

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS À BASE DE POLÍMEROS FLUORADOS COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Regis Maurani Kassick do Prado

Dissertação 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 Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação do Professor Marcos Lopes Dias.

Rio de Janeiro

2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Caracterização de membranas compósitas à base de polímeros fluorados com aplicação em células a combustível.

Autor: Regis Maurani Kassick do Prado

Orientador: Marcos Lopes Dias

Data da defesa: 31/07/2007

Aprovada por:

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

Professor Ricardo Cunha Michel, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professor Sílvio Carlos Aníbal de Almeida, D.Sc.
Departamento de Engenharia Mecânica – DEM/UFRJ

Professora Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia –
COPPE/UFRJ

Rio de Janeiro

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Prado, Regis Maurani Kassick do.

Caracterização de membranas compósitas à base de polímeros fluorados com aplicação em células a combustível / Regis Maurani Kassick do Prado – Rio de Janeiro, 2007.

xii, 87 f.:il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2007.

Orientador: Marcos Lopes Dias

1. Poli(álcool vinílico). 2. Poli(4 ácido sulfônico estireno – co – ácido maleico). 3. Politetrafluoroetileno. 4. Compósitos. 5. Polímeros. I. Dias, Marcos Lopes (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título

Essa dissertação foi realizada nos laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ) com o auxílio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundo de Apoio a Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ).

Este trabalho é integralmente dedicado à grande amiga, Érika Craveiro Engel (*in memoriam*), que, infelizmente, não pode acompanhar todo este desenvolvimento.

Agradecimentos

À minha família pelo incentivo, compreensão e presença.

Ao professor Marcos Lopes Dias, pela orientação acadêmica, apoio e incentivo.

Aos grandes amigos Bruno Moraes e Renato Cabral pelo constante apoio e solidariedade.

A grande amiga Lys Sirelli.

Ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

*“Nós nos transformamos em tudo aquilo que praticamos com freqüência. A perfeição, portanto, não é um ato isolado, é um **hábito**.”*

Aristóteles, 384 – 322 a.C.

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

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS À BASE DE POLÍMEROS FLUORADOS COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Regis Maurani Kassick do Prado

Orientador: Marcos Lopes Dias

Membranas poliméricas condutoras à base de fase condutora de poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(4-ácido sulfônico estireno – co – ácido maléico) (PSSA-MA) dispersos em matriz de politetrafluoroetileno (PTFE) por meio de injeção por solução aquosa foram preparadas e analisadas. Estas membranas foram estudadas e comparadas as membranas comerciais de Nafion quanto à condutividade protônica e grau de absorção de solventes. As membranas obtidas foram submetidas a diferentes processos de tratamento térmico de forma a se avaliar um melhor método de reticulação e fixação de grupos condutores. Posteriormente, foram preparadas membranas compósitas com múltiplas camadas de forma a se avaliar uma possível melhoria em suas propriedades. Encontrou-se elevados valores de condutividade protônica para este conjunto de membranas com valores da ordem de 14 mS/cm, valores estes, na mesma escala aos obtidos para membranas comerciais de Nafion®. Estudou-se também o efeito das variáveis empregadas quanto à estabilidade térmica das membranas por análise termogravimétrica (TGA) e a morfologia de superfície destas membranas a partir de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Observou-se um elevado grau de estabilidade térmica e homogeneidade na superfície das membranas sob as condições avaliadas. O conjunto de resultados mostra uma potencial rota para preparação de membranas substitutas ao Nafion.

Rio de Janeiro

2007

Abstracts of the Dissertation presented at the Institute of Macromolecules Professor Eloisa Mano of the Federal University of Rio de Janeiro as part of the requisites to achieve the degree of Master in Science (M.Sc.) in Polymer Science and Technology.

CHARACTERIZATION OF FLUOROPOLYMER BASED COMPOSITE MEMBRANES BASED FOR FUEL CELL APPLICATIONS

Regis Maurani Kassick do Prado

Advisor: Marcos Lopes Dias

Conductive polymeric membranes based on a conductive phase of poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(4-styrene acid – co – maleic acid) (PSSA-MA) dispersed in a polytetrafluorethylene (PTFE) matrix by aqueous solution injection were prepared and analysed. These membranes were studied and compared to commercial Nafion membranes in regards of proton conductivity and solvent absorption. Membranes were submitted to different heat treatments in order to evaluate its crosslinking effect. Membranes based on multiple layers of individual composite membranes were prepared to evaluate improvement on studied properties. Conductivity values as high as 14 mS/cm were obtained, placing the composite membranes on the same range as the commercial Nafion membranes. Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were also employed to evaluate thermal stability and surface morphology, respectively. It has been observed that membranes display elevated thermal stability and homogeneous surface throughout evaluated conditions. Results show that membranes may pose as a potential substitute to Nafion membranes.

Rio de Janeiro

2007

Parte dessa dissertação foi apresentada nos seguintes congressos:

- i. “Characterization of Fluoropolymer-based íon-exchange membranes for fuel cell applications”, Regis M. K. Prado, Marcos L. Dias, *15th World Forum on Advanced Material*, Abril, Rio de Janeiro, 2007.
- ii. “Absorção água/etanol e condutividade iônica de membranas fluoradas compósitas obtidas por prensagem a quente”, Regis M. K. Prado, Marcos L. Dias, *9^o Congresso Brasileiro de Polímeros*, Outubro, Campina Grande, 2007.

Índice Geral

1. Introdução	1
2. Objetivos	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1. Membranas compósitas fluoradas orgânicas	7
3.1.1. Melhorias de propriedades em membranas de Nafion®	9
3.1.2. Sistemas à base de Nafion® e outros fluoropolímeros	11
3.1.3. Sistemas à base de fluoropolímeros e outros elementos condutores	14
4. Materiais e Métodos	18
4.1. Reagentes	18
4.2. Equipamentos	18
4.3. Preparação de Amostras	19
4.3.1. Preparação das membranas à base de PTFE/PVA/PSSA-MA	20
4.3.1.1. Reticulação térmica	22
4.3.1.2. Reticulação térmica seguida de prensagem	22
4.3.1.3. Reticulação térmica sob pressão	22
4.4. Preparação de Membranas	24
4.4.1. Absorção de água	24
4.4.2. Absorção de etanol	24
4.4.3. Condutividade iônica	25
4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	27
4.4.5 – Análise termo-gravimétrica (TGA)	27
5. Resultados e Discussão	29
5.1. Absorção de solventes	29
5.1.1. Absorção de solventes para membranas obtidas por tratamento térmico	29
5.1.2. Absorção de solventes para membranas obtidas por tratamento térmico seguido de prensagem	35
5.1.3. Absorção de solventes para membranas multicamadas	40
5.2. Condutividade Iônica	42
5.2.1. Membranas obtidas por tratamento térmico	43
5.2.2. Membranas obtidas por tratamento térmico e prensagem	49
5.2.3. Membranas compósitas multicamadas	53
5.3. Análise Térmica	58

5.4. Morfologia superficial das membranas	63
6. Conclusões	69
7. Sugestões	71
8. Anexo	72
9. Referências Bibliográficas	73

1 – INTRODUÇÃO

O conceito de células a combustível não é recente, como se faz crer [1]. De fato, este remonta a 1839, quando William Grove descobriu o princípio básico de operação de células a combustível ao se reverter a eletrólise da água, gerando com isso, eletricidade a partir de hidrogênio e oxigênio. O princípio fundamental se mantém inalterado desde então.

Por definição do próprio Grove, células a combustível podem ser descritas da seguinte forma:

“Uma célula a combustível trata-se de um dispositivo que converte de forma contínua energia química em energia elétrica (e energia térmica) enquanto for fornecido ao sistema, combustível e oxidante.”

Células a combustível apresentam então, similaridades tanto a baterias quanto a motores. No primeiro caso, devido à natureza eletroquímica do processo. No segundo devido à capacidade de realizar trabalho continuamente, enquanto o suprimento de combustível não cessar. As similaridades se encerram por aqui. Células a combustível não precisam ser recarregadas como baterias e não estão restritas a eficiência do ciclo de Carnot, como motores térmicos. Com a crescente demanda por fontes de energia mais limpas, investe-se fortemente no desenvolvimento e melhoria destes equipamentos.

Um grande número de tipos de membranas de troca iônica para aplicação em células à combustível é hoje estudado [2]. Infelizmente, mesmo com muitos anos de pesquisa científica intensa neste segmento, o estado da arte atual ainda torna inviável o desenvolvimento de células à combustível de membrana polimérica eletrolítica (PEMFC) para aplicações de grande porte, restringindo seu uso a protótipos apenas. Recentemente, a necessidade de se reduzir o grau de poluição em grandes centros urbanos, impulsionou as pesquisas neste segmento.

Um dos grandes obstáculos à comercialização de células a combustível está relacionado ao alto custo das membranas comerciais já disponíveis, sua baixa condutividade protônica em baixo grau de umidade, sua elevada permeação ao combustível, principalmente no caso de álcoois, e perda em propriedades mecânicas em temperaturas superiores à 130°C. Atualmente as membranas condutoras empregadas são baseadas em iômeros (polímeros com grupos polares ionizáveis) comerciais hidratados na sua forma protonada [3]. Em geral, trata-se de materiais com dois domínios distintos: um hidrofílico e outro hidrofóbico. Os domínios hidrofílicos estão dispersos na matriz polimérica amorfa hidrofóbica e absorvem água, originando condutividade iônica devido ao transporte dos prótons dissociados através da água. A presença de prótons dissociados na água pode advir tanto da dissociação de H₂ proveniente de uma fonte do gás, ou da reforma de um combustível orgânico. Apesar de não promover condução protônica, a fase hidrofóbica confere à membrana a resistência mecânica e a estabilidade dimensional necessária para a operação da PEMFC. Deste grupo de iômeros, o mais amplamente utilizado é comercializado pela DuPont, sob o nome comercial Nafion [4].

Convencionalmente emprega-se o Nafion como membrana de troca iônica por este apresentar bom desempenho em operação a temperaturas moderadas, abaixo de 90°C. Porém, para aumentar a eficiência e a tolerância ao CO, idealmente a célula a combustível deve ser capaz de operar em temperaturas superiores a 100°C. A condutividade protônica do Nafion é significativamente abalada em temperaturas superiores a 90°C, devido à perda de água. Além disto, encontra-se uma forte correlação entre condutividade protônica e permeação em membranas de Nafion, pois ambas dependem do grau de hidratação da mesma [5]. Não obstante, existe também um alto valor agregado ao produto, de aproximadamente US\$ 700 – 800/m², correspondendo à US\$ 160/kW gerado.

Estes são valores proibitivos ao emprego em células a combustível economicamente viáveis, pois, idealmente, a membrana de uma célula à combustível polimérica deve ter seu preço inferior à US\$ 10/kW gerado.

Alternativamente, outras rotas para obtenção de membranas poliméricas são bastante estudadas de forma a se obter uma redução do custo final das membranas, sem o comprometimento das propriedades necessárias a sua aplicação. Ao propor potenciais substitutos às membranas comerciais de Nafion, busca-se sempre obter um conjunto de propriedades semelhantes, como elevada condutividade iônica, alta resistência química, térmica e mecânica.

Substratos à base de fluoropolímeros já são amplamente estudados [6], de forma a não se comprometer a resistência mecânica e a estabilidade térmica da membrana final. Alternativamente um grande número de polímeros condutores sulfonados [8] também vem sendo empregado, com a finalidade de se inserir grupos condutores similares aos encontrados no Nafion, porém a um custo reduzido. Desta forma, obtém-se [9,10] membranas alternativas com conjuntos de propriedades similares aos encontrados para o Nafion.

Ainda, é estudado em paralelo o uso de poli(álcool vinílico) (PVA) [11], tanto como filme protetor para membranas de troca iônica, devido a suas propriedades de barreira ao oxigênio, quanto como matriz polimérica.

Contempla-se nesta dissertação o uso do PVA como uma rede tridimensional onde se disperse cadeias de poli(4-ácido sulfônico estireno-co-ácido maleico) (PSSA-MA) como elemento condutor. Modificando-se quimicamente estes dois polímeros é possível gerar uma fase condutora dispersa na estrutura porosa de uma matriz fluorada, obtendo-se tanto boas propriedades de condutividade iônica, quanto elevada resistência térmica e mecânica conferida por um fluoropolímero.

2 – OBJETIVOS

Esta Dissertação de Mestrado teve como objetivo geral investigar a preparação e avaliação de membranas compósitas condutoras iônicas à base de um substrato de politetrafluoroetileno (PTFE), contendo uma fase condutora híbrida à base de poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(4-ácido sulfônico estireno-co-ácido maleico) (PSSA-MA).

Foram objetivos específicos deste trabalho:

1. Preparar membranas com elevada resistência térmica e boas propriedades de condutividade iônica, de forma que possam ser empregadas em células a combustível alimentadas com combustível alternativo, como por exemplo, o metanol (MeOH) ou etanol (EtOH);
2. Usar como rota de preparação a impregnação de um substrato poroso de PTFE hidrofílico com soluções aquosas de PVA/PSSA-MA, posteriormente tratadas termicamente de forma a se promover a reticulação e transesterificação destes polímeros. Comparativamente, será empregada alta pressão para fabricação de algumas membranas;
3. Comparar os resultados obtidos às propriedades encontradas para membranas comerciais de Nafion, que atualmente dominam o mercado de membranas condutoras.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Comercialmente [12-14], o emprego de membranas fluoradas como polieletrólitos em células a combustível tem sido restrito aos polímeros perfluorossulfônicos comerciais, cujas estruturas dos monômeros mais utilizados são apresentadas na Tabela 1.

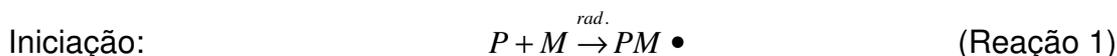
Tabela 1. Principais monômeros empregados em perfluoropolímeros comerciais [14].

Nome comercial	Estrutura	Fabricante
Nafion	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ $\begin{array}{c} \\ \text{SO}_2\text{F} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	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	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ $\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	ASAHI Chemical
Dow (experimental)	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$	DOW

De forma a se reproduzir às propriedades de tais estruturas, vários estudos [15-21] têm sido realizados sobre a funcionalização de fluoropolímeros pela introdução de grupos condutores de prótons na estrutura, utilizando o processo de *graftização* induzida por irradiação ou outras fontes de alta energia. O método de graftização tem sido utilizado desde a década de 50 [22] e continua sendo estudado como forma de modificação de polímeros para diversas aplicações, oferecendo de forma única a possibilidade de se combinar polímeros até então incompatíveis. A aplicação de radiação de alta energia (raios- γ , raios-x e feixe de elétrons) promove a modificação do polímero ao longo de todo seu volume e não apenas na superfície, resultando na modificação da estrutura e das propriedades na peça como um todo.

A copolimerização por graftização resulta da formação de sítios ativos na cadeia principal do polímero usado como substrato. Estes sítios ativos podem ser radicais livres ou grupos iônicos, que então iniciarão a reação de polimerização. A

graftização por irradiação envolve três etapas principais, que podem ser expressas pelas seguintes reações [23]:



Onde, P denota a cadeia principal do polímero e M é o monômero que está sendo graftizado. Não é raro o uso de aditivos ao monômero, como agentes de reticulação.

As membranas graftizadas podem então ser classificadas em três categorias, de acordo com a natureza iônica do grupo pendente: 1) de troca aniônica; 2) de troca catiônica; 3) e bipolares (troca combinada de cátions/ânions).

Os métodos que envolvem graftização são, contudo, bastante complexos e requerem condições muito especiais para a preparação da membrana condutora protônica. Apesar de bastante utilizada para a preparação de membranas fluoradas modificadas, apresentam limitações [24].

Idealmente, a escolha de polímeros fluorados visa proporcionar aumento das resistências térmica, química e mecânica, devido à forte energia de ligação característica da ligação C–F, bem como apresentar domínios hidrofóbicos, que atuam como barreira à permeação de combustível pela membrana [25].

Um método adotado para a preparação de substitutos às membranas perfluorossulfonadas comerciais é o desenvolvimento de membranas poliméricas compósitas. Dentre esses materiais, têm sido estudados particularmente os sistemas orgânico-inorgânicos, que para o caso de células a combustível do tipo metanol direto (DMFC – direct methanol fuel cells) ou células a combustível do tipo etanol direto (DEFC – direct ethanol fuel cells), reduzem consideravelmente o efeito

danoso do *crossover*¹ de combustível [26]. Sistemas orgânicos, compostos de uma matriz não-condutora e elementos condutores dispersos também têm sido relatados na literatura.

3.1. Membranas compósitas fluoradas orgânicas

Em geral, membranas compósitas orgânicas podem ser obtidas a partir de pelo menos três distintos métodos de preparação [27]:

1. dispersão de elementos condutores (i.e. um iônomo) nos poros de uma matriz não condutora (Figura 1) – o método é muito empregado em matrizes à base de fluoropolímeros (politetrafluoretileno, PTFE; poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF); copolímero de etileno-propileno fluorados, FEP; etc.) e foi utilizado como base neste trabalho;
2. preparação de filmes a partir de solução homogênea de polímeros – o método requer certo grau de compatibilidade entre os polímeros empregados, pois a membrana será obtida a partir de filmes vazados (*casting*);
3. acoplamento mecânico entre diferentes materiais – o método é, em geral, empregado em membranas comerciais de Nafion, com o objetivo de se melhorar suas propriedades;

Como alternativa, tem-se ainda uma quarta metodologia, que consiste na combinação dos métodos citados acima.

A Figura 2 compara a estrutura de uma membrana compósita constituída por um substrato polimérico poroso hidrofóbico e um outro polímero contendo elementos condutores de prótons, com a estrutura obtida para membranas comerciais de Nafion [27]. Em ambos os casos, ocorrem três possíveis regiões na estrutura: (A) uma região hidrofóbica, responsável pelas propriedades mecânicas da membrana; (B) uma região hidrofílica, onde se encontram os grupos protogênicos $-\text{SO}_3\text{H}$

¹ *Crossover* – Entende-se por *crossover* de combustível a permeação de moléculas de etanol / metanol pela estrutura polimérica da membrana de troca iônica. Este fenômeno é particularmente nocivo ao funcionamento adequado da célula a combustível, pois, além de contribuir para a baixa eficiência do combustível (não gera ganho energético), as moléculas de etanol / metanol são efetivamente oxidadas no catodo, gerando uma queda no potencial eletroquímico da célula a combustível.

(grupos condutores) ou qualquer outro elemento condutor incorporado à membrana compósita; e (C) uma região interfacial entre o domínio hidrofóbico e o domínio hidrofílico.

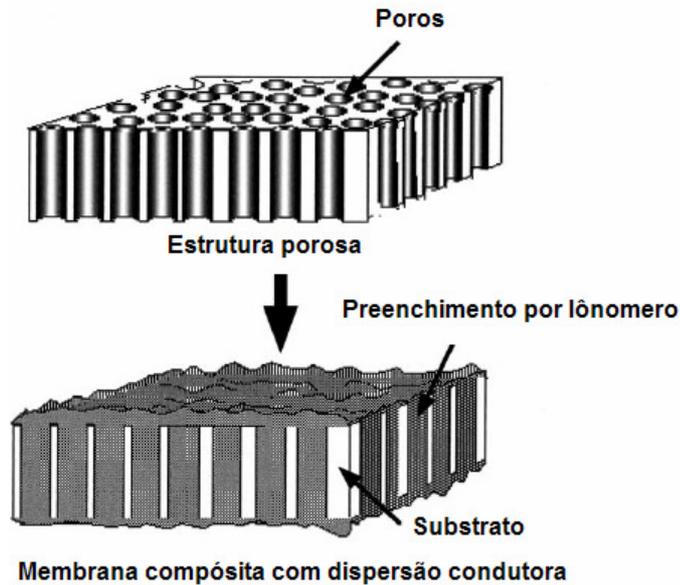


Figura 1 - Estrutura porosa preenchida com material condutor. [28]

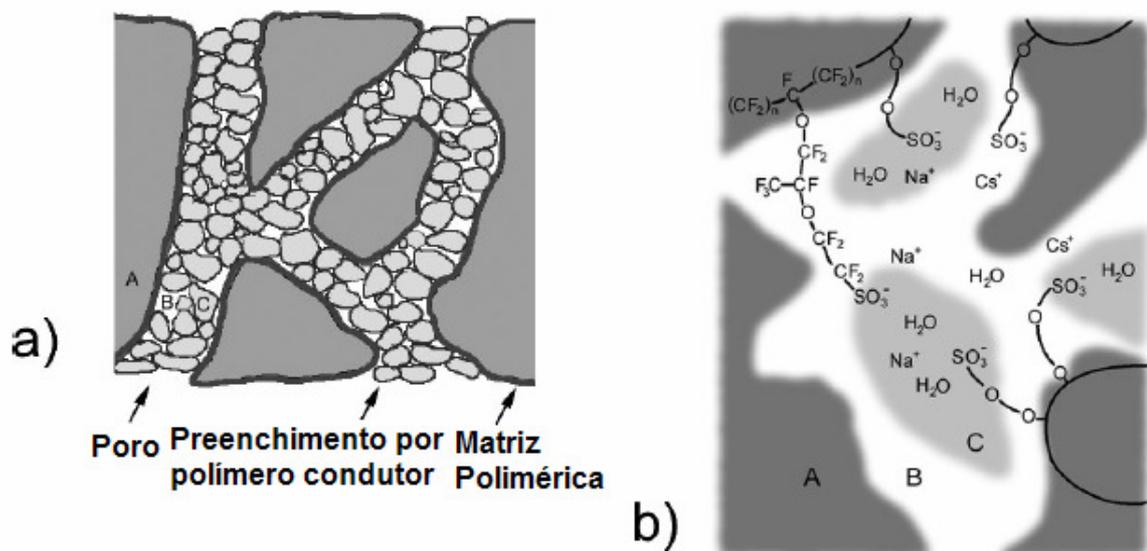


Figura 2 – Analogia entre domínios presentes em uma membrana compósita (a) e estrutura de uma matriz comercial de Nafion (b) [27].

Os estudos iniciais sobre a fabricação de membranas de troca iônica compósitas datam de 1985, com os trabalhos realizados por Penner e Martin [29], impregnando-se membranas porosas Gore-Tex® com soluções alcoólicas de Nafion.

Os autores obtiveram valores de condutividade protônica superiores aos encontrados em membranas comerciais. A matriz fluorada da membrana compósita atuava como elemento estrutural da membrana, enquanto a fina dispersão da fase condutora de Nafion atuava na condução de prótons entre os eletrodos. Este tipo de emprego já encontra aplicação comercial [30,31], através da preparação de membranas pela impregnação de ácido perfluorossulfônico em membranas de PTFE ultrafinas, ou em micro fibrilas de PTFE. Em seus estudos, Ishisaki e Kinoshita [32] obtiveram membranas compósitas feitas a partir da extrusão de micro fibrilas de copolímero contendo 95% de PTFE e 5% de um fluoropolímero condutor, processáveis. A preparação pode inclusive ser realizada a partir do vazamento de emulsões de PTFE e resinas perfluorossulfônicas [33].

3.1.1. Melhorias de propriedades em membranas de Nafion

Uma vez que o Nafion é um fluoropolímero com excelentes propriedades de condução iônica, muito já vem sendo feito com o intuito de melhorar as propriedades de membranas de troca iônica a partir deste polímero. Contudo, ele ainda é bastante susceptível ao efeito de *crossover* de combustível e perde parte de suas propriedades mecânicas com a elevação de temperatura. Dos métodos estudados para melhoria de suas propriedades, bastante é feito visando o aumento de sua condutividade iônica por meio de dopagem com um excesso de grupos condutores. Visando-se a redução do efeito de *crossover*, estuda-se também a proteção das membranas de Nafion com filmes protetores.

Kim e colaboradores [33,34] estudaram a dopagem de Nafion com uma nanofase de paládio (Pd), obtendo um grau de permeação de metanol sete vezes menor que o original e um decréscimo de condutividade protônica de apenas 35%. O efeito torna-se mais acentuado com o aumento da concentração de metanol em solução. Efeito semelhante pode ser obtido combinando o Nafion com polímeros que atuem como barreira ao metanol e/ou outros permeantes. Não se espera um aumento da condutividade protônica, mas esta pode ser compensada na eficiência da célula a combustível, se o decréscimo de permeação de metanol for suficientemente grande.

Com o intuito de reduzir a permeação de álcool, recobrimentos poliméricos à base de poli(álcool vinílico) (PVA) vêm sendo aplicados em membranas comerciais. Shao e colaboradores [36] investigaram a melhoria da propriedade de barreira a metanol recobrando-se membranas comerciais de Nafion com filmes poliméricos à base de PVA e uma dispersão à base de Nafion, obtidos por vazamento. Os resultados obtidos pelos autores indicaram a possibilidade de se obter membranas compósitas com permeação inferior e condutividade protônica superiores ao se usar membranas compósitas com recobrimento na proporção 1:1 (PVA/Nafion), empregando-se uma etapa adicional de sulfonação. O emprego de uma dispersão de Nafion e a posterior sulfonação deste filme, visam reduzir o efeito resistivo gerado pelo aumento da espessura da membrana.

Idealmente, o emprego do PVA se limita como filme protetor ou elemento extra na preparação de membranas. No entanto, Libby e colaboradores [37] realizaram estudos no emprego de filmes de PVA, dopando o filme com mordenita ((Ca,Na₂,K₂)Al₂Si₁₀O₂₄·7(H₂O)) e obtiveram boa resistência à permeação de metanol e seletividade protônica até 20 vezes maior que a encontrada em fluoropolímeros sulfonados. No entanto, a dopagem do filme com ácidos pode gerar problemas de corrosão na célula combustível, limitando sua aplicabilidade. Filmes e membranas de PVA também restringem a temperatura de uso da célula, devido à sua baixa estabilidade térmica e resistência mecânica.

O emprego de outros filmes protetores também é citado na literatura. Sungpet [37] fez uso de impregnação de polipirrol para redução da permeação de álcoois em membranas de troca iônica. Acredita-se que o polipirrol se disperse pelos agregados iônicos da matriz de Nafion, atuando na redução do volume livre disponível à passagem de prótons e moléculas de combustível. O filme é obtido via polimerização *in situ* sobre a membrana de Nafion.

Um último exemplo de filmes protetores em membranas de Nafion é encontrado nos trabalhos de Hobson e colaboradores [38]. Nestes, estudou-se a aplicação de recobrimento de filme fino de polibenzamidazol (PBI) sobre membranas

comerciais de Nafion. Os resultados mostraram também a possibilidade de reduzir o efeito de *crossover* do metanol em célula DMFC. A estrutura do PBI pode ser observada na Figura 3.

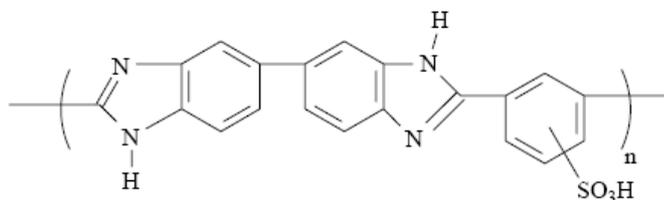


Figura 3 – Estrutura obtida para o PBI [38].

Da mesma forma que para o PVA, o PBI dopado com ácidos também pode ser utilizado como substrato para aplicação em células DMFC. No entanto, os resultados são relativamente marginais, pois, apesar de elevado poder de barreira contra o *crossover* de metanol, a condutividade iônica destas membranas só se torna suficientemente elevada para temperaturas superiores à 200°C, bastante acima da faixa de operação de células DMFC [38].

3.1.2. Sistemas à base de Nafion e outros fluoropolímeros

Encontra-se na literatura estudos onde o Nafion é utilizado como elemento condutor em matrizes de fluoropolímeros. A preparação de sistemas à base de outros fluoropolímeros/Nafion pode ser feita a partir de todas as metodologias abordadas inicialmente neste trabalho. A facilidade de manipulação destes sistemas reside na alta similaridade das estruturas destes polímeros, dada a cadeia principal do Nafion se tratar de uma cadeia fluorada.

Deve-se enfatizar que a preparação de soluções de Nafion é etapa importante, pois a posterior estrutura e tamanho de domínios hidrofóbicos (estrutura fluorada) e domínios iônicos (grupos ácido sulfônico) é fortemente dependente do solvente empregado. Esta hipótese foi inicialmente levantada por Yeo [40], quando este determinou o parâmetro de solubilidade (δ) do Nafion como sendo $\delta = 9.5$ (cal.cm⁻³)^{1/2} para o segmento linear e $\delta = 16.8$ (cal.cm⁻³)^{1/2} para as cadeias iônicas laterais. Determinou-se assim que a forma de agregação de moléculas de Nafion é fortemente dependente do parâmetro de solubilidade do solvente empregado, que

atua diretamente na interação entre o fluoropolímero e o Nafion em sua interface. As propriedades da membrana compósita serão assim dependentes também do método de preparação utilizado [41].

Ramya e colaboradores [42] estudaram o efeito de diferentes solventes na impregnação de membranas compósitas de Nafion/PTFE. Constatou-se que o uso de solventes com parâmetro de solubilidade mais próximo daquele das cadeias iônicas laterais melhoram a condutividade da membrana compósita. Os autores determinaram que soluções de 2-propanol e o agente surfactante Triton® X-100 (éter *tert*-octil-fenílico do polietileno glicol) atuam de forma mais eficiente na impregnação de Nafion sobre o fluoropolímero. Estes resultados são corroborados pelos estudos de Lin e colaboradores [43,44], que indicaram que o agente surfactante interage com a cadeia principal do Nafion, causando a dissociação de agregados entre cadeias e facilitando a penetração de moléculas de Nafion nos poros da membrana de PTFE.

O emprego de substrato poroso de PTFE e solução de Nafion foi estudado por Liu e colaboradores [45], que avaliaram o efeito do grau de porosidade em cada substrato. Os resultados em célula mostram não só melhoria do desempenho da membrana, mas também uma forte correlação entre o nível de desempenho e o grau de porosidade empregado, pois a maior porosidade implica não só maior retenção de material condutor, quanto uma maior conectividade entre os canais iônicos. Estudo similar realizado por Leon Yu e colaboradores [46] corrobora estes resultados.

Similarmente, também se encontra na literatura o emprego de filmes protetores à base de fluoropolímeros sobre membranas comerciais de Nafion. Kim e colaboradores [47] estudaram o sistema Nafion-PVDF na forma de lamelas poliméricas superpostas. Os autores optaram por um sistema de lâminas externas de Nafion visando o aumento da densidade de potência gerada, e uma lâmina interna de PVDF como método de barreira à permeação de metanol e reforço estrutural. A estabilidade térmica do PVDF permite à membrana compósita operar a temperaturas de até 130°C. Apesar da melhoria de propriedades desta membrana,

constatou-se que a adesão entre as lamelas fica comprometida para elevados períodos de ensaio, levando a redução da potência gerada na célula, devido ao aumento da resistência interfacial.

Comparativamente, Cho e colaboradores [48,49], estudaram o mesmo sistema, partido de soluções homogêneas Nafion/PVDF, recobrando membranas de Nafion. Devido à miscibilidade dos dois fluoropolímeros, é possível obter grupos ácido sulfônico dispersos pela superfície do recobrimento de PVDF, aumentando tanto a condutividade do compósito, quanto a sua adesão aos eletrodos no MEA. Foi demonstrado que não ocorre o aumento de resistência elétrica interfacial, devido ao descolamento dos filmes, e que a condutividade protônica desses compósitos é cerca de 20% menor que das membranas comerciais, devido à restrição à mobilidade protônica pelo PVDF. Entretanto, este efeito de redução da condutividade é compensado pela redução da permeação de metanol pela membrana, que chega a ser duas ordens de grandeza menor que os valores obtidos para o Nafion. A Figura 4 apresenta os resultados de curvas de potência obtidos e mostra que, para ensaios de longa duração, a membrana compósita apresenta maior tempo de vida útil que a membrana comercial de Nafion.

Estudo similar foi realizado por Song e colaboradores [50], sendo seguido de uma etapa posterior de sulfonação das membranas, de forma a aumentar a densidade de grupos condutores. As propriedades, como um todo, foram melhoradas.

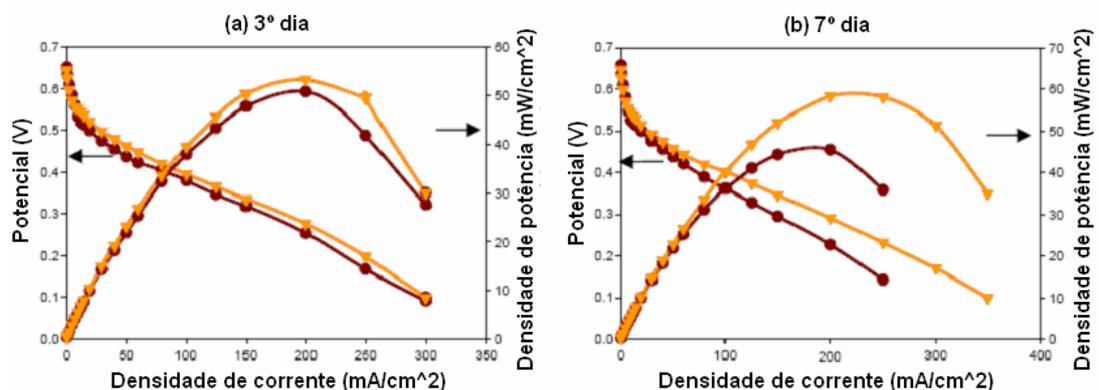


Figura 4 – Curvas de Polarização para (B) Nafion/PVDF e (.) Nafion 117: (a) 3º dia em operação e (b) 7º dia em operação à 30°C [50]

3.1.3. Sistemas à base de fluoropolímeros e outros elementos condutores

O uso de outros polímeros para melhorar certas propriedades do Nafion para aplicações em membranas de célula a combustível, como o aumento da resistência mecânica, da resistência térmica ou a redução à permeação de combustível torna a membrana mais eficiente em operação, levando a células a combustível com maior eficiência. No entanto, apesar de aumentar-se a gama de propriedades da membrana, isto não contribui para a redução do preço do componente. Na realidade, pode até elevar seu preço, devido ao re-trabalho e gasto energético e de insumos na formulação da nova membrana.

Buscando a redução efetiva do custo da membrana para células a combustível pela utilização de polímeros de menor valor agregado, estudos foram também realizados visando à substituição total do Nafion e de outras membranas fluoradas comerciais. Desta forma, esses trabalhos buscaram a obtenção deste tipo de membranas, usando-se substratos de fluoropolímeros impregnados com polímeros condutores. Este enfoque é encontrado de forma relativamente reduzido na literatura, quando comparado com as demais rotas estudadas, o que incentiva o estudo desses sistemas menos ortodoxos.

O uso de PBI como elemento condutor em membranas também foi estudado, incorporando-se este polímero em matrizes de PTFE. Lin e colaboradores [51] estudaram este tipo de sistema em que um perfluoropolímero sulfonado, cuja estrutura não foi divulgada, foi empregado como agente de compatibilização entre o substrato de PTFE e o filme de PBI sobreposto no substrato por vazamento. As propriedades de condutividade iônica e grau de inchamento mostraram-se superiores às das membranas de PBI puras, porém inferiores aos resultados obtidos para membranas de Nafion.

Ahn e colaboradores [52] estudaram o desenvolvimento de membranas a partir de filmes finos de PTFE expandido (ePTFE) de 30 μ m, utilizando uma resina perfluorosulfonil-fluorada, contendo grupos condutores do tipo $-\text{SO}_2\text{F}$ como polímero condutor. O uso desta resina visou facilitar o próprio processo de preparação das

membranas, uma vez que a resina apresenta alta fluidez no estado fundido e é assim, mais fácil de penetrar nos poros do substrato de ePTFE. A impregnação do substrato ePTFE por solução de iômero pode se tornar um processo muito longo. Concluiu-se no estudo que a condutância iônica, medida para estas membranas, apresenta valores até 2,5 vezes superiores aos encontrados nas membranas comerciais de Nafion.

Fazendo uso de um substrato poroso de PTFE, Shin e colaboradores [53] desenvolveram membranas utilizando poliestireno sulfonado (PSSA) como polímero condutor (Figura 5). A membrana foi obtida pela polimerização *in situ*, sob atmosfera inerte, de uma solução de estireno e divinilbenzeno (DVB), iniciada por azobis-isobutironitrila (AIBN), em que o substrato de PTFE poroso foi imerso. O polímero estirênico altamente reticulado e insolúvel, formado no interior dos poros do substrato foi posteriormente submetido à sulfonação, gerando o ionômero PSSA contendo grupos $-\text{SO}_3\text{H}$.

Por meio deste método de preparação, os autores contornaram o problema de se compatibilizar um polímero hidrofílico (PSSA) com um substrato hidrofóbico (PTFE), o que acarretaria sérios problemas para a impregnação por meio de solução.

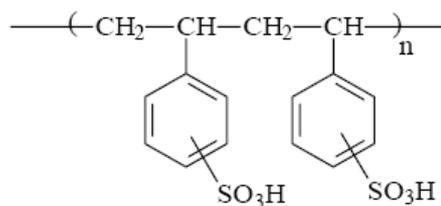


Figura 5 – Estrutura obtida para PSSA [53].

A caracterização destas membranas indicou propriedades superiores às da membrana de Nafion. As propriedades estudadas foram relacionadas ao grau de reticulação do polímero condutor, indiretamente pela concentração de agente de reticulação empregado na solução. Alguns resultados são apresentados na Figura 6, que mostra o grau de melhoria obtida nas membranas preparadas no estudo.

Similarmente, Surya Prakash e colaboradores [54] estudaram o sistema PSSA em matriz de PVDF, utilizando-se também a polimerização *in situ* de estireno e DVB para a geração do PSSA. Os autores também encontraram melhoria nas propriedades de condutividade iônica e redução ao *crossover* de metanol. As membranas compósitas mostram melhor desempenho também a temperaturas mais elevadas, conforme visto na Figura 7.

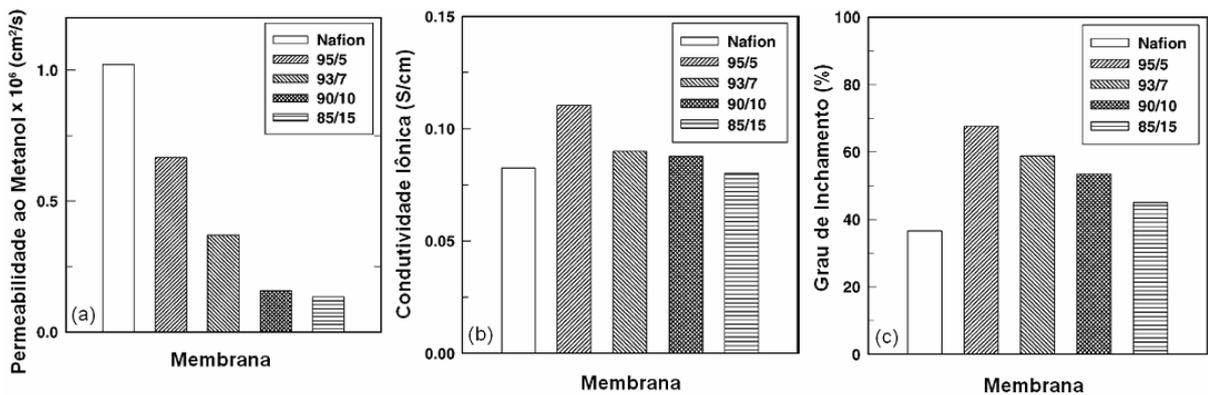


Figura 6 – Propriedades das membranas de PTFE/PSSA: (a) permeabilidade ao metanol, (b) condutividade iônica e (c) grau de Inchamento, segundo razão percentual de PS/DVB [53]

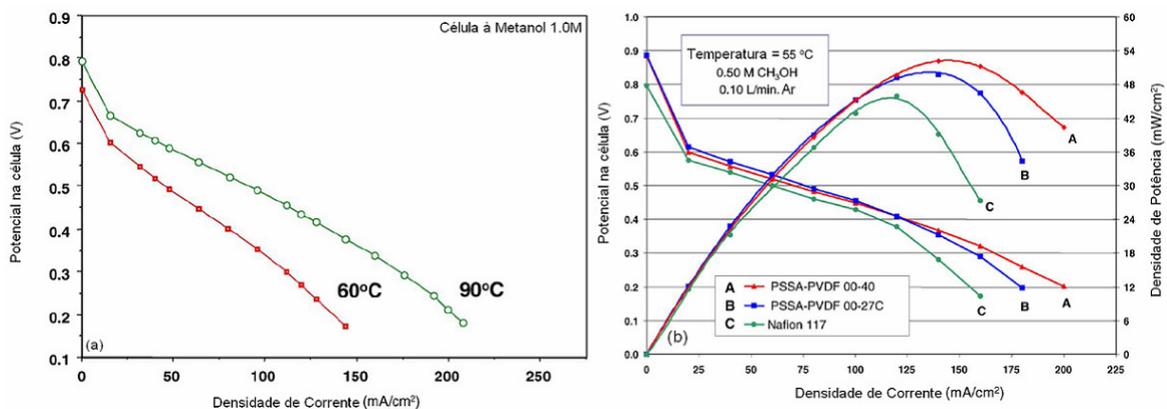


Figura 7 – Ensaio em célula à combustível: (a) membranas PVDF/PSSA a diferentes temperaturas e (b) curvas de polarização para diferentes membranas [54]

Como proposta de uma nova classe de membranas poliméricas de troca iônica, Ren e colaboradores [55] estudaram membranas compósitas fluoradas à base de PVDF e poli(éter-éter cetona) sulfonado (SPEEK), cuja estrutura é ilustrada na Figura 8. O mesmo grupo já havia estudado [56] a incorporação filmes de Nafion sobre membranas vazadas de SPEEK, obtendo elevada condutividade protônica. As membranas de PVDF/SPEEK do estudo foram preparadas pela mistura de soluções

dos respectivos polímeros (PVDF e SPEEK) em n-metil-2-pirrolidinona (NMP), misturadas nas proporções desejadas. Os filmes foram obtidos por vazamento e tratados termicamente à 140°C, originando as membranas. Os valores de condutividade iônica obtidos no estudo foram inferiores aos obtidos para as membranas comerciais de Nafion, mas segundo os próprios autores, os resultados não inviabilizam necessariamente o emprego destas membranas em aplicações práticas.

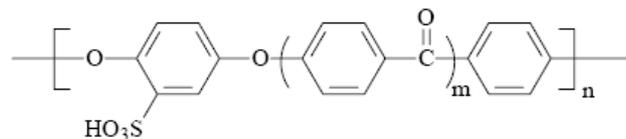


Figura 8 – Estrutura obtida para SPEEK [55].

O emprego de SPEEK em matriz fluorada também foi estudado por Zhang e colaboradores [57] ao se vazarem um filme de SPEEK sobre um substrato poroso de PTFE, que age como reforço estrutural. O filme superficial de SPEEK continha Pt-SiO₂ disperso em sua estrutura, que atua de forma a reduzir o *crossover* de metanol e auto-hidratar a membrana compósita, devido ao seu caráter higroscópico. Quando comparada às membranas comerciais de Nafion, os resultados obtidos em ensaios em célula a combustível indicaram tanto alta densidade de potência gerada, quanto uma alta durabilidade, indicando que a membrana retém suas propriedades para longos períodos de ensaio.

Outro polímero condutor já bastante utilizado na literatura e agora incorporado a membranas compósitas fluoradas é a poliimida sulfonada (SPI). Wang e colaboradores [58] estudaram a impregnação de solução SPI/DMSO em um substrato poroso de PTFE, obtendo uma membrana com grau de absorção de água comparável ao Nafion e propriedades de condutividade iônica similares. O reforço térmico e mecânico provido pelo substrato de PTFE, demonstrou que esta membrana compósita apresenta melhores propriedades em célula a combustível, quando comparadas com membranas homogêneas à base de SPI.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes e equipamentos empregados são relacionados a seguir. A metodologia para preparação de amostras e técnicas empregadas em sua caracterização é em seguida descrita.

4.1. REAGENTES

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. Os seguintes reagentes foram empregados:

- poli(álcool vinílico) (PVA) – Aldrich, $M_w = 13.000 - 23.000$ (g/mol);
- poli(estireno ácido sulfônico-co-anidrido maleico) (PSSA-MA) contendo parte do MA na forma de sal sódico do anidrido maleico – Aldrich, $M_w = 20.000$ (g/mol);
- álcool etílico P.A. – Vetec Química;
- ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (97%) – Vetec Química;
- membranas PTFE – Millipore LCR Hidrofílicas, espessura de 40 μm / Diâmetro de poros de 0,45 μm ;
- formaldeído (HCOH) em solução aquosa (37,5%) – Vetec Química;
- indicadores de pH Merck.

Em todas as soluções aquosas, lavagem de amostras e análises foi-se utilizada água deionizada.

4.2. EQUIPAMENTOS

Os seguintes equipamentos foram utilizados na preparação e caracterização de membranas:

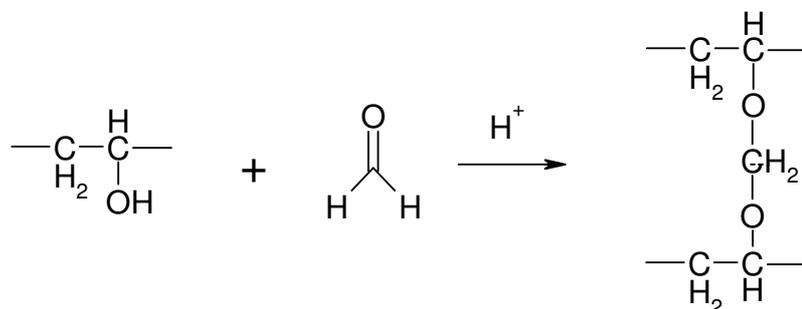
- 1) Placas de agitação magnética CORNING;
- 2) Prensa hidráulica Carver;
- 3) Espessímetro Peacock Dial Gauge com escala micrométrica;

- 4) Estufa para tratamento térmico FANEM, modelo 320-SE com controle de temperatura por meio de termômetro de mercúrio com fundo de escala em 230°C.
- 5) Estufa a vácuo Yamato ADP-21 para a secagem de membranas após as análises de absorção;
- 6) Seringas descartáveis com Luer Lock, 20 mL – Henke-Sass, Wolf GMBH;
- 7) Seringas descartáveis com Luer Lock, 3 mL – Henke-Sass, Wolf GMBH;
- 8) Suporte para filtro, diâmetro de 47 mm – Millipore;
- 9) Microscópio Eletrônico de Varredura – Jeol JSM 5610LV;
- 10) Potenciostato AutoLAB – PGStat 30;
- 11) Analisador Termogravimétrico universal – TA Instruments;

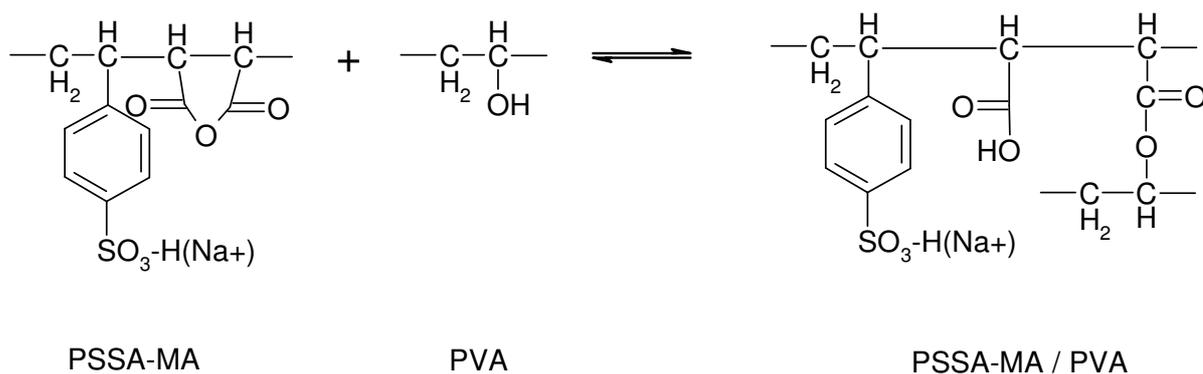
4.3. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Objetivou-se obter uma fase condutora a partir de PVA/PSSA-MA nesta dissertação. Estes polímeros são, por natureza, hidrofílicos, logo, é necessário realizar um processo de modificação química, a fim de se fixar a fase condutora nos poros do substrato de PTFE.

Contemplou-se realizar tanto a reticulação de uma rede tridimensional de PVA, quanto à transesterificação entre cadeias de PVA/PSSA-MA a fim de se fixar a estrutura condutora no substrato poroso. Tais reações são apresentadas:



Reação 1 – Reticulação do PVA em ambiente ácido.



Reação 2 – Reação de transesterificação entre cadeias de PVA e PSSA-MA.

4.3.1. Preparação das membranas à base de PTFE/PVA/PSSA-MA

As membranas compósitas foram preparadas a partir de uma solução aquosa de PVA/PSSA-MA, com concentração pré-definida do agente de reticulação (HCOH). Esta solução foi preparada a partir de duas soluções primitivas de PVA/HCOH e PSSA-MA/H₂SO₄, conforme descrito a seguir.

Solução aquosa de PVA/HCOH

Uma solução aquosa de PVA/HCOH, 30% em massa de PVA foi preparada, regulando-se a concentração de HCOH. A solução foi preparada por aquecimento à 80°C e agitação por 4 horas, até que todo PVA estivesse dissolvido e a solução homogênea. Adicionou-se à solução o HCOH apenas após o resfriamento a temperatura ambiente, para que a reticulação do polímero não ocorresse em solução.

A concentração de HCOH foi pré-definida como 3,75%, 7,50% ou 11,25% e foi adicionada à solução primitiva de PVA, pois o HCOH apenas atuará na reticulação do PVA em meio ácido, sob aquecimento. Os valores definidos para concentração de HCOH estão em concordância com o já estudado na literatura [81] para reticulação de membranas à base de PVA utilizando-se glutaraldeído. A reticulação PVA no PSSA-MA ocorrerá via uma reação de transesterificação, não influenciada pelo HCOH.

A solução aquosa de PSSA-MA também foi preparada à concentração de 30% em massa. Esta foi preparada sob agitação e aquecimento à 80°C por 4 horas até que uma solução homogênea fosse obtida (coloração amarelada). Após o resfriamento à temperatura ambiente, adicionou-se a esta, uma solução concentrada H₂SO₄ de forma a se obter a concentração 1M. Este processo tinha como objetivo a troca iônica do PSSA-MA (originalmente contendo fração com Na⁺). A solução resultante foi então filtrada para remover qualquer precipitado formado. Obtém-se ao final, uma solução de pH = 2.

As soluções de PVA/HCOH e PSSA-MA/H₂SO₄ foram então misturadas em diferentes proporções, para obtenção da solução de fase condutora iônica. Estas proporções estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Composições das soluções condutoras iônicas.

Solução (PVA/PSSA-MA) (v/v)	% HCOH em solução de PVA
(10/90)	3,75
(30/70)	3,75
(50/50)	3,75
(10/90)	7,50
(30/70)	7,50
(50/50)	7,50
(10/90)	11,25
(30/70)	11,25
(50/50)	11,25

Após preparada e homogeneizada, a solução condutora foi rapidamente injetada por meio do conjunto de seringas no substrato de PTFE montado em um suporte para filtro. Injetou-se na membrana a solução condutora, sendo parcialmente retida pela estrutura porosa. O conjunto foi desmontado e a membrana impregnada foi seca à temperatura ambiente para remoção de água.

A membrana compósita apresenta a estrutura PVA/PSSA-MA/HCOH em seu domínio poroso, mas esta ainda não se apresentava reticulada. A reticulação foi então realizada via ativação térmica.

4.3.1.1. Reticulação térmica

Após secagem a temperatura ambiente, as membranas foram posicionadas entre duas chapas de aço SAE 1030 (100 mm x 100 mm x 20 mm) recobertas internamente com filme de teflon®. O conjunto foi levado à estufa aquecida, realizando o tratamento térmico por 1 h. As temperaturas de reticulação utilizadas foram de 100°C, 130°C e 150°C, conforme previamente estudado [59]. A escolha da temperatura de 150°C visa determinar se existe uma faixa de temperatura ideal para ambos os processos de reticulação do PVA e transesterificação do PVA/PSSA-MA.

4.3.1.2. Reticulação térmica seguida de prensagem

Utilizando-se o mesmo método descrito no item 4.3.1.1, as membranas após 50 min de cura térmica foram imediatamente prensadas por 10 min e 15 toneladas. A temperatura de prensagem empregada foi a mesma do respectivo tratamento em estufa. Foi estudado o efeito da prensagem para o conjunto de membranas reticulado à 130°C.

4.3.1.3. Reticulação térmica sob pressão

O tratamento térmico das membranas foi realizado também sob pressão. As membranas foram prensadas a 15 toneladas por 60 min à temperatura de reticulação desejada, sendo em seguida resfriada ao ar.

O emprego de etapas posteriores de prensagem visa determinar se é possível densificar as membranas compósitas, reduzindo o volume livre inerente ao uso de solução aquosa como veículo para dispersão da fase condutora. Ao se realizar a prensagem por 10 min ao final do processo de reticulação, objetiva-se promover o fechamento dos poros, realizando uma etapa final da reticulação e transesterificação de cadeias (uma vez que o processo decorre por 50 min sem pressão). Ao se realizar o processo de tratamento térmico sob pressão (60 min), promove-se a reticulação e transesterificação das cadeias em um estado de menor volume,

densificando efetivamente a estrutura porosa do substrato. Ao final do processo, espera-se que as cadeias de PVA/PSSA-MA exerçam suficiente tensão de forma que o substrato de PTFE não retorne as suas dimensões originais.

Após o tratamento de reticulação das membranas compósitas, estas foram então lavadas com excesso de água deionizada por 4 h. A água da lavagem foi constantemente trocada, sendo seu pH monitorado, até que este estabilizasse em 7. Tal método foi empregado para assegurar que resíduos de HCOH e H₂SO₄ fossem removidos das membranas e não interferissem nas medidas. Por limitações na metodologia, esta remoção não pode ser realizada anteriormente ao processo de reticulação.

O processo de preparação das membranas pode ser demonstrado de forma breve, de acordo com o fluxograma da Figura 9.

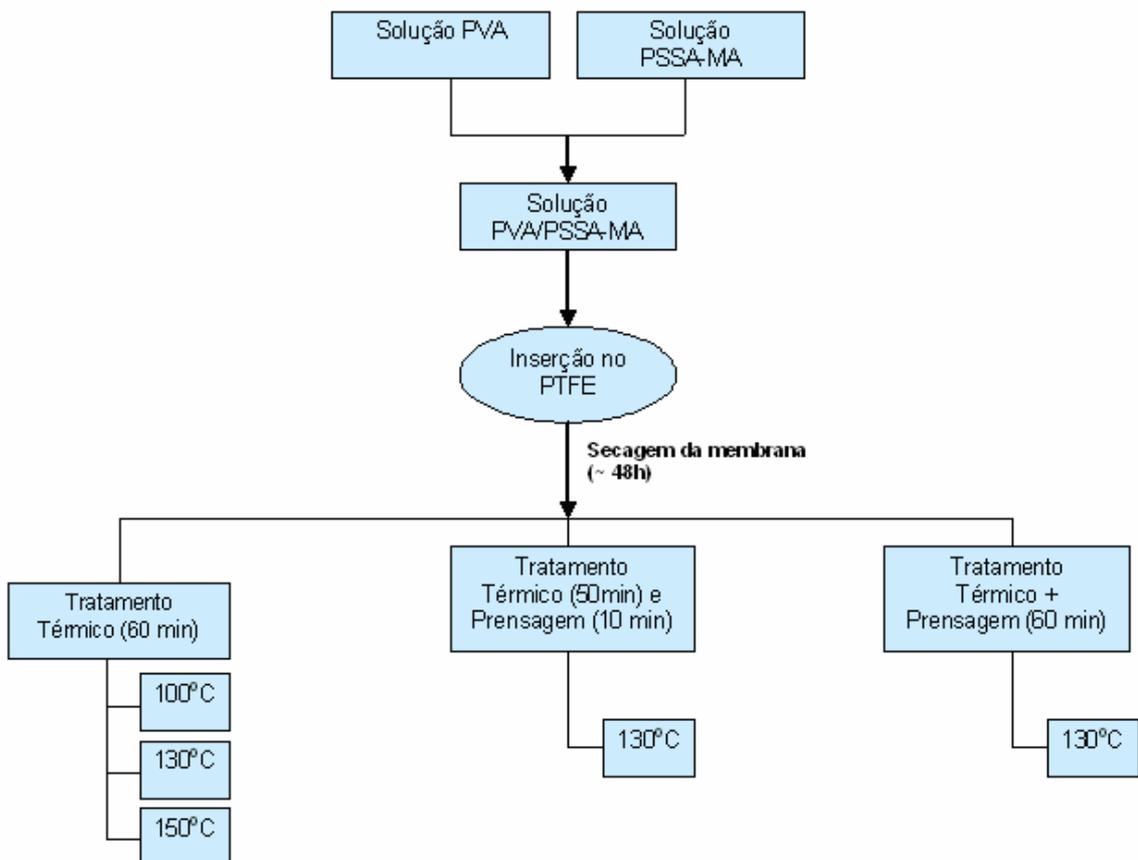


Figura 9 – Rota utilizada para preparação de membranas compósitas.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS

4.4.1. Absorção de água

As membranas foram hidratadas em 10 ml de água deionizada por um período de 24 h. Após este período, cada membrana foi retirada, removido o excesso de água com toalha de papel e aferida a massa. O procedimento foi repetido ao todo 10 vezes para cada membrana, de forma a se criar um universo amostral. O cálculo da absorção de água foi feito pela equação:

$$\%_{H_2O} = \frac{m_{hidratada} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100, \quad \text{Equação 1}$$

onde, $m_{hidratada}$ equivale à massa da membrana com água e m_{seca} à massa da membrana após secagem em estufa à vácuo à 60 °C por 24 h. Calculou-se e registrou-se o valor médio do conjunto amostral.

4.4.2. Absorção de etanol

Utilizou-se solução aquosa de etanol 10 M de forma a se avaliar o grau de inchamento das membranas em uma solução combustível, uma vez que em células DEFC, utiliza-se uma mistura etanol-água.

As membranas foram inchadas em 10 ml de solução aquosa de etanol por um período de 24 h. Após este período, cada membrana foi retirada, removido o excesso de água com toalha de papel e aferida a massa. O procedimento foi repetido ao todo 10 vezes para cada membrana, de forma a se criar um universo amostral. O cálculo da absorção de etanol foi feito pela equação:

$$\%_{EtOH} = \frac{m_{EtOH} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100, \quad \text{Equação 2}$$

onde, m_{EtOH} equivale à massa da membrana com etanol e m_{seca} à massa da membrana após secagem em estufa à vácuo à 60 °C por 24 h. Calculou-se e registrou-se o valor médio do conjunto amostral.

4.4.3. Condutividade iônica

A condutividade iônica (σ) das membranas foi medida através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizando-se o potenciostato AutoLAB, e amostras circulares com área de 1cm². Estas foram submetidas a uma varredura de 10Hz a 1MHz, com amplitude de análise de 10 mV. Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente.

As análises de impedância foram todas executadas com imersão total da membrana compósita em água deionizada. Nessa condição, considera-se que o método é executado sob 100% de umidade relativa. As membranas foram imersas em água deionizada por 24 horas previamente à execução da análise de impedância. Desta forma, assegura-se a completa hidratação da membrana.

A medida de condutividade iônica é um resultado indireto da análise por impedância. A EIS nos fornece a impedância real (Z_{Real}) e imaginária (Z_{Imag}) do conjunto membrana eletrodo, podendo ser organizada em gráficos do tipo $-Z_{Imag} \times Z_{Real}$, também denominados *Diagramas de Nyquist*. A partir do menor valor obtido experimentalmente para Z_{Real} , onde, pela teoria [60], é dito obter o valor da resistividade gerada pelo eletrólito (i.e. a membrana compósita), se obtém o valor da condutividade iônica. Para as membranas obtidas neste estudo, os menores valores de Z_{Real} são encontrados logo ao início da análise.

Os diagramas de Nyquist obtidos foram então utilizados para compor a relação entre impedância real (Z_{Real}) e condutividade iônica (σ), descrita por:

$$\sigma = \frac{l}{ZA}, \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

l = espaçamento entre eletrodos, sendo efetivamente a espessura da membrana polimérica (polieletrólito);

A = área efetiva dos eletrodos e da membrana polimérica (1 cm^2);

Z = valor da impedância resistiva obtida através da análise de impedância eletroquímica.

A fim de se assegurar o resultado obtido, o ensaio de condutividade iônica é repetido sob as mesmas condições por 3 – 5 vezes.

Obtiveram-se os valores de espessura (l) das membranas poliméricas por análise a seco do material utilizando-se o espessímetro mencionado. Foram realizadas repetidas medidas (5 – 10 medidas por membrana) de forma a se reduzir o erro experimental. Estas medidas foram realizadas na condição seca devido à limitação experimental.

A Figura 9 exemplifica um caso típico de curva obtida durante o ensaio de impedância eletroquímica neste estudo. Outros tipos de curvas podem ser obtidos, dependendo da natureza eletroquímica do conjunto utilizado. Sugere-se a leitura do livro de Barsoukov e colaborador [60] para informações mais aprofundadas em análise EIS de membranas condutoras.

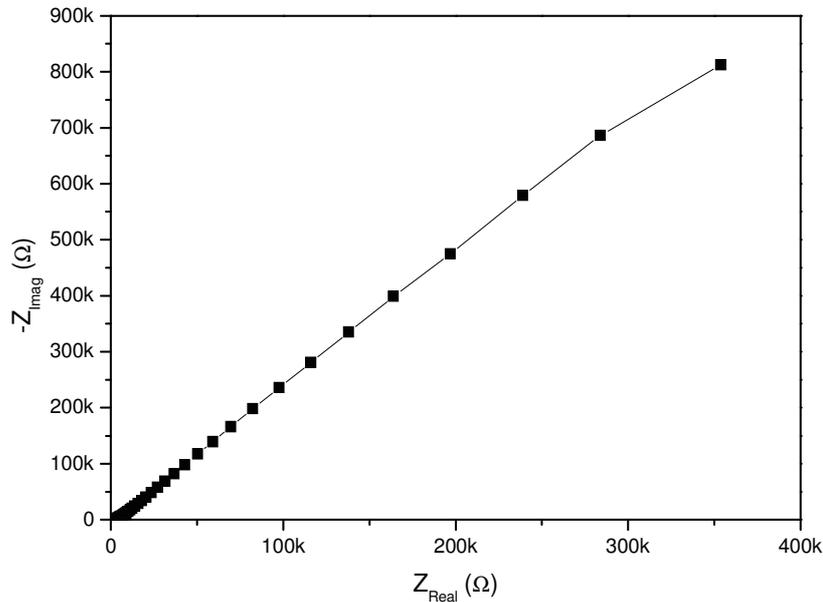


Figura 9 - Exemplo de curva de impedância obtido.

4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Empregou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para análise superficial da estrutura porosa do substrato de PTFE. Inicialmente vislumbrou-se também a análise da seção transversal da membrana, mas esta se tornou impraticável, devido à alta flexibilidade da membrana compósita.

Não sendo possível fraturar criogenicamente a membrana compósita, tal análise foi realizada a partir da vista longitudinal das membranas.

4.4.5. Análise termo-gravimétrica (TGA)

Análise termo-gravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento térmico universal TA Instruments. A análise foi realizada sob fluxo de N_2 com vazão de 50 ml/min, varredura a partir de 30°C até 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

A análise por TGA objetiva avaliar a estabilidade térmica da membrana polimérica em temperaturas que possam compor a faixa de temperatura de operação de células a combustível, que idealmente opera entre 80 – 100°C. Utiliza-se também de forma a se determinar a temperatura de possíveis dissociações dos grupos condutores do polímero PSSA-MA.

Um conjunto pré-selecionado de membranas foi submetido à análise por TGA para se avaliar a influência de composição e temperatura de reticulação. Avaliou-se também a estabilidade térmica do substrato de PTFE.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método empregado de obtenção de membranas compósitas a partir de solução aquosa de PVA/PSSA-MA gerou um conjunto de membranas com potencial aplicação em células a combustível. De posse destas membranas, estudo-se seu comportamento quanto à absorção de solventes, condutividade iônica e estabilidade térmica. As análises de absorção de solventes são de grande importância, pois influencia a condutividade iônica. A análise térmica efetivamente dá informações sobre a possibilidade das membranas operarem em temperaturas mais elevadas sem degradação polimérica.

Uma última análise, a caracterização da superfície das membranas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi realizada para observar mudanças na morfologia da membrana nas diferentes condições de preparo.

5.1. ABSORÇÃO DE SOLVENTES

O conjunto de membranas compósitas desenvolvidas foi estudado em sua íntegra através das análises de absorção de: 1) água e 2) solução aquosa de etanol² (10M). Visou-se relacionar estas propriedades às diversas variáveis empregadas neste estudo. A discussão para os dois casos é realizada em paralelo.

5.1.1. ABSORÇÃO DE SOLVENTES PARA MEMBRANAS OBTIDAS POR TRATAMENTO TÉRMICO

Um resultado bastante evidente para todas as membranas avaliadas é o elevado grau de absorção de água, mesmo quando comparada à absorção de água pela membrana comercial de Nafion 117. O resultado obtido experimentalmente, com procedimento idêntico ao utilizado para membranas compósitas, gerou uma absorção de água para membrana de Nafion de 20-25%. Este resultado é bastante

² Neste trabalho foi utilizada somente solução aquosa de etanol para realização de ensaios de absorção. No entanto, o termo *absorção de etanol* será encontrado diversas vezes, devendo ser considerado sempre como referência à solução aquosa de etanol.

similar aos resultados encontrados na literatura [61-63] para membranas comerciais de Nafion.

Comparativamente, foram obtidos para as membranas compósitas valores de absorção de água acima de 100%. Estas medidas sofreram forte influência das variáveis empregadas na sua preparação e serão analisadas individualmente. Os valores encontrados para absorção de etanol são ainda superiores. É visto que para ambos os solventes empregados, o efeito das condições de preparação sobre os resultados de absorção atua de forma similar.

Para membranas não-prensadas com diferentes composições (PVA/PSSA-MA) da fase condutora, observou-se uma redução da absorção de água com o aumento da concentração de PVA na solução condutora. Isto foi observado para as três temperaturas de reticulação empregadas em um estudo preliminar destas membranas. Um resumo destes dados pode ser observado na Figura 10(a). A linha horizontal, marcada a 80%, equivale à absorção de água pelo substrato de PTFE com seus poros vazios. Idealmente, é de se esperar um melhor conjunto de propriedades com o aumento da absorção de solvente pelas membranas. No entanto, a absorção de solventes neste estudo mostra também um efeito negativo inerente ao processo de preparação destas membranas: a extração da fase condutora PVA/PSSA-MA pelo solvente.

A Figura 10(b) refere-se à mesma medida realizada para etanol. Verifica-se também um elevado valor para a absorção do substrato, atingindo valor próximo a 100%.

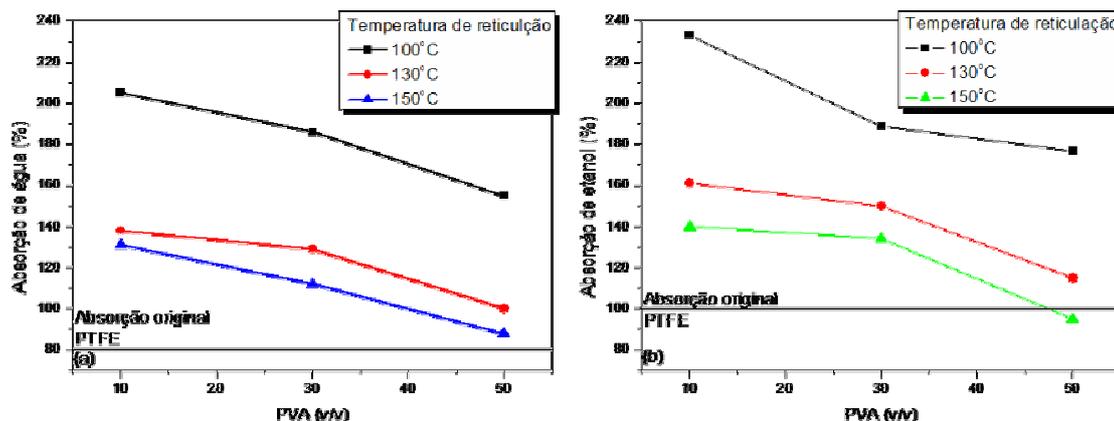


Figura 10 – Curvas de absorção de solventes para membranas não-prensadas – (a) absorção de água e (b) absorção de etanol (membranas obtidas com concentração de 3,75% HCOH).

A natureza do substrato empregado foi responsável pela absorção de água elevada das membranas compósitas. Por se tratar de um substrato de PTFE modificado [64] para apresentar caráter hidrofílico, o conjunto substrato/fase condutora, apresenta grande afinidade por água, uma vez que os polímeros envolvidos na fase condutora também são hidrofílicos.

No caso da absorção da mistura água/etanol, o efeito de absorção líquida encontra-se potencializado, pois, além de todos os polímeros envolvidos apresentarem hidrofiliidade, o PTFE apresenta alta molhabilidade pelo etanol, devido à baixa tensão superficial deste ($\gamma_{\text{ETOH}} = 22,10 \text{ mN/m}$) [65]. Este comportamento se repete para todo o conjunto de membranas avaliado, tendo, porém sua intensidade variada.

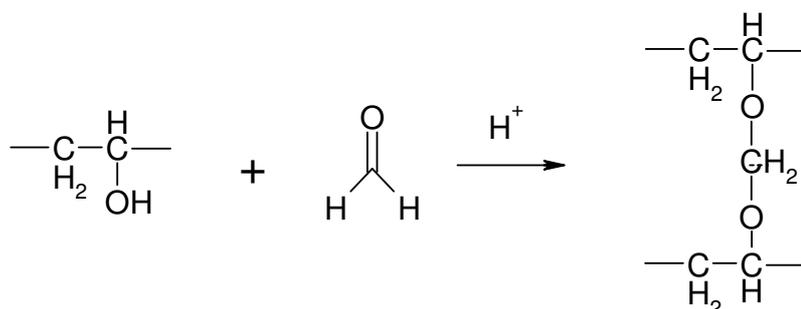
A elevada absorção de solventes por membranas com alta concentração de PSSA-MA pode ser explicada pelo fato de o grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ apresentar alta afinidade pela água. Esta explicação é corroborada por artigos encontrados na literatura [66-68].

Ocorre que, por se tratar de material hidrofílico, ao longo dos ensaios de absorção perde-se uma quantidade significativa, tanto de PVA, quanto de PSSA-MA. Por apresentar maior afinidade pela água [69-72], devido à presença dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ e, por estar provavelmente participando em maior grau de reticulação, o PSSA-MA sofre maior extração. Como o substrato também é hidrofílico, todo e qualquer espaço vazio dos poros é ocupado por moléculas de água, elevando a massa da membrana compósita, e assim, sua absorção. O efeito se repete e se eleva no caso da mistura água/etanol.

A influência da temperatura de reticulação nas análises de absorção de solvente indica a extensão do grau de reticulação induzido em condição de preparação empregada. Dois processos [73] são vislumbrados durante o tratamento térmico das membranas:

1) a reticulação entre cadeias de PVA, criando uma rede tridimensional com a presença do formaldeído (HCHO), como visto na Reação 4; e

2) a transesterificação reversível entre o grupo $-\text{OH}$ do PVA e o grupo $-\text{COOH}$ do PSSA-MA, conforme descrito na Reação 5. O processo de transesterificação é dito reversível, pois se sabe que a ligação pode ser desfeita na presença de elevada temperatura e meio ácido, condições encontradas durante o processo de reticulação empregado.



Reação 4 – Reticulação do PVA em ambiente ácido.

semelhante das membranas obtidas, quanto à temperatura de tratamento térmico (temperatura de reticulação).

Visando-se aumentar a concentração de fase condutora remanescente nos poros do substrato de PTFE, estudou-se o emprego de maiores concentrações de HCOH na solução condutora. Este conjunto de membranas foi preparado com temperatura de reticulação de 130°C, suficientemente abaixo da faixa de degradação do PVA, sendo ainda uma temperatura relativamente eficiente para a promoção do efeito térmico de cura. Empregou-se concentrações de 3,75, 7,50 e 11,25% de HCOH na solução aquosa para o processo de reticulação. Estes resultados podem ser observados na Figura 11.

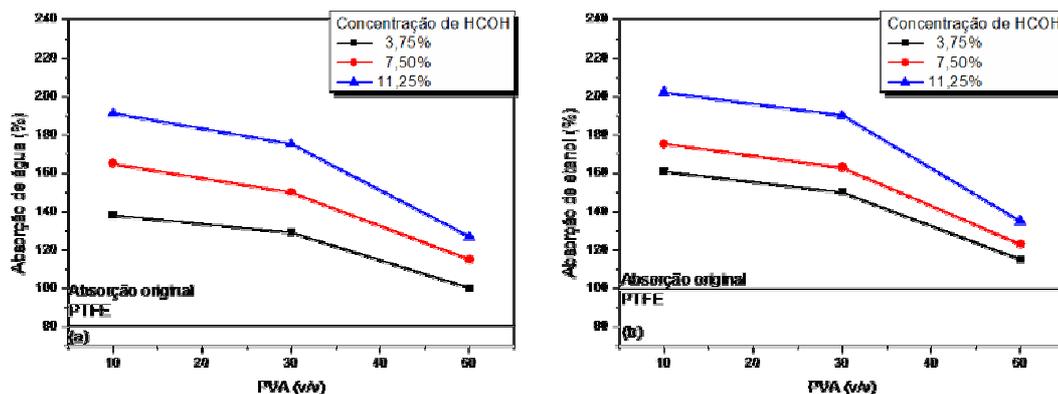


Figura 11 – Efeito da concentração de HCOH nas curvas de absorção de a) água e b) etanol em membranas reticuladas à 130°C.

O aumento da concentração de HCOH na fase condutora leva a um aumento da absorção de solvente para ambos os casos estudados. É esperado que se aumente a densidade da rede tridimensional de PVA. Em contrapartida, devido à competição entre as reações de reticulação e transesterificação, o aumento de HCOH pode gerar efeito inverso na fixação de cadeias de PSSA-MA. Efetivamente, fixa-se mais o PVA à estrutura porosa, do que as cadeias de PSSA-MA, alterando o balanço inicial. Esses resultados se tornarão mais claros, quando as curvas de condutividade obtidas para este conjunto de amostras forem discutidas.

Ao se avaliar o efeito do aumento da concentração de HCOH para as curvas de absorção de etanol, vê-se a redução do efeito de absorção do etanol pelo substrato de PTFE – a curva de absorção de etanol é claramente mais próxima de sua correlação com a curva de absorção de água. A rede tridimensional PVA/PSSA-MA passa a apresentar maior significância, uma vez que esta não apresenta afinidade ao etanol e somente à água em solução.

A Tabela 3 sumariza os dados de absorção para o conjunto de membranas apresentadas.

Tabela 3. Valores obtidos para Absorção de Solventes (%)^{a)} em membranas compósitas obtidas por Tratamento Térmico.

<i>Composição (PVA/PSSA-MA)</i>	<i>Concentração HCOH (%)</i>	<i>Temp. de Reticulação (°C)</i>	<i>Água</i>	<i>Etanol</i>
10/90	3,75	100	205	233
30/70			186	189
50/50			155	177
10/90	3,75	130	138	161
30/70			129	150
50/50			100	115
10/90	3,75	150	131	140
30/70			112	134
50/50			88	95
10/90	7,50	130	165	175
30/70			150	163
50/50			115	123
10/90	11,25	130	191	202
30/70			175	190
50/50			127	135
Substrato PTFE	-	-	83	98

^{a)} valores médios obtidos a partir de conjunto amostral; erro experimental de 4 – 10% para todas as membranas avaliadas.

5.1.2. ABSORÇÃO DE SOLVENTES PARA MEMBRANAS OBTIDAS POR TRATAMENTO TÉRMICO SEGUIDO DE Prensagem

Com o objetivo de se promover o fechamento dos poros, membranas foram preparadas aplicando-se pressão sobre a fase condutora e o substrato poroso, após o tratamento térmico, reduzindo assim o volume livre e conseqüentemente a absorção de solvente durante os ensaios de inchamento. Tal procedimento poderia parecer inadequado, uma vez que é relatado que o aumento da condutividade iônica está diretamente associado ao elevado grau de inchamento [75-78]. Entretanto, o

objetivo deste tratamento termomecânico foi reduzir a extração da fase condutora durante o contato com o meio aquoso.

O efeito do tempo de prensagem foi avaliado para determinar sua influência na absorção de solvente pelas membranas. Para o caso mais brando, teve-se a prensagem realizada por 10 minutos, após o tratamento térmico de reticulação. Para o caso extremo, o tratamento térmico de reticulação foi realizado sob prensagem, por 60 minutos. Fixou-se a temperatura de reticulação em 130°C, sendo avaliadas as mesmas condições empregadas para membranas sem prensagem (composição PVA/PSSA-MA e concentração de HCOH).

As Figuras 12 e 13 comparam tanto o efeito da variação da concentração do agente de reticulação quanto das condições de prensagem empregadas na absorção de água nas membranas.

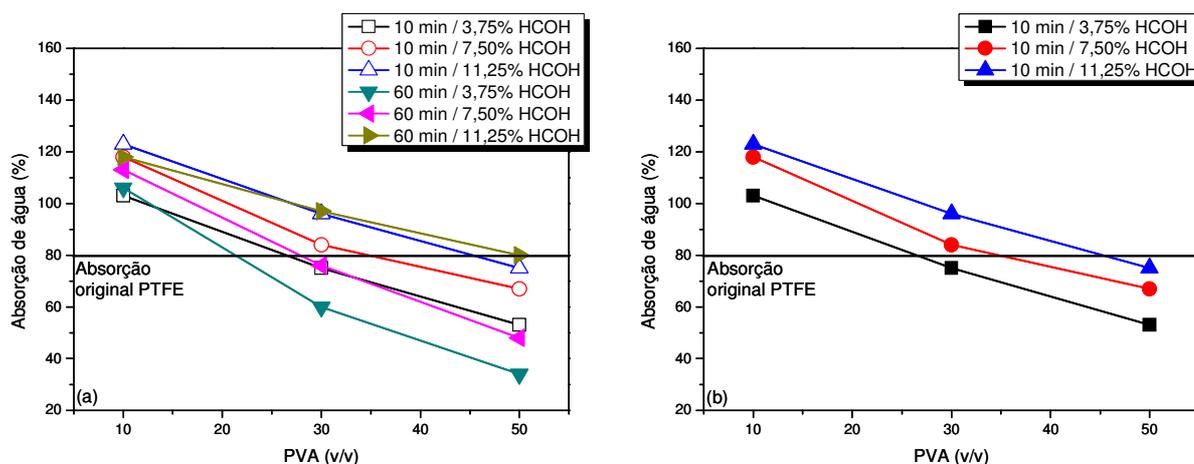


Figura 12 – Efeito do processo de prensagem no grau de absorção de água das membranas: (a) membranas prensadas, (b) 10 minutos de prensagem.

Nestas, mostra-se claramente que o emprego de um tempo de prensagem elevado, aliado ao processo de reticulação por tratamento térmico auxilia na redução do grau de absorção de água e, conseqüentemente da extração da fase condutora. Observa-se também que, para algumas membranas, obtêm-se valores de absorção de água inferiores aos obtidos para o substrato de PTFE sem preenchimento, indicando que se consegue realmente reduzir o tamanho de poros.

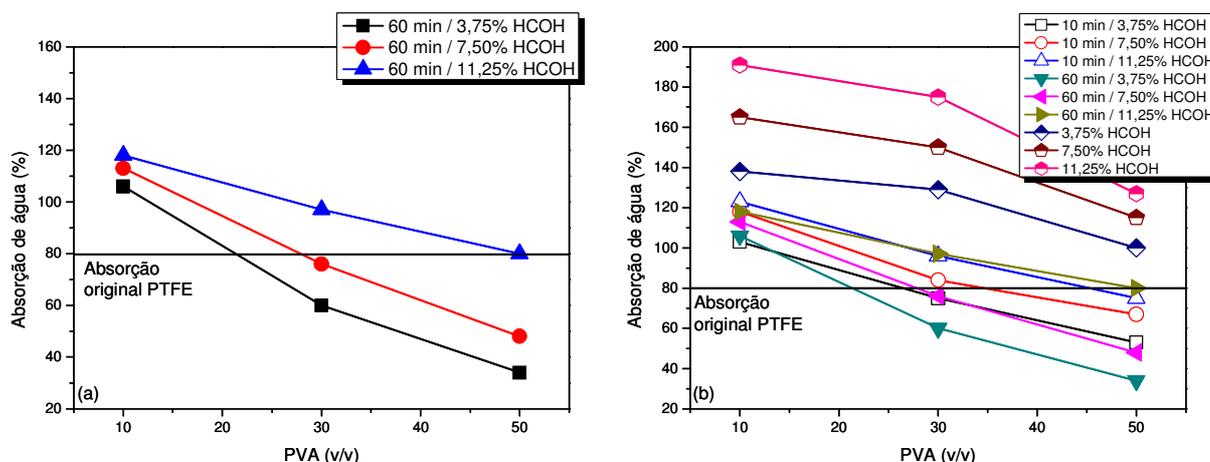


Figura 13 – Efeito do processo de prensagem no grau de absorção de água das membranas: (a) 60 minutos de prensagem e (b) comparação entre todos os métodos utilizados.

O aumento da concentração de HCOH promoveu o aumento do grau de absorção de água. É vista uma similaridade entre as curvas obtidas para a concentração PVA/PSSA-MA (50/50), reticuladas na condição de 11,25% HCOH, para ambos os sistemas de prensagem empregados. Tal similaridade pode ser indicativa de que se atinge um estado máximo de preenchimento dos poros pela fase condutora e, desta forma, o tempo de prensagem passa a influir menos nas propriedades de absorção da membrana compósita.

A Figura 13(b) indica o efeito da prensagem quando comparada às membranas que foram apenas tratadas termicamente. Observa-se uma considerável redução do grau de absorção das membranas prensadas, quando comparadas com as membranas apenas tratadas termicamente. No entanto, esta redução é mais suave, quando os processos de prensagem são comparados entre si. Isto sugere que uma condição intermediária de prensagem entre 10 e 60 minutos possa gerar um conjunto de membranas com melhores propriedades.

A Tabela 4 sumariza os dados para absorção de água deste conjunto de membranas.

Tabela 4. Valores obtidos para absorção de água^{a)} em membranas compósitas obtidas por Tratamento Térmico e tratamento por prensagem.

Composição (PVA/PSSA-MA)	Concentração de HCOH (%)	Condições de Prensagem (min)			Absorção de água (%)		
		0	10	60			
10/90	3,75	0	10	60	138	103	106
30/70		0	10	60	129	75	60
50/50		0	10	60	100	53	34
10/90	7,50	0	10	60	165	118	113
30/70		0	10	60	150	84	76
50/50		0	10	60	115	67	48
10/90	11,25	0	10	60	191	123	118
30/70		0	10	60	175	96	97
50/50		0	10	60	127	75	80
Substrato PTFE	-	n/d			83		

^{a)} valores médios obtidos a partir de conjunto amostral; erro experimental de 4 – 10% para todas as membranas avaliadas.

O processo de prensagem tem efeito similar sobre o grau de absorção de etanol; com o aumento do tempo de prensagem tem-se uma redução no grau de absorção do solvente, obtendo-se valores menores quando comparado às membranas preparadas apenas por tratamento térmico.

Obtêm-se também valores de absorção de etanol inferiores quando comparado ao substrato de PTFE com poros vazios. Este efeito deve-se à redução do tamanho de poros e maior retenção de fase condutora (PVA/PSSA-MA) durante o ensaio. Este efeito é ainda maximizado uma vez que a fase condutora não apresenta afinidade com o etanol. Os valores obtidos para as prensagens por 10 min e 60 min apresentaram-se bastante próximos para um determinado conjunto de membranas. Isto pode demonstrar que se um valor máximo de preenchimento de poros por fase condutora possa ter sido atingindo.

O aumento da concentração de HCOH novamente resultou em maior grau de absorção de etanol, devido a uma maior concentração de grupos hidrofílicos dentro da estrutura porosa. É importante lembrar que este aumento do teor de grupos hidrofílicos decorre de uma maior retenção de PVA, atribuído ao seu maior grau de reticulação. A maior retenção de PVA não indica, entretanto, que a membrana apresentará maior condutividade iônica, já que o PVA não apresenta grupos condutores.

O efeito do processo de prensagem no grau de absorção de etanol também foi estudado. Os resultados são apresentados na Figura 14 e Figura 15.

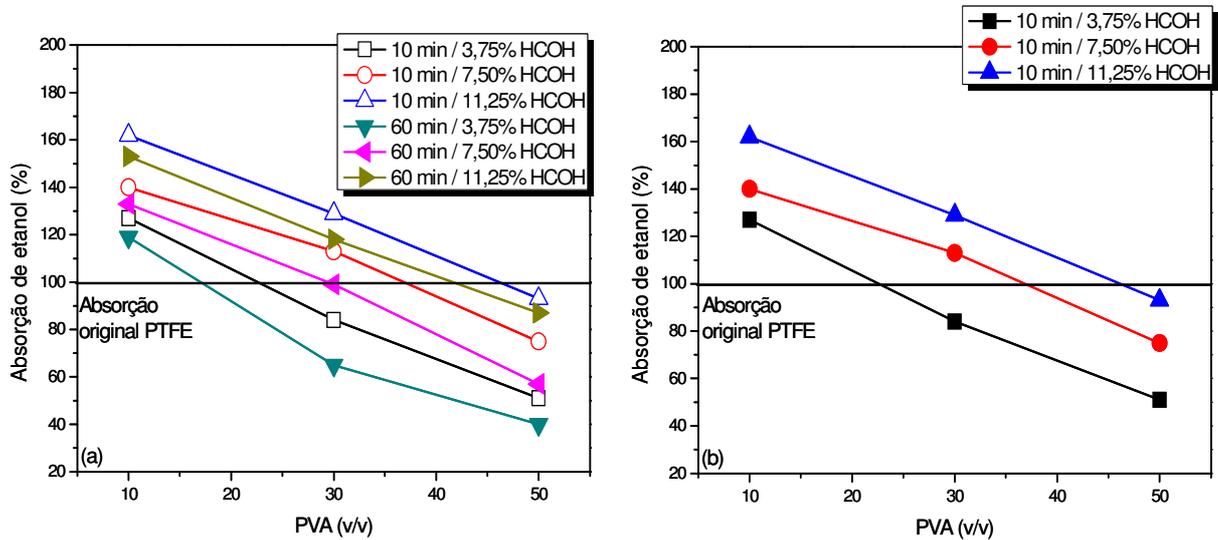


Figura 14 - Efeito do processo de prensagem no grau de absorção de etanol das membranas: (a) membranas prensadas, (b) 10 minutos de prensagem.

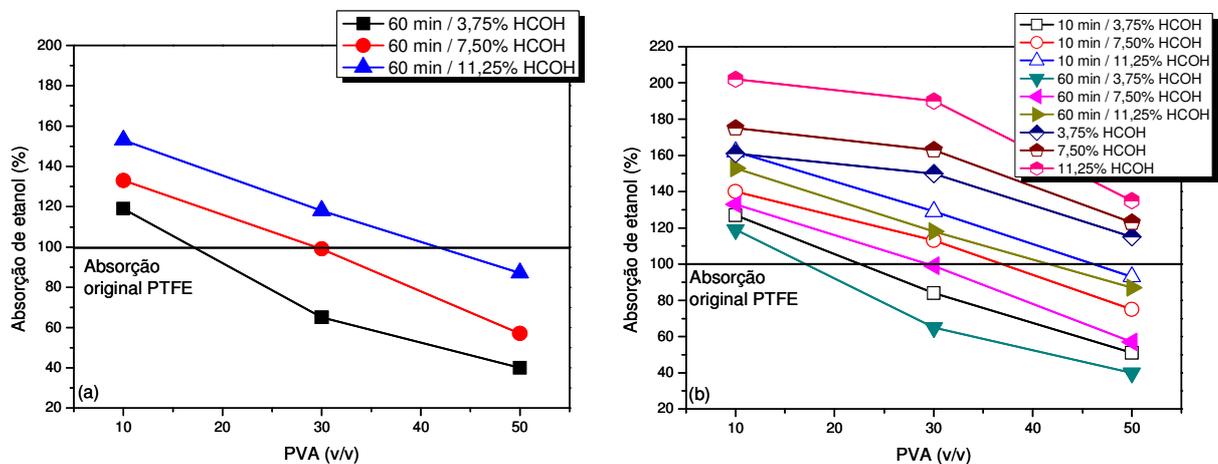


Figura 15 - Efeito do processo de prensagem no grau de absorção de etanol das membranas: (a) 60 minutos de prensagem e (b) comparação entre todos os métodos utilizados.

A Figura 15(b) mostra as curvas de absorção de etanol obtidas para todos os métodos de preparação de membranas. Observa-se uma pronunciada redução de valores de absorção com o aumento do teor de PVA na fase condutora.

A Tabela 5 sumariza o conjunto de valores obtidos.

Tabela 5. Valores obtidos para absorção de etanol^{a)} em membranas compósitas obtidas por Tratamento Térmico e tratamento por prensagem.

Composição (PVA/PSSA-MA)	Concentração de HCOH (%)	Condições de Prensagem (min)			Absorção de etanol (%)		
		0	10	60	161	127	119
10/90	3,75	0	10	60	161	127	119
30/70		0	10	60	150	84	65
50/50		0	10	60	115	50	40
10/90	7,50	0	10	60	175	140	133
30/70		0	10	60	163	113	99
50/50		0	10	60	123	75	57
10/90	11,25	0	10	60	202	162	153
30/70		0	10	60	190	129	118
50/50		0	10	60	135	93	87
Substrato PTFE	-	n/d			93		

^{a)} valores médios obtidos a partir de conjunto amostral; erro experimental de 4 – 10% para todas as membranas avaliadas.

5.1.3. ABSORÇÃO DE SOLVENTES PARA MEMBRANAS MULTICAMADAS

Os dados de absorção de solvente em membranas individuais obtidas por tratamento térmico ou tratamento térmico e prensagem revelaram elevados graus de absorção de líquidos por existência de volume livre nos poros e possível extração da fase condutora. De forma a se reduzir a extração de fase condutora e aumentar as propriedades de condução iônica da membrana compósita, preparou-se um conjunto de membranas superpostas prensadas, conforme esquematizado na Figura 16.

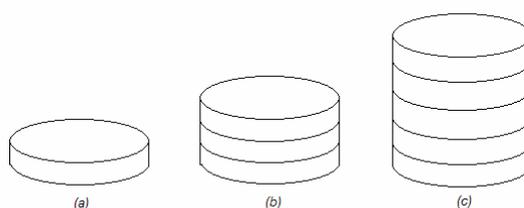


Figura 16 – Ilustração das membranas obtidas por prensagem e sobreposição: (a) uma (1x) membrana, (b) três (3x) membranas obtidas por prensagem e (c) cinco (5x) membranas obtidas por prensagem.

Para assegurar a estabilidade mecânica da membrana o processo foi realizado sob prensagem por 60 minutos, concomitantemente a reticulação por tratamento térmico.

Como resultado deste método, um conjunto de membranas com elevada massa e de grande espessura foi obtido. Foram analisadas apenas três dessas membranas. As condições de preparação são descritas na Tabela 6.

As espessuras obtidas mostram-se inferiores ao resultado do somatório individual das membranas, o que demonstra uma densificação da fase condutora. O aumento da fase condutora retida nos poros destas membranas compósitas e entre os substratos de PTFE poderiam promover resultados mais expressivos de condutividade iônica. Contudo, para as análises de absorção de solvente, têm-se resultados inferiores, quando comparados às membranas individuais processadas. Estes resultados são apresentados na Figura 17.

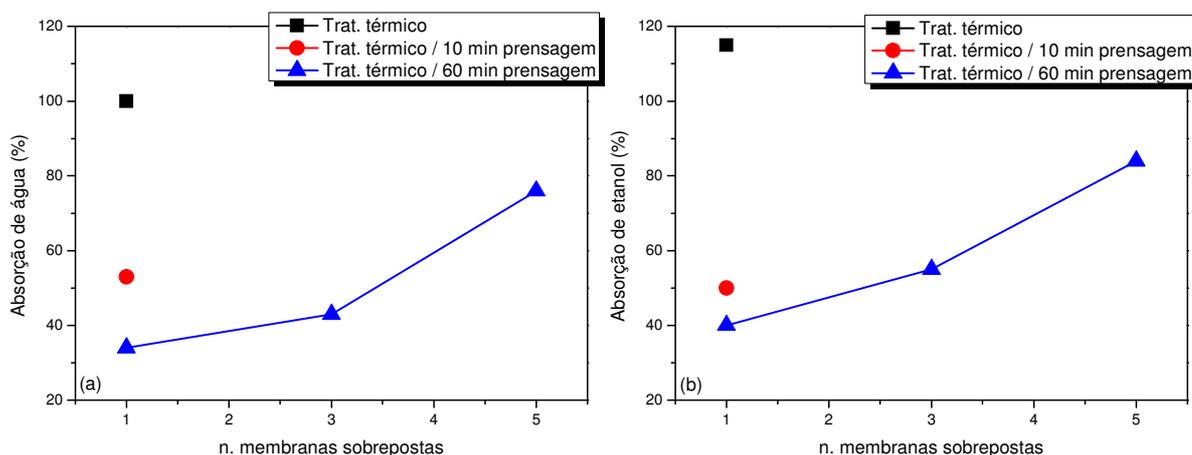


Figura 17 – Curvas de absorção obtidas para membranas sobrepostas: (a) absorção de água, (b) absorção de etanol.

O maior preenchimento de fase condutora (PVA/PSSA-MA) e menor volume livre disponível para ocupação de moléculas de solvente, limitam a absorção de solvente. Os resultados obtidos mostram uma maior absorção de solvente para as membranas compostas por mais camadas, devido à presença de maior quantidade de material condutor.

Para o caso de membranas multicamadas estudado, os valores encontrados para absorção de etanol continuam mostrando-se superiores aos encontrados para

absorção de água. Contudo, a diferença entre estes valores passa a ser menos significativa.

Tabela 6. Condições de preparação de membranas sobrepostas.

<i>Nome</i>	<i>n. membranas sobrepostas</i>	<i>Espessura (μm)</i>
1x	1	80
3x	3	206
5x	5	360

- a) O tratamento térmico foi realizado em prensa, sob efeito de prensagem por 60 min.
- b) A concentração de HCOH empregada para estas membranas foi de 3,75%.
- c) Membranas prensadas à 130°C, por 60 minutos.
- d) Membranas preparadas segundo composição (PVA/PSSA-MA) de (50/50).

Este conjunto de membranas passa a ser mais representativo para este tipo de análise, pois, a variável de extração de fase condutora, que exerce grande influência nos valores de absorção de solvente obtidos para as membranas compósitas, passa a ter menor influência no processo. Do conjunto de métodos empregados neste trabalho, para obtenção de membranas compósitas, a superposição de membranas originou os melhores resultados.

A Tabela 7 resume os dados de absorção obtidos para este conjunto de membranas.

Tabela 7. Absorção de solvente das membranas compósitas multicamadas.

<i>No. Membranas</i>	<i>Absorção de água (%)</i>	<i>Absorção de etanol (%)</i>
1	34	40
3	43	55
5	76	84

- a) Membranas multicamadas preparadas com composição (PVA/PSSA-MA) de (50/50).

5.2. CONDUTIVIDADE IÔNICA

O conjunto de membranas compósitas estudado apresentou valores de condutividade iônica dentro do intervalo de 1,5 – 14,0 mS/cm em análises realizadas

à temperatura ambiente³. Uma membrana comercial de Nafion 117 foi utilizada como referência, e, sob as mesmas condições, apresentou um valor médio de condutividade iônica na ordem de 34 mS/cm.

Zaidi e colaboradores [79] obtiveram experimentalmente a curva mostrada na Figura 18 para a variação da condutividade iônica do Nafion em função da temperatura do ensaio. Observa-se que para temperaturas próximas à temperatura ambiente, o resultado experimental obtido para o Nafion 117 neste trabalho está de acordo com os resultados obtidos por Zaidi.

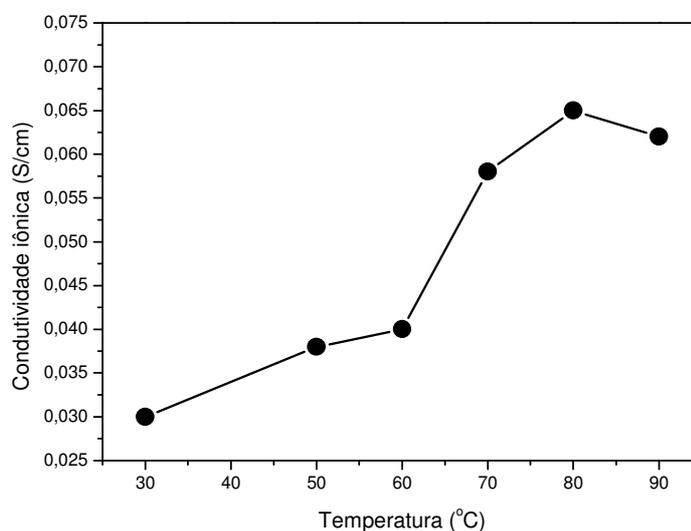


Figura 18 – Condutividade iônica como função da temperatura de análise para Nafion 117, reproduzido a partir de [79].

5.2.1. MEMBRANAS OBTIDAS POR TRATAMENTO TÉRMICO

Devido à porosidade residual das membranas compósitas obtidas por reticulação via tratamento térmico, estas apresentam alto grau de absorção de solvente e alta susceptibilidade à extração da fase condutora PVA/PSSA-MA. De forma a se comprovar a real extração da fase condutora, a condutividade iônica foi determinada em três condições distintas:

³ Exemplos das curvas de EIS obtidas nestes estudos são apresentadas no Anexo.

- 1) com tempo de hidratação de 4 horas.
- 2) com tempo de hidratação de 24 horas.
- 3) com tempo de hidratação de 48 horas.

Desta forma, têm-se duas variáveis atuando nas medidas de condutividade iônica:

- 1) O aumento do tempo de hidratação assegura um grau de absorção de água mais elevado e assim, melhor propriedade de condução iônica e,
- 2) Ao ocorrer à extração do PVA/PSSA-MA reduz-se efetivamente a densidade de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, o que causa um impacto negativo nas propriedades de condução iônica.

A Figura 19 ilustra os resultados obtidos para um conjunto de membranas hidratadas nas três condições acima mencionadas. Avaliou-se também o efeito da temperatura de reticulação empregada, de forma a analisar a eficiência do grau de reticulação nas propriedades de condução iônica.

Conforme pode se observar na Figura 19, para um período de hidratação mais curto (4 horas), obtém-se valores mais elevados de condutividade iônica do que aqueles obtidos para períodos de hidratação mais prolongados (24 e 48 horas). Este é mais um indício da real extração de grupos condutores (isto é, cadeias de PSSA-MA) com a prolongada exposição ao solvente, reduzindo assim os valores de condutividade iônica obtidos.

Para baixos tempos de hidratação, observa-se que as membranas com maior concentração de PSSA-MA apresentam maior condutividade iônica, devido à sua elevada densidade inicial de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. Este resultado está em concordância com os resultados usualmente obtidos na literatura [80-82], mostrando que em um instante inicial, a maior concentração de PSSA-MA na fase condutora resulta em valores mais elevados de condutividade iônica.

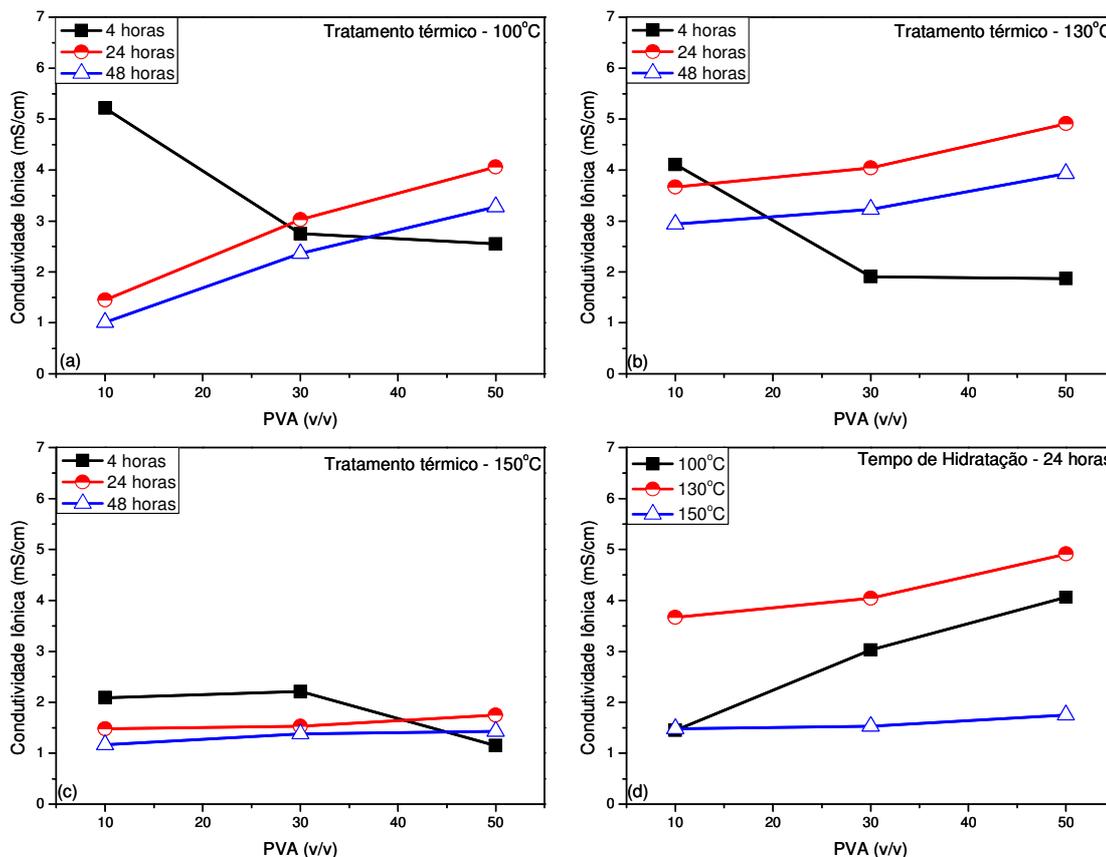


Figura 19. Efeito do tempo de hidratação na condutividade iônica de membranas tratadas termicamente (concentração de HCOH em 3,75%).

Observa-se que para as condições de mais altos tempos de hidratação, obtêm-se valores de condutividade iônica mais elevados, conforme aumenta-se a concentração de PVA na composição da fase condutora. O resultado indica que o processo de transesterificação para uma elevada concentração de PVA é capaz de fixar mais grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ na fase condutora, elevando assim a propriedade da membrana. O resultado então se mostra oposto ao encontrado na literatura [82]. Devido às diferenças entre metodologias de reticulação empregadas, as membranas já encontradas na literatura não estão sujeitas (ou isto ocorre de forma mais reduzida) aos efeitos da extração de PVA/PSSA-MA em meio aquoso.

Uma segunda variável que deve ser considerada nesta análise é o efeito da espessura da membrana compósita no cálculo da condutividade iônica. As medidas

de espessura realizadas indicam que, para composições mais ricas em PVA, foram obtidas membranas com maior espessura.

O fator espessura deveria ser considerado como uma constante, uma vez que é proposto que a fase condutora ocupe somente os poros do substrato de PTFE. Este não é de todo o caso, pois a medida comprova que parte da fase condutora é distribuída na superfície do substrato de PTFE na forma de filme condutor.

De fato, imagina-se que, inicialmente todas as membranas tenham um filme superficial de PVA/PSSA-MA, mas este é gradativamente extraído pelo meio aquoso, por sua total exposição. A extração torna-se reduzida com o aumento da concentração de PVA, pois este sofre reticulação também na superfície do substrato, gerando-se assim um aumento na espessura da membrana.

Experimentalmente, foram obtidos os valores de espessura para as membranas compósitas conforme indicado na Tabela 8.

Tabela 8 – Condutividade iônica das membranas tratadas termicamente.

Composição PVA/PSSA-MA (v/v)	Concentração HCOH (%)	Temperatura de Reticulação (°C)	σ (mS/cm)		σ / l (mS/cm ²)		l (μm)*
			24 h	48 h	24 h	48 h	
10/90	3,75	100	1,45	1,01	290	202	45 – 55
30/70			3,03	2,36	505	393	50 – 75
50/50			4,06	3,28	580	468	70 – 90
10/90		130	3,67	2,94	734	588	45 – 55
30/70			4,04	3,23	673	538	50 – 75
50/50			4,91	3,93	701	561	70 – 90
10/90		150	1,48	1,17	296	234	45 – 55
30/70			1,53	1,38	255	230	50 – 75
50/50			1,75	1,43	250	204	70 – 90
10/90	7,50	130	2,16	1,83	432	366	45 – 55
30/70			2,44	2,08	406	346	50 – 75
50/50			2,90	2,72	414	388	70 – 90
10/90	11,25	130	1,95	1,45	390	290	45 – 55
30/70			2,09	1,77	348	295	50 – 75

50/50			2,57	2,33	367	332	70 – 90
-------	--	--	------	------	-----	-----	---------

a) A medida de espessura (l) foi realizada somente antes do processo de hidratação, pois a medida após hidratação das membranas comprometeria o ensaio de impedância eletroquímica. Os intervalos indicam a variação de valores obtidos para as diversas medidas.

b) σ = condutividade iônica obtida experimentalmente por impedância eletroquímica.

Observa-se também que o aumento da temperatura de reticulação promove o aumento da condutividade iônica. Para as membranas com tratamento térmico realizado à 130°C, promove-se maior grau de transesterificação entre PSSA-MA e PVA e reticulação do PVA. A condutividade iônica tende a cair acima de 150°C por se ter o processo de reticulação favorecido em relação ao processo de transesterificação. Tem-se então que a temperatura de 130°C é a melhor temperatura empregada neste processo. É possível que para o tratamento térmico à 150°C ocorre inclusive a reticulação das cadeias de PVA entre grupos –OH da mesma cadeia, gerando o fechamento de sítios de reticulação e não se promovendo o aumento do peso molecular.

Analisou-se também o efeito da concentração do agente de reticulação no processo de fabricação das membranas compósitas. A Figura 20 ilustra este resultado para as membranas tratadas termicamente.

O estudo do efeito da concentração de HCOH sobre a condutividade iônica também indicou redução dessa propriedade com o aumento da concentração de HCOH. O aumento da concentração de HCOH também promove outros efeitos como a redução da extração de PVA e conseqüentemente do PSSA-MA, que sofre efetivamente transesterificação. Contudo, o aumento da reticulação da rede de PVA aumenta a presença de PSSA-MA livre dentro desta rede, e, invariavelmente, parte deste PSSA-MA é extraído durante o ensaio de condutividade iônica.

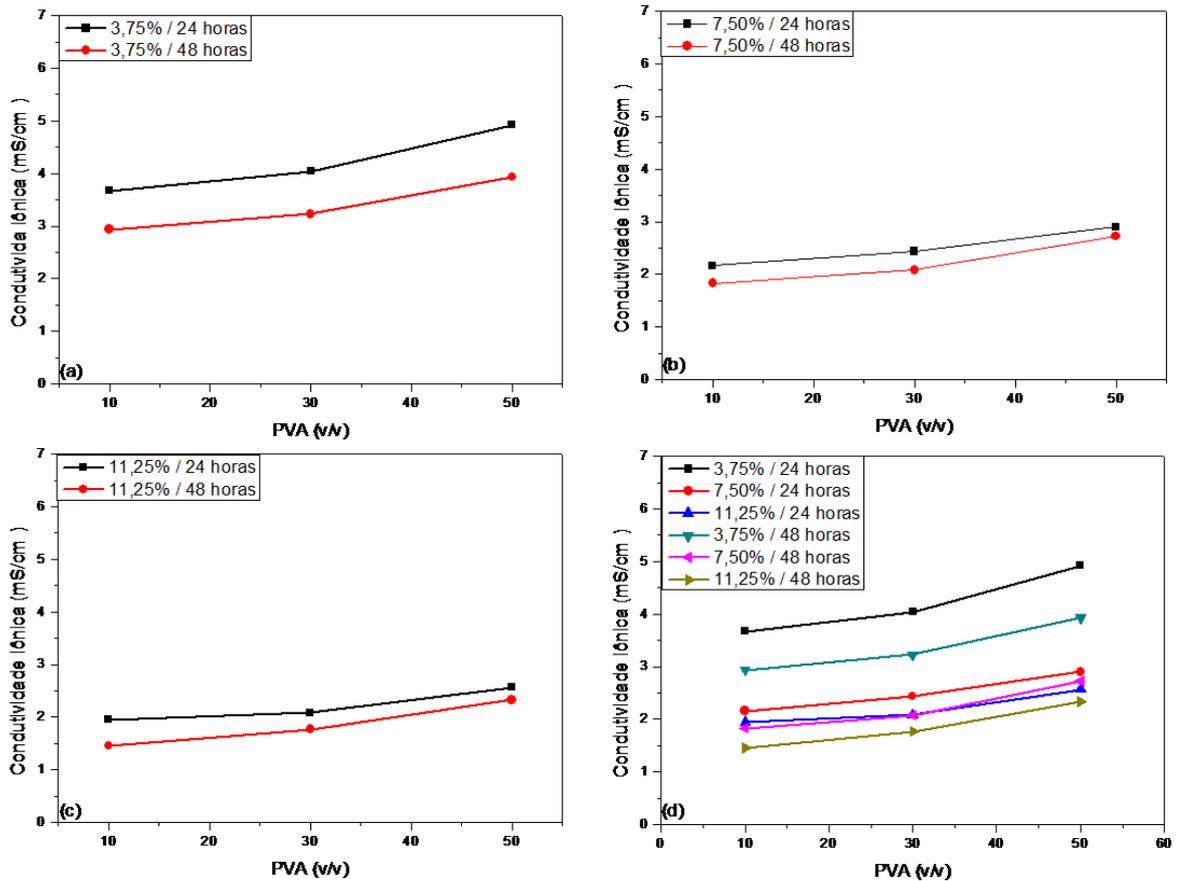


Figura 20 – Efeito da concentração de HCOH na variação de valores de condutividade iônica de membranas tratadas termicamente à 130°C.

Como visto nas curvas de absorção de água, o aumento do grau de absorção com o aumento da concentração de HCOH decorre de fato de um aumento da rede de PVA. Em contrapartida, isto deixa o PSSA-MA mais vulnerável à extração, o que causa esta redução de propriedades de condutividade iônica vistas aqui.

A Tabela 8 resume os dados obtidos para o conjunto de membranas tratadas termicamente. As medidas de espessura para cada classe de membranas também está indicada. Uma última propriedade, também é estudada, a *condutância iônica* (σ/l), representando a condutividade iônica para cada unidade de espessura do polieletrólito, conforme equação a seguir:

$$\frac{\sigma}{l} = \frac{l}{ZA} \times \frac{1}{l} = \frac{1}{ZA}$$

Equação 4

A medida é bastante utilizada na literatura, em especial nos trabalhos de Scott e colaboradores [84-87] para avaliar a correlação entre elemento condutor e seu volume. Membranas de elevada espessura e alta condutividade iônica podem acarretar em grande redução em geração de potência devido à perdas ôhmicas ao longo da espessura da membrana compósita. Essas perdas ficam evidentes em curvas do tipo *densidade de potência gerada x densidade de corrente*, obtidas em células DMFC.

A medida de condutância iônica é a forma indireta de se prever o comportamento em célula a combustível de determinada membrana. Para células do tipo DMFC / DEFC, uma outra medida indireta bastante utilizada [88-91] é a função κ , a relação entre condutividade iônica (σ) e um valor experimental de permeação de combustível, geralmente obtido por análise de cromatografia de permeação gasosa (CG).

5.2.2. MEMBRANAS OBTIDAS POR TRATAMENTO TÉRMICO E PRENSAGEM

A análise de condutividade iônica por impedância eletroquímica também foi realizada em membranas tratadas pela metodologia de prensagem empregada. Por gerar uma grande redução no grau de absorção de solvente, tem-se uma redução nos valores de condutividade iônica obtidos.

A Figura 21 apresenta estes resultados para ambas um período de 10 minutos de prensagem, empregando-se duas condições de hidratação. A Figura 22 apresenta a mesma análise, porém, empregando-se um período de 60 minutos de prensagem.

Em ambos os casos, observam-se valores bastante similares entre as medidas de condutividade iônica obtidas para os dois tempos de prensagem empregados. Observa-se ainda uma redução da condutividade com o aumento do tempo de prensagem, o que indica a limitação do fluxo de espécies iônicas. Esta limitação, no entanto, provém da reduzida absorção de solvente que estas

membranas apresentam, conforme mostrado anteriormente. Tem-se então uma extração de fase condutora muito reduzida.

A redução da condutividade iônica pode, a princípio, parecer uma redução na eficiência do processo de fabricação da membrana, pois o objetivo na preparação de membranas de troca iônica visa de um modo geral, o aumento dos valores de condutividade iônica obtidos. No entanto, deve-se ter em mente que a condutividade iônica como aqui determinada é apenas um dos indicativos de desempenho da membrana em uma célula a combustível. A alta condutividade iônica também pode implicar em elevada permeação de combustível, tanto devido ao tamanho de canais iônicos [92], quanto à presença de espaços vazios, facilmente percoláveis por moléculas pequenas, como etanol e metanol. Em ambos os casos, reduz-se tanto a eficiência do combustível na célula (vez que, este apenas permeia sem gerar energia), quanto uma efetiva redução no potencial eletroquímico gerado pelo conjunto membrana/eletrodo [93-100].

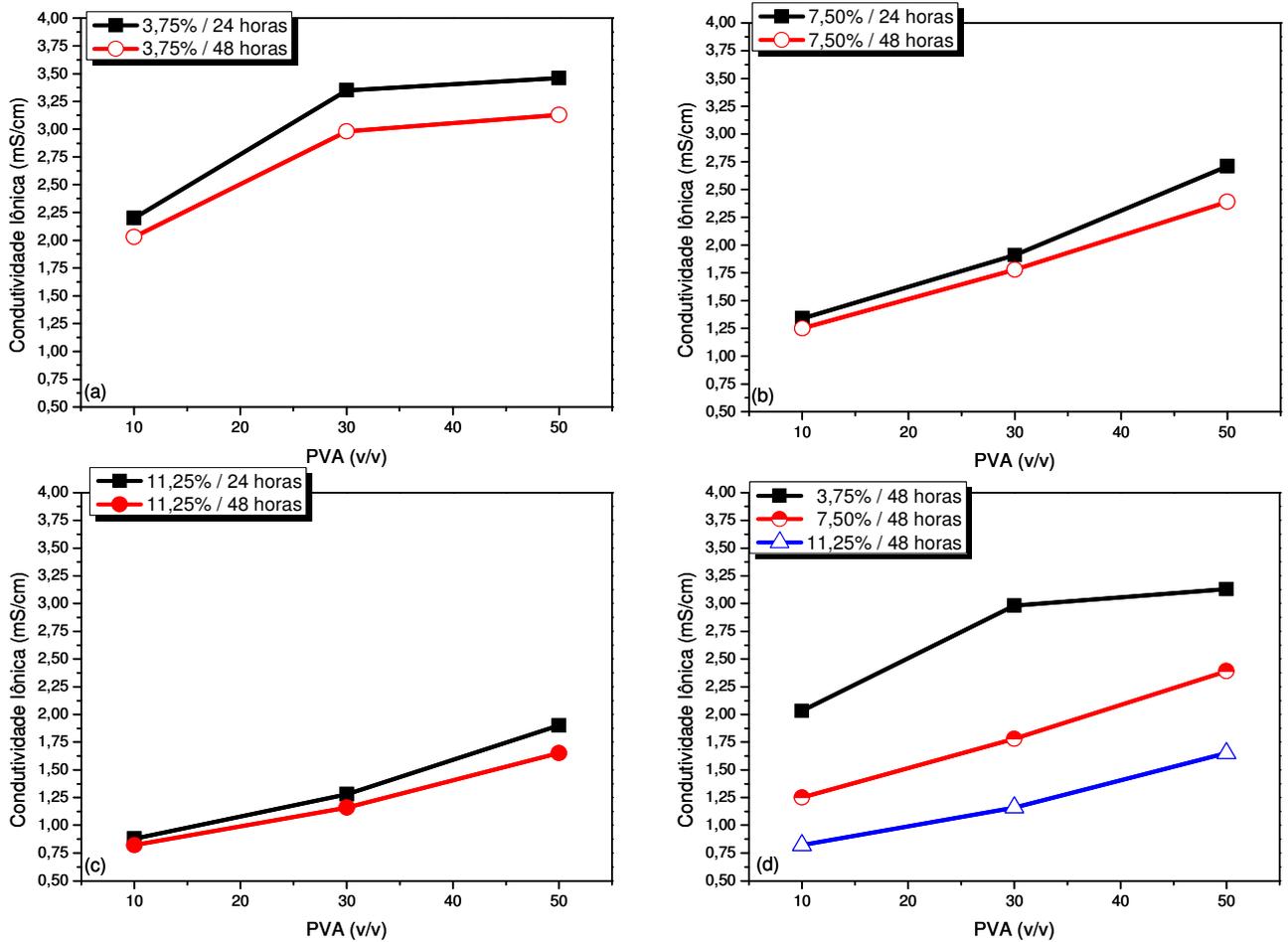


Figura 21 – Condutividade iônica obtidos para membranas tratadas termicamente à 130°C e 10 minutos de prensagem em diferentes concentrações de HCOH: (a) 3,75%, (b) 7,50%, (c) 11,25 e (d) conjunto de resultados.

Desta forma, a diminuição nos valores de condutividade obtidos pelo processo de prensagem das membranas pode ser encarada como melhoria do processo e não como uma redução de propriedades. Este resultado é bastante interessante do ponto de vista prático do método experimental, pois indica que o problema inicial em se usar substrato hidrofílico e fase condutora hidrofílica foi efetivamente minimizado.

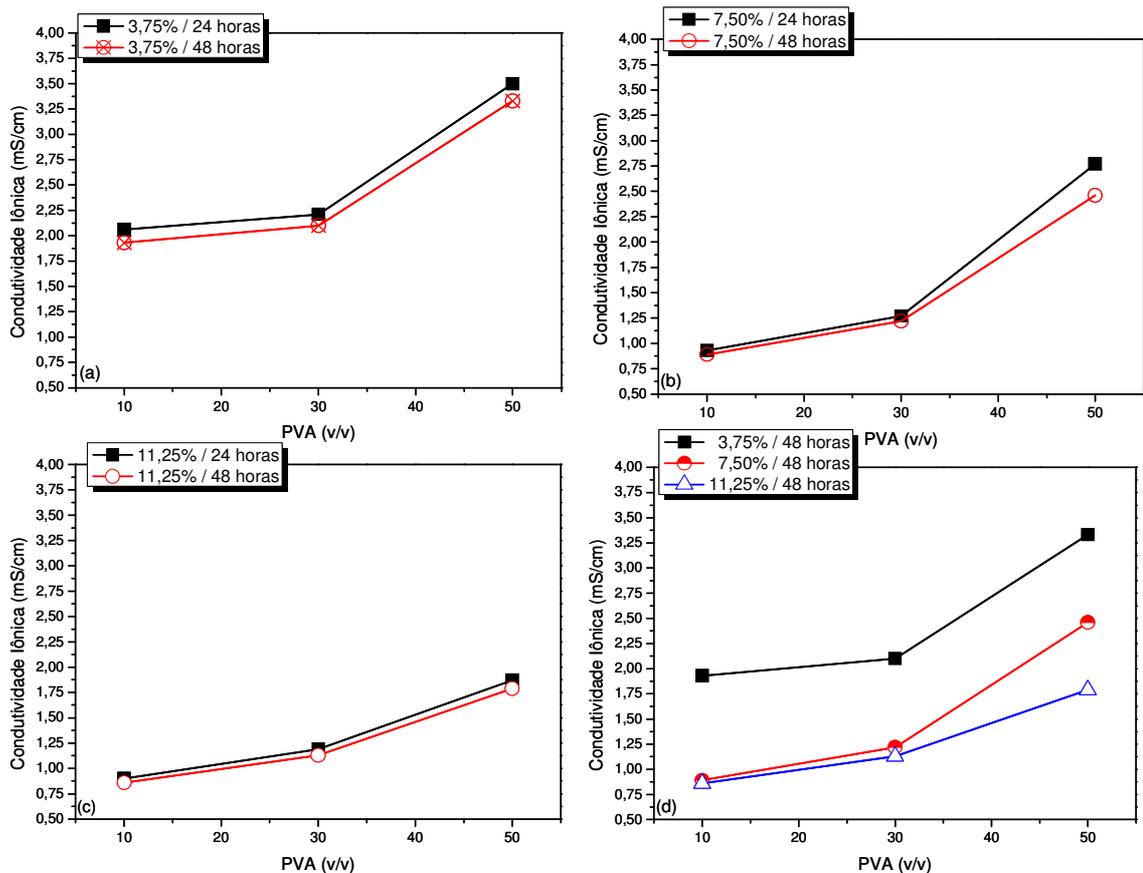


Figura 22 – Condutividade iônica em função da concentração de HCOH para membranas tratadas termicamente à 130°C sob 60 minutos de prensagem.

Sugere-se inclusive para estudos futuros a imersão de uma membrana compósita já prensada em solução aquosa concentrada de PVA/PSSA-MA como método de criar uma película superficial de fase condutora sob a superfície da membrana e eventual preenchimento de espaço vazio residual nos poros com solução condutora, de forma a supersaturar a membrana com elementos condutores, assim aumentando suas propriedades. A nova membrana seria então outra vez submetida a tratamento térmico e prensagem para nova reticulação.

Na literatura, ainda encontram-se poucos estudos [100] quando a avaliação do tempo de vida útil de membranas em operação. Para membranas compósitas do tipo PTFE/PSSA-MA, Shin e colaboradores [53] obtiveram estabilidade no comportamento da membrana estudada de até 100 horas em alta temperatura. Para

membranas como o Nafion, propõe-se [102] que estas possam atuar por até 13,000 horas em serviço.

5.2.3. MEMBRANAS COMPÓSITAS MULTICAMADAS

Membranas compósitas superpostas também foram avaliadas quanto ao seu grau de condutividade iônica. Para este conjunto de membranas, fica ainda mais explícito o efeito da baixa absorção de solventes nos resultados. Contudo, as análises de condutividade iônica mostraram elevados resultados de condutividade. Os resultados foram uma clara evidência de uma maior retenção de fase condutora PVA/PSSA-MA retida na estrutura porosa da membrana de PTFE.

Para as três membranas estudadas, obteve-se um aumento gradativo da condutividade iônica com o aumento da espessura da membrana compósita. A Figura 23 apresenta os valores de condutividade iônica para estas membranas e os compara a membrana de Nafion, analisada sob as mesmas condições. Com a superposição de membranas, obtiveram-se valores de condutividade mais próximos aqueles obtidos para a membrana de Nafion.

Para ambos os tempos de hidratação empregados, verifica-se valores bastante similares. Isto demonstra a estabilidade da fase condutora neste tipo de membrana, porém um segundo fator parece estar presente: a estabilidade nas propriedades de adesão entre múltiplas membranas individuais.

Processos de reticulação química entre as camadas da membrana compósita e acoplamento mecânico entre as camadas estão envolvidos na constituição das membranas multicamada. O período de hidratação de 48h poderia provocar gradual descolamento entre estas camadas, esfoliando a membrana compósita. Isto não foi observado em inspeção visual, tão pouco contribuiu para os resultados de condutividade iônica, e condutância iônica.

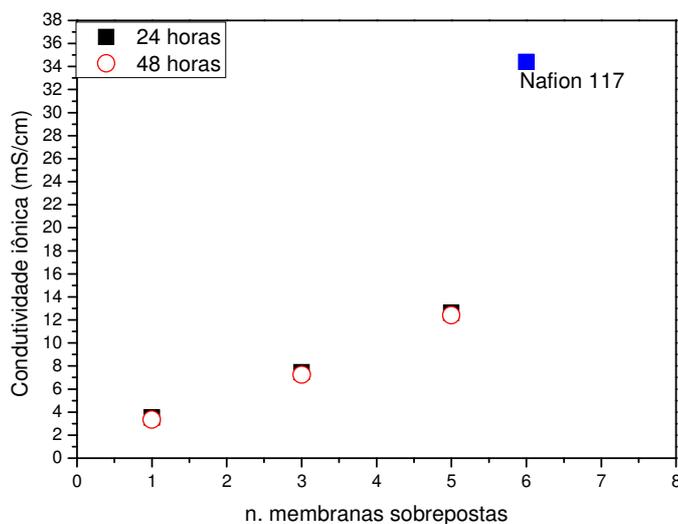


Figura 23 – Ensaio de condutividade iônica para membranas sobrepostas para hidratação de 24 e 48 horas (Nafion ensaiado sob condição de 24 horas de hidratação).

O descolamento entre Eletrodo/Membrana é um dos motivos que leva a redução da densidade de potência gerada em uma célula a combustível ao longo do tempo. Este efeito é bastante evidente nos estudos realizados por Cho e colaboradores [48,49] em sistemas Nafion/PVDF. Este sistema também veio a ser estudado por Kim e colaboradores [47], novamente demonstrando que o acoplamento entre polímeros de estruturas similares mantém-se estável no conjunto membrana/eletrodo.

Para o caso da membrana multicamada estudada, em princípio esperava-se descolamento gradual da membrana, contribuindo para redução de propriedades. Isto não ocorre possivelmente pela geração de uma rede tridimensional de PVA/PSSA-MA entre os substratos de PTFE, durante o processo de prensagem e tratamento térmico. Estas lâminas de PVA/PSSA-MA não só contribuem para o aumento da condutividade iônica, devido a sua alta densidade de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, como agem de forma a interconectar a estrutura condutora contida nos poros dos diversos substratos de PTFE. Este efeito é ilustrado na Figura 24, onde se alternam os substratos de PTFE com lâminas de PVA/PSSA-MA.

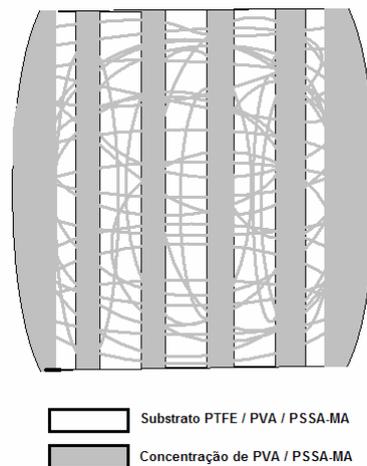


Figura 24 – Desenho esquemático da provável estrutura de uma membrana compósita multicamada PTFE/PVA/PSSA-MA.

O ensaio de condutividade iônica das membranas multicamadas foi então repetido para períodos mais longos de tempo de hidratação, de forma a testar a estabilidade das membranas envolvidas. Empregaram-se dois longos períodos de hidratação: 72 e 96 horas, de forma a se observar perdas nas propriedades de condutividade iônica do conjunto.

Os resultados são apresentados na Figura 25 para ambos os casos.

As membranas têm sua condutividade iônica reduzida com o aumento do tempo de hidratação, mas, ainda assim, para uma exposição bastante prolongada, ainda obtém-se membranas com condutividade iônica acima de 10 mS/cm^2 . Após o ensaio não é observado descolamento aparente entre camadas das membranas, o que levaria a possibilidade de a redução dos valores de condutividade iônica ser decorrente de desgaste do filme condutor superficial da membrana.

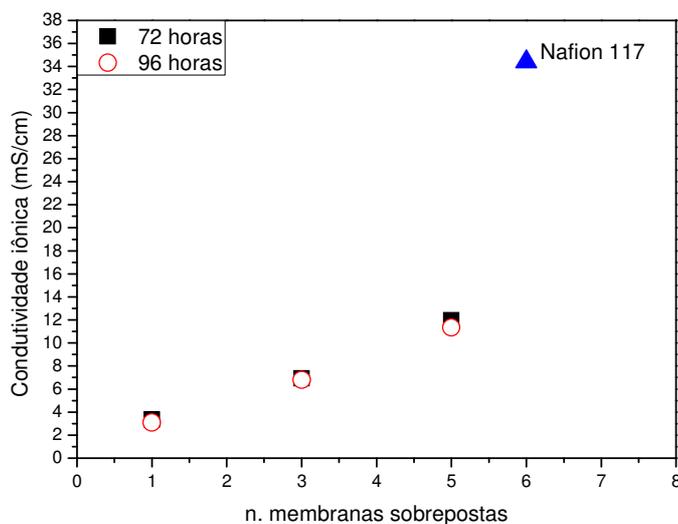


Figura 25 – Ensaio de condutividade iônica para membranas sobrepostas sob longo tempo de hidratação (Nafion ensaiado sob condição de 24 horas de hidratação)

Observa-se também que o aumento da condutividade iônica com o aumento do número de membranas superpostas, causa uma pequena diminuição dos valores de condutância iônica calculados, conforme mostrado na Figura 27. Para a membrana compósita composta por 5 membranas individuais, tem-se uma redução de condutância de apenas 20%, enquanto sua condutividade iônica é 4 vezes superior a obtida com a membrana individual. Para o caso da membrana de 3 camadas, tem-se o valor de condutância praticamente idênticos quando comparado à membrana de 5 camadas, ao passo que sua condutividade iônica tem seu valor praticamente duplicado. Isto pode ser indicativo de melhora nas propriedades do conjunto membrana/eletrodo quando este for ensaiado em célula a combustível.

Ainda assim, os valores de condutância são muito inferiores ao obtido para o Nafion 117 (2950 mS/cm^2), por esta se tratar de uma membrana mais delgada e ainda assim com condutividade iônica mais elevada.

Tang e colaboradores [103] obtiveram membranas compósitas com valores de condutância elevados quando comparado aos obtidos para membranas comerciais de Nafion, fazendo uso de polímero sulfonado sob substrato de ePTFE.

É discutido que, para se obter uma densidade de portadores de carga desta magnitude, deve-se utilizar resina fundida durante o processo de impregnação do substrato. A obtenção de membranas via solução não permitiu se obter tais valores.

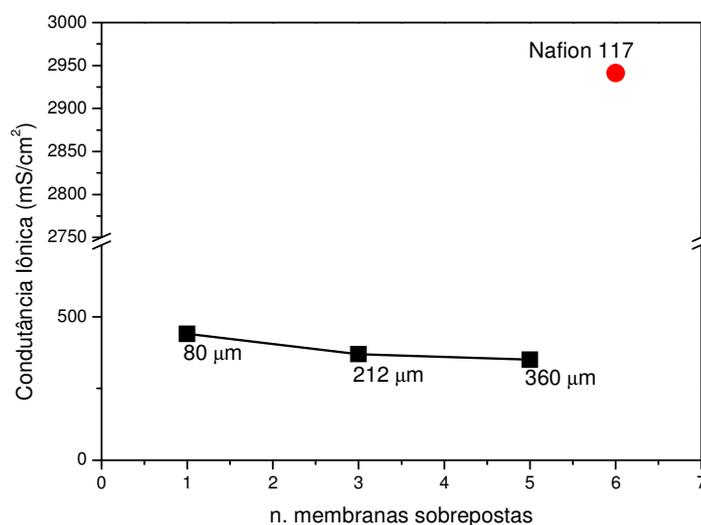


Figura 27 – Variação de valores de condutância para membranas multicamadas hidratadas por 24 horas.

Os valores individuais de condutividade e condutância iônica estão reunidos na Tabela 9, apenas para visualização. Replicam-se os valores das membranas do tipo 50/50 obtidas por outros tratamentos para efeito de comparação. O grande aumento da espessura das membranas sobrepostas não gera expressiva redução nos valores de condutância iônica, quando comparados às demais membranas.

Tabela 9 – Sumário de valores de condutividade iônica obtidos para membranas multicamadas. Valores comparados com membranas tratadas termicamente.

Composição PVA / PSSA-MA (v/v)	Método*	Composição HCOH (%)	σ (mS/cm)		σ / l (mS/cm ²)		l (μm)
			24h	48h	24h	48h	
50/50	A	3,75	4,91	3,93	701	561	80
	A	7,50	2,90	2,72	414	388	80
	A	11,25	2,57	2,33	367	332	80
	B	3,75	3,50	3,33	437	416	80
	B		7,46	7,24	351	341	212
	B		12,60	11,8	350	327	360

* As condições de preparação das membranas são dadas por:

A – Tratamento térmico;

B – Tratamento térmico e prensagem (simultânea) por 60 minutos (sobreposição);

5.3. ANÁLISE TÉRMICA

Tanto os ensaios de absorção de solvente, quanto os ensaios de condutividade iônica foram realizados somente a temperatura ambiente. No entanto, a aplicação real de membranas de troca iônica em células a combustível pede que o material polimérico apresente boas propriedades a elevadas temperaturas. Sabe-se que tanto células do tipo DMFC ou DEFC operam a faixas de temperatura mais elevadas, entre 80 – 100°C [104-105]. O efeito de condutividade protônica aumenta com o aumento da temperatura, mas o uso de elevada temperatura pode ficar restrito a faixa de temperatura que o Nafion apresente boas propriedades.

Esta faixa de temperatura de operação também é limitada tanto pela gradual desidratação da membrana de troca iônica, quanto pela perda de propriedades mecânicas com o aumento da temperatura [106]. Assim, é de interesse desenvolver membranas poliméricas que ampliem esta faixa de operação, tanto pelo aumento da faixa de hidratação, quanto pela retenção de boas propriedades mecânicas.

A análise termogravimétrica (TGA) pode oferecer resultados indicativos da estabilidade térmica dos polímeros envolvidos na membrana compósita, indicando a faixa operacional que o material pode operar sem risco de sofrer degradação térmica [107]. A Figura 28 ilustra o comportamento térmico de uma das membranas compósitas estudadas.

Já a baixas temperaturas de ensaio constata-se perda de massa, que pode ser atribuída à perda de água contida na membrana, devido ao seu caráter altamente hidrofílico. Esta perda é observada até a temperatura de 150°C. Inicialmente a perda de água da membrana deve-se a presença de água em seu estado livre, mas conforme a temperatura do ensaio continua a se elevar, moléculas de água contidas na membrana em um estado ligado também são removidas. Atribui-se [108,109] este estado à presença de ligações de hidrogênio entre os

grupos $-OH$ e $-SO_3H$ e as moléculas de água. Tal perda atinge seu máximo para valores próximos à $175^\circ C$. A fase condutora PVA/PSSA-MA estende esta perda de água para temperaturas elevadas. Entende-se que o PSSA-MA atua de forma mais importante na retenção de água na membrana, uma vez que a literatura [110,111] relata que membranas à base de PVA sofrem grande perda de água na faixa $80 - 90^\circ C$.

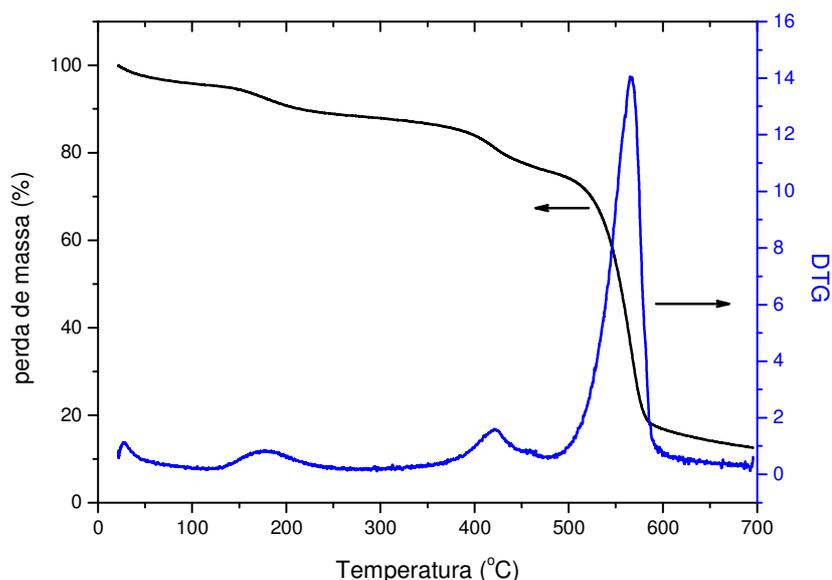


Figura 28 – Curva de TG e DTG da membrana compósita contendo PVA/PSSA-MA = 50/50 tratada termicamente à $130^\circ C$ em presença de 3,75% HCOH.

Segundo os estudos realizados por Jiang e colaboradores [112], membranas comerciais de Nafion passam a sofrer perda em faixa de temperatura de $320^\circ C$ dos grupos $-SO_3H$. Para o conjunto de membranas estudado, têm-se a segunda perda de massa para a faixa de $370 - 390^\circ C$. Esta pode ser atribuída tanto à perda tardia dos grupos $-SO_3H$ do PSSA-MA da fase condutora, quanto à própria despolimerização das unidades estirênicas presentes no PSSA-MA, como previamente observado por Hietala e colaboradores [113]. O efeito combinado da reticulação da rede de PVA e a transesterificação sofrida pelas cadeias de PSSA-MA pode ter atuado de forma a se estabilizar termicamente os grupos condutores na membrana compósita, retardando sua remoção da cadeia de PSSA-MA. O DTG aponta o máximo de perda de massa nesta segunda etapa para $420^\circ C$, temperatura que corresponderia à decomposição das cadeias reticuladas de PVA. Este valor

encontra-se um pouco inferior aos valores obtidos por Kim e colaboradores [114-115] que, em estudos de degradação térmica de filmes PVA/PSSA-MA encontraram a degradação do PVA em 450°C.

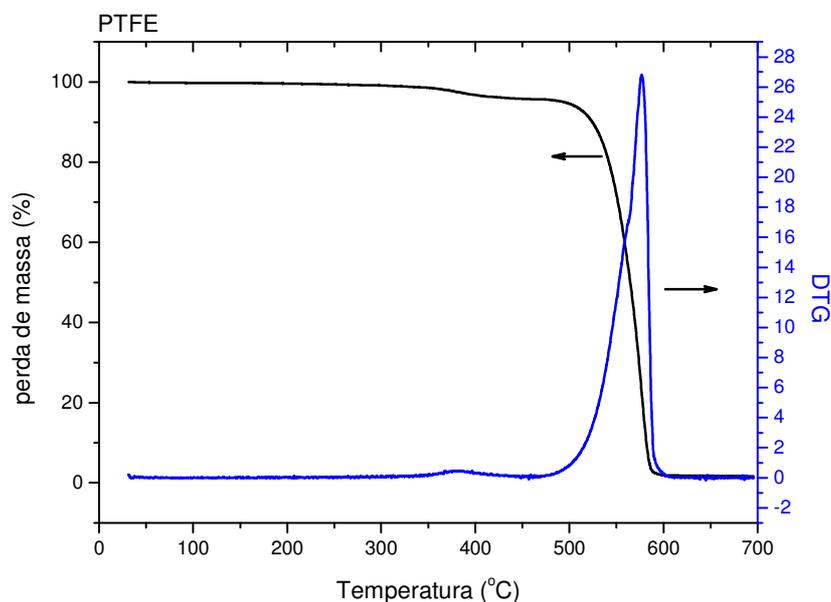


Figura 29 – Curvas de TG e DTG do substrato de PTFE.

A Tabela 10 resume os dados para as análises térmicas realizadas.

Tabela 10. Propriedades térmicas para membranas selecionadas^{a)}.

Composição PVA/PSSA-MA (v/v)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)	T_5 (°C)	T_6 (°C)	Perda de massa (%)
10/90	141,7	167,4	383,0	406,2	547,6	559,9	85,9
30/70	143,4	176,3	372,5	408,9	541,5	562,2	87,1
50/50	148,3	186,2	390,9	420,9	539,3	565,5	87,3
PTFE	—	—	—	—	550,0	578,9	98,4

^{a)} Membranas tratadas termicamente à 130°C e presença de 3,75% HCOH.

A terceira perda de massa envolvida na análise térmica inicia-se ao redor de 540°C para as membranas compósitas e envolve a degradação do substrato de PTFE utilizado. A curva de degradação térmica para o substrato puro é mostrada na Figura 29, mostrando que este inicia a degradação das ligações C–F em 550°C, e atinge seu máximo em 580°C.

Observa-se ao final do processo de degradação térmica, massa residual para algumas membranas ensaiadas. Este resíduo deve-se ao maior ou menor grau de reticulação presente na fase condutora, deixando cinzas ao final da análise térmica. O mesmo resíduo também foi observado por Kim [116], atribuído pelo autor também, em parte, ao efeito de reticulação ao qual o polímero está submetido. É possível que parte deste resíduo também decorra da carbonização de polímero impedido fisicamente de remover da estrutura porosa.

A análise térmica individual do PVA e PSSA-MA indicou que estes apresentam temperaturas de perda de massa mais elevadas que as membranas compósitas. No entanto, a membrana compósita apresenta retenção de água até temperaturas mais elevadas. As curvas de TG para o PVA e o PSSA-MA são apresentadas na Figura 30.

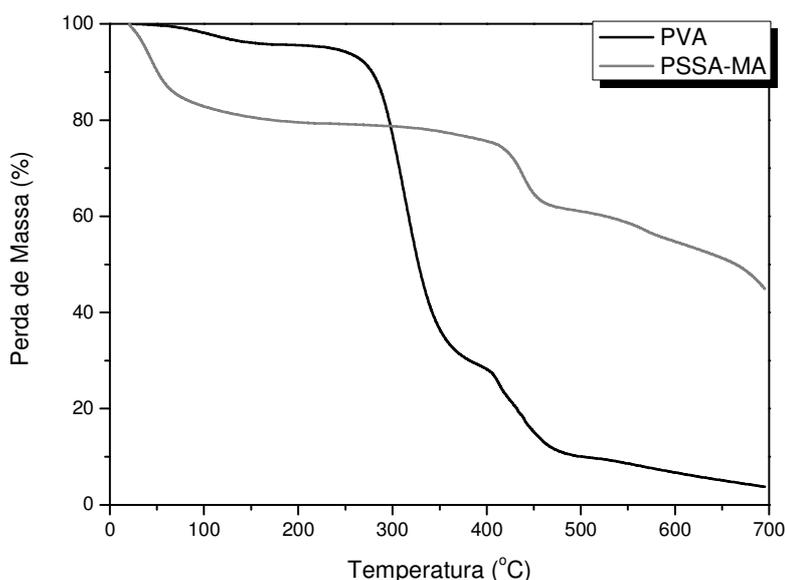


Figura 30 – Curvas de TG e DTG individuais para o PVA e o PSSA-MA.

Tabela 11. Propriedades térmicas para polímeros da fase condutora.

<i>Polímero</i>	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)	T_5 (°C)	<i>Perda de massa (%)</i>
PVA	69,9	110,9	282,6	313,6	406,4	96,2
PSSA-MA	45,8	—	413,0	438,2	540,0	55,1

A análise térmica por TGA/DTG também foi empregada para estudo das membranas multicamadas. Foi observado que o aumento do número de camadas neste tipo de membranas compósitas gera um maior grau de resíduo ao final da análise térmica. Este pode representar o material polimérico do interior da membrana se transformando em cinzas por não poder ser liberado durante o processo de queima da análise. A Figura 31 apresenta as curvas de TG para as três membranas multicamadas estudadas e as compara com o substrato poroso de PTFE. Conforme observado, as temperaturas de perda de massa obtidas para as três membranas apresentam valores similares, o que indica forte relação destas com a composição da fase condutora empregada. A análise individual das curvas de TG indicou uma maior perda de massa percentual para a primeira temperatura de degradação, com o aumento do número de multicamadas. Este aumento deve-se possivelmente ao aumento da absorção de água com o aumento do número de camadas. Comparativamente, a primeira temperatura de perda de massa apresenta-se mais elevada do que a encontrada para membranas tratadas termicamente. Isto pode indicar que as membranas multicamadas atuam de forma mais eficiente na retenção de umidade em sua estrutura.

A Tabela 12 resume os dados para estas análises.

Tabela 12 – Propriedades térmicas para membranas multicamadas.

Número de membranas	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)	T_5 (°C)	T_6 (°C)	Perda de massa (%)
1	215,6	241,1	380,1	422,9	544,6	564,2	97,7
3	168,9	187,8	398,7	423,2	554,6	571,7	87,5
5	175,3	195,3	402,9	423,6	553,3	570,7	74,6

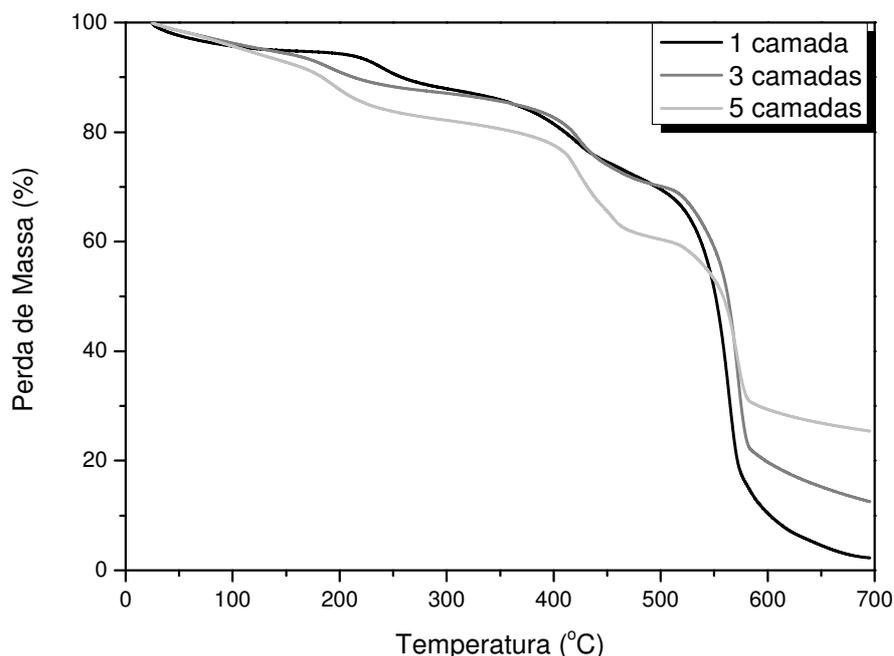


Figura 31 – Curvas de TG para o conjunto de membranas multicamadas estudado.

5.4. MORFOLOGIA SUPERFICIAL DAS MEMBRANAS

As análises de superfícies realizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) comprovam as tendências discutidas nos itens que abordaram as análises de absorção de solventes e análises de condutividade iônica. A flexibilidade do substrato de PTFE impossibilitou a fratura das membranas em N_2 líquido das membranas. Desta forma, apenas resultados de análises das superfícies das membranas compósitas.

Após sofrerem o processo de tratamento térmico e antes de serem submetidas ao processo de lavagem para remoção de HCOH residual, as membranas apresentavam cristais de aspecto inorgânico em sua superfície, conforme Figura 32. Estes cristais foram observados em diversas membranas, e, foram atribuídas à cristalização de Na_2SO_4 , formado durante o processo de tratamento ácido da solução PVA/PSSA-MA. Este tratamento teve como objetivo a troca de Na^+ , originalmente presente no PSSA-MA, por H^+ , aumentando à densidade de grupos $-SO_3H$ presentes no polímero. A presença destes cristais desaparecia

após os sucessivos processos de lavagem das membranas, conforme mostra a Figura 32(b). O substrato de PTFE ainda se mostra totalmente coberto por um filme homogêneo.

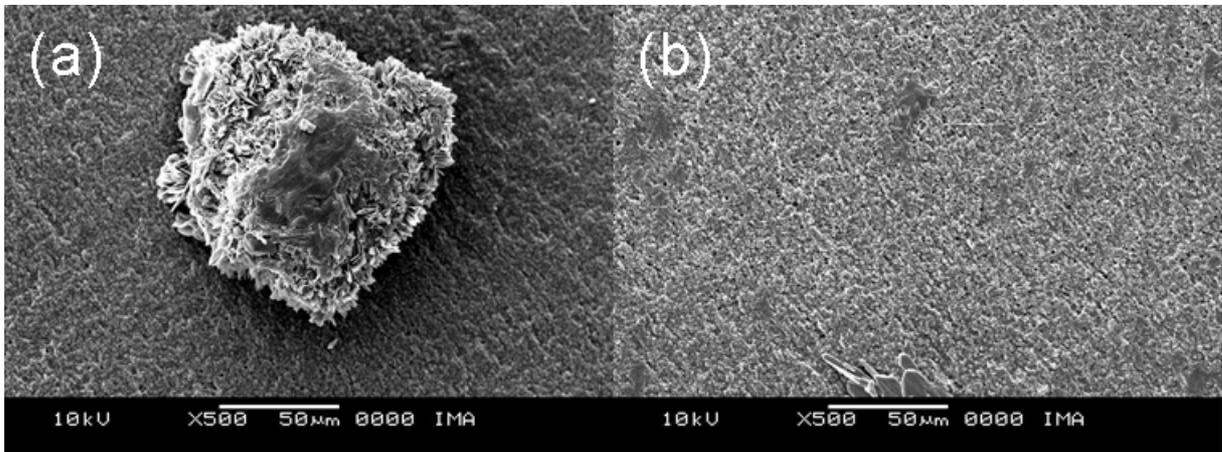


Figura 32 – Imagens de SEM da superfície das membranas: (a) antes e (b) após lavagem com água deionizada.

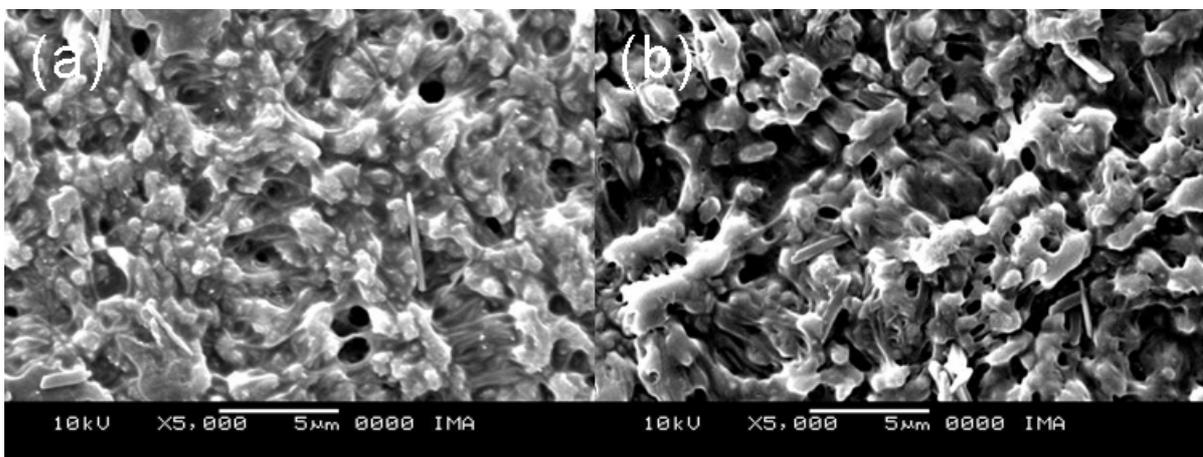


Figura 33 – Aumento de porosidade em membranas compósita com PVA/PSSA-MA = 10/90 tratadas termicamente (3,75% HCOH): (a) antes e (b) depois do período de hidratação de 24 horas.

A Figura 33 mostra a mudança na superfície de uma membrana obtida por tratamento térmico, antes e após exposição à água. Observa-se uma significativa extração de material condutor do substrato, expondo-se a estrutura porosa de PTFE. Com o aumento de espaços vazios na membrana, acarreta-se maior absorção de água e redução nos valores de condutividade, vistos anteriormente.

Este aumento na porosidade residual das membranas torna-se reduzido com o aumento do percentual de PVA na fase condutora. A Figura 34 mostra o estado final de uma membrana com composição PVA/PSSA-MA = 50/50 (v/v) após hidratação por 24 e 48h. A Figura 30(d) compara estas membranas ao substrato original de PTFE. Apesar desta composição ter sempre apresentado o melhor conjunto de propriedades, ela não estava isenta dos efeitos de extração.

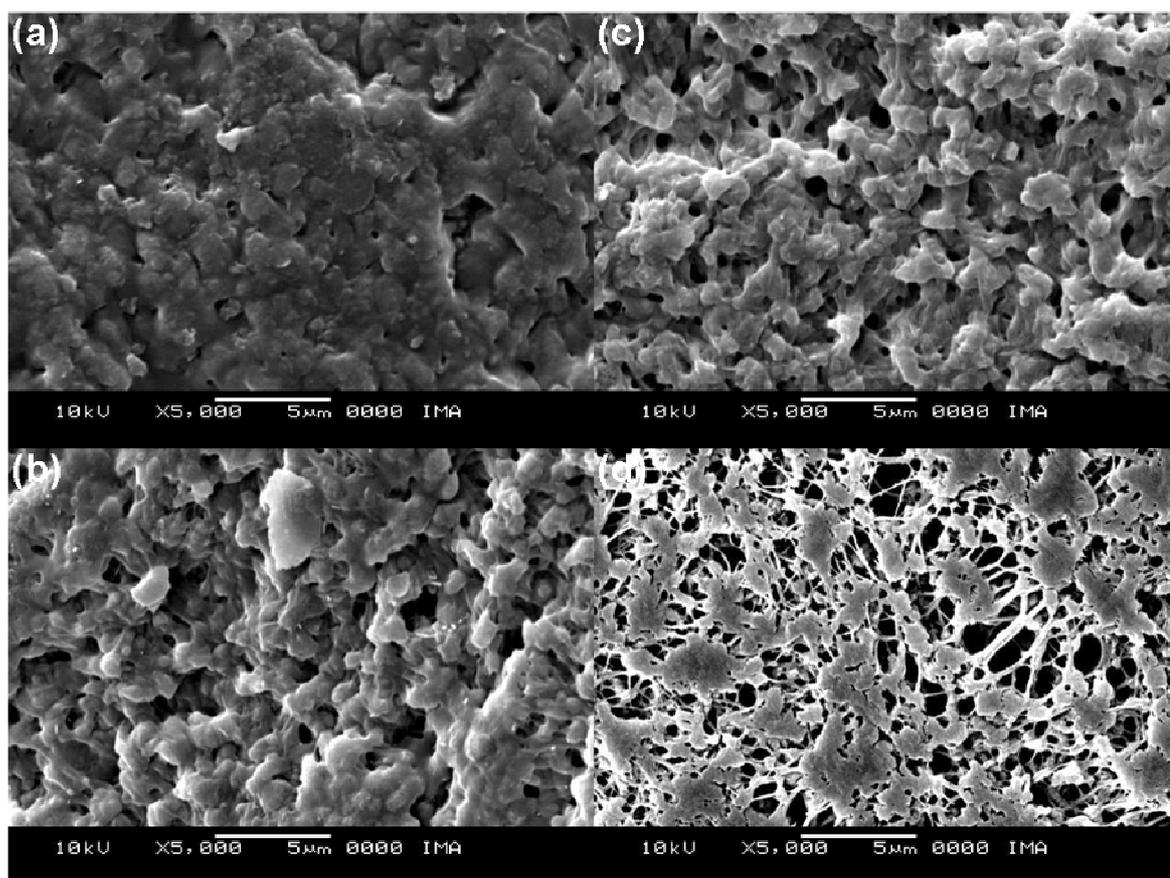


Figura 34 – Efeito da extração da fase condutora pela ação do solvente: (a) membrana preparada, (b) após 24 horas de hidratação, (c) após 48 horas e (d) comparação com substrato de PTFE.

O efeito da extração de fase condutora é reduzido com o implemento da prensagem, mas ainda se faz presente. A Figura 35 mostra a variação na superfície de membranas compósitas prensadas por 10 minutos. A superfície se apresenta mais homogênea, mas ainda assim susceptível à extração de fase condutora. Apesar de apresentar uma grande diminuição no número de poros residuais, estes ainda estão presentes após 48h de hidratação. Os poros residuais apresentam

diâmetro aproximado de 1 μm , conforme mostra a Figura 36, com aumento de 20.000x. Apesar de seu número reduzido, a estrutura porosa ainda possibilita permeação de combustível pela membrana, reduzindo seu potencial de aplicação em células a combustível. No entanto, estes poros podem ser apenas superficiais. A estrutura interligada dos poros do substrato não se mostra aparente para este tipo de membrana.

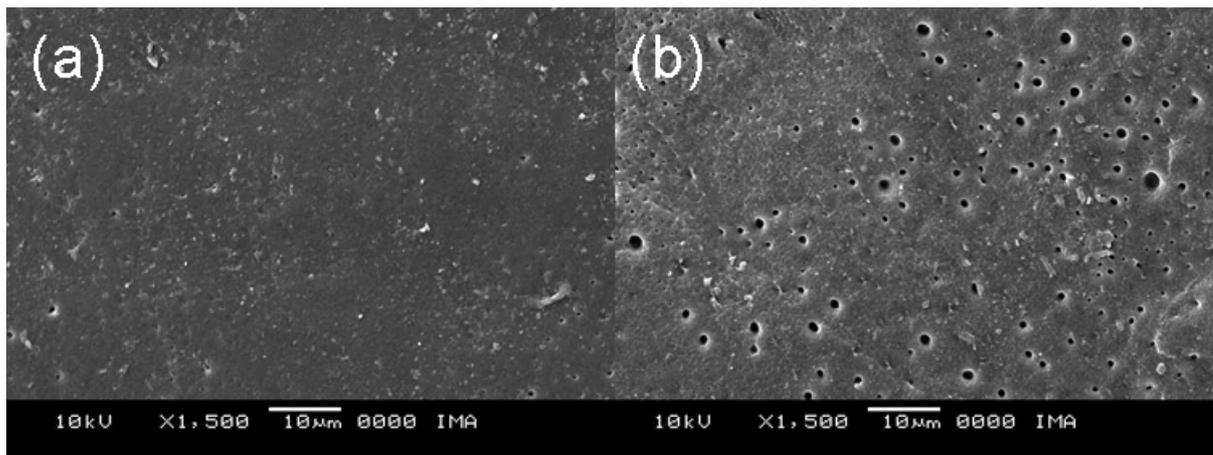


Figura 35 – Membranas compósitas PVA/PSSA-MA = 50/50 (3,75%) obtidas por meio de tratamento térmico e prensagem por 10 min à 130°C: (a) antes e (b) após 48 horas de hidratação.

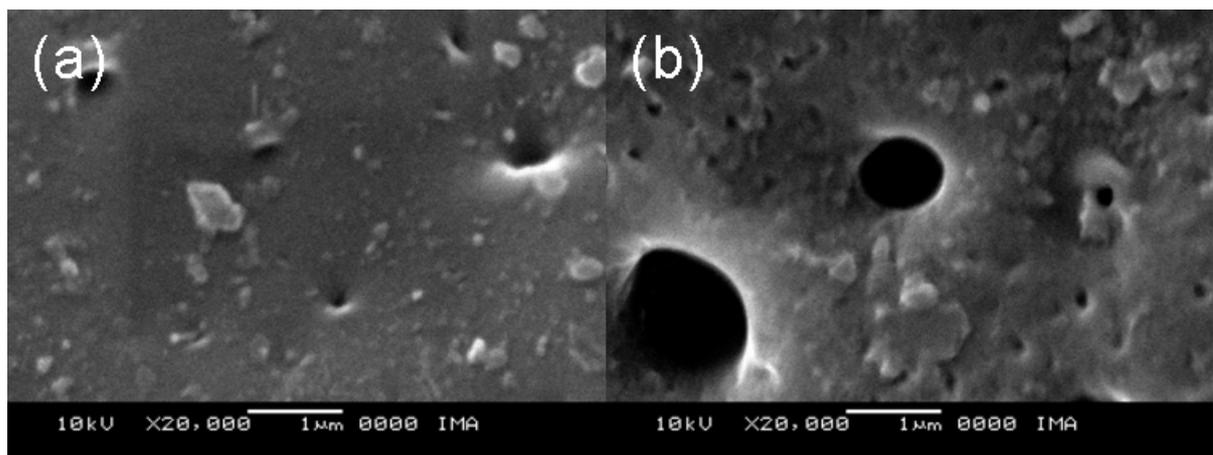


Figura 36 – Membranas da Figura 31 com ampliação de 20,000x – Em (a) situação inicial e (b) após 48 horas de hidratação.

O emprego da condição de prensagem mais severa (60 min) reduz ainda mais o problema de extração da fase condutora do substrato. A estrutura porosa

mantém-se preenchida pela fase condutora para a condição de hidratação empregada. A membrana compósita também se mostra com uma superfície mais regular, pois a pressão empregada durante o tratamento térmico atua de forma a homogeneizar a superfície. A superfície é mais regular que aquela observada para o tratamento sob pressão por 10 minutos, pois, no caso de prensagem a 60 minutos, o processo de reticulação já ocorre integralmente no estado final, isto é, o filme condutor superficial não sofre deformação após curado, como observado na Figura 37.

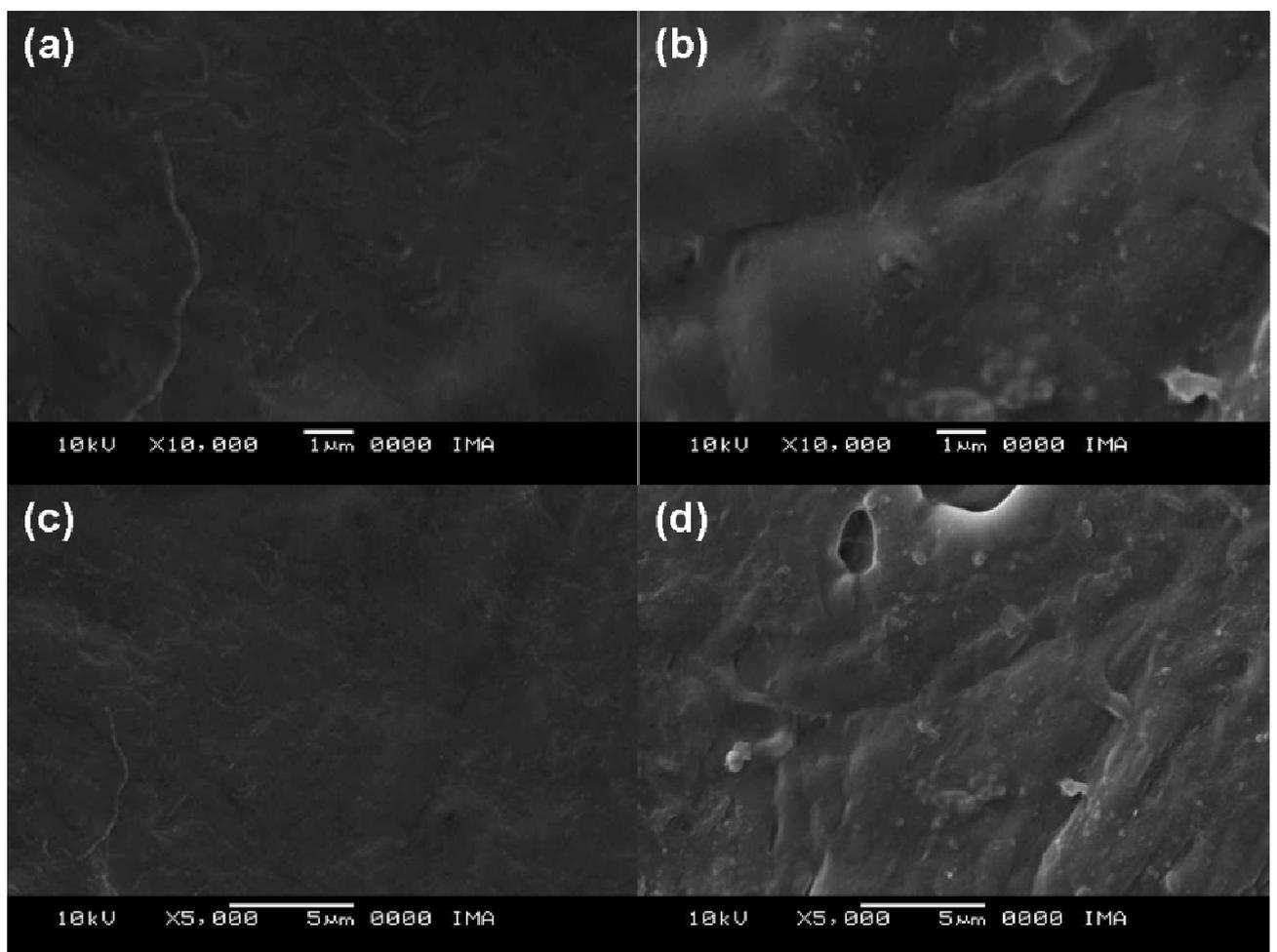


Figura 37 – Modificação na morfologia da superfície de membranas prensadas por 60 minutos: (a) e (c) após prensagem, (b) e (d) após 48 horas de hidratação.

Após 48h de ensaio a membrana perde homogeneidade superficial, mas não apresenta poros superficiais. Ao aumento de 10,000x, também não se observa presença de poros.

A condição de superfície entre membranas superpostas e as membranas sob mesmas condições de tratamento térmico e prensagem mostram-se bastante similares. A Figura 38 compara em esta topografia após 48 horas de ensaio. Ambas apresentam um filme condutor superficial de mesma qualidade.

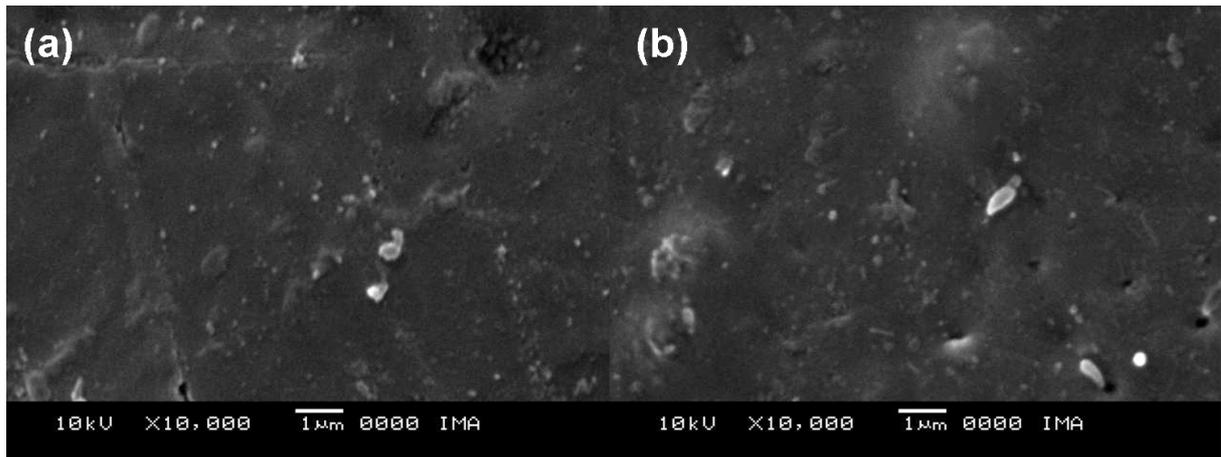


Figura 38 – Similaridades entre morfologia da superfície de membranas compósitas:
(a) multicamadas de 3 membranas e (b) obtida por prensagem de 60 min.

6 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, as seguintes conclusões abaixo são apresentadas:

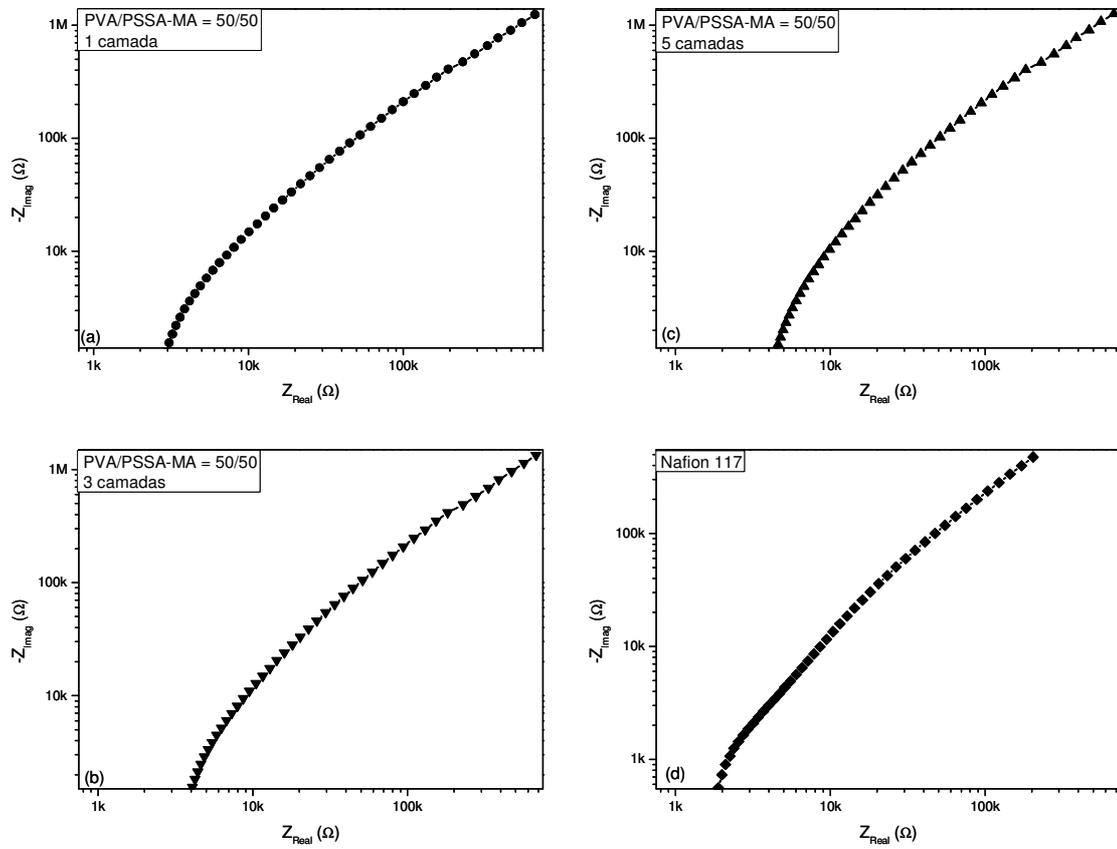
- i. As membranas compósitas com base em PTFE/PVA/PSSA-MA apresentaram grande grau de absorção de solventes. Devido à natureza hidrofílica e alta afinidade do substrato de PTFE por etanol, obteve-se maiores valores de absorção para soluções aquosas de etanol.
- ii. As membranas compósitas obtidas são sujeitas a gradual extração da fase condutora PVA/PSSA-MA devido a sua hidrofiliidade. Esta extração pode ser minimizada com o emprego de prensagem durante tratamento térmico, garantindo as propriedades da membrana por maior período de tempo.
- iii. Membranas tratadas termicamente com temperatura de reticulação de 130°C apresentaram melhor conjunto de propriedades. Do conjunto de temperaturas empregado, membranas tratadas à 100°C apresentaram baixo grau de reticulação, e membranas tratadas à 150°C tem a reticulação do PVA fortemente favorecida. Pode ocorrer reticulação mais pronunciada dentro das próprias cadeias de PVA, sem promover considerável aumento do peso molecular.
- iv. O aumento da concentração de agente de reticulação HCOH promove maior retenção da fase condutora por atuar aumentando o grau de reticulação de PVA dentro da estrutura porosa do substrato. Em contrapartida, isto reduz o grau de transesterificação entre cadeias PVA/PSSA-MA, fixando uma menor quantidade grupos condutores na membrana compósita.
- v. O efeito de prensagem nas membranas compósitas atua de forma a reduzir tanto o grau de absorção de solvente, quanto os valores de condutividade iônica obtidos. O resultado apresenta-se satisfatório, pois decorre da redução da extração desta.

- vi. A obtenção de membranas com maior espessura em decorrência da superposição de membranas individuais mostrou-se eficiente no aumento da condutividade iônica obtida e redução do grau de absorção. Obteve-se valores de condutividade iônica de até 14 mS/cm, utilizando-se deste método. Esse valor encontra-se na mesma ordem de grandeza que o obtido para membranas de Nafion, nas mesmas condições de análise.
- vii. As membranas obtidas por prensagem e superposição mostraram estabilidade em suas propriedades para períodos prolongados de hidratação (96 horas). Neste período, não se observou descolamento individual das membranas, sugerindo potencial emprego em longos períodos de operação.
- viii. A composição de fase condutora PVA/PSSA-MA 50/50 sempre apresentou o melhor conjunto de propriedades.
- ix. Análises térmicas por TGA indicaram que as membranas desenvolvidas apresentam estabilidade térmica em faixa superior àquela de operação de células do tipo DMFC / DEFC. Não ocorreu perda de grupos condutores para temperaturas na ordem de 390°C.
- x. Análises de superfície por SEM comprovaram a obtenção de estruturas densas com pouca porosidade superficial e o efeito da extração da fase condutora para membranas tratadas termicamente. Observou-se também a redução deste efeito para membranas obtidas por prensagem por 10 minutos. Para membranas prensadas por 60 minutos, mesmo a longos períodos de ensaio, não ocorre abertura de poros na superfície das membranas.
- xi. O conjunto de análises indica que a combinação de tratamento térmico e prensagem podem gerar membranas com aplicações em células a combustível. As propriedades podem ser melhoradas, obtendo-se membranas compósitas com diversas camadas.

7 – SUGESTÕES

- i. Realizar a metodologia de tratamento térmico e prensagem por 60 minutos em soluções PVA/PSSA-MA mais concentradas, de forma a se densificar a fase condutora nos poros.
- ii. Tratar as membranas compósitas obtidas em solução Nafion/2-isopropanol, de forma a se gerar um fino filme superficial do polímero comercial sobre o núcleo da membrana compósita.
- iii. Realizar a metodologia empregada, utilizando-se solvente orgânico (DMF ou DMA) para preparação da fase condutora; utilizar substrato de PTFE hidrofóbico, de forma a se reduzir efeitos de extração.
- iv. Fazer uso de diferente polímero condutor na fase condutora. Polímeros comerciais à base de naftaleno e melamina sulfonada apresentam grupos –SO₃H em sua estrutura e baixo valor agregado.
- v. Realizar testes práticos em células do tipo DMFC / DEFC para avaliar o desempenho das membranas compósitas.
- vi. Empregar a metodologia desenvolvida com diferentes substratos fluorados, por exemplo, o PVDF.

8 – ANEXO



Curvas obtidas por EIS para o conjunto de membranas multicamadas estudado: (a) 1 membrana, (b) 3 membranas, (c) 5 membranas e (d) padrão de Nafion empregado.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – LARMINIE, J.; DICKS, A.; Fuel Cell Systems Explained. **Wiley Interscience**, 2nd Edition, 2003.
- 2 – LI, X.; ROBERTS, E. P. L.; HOLMES, S. M.; Evaluation of composite membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 154, p. 115 – 123, 2006.
- 3 – KERRES, J. A.; Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 3 – 27, 2001.
- 4 – SOUZY, R.; AMEDURI, B.; Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 644 – 687, 2005.
- 5 – SOUZY, R.; AMEDURI, B.; BOUTEVIN, B.; GEBEL, G.; CAPRON, P.; Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 2839 – 2848, 2005.
- 6 – HEITNER-WIRGUIN, C.; Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 120, p. 1 – 33, 1996.
- 7 – INZELT, G.; PINERI, M.; SCHULTZE, J.W.; VORONTYNTSEV, M.A.; Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 25, p. 447 – 463, 2000.
- 8 – KREBS, F.C.; JENSEN, T.; Fluorinated molecules relevant to conducting polymer research. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 120, p. 77 – 84, 2003.
- 9 – CONNOLLY, D.J.; GRESHAM, W.F.; Sulfo derivatives of perfluorovinyl ether monomers. **US Patent 3,282,875**; 1966 (E.I. DuPont de Nemours and Company).

- 10 – KOSTOV, G.; KOSTOV, S.; IVANOV, G.D.; TODOROVA, D.; Study of the synthesis of perfluorovinyl-sulfonic functional monomer and its copolymerization with tetrafluoroethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47, p. 735 – 743, 1993.
- 11 – YANG, C.C.; Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC, **Journal of Membrane Science**, v. 288, p. 51–60, 2007.
- 12 – POLTARZEWSKI, Z.; Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 119, p.301 – 304, 1999.
- 13 – YOSHIDA, N.; Characterization of Flemion® membranes for PEFC. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3749 – 3754, 1998.
- 14 – METHTA, V.; COOPER, J.S.; Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. **Journal of Power Sources**, v. 114, p. 32 – 53, 2003.
- 15 – NASEF, M. M.; HEGAZY, E.-S. A.; Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 6, p. 499 – 561, Jun. 2004.
- 16 – CLOUGH, R. L.; High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 185, n. 1 – 4, p. 8 – 33, Dec. 2001.
- 17 – GUPTA, B.; SCHERER, G.; Proton exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of monomers into Teflon-FEP films. **Chimia**, v. 48, p. 127 – 137, 1994, *Apud* NASEF, M. M.; HEGAZY, E.-S. A.; Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar

monomers onto non-polar films. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 6, p. 499 – 561, Jun. 2004.

18 – DARGAVILLE, T. R.; GEORGE, G. A.; HILL, D.J.T.D.; WHITTAKER, A. K.; High energy radiation grafting of fluoropolymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 9, p. 1355 – 1376, Sep. 2003.

19 – CHEN, J.; ASANO, M.; YAMAKI, T.; YOSHIDA, M.; Preparation of sulfonated crosslinked PTFE-graft-poly(alkyl vinyl ether) membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells by radiation processing. **Journal of Membrane Science**, v. 256, n. 1-2, p. 38 – 45, 2005.

20 – LI, J.; SATO, K.; ICHIDURI, S.; ASANO, S.; IKEDA, S.; IIDA, M.; OSHIMA, A.; TABATA, Y.; WASHIO, M.; Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications. I: Influence of styrene grafting conditions. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 4, p. 775 – 783, 2004.

21 – SATO, K.; IKEDA, S.; IIDA, M.; OSHIMA, A.; TABATA, Y.; WASHIO, M.; Study on poly-electrolyte membrane of crosslinked PTFE by radiation-grafting. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 208, n. 1-4, p. 424 – 428, 2003.

22 – ROUILLY, M. V.; KÖTZ, E. R.; HAAS, O.; SCHERER, G. G.; CHAPIRÓ, A.; Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto Teflon-FEP films. Synthesis and characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 81, n. 1-2, p. 89 – 95, jun. 1993. *Apud* CHEN, J. ASANO, M. YAMAKI, T. YOSHIDA, M. Preparation of sulfonated crosslinked PTFE-graft-poly(alkyl vinyl ether) membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells by radiation processing. **Journal of Membrane Science**, v. 256, n. 1-2, p. 38 – 45, 2005.

23 – BÜCHI, F.N.; GUPTA, B.; HAAS, O.; SCHERER, G.G.; Study of radiation-grafted FEP-g-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells.

Electrochimica Acta, v. 40, n. 3, p. 345 – 353, fev. 1995.

24 – NASEF, M. M.; SAIDI, H.; Thermal degradation behaviour of radiation grafted

FEP-g-polystyrene sulfonic acid membranes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 3, p. 497 – 504, 2000.

25 – SLADE, R. C. T.; VARCOE, J. R.; Investigations of conductivity in FEP-based

radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes, **Solid State Ionics**, v. 176, n. 5-6, p. 585 – 597, fev. 2005.

26 – ASANO, S.; MUTOU, F.; ICHIZURI, S.; LI, J.; MIURA, T.; OSHIMA, A.;

KATSUMURA, Y.; WASHIO, M.; Fabrication of PEFC membrane based on

PTFE/FEP polymer-alloy using radiation-grafting, **Nuclear Instruments and**

Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 236, n. 1-4, p. 437-442, Jul. 2005.

27 – CASCIOLA, M.; ALBERTI, G.; Composite membranes for medium-temperature

PEM Fuel Cells. **Annual Reviews Materials Research**, v. 33, p. 129 – 154, 2003.

28 – BAHAR, B.; HOBSON, A.R.; KOLDE, J.A.; ZUCKERBROD, D.; Ultra-thin

integral composite membrane. US PATENT 5.547.551, 1996 (W.L. Gore).

29 – PENNER, R. M.; MARTIN, C. R.; ION TRANSPORTING COMPOSITE

MEMBRANES: I. NAFION-IMPREGNATED GORE-TEX. **Journal of the**

Electrochemical Society, v. 132, n. 2, p. 514 – 515, 1985. *Apud* AHN, S.-Y.; LEE,

Y.-C.; HA, H.Y.; HONG, S.-A.; OH, I.-H.; Properties of the reinforced composite membranes formed by melt soluble ion conducting polymer resins for PEMFCs.

Electrochimica Acta, v. 50, p. 571 – 575, 2004.

- 30 – TERADA, N.; HOMMURA, S.; Electrolyte membrane for solid polymer type fuel cell and producing method thereof. European Patent 1.139.472:2001 (Asahi Glass, Co. Ltd.).
- 31 – ISHISAKI, T.; KINOSHITA, S.; Membrane electrode assembly for solid polymer electrolyte fuel cells process and its production. European Patent 1.263.073 A1:2002 (Asahi Glass, Co. Ltd.).
- 32 – HASEGAWA, T.; NAKAYAMA, Y.; Ion exchange fluorocarbon resin precursor composition. US PATENT 20040067401, A1, Abr. 2004.
- 33 – KIM, Y.-M.; PARK, K.-W.; CHOI, J.-H.; PARK, I.-S.; SUNG, Y.-E.; A Pd-impregnated nanocomposite Nafion membrane for use in high-concentration methanol fuel in DMFC. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 7, p. 571 – 574, 2003. *Apud* TANG, H. L.; PAN, M.; JIANG, S. J.; YUAN, R. Z.; Modification of Nafion™ membrane to reduce methanol crossover via self-assembled Pd nanoparticles. **Materials Letters**, v. 59, n. 28, p. 3766 – 3770, dez. 2005.
- 34 – TANG, H. L.; PAN, M.; JIANG, S. J.; YUAN, R. Z.; Modification of Nafion™ membrane to reduce methanol crossover via self-assembled Pd nanoparticles. **Materials Letters**, v. 59, n. 28, p. 3766 – 3770, dez. 2005.
- 35 – SHAO, Z.-G.; WANG, X.; HSING, I.-M.; Composite Nafion/polyvinyl alcohol membranes for the direct methanol fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 210, n.1, p. 147 – 153. ago. 2002.
- 36 – LIBBY, B.; SMYRL, W.H.; CUSSLER, E.L.; Composite membranes for direct methanol fuel cells. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.4, n. 12, p. A197 – A199, dec. 2001.
- 37 – SUNGPET, A.; Reduction of alcohol permeation through Nafion by polypyrrole. **Journal of Membrane Science**, v. 226, n. 1 – 2, p. 131 – 134, ago. 2003.

38 – HOBSON, L.J.; NAKANO, Y.; OZU, H.; HAYASE, S.; Targeting improved DMFC performance. **Journal of Power Sources**, v. 104, p. 79 – 84, ago. 2002.

39 – YEO, R.S.; Dual cohesive energy densities of perfluorosulphonic acid (Nafion) membrane. **Polymer**, v. 21, p. 432 – 435, abr. 1980 *Apud* LIN, H-L.; YU, T.L.; SHEN, K-S.; HUANG, L-N.; Effect of Triton-X on the preparation of Nafion/PTFE composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 237, p. 1 – 7, jan 2004.

40 – MOORE, R.B.; MARTIN, C.R.; Chemical and morphological properties of solution-cast perfluorosulfonate ionomers. **Macromolecules**, v. 31, n. 5, p. 1334–1339, 1988 *Apud* MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B.; State of understanding of Nafion. **Chemical Review**, v. 104, p. 4535 – 4585, 2004.

41 – MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B.; State of understanding of Nafion. **Chemical Review**, v. 104, p. 4535 – 4585, 2004.

42 – RAMYA, K.; VELAYUTHAM, G.; SUBRAMANIAM, C.K.; RAJALAKSHMI, N.; DHATHATHREYAN, K.S.; Effect of solvents on the characteristics of Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, xxx, xxx–xxx, 2006 (Article in Press).

43 – LIN, H-L.; YU, T.L.; SHEN, K-S.; HUANG, L-N.; Effect of Triton-X on the preparation of Nafion/PTFE composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 237, p. 1 – 7, 2004.

44 – LIN, H.-S.; LEON YU, T.; HUANG, L.-N.; CHEN, L.-C.; SHEN, K.-S.; JUNG, G.-B.; Nafion/PTFE composite membranes for direct methanol fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 150, n. 4, p. 11 – 19, 2005.

45 – LIU, F.; YI, B.; XING, D.; YU, J.; ZHANG, H.; Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications, **Journal of Membrane Science**, v. 212, n. 1 – 2, p. 213 – 223, 2003.

46 – LEON YU, T.; LIN, H.-S.; SHEN, K.-S.; HUANG, L.-N.; CHANG, Y.-C.; Nafion/PTFE Composite Membranes for Fuel Cell Applications. **Journal of Polymer Research**, v. 11, p. 217 – 224, 2004.

47 – KIM, H.J.; KIM, H.J.; SHUL, Y.G.; HAN, H.S.; Nafion–Nafion/polyvinylidene fluoride–Nafion laminated polymer membrane for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.135, p. 66 – 71, 2004.

48 – CHO, K-Y.; JUNG, H-Y.; CHOI, N-S.; SUNG, S-J.; PARK, J-K.; CHOI, J-H.; SUNG, Y-E.; A coated Nafion membrane with a PVdF copolymer/Nafion blend for direct methanol fuel cells (DMFCs). **Solid State Ionics**, v. 176, p. 3027 – 3030, 2005.

49 – CHO, K-Y.; JUNG, H-Y.; SUNG, K. A.; KIM, W-K.; SUNG, S-J.; PARK, J-K.; CHOI, J-H.; SUNG, Y-E.; Preparation and characteristics of Nafion membrane coated with a PVdF copolymer/recast Nafion blend for direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, xxx, xxx–xxx, 2006 (Article in Press).

50 – SONG, M.-K.; KIM, Y.-T.; FENTON, J. M.; KUNZ, R; RHEE, H.-W.; Chemically modified Nafion/poly(vinylidene fluoride) blend for ionomers for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 117, n. 1 – 2, p. 14 – 21, 2003.

51 – LIN, H.-S.; et al. Preparation of a low proton resistance PBI/PTFE composite membrane. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 481 – 487, 2006.

52 – AHN, S.-Y.; LEE, Y.-C.; HA, H.Y.; HONG, S.-A.; OH, I.-H.; Properties of the reinforced composite membranes formed by melt soluble ion conducting polymer resins for PEMFCs. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 571 – 575, 2004.

53 – SHIN, J.-P.; CHANG, B.-J.; KIM, J.-H.; LEE, S.-B.; SUH, D. H.; Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 251, p.247 – 254, 2005.

54 – SURYA PRAKASH, G. K.; SMART, M. C.; WANG, Q.-J.; ATTI, A.; PLEYNET, V.; YANG, B.; MCGRATH, K.; OLAH, G. A.; NARAYANAN, S. R.; CHUN, W.; VALDEZ, T.; SURAMPUDI, S.; High efficiency direct methanol fuel cell based on poly(styrenesulfonic) acid (PSSA)-poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composite membranes. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 125, p. 1217 – 1230, 2004.

55 – REN, S.; SUN, G.; LI, C.; WU, Z.; JIN, W.; CHEN, W.; XIN, Q.; YANG, X.; Sulfonated poly (ether ether ketone)/polyvinylidene fluoride polymer blends for direct methanol fuel cells. **Materials Letters**, v. 60, n. 1, p. 44 – 47, 2006.

56 – REN, S.; LI, C.; ZHAO, X.; WU, Z.; WANG, S.; SUN, G.; XIN, Q.; YANG, X.; Surface modification of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes using Nafion solution for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 247, n. 1 – 2, p. 59 – 63, 2005.

57 – ZHANG, H.; ZHANG, Y.; ZHU, X.; GANG, L.; BI, C.; LIANG, Y.; Fabrication and characterization of a PTFE-reinforced integral composite membrane self-humidifying PEMFC. **Journal of Power Sources**, v. 165, p. 786 – 792, 2007.

58 – WANG, L.; YI, B.L.; ZHANG, H.M.; LIU, Y.H.; XING, D.M.; SHAO, Z.-G.; CAI, Y.H.; Sulfonated polyimide/PTFE reinforced membrane for PEMFCs. **Journal of Power Sources**, v.167, p. 47 – 52, 2007.

59 – KANG, M.S.; et al. Electrodialytic separation characteristics of large molecular organic acid in highly water swollen cation-exchange membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 222, p.149-161, 2003.

60 – BARSOUKOV, E.; ROSS MACDONALD, J.; Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. **Wiley Interscience**, 2nd Edition, 2005.

61 – HONG, L.; CHEN, N.; Proton-conductive membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylidene fluoride), **Solid State Ionics**, v. 146, p. 377–385, 2002.

62 – CHANG, H.; KIM, J.R.; CHO, J.H.; KIM, H.K.; CHOI, K.H.; Materials and processes for small fuel cells, **Solid State Ionics**, v. 148, p. 601– , 2002.

63 – BAGLIO, V.; ARICO, A.S.; BLASI, A.D.; ANTONUCCI, V.; ANTONUCCI, P.L.; LICOCCIA, S.; TRAVERSA, E.; FIORY, F.S.; Nafion-TiO₂ composite DMFC membranes: physico-chemical properties of the filler versus electrochemical performance, **Electrochimica Acta**, v. 50, 1241–, 2005.

64 – About Fluoropore LCR Membranes, disponível em:

<http://www.millipore.com/catalogue.nsf/docs/C254>, acesso em 06 de Junho de 2007.

65 – GHOFAR, A.; KOKUGAN, T.; The pervaporation mechanism of dilute ethanol solution by hydrophobic porous membranes, **Biochemical Engineering Journal**, v.18, p.235-238, 2004.

66 – SAITO, K.; TANIOKA, A.; MIYASAKA, K.; A study of effective charge density of swollen poly(vinyl alcohol) membrane mixed with poly(styrene sulfonic acid), **Polymer**, v. 35, p. 5098- , 1994.

67 – KANG, M-S.; CHOI, Y-J.; MOON, S-H.; Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA), **Journal of Membrane Science**, v. 207, p. 157–170, 2002.

68 – CARRETA, N.; TRICOLI, V.; PICCHIONI, F.; Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation, **Journal of Membrane Science**, v. 166, p. 189–197, 2000.

69 – HORSFALL, J. A.; LOVELL, K. V.; Synthesis and characterization of sulfonic acid-containing ion exchange membranes based on hydrocarbon and fluorocarbon polymers, **European Polymer Journal**, v. 38, p.1671–1682, 2002.

70 – HOLMBERG S.; et al. Structure and properties of sulfonated poly[(vinylidene fluoride)-g-styrene] porous membranes, **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 1309–1317, 1996.

71 – HIETALA S.; et al. The states of water in styrene-grafted and sulfonated poly(vinylidene fluoride) membranes, **Die Angew Makromolecul Chemistry**, v. 253, p. 151–167, 1997.

72 – ROFF, W.J.; SCOTT, J.R.; *Fibres, Films, Plastics and Rubber*. **Butterworth**, Londres, p. 263, 1971.

73 – LIN, C.W.; HUANG, Y.F.; KANNAN, A.M.; Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes, **Journal of Power Sources**, v.164, p.449-456, 2007.

74 – KIM, D.S.; et al. Preparation of ion-exchange membranes for fuel cell based on crosslinked PVA/PSSA_MA/silica hybrid, **Desalination**, v. 200, p.634-635, 2006.

75 – SAARINEN, V.; et al. On the swelling properties of proton conducting membranes for direct methanol fuel cells, **Solid State Ionics**, v. 178, p. 533–537, 2007.

76 – BARRAGÁN, V. M.;, RUÍZ-BAUZÁ, C.; VILLALUENGA, J. P. G.; SEOANE, B.; On the methanol-water electroosmotic transport in a Nafion membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 236, p. 109–120, 2004.

77 – GATES, C. M.; NEWMAN, J.; Equilibrium and diffusion of methanol and water in a Nafion 117 membrane, **American Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 2076–2085, 2000.

- 78 – KANAMURA, K.; MITSUI, T.; MUNAKATA, H.; Preparation of composite membrane between a uniform porous sílica matrix and injected próton conductive gel polymer, **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 4845–4851, 2005.
- 79 – ZAIDI, S. M. J.; et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, **Journal of Membrane Science**, v. 173, p. 17–34, 2000.
- 80 – KANG, M. S.; et al. Highly charged proton exchange membrane prepared by using water soluble blends for fuel cells, **Journal of Membrane Science**, v. 247, p. 156-162, 2006.
- 81 – KANG, M.S.; et al. Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA), **Journal of Membrane Science**, v. 207, p.157-170, 2002.
- 82 – DAVID, M.O.; NGUYEN, T.Q.; Pervaporation membranes endowed with catalytic properties, based on polymer blends, **Journal of Membrane Science**, v. 73, p.129-141, 1992.
- 83 – ROLLET, A.-L.; DIAT, O.; GEBEL, G.; A new insight into Nafion structure, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 106, p. 3033 – 3036, 2002.
- 84 – SCOTT, K.; TAAMA, W. M.; ARGYROPOULOS, P.; Performance of the direct methanol fuel cells under variable load conditions, **Journal of Power Sources**, v. 171, p.119-130, 2000.
- 85 – SCOTT, K.; TAAMA, W. M.; ARGYROPOULOS, P.; The effect of operating conditions on the dynamic response of the direct methanol fuel cell, **Electrochimica Acta**, v. 45, p.1983-1998, 2000.

86 – SCOTT, K.; TAAMA, W. M.; KRAMER, S.; ARGYROPOULOS, P.; Limiting current behavior of the direct methanol fuel cell, **Electrochimica Acta**, v.45, p.945-957, 1999.

87 – SCOTT, K.; TAAMA, W. M.; ARGYROPOULOS, P.; Engineering aspects of the direct methanol fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 79, p.43-59, 1999.

88 – BYUN, H.S.; BURFORD, R.P.; FANE, A.G.; Sulfonation of cross-linked asymmetric membranes based on polystyrene and divinylbenzene, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, p.825-835, 1994.

89 – WOO, Y.; OH, S.Y.; KANG, Y.S.; JUNG, B.; Synthesis and characterization of polyimide membranes based for direct methanol fuel cells, **Journal of Membrane Science**, v. 220, p.31-45, 2003.

90 – DOMINGUEZ, L.; et al. Design of high efficiency polymeric cation exchange fibers, **Polymer Advances and Technology**, v. 12, p.197-205, 2001.

91 – BAE, B.; KIM, D.; Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, **Journal of Membrane Science**, v. 220, p.75-87,2003.

92 – SONG, M.-K.; KIM, Y.-T.; FENTON, J. M.; Chemically-modified Nafion/poly(vinylidene fluoride) blend ionomers for proton exchange fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 117, p.14-21, 2003.

93 – ADJEMIAN, K. T.; Silicon oxide Nafion composite membrane for proton exchange membrane fuel cell operation at 80-140 °C, **Journal of Electrochemical Society**, v. 149, A256–A261, 2002.

94 – KIM, H. S.; CHOI, W. J.; The characteristics at composite membrane of Nafion, Pani for direct methanol fuel cell, **Electrochemical Society Abstract**, v. 1011, 204th meeting, 2003.

- 95 – SOVADOGO, O.; VARELA, F. J.; Low temperature direct propane polymer electrolyte membranes fuel cell (DPFC), **Journal of New Materials Electrochemical Systems**, v. 4, 93–97, 2001.
- 96 – REN, X.M.; SPINGER, T.E.; ZAWODZINSKI, T.A.; GOTTESFELD, S.; Methanol transport through Nafion membranes: electroosmotic drag effects on potential step measurements, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p.466 – 474, 2000.
- 97 – TRICOLI, V.; CARRETTA, N.; BARTOLLOZI, M.; A comparative investigation of próton and methanol transport in fluorinated ionomeric membranes, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 1286–1290, 2000.
- 98 – JÖRISSEN, L.; GOGEL, V.; KERRES, J.; GARCHE, J.; New membranes for direct methanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 105, p.267–273, 2002.
- 99 – XUE, S.; YIN, G.; Methanol permeability in sulfonated poly(etheretherketone) membranes: A comparison with Nafion membranes, **European Polymer Journal**, v. xxx, p. xxx–xxx, 2005. (Article in Press).
- 100 – CRUICKSHANK, J.; SCOTT, K.; The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 70, p. 40–47, 1998.
- 101 – MEYER, G.; et al. Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions, **Journal of Power Sources**, v. 157, p.293-301, 2006.
- 102 – KNIGHTS, S.D.; et al. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, **Journal of Power Sources**, v. 127, p.127-134, 2004.
- 103 – TANG, H.; PAN, M.; JIANG, S.P.; WANG, X.; RUAN, Y.; Fabrication and characterization of PFSI/ePTFE composite proton exchange membranes of polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5304 – 5311, 2007.

- 104 – SUBRAMANYAM SARMA, L.; et al. Investigations of direct methanol fuel cell (DMFC) fading mechanisms, **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 358-365, 2007.
- 105 – REN, X.; et al. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory, **Journal of Power Sources**, v. 86, p.111-116, 2000.
- 106 – THOMAS, S.; REN, X.; GOTTESFELD, S.; ZELENAY, P.; Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research, **Electrochimica Acta**, v. 47, p.3741-3748, 2002.
- 107 – DOBKOWSKI, Z.; Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials, **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 488–493, 2006.
- 108 – RHIM, J.W.; LEE, S.W.; KIM, Y.K.; Pervaporation separation of water-ethanol mixtures using metal-ion-exchanged poly(vinyl alcohol) (PVA)/sulfosuccinic acid (SSA) membranes, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p. 1867–1873, 2002.
- 109 – RHIM, J.W.; KIM, Y.K.; Pervaporation separation of MTBE-methanol mixtures using cross-linked PVA membranes, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p. 1699–1707, 2000.
- 110 – KRUMOVA, M.; LOPEZ, D.; BENAVENTE, R.; MIJANGOS, C.; PERENA, J.M.; Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol) **Polymer**, v. 41, p. 9265–9272, 2000.
- 111 – MARTINELLI, A.; MATIC, A.; JACOBSSON, P.; BÖRJESSON, L.; NAVARRA, M.A.; FERNICOLA, A.; PANERO, S.; SCROSATI, B.; Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes, **Solid State Ionics**, v. 177, p. 2431–2435, 2006.

112 – JIANG, R.; KUNZ, H.R.; FENTON, J. M.; Composite Sílica/Nafion membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol-gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells, **Journal of Membrane Science**. Article in Press.

113 – HIETALA, S.; KOEL, M.; ELOMAA, M.; SUNDHOLM, F.; Thermal stability of styrene grafted and sulfonated proton conducting membranes based on poly(vinylidene fluoride), **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n.5, p 1127–1132, 1998.

114 – KIM, D.S.; PARK, H.B.; RHIM, J.W.; LEE, Y.M.; Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cells, **Journal of Membrane Science**, v. 240, 37–48, 2004.

115 – KIM, D.S.; PARK, H.B.; RHIM, J.W.; LEE, Y.M.; Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes, **Solid State Ionics**, v. 176, 117–126, 2005.

116 – KIM, D.S.; PARK, H.B.; LEE, C.H.; LEE, Y.M.; MOON, G.Y.; NAM, S.Y.; HWANG, H.S.; YUN, T.I.; RHIM, J.W.; Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid-co-maleic acid), **Macromolecular Research**, v.13, n.4, p. 314–320, 2005.

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](#)