## Membrana compósita para célula a combustível construída a partir da polissulfona modificada

Mário Sérgio Sant'Anna Gonçalves

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, realizada sob a orientação do Professor Ailton de Souza Gomes.

Rio de Janeiro

2010

# Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

#### Tese de Doutorado:

Membrana compósita para célula a combustível construída a partir da polissulfona modificada

Autor: Mário Sérgio Sant'Anna Gonçalves Orientador: Professor Ailton de Souza Gomes

Data da defesa: 8 de fevereiro de 2010

Aprovada por:

Professor Ailton de Souza Gomes, PhD Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ Orientador/Presidente da Banca Examinadora

Professora Cristina Tristão de Andrade, D.Sc. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professora Maria de Fátima Marques, D.Sc. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

> Professora Elisabeth Roditi Lachter, D.Sc. Instituto de Química - UFRJ

> > Professor Fabrício Celso, D.Sc.

Centro Universitário Feevale – Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas – ICET

Rio de Janeiro

## FICHA CATALOGRÁFICA

Gonçalves, Mário Sérgio Sant'Anna.

Membrana compósita para célula a combustível construída a partir da polissulfona modificada / Mário Sérgio Sant'Anna Gonçalves – Rio de Janeiro, 2010.

xxiii, 153 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010.

Orientador: Ailton de Souza Gomes.

Polissulfona sulfonada.
Derivados do benzimidazol.
Ácido fosfotungstênico (HPW).
Transporte protônico.
Condutividade eletrônica.
Membranas poliméricas.
Célula a combustível.
Gomes, Ailton de Souza (Orient.).
Universidade Federal do Rio de Janeiro.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano.
III. Título.

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

O cerceamento de qualquer coisa, por si só inibe. Desse modo, nada melhor que a liberdade, especialmente no campo da pesquisa. Aprendi muito, e se não atingi o desenvolvimento pleno, foi por que não amadureci o suficiente. De qualquer modo, essa conquista é devotada à liberdade a mim consentida pelo Mestre, Professor Ailton.

#### Agradecimentos

A Deus por ter permitido chegar até aqui. À minha esposa Leda e ao meu filho Thiago pelo apoio e motivação na execução de mais este trabalho. Aos meus pais pelo incentivo. À Professora Eloisa B. Mano pelo suporte logístico. Aos Colegas do laboratório. Aos patrocinadores Capes e CNPq. Além das pessoas enumeradas a seguir:

#### Professores:

Bluma Gunther Soares; Claudia Elias Mansur; Cristina Tristão de Andrade; Élen B.A.V. Pacheco; Elisabeth Ermel M. da Costa; Elizabeth Roditi Lachter; Esperanza A. Roldán; Fabrício Celso; Karin Damouche; Leila Lea Yuan Visconti; Maria de Fátima Marques; Maria Inês Bruno Tavares;

Ricardo C. Michel.

### 🗮 Apoio:

Alice Silva de Brito	Lapser
Bárbara Maria da Cunha Régis	Lapin
Carlos Ivan R. Oliveira	D.Sc.
D. Terezinha M. de Souza	ASG
D. Maria Rosa F. da Silva	ASG
Denise Nunes	Pesquisadora
Gisela Kloc Lopes	D.Sc.
Jairo da Silva Rocha	Técnico
Jairo Pereira do Nascimento Júnior	Mecânica
Léa Maria de Almeida Lopes	Lapin
Loraine de O. Gomes	Bibliotecária
Márcia Regina Benzi	Lapin
Maria das Graças de Souza Filho	Bibliotecária
Patrícia Mendes	Bibliotecária
Rafael Silvestre	Bibliotecário
Solange Simões	Bibliotecária
Soraia Zaioncz	Pesquisadora
Victor Pita	Lapser
Sr. Wilson Monteiro	Portaria

"Acredite nas coisas que possa ver com seus próprios olhos. Nas que não puder, simplesmente tenha fé". Autor desconhecido Resumo da Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

# Membrana compósita para célula a combustível construída a partir da polissulfona modificada

Mário Sérgio Sant'Anna Gonçalves Orientador: Ailton de Souza Gomes

Neste trabalho, descrevem-se membranas que foram preparadas visando utilização em célula combustível; alternativas ao Nafion<sup>®</sup>. O polímero base utilizado foi a polissulfona com grau de sulfonação de aproximadamente 65%. Reticulado ionicamente com derivados do benzimidazol em diversas proporções, o material foi dopado com ácido fosfotungstênico (HPW), cujo teor variou de 10 - 30%. As interações resultantes da combinação dos três materiais foram verificadas por FTIR e XR-D. Por se tratar de um sistema formado principalmente por interações eletrostáticas, os materiais foram submetidos ao teste de inchamento com água. Dentre as 27 amostras verificadas, o inchamento médio foi da ordem de 20%. A água remanescente do processo foi analisada por espectroscopia de U.V., cujos resultados não apresentaram quaisquer vestígios de HPW, oriundo de possível lixiviação. A espectroscopia de impedância mostrou que o material tem condutância em torno de 2,5 mS. Foi utilizada uma célula de permeação e, os resultados obtidos para o fluxo de massa e para o coeficiente de difusão foram de 2,27 10<sup>-12</sup> gm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> e 2,18 10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, respectivamente. Dois tipos de membranas foram submetidos ao teste numa estação de trabalho, que simula uma célula a combustível em operação; ambas funcionaram e tiveram resultados semelhantes, de acordo com o previsto.

Thesis abstract presented to Institute of Macromolecules Professor Eloisa Mano at Federal University of Rio de Janeiro as partial fulfillment of the requirements for degree of Doctor in Science (DSc.) and Technology of Polymers.

### Composite membrane for use in fuel cell made from modified polysulfone

Mário Sérgio Sant'Anna Gonçalves Advisor: Ailton de Souza Gomes

This work describes membranes preparation aiming utilization in fuel cells, alternatives to Nafion<sup>®</sup>. The polymer backbone used was SPSU with sulfonation degree of 65%, approximately. They were ionically cross-linked with benzimidazole derivatives in several ratios; this material was doped with phosphotungstic acid (HPW), whose content ranged between 10 to 30%. The outcome from interactions among different materials was evaluated by FTIR and XR-D. Electrostatic forces support those composites. The composite membranes were submitted to swelling test using water. Among 27 samples checked, a swelling about 20% on average was The water remaining from this process was verified by ultraviolet observed. spectroscopy, whose results showed no trace of HPW, originated by leaching. By means of Electrochemical Impedance Spectroscopy experiments was performed and the result in relation to material's conductance was 2.5 mS on average. Α permeation's cell was employed and following results were obtained: mass flow and diffusion constant were 2,27 10<sup>-12</sup> gm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> and 2,18 10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, respectively. Those materials were submitted to operational test and the result was satisfactory. The two kinds of materials presented results quite similar, as expected.

Rio de Janeiro 2010

## Parte desta Tese de Doutorado foi apresentada na seguinte reunião científica:

M. S. S. Gonçalves; A. S. Gomes; "Assessment of mass transport through polymeric electrolyte membrane by means of potentiometric measures". In: 17<sup>th</sup> Polychar, 2009, Rouen, France.

Parte desta Tese de Doutorado foi publicada no seguinte periódico:

M. S. S. Gonçalves, A. S. Gomes. (2009) "Assessment of mass transport through polymeric electrolyte membrane by means of potentiometric measures"; Macromolecular Symposia, *in press*.

## Sumário

1	Introdução	D			1
2	Objetivo				11
		2.1	Objetiv	o específico	11
3	Revisão b	ibliogr	áfica		12
4	Materiais	e méto	dos		25
		4.1	Lista de	e materiais e equipamentos utilizados	25
			4.1.1	Materiais	25
			4.1.2 E	Equipamentos	26
		4.2	Planeja	amento fatorial dos experimentos - Fatorial design	26
		4.3	Constr	ução do <i>glove bag</i> e montagem do sistema	
			experir	nental	27
		4.4	Sulfona	ação da polissulfona	29
		4.5	Prepar	ação dos derivados do benzimidazol	31
		4.6	Prepar	ação das soluções poliméricas	32
		4.7	Vazam	ento dos filmes e preparação das membranas	33
		4.8	Titulor	netria – cálculo do IEC e quantificação do grau de	
			sulfona	ção	33
		4.9	Gravim	etria	34
		4.10	Caract	erizações	35
			4.10.1	Espectroscopia de FTIR	35
			4.10.2	Espectroscopia no UV - visível	36
			4.10.3	Espectrometria de impedância eletroquímica	36
			4.10.4	Célula de permeação	36
			4.10.5	Análises de TGA	36
			4.10.6	DSC - Calorimetria diferencial por varredura	37
			4.10.7	Difração de raios X	37
			4.10.8	Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM	37

5	Resultados e dis	scussão		38
	5.1	Uso do	glove bag	38
	5.2	Resulta	ado da sulfonação	38
	5.3	Vazam	ento dos filmes e preparação das membranas	39
	5.4	Titulom	etria e cálculo do <i>IEC</i>	41
	5.5	Grau d	e sulfonação (SD)	42
	5.6	Gravim	etria (inchamento das membranas)	42
	5.7	Caracte	erização espectroscópica dos compostos	
		sintetiz	ados	44
		5.7.1	Espectros de FTIR dos materiais obtidos	45
		5.7.2	Espectros de UV – visível dos materiais obtidos	52
	5.8	Caracte	erização elétrica – impedância	57
		5.8.1	Energia de ativação	66
	5.9	Avaliaç	ão do transporte de massa	67
	5.10	Caracte	erizações térmicas	75
		5.10.1	Análise termogravimétrica - TGA	76
		5.10.2	Calorimetria diferencial exploratória - DSC	83
	5.11	Difraçã	o de raios X	84
	5.12	SEM –	Microscopia Eletrônica de Varredura – avaliações	
		topo e	morfológicas	87
	5.13	Planeja	amento dos experimentos "Fatorial design"	92
		5.13.1	A validade do método	92
		5.13.2	Confiabilidade	92
	5.14	Avaliaç	ão na estação de trabalho	98
6	Conclusões			103
	Sugestões			104
7	Referências bibl	iográfic	as	105

Anexo I Espectros suplementares - UV	110
Anexo II Ficha de produto Nafion <sup>®</sup>	113
Anexo III Espectros de <i>EIS</i> – suplemento	117
Anexo IV Microcrafias obtidas por SEM – suplemento	126
Anexo V Estrutura de membrana com água retida	132

## Lista de figuras

Figura 1	llustrações relativas aos primeiros relatos de experimentos	
	com eletromagnetismo [3]	1
Figura 2	Esboço do primeiro dispositivo eletroquímico [4]	2
Figura 3	Esboço do eletrolisador utilizado por Volta para eletrólise da água [5]	3
Figura 4	Processador de combustível (FP) ou reformador [7]	7
Figura 5	Representação esquemática de célula combustível	
	movida a etanol [17]	12
Figura 6	(a) polissulfona ; (b) poli(éter sulfona) e (c) poli(fenil sulfona) [21]	14
Figura 7	Esquema de síntese da sulfoalquilação do PSU [36]	16
Figura 8	Modelo de <i>clusters</i> e redes proposto por HSU <i>et al.</i> [50]	19
Figura 9	Esquema de funcionamento de célula a combustível	
	movida a hidrogênio	20
Figura 10	Interações entre os componentes da membrana	
	compósita [21, 65, 66]	23
Figura 11	Representação esquemática das microestruturas	
	do Nafion <sup>®</sup> e do <i>SPEEK</i>	24
Figura 12	Glove bag montado, em operação de carregamento dos reagentes	28
Figura 13	Sistema operacional montado em operação na capela	30
Figura 14	Estrutura da polissulfona sulfonada	31
Figura 15	Aparato experimental para produção do derivado do Benzimidazol	32
Figura 16	Estrutura derivatizada do derivado do Benzimidazol	32
Figura 17	Cinética da reação de sulfonação	39
Figura 18	Placa de vidro para vazamento dos filmes	41
Figura 19	% Inchamento <i>versus</i> temperatura	44
Figura 20	Espectro de filme constituído de PSU puro	46
Figura 21	Espectro de filme constituído de SPSU	46
Figura 22	Espectro do composto HPW – C <sub>10</sub> -BBIz	47
Figura 23	Espectro de filme de SPSU dopado com HPW	48
Figura 24	Espectro de filme SPSU reticulado com $C_{10}$ -BBIz na proporção 20%	48
Figura 25	Espectro da membrana compósita 1A	49

Figura 26	Espectro da membrana compósita 6B	49
Figura 27	Espectro da membrana compósita 8C	50
Figura 28	Espectro das membranas compósitas 1A, 2A e 3A em conjunto	51
Figura 29	Espectro da solução aquosa padrão do HPW	52
Figura 30	Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 1A	53
Figura 31	Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 3A	53
Figura 32	Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 9A	54
Figura 33	Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 1B	54
Figura 34	Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 4B	55
Figura 35	Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 6C	55
Figura 36	Sentidos possíveis na análise dos materiais por meio de EIS	57
Figura 37	Dispositivo apresentado no trabalho de Zawodzinski <i>et al.</i> [80]	58
Figura 38	Dispositivo apresentado na referência [81]	59
Figura 39	llustração do esquema de cálculo da condutividade	60
Figura 40	Diagrama clássico do tipo Nyquist Plot para materiais	
	poliméricos [83]	61
Figura 41	Espectro de impedância Nafion <sup>®</sup> 117 sob temperatura 80ºC	62
Figura 42	Espectro de impedância da membrana 5A sob	
	temperatura ambiente	62
Figura 43	Espectro de impedância da membrana 5B sob	
	temperatura ambiente	63
Figura 44	Espectro de impedância da membrana 5C sob	
	temperatura ambiente	63
Figura 45	Espectro de impedância da membrana 5A sob	
	temperatura de 80°C	64
Figura 46	Espectro de impedância da membrana 5B sob	
	temperatura de 80°C	64
Figura 47	Espectro de impedância da membrana 5C sob	
	temperatura de 80°C	64
Figura 48	Espectro de impedância da membrana 5A isenta	
	de água sob temperatura ambiente	65
Figura 49	Espectro de impedância da membrana 5B isenta	
	de água sob temperatura ambiente	66

Figura 50	Espectro de impedância da membrana 5C isenta	
	de água sob temperatura ambiente	66
Figura 51	Detalhes do dispositivo de medição do transporte de massa	67
Figura 52	Dispositivo carregado com água por mais de 30 dias	69
Figura 53	Sistema totalmente montado e preparado para	
	realização de medidas	69
Figura 54	Involução do pH com o tempo do experimento realizado	
	com a membrana feita com SPSU	72
Figura 55	Evolução da concentração de prótons que permearam	
	pela membrana feita com SPSU <i>versus</i> tempo	72
Figura 56	Involução do pH com o tempo do experimento	
	realizado com a membrana 1A	74
Figura 57	Evolução da concentração de prótons com o tempo	
	que permearam pela membrana 1A	75
Figura 58	Termograma da polissulfona	77
Figura 59	Termograma da polissulfona sulfonada	77
Figura 60	Termograma de membrana formada por <i>SPSU</i> - C <sub>10</sub> -BBIz	78
Figura 61	Termograma de membrana de SPSU dopada com HPW	79
Figura 62	Termograma da membrana compósita 5A	80
Figura 63	Termograma da membrana compósita 5B	80
Figura 64	Termograma da membrana compósita 5C	81
Figura 65	Termograma da membrana compósita 9A	82
Figura 66	Termograma da membrana compósita 9B	82
Figura 67	Termograma da membrana compósita 9C	83
Figura 68	Termograma do $lpha$ - $\Omega$ bis-benzimidazol decano	84
Figura 69	Difratograma do heteropoliácido (puro)	85
Figura 70	Difratograma conjunto das membranas compósitas 1A, 2A e 3A	85
Figura 71	Difratograma conjunto das membranas 3B, 6B e 9B	86
Figura 72	Difratograma conjunto das membranas 3C, 6C e 9C	87
Figura 73	Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da	
	membrana 5A fraturada com nitrogênio líquido	88
Figura 74	Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da	
	membrana 5B fraturada com nitrogênio líquido	89

Figura 75	Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da	
	membrana 5C fraturada com nitrogênio líquido	90
Figura 76	Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da	
	membrana 5A1 fraturada com nitrogênio líquido	90
Figura 77	Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da	
	membrana 5B1 fraturada com nitrogênio líquido	91
Figura 78	Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da	
	membrana 5C1 fraturada com nitrogênio líquido	91
Figura 79	Histograma da distribuição dos valores globais da condutância	94
Figura 80	Histograma da distribuição dos valores globais do coeficiente de	
	difusão	94
Figura 81	Histograma da distribuição de valores globais do Fluxo	95
Figura 82	Curvas de polarização das membranas Nafion <sup>®</sup> , 5B e 5C	98

## Lista de Quadros

Quadro 1	Máxima quantidade de trabalho para a conversão de combustíveis			
	primários em eletricidade expressas em várias unidades,			
	valores a 298 K e 1 bar [12]	8		
Quadro 2	Tipos de célula a combustível [14]	10		
Quadro 3	Materiais poliméricos de uso industrial estabelecido nos PSM [19]	13		
Quadro 4	Planejamento fatorial dos experimentos	27		
Quadro 5	Cálculo do inchamento das membranas	43		
Quadro 6	Assinalamentos de FTIR - comprimentos de onda - interações	51		
Quadro 7	Valores de pH e concentração de prótons que permearam			
	pela membrana de SPSU	71		
Quadro 8	Valores de pH e concentração de prótons que permearam			
	pela membrana 1A <i>versus</i> tempo	73		
Quadro 9	Síntese dos resultados obtidos	93		
Quadro 10	Percentuais de correlação entre resultados obtidos			
	individualmente pelas subfamílias	96		

## Lista de Equações

Equação 1	Cálculo do IEC	34
Equação 2	Cálculo do SD	34
Equação 3	Cálculo da Absorção de água	35
Equação 4	Cálculo de Coeficiente de difusão	58
Equação 5	Cálculo da energia de ativação	66
Equação 6	Equilíbrio químico entre $H^+$ e Li <sup>+</sup>	70
Equação 7	Cálculo do potencial químico	70
Equação 8	Cálculo da diferença de potencial químico	70
Equação 9	Cálculo da concentração de prótons	71
Equação 10	Segunda lei de Fick	71
Equação 11	Segunda lei de Fick (1-D)	71
Equação 12	Primeira lei de Fick	71

## Lista de abreviações

BBIz	bis - benzimidazol
BPSH	Bisfenil sulfona
со	monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
DEFC	Célula a combustível direta a etanol
DMFC	Célula a combustível direta a metanol
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FC	Célula a combustível
FP	Processador de combustível (reformador)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho
НС	hidrocarboneto
HPA	Heteropoliácido
HPW	Ácido fosfotungstênico
IEC	Capacidade de troca iônica
MEA	Montagem do dispositivo eletrodo/membrana
NMP	N - metil pirrolidona
NMR	Espectroscopia Ressonância magnética nuclear
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PEEK	Poli (éter éter cetona)
PEG	Polietileno glicol
PEK	Poli (éter cetona)
PEMFC	Membrana eletrólita polimérica para célula a combustível
PES	Poliéter sulfona
PSM	Processo de separação por membranas
PSU	Polissulfona
PTFE	Politetraflúor etileno
SAXS	Difração de raios X a baixo ângulo
SD	Grau de sulfonação
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SPSU	Polissulfona sulfonada
TEG	Tetraetileno glicol
ТЕМ	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termo gravimétrica
TMCISi	Trimetil silil cloro sulfonato
UV	Espectroscopia por Ultravioleta
XRD	Difração de raios X

## 1 Introdução

Contemplando a Natureza mais detidamente, pode-se observar, especialmente nas manifestações de movimento, *i.e.*, na vida, que todas as ações por ela desenvolvidas requerem energia<sup>1</sup>, palavra que serve de ponto de partida para a elaboração desta Tese [1]. A referência mais antiga de que se tem notícia, vem dos sábios gregos, que em 300 a.C. utilizando o âmbar atritado em tecido de seda, observaram a natureza elétrica da matéria. Daí teve início a odisséia por desvendar o que havia por detrás desse fenômeno.

A roda d'água, por exemplo, não se pode determinar o começo de seu uso, o que se sabe é que remonta há mais de dois milênios a sua utilização pelos gregos na moagem de grãos. As hidroelétricas precursoras foram construídas no começo do século XVIII [2].

A exploração de fenômenos eletrostáticos no século XVII com fins de entretenimento pode ser vista na Figura 1 [3], tais como, apresentações em praças públicas e circos, são sinais evolutivos claros.



Figura 1 Ilustrações relativas aos primeiros relatos de experimentos com eletromagnetismo [3]

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Do Latim *enérgeia* – significa: potencial que um corpo, uma substância ou um sistema físico tem de produzir movimento, superar resistências e efetuar alterações físicas.

Alessandro Volta, no fim desse mesmo século, inventou a pilha – conforme aquela ilustrada na Figura 2 [4], por meio do empilhamento de discos de cobre e zinco alternadamente, separados por folhas de papelão encharcadas de solução salina, *v.g.*, solução aquosa de cloreto de potássio. Conseguiu de modo relativamente simples obter a transformação de energia química em elétrica. Nesta mesma época, já era possível a eletrólise da água, a partir de dispositivo rudimentar, como aquele ilustrado na Figura 3 [5].

Outras contribuições igualmente importantes foram feitas por Galvani, Faraday, Daniell, entre outros.



Figura 2 Esboço do primeiro dispositivo eletroquímico [4]



Figura 3 Esboço do eletrolisador utilizado por Volta para eletrólise da água [5]

Para tratar de um assunto tão complexo e importante, torna-se necessário uma classificação prévia. As formas de produção de energia podem ser assim subdivididas:

- Contínuas;
- Descontínuas.

Tais fontes, ainda podem ser classificadas em:

- Poluentes;
- Mão poluentes;
- Renováveis;
- Mão renováveis.

Para cada tipo de demanda, uma alternativa pode se mostrar mais apropriada do que outra. Como exemplos recorrentes, podem ser citados os seguintes modais: solar; eólica; hidroelétrica; fósseis; termelétrica; nuclear; entre outros. Sem esgotar o assunto, vale a pena comentar brevemente sobre cada um deles, especialmente no que tange as vantagens e desvantagens [1, 6]:

- Solar é uma fonte de energia limpa, fornece diariamente cerca de 1,07 kWm<sup>-2</sup>. Entretanto, para captar toda essa energia, seriam necessários painéis de captação numa quantidade tão grande, que seria impraticável com a atual tecnologia. Para a conversão dessa energia em energia elétrica, certamente a área ocupada pelos painéis seria de tal ordem, que talvez não seja compensador o benefício. Além disso, é uma fonte descontínua, mais ainda, nem todos os lugares se beneficiam do mesmo modo, ou seja, a densidade de luz varia conforme a localização territorial.
- Nuclear é uma fonte contínua, mas não conta com a simpatia das pessoas, que com justa razão temem pela contaminação radioativa. O principal problema associado a esse modal é o armazenamento seguro dos rejeitos. As medidas atualmente adotadas e previstas, no sentido de minimizar o problema é: encapsulamento dos rejeitos em tambores de aço e o armazenamento destes em locais especialmente destinados a esse fim, visando futuro reprocessamento, quando o avanço tecnológico assim o permitir, como por exemplo, o reciclo num reator ciclotron.
- Hidrelétricas têm como força motriz, a energia potencial contida na água. É uma fonte contínua, de relativamente baixo impacto ambiental, não polui o ar, especialmente quando comparadas aos modais que utilizam combustíveis fósseis.

As principais desvantagens apresentadas por esse processo de conversão de energia, estão relacionadas a:

- Impactos sobre as populações de peixes, que no período de desova, encontram dificuldades;
- Populações ribeirinhas, cuja subsistência depende dos peixes que ali viviam antes da construção das barragens e lagos artificiais;

- Geralmente é necessária a inundação de grandes áreas, visando à formação de lagos artificiais, que mantém o nível de produção em tempos de estiagem;
- A extremada dependência da produção em relação ao ciclo hidrológico.

Atualmente, algumas medidas têm sido tomadas no sentido de minimizar os impactos, tais como: obras civis que permitem o deslocamento dos peixes em período de desova, bem como a utilização dos lagos posteriormente formados, como habitat para as populações de peixes que vivessem anteriormente naquele ecossistema.

- Fósseis os principais representantes são: petróleo, carvão e o gás natural. São recursos não renováveis, poluem o ar, embora possam constituir-se dentro das alternativas anteriormente apresentadas, como contínuas. Seu emprego mais comum é nas termelétricas.
- Bioenergia tecnologia que lança mão de recursos de biomassa, visando produzir produtos relacionados à energia, tais como: combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, eletricidade, e calor entre outros produtos. O termo biomassa significa qualquer material orgânico disponível, v.g., grãos de origem agrícola, madeira - resíduos domiciliares, industriais, agrícolas – dentre outros rejeitos de origem orgânica. Mais recentemente, o etanol e o biodiesel, têm recebido mais atenção, por serem de fácil produção no Brasil.

Dentre as fontes anteriormente citadas, pode-se ainda classificá-las como adequadas às aplicações móveis ou não. Nesse senso, a célula combustível, enquadra-se como um dispositivo capaz de transformar energia química em elétrica de modo contínuo, bem ajustado às aplicações móveis, e dependendo do combustível a ser utilizado, pode ser vista como não poluente e renovável.

Atualmente, a expectativa é que a célula combustível (*FC*) seja o maior componente dos sistemas de geração de energia no futuro, gerando energia com eficiência e impacto ambiental reduzido [7]. A aplicação potencial das *FC* abrange

desde plantas de energia estacionárias a fonte de energia em veículos, bem como geradores portáteis para alimentação de sistemas elétricos e eletrônicos tais como, computadores portáteis (*laptops*); telefones celulares; geradores com finalidade residencial ou recreacional (substituição de motores à combustão de iates e veleiros) [8].

O armazenamento de hidrogênio no estado líquido ou gasoso é muito complicado, bem como na forma de hidreto metálico [9]. Desse modo, seu armazenamento em combustíveis líquidos, *i.e.*, o teor de hidrogênio contido nos hidrocarbonetos (HC), e.g., é considerado como uma das formas mais vantajosas para o suprimento de hidrogênio nas FC, especialmente nas aplicações móveis. Nesse caso, torna-se necessário um processador de combustível (FP), como aquele exibido na Figura 4, para a conversão do combustível líguido num gás rico em hidrogênio para alimentar a FC [10]. Uma variedade de combustíveis líquidos é considerada para estas finalidades, tais como, álcoois; HC e amônia. O processo de geração de hidrogênio a partir de álcoois e HC envolve reforma catalítica ou oxidação catalítica parcial. O metanol e alguns outros combustíveis, como por exemplo, ácido fórmico ou HC de tamanho médio, podem ser usados diretamente sem processamento nas FC. Todavia, tais operações diretas nas FC são no momento, limitadas por efeitos indesejáveis de permeação do combustível e baixo desempenho, devido à produção de monóxido de carbono (CO), que ocasionam baixas densidades de energia e eficiência. Deve-se mencionar que no caso específico do metanol, estão associados outros problemas, v.g., toxidez e disponibilidade (em larga escala), no caso do Brasil. Em relação à toxicidade, os problemas originados pelo manuseio indevido ou ingestão acidental, podem ocasionar desde cegueira até a morte. No caso de vazamento, por exemplo, uma vez tendo atingido corpos aguíferos, sua separação da água ora contaminada é extremamente complicada por conta da formação do azeótropo.



Figura 4 Processador de combustível (FP) ou reformador [7]

O Quadro 1 apresenta a quantidade máxima de trabalho disponível dos combustíveis primários, incluindo álcoois típicos (metanol e etanol); n-octano (como HC característico da gasolina); amônia; metano e hidrogênio, para fins de comparação [11]. Ainda com relação ao Quadro 1, pode-se observar que a quantidade máxima de trabalho disponível a partir de um sistema *FP-FC* mostra diferentes valores para os vários combustíveis, onde estão representados por mol e por kg de combustível. No caso dos compostos que contém carbono (C), a quantidade máxima de trabalho produzida por mol de C presente no combustível é bastante parecida. Mais ainda, quando a quantidade máxima de trabalho produzida no sistema *FP-FC* é expressa em mol de H<sub>2</sub> gerado por reforma a vapor, caso dos álcoois e HC, ou via craqueamento catalítico no caso da amônia, os valores são aproximadamente os mesmos para cada combustível avaliado no Quadro 1.

	Quantidade máxima de trabalho (MJ)				
Combustível	MJ/mol de combustível	MJ/kg de combustível	MJ/mol de C no combustível	MJ/L de combustível	MJ/mol de H <sub>2</sub> via reforma
Metanol	-0,69	-22	-0,69	-17 <sup>a</sup>	-0,23
Etanol	-1,31	-28	-0,65	-22 <sup>a</sup>	-0,22
n-octano	-5,23	-46	-0,65	-32 <sup>a</sup>	-0,21
Amônia	-0,33	-19		-10 <sup>a</sup>	-0,22
Metano	-0,80	-50	-0,80	-3,9 <sup>b</sup>	-0,20
Hidrogênio	-0,23	-113		-0,89 <sup>b</sup>	-0,23

Quadro 1 Máxima quantidade de trabalho para a conversão de combustíveis primários em eletricidade expressas em várias unidades, valores a 298 K e 1 bar [12]

<sup>a</sup>Densidade dos combustíveis líquidos calculados a 298 K e 1 bar, para amônia a 10 bar <sup>b</sup>Densidade dos combustíveis gasosos calculados a 298 K e 100 bar

O efeito do calor num sistema de conversão ideal é relativamente baixo, quando comparado à quantidade máxima de trabalho para todos os combustíveis investigados. Pode-se ainda inferir que a densidade de energia do hidrogênio exibe o maior valor (113 MJ/kg de combustível), seguido do metano e n-octano (50 e 46 MJ/kg, respectivamente), sendo que os demais combustíveis têm densidade de energia que varia entre 19 – 28 MJ/ kg.

Desse modo, considerando o etanol como combustível disponível no Brasil e levando-se em conta o seu desempenho em relação aos demais sob o aspecto energético, verifica-se que sua aplicação não somente é viável, como também, considerando-se os aspectos econômico-sociais e os benefícios ambientais, este deve ser o escolhido como preferencial em detrimento dos fósseis. Tal aplicação mostra-se como uma alternativa promissora em relação aos outros combustíveis até aqui considerados. O etanol apresenta algumas características que justificam essa potencialidade, *i.e.*, a possibilidade de produção a partir de biomassa via processo fermentativo da cana de açúcar, por exemplo. Adicionalmente, em países como o Brasil, o etanol é distribuído em postos de combustível para o uso em veículos convencionais movidos a motores de combustão interna. Cabe mencionar que os

primeiros protótipos de célula combustível movida a metanol foram desenvolvidos pela Shell<sup>™</sup> na década de 60, sendo abandonados em meados da década de 80 em função dos baixos desempenhos [13]. Os tipos de célula até aqui utilizados podem ser vistos no Quadro 2.

Membranas que utilizam o Nafion<sup>®</sup> como eletrólito tem custo elevado [14], o que de certa forma constrange seu consumo. Sob o aspecto operacional, existe uma limitação em termos de temperatura, limitando o sistema a 80°C.

Atualmente, tais dificuldades tem sido contornadas, utilizando-se uma solução água-glicol como refrigerante das pilhas a combustível, com o fito de preservar a integridade das membranas [15].

Dessarte, a motivação dos grupos de pesquisa tem sido no sentido de encontrar materiais alternativos que tenham menor custo, *i.e.*, polímeros que sejam sintetizados a partir de insumos mais simples e de menor custo. Os polímeros perfluorados são obtidos por um processo de produção que se tornou concentrado. Poucas empresas no mundo produzem esse tipo de material, visto que a fluoração é um processo que pode por em risco o meio ambiente. Justificando assim, a questão dos elevados custos de produção. Destarte, inúmeras alternativas têm sido propostas. No que tange a resistência à temperatura, e mecânica, os polímeros de engenharia atendem a esses requisitos. Todavia, quando puros apresentam-se como dielétricos e a introdução de grupos sulfônicos, ou fosfato, diminuem a resistência elétrica desses materiais enquanto melhoram o transporte de prótons, porém, tem como consequência, a solubilização desses materiais. A busca visando superar a questão da solubilização dos materiais modificados tem incrementado as pesquisas, para que seja possível a efetivação deles como alternativa exequível as células a combustível.

Тіро	Eletrólito	T <sub>operacional</sub> ( <sup>o</sup> C)	Vantagens	Eficiência	Aplicações
PEMFC DMFC	Polímero orgânico	50 - 100⁰C	Elevada densidade de potência, partida rápida, baixa corrosão	70 – 90% Baixo grau de desperdício de calor	Dispositivos portáteis e veículos, unidades estacionárias com potencia de até 250kW
AFC	Matriz embebida em solução aquosa de KOH	90 – 100°C	Cinética de redução do oxigênio é favorecida	Vida útil limitada, por conta da contaminaçã o do eletrólito pelo CO <sub>2</sub>	Veículos militares e espaciais, potência de até 100 kW
PAFC	Matriz embebida em ácido fosfórico	150 – 200°C	Tolerância de até 1% CO, eficiência de até 65%	> 40%	Unidades estacionárias de média potência, até 200 kW
MCFC	Matriz embebida em solução de carbonatos de lítio, sódio ou potássio	600 -700ºC	Elevada tolerância a CO/CO <sub>2</sub>	45 - 47%	Unidades estacionárias de grande potência, co- geração de eletricidade e calor, potência entre 250 kW – 1MW
SOFC	Óxido de zircônio estabilizado com Ytrio	600 – 1000°C	Elevada eficiência	35 – 43%	Unidades estacionárias de grande potência, entre 250 kW – 3 MW

Quadro 2 Tipos de célula a combustível [16]

## 2 Objetivo

Fabricação de membrana polimérica, para uso em célula combustível, que apresente propriedades similares ou superiores àquelas apresentadas pela membrana Nafion<sup>®</sup> e que opere numa faixa de temperatura entre 25 e 80°C, utilizando como polímero base a polissulfona sulfonada, reticulada com derivados do benzimidazol e dopada com ácido fosfotungstênico, em diversas proporções de mistura entre os componentes, que atenda aos requisitos desejáveis de operacionalidade da célula a combustível.

#### 2.1 Objetivo específico

Estudar os efeitos da reticulação da polissulfona sulfonada com derivados do benzimidazol contendo espaçadores de cadeia metilênica, que possuam em torno de dez átomos de carbono, ou mais. Esta estratégia foi adotada visando mudanças na flexibilidade do material anteriormente produzido, bem como elevação da condutividade em condições de baixa umidade. Assim, o objetivo específico deste trabalho é a produção de membranas com razões de mistura entre os constituintes [polímero base (SPSU), derivados do benzimidazol e HPW (ácido fosfotungstênico)] diferentes daquelas previamente utilizadas pelo grupo de pesquisa do Professor Ailton. Visando a diminuição do inchamento, bem como a elevação da permeação de prótons.

É também objetivo desta tese, a construção de uma célula de permeação de baixo custo e fácil operação, assim como a utilização de força motriz pouco usual, ou seja, o equilíbrio entre um ácido forte e um sal derivado da reação deste com base forte, e a efetiva quantificação do transporte de prótons realizado pela membrana.

## 3 Revisão bibliográfica

As células a combustível (ilustrada na Figura 5) são dispositivos de conversão de energia química em energia elétrica. Seu modo de operação é semelhante ao das baterias convencionais, sendo que diferem destas devido à alimentação contínua do combustível. Numa célula a combustível ocorre a conversão do hidrogênio, ou de combustíveis que contenham alta concentração deste, em energia elétrica, através de uma reação eletroquímica. O hidrogênio gasoso se decompõe, libera elétrons, cruza o eletrólito via transporte facilitado e recombina-se com oxigênio e com aqueles elétrons libertos que passaram por um circuito externo, produzindo água e calor.



Figura 5 Representação esquemática de célula combustível movida a etanol [17]

Um dos pontos chave no desenvolvimento desse sistema é o eletrólito, constituído pela membrana polimérica, que deve possuir as seguintes propriedades [18]:

- Alta condutividade de prótons, suportar elevadas correntes com o mínimo de perdas resistivas e condutividade eletrônica nula;
- Resistência mecânica e estabilidade dimensional adequadas;
- ✓ Estabilidade química e eletroquímica nas condições operacionais;

- ✓ Absorção de umidade adequada, ou idealmente, condutividade anidra;
- ✓ Passagem mínima de combustível ou de oxigênio através da membrana;
- ✓ Custo de produção compatível com a aplicação pretendida.

Dentre os tipos descritos na literatura, a *PEMFC* é o tipo mais adequado às aplicações móveis e será o cerne deste trabalho.

Os materiais poliméricos utilizados para obtenção das membranas podem ser classificados entre os seguintes sistemas [18]:

- Ionômeros perfluorados;
- Polímeros parcialmente fluorados;
- Membranas não fluoradas que contém anéis aromáticos na cadeia principal;
- Hidrocarbonetos não fluorados;
- Misturas poliméricas ácido-base.

A seguir apresenta-se o Quadro 3, onde podem ser vistas as características morfológicas dos principais materiais, bem como as possíveis aplicações dos materiais poliméricos [19].

Polímero	Tipo de barreira	Seção transversal	Espessura µm	Processo
Perfluoro sulfonado	Não porosa	Isotrópica	50 – 500	ED, <i>FC</i>
PES	Mesoporosa	Anisotrópica	~ 0,1	UF
PTFE	Macroporosa	Isotrópica	50 – 500	MF
PE	Macroporosa	Isotrópica	50 – 500	MF
PA aromática	Mesoporosa	Anisotrópica	~ 0,1	UF
PSU	Não porosa	Anisotrópica	~ 0,1	GS

Quadro 3 Materiais poliméricos de uso industrial estabelecido nos PSM [19]

GS – separação de gases; UF – ultrafiltração; ED – eletrodiálise; MF – microfiltração;

FC - células a combustível

De acordo com as razões anteriormente citadas, o desenvolvimento de membranas para utilização em células a combustível, principalmente aquelas destinadas às aplicações móveis – é certamente de grande interesse – não somente pelas razões econômicas, mas primordialmente por aquelas que dizem respeito ao bem estar e à melhoria ambiental.

Neste trabalho destacar-se-ão as membranas isentas de flúor, que contém anéis aromáticos na cadeia principal, mais especificamente as polissulfonas.

Geralmente, os materiais preferidos para aplicação em células a combustível são os poliaromáticos, devido à sua alta estabilidade térmica. Os polímeros de engenharia, através de modificação adequada, além de serem termicamente estáveis, também apresentam estabilidade em ambientes ácidos, oxidantes e redutores, elevada rigidez dielétrica, resistividade volumétrica, resistência a solventes, etc. [20].

A Figura 6 mostra algumas das estruturas químicas das polissulfonas, susceptíveis a sulfonação e subsequente uso como membranas em células a combustível.

(a)



Figura 6 (a) polissulfona; (b) poli(éter sulfona) e (c) poli(fenil sulfona) [21]

Nos tempos atuais, muitos grupos de pesquisa têm investigado polímeros aromáticos sulfonados, ou seja, polímeros com grupos sulfônicos diretamente
ligados à cadeia principal. Dentre esses polímeros incluem-se: polissulfonas (PSU's) [22 - 24] e poli (éter cetonas) [25, 26], e estes são escolhidos inicialmente por conta de suas estabilidades química e térmica, como também por causa das facilidades no procedimento de sulfonação. Os polímeros aromáticos sulfonados são materiais promissores na utilização em célula a combustível movida a metanol, por conta de sua baixa permeabilidade em relação a este [27]. Infelizmente, materiais como as poli (éter cetonas) sulfonadas incham excessivamente quando submetidas à temperaturas superiores a 80°C, levando a perda de estabilidade dimensional. A situação é igualmente problemática no uso das polissulfonas sulfonadas que exibem elevada solubilidade em água guando o grau de sulfonação é elevado, *i.e.*, 0,8 grupos ácido sulfônico por unidade de repetição do polímero [22]. A razão para o inchamento excessivo pode ser devida à localização das unidades de ácido sulfônico diretamente ligadas à cadeia principal do polímero, resultando numa pequena separação espacial dos domínios hidrofílicos (ácido sulfônico) dos domínios hidrofóbicos (cadeia principal), o que limita à coesão dos domínios hidrofóbicos quando a membrana absorve água. Quando a pressão de inchamento torna-se muito alta, a morfologia é quebrada, resultando na desintegração da membrana [27]. Inúmeras tentativas têm sido feitas no sentido de limitar o inchamento através da reticulação do material constituinte da membrana. Por exemplo, Kerres e seu grupo de trabalho investigaram ambos os tipos, reticulação covalente [28, 29] e reticulação iônica [30], das polissulfonas sulfonadas, e observaram um aumento da estabilidade dimensional resultante da reticulação. Os materiais reticulados mostraram bom desempenho, mas infelizmente, a reticulação covalente aumentou a fragilidade das membranas e as reticuladas ionicamente mostraram-se consideravelmente fracas em temperaturas acima de 70°C. Outra abordagem para limitar o inchamento da membrana é o controle da morfologia da membrana. Se a absorção de água puder ser restringida a domínios hidrofílicos específicos na membrana, separados por 'espaçadores' dos domínios hidrofóbicos, este domínio poderá reter sua coesão e assim restringir o inchamento. Esta abordagem tem se mostrado exitosa no caso das membranas construídas com polissulfonas sintetizadas por copolimerização com ambos os tipos de monômeros sulfonados e não sulfonados [31]. Mostrou-se desse modo, que a localização de unidades sulfônicas ligadas a segmentos específicos da cadeia principal do copolímero resultou na formação de domínios hidrofílicos e hidrofóbicos bem

separados. De modo semelhante, a preparação de co-poliimidas com blocos sulfonados resultou num controle morfológico da membrana [32].

Um modo alternativo de separar os domínios hidrofílicos (ácido sulfônico) da cadeia principal (hidrofóbica) é o uso da reticulação com hidrocarbonetos de cadeia curta, onde o grupo sulfônico localiza-se na extremidade oposta àquela ligada à cadeia principal. Kawahara e colaboradores [33, 34] graftizaram o polibenzimidazol (PBI) com cadeias sulfoalquílicas de diferentes comprimentos. Estes materiais mantiveram suas condutividades a temperaturas superiores a 140°C com baixos graus de inchamento. Anteriormente foram preparados PSU's com grupos pendentes com unidades fenila sulfonadas [35]. Membranas baseadas em polissulfonas sulfonadas exibiram elevado grau de inchamento; forte interação água-polímero, aliada a uma elevada condutividade. No trabalho de Karlsson e colaboradores [36], as SPSU's foram funcionalizadas com cadeias laterais pendentes com unidades sulfônicas terminais e os estudos e avaliações levaram-lhes a apontar este material como uma alternativa aos materiais condutores de prótons. A rota de síntese é exibida na Figura 7, a seguir.



Figura 7 Esquema de síntese da sulfoalquilação do PSU [36]

Os autores obtiveram êxito na graftização do PSU com a adição das cadeias laterais sulfoalquiladas, embora com conversão limitada. Tais limitações, no entanto, podem ser superadas com a otimização das condições reacionais, *e.g.*, investigando-se a influência do meio reacional e da temperatura.

A temperatura inicial de decomposição térmica dos PSU's sulfoalquilados ocorre acima de 300°C. O espaçamento promovido pelos grupamentos sulfoalquílicos parece melhorar as propriedades de inchamento, quando comparados aqueles PSU's sulfonados que têm os grupos sulfônicos diretamente ligados à cadeia principal. Os PSU's sulfoalquilados mantém sua estabilidade dimensional quando em equilíbrio com água, na faixa de temperatura entre 70 - 100°C. Acredita-se que isso seja resultado da separação dos domínios hidrofílico e hidrofóbico da membrana. A condutividade aumentou dramaticamente quando se ultrapassa a faixa de temperatura acima mencionada. Conclusões mais detalhadas a respeito da influência dos espaçadores deverão constituir-se como objeto de estudos posteriores.

Ultimamente, diversos grupos de pesquisa têm sugerido a utilização de modificadores inorgânicos como uma estratégia, a fim de obter membranas poliméricas de alta condutividade em temperaturas intermediárias (100 - 200°C), na ausência de água [28]. Trabalhos relatando a utilização de imidazol, pirazol e benzimidazol foram publicados por Kreuer e colaboradores [37 - 42]. Os resultados obtidos mostraram ser possível obter condutividade de até 7.10<sup>-4</sup> S/cm a 200°C [42].

Staiti e seu grupo de trabalho (GT) [43] estudaram o uso de heteropoliácidos (HPA) como eletrólitos condutores de prótons em *FC* que operam a baixas temperaturas. Em tais estudos, os HPA's têm sido usados em ambas as formas, cristalina [44], ou em solução aquosa concentrada [45, 46]. Em tal membrana, o HPA é ancorado a um suporte, que mantém tanto quanto possível, as características do eletrólito puro (elevada condutividade e proteção do eletrodo de Pt contra o envenenamento pelo CO) e que seja estável a temperaturas maiores que 100°C. Testes preliminares de condutividade foram realizados em membranas preparadas pela introdução direta de HPA dispersando-o em PBI, resultando numa baixa condutividade. Resultados semelhantes foram obtidos por Xing et al. [47]. Eles constataram que nas membranas de PBI dopadas com solução de várias concentrações de ácido fosfotungstênico (HPW) a variados tempos de imersão sob várias temperaturas, produziam-se membranas com condutividade específica da

ordem de  $10^{-6}$  Scm<sup>-1</sup>. A reduzida condutividade foi explicada em termos da baixa interação entre o HPW e o polímero, que não permite que o ácido se mantenha na membrana. O HPW (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>•nH<sub>2</sub>O) é um material muito condutor na forma cristalina, com 29 moléculas de água [48], bem como em solução aquosa concentrada [46]. Testes realizados nas membranas em temperatura ambiente, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e pressão atmosférica produziram densidade de energia de 0,7 Wcm<sup>-2</sup>.

As membranas compósitas foram preparadas com diversas espessuras e exibiram resistência à tração praticamente igual a do PBI puro. A estabilidade térmica do material em água foi testada pela introdução de pequenas peças do material em um bécher contendo água em ebulição por 30 min., e então resfriadas a temperatura ambiente medindo-se em seguida o pH da água. O pH neutro confirmou que o HPW não havia sido lixiviado durante o tratamento. Em relação à condutividade do material compósito, Staiti e colaboradores [44] concluíram, que a adição de HPW não deveria ultrapassar 60% e que de fato a condutividade foi incrementada em relação às membranas de PBI dopado com ácido fosfórico e era da ordem de 9,7.10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup> a 30°C e aumenta para 3,0.10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup> quando a temperatura é elevada para 100°C.

Trabalhos desenvolvidos mais recentemente ajudam a entender a diretriz das pesquisas, no sentido de viabilizar materiais alternativos para o uso em células a combustível, destacando-se, *v.g.*, a Tese de Chou [49], apresentada em 2004. Pode-se verificar, que a partir da crença de que o mecanismo de transporte de prótons é realizado pela água, levara o autor a apresentar a estrutura proposta por Hsu et al. [50], representada na Figura 8, onde se veem *clusters* e redes formadas por canais de dimensões que permitem com folga a permeabilidade hidráulica, *i.e.*, permeação franca de água pela membrana e, para que isso ocorra a dimensão dos canais deve ser de pelo menos 1 nm. Outros pesquisadores mencionados naquele trabalho, não corroboram o modelo proposto anteriormente [50]. Por exemplo, Mauritz et al. [51] não admitem a existência de *clusters* no polímero desidratado, enquanto Fujimura *et al.* [52, 53] estabeleceram que essa estrutura só é válida quando o polímero perfluorado é funcionalizado com ácido carboxílico, não sendo aplicável à estrutura sulfonada.



Figura 8 Modelo de *clusters* e redes proposto por HSU et al. [50]

Na Figura 4 apresentou-se um modelo para *DEFC* (célula combustível movida a etanol) e, parece oportuno representar uma estrutura de célula movida a hidrogênio (Figura 9). Em ambas, o que se pode depreender é que somente prótons devem cruzar pela membrana. A hipótese de que a água deve ser o veículo de transporte, permeando pela membrana não é privilégio deste ou daquele grupo de trabalho, aliás, é bem razoável supor que ela o seja, afinal, desde Gilbert N. Lewis, que desmistificou o culto ao próton eliminando a hipótese de sua existência isolada. Acredita-se que tal espécie deve estar sempre associada à outra espécie, *i.e.*, mantendo a eletroneutralidade da matéria.

Naquela Tese [49] vários polímeros foram utilizados, bem como vários aditivos, mas o que chamou mais atenção é a questão do vazamento das membranas e o cuidado em produzir uma morfologia apropriada através dele. Dentre os materiais utilizados, o que mais se parece com o desenvolvido nesta Tese é o que utiliza uma poliéter sulfona sulfonada (*BPSH*), dopada com partículas de sílica funcionalizadas com propano sulfona. Os resultados de condutividade no sentido transversal (80 mScm<sup>-1</sup>), resistência mecânica elevada e inchamento moderado (5%) são promissores [54]. O autor informa também que, embora a membrana apresente condutividade transversal três vezes maior que a normal, o material é isotrópico.



Figura 9 Esquema de funcionamento de célula a combustível movida a hidrogênio

Aditivos e agentes de reticulação os mais diversos têm dominado as publicações ao redor do mundo e as propostas de melhoria da condutividade e do gerenciamento de água na membrana tem norteado os trabalhos publicados. Outra Tese igualmente interessante [55] apresentou alternativas para o uso de membranas para aplicação em células a combustível. Vale destacar algumas afirmações feitas, tais como: a inadequação dos polímeros perfluorados na aplicação em células DMFC, por conta da permeação do combustível, o metanol. Dessa maneira, propriedade de barreira, resistência à temperatura elevada e química, além é claro da elevada condutividade protônica, devem ser desenvolvidas nos materiais, possibilitando seu uso nas DMFC (célula combustível movida a metanol). Para tanto, Ponce et al. [55] utilizaram o PEK [poli (éter cetona)] e o PEEK [poli (éter éter cetona)] sulfonados, dopados com heteropoliácidos como o fosfotungstênico e o fosfomolebidênico, além do óxido de zircônio. Observaram elevada lixiviação desses compostos, ou seja, as interações daqueles materiais com a matriz Todavia, a permeação de combustível e a baixa polimérica eram fracas. condutividade obrigaram-lhes a busca por melhorias. A solução por eles encontrada foi a adição de compatibilizantes com o fito de ancorar os HPA nas membranas compósitas [56 - 59]. Cabe salientar, que o processo utilizado foi o sol-gel,

intensamente utilizado pelo Grupo de Pesquisa alemão *GKSS* (*Institut für Chemie des GKSS Forschungszentrums*) como relatado em trabalhos anteriormente publicados [60 - 62], produzindo a partir deste processo, membranas porosas. Declaram ainda, que a concentração de MeOH ideal é de 1 - 2 M, e que com esta razão conseguiram minimizar a permeação. Desse modo, propuseram a determinação dos seguintes parâmetros para controle do material produzido:

- Teor de inchamento;
- Permeação de MeOH e da água;
- Condutividade;
- Capacidade de troca iônica.

Para tanto, propõe os seguintes métodos de caracterização: *TGA*, *DSC*, *FTIR*, *TEM*, *SEM*, *SAXS* e *NMR*. Com relação à condutividade de prótons e à permeabilidade do MeOH, os parâmetros de controle são:

- Resistência elétrica ou condutividade protônica;
- Testes de pervaporação.

Os resultados apresentados pela autora [55] são absolutamente coerentes com o material produzido, ou seja, a partir da produção de materiais porosos, produzidos pelo processo sol-gel, seria de estranhar se água e MeOH não permeassem pela membrana; mais ainda, com essa morfologia, a absorção de água é de tal ordem, que valores de condutividade inferiores aos apresentados estariam subavaliados. O que de fato se pode concluir é que a estratégia utilizada não atende, nem atenderá aos requisitos definidos para o funcionamento de uma célula a combustível, que preconiza que somente prótons devam cruzar pela membrana.

Embora o *PEEK* seja degradado durante o processo de sulfonação, não significa dizer que tal material seja inservível, sem chance de aplicação nas células a combustível.

Celso *et al.* [63] em publicação recente, apontam para a possível aplicação do *SPEEK* como candidato alternativo à substituição do Nafion<sup>®</sup>. O *SPEEK* foi reticulado ionicamente com derivados do BBIz e dopado com 30% de HPW. A condutividade medida foi da ordem de 30 mScm<sup>-1</sup>, utilizando uma metodologia de cálculo que será comentada posteriormente. Quanto ao inchamento das membranas avaliadas, o resultado foi discreto, da ordem de 10%. A lixiviação do HPA, desprezível, significa dizer que os materiais apresentam elevado sinergismo, além disso, o modo de produção da membrana leva à formação de material denso. Concluiu que os agentes de reticulação contribuem negativamente em relação à condutividade, todavia, são eficazes na manutenção estrutural do material. Os resultados práticos mostraram que as membranas fabricadas a partir desses constituintes podem ser utilizadas em células a combustível.

Lançando mão de uma abordagem semelhante, Totsatipaisan *et al.* [64] utilizaram o *SPEEK* reticulado ionicamente com derivados do BBIz dupla e triplamente funcionalizados e com cadeias metilênicas menores do que aquelas até aqui abordadas. Cabe ressaltar, que as membranas referidas no trabalho deles, pela descrição experimental, são densas, diferentemente daquela metodologia anteriormente utilizada pelo Grupo *GKSS*, que produzia membranas porosas. O resultado prático daquele trabalho foi a produção de membranas com condutividade anidra no sentido normal, da ordem de 0,8 mScm<sup>-1</sup>. Relataram também elevação da T<sub>d</sub> (temperatura de degradação) do material, consequência da interação do *SPEEK* com os agentes de reticulação.

Dando prosseguimento a abordagem que utiliza polímeros aromáticos, misturas poliméricas ácido-base e reticulação iônica; Gomes e colaboradores [65] desenvolveram membranas a partir da polissulfona sulfonada; reticuladas ionicamente com derivados de benzimidazol, e dopadas com heteropoliácido. As membranas desenvolvidas mostraram um enorme potencial de uso em células a combustível em temperaturas acima de 100°C. O sistema obtido traz uma inovação, que é baseada nas interações entre os componentes da membrana compósita. Os três componentes relacionam-se através de interações iônicas, oriundas de complexo ácido-base, comunicando à membrana flexibilidade, provavelmente consequência da não direcionalidade das interações.

Os trabalhos até então publicados apresentam variantes de reticulação, entre covalentes e iônicas, sendo esta última parcial, geralmente contida na extremidade da cadeia do espaçador e com o propósito de auxiliar no transporte dos prótons, sem qualquer ação reticuladora.

A consequência das interações entre compostos de natureza ácida com os de natureza básica é a formação de 'sais internos' conforme ilustrado na Figura 10.



Figura 10 Interações entre os componentes da membrana compósita [21, 65, 66]

A *IEC* (capacidade de troca iônica) deixa de fazer sentido, tal como tem sido calculada, visto que esse parâmetro era calculado a partir do grau de sulfonação (*SD*), ou seja, dos grupos SO<sub>3</sub>H disponíveis para o transporte de prótons.

No caso desta estratégia, acredita-se que a condução passa a ser governada pelos grupos imidazol, pelo HPW, pela água contida neste e pelos grupos SO<sub>3</sub>H não combinados. Os resultados obtidos com a membrana compósita contendo espaçador C<sub>4</sub> são sumarizados a seguir:

- $\times$   $\sigma$  = 159 mScm<sup>-1</sup>;

Pode-se observar que o grau de absorção de água é bastante elevado e de grande importância, no caso da membrana ser operada em condições de umidade relativa (UR) elevada. Outrossim, o elevado inchamento leva a um comprometimento da estabilidade dimensional. daí а necessidade de aprofundamento no estudo mais detalhado no que diz respeito às proporções de mistura dos constituintes, no sentido de diminuir o grau de inchamento da membrana. Acreditava-se também, que a partir da adição de um espaçador de

tamanho maior, se poderia obter uma membrana mais flexível, uma vez que materiais mais rígidos dificultam a construção do dispositivo eletrodo / membrana / eletrodo (MEA).

Sendo assim, este trabalho adotou uma estratégia semelhante àquela desenvolvida no trabalho de Gomes e colaboradores [65, 66], ou seja, a sulfonação de um polímero de engenharia de alta performance (*PSU*) para posterior reticulação iônica do polímero sulfonado com espaçadores contendo benzimidazóis terminais, além da dopagem do material com o HPA, em proporções diferentes daquelas anteriormente utilizadas. Tais proporções foram submetidas a um planejamento fatorial. Objetivando conferir maior estabilidade dimensional ao material.

A Figura 11 ilustra esquematicamente a diferença entre as microestruturas do Nafion<sup>®</sup> e do *SPEEK*. A representação esquemática proposta teve como base os resultados obtidos por meio da técnica de caracterização *SAXS*, e serviu como parâmetro de morfologia a ser seguida para obtenção de resultados compatíveis com aqueles publicados na literatura.



Figura 11 Representação esquemática das microestruturas do Nafion<sup>®</sup> e do SPEEK

(a partir de dados obtidos a partir da caracterização com SAXS) ilustra a menor separação entre os domínios hidrofílico/hidrofóbico do SPEEK quando comparado ao Nafion® [27]

# 4 Materiais e métodos

Este capítulo descreverá os procedimentos utilizados para a produção do polímero sulfonado, bem como para a produção dos derivados do benzimidazol. Apresentará o planejamento fatorial dos experimentos, assim como apontará as técnicas de caracterização dos materiais implementadas para confirmação das estruturas obtidas nos processos.

# 4.1 Lista de materiais e equipamentos utilizados

# 4.1.1 Materiais

1,10 dibromodecano – Acros Organics; 1,2 dicloroetano – VETEC; 1-metil-2pirrolidona (NMP) – VETEC; Acetonitrila – VETEC; Ácido fosfotungstênico (HPW) – Aldrich; Ácido sulfúrico 98% – VETEC; Benzimidazol (Biz) – Acros Organics; Clorofórmio - VETEC; Clorosulfonatotrimetilsilano (TMSiCIS) – Aldrich; Dimetil acetamida (DMAc) – VETEC; Etanol – VETEC; Indicador ácido - base azul de bromotimol - VETEC; KOH – VETEC NaOH – VETEC; Polietileno glicol 99% (PEG 400) – Merck<sup>®</sup>; PSU [ poli (arileno éter sulfona)] – Basf Ultrason 5610 – MM: 60000; Sulfato de lítio – VETEC: Sulfato de sódio - VETEC; Tetraetileno glicol 99% (TEG) - Merck; Tribrometo de fósforo 97% - Aldrich.

### 4.1.2 Equipamentos

Espectrômetro de Infravermelho marca Perkin Elmer - modelo 1720 X;

Espectrômetro de UV - Vis digital com luz monocromática marca Celm - modelo E 205 D;

Potenciostato marca AUTOLAB, modelo PGSTAT - 30;

Medidor de pH - marca Akso - modelo AK - 122;

Medidor de carga dinâmica - marca Agilent - modelo 6060B.

## 4.2 Planejamento fatorial dos experimentos - Fatorial design

Com o intuito de delimitar a abrangência da pesquisa, foi feito um planejamento fatorial dos experimentos em 3 níveis, tendo sido bloqueada a variável: grau de sulfonação, cujo valor foi fixado previamente em 65%, valor que em função dos resultados anteriores e por conta da elevada solubilidade da polissulfona quando sulfonada acima desse percentual. Sendo assim, foram estipulados dois fatores: o agente de reticulação e o dopante; consequentemente foram produzidas 27 membranas. Por questão de economia material e de tempo, não foram feitas réplicas dos materiais. As variáveis dependentes (respostas) escolhidas foram: condutância, fluxo de prótons e o coeficiente de difusão. O Quadro 4 sumariza a composição de cada uma das 27 membranas, bem como a designação de referências individualizadas atribuídas a cada uma delas, visando simplificação.

Planejamento Fatorial dos experimentos										
Referência	1 <sup>a</sup>	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	
Composição*										
SPSU	8	8	8	4	4	4	2	2	2	
C <sub>10</sub> -BBIz	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
% HPW	10	20	30	10	20	30	10	20	30	
Referência	. 1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	
Composição*										
SPSU	8	8	8	4	4	4	2	2	2	
PEG - BBlz	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
% HPW	10	20	30	10	20	30	10	20	30	
Referência	10	20	30	4C	50	60	70	80	90	
Composição*										
SPSU	8	8	8	4	4	4	2	2	2	
TEG - BBIz	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
% HPW	10	20	30	10	20	30	10	20	30	

Quadro 4 Planejamento fatorial dos experimentos

\* A composição das membranas é expressa em equivalentes.

## 4.3 Construção do glove bag e montagem do sistema experimental

O aparato consiste de um saco de polietileno, contendo dois furos de aproximadamente 8 cm de diâmetro, onde foram fixadas com cola, luvas de borracha para o manuseio da montagem experimental, bem como dos reagentes. Além disso, foram adaptados dois tubos plásticos nas extremidades inferiores, com a finalidade de entrada e saída de gases (Figura 12). A outra extremidade, aberta, foi selada com fita adesiva e lacrada após a montagem.



Figura 12 Glove bag montado, em operação de carregamento dos reagentes

No interior do glove bag foram colocados: placa aquecedora dotada de agitação magnética, suporte, garras de fixação, provetas, os reagentes, bécher contendo sílica gel (indicador de presença de umidade), funil, tesoura, espátula, papel absorvente, balão de 'duas bocas' com capacidade de 1000 mL, funil de adição dotado de braço lateral para equalização de pressão, tendo sido acoplada uma torneira para entrada dos gases na parte superior deste. O balão também recebeu duas torneiras, após ter sido abastecido com o polímero, além de uma barra de agitação magnética. Estes foram então submetidos à secagem sob vácuo dinâmico a uma temperatura de 80°C por 24 horas antes de serem acomodados no glove bag. Uma vez tendo sido selado, o sistema era submetido ao vácuo por meio de uma bomba, sendo que para tanto, uma das extremidades inferiores foi selada. Após ser retirada a maior parte do ar atmosférico, conectou-se na extremidade antes selada, um tubo de borracha que dava passagem a um fluxo de nitrogênio, que antes de ser admitido no sistema, passava por um tubo contendo sílica gel, que além de absorver umidade eventualmente contida no fluxo, também permitia a visualização da presença de umidade, caso isso ocorresse. A partir daí, o sistema ficava submetido ao fluxo do gás 'inerte' e ao vácuo por mais ou menos 30 minutos. Passado este tempo, o vácuo era desconectado e no lugar dele, adaptado um selo que permitia a saída do nitrogênio, mas que impedia a entrada de ar atmosférico no sistema.

#### 4.4 Sulfonação da polissulfona

Ao balão acondicionado no *glove bag*, que continha cerca de 50 g de polissulfona, foi adicionado 410 mL de solvente (dicloroetano) medido através de uma proveta - que recebeu marcação prévia indicativa do volume - embora a ordem de adição não seja a mais favorável à dissolução. Isto foi feito dessa forma, por conta do desconforto no manuseio dos materiais dentro do *glove bag*. Em alguns experimentos, a barra de agitação magnética era envolvida pelo polímero parcialmente dissolvido, o que implicava num tempo maior de dissolução. Dependendo das condições, o menor tempo de dissolução era de 2 horas, enquanto que nos casos em que havia o impedimento da agitação magnética por parte do polímero parcialmente dissolvido, a demora podia atingir 24 horas.

Após a dissolução completa do polímero, o funil de adição era abastecido com o agente de sulfonação (cloro sulfonato trimetil silano) 23,6 mL, dissolvido em dicloro etano, cerca de 80 mL – deve-se ressaltar que este agente de sulfonação é o responsável pelos cuidados relativos a evitar a qualquer custo a umidade, visto ser ele bastante susceptível a hidrólise – e adaptado a uma das saídas do balão, substituindo uma das torneiras adaptada ao balão, enquanto a outra era mantida. Concluiu-se assim a montagem e carregamento do sistema, o fluxo de nitrogênio era então interrompido e em seguida abria-se o glove bag, transferindo-se o sistema para uma capela, conforme ilustrado na Figura 13. Na capela, adaptavam-se as mangueiras carreadoras de nitrogênio na torneira contida na parte superior do funil de adição, bem como na outra que permanecera à outra saída do balão, com a finalidade de manter o sistema imune à umidade. Além disso, era adaptada também uma mangueira para a saída dos gases, *i.e.*, nitrogênio e ácido clorídrico, um dos produtos da reação de sulfonação. Essa mangueira de saída era adaptada a um selo, que permitia a saída dos gases, mas não admitia a passagem do ar atmosférico para dentro do sistema. A saída do selo para a atmosfera, era adaptada uma mangueira, que conduzia os gases para um bécher que continha solução de NaOH a 10%, com a finalidade de neutralizar o HCI produzido no processo. Terminada a montagem efetiva dentro da capela, o balão era colocado dentro de um recipiente contendo água previamente aquecida a 50°C, e submetido à agitação magnética. Dava-se então início a adição do agente de sulfonação, liberando-o através da torneira do funil de adição. Simultaneamente era acionado um cronômetro, o tempo gasto na adição era aproximadamente de 30 minutos, e conduzia-se a reação por um tempo de 5 horas; computado o tempo consumido pela adição do agente de sulfonação. O sistema reacional inicialmente exibia uma coloração marrom claro transparente, e à medida que o tempo passava, tornava-se turvo. Esta turbidez desaparecia ao final da reação, tornando-se o sistema reacional límpido novamente, bem como aparentemente mais viscoso. Desde os primeiros momentos da adição, os gases de saída do sistema eram monitorados com papel com tornassol azul, que logo se tornava vermelho pela ação do ácido clorídrico. A evolução de gás era perceptível o tempo inteiro; os efeitos do ácido clorídrico tornavam-se menos aparentes, quando se aproximava o tempo de 5 horas. Terminada a reação, as mangueiras eram desconectadas, o balão era desacoplado e o conteúdo vertido sobre um não solvente, álcool iso-propílico com temperatura de aproximadamente 4°C, o polímero sulfonado precipitava-se, produzindo uma massa viscosa e esbranquiçada.



Figura 13 Sistema operacional montado em operação na capela

Desse modo, alcançou-se à estrutura mostrada na Figura 14.



Figura 14 Estrutura da polissulfona sulfonada

### 4.5 Preparação dos derivados do benzimidazol

Os derivados do benzimidazol<sup>2</sup> foram preparados de acordo com o descrito no trabalho de Kücükbay *et al.* [67]. Assim, foram adicionados 2g (16,95 mmol) de benzimidazol e 5,0 mL (18,30 mmol) de 1,10 dibromodecano a uma solução de KOH (1,43 g, 25,54 mmol) em 20 mL de etanol absoluto. A mistura era refluxada em etanol pelo tempo de três horas. A mistura era então resfriada, e em seguida o KBr era filtrado através de um Kitasato adaptado a um funil de Büchner. O filtrado foi então lavado com um pouco de etanol, o solvente removido era então tratado com clorofórmio (10 mL), e o extrato de clorofórmio foi lavado com uma solução de NaOH, e em seguida com água. O resíduo era então deixado secar sobre sulfato de sódio anidro por uma noite. Em seguida, este material era submetido novamente à filtração, descartando-se o sulfato. O resíduo oleoso foi cristalizado em acetonitrila depois da remoção de todos os voláteis sob vácuo. Produziu-se cerca de 33g, com um rendimento de 60%; P.F. 98,9°C. O aparato experimental pode ser visto na Figura 15, bem como a estrutura pretendida (derivatizada) na Figura 16.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Os demais derivados foram gentilmente cedidos por outro membro do Grupo, Fabrício Celso – DSc.



Figura 15 Aparato experimental para produção do derivado do Benzimidazol



Figura 16 Estrutura derivatizada do derivado do Benzimidazol

## 4.6 Preparação das soluções poliméricas

A preparação das soluções poliméricas é bastante simples. Após determinar a quantidade necessária dos materiais a serem utilizados para produzir filmes com espessura de cerca de 100 µm, promovia-se a dissolução da polissulfona, dos derivados do benzimidazol e do HPW em N-metil pirrolidona num frasco apropriado, em proporção que era de cerca de 65% massa/volume de solvente, colocava-se também uma barra magnética com a finalidade de acelerar o processo. Após isso, o frasco era colocado no interior de um recipiente contendo água a uma temperatura de 60°C, esse banho-maria era obtido por meio de placa aquecedora, que também propiciava agitação magnética.

Geralmente o tempo de dissolução era de cerca de 30 minutos, mas o processo de mistura durava cerca de 24 horas. Uma vez dissolvido o material, adaptava-se um tubo na saída do recipiente, através do qual promovia-se vácuo,

com o fim de retirar o ar atmosférico admitido no sistema durante o processo de dissolução. Esta medida visava evitar a formação de bolhas de ar durante o processo de cura dos filmes.

### 4.7 Vazamento dos filmes e preparação das membranas

A metodologia geralmente empregada, por exemplo, como descrito na literatura [68, 69], consiste no vazamento da solução polimérica sobre uma placa de vidro, sendo esta previamente colocada sobre uma chapa aquecedora em temperatura apropriada (60°C). A quantidade de material necessário para a produção de filmes de 100 µm de espessura eram calculadas, levando-se em conta a área da placa e a densidade do material. Conhecendo-se o valor da massa, as proporções dos constituintes eram estimadas. As membranas foram preparadas a partir dos filmes, cortando-se discos de 1,2 cm de diâmetro para uso na célula em que se faziam as medidas de condutância através do potenciostato. Outra medida era de 2,5 cm de diâmetro para uso na célula de permeação. Para os ensaios na estação de trabalho foram preparadas membranas quadradas com 5 cm de lado.

# 4.8 Titulometria – cálculo do IEC e quantificação do grau de sulfonação

Foram preparadas soluções de SPSU em NMP com volume aproximado de 5 mL, adicionando-se pequena quantidade de água deionizada, para propiciar alguma polaridade ao meio a ser titulado.

Foi preparada solução de NaOH com concentração de 0,1 M, e aferiu-se tal concentração através de titulação com solução de ácido bórico, que é ácido fixo. As titulações eram sempre realizadas em triplicata, ademais, teve-se também o cuidado da realização de testes do tipo amostra desconhecida, com operadores diferentes com o intuito de verificar a qualidade dos resultados. Vale ressaltar, que em todos os experimentos, os resultados foram convergentes.

Cálculo do IEC - para efetuar tais cálculos, utilizou-se a Equação 1.

$$IEC = n^{\circ} \text{ de miliequivalentes SO}_{3}H$$
Eq. 1  
Massa da amostra titulada

Ainda com relação a titulometria, esta foi utilizada também na determinação do equivalente químico dos agentes de reticulação, *i.e.*, C<sub>10</sub>-BBIz; PEG - BBIz eTEG - BBIz. Todavia, antes de proceder à titulação, foi necessário criar condição que pudesse favorecer o uso da técnica, a derivatização, nesse caso, foi a produção dos respectivos cloridratos, como ilustrado na Figura 16, através do HCI concentrado em excesso, visando garantir a efetiva produção dos compostos desejados. Como o HCI não é ácido fixo, a retirada do excesso e da fração não reagida foi feita através de secagem em estufa a 60°C. Após isso, os cloridratos foram titulados com NaOH 0,1 M, o mesmo utilizado para a etapa anterior.

Para o cálculo do grau de sulfonação do PSU (percentual), utilizou-se a Equação 2.

$$SD = Mp \times IEC$$
 Eq. 2  
1000 - (80 × IEC)

Mp – massa molar da unidade monomérica *IEC* – capacidade de troca iônica

### 4.9 Gravimetria

A absorção de água das membranas foi avaliada através da utilização de corpos de prova de cada tipo de membrana, imersos em água num recipiente apropriado e submetidos à temperatura que variou de 40 até 90°C em intervalos de 10°C, por períodos de 24 horas. Após cada teste, as membranas eram retiradas do recipiente e o excesso de água removido com papel absorvente. Após cada operação de medida de massa, as membranas eram recolocadas no mesmo recipiente e novamente submetidas ao teste seguinte. A quantidade de absorção de água era obtida através da diferença entre as massas finais e iniciais, divididas pela

massa inicial de cada amostra e multiplicadas por 100, a fim de se obter o percentual de absorção de água.

Para realizar os experimentos foi utilizada uma balança digital com precisão de 4 casas decimais, a equação utilizada para os cálculos é descrita a seguir:

#### 4.10 Caracterizações

No sentido de assegurar os resultados obtidos, desde a sulfonação do PSU até a produção das membranas compósitas, foram realizadas caracterizações por espectroscopias de infravermelho (*FTIR*); ultravioleta (*UV*); Titulometria; Espectroscopia de impedância (Condutância); Caracterizações térmicas (*DSC*, *TGA*). Quantificou-se o transporte protônico através de célula de permeação (tubo em 'U'); microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) e Difratometria de raios X. Tais caracterizações poderão ser apreciadas posteriormente na seção – Resultados e discussão.

#### 4.10.1 Espectroscopia de FTIR

Os Filmes compósitos obtidos foram avaliados através da técnica de *FTIR* no modo *ATR*. Os espectros foram medidos em transmitância, num espectrômetro Perkin Elmer modelo 1720X, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 20 varreduras.

#### 4.10.2 Espectroscopia no UV - visível

Os líquidos remanescentes do processo de inchamento foram submetidos à espectroscopia de UV, realizada num espectrofotômetro digital de luz monocromática (UV-VIS) Celm, modelo E 205 D, na faixa de 190 - 400 nm.

### 4.10.3 Espectrometria de impedância eletroquímica

A resistência elétrica - ou o recíproco dela, a condutância - das membranas foi avaliado através da técnica de Espectrometria de Impedância AC, usando um potenciostato (Autolab PGSTAT-30).

### 4.10.4 Célula de permeação

O dispositivo é constituído por dois tubos de vidro em forma de 'L', unidos por união de bronze. O aparato, além de útil, teve um custo muito baixo, quando comparado àqueles que normalmente se dispende com empresas especializadas.

Foram utilizadas soluções 0,1 M de ácido sulfúrico e de sulfato de lítio. A diferença de potencial químico entre elas, permitiu a quantificação dos prótons que cruzam pela membrana no lado da solução salina. A água utilizada para o preparo das soluções foi deionizada e apresentava pH em torno de 6,65.

#### 4.10.5 Análises de TGA

Para efetuar as análises termogravimétricas, os materiais tiveram medidas as massas e foram acondicionados em cadinho de platina, colocados numa balança Termogravimétrica Perkin – Elmer TGA 7, e analisados em equipamento da TA Instruments, um SDT – 2960.

As análises foram feitas com fluxo de 100mL/min de nitrogênio, rampa de 5°C/min e faixa de temperatura de aquecimento de 25 a 700°C.

A partir da análise termogravimétrica, gera-se uma curva de decomposição térmica, em que se podem ler os percentuais em massa dos fragmentos que se desprendem do material durante o processo de degradação térmica.

### 4.10.6 DSC - Calorimetria diferencial por varredura

Este método foi empregado, visando aferir o P.F. do derivado de benzimidazol, o BBIz-C<sub>10</sub>, material cristalino, que apresenta P.F em torno de 98°C. Foi utilizado um equipamento *Perkin Elmer calorimeter DSC 7*, com sistema de aquisição de dados e programa computacional para realização dos cálculos. Desse modo, a temperatura durante o experimento variou de 25 -  $110^{\circ}$ C, com taxa de elevação de temperatura de  $10^{\circ}$ /min.

### 4.10.7 Difração de raios X

As análises das membranas foram feitas, por meio de um difratômetro Rigaku Miniflex RIX3100 com radiação de Cu (30 kV, 15 mA), CuK $\alpha$ ,  $\Theta$  = 1.5406 Å, com velocidade de varredura de 0.058° por 2 s, a largura do passo foi de 0.05°. As amostras foram varridas numa faixa angular entre 1,5° e 25°, com a finalidade de identificar a presença do HPA.

## 4.10.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM

As amostras foram fraturadas sob condições criogênicas, cobertas com uma camada delgada de ouro antes da captura das imagens pelo microscópio eletrônico de varredura (SEM) JEOL modelo JSM-5610LV.

# 5 Resultados e discussão

Este capítulo apresentará e discutirá os principais resultados obtidos experimentalmente em relação à reação de sulfonação, primordial no que diz respeito às demais etapas de fabricação da membrana. Afinal, tanto o agente de reticulação quanto o heteropoliácido, formadores do compósito, de modo direto ou indireto, dependem dos grupos sulfônicos introduzidos na polissulfona para interagirem com ele, bem como as inferências obtidas a partir dos demais ensaios.

### 5.1 Uso do glove bag

De fato, o uso daquele dispositivo foi extremamente importante, pois, como mencionado na seção 4.3, o controle da umidade é fundamental. Desse modo, a construção e o uso criterioso, permitiram a obtenção dos produtos desejados, dentro dos parâmetros planejados, ou seja, o grau de sulfonação pretendido.

## 5.2 Resultado da sulfonação

Foram realizados alguns ensaios, retirando-se pequenas alíquotas da solução de polissulfona com agente de sulfonação, em intervalos de uma hora, com o intuito de familiarização com o sistema reacional. Tais testes eram realizados com cerca de 10 g de polímero e com uma proporção de agente de sulfonação, que variou de 100 a 130% do valor teórico para o atingimento de um grau de sulfonação de aproximadamente 70%. Como ilustrado na Figura 17, pode-se inferir que o rendimento da reação é de cerca de 50%, na temperatura de 50°C pelo tempo de 5 horas. Tais resultados são compatíveis com o estudo de Dimitrova *et al.* [70], que numa temperatura de 50°C pelo tempo de 5 horas obtiveram cerca de 60% de rendimento na reação conduzida por eles.



Figura 17 Cinética da reação de sulfonação

De fato, a partir do conhecimento do rendimento da reação, outras reações de sulfonação foram realizadas e obedeceram fielmente aos parâmetros estipulados no planejamento. Embora os resultados obtidos neste trabalho não sejam exatamente iguais ao obtido pelos pesquisadores citados anteriormente, ainda assim, guardam entre si uma paridade bastante razoável.

## 5.3 Vazamento dos filmes e preparação das membranas

Como relatado na seção 4.7, as soluções eram vertidas sobre uma placa de vidro. Entretanto, vale mencionar algumas modificações introduzidas na sistemática comumente utilizada e citadas em publicações. A primeira delas foi à utilização de vidro temperado com 10 mm de espessura, em detrimento dos vidros alcalinos, que mesmo sob temperaturas baixas, por exemplo, 60°C (temperatura em que são colocadas as soluções para evaporação do solvente), este sofre alteração dimensional, podendo transmitir tais deformações à membrana, o que não acontece com o vidro temperado.

A segunda foi a colocação de 4 pequenos suportes de alumínio, que propiciavam um distanciamento entre a placa e a chapa de aquecimento de aproximadamente 5 mm, impedindo o contato direto da placa de vidro com a chapa aquecedora e, desse modo, o calor era transmitido por convecção e por irradiação.

O mecanismo por condução deveria ser evitado, pois o perfil de aquecimento da superfície da chapa aquecedora não era homogêneo. As diferenças de temperatura existentes sobre a superfície da chapa poderiam ser comunicadas à placa, provocando assim, saída de solvente de modo desigual e, dependendo das diferenças, deformações à membrana.

Os limitadores de espaço foram feitos de borracha especial (silicone), e aderidos à placa de vidro, com uma massa do mesmo material base dos limitadores, sendo esta, curada *in situ*. Os cortes internos dos limitadores foram feitos com bisturi de aço. Desse modo, obteve-se paredes internas absolutamente retilíneas, evitando que tais superfícies pudessem ser obstáculo à retirada do filme. Foi observado que, paredes internas que contenham irregularidades, dificultam e muito o processo de retirada do material curado. Ainda com relação à massa de borracha de silicone, que era utilizada para a fixação dos limitadores de espaço, colocava-se um leve excesso desse material na região interna, local onde há o contato com a solução. Foi uma medida também exitosa, pois era comum o esfacelamento, ou o trincamento do material curado, pois, em havendo espaço, por menor que seja, entre o limitador e a placa de vidro, a solução polimérica por ali penetrava, causando os problemas supracitados e dificultando o descolamento do filme polimérico da placa de vidro.

Outra medida introduzida foi com relação à retirada do filme da placa de vidro. Após o tempo de cura, que dependendo do solvente utilizado pode demorar até 48 horas, retirava-se a placa de vidro, deixando-a resfriar até a temperatura ambiente, e em seguida levava-se o material para o *freezer*, onde por conta das diferentes características de contração dos materiais, a retirada do material curado tornava-se bem mais fácil.

Com relação ao solvente escolhido, optou-se pela NMP (1- metil-N-pirrolidona) que de acordo com Gilles *et al.* [71], embora não fosse o mais adequado em termos de resultado final de condutividade, era o solvente que menos interagia com os materiais empregados para a fabricação dos filmes. Deve-se mencionar o fato de que qualquer um dos três solventes citados no referido trabalho, todos eles têm elevados P.E., da ordem de 200°C, e resistem bastante à evaporação, sendo comum deixarem resíduos. Além disso, dependendo do material solubilizado, aqueles podem reagir com o polímero base. Assim, levando em conta todos esses fatores, optou-se pelo solvente mencionado. Pode-se ainda dizer, que os resultados

de condutividade obtidos no trabalho anteriormente citado, podem ser resultado de má retirada do solvente. Neste trabalho, a proporção utilizada também não seguiu o que habitualmente tem sido feito pelos pesquisadores em geral. Adicionava-se uma quantidade maior de solvente na produção da solução (cerca de 50% a mais), objetivando uma viscosidade mais baixa, o que facilitava o espalhamento do material sobre a placa de vidro. A placa construída para tal finalidade está ilustrada na Figura 18.



Figura 18 Placa de vidro para vazamento dos filmes

# 5.4 Titulometria e cálculo do IEC

É obvio que a validação do sucesso da sulfonação depende da aferição dos valores pretendidos, através de uma metodologia, que possa confirmar as expectativas. Cabe mencionar, que foram adotadas algumas modificações no procedimento anterior, visando minimizar os erros intrínsecos à técnica. Como exemplo, pode-se citar a utilização de agitador magnético, para evitar dispersão de movimentos, bem como a utilização de indicador mais apropriado. A utilização de fenolftaleína como indicador de reações de neutralização é indicada para soluções límpidas e transparentes. Por exemplo, na neutralização de NaOH por HCI, pode-se

utilizar tal indicador, que apresenta uma coloração rosa muito tênue em torno do pH 7,1, relembrando que o sistema exemplificado é límpido e transparente, e que o ponto de viragem real é em torno de 8,72. Não sendo este o caso das soluções poliméricas, que além de apresentarem cor castanha-clara, são turvas, tal turbidez advém da adição de pequena quantidade de água deionizada, que visa permitir maior mobilidade das substâncias polares, num meio de característica predominantemente apolar. Desse modo, optou-se pelo azul de bromotimol, que apresenta ponto de viragem em torno de 7,6 e comunica coloração mais nítida, desde quando a solução ainda está ácida, bem como quando se atinge o ponto de viragem. Quando se comparam os valores reais entre os pontos de viragem, o erro proporcionado pelo azul de bromotimol é de no máximo 8%, enquanto que o propiciado pela fenolftaleína pode chegar a 24%. Além disso, foram realizados cálculos teóricos, e o erro máximo apresentado foi de 0,83%. Tal valor, em se tratando de titulação é aceitável.

Os valores de IEC obtidos situaram-se na ordem de 1,35. Vale mencionar, que tal valor era o que se esperava obter para que houvesse grupos sulfônicos disponíveis o suficiente, para propiciar as interações com os outros materiais.

### 5.5 Grau de sulfonação (SD)

Feitos os cálculos através da Equação 2, conforme descrito em 4.8, o valor do *SD* situou-se em torno de 70%. Deve-se destacar que para a realização desse cálculo há a necessidade de obtenção de resultados consistentes da titulometria, pois, em realidade esse valor baseia-se no IEC cujo valor é totalmente dependente daquela técnica.

### 5.6 Gravimetria (inchamento das membranas)

Este ensaio foi um dos mais simples dentre os demais, mas nem por isso menos importante. Embora houvesse relatos contrários [65, 66], os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa que deu origem a este trabalho são completamente díspares em relação a este, e a outros. Por exemplo, o grau de inchamento

anteriormente mencionado era da ordem de 300%. Foi também relatada degradação completa do material, isto é, perda de estabilidade dimensional plena. Partindo desses pressupostos, os ensaios foram então cuidadosamente realizados, e reverificados, para que se pudesse chegar a uma conclusão consistente.

Praticamente todas as amostras resistiram, exceto a 6C (a sua composição pode ser encontrada no Quadro 4), que absorveu 125%, as demais apresentaram absorção da ordem de 20% em média, conforme ilustrado no Quadro 5. No entanto, este fato pode ser explicado por problemas associados à má dispersão dos componentes do compósito. Cada uma das membranas tem associada a ela, outras duas membranas com a mesma proporção de agente de reticulação, variando tão somente o percentual do dopante (HPW). Uma ou outra membrana teve um grau de inchamento mais elevado, o que não aconteceu de modo sistemático, além disso, não foram detectadas variações dimensionais relevantes dentro de um mesmo grupo em nenhuma das nove séries.

Membrana	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7 <b>A</b>	8A	9A
Inchamento %	4,00	33,33	15,63	9,09	0,00	9,67	0,00	72,73	0,00
Membrana	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B
Inchamento %	35,29	50,00	64,23	21,43	13,04	0,00	58,82	8,33	44,44
Membrana	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C
Inchamento %	14,29	28,00	21,43	37,50	12,50	125,00	16,67	13,33	13,79

Quadro 5 Cálculo do inchamento das membranas

A partir dos valores obtidos com os experimentos de inchamento das membranas, construiu-se um gráfico, ilustrado na Figura 19. Foram selecionados apenas os materiais com proporção fixa de HPW (20%) e, variando apenas a proporção e o tipo de espaçador, PEG-BBIz e TEG-BBIZ.



Figura 19 % Inchamento versus temperatura

Pode-se observar que, à medida que a razão entre o agente de reticulação diminui o grau de inchamento aumenta. Exceção feita a membrana 8C, que conforme ilustra o gráfico, apresentou um coeficiente de correlação nulo e um percentual de inchamento constante, ou seja, absorveu um determinado percentual inicial que não se alterou. A membrana 8B teve um resultado inesperado, apresentou um inchamento relativamente maior do que a 5B quando a temperatura atingiu 70°C, resultado provavelmente causado por má dispersão. Acima de 80°C, o comportamento das membranas 2C e 5C apresentam a tendência esperada. A membrana 2B teve um comportamento linear em toda extensão dos experimentos. Tais comentários levam em conta as tendências exibidas na Figura 19. Ressalte-se o fato de que muitas delas sequer incharam.

# 5.7 Caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados

No sentido de caracterizar as interações entre os constituintes dos materiais obtidos, estes foram submetidos à espectroscopia de *FTIR*. A espectroscopia de UV foi utilizada também, mas com finalidade diversa, isto é, para detecção do heteropoliácido.

#### 5.7.1 Espectros de FTIR dos materiais obtidos

Alguns dos espectros obtidos serão exibidos a seguir, assim como os assinalamentos e respectivos comentários. Os espectros ilustrados nas Figuras 20 a 23 apresentam as interações entre os componentes das membranas compósitas e o polímero base separadamente, desde o PSU puro, mostrado na Figura 20, até a Figura 23, onde se exibe a interação entre o SPSU e o HPW isoladamente. As Figuras 24 a 26 exibem os espectros e os assinalamentos relativos às interações entre os materiais constituintes das membranas, enquanto que na Figura 27 pode-se verificar o aumento paulatino nas intensidades relativas dos picos das 3 membranas compósitas 1A, 2A e 3A. Tais assinalamentos foram condensados no Quadro 6.

Cabe lembrar, que a análise desse tipo de material, não deve ser feita em solução, pois as interações seriam desfeitas, de modo que é altamente recomendável o uso do material em seu estado final, ou seja, a membrana formada.

A Figura 20 apresenta o espectro de um filme de polissulfona pura, onde foram assinaladas as seguintes deformações: em 1107 e 1092 cm<sup>-1</sup> relativas às deformações angulares do anel aromático, em 1150 e 1170 cm<sup>-1</sup> são assinalamentos referentes às deformações: simétrica e assimétrica do grupo sulfona (O = S = O), respectivamente. Em 1244 cm<sup>-1</sup> foi assinalada a banda de deformação axial simétrica característica de grupo éter arílico; em 1412 cm<sup>-1</sup> foi feito um assinalamento relativo à deformação angular assimétrica de ligação C - H, característica de grupo metílico. Em 1485 e 1590 cm<sup>-1</sup> assinalaram-se deformações axiais de ligação C = C aromática, enquanto que em 2880 e 2980 cm<sup>-1</sup> assinalou-se deformações axiais, simétrica e assimétrica de grupos metila, respectivamente. É interessante observar, que este espectro é praticamente sobreponível àquele exibido no catálogo *Aldrich*.



Figura 20 Espectro de filme constituído de PSU puro

A Figura 21 apresenta o espectro da polissulfona sulfonada, onde pode ser observada uma banda característica de deformação axial simétrica do grupo sulfônico, em 1027 cm<sup>-1</sup>. Entre 3200 e 3600 cm<sup>-1</sup> apresenta-se uma banda de deformação alargada, característica de água, o que faz sentido, visto que a SPSU é mais hidrofílica.



Figura 21 Espectro de filme constituído de SPSU

A Figura 22 exibe o espectro da mistura entre o C<sub>10</sub>-BBIz e o HPW, solubilizados em Nujol. Entre 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup> há uma banda larga; que pode ser atribuída às deformações axiais da ligação N – H, presente no benzimidazol, possivelmente sobreposta à presença de água contida na estrutura do HPW. Em 2880 e 2980 cm<sup>-1</sup> deformações axiais, simétrica e assimétrica de grupos metila, respectivamente. Em 1652 cm<sup>-1</sup> foi assinalada deformação devida ao anel imidazol. Em 1077 cm<sup>-1</sup> deformação que pode ser devida à ligação P – O, embora possa haver uma superposição com a banda de SO<sub>2</sub> (sulfona). A banda em 980 cm<sup>-1</sup> pode ser associada à ligação W = O. Em 816 e 895 cm<sup>-1</sup>, assinalamentos que podem ser associados às deformações axiais das ligações W – O – W.



Figura 22 Espectro do composto HPW – C<sub>10</sub>-BBIz

A Figura 23 mostra as interações entre a *SPSU* e o HPW. O assinalamento característico da *SPSU*, ou seja, deformação em 1027 cm<sup>-1</sup> associada ao grupo sulfônico ligado ao anel aromático, teve sua intensidade diminuída, quando comparada àquela exibida na Figura 21. O assinalamento concernente ao HPW, ou seja, em 816 cm<sup>-1</sup> apresenta-se alargado, enquanto aquele em 895 cm<sup>-1</sup> teve sua intensidade diminuída.



Figura 23 Espectro de filme de SPSU dopado com HPW

A Figura 24 exibe o espectro da membrana constituída pelo  $C_{10}$ -BBIz e a polissulfona, e nota-se que o assinalamento característico a 1027 cm<sup>-1</sup> relativo ao grupo sulfônico, apresenta uma diminuição na intensidade. A banda em 1585 cm<sup>-1</sup> relativa ao anel aromático, bem como aquelas em 1602 e 1652 cm<sup>-1</sup> relativas às deformações da ligação C – N e do anel imidazol, também tiveram suas intensidades diminuídas, o que não corresponde as expectativas, por que com a elevação da proporção do agente de reticulação, seria razoável esperar por uma intensificação na banda correspondente. Em 2880 e 2980 cm<sup>-1</sup> aparecem as deformações axiais, simétrica e assimétrica de grupos metila, respectivamente. A banda larga entre 3200 e 3600 cm<sup>-1</sup> tanto pode ser atribuída à água, quanto às deformações da ligação C – N do benzimidazol.



Figura 24 Espectro de filme SPSU reticulado com C<sub>10</sub>-BBIz na proporção 20%

Nas Figuras 25 a 27, apresentam-se os espectros das membranas compósitas. Foram assinaladas as bandas mais relevantes dentre aquelas que podem ajudar na elucidação das interações entre os constituintes.



Figura 25 Espectro da membrana compósita 1A

Assim, pode-se verificar a banda larga entre 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída às deformações axiais da ligação N – H, presente no benzimidazol, podendo estas, estarem sobrepostas à banda indicativa de presença de água contida na estrutura do HPW, ou mesmo a umidade atmosférica absorvida pelo material polimérico, ou pelo próprio HPW.



Figura 26 Espectro da membrana compósita 6B

As bandas em 2880 e 2980 cm<sup>-1</sup> indicam deformações axiais, simétrica e assimétrica de grupos metila, respectivamente, também presentes nos espectros exibidos nas Figuras 22 e 24, mas tiveram suas intensidades diminuídas nos espectros relativos às membranas compósitas. Foram também assinaladas as bandas em 1602 e 1652 cm<sup>-1</sup> relativas às deformações da ligação C – N e do anel imidazol. Em 1478 e 1503 cm<sup>-1</sup> foram assinaladas bandas relativas ao anel aromático di-substituído, assim como a banda assinalada em 1585 cm<sup>-1</sup> relativa às deformações do anel aromático. Em 1077 cm<sup>-1</sup> há uma banda que pode ser devida à ligação P – O, embora possa haver uma superposição com a banda de SO<sub>2</sub> (sulfona), também está presente nos três espectros.



Figura 27 Espectro da membrana compósita 8C

O assinalamento característico da *SPSU*, ou seja, pico em 1027 cm<sup>-1</sup> foi associado à deformação do grupo sulfônico ligado ao anel aromático. Os assinalamentos concernentes ao HPW apresentam-se em 816 cm<sup>-1</sup> e 895 cm<sup>-1</sup>. É interessante notar que a banda em 816 cm<sup>-1</sup>, presente nas Figuras 26 e 27, se destaca em dissonância daquela que se apresenta na Figura 25. Isto poderia ser explicado pela diferença de concentração de HPW presente naquelas, enquanto que nesta a concentração é a menor dentre as apresentadas. Em outras palavras, os espectros representados nas Figuras 26 e 27 dizem respeito a materiais que contém 30% e 20% de HPW, respectivamente. Por outro lado, o espectro relativo ao material exibido no espectro da Figura 25 tem teor de 10% de HPW.
Na Figura 28, pode-se ver mais claramente o aumento paulatino nas intensidades das bandas de absorção relativas aos materiais constituintes, onde ocorrem elevações na concentração do agente de reticulação, bem como do dopante (HPW).



Figura 28 Espectro das membranas compósitas 1A, 2A e 3A em conjunto

Os valores apresentados no Quadro 6 estão de acordo com aqueles verificados nos trabalhos de Zawodzinski *et al.* [72] e Bouchet *et al.* [73], e apontam para o êxito da formação do compósito.

Vibrações (cm <sup>-1</sup> )	W-0-W	SO.	P-0	<b>0-0</b>	C-N	N_H	
Interações		002		(aromático)	0-11	14-11	
SPSU		1022, 1080		1585			1473, 1503
Benzimidazol					1602- 1620	3100- 3670	
HPW	816, 887, 979		1077				

Quadro 6 Assinalamentos de FTIR - comprimentos de onda - interações

#### 5.7.2 Espectros do UV – visível dos materiais obtidos

A água utilizada para o ensaio de inchamento foi analisada para verificar se de fato algum HPW foi lixiviado. Os espectros são apresentados a seguir. A Figura 29 ilustra o espectro de uma solução padrão do heteropoliácido (HPW), dissolvido em água, e que servirá como padrão de comparação com o líquido utilizado (água) para provocar o inchamento das membranas.

O HPW quando presente em solução pode apresentar dois picos nítidos nas regiões de 250 nm e 350 nm [74, 75], como aquele ilustrado na Figura 29.



Figura 29 Espectro da solução aquosa padrão do HPW

A partir do espectro padrão exibido pela Figura 29, as comparações são triviais. Nos espectros exibidos nas Figuras 30 a 32, não há qualquer indício de lixiviação do HPW. Vale mencionar que as proporções do agente de reticulação em relação ao polímero base variam de 8:1; 4:1 e 2:1 respectivamente, bem como os percentuais de HPW variam de 10, 20 e 30% nessa ordem, em relação às amostras analisadas, que neste caso pertencem a uma mesma família de materiais compósitos. O fato de haver aumento na concentração do agente de reticulação,

não implicou maior retenção do HPA, ou seja, a proporção de 8 : 1 entre a matriz polimérica e os derivados de BBIz são suficientes para a retenção do HPA.







Figura 31 Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 3A



Figura 32 Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 9A

Através dos espectros ilustrados pelas Figuras 33 e 34 também se pode inferir a respeito da preservação do material, representativo da família B de membranas compósitas, isto é, não houve lixiviação de HPW.



Figura 33 Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 1B



Figura 34 Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 4B

O mesmo se pode dizer em relação ao espectro exibido pela Figura 35, representativa da família C, com relação estequiométrica 4:1 e 20% de HPW. Ou seja, nenhum dos ensaios realizados apresentou passagem do heteropoliácido para a água.



Figura 35 Espectro obtido do líquido proveniente da amostra 6C

Como mencionado anteriormente, a disparidade entre resultados obtidos neste trabalho e aquele desenvolvido anteriormente, levou a um tipo de ensaio complementar, visando ratificar os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia UV-Vis. Preparou-se uma solução com 1 mg do heteropoliácido em 1mL de água. A seguir, introduziu-se uma fita indicadora de pH (Merck<sup>®</sup>) e, o pH encontrado exibiu o valor 3. Em seguida, todos os demais líquidos provenientes dos ensaios de inchamento foram submetidos a este procedimento e nenhum deles apresentou alteração de pH. Outrossim, outro ensaio complementar foi realizado com a intenção de validar esta forma de inferência mais simples.

Partindo de uma membrana de *SPSU* 65% dopada com 20% de HPW fabricada anteriormente, com a finalidade de caracterização por *FTIR* das interações entre os materiais, foi realizado o seguinte experimento: colocou-se a membrana num bécher com 150 mL de água sob temperatura de 60°C por 3 horas. A membrana resistiu, e então se mediu o pH, que se apresentou neutro. A temperatura foi então elevada para 90°C, porém após 4 horas, a membrana estava dissolvida, tendo-se também testado o pH, que apresentou valor 3, idêntico àquele apresentado pela solução padrão. Isto corrobora o ensaio realizado por Staiti, anteriormente mencionado [44].

O fato de aproveitar-se a água utilizada para verificação do inchamento das membranas permitiu ainda outra inferência, que diz respeito à questão da saída total ou não do solvente durante o processo de cura das membranas. Caso houvesse solvente residual no material, este poderia ser facilmente detectado pela espectroscopia de UV-VIS. Para tanto, duas amostras foram preparadas: uma contendo água e N-metil pirrolidona (NMP), a outra com material oriundo do processo de inchamento da membrana 9A, contaminada deliberadamente com NMP, com vistas à produção de espectros que pudessem servir como termo de comparação em relação às demais soluções. Mais ainda, é razoável supor que durante o processo de inchamento, algum solvente migrasse para a água por difusão. Desse modo, pode-se constatar que a saída do solvente é praticamente integral. Foram incluídos no Anexo I dois espectros referentes aos ensaios com as membranas 4B e 6C, com mudança na escala e apresentado outro espectro relativo à amostra contendo a mistura água/NMP. Pode ser constatado que as elevações discretas que aparecem em alguns dos espectros anteriormente apresentados são devidas ao solvente.

### 5.8 Caracterização elétrica – impedância

Precedendo a discussão sobre impedância - considerações a respeito do *modus operandi* das medidas, bem como do tratamento matemático que tem sido dispensado a elas, certamente contribuirão no enriquecimento da discussão. Desse modo, pode-se citar que alguns autores [76, 77] classificam o material (polímero perfluorado) como isotrópico, enquanto outros, o classificam como anisotrópico [19, 78, 79]. Embora não seja interessante do ponto de vista prático, este trabalho toma por base o Quadro 3, portanto, qualificando o material (polímero perfluorado) como isotrópico. Assim sendo, considera-se o sentido normal, como o de maior resistência, enquanto o sentido transversal possui menor resistência elétrica, para o caso dos materiais anisotrópicos (no qual se enquadra a polissulfona) de acordo com o esquema ilustrado na Figura 36.



Figura 36 Sentidos possíveis na análise dos materiais por meio de E/S

Feitos os devidos esclarecimentos quanto aos possíveis modos de medida, podem ser discutidos os cálculos. Na folha de produto da empresa *Du Pont*, conforme **Anexo II**, consta que as medidas seguem o padrão descrito na literatura [80]. Cabe mencionar que no referido trabalho não constam quaisquer valores de impedância. Quanto à metodologia empregada nele, infere-se que as medidas

tenham sido feitas no sentido transversal (superficial), de acordo com a Figura 37. Por fim, cabe comentar, que os resultados do referido trabalho relatam sobre coeficiente de difusão de hidrogênio, com base num tempo de relaxação obtido por *NMR*, utilizando a Equação 4.

$$x = \sqrt{D.t}$$
 Eq. 4



Figura 37 Dispositivo apresentado no trabalho de Zawodzinski et al. [80]

Num outro artigo, mais recente [81], os autores utilizam um sistema semelhante, conforme Figura 38. Neste último, embora não sejam revelados os valores das medidas utilizadas pelos autores, pode-se perceber mais claramente o tipo de cálculo realizado, ou seja, é realizada uma medida superficial (sentido transversal), com umidade elevada. Todavia, os cálculos são realizados como se fossem volumétricos.



Figura 38 Dispositivo apresentado na referência [81]

Foram Reproduzidos os inúmeros resultados identicamente publicados, *i.e.*, Nafion 117<sup>®</sup> apresentou condutividade de 80 mScm<sup>-1</sup>. Vale ainda destacar o fato de que a referida empresa informa condutividade de 100 mScm<sup>-1</sup> como patamar mínimo. De fato, nada obsta a que o material apresente tal valor de condutividade elétrica na direção transversal, pois nesse sentido os elétrons produzidos por ocasião da oxidação do hidrogênio fluirão em direção ao trabalho elétrico. Mas, se os autores consideram o material como isotrópico, por que não apresentam os resultados obtidos na direção normal, que é na pratica a mais importante, visto que nesse sentido os eletrodos, e admitindo tais valores de condutividade, as resistências seriam da ordem de décimos de ohm, e submetendo tais valores à d.d.p da formação de água (1,23 V), a membrana seria tão condutora elétrica quanto um fio de cobre, ou seja, correntes da ordem de 5 A ou maiores passariam através da membrana, fato esse que implicaria numa célula inoperante.

Os referidos autores [81] obtiveram seus resultados levando em conta uma medida que não deveria ser levada em consideração, conforme ilustrado na Figura 39, ou seja, nos cálculos apresentados (tomando por base a segunda lei de Ohm), a distância é aquela mostrada no esquema. Todavia, é levada à conta, a área

representada pelos eletrodos em vermelho, que caso estivessem nessa posição, os dados estariam absolutamente corretos, o que não é o caso. Destarte, o que ocorre, é que como as membranas geralmente têm espessuras de micrômetros, e na fórmula do cálculo da condutividade, a área tem lugar no denominador, feitos os cálculos desse modo, os valores encontrados são sempre elevados, tratando-se apenas de manipulação matemática trivial.



Figura 39 Ilustração do esquema de cálculo da condutividade

Mais ainda, os trabalhos geralmente apresentam valores de condutividade, sem, no entanto, apresentarem os espectros obtidos. Quando são apresentados, as formas dos espectros não são exatamente aquelas previstas na literatura, bem como as apresentadas pelos principais fabricantes dos equipamentos, tais como, Autolab, Gamry, Princeton, entre outros.

Tais afirmações podem ser verificadas, *v.g.*, como aquela descrita precisamente, no livro sobre *EIS* [82], que de maneira inequívoca informa textualmente que os espectros obtidos para materiais poliméricos são semicírculos, como aquele descrito na Figura 40 [83]. Desse modo, os espectros apresentados a seguir, que vão desde a Figura 41 até a Figura 47, estão em absoluta consonância com o que preconiza a literatura e como indicado nas notas de aplicação dos principais fabricantes de potenciostato.

Os demais espectros e eventuais comentários suplementares foram incluídos no **Anexo III**.



Figura 40 Diagrama clássico do tipo Nyquist Plot para materiais poliméricos [83]

Como pode ser observado na Figura 41, a resistência elétrica encontrada para a membrana Nafion<sup>®</sup> 117 (tratada como descrito em [65] com a finalidade de ativá-la, secada com lenço de papel antes da colocação na célula), apresentou o valor de 185  $\Omega$ , sendo este obtido a partir do intercepto da curva na região de baixa frequência, ou seja, de maior resistência quando esta cruza o eixo da parte real das medidas (X), *i.e.*, minimizando a contribuição da parte imaginária. A análise foi realizada sob temperatura de 80°C, nas condições do equipamento e de ajuste do usuário. Dentre todos os valores medidos neste trabalho, foi o menor deles, em consonância com aquele descrito em outros trabalhos [84 - 85].



Figura 41 Espectro de impedância Nafion<sup>®</sup> 117 sob temperatura 80°C

As membranas 5A, 5B e 5C foram mergulhadas em água e aquecidas sob temperatura de 60°C por 6 horas, com o fim de promover a máxima absorção de água possível, e desse modo promover a menor resistência. As superfícies delas eram secas com lenços de papel previamente a colocação na célula. Os espectros são exibidos nas Figuras 42 a 44, respectivamente. As análises foram realizadas sob as seguintes condições: ensaios realizados sob temperatura ambiente, e ajuste do programa *FRA* [*Frequency response analyser* (analisador das respostas de frequências)] apropriado a tal fim. A partir dos espectros, obtém-se os valores de 2380, 557 e 1940  $\Omega$ , respectivamente.



Figura 42 Espectro de impedância da membrana 5A sob temperatura ambiente



Figura 43 Espectro de impedância da membrana 5B sob temperatura ambiente



Figura 44 Espectro de impedância da membrana 5C sob temperatura ambiente

As Figuras 45 a 47 exibem espectros relativos às membranas 5A, 5B e 5C, cujos tratamentos e parâmetros das análises feitas anteriormente em nada diferem, a não ser pela temperatura de realização do experimento, que foi de 80°C. A célula era envolvida por uma fita de aquecimento e a temperatura controlada por termômetro digital.



Figura 45 Espectro de impedância da membrana 5A sob temperatura de 80°C



Figura 46 Espectro de impedância da membrana 5B sob temperatura de 80°C



Figura 47 Espectro de impedância da membrana 5C sob temperatura de 80°C

Como preconizado pela teoria, metais sob aumento de temperatura têm suas resistências aumentadas, enquanto materiais poliméricos têm suas resistências diminuídas. Este fato pode ser constatado a partir dos valores de 2180, 397 e 1260  $\Omega$ , exibidos pelos diagramas respectivos.

A partir dos espectros ilustrados nas Figuras 48, 40 e 50, pode-se inferir a respeito da condutância dos materiais sem a influência da água, e da temperatura. Os valores obtidos para as membranas 5A, 5B e 5C foram de 3190, 1350 e 2070  $\Omega$ ,



Figura 48 Espectro de impedância da membrana 5A isenta de água sob temperatura ambiente

respectivamente. Estes valores são representativos de resistência superior aqueles anteriormente apresentados. O que demonstra de maneira clara, a influência dos dois parâmetros (hidratação e temperatura), supramencionados.



Figura 49 Espectro de impedância da membrana 5B isenta de água sob temperatura ambiente



Figura 50 Espectro de impedância da membrana 5C isenta de água sob temperatura ambiente

# 5.8.1 Energia de ativação

O cálculo de energia de ativação nesse caso tem por finalidade verificar o nível de energia necessário para que o processo ocorra e, para tanto se utilizou a Equação 5.

Outra meta era fazer comparações entre os materiais compósitos e a membrana referência. Efetuados os cálculos, encontraram-se os seguintes valores: 0,68 eV, 2,41 eV e 3,10 eV, para as membranas 5A, 5B e 5C respectivamente. Para a membrana referência o valor é de 3,19 eV. Os valores encontrados são relativamente baixos, porém, o que surpreende, é que não corresponde ao que se pode observar através da célula de permeação, *i.e.*, a membrana Nafion<sup>®</sup> que permitia a troca de cátions num tempo inicial menor, aqui apresenta o maior valor de energia de ativação, muito embora os valores sejam praticamente da mesma ordem de grandeza.

## 5.9 Avaliação do transporte de massa

Além das medidas de impedância, surgiu a ideia de tentar avaliar a quantidade de prótons que poderiam cruzar pela membrana. A consequência direta foi a construção de um tubo em 'U', conforme ilustrado na Figura 51.



Figura 51 Detalhes do dispositivo de medição do transporte de massa

De fato, essa ideia não é exatamente genuína, uma vez que, quem geralmente trabalha com membranas, tem a necessidade de testá-las, e para tanto sempre haverá dois recipientes e a membrana a separá-los. Dessarte, o que há de

novo nessa proposta de medição é a força motriz do experimento, que se baseia num equilíbrio pouco comum na Química, *i.e.*, o equilíbrio entre um ácido forte e um sal derivado de ácido forte com base forte. O senso comum prevê um pH neutro para esse tipo de substância, o que não foi o caso do sulfato de lítio, que exibe em solução pH que varia entre 6 e 9 [87].

Entretanto, o mais importante que se pode obter desse método, é a possibilidade de conhecer melhor o sistema. Por exemplo, através dos experimentos, a primeira observação diz respeito ao transporte de água pelas membranas. Em condição ambiente (pressão e temperatura), o PSU, e.g., não permite seguer a passagem de íons, face ao elevado grau de empacotamento entre as cadeias, o que torna esse material extremamente denso. Uma vez plastificado, *i.e.*, promovendo a sulfonação, a passagem de prótons através da membrana Idem em relação às membranas feitas com Nafion<sup>®</sup> 117, sulfonada é verificada. que nas condições descritas acima não permeiam água, como ilustrado na Figura 52, mesmo por longos períodos e com diferenças entre as colunas d'água suficientemente grandes para provocar o equilíbrio hidrostático, o que não ocorreu. Desse modo, deve-se supor que o diâmetro de poro da membrana deve se situar entre 240 pm <  $\phi$  < 280 pm, o que equivale dizer que o diâmetro de poro é maior que o diâmetro do íon Li<sup>+</sup> e menor que o diâmetro da molécula de água [88]. Levando-se em conta que os diâmetros das moléculas de H<sub>2</sub> [89] e do O<sub>2</sub> [90] têm a mesma ordem de grandeza daquele exibido pela molécula de água, isso faz crer, que esse material cumprirá uma de suas funções primordiais, *i.e.*, não permitirá a permeação do combustível, bem como do oxidante, o que caso ocorra, impediria o funcionamento da pilha bem como poderia ser perigoso.

Mesmo o metanol, que nos artigos publicados é descrito como líquido que permeia a membrana, também não foi possível corroborar os ensaios descritos na literatura [91].



Figura 52 Dispositivo carregado com água por mais de 30 dias

Como anteriormente mencionado, a partir da diferença de potencial químico entre as soluções, a realização da medida de transporte é bastante simples, bastando para isso a colocação de um eletrodo de um peagômetro no lado da solução salina. Como ilustrado na Figura 53.



Figura 53 Sistema totalmente montado e preparado para realização de medidas

A diferença de potencial é propiciada segundo o seguinte equilíbrio:

$$Li_{2}SO_{4(aq.)} \parallel H_{2}SO_{4(aq.)} \xrightarrow{tempo} LiHSO_{4(aq.)} \xrightarrow{tempo} LiHSO_{4(aq.)} \xrightarrow{tempo} LiHSO_{4(aq.)}$$

Através da Equação 7, pode-se calcular o potencial químico de cada espécie. A diferença entre potenciais pode ser estimada através da Equação 8, que é um arranjo matemático da Equação 7. Os cálculos teóricos apontam para uma diferença de potencial suficiente para que o equilíbrio químico entre as soluções aconteça. De fato, após a realização dos experimentos, pode-se constatar, que do lado salino, com pH inicial em torno de 9, ao término deles, exibia pH 2, ou eventualmente 1. Valores de pH mais baixos foram obtidos com soluções mais concentradas. Todavia, os experimentos eram mais demorados. A causa dessa constatação é bastante lógica, com o aumento da concentração do número de íons sulfato em ambos os lados do tubo, o deslocamento dos cátions torna-se mais impedido. Em conformidade com as premissas estabelecidas por Donnan, *i.e.*, a eficiência da exclusão do eletrólito aumenta com a diminuição da concentração e com o aumento da IEC, corroborando o resultado até aqui obtido. Além disso, a exclusão iônica é mais eficiente com contra-íons de baixa valência e co-íons de alta valência, fato que norteou a escolha pelo íon sulfato, presente em ambos os lados da célula.

$$\mu = RT \ln \gamma \qquad Eq. 7$$

$$\ln \gamma_{H^{+}} / \ln \gamma_{Li^{+}} = \underline{\mu_{H^{+}} - \mu_{Li^{+}}}{RT} \qquad Eq. 8$$

O Quadro 7 ilustra os valores de pH, concentração de hidrogênio, bem como o registro de tempo em que as mudanças ocorriam. A concentração de hidrogênio foi obtida com o uso da Equação 9.

A Equação 10 expressa a primeira lei de Fick [92], enquanto a Equação 11 expressa a segunda lei de Fick. Com a primeira é possível calcular o fluxo material, enquanto que, com a segunda é possível estimar o coeficiente de difusão das espécies. A Equação 12 é um rearranjo matemático da Equação 11. Vale ressaltar, que algumas condições de contorno foram impostas ao sistema para que fosse

possível efetuar os cálculos. Por exemplo, o fluxo é unidirecional (1 – D), o gradiente de concentração também foi considerado apenas na direção do fluxo.

$[H^+] = 10^{-pH}$	Eq. 9
$J = -D \partial C / \partial x$	Eq. 10
$D \ \nabla^2 C = \partial C / \partial t$	Eq. 11
$D \ \partial^2 C / \partial x^2 = \partial C / \partial t$	Eq. 12

Onde,  $\vec{J}$  é o fluxo material e D é o coeficiente de difusão.

Não se leva em conta também que determinados canais eventualmente não sejam caminhos de passagem dos prótons, *i.e.*, não sejam efetivos para efeito do transporte.

Experimento SPSU						
Tempo (s)	pH ±0,02	Concentração de H <sup>+</sup> g.cm <sup>-3</sup>				
0	7,00	1,00 10 <sup>-10</sup>				
32	6,84	1,45 10 <sup>-10</sup>				
98	6,57	2,69 10 <sup>-10</sup>				
169	6,33	4,68 10 <sup>-10</sup>				
321	6,00	1,00 10 <sup>-09</sup>				
373	5,80	1,58 10 <sup>-09</sup>				
447	5,57	2,69 10 <sup>-09</sup>				
532	5,25	5,62 10 <sup>-09</sup>				
592	4,98	1,05 10 <sup>-08</sup>				
612	4,60	2,51 10 <sup>-08</sup>				
693	4,24	5,75 10 <sup>-08</sup>				
768	3,93	1,17 10 <sup>-07</sup>				
843	3,61	2,45 10 <sup>-07</sup>				
967	3,29	5,13 10 <sup>-07</sup>				
1105	3,05	8,91 10 <sup>-07</sup>				
1235	2,92	1,20 10 <sup>-06</sup>				
1909	2,62	<b>2,40</b> 10 <sup>-06</sup>				
2271	2,54	2,88 10 <sup>-06</sup>				
3207	2,46	3,47 10 <sup>-06</sup>				

Quadro 7	Valores de	pH e concentra	ção de	prótons q	ue	permearam	pela	membrana	de S	PSU
----------	------------	----------------	--------	-----------	----	-----------	------	----------	------	-----

A Figura 54 exibe o gráfico que mostra a involução do pH do lado salino *versus* tempo, que apresenta coeficiente de correlação ( $R^2$ ) da ordem de 96%.



Figura 54 Involução do pH com o tempo do experimento realizado com a membrana feita com SPSU

Na Figura 55, pode ser vista a evolução da concentração de prótons com o tempo.



Figura 55 Evolução da concentração de prótons que permearam pela membrana feita com SPSU *versus* tempo

No Quadro 8 podem ser encontrados os dados obtidos com os experimentos realizados com a membrana 1A. Os valores expressos nela foram submetidos àquelas equações (2 a 7) anteriormente descritas.

Ensaio relativo à membrana 1A					
Tempo (s)	pH ±0,02	Concentração H <sup>+</sup> g.cm <sup>-3</sup>			
0	6,72	1,91 10 <sup>-10</sup>			
22	6,56	2,75 10 <sup>-10</sup>			
44	6,38	<b>4,17</b> 10 <sup>-10</sup>			
83	6,04	9,12 10 <sup>-10</sup>			
90	5,97	1,07 10 <sup>-09</sup>			
121	5,60	2,51 10 <sup>-09</sup>			
162	5,13	7,41 10 <sup>-09</sup>			
184	4,88	1,32 10 <sup>-08</sup>			
225	4,50	3,16 10 <sup>-08</sup>			
276	4,09	8,13 10 <sup>-08</sup>			
311	3,87	1.35 10 <sup>-07</sup>			
368	3,57	2,69 10 <sup>-07</sup>			
413	3,38	4,17 10 <sup>-07</sup>			
451	3,26	5,50 10 <sup>-07</sup>			
492	3,14	7,24 10 <sup>-07</sup>			
553	3,00	1,00 10 <sup>-06</sup>			
640	2,89	1,29 10 <sup>-06</sup>			
714	2,82	1,51 10 <sup>-06</sup>			
1364	2,59	2,57 10 <sup>-06</sup>			
1726	2,55	2,82 10 <sup>-06</sup>			
2462	2,49	3,24 10 <sup>-06</sup>			
2934	2,47	3,39 10 <sup>-06</sup>			

Quadro 8	Valores de pH e concentração de prótons que permearam pela membrana 1A versus
	tempo

A Figura 56 exibe a involução do pH da solução salina com o tempo, enquanto a Figura 57 mostra a evolução da concentração de prótons com o tempo para membrana 1A. Em relação à hipótese do pH ser diminuído como resultado da lixiviação do HPW, por exemplo, esta inferência está descartada, pois tanto a membrana de SPSU, quanto à membrana Nafion 117<sup>®</sup> não continham o HPA.

Visando simplificação foram apresentados apenas os resultados relativos às duas membranas, demais resultados concernentes ao fluxo e ao coeficiente de difusão das outras membranas estudadas neste trabalho, podem ser encontrados no Quadro 9. A representação gráfica pH *versus* tempo ilustra dados obtidos diretamente do peagômetro, enquanto a representação gráfica concentração de prótons *versus* tempo envolve uma transformação logarítmica. Dessa forma, cabe verificar se as expectativas em relação ao comportamento das curvas foram preservadas, *i.e.*, se a proporção de queda do pH encontra equivalência na elevação da concentração de prótons com coeficiente de correlação entre pontos, elevado.



Figura 56 Involução do pH com o tempo do experimento realizado com a membrana 1A



Figura 57 Evolução da concentração de prótons com o tempo que permearam pela membrana 1A

#### 5.10 Caracterizações térmicas

Esta seção, certamente é uma das mais importantes, visto que todos os materiais são afetados pelo calor, no caso das membranas baseadas em polímeros que contém anéis benzênicos, a resistência às temperaturas elevadas está associada às estruturas aromáticas como parte integrante da longa cadeia polimérica.

A estabilidade à degradação de um polímero pelo calor é fundamentalmente relacionada à energia de ligação dos átomos que formam a cadeia polimérica. Assim, a ligação C – C nos anéis aromáticos exige uma energia de 520 kJ/mol para romper-se, que é muito mais elevada do que a energia requerida pela ligação C – C alifática, de 335 kJ/mol. Este é um dos fatores que tornam os polímeros de engenharia de alto desempenho tão superiores as poliolefinas e outros polímeros vinílicos, quanto a prolongada resistência à temperaturas elevadas. Mesmo quando a cadeia macromolecular é parafínica, a resistência à degradação pelo calor pode ser melhorada, pela substituição de átomos de H por átomos de halogênios, por exemplo [20].

#### 5.10.1 Análise termogravimétrica - TGA

Nesta seção, apresentam-se os espectros obtidos, bem como a elucidação e discussão acerca dos resultados exibidos.

Convém lembrar, que na proposta inicial, a ideia era utilizar a técnica hifenada *TGA-MS*<sup>3</sup>, utilizando o potencial do espectrômetro de massas, como meio de evitar especulações a respeito das espécies que vão se desprendendo durante o processo de degradação. Lembrando que no presente caso, têm-se cadeias metilênicas e anéis imidazólicos presentes, cujas temperaturas de degradação são relativamente próximas àquelas correspondentes à saída dos grupos sulfônicos. Desse modo, sem a possibilidade da devida caracterização desses produtos à saída do TGA através do MS, poder-se-ia efetuar caracterização da saída dos fragmentos através do FTIR. Interrompendo o processo de análise do TGA, porém, além de extremamente trabalhoso, o tempo exíguo e a disponibilidade de equipamentos não favoreciam. Como a identificação de tais fragmentos não é preponderante para a evolução do trabalho, desprezou-se tal rota alternativa. Tais observações restringem-se aos componentes orgânicos, visto que, como há um componente inorgânico envolvido, a total mineralização do material, permitiu a verificação e constatação dos percentuais adicionados, relativos ao HPA.

A partir da curva ilustrada na Figura 58, tornou-se possível verificar, por exemplo, que o valor da  $T_d$  (temperatura de degradação) da polissulfona está de acordo com os valores publicados, bem como aquele informado pelo fabricante, ou seja, em torno de 500°C.

O termograma apresentado na Figura 59 exibe uma perda de massa absolutamente compatível com as expectativas de sulfonação, *i.e.*, 65%. Em realidade, o percentual de sulfonação obtido a partir da titulometria, produziria uma perda de massa da ordem de 0,7215 mg, e o valor obtido pela técnica de *TGA* apresentou um valor de 0,7199 mg, efetuando-se os cálculos, obtém-se um erro associado da ordem de 0,2%, partindo do pressuposto, que a perda de massa é devida tão somente ao SO<sub>3</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> TGA-MS - técnica hifenada, que acopla um espectrômetro de massas (MS) à saída do equipamento de análise termogravimétrica (TGA).



Figura 58 Termograma da polissulfona



Figura 59 Termograma da polissulfona sulfonada



Figura 60 Termograma de membrana formada por SPSU - C<sub>10</sub>-BBIz

Uma analogia poderá ser feita entre as Figuras 59 e 61, onde o padrão de degradação é bastante semelhante, ressaltando-se que na análise da amostra exibida na Figura 61, o resíduo inorgânico corresponde a 20% da massa total da amostra, e o resultado encontrado foi de 25%, apresentando um acréscimo de massa de 5%, ou seja, um erro de 25%. Tal discrepância pode estar associada a erro na medição da massa de HPA quando da preparação do compósito, ou a má dispersão do material na matriz polimérica.

Na sequência, apresentam-se termogramas das amostras 5A, 5B e 5C. O padrão de degradação das amostras apresenta-se semelhante e, tal comportamento é plausível, afinal a diferença entre os compósitos reside basicamente no comprimento das cadeias metilênicas constituintes dos espaçadores. Por outro lado, há diferenças importantes no que diz respeito aos resíduos. No resultado referente à amostra 5A ilustrada na Figura 62, o valor esperado era de 20%, no entanto, a diferença expressa no termograma é de 26% (HPA).



Figura 61 Termograma de membrana de SPSU dopada com HPW

O mesmo acontece em relação à amostra 5B apresentada na Figura 63. O valor esperado para o material inorgânico era da ordem de 20% e, no entanto, a quantidade encontrada foi de 30%. Por outro lado, o resultado da amostra 5C exibida na Figura 64, o resíduo deveria ser de 20% e o valor obtido foi de 28%, as considerações expressadas anteriormente, podem explicar tais diferenças, ou até mesmo troca de amostra seria uma explicação plausível.



Figura 62 Termograma da membrana compósita 5A



Figura 63 Termograma da membrana compósita 5B

Na série seguinte que começa com a Figura 65 e termina com a Figura 67, os resultados obtidos estão bem mais ajustados às expectativas, *i.e.*, nesta série o percentual de dopante (HPA) é da ordem de 30%, e os valores expressos são de 29, 26 e 30% respectivamente. Ainda assim, não representam exatamente a expectativa inicial, ou seja, persistem provavelmente os erros associados às medidas de massa, ou a má dispersão do HPA na matriz polimérica.



Figura 64 Termograma da membrana compósita 5C



Figura 65 Termograma da membrana compósita 9A



Figura 66 Termograma da membrana compósita 9B



Figura 67 Termograma da membrana compósita 9C

## 5.10.2 Calorimetria diferencial exploratória - DSC

Uma amostra de  $\alpha$  -  $\Omega$  bis – benzimidazol decano, foi submetida a ensaio por meio de Calorimetria diferencial de varredura para confirmação do ponto de fusão da substância e, como pode ser visto na Figura 68, o valor de 99,5°C foi encontrado, e é indicativo positivo da característica físico-química do material, encontrando-se na faixa de tolerância, conforme a literatura [65].



Figura 68 Termograma do  $\alpha$ - $\Omega$  bis-benzimidazol decano

### 5.11 Difração de raios X

Foi submetida àquela mesma condição descrita na seção 4.6.7, uma amostra de HPW (pó) para obtenção de um padrão próprio, conforme ilustrado na Figura 69. Como descrito nos trabalhos [93, 94] o HPW apresenta picos em 20 em 7°, 22°, 25° e 33°. A Figura 69 mostra o difratograma do heteropoliácido puro. Este ensaio foi realizado, por conta de assegurar-se, que de fato o material apresentava-se puro e dentro dos padrões esperados.



Figura 69 Difratograma do heteropoliácido (puro)

As Figuras 70 e 71 são representativas de ensaio realizado anterior ao tratamento com água para fins de verificação do inchamento, conforme seção 5.6. Nelas pode-se verificar a presença do HPA.



Figura 70 Difratograma conjunto das membranas compósitas 1A, 2A e 3A



Figura 71 Difratograma conjunto das membranas 3B, 6B e 9B

A Figura 72 mostra o resultado do ensaio realizado com as membranas, posterior ao processo de inchamento e pode-se ver que, mesmo após o tratamento o HPA está presente, corroborando com os demais ensaios descritos anteriormente. Tais amostras foram escolhidas intencionalmente, visto que elas contêm o maior percentual do dopante, aumentando a possibilidade de lixiviação, bem como de detecção do HPA.


Figura 72 Difratograma conjunto das membranas 3C, 6C e 9C

### 5.12 SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura – avaliações topo e morfológicas

Como pode ser observado nas Figuras 73 e 76, representativas de áreas selecionadas diferentes, pertencentes à mesma amostra, destaca-se na Figura 73 material que aparentemente não se dispersou completamente. Como o equipamento disponível não dispõe do modo *EDS*, não foi possível, por exemplo, detectar a presença do metal de transição, embora o brilho produzido pela interação com o feixe de elétrons seja um indicador positivo para metais. Outrossim, tal contraste pode ser relativo ao BBIz. Ainda em relação à Figura 73, outro destaque fica por conta da homogeneidade do material, bem como das descontinuidades, ou vazios apontados por setas de cor diferente.



Figura 73 Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da membrana 5A fraturada com nitrogênio líquido

Na imagem ilustrada pela Figura 74, o brilho intenso pode ser relativo à má dispersão do HPW. Mas, como comentado anteriormente, o contraste entre fases é notório, mas afirmações categóricas são impraticáveis. Na Figura 77 relacionada à mesma amostra em área selecionada diferente, vê-se claramente a distribuição homogênea das descontinuidades. A causa pode ser atribuída à saída do solvente.



Figura 74 Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da membrana 5B fraturada com nitrogênio líquido

As Figuras 75 e 78 exibem características de material homogêneo, são apontadas, assim como nas amostras anteriores, descontinuidades e contrastes entre fases. Outras imagens, bem como comentários suplementares poderão ser encontrados no **Anexo V**.



Figura 75 Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da membrana 5C fraturada com nitrogênio líquido



Figura 76 Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da membrana 5A1 fraturada com nitrogênio líquido



Figura 77 Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da membrana 5B1 fraturada com nitrogênio líquido



Figura 78 Micrografia de seção transversal sob SEM de parte da membrana 5C1 fraturada com nitrogênio líquido

### 5.13 Planejamento dos experimentos "Fatorial design"

### 5.13.1 A validade do método

PSU puro é material dielétrico – não conduz eletricidade – é material altamente empacotado, denso. Logo, a condutância dele é baixa. Destarte, se houver a diminuição de sua  $T_g$ , ou seja, plastificá-lo, o material deverá exibir uma diminuição da resistência elétrica. De fato, a partir do material sulfonado, os resultados relativos à resistência elétrica, bem como aqueles exibidos pela difusão de prótons, mostram que a plastificação do material produz o efeito desejado.

Para avaliar os resultados, foi utilizado o teste T de *Student*. Cabe mencionar que a partir dos resultados obtidos, estes não exibem distribuição normal, ou Gaussiana, pois os valores de média, mediana e moda são diferentes. Geralmente, testes estatísticos são aplicados a controles de produção seriada, o que não é o caso do presente estudo, embora não haja embargos em relação a este tipo de ferramenta para inferir sobre as possíveis correlações existentes entre os resultados apresentados pelos ensaios dos respectivos materiais.

### 5.13.2 Confiabilidade

Os valores aqui apresentados representam os melhores resultados, visto que nos casos da resistência elétrica e do transporte de massa, o que interessa saber é quais são os limites, inferior e superior, respectivamente. Por exemplo, no caso da resistência elétrica, o material possui características intrínsecas, que ao se medir tal propriedade pode-se encontrar inúmeros resultados, ou seja, dependendo do ajuste do equipamento, valores superiores aos encontrados são facilmente obteníveis. Por outro lado, o valor mínimo de resistência é intrínseco do material. Uma vez encontrado esse mínimo, os ensaios eram repetidos pelo menos três vezes, com o fito de verificar a reprodutibilidade dos resultados.

No caso do transporte de massa, o que interessa é a quantidade máxima possível de transporte realizado pelo sistema. O procedimento foi em essência, o mesmo efetuado na avaliação da impedância.

## A síntese dos resultados está sumarizada no Quadro 9.

Membrana/	Espessura/φ	J <sub>H</sub> & D	Condutância	Condutância	Condutância
Referência	(µm)/1.2cm	e = ± 1%	(1/Ω)	(1/Ω)	(1/Ω)
			RT	RT (WFT)	80°C (WET)
1A	140	2.73 10 <sup>-12</sup> /1.61 10 <sup>-07</sup>	3.31 10 <sup>-04</sup>		00 0 (1121)
2A	123	7,05 10 <sup>-12</sup> /4,52 10 <sup>-08</sup>	3.65 10 <sup>-04</sup>		
3A	190	1,46 10 <sup>-11</sup> /1,14 10 <sup>-08</sup>	3.57 10 <sup>-04</sup>		
4A	78	5,03 10 <sup>-09</sup> /4,23 10 <sup>-08</sup>	3.37 10 <sup>-04</sup>		
5A	204	9,18 10 <sup>-12</sup> /7,01 10 <sup>-08</sup>	3,13 10 <sup>-04</sup>	4,20 10 <sup>-04</sup>	4,59 10 <sup>-04</sup>
6A	168	6,13 10 <sup>-12</sup> /9,14 10 <sup>-08</sup>	8,47 10 <sup>-04</sup>		
7A	100	6,62 10 <sup>-12</sup> /4,68 10 <sup>-08</sup>	4,08 10 <sup>-04</sup>		
8A	100	4,34 10 <sup>-12</sup> /8,15 10 <sup>-07</sup>	1,01 10 <sup>-03</sup>		
9A	143	4,34 10 <sup>-11</sup> /2,58 10 <sup>-07</sup>	6,13 10 <sup>-04</sup>		
1B	114	1,21 10 <sup>-12</sup> /5,26 10 <sup>-08</sup>	3,53 10 <sup>-04</sup>		
2B	146	4,55 10 <sup>-12</sup> /2,44 10 <sup>-07</sup>	3,95 10 <sup>-04</sup>		
3B	145	1,39 10 <sup>-12</sup> /4,04 10 <sup>-08</sup>	3,98 10 <sup>-04</sup>		
4B	129	6,64 10 <sup>-12</sup> /2,56 10 <sup>-08</sup>	3,31 10 <sup>-04</sup>		
5B	96	2,27 10 <sup>-12</sup> /2,18 10 <sup>-07</sup>	7,41 10 <sup>-04</sup>	1,80 10 <sup>-03</sup>	2,52 10 <sup>-03</sup>
6B	159	5,70 10 <sup>-11</sup> /3,42 10 <sup>-08</sup>	3,22 10 <sup>-04</sup>		
7B	128	3,29 10 <sup>-12</sup> /1,48 10 <sup>-07</sup>	8,47 10 <sup>-04</sup>		
8B	134	4,40 10 <sup>-10</sup> /3,95 10 <sup>-06</sup>	5,43 10 <sup>-04</sup>		
9B	124	9,02 10 <sup>-12</sup> /9,99 10 <sup>-08</sup>	4,22 10 <sup>-04</sup>		
1C	155	7,61 10 <sup>-12</sup> /6,23 10 <sup>-08</sup>	2,92 10 <sup>-04</sup>		
2C	118	1,52 10 <sup>-11</sup> /4,34 10 <sup>-08</sup>	3,40 10 <sup>-04</sup>		
3C	114	4,89 10 <sup>-12</sup> /3,57 10 <sup>-08</sup>	3,18 10 <sup>-04</sup>		
4C	120	3,45 10 <sup>-12</sup> /1,44 10 <sup>-08</sup>	3,25 10 <sup>-04</sup>		
5C	190	6,83 10 <sup>-12</sup> /2,00 10 <sup>-08</sup>	4,83 10 <sup>-04</sup>	5,15 10 <sup>-04</sup>	7,94 10 <sup>-04</sup>
6C	130	3,69 10 <sup>-12</sup> /2,14 10 <sup>-08</sup>	3,01 10 <sup>-04</sup>		
7C	120	1,45 10 <sup>-10</sup> /1,41 10 <sup>-08</sup>	3,37 10 <sup>-04</sup>		
8C	162	2,28 10 <sup>-12</sup> /3,97 10 <sup>-08</sup>	2,27 10 <sup>-04</sup>		
9C	180	1,70 10 <sup>-12</sup> /9,20 10 <sup>-09</sup>	3,64 10 <sup>-04</sup>		
		07	04		
SPSU	200	1,64E-12/1,73 10 <sup>-07</sup>	3,31 10 <sup>-04</sup>	02	00
NAFION 117 <sup>®</sup>	150	2,99E-12/1,66 10 <sup>-07</sup>		2,51 10 <sup>-03</sup>	5,41 10 <sup>-03</sup>

Quadro 9 Síntese dos resultados obtidos

Partindo-se dos resultados exibidos no Quadro 9, foram efetuados os cálculos dos quartis, com o intuito de verificar a distribuição amostral. Para execução desta tarefa, foram utilizadas as ferramentas estatísticas do Excel, como pode ser visualizado nas Figuras 79 a 81.



Figura 79 Histograma da distribuição dos valores globais da condutância



Figura 80 Histograma da distribuição dos valores globais do coeficiente de difusão



Figura 81 Histograma da distribuição de valores globais do Fluxo

Como exibido nas Figuras 79 a 81, a distribuição de valores não pode ser classificada como normal. Além disso, os cálculos de média, moda e mediana também não coincidem, como já mencionado, Desse modo, pode-se concluir que a distribuição não é Gaussiana.

Student-T (1A e 4A) condutância	Student-T (1A e 4A) coeficiente de difusão	Student-T (1A e 4A) Fluxo	
0,49	0,93	0,42	
Student – T (1A e 7A)	Student – T (1A e 7A)	Student – T (1A e 7A)	
condutância	coeficiente de difusão	Fluxo	
0,21	0,32	0,57	
Student – T (4A e 7A)	Student – T (4A e 7A)	Student – T (4A e 7A)	
condutância	coeficiente de difusão	Fluxo	
0,51	0,31	0,42	
Student-T (1B 4B)	Student-T (1B 4B)	Student-T (1B 4B)	
condutância	Coeficiente de difusão	Fluxo	
0,61	0,84	0,40	
Student-T (1B 7B)	Student-T (1B 7B)	Student-T (1B 7B)	
condutância	Coeficiente de difusão	Fluxo	
0,22	0,42	0,41	
Student-T (4B 7B)	Student-T (4B 7B)	Student-T (4B 7B)	
condutância	Coeficiente de difusão	Fluxo	
0,50	0,41	0,47	
Student-T (1C_4C)	Student-T (1C 4C)	Student-T (1C 4C)	
condutância	Coeficiente de difusão	Fluxo	
0,45	0,06	0,27	
Student-T (1C 7C)	Student-T (1C 7C)	Student-T (1C 7C)	
condutância	Coeficiente de difusão	Fluxo	
0,88	0,10	0,49	
Student-T (4C 7C)	Student-T (4C 7C)	Student-T (4C 7C)	
condutância	Coeficiente de difusão	Fluxo	
0,45	0,83	0.44	

Quadro 10 Percentuais de correlação entre resultados obtidos individualmente pelas subfamílias

O Quadro 10 revela correlações importantes entre os resultados das subfamílias. Como pode ser observado através dele, a subfamília composta pelas membranas 1A, 2A e 3A, apresenta um percentual de 48,50% de correlação com os

resultados apresentados pelas membranas 4A, 5A e 6A, enquanto em relação à subfamília formada pelas membranas 7A, 8A e 9A apresentaram um percentual de correlação bem inferior, 20,60% em termos de condutividade.

Em relação à família B o coeficiente de correlação da condutância apresentado pelas membranas 1B, 2B e 3B com as membranas 4B 5B e 6B é da ordem de 61%, o que já não é apresentado em relação ao resultado das membranas que compõe o início da série com os da final, isto é, 1B, 2B e 3B com 7B, 8B e 9B, que apresentam coeficiente de correlação baixo, cerca de 21%.

Através dessas comparações a principal discriminação a ser feita é com relação à proporção do agente de reticulação, e pode-se concluir a partir dos valores individuais de condutância expressos no Quadro 9, que a proporção de 4 : 1, bem como o percentual de 20% de HPW representativos da membrana 5B, apresentam o melhor desempenho dentre as demais.

Analisando-se os resultados expostos no Quadro 9, pode-se perceber que a adição de 30% de HPW não traz benefício algum em termos de condutividade e fluxo material, o mesmo se pode dizer em relação à adição de agente de reticulação. O incremento na proporção do agente em relação ao material base só apresentou benefícios na razão mencionada, ou seja, a razão 2 : 1, teve desempenho inferior. De modo que, sob a ótica estatística, as membranas da família B tiveram um desempenho melhor em relação às demais. Todavia, quando se analisa o resultado global, pode-se perceber que todas as membranas apresentam resultados da mesma ordem de grandeza. Um fato interessante a ser observado é o seguinte: Com a diminuição da resistência elétrica o fluxo de material deveria aumentar proporcionalmente, de fato isso ocorre. Porém, quando tentamos buscar correlação entre os resultados (não apresentados neste trabalho), estes não mostraram valores de correlação aceitáveis, ou seja, de 50% ou mais. Fato que pode ser explicado em termos de discrepância de valores entre as médias e desvios padrão, que são de ordem de grandeza bastante díspares, isto é, enquanto os valores de condutância são da ordem de 10<sup>-4</sup>, os valores de fluxo são da ordem de 10<sup>-12</sup>. Assim, deve-se olhar com certa reserva para tais valores de correlação. O fato de eles serem extremamente baixos, não significa que não haja correlação entre as medidas. A avaliação que leva em conta propriedades diferentes com ordens de grandeza tão discrepantes tem de sofrer escrutínio ponderado.

Como mencionado no item 5.13.2, os valores foram "escolhidos", de modo que as avaliações foram de certa forma direcionadas, prejudicando assim as inferências estatísticas.

### 5.14 Avaliação na estação de trabalho

Após reconhecer que as membranas possuíam as propriedades adequadas a um teste operacional, ou seja, exibiam resistência elétrica adequada e permeavam prótons, foram produzidas membranas para serem submetidas ao teste de desempenho, conforme ilustrado na Figura 82.



Figura 82 Curvas de polarização das membranas Nafion<sup>®</sup>, 5B e 5C

O sistema operacional foi umidificado em ambos os lados, *i.e.*, os gases:  $H_2$  e  $O_2$ . Como este ensaio foi realizado fora das dependências do IMA, foram prestadas as seguintes informações: dependentemente do sistema, é possível operar com ar ou  $O_2$  seco, mas  $H_2$  seco é muito difícil. Isso porque a água é transportada pelo

arraste eletro-osmótico do anodo para o catodo e, portanto, há uma forte tendência de ressecamento do anodo quando o  $H_2$  não é umidificado e, consequentemente, o desempenho cai muito. O que contraria, por exemplo, metodologia empregada no artigo de Xing et al. [95], que obteve resultados excelentes sem a necessidade de umidificação.

O equipamento que avalia a carga dinâmica é da marca Agilent (modelo 6060B). A estação de testes é da Electrocell. A carga dinâmica é feita por um equipamento elétrico que "drena" (drena corrente e mede potencial) a corrente da célula (inverso de uma fonte de corrente) e, dessa forma, consegue-se levantar as curvas de polarização. Quanto a temperatura dos gases, o sistema foi submetido à temperatura de 80°C.

Como observado, as membranas não apresentaram o mesmo desempenho da membrana Nafion 115 (convém lembrar que as condições do teste feito com a Nafion<sup>®</sup>, não foram informadas. Caso tenha sido adquirido um MEA pronto, *i.e.*, provavelmente deve ter sido produzido de forma correta, com a adição das camadas de eletrodo porosas), todavia, funcionaram, como o esperado, ou seja, não apresentaram permeação aos gases, isolaram os eletrodos, bem como permitiram a permeação de prótons. Outras proporções entre os constituintes da membrana poderão ser testadas, no sentido de melhorar a permeação de prótons, ou mesmo promover um "polimento morfológico", tal como aquele feito com o material de referência. Confirmaram-se também as expectativas em relação às membranas 5B e 5C, que apresentaram desempenho idêntico, como preconizado antes dos testes. O aumento da resistência ohmica pode ser atribuído à composição da camada de catalisador, o que pode ser melhorado através de adição de Pt/C.

Pode também ser aventada a hipótese de que o eletrodo (platina + carbono + material polimérico dissolvido, que esta solução, sem adição de água ou i-PrOH, por exemplo, produziu material denso) produzido seja denso. O que dificultaria a permeação dos gases e da água produzida. Afinal o procedimento descrito para fabricar o MEA permite inferir isto, o que resultaria numa perda ohmica.

A resistência à transferência de massa pode ser atribuída à formação de filme líquido sobre o lado do anodo, dificultando assim a permeação do combustível lembrando que o sistema no lado do catodo é aberto, facilitando o escoamento da água formada durante o processo, enquanto que o lado do anodo é fechado. Além disso, a porosidade da membrana pode também influenciar na passagem de prótons, ou seja, uma permeação menor do que aquela exibida pela Nafion<sup>®</sup>.

O grau de sulfonação pretendido foi atingido, o percentual de 70% levou a um IEC em torno de 1,4, sendo este índice o ideal, conforme relatos de Kerres *et al.* [96]. O cálculo do IEC continua sendo necessário, visto que há necessidade de estimar a quantidade de grupos SO<sub>3</sub>H, que no presente caso interagirão com o agente de reticulação e com o dopante. Deve-se destacar que a capacidade de troca iônica da membrana compósita não se dá tão somente pelos grupos SO<sub>3</sub>H, mas por este, pelo agente de reticulação através dos elétrons disponíveis nos anéis benzimidazol, bem como pelo HPW e pelos vazios provocados pela adição deles ao SPSU.

No tocante a membrana absorver água, conforme ilustrado na Figura constante do Anexo V, desde que a água não seja admitida ao interior da membrana através das superfícies e possa ser mantida lá, é obvio que ela, assim como quaisquer outras substâncias, que possuam pares de elétrons disponíveis funcionarão como ótimos adjuvantes no transporte de prótons. Da mesma forma que anéis imidazólicos, benzimidazóis entre outros do gênero. O que não se deve ter é o transporte de outra espécie que não seja o próton através do eletrólito [97]. Devemos lembrar também, que  $H_2O$ ,  $H_2 \in O_2$  têm diâmetros semelhantes [88 - 90], desse modo, caso tenhamos o cruzamento dessas espécies pela membrana, esta não funcionará a contento ou não funcionará. Lembrando que conforme consta no artigo de Bruijn et al. [98], menciona-se que a água, antes presente na membrana (fruto de "processo de hidratação"), após inúmeros ciclos de trabalho, é expulsa do interior dela (provavelmente em função da temperatura operacional), deixando para trás canais colapsados, não sendo possível a reidratação. Recordando os canais propostos no trabalho de Kreuer [24], conforme ilustrado na Figura 11, onde as larguras dos canais seriam de 1 nm, e acerca da interligação deles. Caso isso seja verdadeiro em relação à membrana Nafion<sup>®</sup>, pode-se supor que passaria pelo menos três moléculas de água por cada canal que atravessa a membrana, o que configura a permeação hidráulica, fato este não verificado através da célula de permeação (tubo em 'U'). O mesmo pode ser dito em relação ao modelo apresentado por Hsu et al., constante da Figura 8, se encaixam bem na descrição de membranas porosas, onde a permeação de água, gases, e outras moléculas

maiores, como é o caso do MeOH, permeiam francamente pelas membranas fabricadas pelo método sol-gel, ou o de inversão de fases.

Com relação à caracterização elétrica, fica difícil determinar onde ocorreu a mudança de critério, todavia, nos artigos de Edmondson et.al. [99] e de Xiaozi *et al.* [100], por exemplo, publicados anteriormente, adotam o critério, bem como as unidades de medida, expressas, estão de acordo com o esperado, ou seja, resistência ou resistividade elétrica expressos em Scm<sup>-1</sup>.

O artigo de Zawodzinski et al. [80], *e.g.*, controvérsias à parte, adota o preceito corretamente, trata o próton como massa e apresenta o resultado do trabalho em termos de coeficiente de difusão. A conclusão mais apropriada, parece ser considerar o resultado da técnica de *EIS* como resistência elétrica (ou condutância, uma vez que o SI preconiza o uso desta em detrimento da condutividade), e tratar o próton como massa.

A construção do tubo em 'U', além de permitir a quantificação dos prótons que cruzam a membrana, trouxe uma 'contribuição', ou seja, o uso de força motriz originada por diferença de potencial químico. Diferente da célula de Hittorf, em que há aplicação de potencial elétrico em ambos os lados da célula, que como problema principal pode-se atribuir a eventual aplicação de sobre potenciais em ambos os lados da referida célula. Enquanto que no dispositivo proposto, pode-se apontar como principal deficiência, a medição através de eletrodo de peagômetro, onde o mais adequado seria um capilar de Luggin, mais próximo à superfície da membrana, bem como as inúmeras condições de contorno, impostas para a realização dos cálculos. Entretanto, podem ser destacados alguns pontos importantes, tais como, a possibilidade de constatar que a água, bem como o MeOH sob condição ambiente, não permeiam pela membrana; prótons e íons lítio cruzam francamente através dela, verificar que a membrana feita com Nafion permite que os íons cruzem por ela num intervalo inicial de tempo menor do que aquelas feitas com SPSU, bem como as compósitas. Esses indicadores mostram que as membranas feitas como Nafion<sup>®</sup> tem uma morfologia mais favorável a permeação de prótons.

As caracterizações térmicas permitiram deduzir, que a  $T_d$  do material obtido está de acordo com os trabalhos publicados por Park et al. [101] e por Lufrano et al. [102], por exemplo. Se, de fato a dessulfonação ocorre em torno dos 200°C, e as diferenças de massa são devidas tão somente ao SO<sub>3</sub> desprendido, as quantidades apuradas através dela estão de acordo com aquelas previstas pela titulometria. Através de diferenças apuradas com a mineralização do material, pode-se inferir que ocorreu má dispersão do dopante, ou erros associados à quantificação do material adicionado.

A membrana 5B (SPSU 65%, PE - BBIz 20%, HPW 20%) quando comparada a membrana Nafion<sup>®</sup> em termos de condutância sob temperatura ambiente e, ambas umidificadas, apresentou desempenho 28% inferior, em relação à membrana referência, enquanto sob temperatura de 80°C apresentou um resultado 53% inferior. Em relação ao fluxo de prótons, apresentou um resultado 24% inferior aquele obtido em relação ao Nafion<sup>®</sup>. Em relação ao coeficiente de difusão, apresentou um resultado 131% superior aquele exibido pela membrana referência.

No que concerne à membrana 5C (SPSU 65%, TE - BBIz, HPW 20%), quando feita a mesma comparação, seu desempenho foi pior, 79% menor sob temperatura ambiente e 85% menor quando a temperatura foi elevada para 80°C, em termos de condutância. Em relação ao fluxo, apresentou um resultado superior -230% maior em relação aquele exibido pela membrana referência, enquanto o coeficiente de difusão foi inferior, 88% menor em relação ao resultado apresentado pela membrana Nafion<sup>®</sup>.

Cabe mencionar, que na condição operacional ambas tiveram um desempenho bastante semelhante, embora ambas não sejam comparáveis em termos de desempenho à membrana referência, sendo esta superior em desempenho aos materiais fabricados nesta pesquisa.

Como pode ser visto através dos fabricantes: Honda [15] e Ballard [103], enquanto aquela oferece um automóvel movido a hidrogênio gasoso armazenado em tanques, esta oferece unidades estacionárias movidas a hidrogênio, obtido através de reforma de combustíveis líquidos,. Nos projetos mencionados, chama atenção o fato de os sistemas funcionarem sob temperatura na faixa de 60 - 80°C, controlados por sistema de refrigeração a água, ou solução água/glicol, bem como o fato do combustível não ser umidificado. Também estão lançando um projeto, no Brasil, de um sistema de transporte de massa (ônibus) movido a hidrogênio armazenado em tanque [104], que alimenta a pilha com hidrogênio gasoso sob pressão de 2 bar.

### 6 Conclusões

- O grau de sulfonação pretendido foi atingido, polissulfona sulfonada dissolve-se em água, e o material obtido quando foi submetido a esse teste dissolveu-se;
- As membranas compósitas resistem a temperaturas de 90°C ou maiores, todavia, o limiar em que a dissolução ocorre não foi determinado;
- Encontrar o limiar em que as proporções de mistura permitam a efetiva degradação do material. Visando conhecer os parâmetros limitantes numa aplicação futura.
- Os resultados obtidos por meio do UV mostraram que o HPW permaneceu no compósito após o tratamento para inchamento, também mostraram que há saída de solvente residual;
- As imagens obtidas por meio do MEV, permitiram concluir que havia heterogeneidades e má dispersão dos materiais, além de descontinuidade nos materiais analisados, fato esse também percebido através da análise térmica;
- Os resultados até aqui obtidos qualificam o *design* molecular proposto por Gomes *et al.*, como passível de aplicação em células a combustível. São materiais que resistem à temperatura de 90°C em água sem comprometer significativamente a estabilidade dimensional;
- Os materiais apresentaram resistência elétrica adequada, *i.e.*, cumprem a finalidade de isolar os eletrodos. Tanto em relação à resistência quanto à condutância, o que se observa é que os valores apresentados pela membrana Nafion<sup>®</sup> são da mesma ordem de grandeza daqueles exibidos pelos materiais estudados.
- As membranas permitiram a permeação de prótons em igualdade de condição com aquela exibida pela membrana Nafion<sup>®</sup> 117;
- O resultado obtido através da estação de trabalho, que simula uma célula em funcionamento, mostrou que as membranas 5B (que tem razão de composição 4 SPSU : 1 PEG-BBIz e 20% HPW) e 5C (que tem razão de composição 4 SPSU : 1 TEG-BBIz e 20% HPW) são composições que podem ser utilizadas numa célula a combustível e constituem-se no melhor desempenho dentre as demais membranas;

As membranas supramencionadas funcionaram, todavia apresentaram uma resistência ohmica elevada, provavelmente devido ao fato da célula ter sido abastecida com o combustível umidificado.

# Sugestões

- Realizar um estudo para verificar o melhor tempo de solubilização entre todos os constituintes da membrana, visando melhorar a dispersão dos materiais. Bem como, verificar a influencia da temperatura neste procedimento;
- A avaliação de outros espaçadores, bem como a possibilidade de produzir materiais na forma sódica, visando posterior tratamento morfológico;

# 7 Referências bibliográficas

[1] Mano, E.B.; Pacheco, E.B.A.V.; Bonelli, C.M.C. **MEIO AMBIENTE, POLUIÇÃO E RECICLAGEM**. São Paulo, Blücher, 2005. 182p.

[2] Disponível em: <u>http://www1.eere.energy.gov/windandhydro/hydro history.html</u>. Acesso em: 14/05/2009.

[3] Morovics, M.T.; Šperka, A. The Global and the Local: The History of Science and the Cultural Integration of Europe. In: **Proceedings of the 2<sup>nd</sup> ICESHS**. Edited by M. Kokowski (Cracow, Poland), September/ 2006.

[4] Tolentino, M.; Rocha-Filho, R. C. "O bicentenário da pilha elétrica". Química Nova na Escola, v. 11. 2000.

[5] Trasatti, S. Erratum to Water electrolysis: who first? **Journal of Electroanalytical Chemistry 481**, 112. 2000.

[6] Disponível em: <u>www.doe.gov</u> . Acesso em: 18/12/2008.

[7] Delsman, E.R.; de Croon, M.H.J.M.; Pierik, A.; Kramer, G.J.; Cobden, P.D.; Hofmann, C. Design and operation of a preferential oxidation microdevice for a portable fuel processor. **Chemical Engineering Science 59**, 4795–802, 2004.

[8] Dönitz, W. Fuel cells for mobile applications, status, requirements and future application potential. **International Journal of Hydrogen Energy 23 (7)**, 611 – 615, 1998.

[9] Mitsos, A.; Palou-Rivera, I.; Barton, P.I. Alternatives for micro power generation processes. **Industrial Engineering Chemistry Resources 43**, 74 – 84, 2004.

[10] Ogden, J.M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. **Annual Review Energy Environmental 24**, 227 – 279, 1999.

[11] Song, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21<sup>st</sup> century. **Catalysis Today 77**, 17 – 49. 2002.

[12] Delsman E.R.; Uju, C.U.; de Croon, M.H.J.M.; Schouten, J.C.; Ptasinski K.J. Exergy analysis of an integrated fuel processor and fuel cell (FP-FC) system. **Journal Energy**. Disponivel em http:// www.sciencedirect.com. Consulta em: 07/2006.

[13] Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. The properties of gases and liquids. **McGraw-Hill**, New York, 1987.

[14] Zhang, Y.; Huang Y.; Wang L. Study of EVOH based single ion polymer electrolyte: Composition and microstructure effects on the proton conductivity. **Solid State Ionics 177**, 65 – 71, 2006.

[15] Disponível em: http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/how-fcx-works.aspx. Consulta em: 16/05/2009.

[16] Celso, Fabrício. Desenvolvimento de membranas poliméricas para células a combustível baseadas em poli (éter éter cetona sulfonado) contendo derivados do benzimidazol e ácido fosfotúngstico. Tese - UFRGS. 2007. 123p.

[17] Lamy, C.; Belgsir, E.M.; Léger, J.M. Eletrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). Journal of Applied Electrochemistry 31, 799, 2001.

[18] Smitha, B.; Sridhar S.; Khan, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review. Journal of Membrane Science 259, 10 – 26, 2005.

[19] Ulbrich, M. Advanced functional polymer membranes. Polymer 47, 2217 - 2262, 2006.

[20] Mano, E. B. **POLÍMEROS COMO MATERIAIS DE ENGENHARIA**. São Paulo, Blücher, 2003. 197p.

[21] Disponível em: <u>http://www.solvaymembranes.com/properties/sulfones/htm#ChemStruct</u>, acesso em: 10/03/2007.

[22] R. Nolte; K. Ledjeff; M. Bauer; R. Mulhaupt. Partially sulfonated poly (arylene ether sulfone) — a versatile proton conducting membrane material for modern energy-conversion technologies. **Journal of Membrane Science 83**, 211, 1993.

[23] Kerres, J.; Cui, W.; Reichle, S. New sulfonated engineering polymers via the metalation route 1. Sulfonated poly(ether sulfone) PSU Udel<sup>®</sup> via metalation–sulfination–oxidation. **Journal of Polymer Science Polymer Chemistry 34**, 2421, 1996.

[24] Noshay, A.; Robeson, L.M. Sulfonated polysulfone. Journal of Applied Polymer Science 20, 1885, 1976.

[25] Kobayashi, T.; Rikukawa, M.; Sanui, K.; Ogata N. Proton conducting polymers derived from poly(ether-ether ketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene). **Solid State Ionics 106**, 219, 1998.

[26] Kopitzke, R.; Linkous, C.A.; Anderson, H.R.; Nelson, G.L. Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolytes. **Journal of Electrochemical Society 147**, 1677, 2003.

[27] Kreuer, K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science 185**, 29, 2001.

[28] Kerres, J.; Zhang, W.; Cui, W. New sulfonated engineering polymers via the metalation route. II. Sulfinated/sulfonated poly (ether sulfone) PSU Udel and its crosslinking. **Journal of Polymer Science Polymer Chemistry 36**, 1441, 1998.

[29] Kerres, J.; Cui, W.; Junginger M. Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU—crosslinked PSU blend membranes by alkylation of sulfinate groups with dihalogenoalkanes. **Journal of Membrane Science 139**, 227, 1998.

[30] Kerres, J.; Ullrich A.; Meier, F.; Häring, T. Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells. **Solid State Ionics 125**, 243, 1999.

[31] Wang, F.; Hickner, M.; Kim, Y.S.; Zawodzinski, T.A.; J McGrath.E. Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. Journal of Membrane Science 197, 231, 2002.

[32] Cornet, N.; Beaudoing, G.; Gebel, G. Influence of the structure of sulfonated polyimide membranes on transport properties. **Separation and Purification Technology 22-23**, 681-687, 2001.

[33] Kawahara, M.; Rikukawa, M.; Sanui, K.; Ogata, N. Synthesis and proton conductivity of sulfopropylated poly(benzimidazole) films. **Solid State Ionics 136**, 1193, 2000.

[34] Bae, J.M.; Honma, I.; Murata, M.; Yamamoto, T.; Rikukawa, M.; Ogata, N. Properties of selected sulfonated polymers as protonconducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells. **Solid State Ionics 147**, 189, 2002.

[35] Lafitte, B.; Karlsson, L.E.; Jannasch, P. Sulfophenylation of polysulfones for proton-conducting fuel cell membranes. **Macromolecules Rapid Communications 23**, 896, 2002.

[36] Karlsson, L.E.; Jannasch, P. Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones. **Journal of membrane Science 230**, 61 – 70, 2004.

[37] Kreuer, K. D. On the development of proton conducting materials for technological applications. **Solid State Ionics 97**, 1 – 15, 1997.

[38] Kreuer, K. D.; Fuchs, A.; Ise, M.; Spaeth, M.; Maier, J. Imidazole and pyrazole-based proton conductiong polymers and liquids. **Electrochimica Acta 43**, 1281 – 1288, 1998.

[39] Kreuer, K. D. On the complexity of proton conduction phenomena. **Solid State Ionics 136-137**, 149 – 160, 2000.

[40] Schuster, M.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Herz, H. G.; Ise, M.; Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Maier, J. Proton mobility in oligomer-bound proton solvents: imidazole immobilization via flexible spacers. **Solid State Ionics 145**, 85 – 92, 2001.

[41] Münch, W.; Kreuer, K. D.; Silvestri, W.; Maier, J., Seifert, G. The diffusion mechanism of an excess proton in imidazole molecule chains: first results of an ab initio molecular dynamics study. **Solid State Ionics 145**, 437-443, 2001.

[42] Herz, H. G.; Kreuer, K. D.; Maier, J.; Scharfenberger; G., Schuster; M. F. H.; Meyer, W. H. New fully polymeric proton solvents with high proton mobility. Electrochimica Acta 48, 2165 – 2171, 2003
[43] Saiti, P.; Minutoli, M.; S, Hocevar. Membranes based on phosphotungstic acid and polybenzimidazole for fuel cell application. Journal of Power Sources 90, 231-235, 2000.

[44] Staiti, P.; Hocevar, S.; Giordano, N. Fuel cells with  $H_3PW_{12}O_{40}$ . 29 $H_2O$  as solid electrolyte. International Journal of Hydrogen Energy 22, 809, 1997.

[45] Giordano, N.; Staiti, P.; Hocevar, S.; Arico, A.S. High performance fuel cell based on phosphotungstic acid as proton conducting electrolyte. **Electrochimica Acta 41**, 397, 1996.

[46] Staiti, P.; Arico, A.S.; Hocevar, S.; Antonucci, V. Proton Conductive Membranes Constituted of Silicotungstic Acid Anchored To Silica-Polybenzimidazole Matrices. Journal of New Materials for Electrochemical System 1, 1, 1998.

[47] Xing, B.; Savadogo, O. The effect of acid doping on the conductivity of polybenzimidazole (PBI). Journal of New Materials for Electrochemical System 2, 95, 1999.

[48] Nakamura, O.; Ogino, I. Proton Conductive Membranes Based On Silicotungstic Acid/Silica And POLYBENZIMIDAZOLE. **Materials Resources Bulletin 17**, 231, 1982.

[49] CHOU, B. NANO-SCALE MODIFIED INORGANIC/ORGANIC HYBRID MATERIALS AS PROTON CONDUCTORS. Thesis - CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY SCHOOL OF GRADUATE STUDIES. 2006. 210 p.

[50] Hsu, W. Y.; Gierke, T. D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated Membranes. **Journal of Membrane Science, 13**, 307, 1983.

[51] Mauritz, K. A.; Hopfinger, A. J. Structural properties of membrane ionomers. **Modern Aspects of Electrochemistry, 14**, 425, 1982.

[52] Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima. **Macromolecules**, **14**, 1309. 1981.

[53] Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum. **Macromolecules 15**, 136. 1982.

[54] Kim, Y. S.; Wang, F.; Hickner, M.; Zawodzinski, T. A.; McGrath, J. E. Fabrication and characterization of heteropolyacid  $(H_3PW_{12}O_{40})$ /directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications. Journal of Membrane Science 212, 263, 2003.

[55] Ponce, M. L. Organic-Inorganic hybrid membranes with heteropolyacids for DMFC applications. Thesis - University of Hamburg. 2004. 153 p.

[56] Nunes, S.P.; Schultz, J.; Peinemann K.V. Silicone membranes with silica nanoparticles. **Journal** of Materials Science Letters 15, 1139–1141, 1996.

[57] Zoppi, R.A.; Yoshida, I.V.P.; Nunes, S.P. Hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by sol–gel reaction from solution. Morphology and thermal analysis. **Polymer 39**, 1309–1315, 1998.

[58] Nunes, S.P.; Peinemann, K.V.; Ohlrogge, K.; Alpers, A.; Keller, M.; Pires, A.T.N. Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica. **Journal of Membrane Science 157**, 219, 1999.

[59] Sforça, M.L.; Yoshida, I.V.P.; Nunes, S.P. Organic–inorganic membranes prepared by hydrolysis and condensation of polyether-diamine/epoxy silane. Journal of Membrane Science 159 197. 1999.
[60] Nunes, S.P.; Rikowski, E.; Dyck, A.; Schossig-Tiedmann, M.; Peinemann, K.V.; Richau, K. Inorganic modification of sulfonated polymer membranes for direct methanol fuel cell. In: Euromembrane, Jerusalem, Israel. September/2000.

[61] Nunes, S.P.; Rikowski, E.; Ruffmann, B.; Richau, K. Inorganic modification of membranes for direct methanol fuel cell. In: **New Materials for Electrochemical Systems IV**, Montreal, 373. July/2001.

[62] Nunes, S.P.; Ruffmann, B.; Rikowski, E.; Vetter, S.; Richau, K. Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science 203**, 215–225, 2002.

[63] Celso, F.; Mikhailenko, S.D.; Kaliaguine, S.; Duarte, U.L.; Mauler, R.S.; Gomes, A.S. SPEEK based composite PEMs containing tungstophosphoric acid and modified with benzimidazole derivatives. **Journal of Membrane Science 336**, 118–127, 2009.

[64] Totsatitpaisan, P.; Nunes, S.P.; Tashiro, K.; Chirachanchai, S. Investigation of the role of benzimidazole-based model compounds on thermal stability and anhydrous proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone). **Solid State Ionics 180**, 738–745, 2009.

[65] Tan, A. R.; Carvalho, L.M.; Gomes, A. S. Nanostructured Proton-Conducting Membranes for Fuel Cell Applications. **Macromolecular Symposia 229**, 168 – 178, 2005.

[66] Carvalho L.M.; Tan, A. R.; Gomes, A. S. Nanostructured Membranes for Use in Fuel Cells. In: **Proceedings International Hydrogen energy Congress and Exibition - IEHC**, Istambul, Turkey. 2005.

[67] Küçükbay, H.; Durmaz, R.; Orhan, E.; Günal, S. Synthesis, antibacterial and antifungal activities of electron-rich olefins derived benzimidazole compounds. **II Farmaco 58**, 431 - 437, 2004.

[68] Di Vona, M.L.; D'Epifanio, A.; Marani, D.; Trombeta, M.; Traversa, E.; Licoccia, S. SPEEK/SPSUbased organic-inorganic membranes: próton conducting electrolytes in anhydrous and wet environments. **Journal of Membrane Science 279**, 186-191, 2006.

[69] Benavente, J.; Garcia, J.M.; Riley, R.; Lozano A.E.; de Abajo J. Sulfonated poly(ether ether sulfones) Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy. **Journal of Membrane Science 175**, 43-52, 2000.

[70] Genova-Dimitrova, P.; Baradie B.; Foscallo D.; Poinsignon, C.; Sanchez, J.Y. Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid. **Journal of Membrane Science 185**, 59 – 71, 2001.

[71] Kim, Y.S.; Wang, F.; Hickner, M.; Zawodzinski, T.A.; McGrath, J.E. Fabrication and characterization of heteropolyacid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ )/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications. **Journal of Membrane Science 212**, 263 – 282, 2003.

[72] Robertson, G.P.; Mikhailenko, S.D.; Wang, K.; Xing, P.; Guiver, M.D.; Kaliaguine, S. Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication. **Journal of Membrane Science 219**, 113–121, 2003.

[73] Bouchet, R., Siebert, E. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. **Solid State Ionics 118**, 287–299, 1999.

[74] Fu, X.K.; Chen, J.R.; Li, L.Q.; Wang, Q.; Sui, Y. Organophosphonotungstic HPA of Keggin Type with Sulfo, Taurine and Glycine Substituted Ethylphosphonic Acids as the Coordinate Center. **Chinese Chemical Letters 14**, 515-518, 2003.

[75] Chen, L.F.; Noreña, L.E.; Wang, J.A.; Zhou, X.L.; Navarrete J.; Hernández, I.; Montoya, A.; Romo, P.P.; Salas, P.; Pergher, S.C. "A study of n-hexane hydroisomerization catalyzed with the Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Zr-MCM-41 catalysts. **Catalysis Today 133**, 331–338, 2008.

[76] Silva, R.F.; de Francesco, M.; Pozio, A. Tangential and normal conductivities of Nafion <sup>®</sup> membranes used in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources 134**, 18-26, 2004.

[77] Nouel, K. M., Fedkiw, P.S. Nafion<sup>®</sup>-based composite polymer electrolyte membranes. **Electrochimica Acta 43**, 2381-2387, 1998.

[78] Anantamaran, A.V.; Gardner, C. L. Studies on ion-exchange membranes. Part 1. Effect of humidity on the conductivity of Nafion<sup>®</sup>. **Journal of Electroanalytical Chemistry 414**, 115-120, 1996. [79] Zawodzinski, T.A.; Springer, T.; Davey, J.; Jestel, R.; Lopez, G.; Valerio, J.; Gottesfeld S. A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes. **Journal of Electrochemical Society 140**, 1981-1985, 1993.

[80] Zawodzinski Jr., T.A.; Neeman, M.; Sillerud, L.O.; Gottesfeld, S. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes". **The Journal of Physical Chemistry 95**, 6040 – 6044, 1991.

[81] Mikhailenko, S.D.; Guiver, M.D.; Kaliaguine, S. Measurements of PEM conductivity by impedance spectroscopy. **Solid State Ionics 179**, 619–624, 2008.

[82] Barsoukov, E.; MacDonald, J.R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. **Wiley-Interscience 2<sup>nd</sup> Edition**, page 463, 2005.

[83] Application note Gamry Instruments. Disponível em: www.gamry.com. Consulta em 13/04/2008.

[84] Gardner, C. L.; Anantaraman, A. V. Measurement of membrane conductivities using an openended coaxial probe. Journal of Electroanalytical Chemistry **395**, 67 - 73, 1995.

[85] Fontanella, J.J.; McLin, M.G.; Wintersgill, M.C.; Calame, J.P.; Greenbaum, S.G. Electrical impedance studies of acid form NAFION<sup>®</sup> membranes. **Solid State Ionics 66**, 1-4, 1993.

[86] Pourcelly, G.; Oikonomou, A.; Gavach, C.; Hurwitz, H.D. Influence of the water content on the kinetics of counter-ion transport in perfluorosulphonic membranes. **Journal of Electroanalytical Chemistry 287**, 43-59, 1990.

[87] Sigmaaldrich Co.; Catalog Product – FLUKA – 82348, 2008.

[88] Franks, F. Water: A matrix of life. Royal Society of Chemistry. Cambridge Press, 2<sup>nd</sup> Edition, 2000. 192p.

[89] Kadish, K.M.; Ruoff, R.S. Proceedings of the Symposium on Recent Advance in the Chemistry and Physics of Fulerenes and Related Materials. **The Electrochemical Society 3**, 827. 1996.

[90] Cengel, Y.A.; Turner, R.H. Fundamentals of Thermal-Fluid Sciences. **McGraw Hill Professional**, 2<sup>nd</sup> **Edition**, **chapter 2**, 29, 2004.

[91] Lee, C.H.; Lee, S.Y. Lee; Lee, Y.M.; Rhin, J.W.; Lane, O.; McGrath, J.E. Surface-Fluorinated Proton-Exchange Membrane with High Electrochemical Durability for Direct Methanol Fuel Cells"; **Applied Materials & Science, 1**, 5, 1113-1121, 2009.

[92] Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfood, E.N. Transport Phenomena. John Wiley & Sons, second edition, 2002. 805 p.

[93] Dias, J.A.; Dias, S. C. L.; Kob, N.E. Dehydration of 1-propanol using  $H_3PW_{12}O_{40}$  as catalyst. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 3, 228-231, 2001.

[94] Jalil, P.A.; Faiz, M.; Tabet, N.; Hamdan, N.M.; Hussain, Z. A study of the stability of tungstophosphoric acid,  $H_3PW_{12}O_{40}$ , using synchrotron XPS, XANES, hexane cracking, XRD, and IR spectroscopy. **Journal of Catalysis 217**, 292–297, 2003.

[95] Xing, B.; Savadogo, O. Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI). **Electrochemistry Communications 2**, 697–702, 2000.

[96] Kerres, J.; Cui, W.; Disson, R.; Neubrand, W. Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfinic acid groups. **Journal of Membrane Science 139**, 211-225, 1998.

[97] Disponível em: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc\_parts.html consulta em: 19/05/2008.

[98] de Bruijn F.A.; Dam, V.A.T.; Jansen, G.J.M. Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. **Fuel Cell 8**, 1, 3-22, 2007.

[99] Edmondson, C. A.; Stallworth P.E.; Wintersgill, M. C.; Fontanella, J.J.; Y. Dai; Greebaun, S.G. Electrical conductivity and NMR studies of methanol/water mixtures in Nafion<sup>®</sup> membranes. **Electrochimica Acta 43**, Nos 10-11, 1295-1299, 1998.

[100] Yuan, X.; Wang, H.; Sun, J.C.; Zhang, J. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis. **International Journal of Hydrogen Energy 32**, 4365 – 4380, 2007.

[101] Park, H.B.; Shin, H.; Lee, Y.M.; Rhim, J. Annealing effect of sulfonated polysulfone ionomer membranes on proton conductivity and methanol transport. **Journal of Membrane Science 247**, 103–110, 2005.

[102] Lufrano, F.; Gatto, I.; Staiti, P.; Antonucci, V.; Passalacqua, E. Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells. **Solid State Ionics 145**, 47–51, 2001.

[103] Disponível em: http://www.ballard.com/About\_Ballard/Resources/How\_Fuel\_Cells\_Work.htm. Consulta em: 20/06/2009.

[104] Oliveira, M. Coletivo a Hidrogênio. Revista Pesquisa FAPESP nº 160, 67-71, 2009.

# Anexo I Espectros suplementares - UV



Figura 1 Espectro de UV da amostra 4B com escala alterada



Figura 2 Espectro da amostra 6C com escala alterada



Figura 3 Espectro da amostra água/NMP

Embora, o espectro da amostra 4B apresentado na seção 5.4.2 (Figura 34), não apresentasse alteração significativa, após a alteração de escala promovida neste Anexo, representado pela Figura 1, pode-se verificar, que há a presença de solvente residual. A Figura 2 representa o espectro da amostra 6C (Figura 35 da mesma seção) com escala alterada, apresenta também a evidência de resíduo de solvente, ou seja, pelo menos um pico em comum a 275 nm. Tanto os espectros apresentados neste anexo, quanto os demais, embora não sejam evidentes basta alterar a escala, para que se possa visualizar a presença do solvente, como por exemplo, nas Figuras 1A e 3A, que não foram aqui apresentadas.

Na Figura 3, o espectro da mistura água/NMP. Cabe mencionar, que o solvente N-metil pirrolidona utilizado encontrava-se oxidado, apresentando, portanto, bandas de absorção que não são condizentes com material original. No presente caso; uma delas a 270 nm e a outra a 275 nm. Devido à aplicabilidade do material, *i.e.*, o fato dele solubilizar os materiais, e aparentemente não comprometer os resultados, além da economia, motivaram sua utilização. Somente neste momento, ou seja, na caracterização é que surgiu a necessidade de realizar ensaio complementar, afinal as bandas de absorção não correspondiam àquela da NMP virgem, sendo então necessário verificar a origem das bandas de absorção apresentadas nos espectros.

Visando eliminar quaisquer dúvidas em relação à origem da contaminação, foi construído um gráfico, ilustrado na Figura 4, que exibe os espectros conjuntos das amostras contaminadas, isto é, água/NMP e líquido proveniente do tratamento da amostra 9C. Ambos na mesma escala.



Figura 4 espectro conjunto das amostras contaminadas

# Anexo II Ficha de produto Nafion<sup>®</sup>



### Description

DuPont<sup>™</sup> Nafion<sup>®</sup> PFSA membranes are non-reinforced films based on chemically stabilized perfluorosulfonic acid/PTFE copolymer in the acid (H<sup>+</sup>) form. The physical properties remain the same for the chemically stabilized membranes, which exhibit substantially lower fluoride ion release compared to the non-stabilized polymer – a sign

of improved chemical durability. Nafion PFSA membranes are widely used for Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells and water electrolyzers. The membrane performs as a separator and solid electrolyte in a variety of electrochemical cells that require the membrane to selectively transport cations across the cell junction. The polymer is chemically resistant and durable.

### Order and Packaging Information

Membrane dimensions are based on dry product conditioned at 23 °C and 50% Relative Humidity before cutting. The membrane's water content will affect its dimensions, and the change may not be symmetrical in the length, width, and thickness directions. In addition, certain conditioning steps performed by the customer also may affect the dimensions. Customers may wish to review their membrane treatment steps and dimensional requirements with a Mafer

with a Nafion technical representative before establishing membrane shipping dimensions.

Standard dry product dimensions for individual pieces include:

Width:	0.30 m (mi	n.) to 1.22 m	(max.)
Length:	0.30 m (mi	n.) to 1.22 m	(max.)

The membrane delivery package for cut pieces will depend on the size and quantity of the membrane order. Smaller-sized membranes are shipped flat, while longer lengths of individual pieces are shipped on a roll. The membranes are protected with a polyethylene wrap and inner packaging, then placed in shipping containers.

### Standard dry product dimensions for roll goods include:

Width: 12-in (0.305-m) and 24-in (0.610-m) standard roll widths, and roll widths from 0.20-m (min.) up to 1.22-m (max.) on special order. Intermediate widths available in increments of 0.125-in.

### Length: 50-meter ndiard roll length

There is a 100 m<sup>2</sup> minimum order requirement for non-standard roll widths and lengths. Membrane pieces or rolls can be cut to custom sizes, and special packaging provided at additional cost and/or delivery time. Please contact Nafion<sup>®</sup> customer service for details.



# Properties of Nafion<sup>®</sup> PFSA Membrane

#### Thickness and Basis Weight Properties<sup>1</sup> Α.

Membrane Type	Typical Thickness (microns)	Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )
N-115	127	250
N-117	183	360
N-1110	254	500

### Physical and Other Properties<sup>2</sup>

Property	Typical Value	Test Method
Physical Properties Tensile Modulus, Mpa (kpsi) 50% RH, 23 °C water soaked, 23 °C water soaked, 100 °C	249 (36) 114 (16) 64 (9.4)	ASTM D 882 ASTM D 882 ASTM D 882
Tensile Strength, maximum, Mpa (H 50% RH, 23 °C water soaked, 23 °C water soaked, 100 °C	<pre></pre>	ASTM D 882 ASTM D 882 ASTM D 882
Elongation at Break, % 50% RH, 23 °C water soaked, 23 °C water soaked, 100 °C	225 in MD, 310 in TD 200 in MD, 275 in TD 180 in MD, 240 in TD	ASTM D 882 ASTM D 882 ASTM D 882
Tear Resistance – Initial, g/mm 50% RH, 23 °C water soaked, 23 °C water soaked, 100 °C	6000 in MD, TD 3500 in MD, TD 3000 in MD, TD	ASTM D 1004 ASTM D 1004 ASTM D 1004
Tear Resistance <sup>3</sup> – Propagating, g/ 50% RH, 23 °C water soaked, 23 °C water soaked, 100 °C	mm >100 in MD, >150 in TD 92 in MD, 104 in TD 74 in MD, 85 in TD	ASTM D 1922 ASTM D 1922 ASTM D 1922
Specific Gravity	1.98	
Other Properties Conductivity, S/cm Available Acid Capacity, Total Acid Capacity,	0.10 min meq/g 0.90 min meq/g 0.95 to 1.01	see footnote <sup>4</sup> see footnote <sup>5</sup> see footnote

<sup>4</sup> Measurements taken with membrane conditioned to 23 °C, 50% relative humidity (RH).

<sup>2</sup> Physical Properties measured for N-115. Where specified, MD – machine direction, TD – transverse direction. Conditioning state of membrane given. Measurements taken at 23 °C, 50% RH.

Tear resistance (g/mm) of dry membrane increases with thickness. Values given measured using 50 micron membrane. 4

Conductivity measurement as described by Zawodzinski, et.al, J. Phys. Chem., 95 (15), 6040 (1991). Membrane conditioned in 100 °C water for 1 hour. Measurement cell submersed in 25 °C D.I. water during experiment. Membrane impedance (real) taken at zero imaginary impedance.

A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and uses the measurement to calculate the acid capacity or equivalent weight of the membrane.

# Properties of Nafion<sup>®</sup> PFSA Membrane Hydrolytic Properties<sup>2</sup>

Property	Typical Value	Test Method
Hydrolytic Properties		
Water content, % water <sup>6</sup>	5	ASTM D 570
Water uptake, % water	38	ASTM D 570
Thickness change, % increase		
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C	10	ASTM D 756
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C	14	ASTM D 756
Linear expansion, % increase		
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C	10	ASTM D 756
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C	15	ASTM D 756

### **Recommended Roll Storage Conditions**

Unopened roll packages of Nafion<sup>®</sup> PFSA membrane should be stored in the original shipping box, out of direct sunlight, and in a climate-controlled environment, maintained at 10 to 30°C, and 30 to 70% relative humidity. Before opening the package, pre-condition the membrane roll to the processing area temperature for 24 hours. Once opened and exposed to the environment, the membrane will equilibrate to the ambient relative humidity, and change in dimensions accordingly. Membrane order dimensions are specified and measured at 23°C and 50% Relative Humidity.

### Handling Practices

Ventilation should be provided for safe handling and processing of Nafion<sup>®</sup> PFSA membrane. The amount of local exhaust necessary for processing Nafion<sup>®</sup> PFSA membrane at elevated temperatures will depend on the combined factors of membrane quantity, temperature, and exposure time.

### Scrap Disposal

Preferred disposal options are (1) recycling and (2) landfill. Incinerate only if incinerator is capable of scrubbingout hydrogen fluoride and other acidic combustion products. Treatment, storage, transportation, and disposal must be in accordance with applicable federal, state/provincial and local regulations.

# Safe Handling and Use of Nafion PFSA Membranes

The following information should be reviewed before handling and processing Nafion<sup>®</sup> PFSA Membranes:

- DuPont Material Safety Data Sheet for Nafion® PFSA Membranes N-115, N-117 and N-1110
- Nafion Technical Information "Safe Handling and Use"

• "Guide to Safe Handling of Fluoropolymer Resins", Fourth Edition, November 2005, Published by the Fluoropolymers Division of the Society of the Plastics Industry, Inc.

Water content of membrane conditioned to 23 °C, 50% relative humidity (RH), compared to dry weight basis.

Water uptake from dry membrane to water soaked at 100 °C for 1 hour (dry weight basis).

<sup>&</sup>lt;sup>°</sup> Typical MD and TD values. MD expansion is slightly less than TD.

### For information about product offerings from DuPont Fuel Cells, contact:

### Fuelcells.dupont.com

### UNITED STATES, CANADA, MEXICO and CENTRAL AMERICA

Nafion Membranes and Dispersions MEA Components DuPont Fuel Cells P.O. Box 80701 Wilmington, DE 19880-0701 Fax: (302) 355-0828

### EUROPE, MIDDLE EAST and AFRICA

Nafion Membranes and Dispersions DuPont Via A. Volta 16 20093 Cologno Monzese Milano, Italy Fax: +39.02.27300969

### JAPAN

DuPont Kabushiki Kaisha 4th Floor Chiyoda Honsha Bldg. 5-18, Sarugaku-cho 1-chrome Chiyoda-Ku, Tokyo 101-0064 Fax: (03) 5281-5899

### CHINA

DuPont China Holding Co., Ltd. 15<sup>th</sup> Floor, Shui On Plaza 333 Huai Hai Road (Central) Shanghai 200021, China

#### TAIWAN

DuPont Taiwan Limited Hung Kuo Bldg. 13<sup>th</sup> Floor, 167 Tun Hwa North Road Taipei, Taiwan 105 **MEA Components** DuPont 2 Chemin du Pavillion CH-1228 Le Grand-Saconnex Geneva, Switzerland Fax : +41.22.717.5411

### SOUTH AMERICA

DuPont do Brasil AS Alameda Itapecuru, 506 – Alphaville Barueri – S.P. Brasil CEP 06454-080

### KOREA

DuPont Korea, Inc. 3-5<sup>th</sup> Floors, Asia Tower #726 Yeoksam-dong, Kangnam-Ku Seoul 135-719 Korea

#### INDIA

E.I. DuPont India Pvt. Ltd. DLF Plaza Tower DLF Qutab Enclave, Phase 1 Gurgaon 122 002 Haryana, ndia

Copyright © 2008 DuPont or its affiliates. The DuPont Oval Logo, DuPont<sup>™</sup>, The miracles of science<sup>™</sup>, Nafion<sup>®</sup> and all products denoted with <sup>™</sup> are trademarks or registered trademarks of E. I. Du Pont de Nemours and Company or its affiliates. DFC101.0708

The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as the basis of design. This information is based on technical data that DuPont believes to be reliable. It is intended for use by persons having technical skill and at their own discretion and risk. This information is given with the understanding that those using it will satisfy themselves that their particular conditions of use present no health or safety hazards. Because conditions of product use are outside our control, DuPont makes no warranties, express or implied, and assumes no obligation or liability in connection with any use of this information to infringe any patent of DuPont or others. **Caution:** Do not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical

applications, see "DuPont Medical Caution Statement", H-50102.



The miracles of science"

Anexo III Espectros de EIS – suplemento



Figura 1 Espectro de EIS da membrana 1A - a seco - temperatura ambiente



Figura 2 Espectro de *EIS* da membrana 2A – a seco – temperatura ambiente



Figura 3 Espectro de E/S da membrana 3A - a seco - temperatura ambiente



Figura 4 Espectro de EIS da membrana 4A – a seco – temperatura ambiente



Figura 5 Espectro de EIS da membrana 6A – a seco – temperatura ambiente



Figura 6 Espectro de *EIS* da membrana 7A – a seco – temperatura ambiente



Figura 7 Espectro de *EIS* da membrana 8A – a seco – temperatura ambiente



Figura 8 Espectro de *EIS* da membrana 9A – a seco – temperatura ambiente



Figura 9 Espectro de *EIS* da membrana 1B – a seco – temperatura ambiente



Figura 10 Espectro de *EIS* da membrana 2B – a seco – temperatura ambiente



Figura 11 Espectro de *EIS* da membrana 3B – a seco – temperatura ambiente



Figura 12 Espectro de *EIS* da membrana 4B – a seco – temperatura ambiente



Figura 13 Espectro de *EIS* da membrana 6B – a seco – temperatura ambiente



Figura 14 Espectro de *EIS* da membrana 7B – a seco – temperatura ambiente



Figura 15 Espectro de *EIS* da membrana 8B – a seco – temperatura ambiente



Figura 16 Espectro de *EIS* da membrana 9B – a seco – temperatura ambiente



Figura 17 Espectro de *EIS* da membrana 1C – a seco – temperatura ambiente


Figura 18 Espectro de *EIS* da membrana 2C – a seco – temperatura ambiente



Figura 19 Espectro de *EIS* da membrana 3C – a seco – temperatura ambiente



Figura 20 Espectro de *EIS* da membrana 4C – a seco – temperatura ambiente



Figura 21 Espectro de *EIS* da membrana 6C – a seco – temperatura ambiente



Figura 22 Espectro de *EIS* da membrana 7C – a seco – temperatura ambiente



Figura 23 Espectro de *EIS* da membrana 8C – a seco – temperatura ambiente



Figura 24 Espectro de EIS da membrana 9C – a seco – temperatura ambiente

Como pode ser visto nas Figuras 1 até 24, os semicírculos indicam valores que variam desde 1k até 5k $\Omega$ . Em termos de resistência, pode-se dizer que praticamente todas as membranas que constituem o fatorial, poderiam ser aplicadas nas células. O que significa dizer, que um valor de 200 $\Omega$  seria o patamar mínimo e o valor de 5000 $\Omega$  o teto. Acima desse valor, o fluxo de elétrons diminui bastante, caracterizando o material na condição de dielétrico. Tais valores, são desse modo, considerados adequados. De acordo com a 1ª lei de Ohm, e utilizando 1,23V como a diferença de potencial da formação da água numa única célula eletroquímica.

## Anexo IV Microcrafias obtidas por SEM – suplemento

Neste Anexo estão contidas imagens obtidas sob MEV – na condição normal, *i.e.*, as membranas foram acomodadas no porta-amostra do modo como foram fabricadas, as áreas analisadas referem-se às topologias delas. Portanto, no sentido transversal. Tomou-se a iniciativa de inclinar o porta-amostra para intensificar os contrastes de fase, bem como a exploração das bordas. Que mostram detalhes semelhantes àqueles obtidos com as amostras preparadas por fratura criogênica, com finalidade de analisar detalhes estruturais.



Figura 1 Micrografia obtida sob SEM de membrana constituída de SPSU 65% - BBIZ 20%

O material mostrado na Figura 1 foi preparado especialmente para verificar o limite máximo de composição entre o SPSU e o BBIz, como se pode constatar, há uma separação de fases nítida entre o agente de reticulação e o polímero base. Bastante semelhante àquelas apontadas na seção 5.11.



Figura 2 Micrografia da membrana 1A - Topológica

A Figura 2, relativa à membrana 1A exibe contraste de fase, provavelmente entre o agente de reticulação e o polímero base, bem como descontinuidades. No mais o aspecto do material é homogêneo.



Figura 3 Micrografia da membrana 2C - topológica

A Figura 3 expõe um detalhe interessante na superfície da membrana 2C, provavelmente fruto de um arrancamento de parte dela no momento de retirá-la do molde. Vê-se um material característico de fibra (elevada razão de aspecto) na subcamada, enquanto o material restante mostra superfície bastante homogênea.



Figura 4 Micrografia da membrana 5C – detalhe das bordas

A Figura 4 exibe detalhes das bordas da membrana 5C, como visto na seção 5.11, aqui também se pode ter uma ideia das descontinuidades do material, dispersas homogeneamente, lembrando que esta imagem foi preparada para visualização da parte superficial da membrana. Além disso, o aspecto geral do material é bastante homogêneo.



Figura 5 Micrografia da membrana 6A – detalhe das bordas

A Figura 5, também mostra detalhe das bordas, neste caso, da membrana 5C, aqui também se pode ter uma visão das descontinuidades do material dispersas homogeneamente, o aspecto geral do material é homogêneo.



Figura 6 Micrografia da membrana 6B - topológica

A Figura 6 mostra a topologia da membrana 6B, bastante regular e homogênea, as "listras" podem ser atribuíveis a riscos contidos na superfície do molde de vidro, comunicados à superfície da membrana, por ocasião da cura.



Figura 7 Micrografia da membrana 7A – topológica

A Figura 7 expõe uma série de pequenas agulhas, neste caso, não se podem atribuir defeitos na superfície do molde. Nitidamente percebe-se um contraste de fases, provavelmente entre o agente de reticulação e o polímero base, revelando-se disperso homogeneamente, pelo menos nessa região selecionada.



Figura 8 Micrografia da membrana 7C – detalhe das bordas

A Figura 8 apresenta detalhes da borda da membrana 7C, donde se podem depreender as descontinuidades distribuídas pelo material, aspecto homogêneo.



Figura 9 Micrografia da membrana 8A - topológica

Idem, comentários sobre a Figura 7.

## Anexo V Estrutura de membrana com água retida





Sentido preferencial de entrada de moléculas de água na membrana;

Superfície da membrana em contato com os eletrodos.

## Livros Grátis

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

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 Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo