Testar outros polímeros condutores nas matrizes de PEI e PVAI, que contenham grupos que possam auxiliar nas reações de reticulação (para o PVAI).
- iv. Fazer testes práticos das membranas condutoras em células a combustível e avaliar o desempenho dos materiais.
- v. Testar outras rotas de sulfonação para as partículas de sílica obtidas através do processo sol-gel, visando a obtenção de materiais altamente sulfonados.
- vi. Obter membranas híbridas condutoras de sílica-silicone, onde a própria fase orgânica seria responsável pela sinterização do material, não havendo necessidade de utilização de outras matrizes poliméricas.
- vii. Testar a condutividade protônica das membranas em temperaturas elevadas.
- viii. Avaliar o inchamento das membranas em combustíveis álcoois, como metanol e etanol.

## 8. Anexos



Anexo 1 – DTG dos homopolímeros de TEOS antes e após a reação de terminação com TPCS

## 9. Referências bibliográficas

1. Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v.185, p. 29-39, 2001.
2. Hentall, L. P.; Lakeman, B. J. (1999); "New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collector" **Journal of Power Sources** **80**, 235-241.
3. Jannasch, P. (2003); "Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes" **Journal of Current Opinion and Interface Science**, article in press.
4. Honna, I.; Nakajima, H.; Nomura, S. (2002); "High temperature proton conducting polymer electrolyte membranes" **Solid State Ionics** **154-155**, 707-712.
5. Jörissen, L.; Gogel, V. (2002); "New membranes for direct methanol fuel cells" **Journal of Power Sources** **105**, 267-273.
6. Li, L.; Xu, L.; Wang, Y. (2002); "Novel proton conducting composite membrane for direct methanol fuel cell" **Materials letters**, article in press.
7. Surampudi, S.; Narayanan, S. R. (1994); "Advances in direct oxidation methanol fuel cells" **Journal of Power Sources** **47**, 337-385.
8. Walker, W. C.; "Transport properties of triblock copolymer ionomer membranes for fuel cells" Web site do US Army Research Laboratory, Weapons and Materials Research Directorate.
9. Adjemian, K. T. (2002); "Silicon oxide nafion composite membrane for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140°C" **Journal of Electrochemical Society** **149**, A256-A261.
10. Kim, H. S.; Choi, W. J. (2003); "The characteristics at composite membrane of nafion, Pani for direct methanol fuel cell" **Electrochemical Society Abstract** **1011**, 204<sup>th</sup> meeting.
11. Pivovar, B. S.; "Problems with membrane electrode assemblies for non-nafion based membranes" Web site Department of Chemistry; Virginia Polytechnic and State University.
12. Bac, B.; "Sulfonated polystyrene grafted nafion electrolyte membrane for direct methanol fuel cells" Web site Department of Chemical Engineering, Battery and Fuel Cell Research, University of Korea.

13. Trevino, S. F.; "Unraveling the structure of stretched nafion for advancement of chem/bio materials and direct methanol fuel cells" Web site do US Army Research Laboratory, Weapons and Materials Research Directorate.
14. Sovadogo, O.; Varela, F. J. (2001) "Low temperature direct propane polymer electrolyte membranes fuel cell (DPFC)" **Journal of New Materials Electrochemical Systems** **4**, 93-97.
15. Pedroso, M. A. S.; Dias, M. L.; Azuma, C.; San Gil, R. A. S.; Mothé, C. G. (2003); "Hydrocarbon dispersion of nanospherical silica by a sol-gel process: 2. Alkoxysilane copolymerization"; **Colloid Polymer Science** **281**, 19 - 26.
16. Filho, N. L. D.; Grushikem, Y.; Rodrigues, E.; Moreira, J. C.; Polito, W. (1994); "Steventure of copper complex absorbed on a silica gel surface chemically modified with benzimidazole"; **Journal of Chemical Society Dalton Trans** **39**, 1493-1497.
17. Fujiki, K.; Ogasawara, T.; Tsubokawa, N. (1998); "Preparation of a silica gel-carbon black composite by the sol-gel process in the presence of polymer-grafted"; **Journal of Materials Science** **33**, 1871-1879.
18. Portier, J.; Choy, J. H.; Subramaniam, M. A. (2001); "Inorganic-organic hybrids as precursor to functional materials"; **International Journal of Inorganic Materials** **3**, 581-592.
19. Livage, J. (1997); "Sol-gel process"; **Journal of Current Opinion Solid State Materials Science** **2**, 132-138.
20. Nassar, E. J.; Neri, C. R.; Calefi, P. S.; Serra, O. A. (1999); "Functionalized silica synthesized by sol-gel process"; **Journal of Non-Crystalline Solids** **247**, 124-128.
21. Hofacker, S.; Machtel, M.; Mager, M.; Kraus, H. (2002); "Sol-gel: a new tool for coatings chemistry"; **Program Polymer Science** **45**, 159-164.
22. Zhong, S. H.; Li, C. F.; Li, Q.; Xiao, X. F. (2003); "Supported mesoporous SiO<sub>2</sub> membrane synthesized by a sol-gel template technology"; **Separation Purification Technology** **32**, 17-22.
23. Brinker, C. J. F.; Scherer, G. W.; "Sol-gel Science", Academic Press Limited, 1990.
24. Vansant, E. F.; Van der Voort, P.; Vrancken, K. C.; "Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface", Elsevier Science, 1995.

25. Padrón, H. G.; Rojas, F.; Garcia-Garduño, M.; Canseco, M.A.; Castaño, V.M. (2003); "Development of hybrids materials consisting SiO<sub>2</sub> microparticles embedded in phenolic-phormaldehydic resin polymer matrices" **Materials Science and Engineering** **335**, 338-347.
26. Judeinstain, P.; Sanches, C. (1996); "Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity"; **Journal of Materials Chemistry** **6**, 511-525.
27. Kickelbick, G. "Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymer on a nanoscale"; **Program Polymer Science** Article in Press.
28. Azuma, C.; Hirayama, H. (1993); "Preparation of silicon-polymer hybrid super-micro gel by using sol-gel process"; **Kobunshi Ronbushu** **50**, 327-335.
29. Saegusa, T. (1995); "Organic/inorganic polymer hybrid"; **Macromolecules Symposium** **98**, 719-729.
30. Huang, Z.; Dong, J.; Wei, K. (1997); "New hybrid materials incorporating tetrabutyl titanate and tetraetoxy silane with functional SEBS elastomer via sol-gel process"; **Polymer Science** **66**, 853-860.
31. Ahmad, Z.; Sarwar, M.; Mark, J. (1997); "Dynamic mechanical analysis of aramid-silica hybrid composites prepared in a sol-gel process"; **Journal Applied of Polymer Science** **63**, 1345-1352.
32. Deng, Q.; Hu, Y.; Moore, R.; McCormick, C.; Mauritz, K. (1997); "Nafion/ormosil hybrids via in situ sol-gel reactions. III. Pyrene fluorescent probe investigations of nanoscale environment"; **Chemistry Materials** **9**, 36-44.
33. Matejka, L.; Plestil, J. (1997); "Structure development during sol-gel process in organic silica networks"; **Macromolecules Symposium** **122**, 191-196.
34. Bohn, N.; Materny, A.; Steins, H.; Muller, M.; Schottner, G. (1998); "Optically induced dichroism and birefringence of disperse red 1 in hybrid polymers"; **Macromolecules** **31**, 4265-4271.
35. Deng, Q.; Wilkie, C.; Moore, R.; Mauritz, K. (1998); "TGA-FTIR Investigation of the thermal degradation of nafion and nafion/siliconoxide based nanocomposites"; **Polymer** **39**, 5961-5972.
36. Gorski, U. (1998); "Inorganic-organic hybrid polymers from oligobutadiene and mercaptoalkylsilane"; **Ang Makromol Chem** **254**, 11-15.
37. Juangvanich, N.; Maurite, K. (1998); "Polyethersulfone (PES)-(silicon oxide) hybrid materials via in situ sol-gel reactions for tetraalkoxysilanes"; **Journal Applied of Polymer Science** **67**, 1799-1810.



38. Barrales, J. B. (1996); "Syntheses and preparation of organic/inorganic hybrid materials ormocer: new applications of polymers"; **Magazine of Modern Plastics** **72**, 257-274.
39. Kaddami, H.; Vincens, F.; Boiteux, G.; Gerard, J. F.; Seytre, G.; Pascault, J. P. (1997); "Molecular relaxtions in hybrid organic-inorganic materials prepared by a sol-gel process"; **Polymer Advanced Technology** **8**, 101-108.
40. Crivello, J.; Hand, Z. (1997); "Preparation and cationic photopolymerization of organic-inorganic hybrid matrixes"; **Chemistry Materials** **9**, 1562-1569.
41. Wei, Y.; Jim, D.; Wey, G.; Yang, D.; Xu, J. (1998); "Novel organic-inorganic chemical hybrid fillers for dental composite materials"; **Journal Applied of Polymer Science** **70**, 1689-1699.
42. Hashim, A.; Azahari, B.; Ikeda, Y.; Kohjiyaa, S. (1998); "Effect of bis(3-trietoxysilylpropyl) Tetrasulphide (TESPT) on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber"; **Rubber Chemistry Technology** **71**, 289-299.
43. Hass, K. H.; Wolter, H. (1999); "Syntheses, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ormocer)"; **Current Opinion Solid State Materials** **4**, 571- 580.
44. Honma, I.; Takeda, Y. (1999); "Protonic conducting properties of sol-gel derived organic/inorganic nanocomposites membranes doped with acidic functional molecules"; **Solid State Ionics** **120**, 255-264.
45. Cornelius, C.; Marand, E. (2001); "Hybrid organic-inorganic membranes" **Separation and Purification Technology** **24**, 181-193.
46. Honma, I.; Hirakawa, S.; Yamada, K.; Bae, J. M.; (1999); "Synthesis of organic/inorganic nanocomposites protonic conducting membrane through sol-gel process" **Solid State Ionics** **118**, 29-36.
47. Guizard, C.; Bac, A.; Barboiu, M.; Hovnanian, N.; (2001); "Hybrid organic-inorganic membrane with specific transport properties: Applications in separation and sensors technologies" **Separation and Purification Technology** **25**, 167-180.
48. Zhong, S.; Li, C.; (2003); "Supported mesoporous SiO<sub>2</sub> membrane synthesized by sol-gel template technology" **Separation and Purification Technology** **32**, 17-22.

49. Arico, A. S.; (1998); "Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid feed solid polymer electrolyte fuel cell high temperature" **Electrochemical Solid State Letters** **1**, 66.
50. Grot, W. A.; (1994); "Perfluorinated ion exchanged polymers and their use in research and industry" **Macromolecules Symposium** **82**, 161-172.
51. Wirguim, C. H.; (1996); "Recent advances in perfluorinated ionomer membrane: structure, properties and applications" **Journal of Membrane Science** **120**, 1-33.
52. Poltarzewski, Z.; (1999); "Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells" **Solid State Ionics** **119**, 301-304.
53. Yoshida, N.; (1998); "Characterization of Flemion® membranes for PEFC" **Electrochimica Acta** **43**, 3749-3754.
54. Metha, V.; Cooper, J. S.; (2003); "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing" **Journal of Powder Sources** **114**, 32-53.
55. Zoppi, R. A.; (1997); "Hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by sol-gel reaction from solution: morphology and thermal analysis" **Polymer** **39**, 1309.
56. Bonnet, B.; (2000); "Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell" **Journal of New Materials Electrochemical System** **3**, 87.
57. Kerres, J.; Ulrich, A.; (1999); "Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells" **Solid State Ionics** **125**, 243.
58. Zhang, W.; (1999); "Synthesis of cross-linked poly(sulfone) ion exchange membranes" **Acta Polymer Sinica** **5**, 608.
59. Coutinho, F. M. B.; Resende S. M.; (2001); "Catalisadores sulfônicos imobilizados em polímeros: síntese, caracterização e avaliação" **Polímeros** **11**, 222-223.
60. Stangar, U. L.; Selj, G.N.; Orel.B.; Schimitz, A.; Colomban, Ph.; (2001); "Próton-conducting sol-gel hybrids containing heteropoly acids" **Solids State Ionic** **145**, 109-118.
61. Honma, I.; Nomura, S.; Nakajima, H.; (2001); "Protonic conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membranes" **Journal of Membrane Science** **185**, 83-94.
62. Rhim, J.; Park, H. B.; Lee, C.; Jun, J.; Kim, D. S.; Lee, Y. M.; (2004); "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acids group: proton and

- methanol transport through membranes” **Journal of Membrane Science** **238**, 143-151.
63. Xu, W.; Liu, C.; Xue, X.; Su, Y.; Lv, Y.; Xing, W.; Lu, T.; (2004); “New proton exchange membranes based on poly(vinyl alcohol) for DMFCs” **State Ionic** **171**, 121-127.
64. Kim, D. S.; Park, H. B.; Rhim, J. W.; Lee, M. Y.; (2004); “Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cells applications” **Journal of Membrane Science** **240**, 37-48.
65. Vallejo, E.; Pourcelly, G.; Gavach, C.; Mercier, R.; Pineri, M.; “Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H<sup>+</sup>/M<sup>z+</sup> by electro dialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane” **Journal of Membrane Science** **160**, 127-137.
66. Meyer, G.; Gebel, G.; Gonon, L.; Capron, P.; Mascaq, D.; Meristin, C.; Mercier, R.; (2005); “Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cells conditions” **Journal of Power Sources**, Article in press.
67. Yin, Y.; Hayashi, S.; Yamada, O.; Kita, H.; Okamoto, K.; (2005); “Branched/crosslinked sulfonated polyimide membranes for polymer electrolyte fuel cells” **Macromolecular Rapid Communications** **26**, 696-700.
68. Swier, S.; Shaw, M. T.; Weiss, R. A.; (2005); “Morphology control of poly(ether ketone ketone) poly(ether imide) blends and their use in proton-exchange membranes” **Journal of Membrane Science**, Article in press.
69. Linard, M.; Aricó, E. M.; (2002); “Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias” **Quimica Nova** **25**, 470-476.
70. Serra, E. T.; (1999); “Células a combustível a etanol para geração distribuída: uma análise técnico-econômica” 4º Encontro Luso-Brasileiro de Planejamento e Exploração de Redes de Energia – ELAB 99.
71. Sattler, G.; (2000); “Fuel cells going on-board” **Journal of Power Sources** **86**, 61-67.
72. Spalla, O.; (2002); “Nanoparticle interactions with polymers and polyelectrolytes” **Current Opinion In Colloid Interface Science** **7**, 179-185.
73. Pyle, W.; Spivak, A.; Cortez, R.; Healu, J.; (1993); “Making electricity with hydrogen” **Home Power** **35**, 42-48.

74. Fuel Cell Handbook (2000); U.S. Department of Energy – Office of Fossil Energy – National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia .
75. Nagarale, R. K.; Shahi, V. K.; Rangarajan, R.; (2005); “Preparation of polyvinyl alcohol-silica hybrids heterogeneous anion-exchange membranes by sol-gel method and their characterization” **Journal of membrane Science** **248**, 37-44.
76. Abe, Y.; Gunji, T.; (2004); “Oligo- and polysiloxanes” **Program Polymer Science** **29**, 149-182.
77. Lufrano, F.; Gatto, I.; (2001); “Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells” **Solid State Ionics** **145**, 47-51.
78. Nassar, E. J.; Neri, C., R.; Calefi, P. S.; Serra, O. A.; (1999); “Functionalized silica synthesized by sol-gel process” **Journal of non-crystalline Solids** **247**, 124-128.
79. Blanco, J. F.; (2001); “Novel hydrophilic membrane materials: sulfonated polyethersulfone cardo” **Journal of membrane Science** **186**, 267-279.
80. Bashir, H.; Linares, A.; Acosta, J. L.; (2001); “Heterogeneous sulfonation of blend systems based on hydrogenated poly(butadiene-styrene) block copolymer. Electrical and structural characterization” **Solid States Ionics** **139**, 189-196.
81. Dias, M. L.; Pedroso, M. A. S.; Mothé, C. C.; Azuma, C.; (2004); “Core shell silica silicon hybrid nanocomposite: synthesis and characterization” **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials** **22**, 83-90.
82. Vansant, E. F.; Van der Voort, P.; Vrancken, K. C.; (1995) "Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface", Elsevier Science.
83. Hajipour, A. R.; Mirjalili, B. B. F.; Zarei, A.; Khazdooz, L.; Ruoho, A. E.; (2004); “A novel method for sulfonation of aromatic rings with silica sulfuric acid” **Tetrahedron Letters** **45**, Article in Press.
84. Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A. A.; (2003); “Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells” **Journal of membrane Science** **225**, 63-76.
85. Woo, Y.; Oh, S. Y.; Kang, Y. S.; Jung, K.; (2003); “Synthesis and characterization of polyimide membranes for direct methanol fuel cells” **Journal of membrane Science** **220**, 31-45.
86. Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, P. K.; (2004); “Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions” *Talanta* **62**, 1005-1028.

87. Ek, S.; Root, A.; Peussa, M.; Niinisto, L.; (2001); "Determination of hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and comparison with  $^1\text{H}$  MAS NMR results" **Thermochimica Acta** **379**, 202-212.
88. Liu, Y.; Imae, I.; Makishima, A.; Kawakami, Y.; (2003); "Synthesis and characterization of poly(silphenylenesiloxane)s containing functional side groups, a study to high temperature elastomer" **Science and Technology of Advanced Materials** **4**, 27-34.
89. Mikhaelenko, S.; Desplantier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S.; (2002); "Solid electrolyte properties of acid functionalized mesostructured porous silica" **Microporous and Mesoporous Materials** **52**, 29-37.
90. Helminen, J.; Paatero, E.; (2006) "Inorganic solid supported polymer acid catalyst-Sulfonated polystyrene grafted silica gel in liquid phase esterification" **Reactive and Functional Polymers**, Article in Press.
91. Jang, W.; Lee, C.; Sundar, S.; Shul, Y. G.; Han, H.; (2005); "Thermal and hidrolitic stability of sulfonated polyimide membranes with varying chemical strucuture" **Polymer Degradation and Stability** **90**, 431-440.
92. Nassae, E. J.; (2002); "Influência da catálise ácida e básica na preparação de silica funcionalizada pelo método sol-gel" **Química Nova** **25**, 27-31.
93. Barby, D.; (1976) "Characterization of Powder Surfaces", G. D. Parfitt and G. S. W. Sing eds.
94. Himmel, B.; Gerber, Th.; Bürguer, H.; (1990); "Waxs and Saxs investigation of structures formation in alcoholic  $\text{SiO}_2$  solutions" **Journal of Non-Crystalline Solids** **119**, 1-13.
95. Méndez-Vivar, J.; Mendonza-Bandala, A.; (2000); "Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS- $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  sols" **Journal of Non-Crystalline Solids** **261**, 127-136.
96. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E.; (1975); "Introduction to Infrared and Raman spectroscopy" **Academic Press**, U.S.A.
97. Edwards, H. G. M; Brown, D. R.; Dale, J. R.; Plant, S.; (2001); "Raman spectroscopy studies of acid dissociation in sulfonated polystyrene resins" **Journal of Macromolecular Structure** **595**, 111-125.
98. Kuo, A. C. M.; (1999); "Poly(methylphenylsiloxane)" **Polymer Data Handbook**, Oxford University Press, Inc.

99. Jiang, R.; Kunz, H.R.; Fenton, J. M.; (2005); "Composite Silica/Nafion membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol-gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells" **Journal of Membrane Science**. Article in Press.
100. Ruvulo-Filho, A.; Teixeira, E. M.; (2004); "Effect of dichloromethane on transport, thermal and thermal-mechanic properties of amorphous poly(ether imide) films" **Journal of Macromolecular Science** **4**, 725-739.
101. Barral, L.; Cano, J.; López, J.; López-Bueno, I.; Nogueira, P.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M. J.; (2000); "Thermal properties of amine cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy blended with poly(ether imide)" **Thermochimica Acta** **344**, 137-143.
102. Nafion PFSA Membranes, **Product Information**. <[www.dupont.com](http://www.dupont.com)>
103. Aparício, M.; Mosa, J.; Sánchez, F.; Durán, A.; (2005); "Synthesis and characterization of proton-conducting sol-gel membranes produced from 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene and (3-glucidoxypropyl) trimethoxysilane" **Journal of Polymer Sources** **151**, 57-62.
104. Silva, R. F.; De Francesco, M.; Pozio, A.; (2004); "Tangencial and normal conductivities of Nafion membranes used in polymer electrolyte fuel cells" **Journal of Power Sources** **134**, 18-26.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)