

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL BASEADAS EM POLI(ÉTER ÉTER CETONA SULFONADO)
CONTENDO DERIVADOS DO BENZOIMIDAZOL E ÁCIDO
FOSFOTÚNGSTICO

Fabício Celso

Tese para obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais

Porto Alegre, Dezembro de 2007.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL BASEADAS EM POLI(ÉTER ÉTER CETONA SULFONADO)
CONTENDO DERIVADOS DO BENZOIMIDAZOL E ÁCIDO
FOSFOTÚNGSTICO

Fabício Celso

Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais

Trabalho realizado no Instituto de Química UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais - PGCIMAT, em parceria com o Instituto de Macromoléculas da UFRJ, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Professora Orientadora: Raquel Santos Mauler

Professor Co-Orientador: Ailton de Souza Gomes

Porto Alegre, Dezembro de 2007.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho,
o meu reconhecimento.

Ao CAPES e ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

À professora Raquel dos Santos Mauler, pela paciência, pelo estímulo, pelo
acompanhamento e pelos esforços dispendidos para obter os recursos
necessários
para a realização deste trabalho.

Ao professor Ailton de Souza Gomes, pela idealização deste trabalho e pelo
auxílio durante diversas dúvidas na realização do trabalho.

À professora Luiza Magno de Carvalho pelas poucas, porém muito produtivas,
conversas a respeito desse trabalho.

Ao pessoal do Laboratório K212, Laura, Patrícia, Carmen, Creusa, Evelise,
Cleide, Luciana, Charles, Luciano, Tarcísio,
pelo ambiente de descontração e pelas úteis discussões acerca de diversos
temas, muitas vezes além de polímeros e nanocompósitos.

Ao pessoal do IQ/UFRGS, por proporcionar um ótimo ambiente para o
desenvolvimento deste trabalho e pelo apoio na resolução das questões
práticas do dia-a-dia.

Ao pessoal do IMA/UFRJ, pela presteza e excelente interação, facilitando muito
o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do IMA/UFRJ, Florêncio, Acácio, Igor, Vinícius e Flávio, pelo
suporte durante minha estada no IMA/UFRJ.

Aos meus amigos pelos momentos de descontração e pela amizade
incondicional.

À minha companheira Gabriela Perry e sua família, pelo apoio sempre
presente.

Aos meus pais, Carmen e Aldo, por terem possibilitado minha chegada até aqui
e pelo apoio para seguir adiante.

SUMÁRIO

RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XIV
1. Revisão Bibliográfica.....	1
1.1. A tecnologia das células a combustível.....	2
1.2. Histórico da tecnologia das células a combustível	3
1.3. Tipos de células a combustível.....	6
1.4. O eletrólito e o desempenho das células a combustível	6
1.5. Membranas poliméricas para células a combustível	8
1.5.1. Membranas perfluoradas	9
1.5.2. Membranas de polímeros hidrocarbonetos.....	11
1.5.3. Membranas de polímeros aromáticos.....	11
1.5.4. Blendas ácido-base	12
1.5.5. PEEK sulfonado utilizado na obtenção de membranas.....	14
1.5.5.1. Membranas contendo SPEEK puro	16
1.5.5.2. Membranas contendo SPEEK reticulado	17
1.5.5.3. Membranas compósitas contendo SPEEK	20
1.5.5.4. Membranas contendo SPEEK amorfo.....	20
1.5.6. Condutividade iônica das membranas poliméricas	23
1.5.6.1. A condutividade de prótons das membranas poliméricas em água.....	23
1.5.6.2. A condutividade de prótons das membranas poliméricas na ausência de água.....	27
2. Proposta do trabalho	35
3. Experimental	36
3.1. Materiais utilizados, suas abreviações e fornecedores	36
3.2. Metodologia.....	36
3.2.1. Sulfonação do PEEK	36
3.2.2. Síntese de derivados do benzoimidazol.....	38
3.2.2.1. Derivados do benzoimidazol obtidos a partir de glicóis.....	38
3.2.2.2. Derivados do benzoimidazol obtidos a partir de dibromo n-alcenos	39
3.2.3. Caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados.....	39
3.2.4. Caracterização térmica dos derivados do benzoimidazol na forma sólida	40
3.2.5. Produção das membranas	40
3.2.6. Caracterização das membranas.....	43
3.2.6.1. Propriedades mecânicas.....	43
3.2.6.2. Estabilidade térmica	44
3.2.6.3. Comportamento das membranas em água e etanol	44
3.2.6.4. Condutividade iônica.....	45
3.2. Disposição dos resíduos e segurança no laboratório	46

4. Resultados e discussão.....	47
4.1. Sulfonação do PEEK	47
4.2. Síntese dos derivados do benzoimidazol.....	50
4.3. Formação das membranas SPEEK/BZI.....	56
4.4. Propriedades mecânicas das membranas.....	57
4.4.1. Influência do grau de sulfonação nas propriedades mecânicas	57
4.4.2. Influência dos precursores dos derivados do benzoimidazol nas propriedades mecânicas	63
4.4.3. Influência da razão molar SO ₃ /BZI dos derivados do benzoimidazol nas propriedades mecânicas	66
4.4.4. Influência do ácido fosfotúngstico nas propriedades mecânicas.....	69
4.5. Estabilidade térmica das membranas.....	71
4.5.1. Sulfonação do PEEK e sua influência na estabilidade térmica	73
4.5.2. O solvente utilizado e sua influência na estabilidade térmica	75
4.5.3. Umidade dos filmes e sua influência na estabilidade térmica.....	75
4.5.4. Derivados do benzoimidazol e sua influência nas propriedades térmicas dos filmes.....	76
4.5.5. Influência do ácido fosfotúngstico nas propriedades térmicas dos filmes	78
4.6. Comportamento das membranas em água e etanol	86
4.6.1. Comportamento em água das membranas de baixa razão molar SO ₃ /BZI	86
4.6.2. Comportamento em água das membranas de alta razão molar SO ₃ /BZI contendo HPW.....	90
4.6.3. Comportamento das membranas após imersão em água e secagem	94
4.6.3. Comportamento em etanol das membranas contendo alta razão molar SO ₃ /BZI	95
4.7. Condutividade iônica das membranas	96
4.7.1. Condutividade das membranas em água	96
5. Conclusões.....	99
6. Sugestões para trabalhos futuros.....	101
7. Referências bibliográficas	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de um sistema de geração de energia elétrica baseado em células a combustível que utiliza hidrogênio como combustível	2
Figura 2 – a) bateria de gás de Groove; b) Cadeia de gás de Groove alimentando um eletrolisador ⁴	3
Figura 3 – Célula a combustível alcalina utilizada nos ônibus espaciais da NASA ⁴	4
Figura 4 – Representação esquemática de funcionamento de uma célula a combustível que utiliza membrana polimérica como eletrólito	5
Figura 5 – Estruturas de membranas ionoméricas perfluoradas contendo ácido sulfônico	10
Figura 6 – Algumas estruturas de polímeros aromáticos	12
Figura 7 – Comparação da condutividade de PEEKs sulfonados com graus de sulfonação (GS) entre 20–65% em função da temperatura a 100% de umidade.	15
Figura 8 – Curvas de perda de massa (TGA) e derivada da perda de massa (DTGA) de SPEEK de grau de sulfonação 52 ⁶⁰	16
Figura 9 – Esquema de síntese do SPEEK utilizado para obtenção de membranas reticuladas ^{38,41}	17
Figura 10 – Estrutura do copolímero em bloco de SPEEK ⁶¹	18
Figura 11 – Esquema de sulfonação do PEEK e do PEKEKK. São mostrados todos os possíveis sítios de sulfonação ⁶³	19
Figura 12 – Estruturas das unidades repetitivas do PEEK-WC (R = H, x = y = 1) e do SPEEK-WC (R = SO ₃ H, x + y = 0,15–0,39) ⁷⁵	21
Figura 13 – Condutividade de prótons das membranas SPEEK-WC e Nafion em função da temperatura, a 100% de umidade relativa ⁷⁶ . Os graus de sulfonação de SP-A e SP-B são 82% e 56%, respectivamente.	21
Figura 14 – Condutividade de prótons das membranas de SPEEK-WC em função do grau de sulfonação, a 100% de umidade relativa e diferentes temperaturas ⁷⁶	22
Figura 15 – Permeabilidade dos vapores de água (H ₂ O) e metanol (MeOH) a 50°C em relação ao grau de sulfonação (GS) das membranas de SPEEK-WC e membranas Nafion 117 comerciais ⁷⁸ . Para Nafion foi assumido GS = 1.	22
Figura 16 – Coeficiente de condutividade protônica D_{σ} e o coeficiente de difusão molecular D_{H_2O} para dois polímeros diferentes em função da fração de volume de água. Os valores da água pura são dados para comparação.	25

Figura 17 – Ilustração em duas dimensões de algumas características microestruturais da membrana Nafion (a) e da membrana produzida com SPEEK (b) ⁴⁸	26
Figura 18 – (a) Ilustração do fenômeno de transporte das espécies iônicas na membrana Nafion; (b) Ilustração esquemática do modelo de agregados iônicos (clusters) ⁶	26
Figura 19 – Representação esquemática da estrutura de um composto contendo dois imidazóis espaçados por dois óxidos de etileno: a) estado sólido cristalino, revelado por difração de raios-X, b) estado líquido sugerido através de estudo de RMN ⁸²	27
Figura 20 – Estrutura molecular idealizada de um novo copolímero híbrido orgânico-inorgânico grafitizado com anéis imidazóis ¹⁰⁸	30
Figura 21 – Condutividade <i>versus</i> temperatura da membrana de ácido píválico contendo 5% de imidazol (base molar).....	31
Figura 22 – Estruturas moleculares do Poli(óxido de fenileno) sulfonado (a) e do imidazol (b) ¹¹²	33
Figura 23 – Estrutura do poli(éter éter cetona) sulfonado - SPEEK ²⁰	47
Figura 24 – Grau de sulfonação <i>versus</i> tempo de reação dos SPEEKs	49
Figura 25 – Representação esquemática da rota de síntese dos compostos derivados do benzoimidazol.....	50
Figura 26 – Estruturas químicas dos derivados do benzoimidazol, suas abreviações e massas molares.....	51
Figura 27 – Espectro no infravermelho do tetraetileno glicol.....	52
Figura 28 – Espectro no infravermelho do composto TE-Br.....	53
Figura 29 – Espectro de ¹ H RMN do composto BUT-BZI.....	53
Figura 30 – Espectro de CG-MS do composto BUT-Br.....	54
Figura 31 – Espectro de CG-MS do composto BUT-BZI.....	55
Figura 32 – Termograma de DSC dos compostos BUT-BZI e DEC-BZI; Taxa de aquecimento: 10°C/min.....	56
Figura 33 – Curvas de tensão <i>versus</i> deformação de membranas produzidas com SPEEK de GS 52 e GS 62 (membranas armazenadas na umidade ambiente).	58
Figura 34 – Variação da Tan δ com a temperatura de membranas produzidas com SPEEK de GS 52 e GS 62 (membranas armazenadas na umidade ambiente).	59
Figura 35 – Curvas de tensão <i>versus</i> deformação de membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e GS 65 (membranas completamente secas).	59
Figura 36 – Variação da Tan δ com a temperatura de membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e GS 65 (membranas secas).....	60
Figura 37 – Variação da Tg com o grau de sulfonação do SPEEK na forma de pó ⁶⁶	61

Figura 38 – Variação da $\text{Tan } \delta$ com a temperatura de membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e GS 65 contendo o mesmo derivado do benzoimidazol (membranas secas).....	62
Figura 39 – Comportamento de tensão <i>versus</i> deformação das membranas contendo SPEEK de GS 62 com dois derivados do benzoimidazol distintos (BUT-BZI e TE-BZI). Membranas na umidade ambiente.	64
Figura 40 – Comportamento de tensão <i>versus</i> deformação das membranas contendo SPEEK de GS 55 com quatro derivados do benzoimidazol distintos (BUT-BZI, DEC-BZI, TE-BZI e PE-BZI). Membranas secas.....	64
Figura 41 – Variação da $\text{Tan } \delta$ com a temperatura para SPEEK de GS 55 contendo diversos tipos de derivados do benzoimidazol com razão $\text{SO}_3/\text{BZI} = 1$. Membranas secas.....	65
Figura 42 – Comportamento de tensão <i>versus</i> deformação para diversas razões SO_3/BZI de um mesmo espaçador e SPEEK de DS 52. Membranas na umidade ambiente.....	67
Figura 43 – Variação da $\text{Tan } \delta$ com a temperatura para diversos tipos de espaçadores e SPEEK de DS 52. Membranas na umidade ambiente.....	68
Figura 44 – Estruturas moleculares do HPW: a) ânion fosfotungstato; b) estrutura proposta por Keggin.....	70
Figura 45 – Variação da $\text{Tan } \delta$ com a temperatura para membranas de SPEEK de GS 56 contendo derivados do benzoimidazol e 5% em massa de HPW. Membranas secas.....	71
Figura 46 - Temperatura onde a perda de massa das membranas atinge 2% e 5%.....	73
Figura 47 - PEEK, SPEEK de graus de sulfonação 56 e 65 e filmes de SPEEK de graus de sulfonação 56 e 65: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.	74
Figura 48 - Membranas de SPEEK de graus de sulfonação 56 e 65, secas e úmidas: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.....	77
Figura 49 - Membranas de SPEEK de GS 65 contendo diversos derivados do benzoimidazol: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.....	79
Figura 50 – Membranas de SPEEK de GS 56 e 65 contendo derivados do benzoimidazol e 30% em massa de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.....	80
Figura 51 - Membranas de SPEEK de GS 56 contendo derivados do benzoimidazol obtidos a partir do dibrometo de decila, com diversos percentuais de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.	82
Figura 52 - Membranas de SPEEK de GS 56 contendo derivados do benzoimidazol obtidos a partir do tetraetileno glicol, com diversos	

percentuais de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.	83
Figura 53 - Membranas de SPEEK de GS 65 contendo derivados do benzoimidazol obtidos a partir do dibrometo de decila, com diversos percentuais de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.	84
Figura 54 – Membranas de SPEEK de GS 65 contendo derivados do benzoimidazol obtidos a partir do tetraetileno glicol, com diversos percentuais de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.	85
Figura 55 – Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 55 contendo derivados do benzoimidazol oriundos de n-alcanos, submetidas à imersão em água durante 24h a 25°C.	87
Figura 56 – Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 55 contendo derivados do benzoimidazol oriundos de n-alcanos, submetidas à imersão em água durante 24h a 25°C e 1h a 80°C.	88
Figura 57 - Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 55 e 62 submetidas à imersão em água durante 2h na temperatura de 60°C.	89
Figura 58 - Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 55 e 62 submetidas à imersão em água durante 48h na temperatura de 60°C.	89
Figura 59 – Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 56 submetidas à imersão em água durante 24h na temperatura ambiente.	91
Figura 60 - Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 65 submetidas à imersão em água durante 24h na temperatura ambiente.	91
Figura 61 - Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e 65 submetidas à imersão em água durante 24h na temperatura ambiente e 1h na temperatura de 80°C.	92
Figura 62 – Perda de massa de algumas membranas produzidas com SPEEK de GS 56 depois da secagem nas condições descritas.	94
Figura 63 - Variação de massa em etanol das membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e 65, submetidas às condições descritas.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de células a combustível	7
Tabela 2 – Propriedades das membranas catiônicas comerciais ⁶	24
Tabela 3 – Composição das membranas preparadas na primeira batelada	41
Tabela 4 – Composição das membranas preparadas na segunda batelada ...	43
Tabela 5 – Sulfonação do PEEK; Temperatura: 50°C.....	48
Tabela 6 – Derivados do benzoimidazol sintetizados, suas condições de síntese e abreviações	51
Tabela 7 – Tg indicada através dos picos máximos em Tan δ , para membranas de GS 55 e distintos espaçadores.	66
Tabela 8 – Tg indicada através dos picos máximos em Tan δ , para membranas de GS = 52, para o mesmo derivado do benzoimidazol com distintas razões molares SO ₃ /BZI.....	68
Tabela 9 - Percentual de perda de massa das membranas secas e úmidas, em diversas temperaturas.....	72
Tabela 10 - Condição das membranas no teste de imersão em água e após secas.....	90
Tabela 11 – Condutividade* das membranas da primeira batelada; úmidas, na temperatura ambiente e a 80°C	98

LISTA DE ABREVIÇÕES

- AFC – Alkaline fuel cell, célula a combustível que utiliza eletrólito líquido alcalino
- BZI – Benzoimidazol
- CDCl_3 – clorofórmio deuterado
- DEFC – Direct ethanol fuel cell, célula a combustível de etanol líquido
- DMA – analisador dinâmico-mecânico
- DMAc – Dimetil acetamida
- DMF – Dimetil formamida
- DMFC – Direct methanol fuel cell, célula a combustível de metanol líquido
- DMSO – dimetil sulfóxido
- DS – grau de sulfonação
- DSC – Calorimetria diferencial exploratória
- H_3PO_4 – ácido fosfórico
- HPW – ácido fosfotúngstico
- IEC – capacidade de troca iônica
- KOH – hidróxido de potássio
- MCFC – Molten carbonate fuel cell, célula a combustível que utiliza carbonatos fundidos como eletrólito
- NASA – National Aeronautics and Space Administration – Agência espacial Norte-Americana
- NaOH – hidróxido de sódio
- NMP – n-metil-2-pirrolidona
- PAFC – Phosphoric acid fuel cell, célula a combustível que utiliza ácido fosfórico como eletrólito
- PBI – Poli(benzoimidazol)
- PEEK – poly(ether ether ketone) – poli(éter éter cetona)
- PEI – Poli(éter imida)
- PEMFC – proton exchange membrane fuel cell ou polymer electrolyte fuel cell, designação para célula a combustível que utiliza eletrólito polimérico
- PES – poli(éter sulfona)
- PEGMEA – poli(etileno glicol) metil éter acrilato
- PEO – poli(óxido de etileno)
- PPO – poli(óxido de fenileno)
- PSU – poli(sulfona)

- PTMO – poli(tetra óxido de metileno)
- PVA – Poli(álcool vinílico) ou álcool poli(vinílico)
- P4PV – poli(4-vinil piridina)
- RMN – ressonância magnética nuclear
- SOFC – Solid oxide fuel cell, célula a combustível que utiliza óxidos sólidos como eletrólito
- SPEEK – sulfonated poly (ether ether ketone) – poli(éter éter cetona) sulfonado;
- SPEEK-WC – poli(éter éter cetona) amorfo
- SPEKEKK – sulfonated poly(ether ketone ether ketone ketone) – poli(éter cetona éter cetona cetona) sulfonado
- SPPO – poli(óxido de fenileno) sulfonado
- SPPSU – sulfonated poly(phenyl sulphone) – poli(fenil sulfona) sulfonado
- Tg – temperatura de transição vítrea
- TGA – Análise termogravimétrica

RESUMO

Neste trabalho, membranas poliméricas de poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK), contendo derivados do benzoimidazol e ácido fosfotúngstico (HPW) foram desenvolvidas e avaliadas para uso em células a combustíveis que utilizam membrana polimérica (PEMFC).

O poli(éter éter cetona) (PEEK) foi sulfonado com ácido sulfúrico, produzindo a funcionalização da cadeia polimérica principal através da inserção de grupos ácido sulfônico, que são os responsáveis pela condutividade de prótons em água.

Derivados do benzoimidazol sintetizados a partir de glicóis e dibrometos de alquila foram utilizados na composição das membranas com o objetivo de melhorar a condutividade de prótons em baixas condições de umidade. HPW foi adicionado na composição das membranas, a fim de aumentar a condutividade de prótons.

As membranas foram avaliadas considerando estabilidade térmica, propriedades mecânicas, absorção de água e etanol, e condutividade de prótons em água.

Os resultados mostraram que as propriedades e o desempenho dependem da composição da membrana. Alto grau de sulfonação do SPEEK aumenta a condutividade de prótons e também aumenta a absorção de água e etanol. Derivados do benzoimidazol promovem a redução da absorção de água e etanol, mas também reduzem a condutividade de prótons em água. A adição de HPW na composição de membrana aumenta sua condutividade de prótons e reduz a estabilidade térmica da cadeia polimérica principal.

ABSTRACT

In this work, membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) containing benzimidazole derivatives and phosphotungstic acid (HPW) were developed and evaluated for potential use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC).

PEEK was sulfonated with sulfuric acid to promote functionalization in the polymer backbone by insertion of sulfonic acid groups, that are responsible for the proton conduction in water media.

Benzimidazole derivatives synthesized from glycols and n-alkane dibromides were used in the membrane composition in order to improve the protonic conduction in low humidity conditions. HPW was also introduced in the membrane composition, with the aim of increasing the proton conductivity.

The membranes were evaluated concerning the thermal stability, mechanical properties, water and ethanol swelling and proton conductivity in water.

Results shown that properties and performance depends on membrane's composition. Higher sulfonation degree on SPEEK matrix increase the proton conductivity and also increase the water and ethanol swelling. Benzimidazole derivatives promotes reduction in the water/ethanol swelling, but also reduces the proton conductivity in water at high humidity. Addition of HPW in the membrane composition promotes higher proton conductivity in humidified conditions and reduces the thermal stability of the polymer backbone.

1. Revisão Bibliográfica

Ao longo dos anos, a sociedade moderna vem enfrentando uma série de dificuldades de crucial importância para o futuro da humanidade. Dentre os principais problemas detectados, apresentam-se o esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente. Esses problemas estão fortemente relacionados entre si, pois uma das principais fontes de poluição ambiental é justamente o uso cada vez maior de combustíveis fósseis para produzir energia¹.

O desenvolvimento de energias alternativas renováveis, não poluentes e de baixo custo constitui-se, então, um dos grandes desafios da sociedade contemporânea. A substituição de um modelo de geração de energia baseado em combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão), que afeta o clima e gera poluição, por um modelo baseado em fontes energéticas renováveis (biomassa, eólica, solar, hidroelétrica, células a combustível), é uma questão atual de suma importância. Da descoberta e utilização de novas alternativas de energia auto-sustentáveis dependerá a própria preservação do planeta para o futuro.

A partir desta constatação, surgem, a cada dia, mais estudos e investimentos em inúmeras possibilidades de utilização de fontes alternativas de energia. Acredita-se que nas próximas décadas deverão coexistir várias fontes de energia renováveis e pouco poluentes, o que determinará um quadro econômico global completamente diferente daquele em que vivemos nos últimos 100 anos¹. Nesse contexto encontram-se os estudos referentes ao desenvolvimento da tecnologia das células a combustível.

As células a combustível correspondem a uma tecnologia de geração de energia elétrica de baixo impacto ambiental que vem sendo desenvolvida de forma intensa nos últimos 20 anos, principalmente nos países desenvolvidos, como Alemanha, Estados Unidos da América e Japão, e em desenvolvimento, como Índia, China e Brasil.

1.1. A tecnologia das células a combustível

As células a combustível são dispositivos de conversão de energia química em energia elétrica. Seu modo de operação é similar ao das baterias convencionais, sendo que diferem destas devido à alimentação contínua de um combustível. Numa célula a combustível ocorre conversão do hidrogênio, ou de combustíveis que contenham alta concentração de hidrogênio, diretamente em energia elétrica através de uma reação eletroquímica do hidrogênio e do oxigênio, produzindo água e calor como subprodutos da reação.

A alta eficiência de conversão energética, o baixo nível de emissões atmosféricas, o baixo nível de ruído e o reduzido custo de manutenção compreendem os principais fatores que tornam essa tecnologia muito preferível em relação a outras formas de dispositivos de conversão de energia. Um sistema gerador de energia elétrica a partir de células a combustível é mostrado esquematicamente na Figura 1.

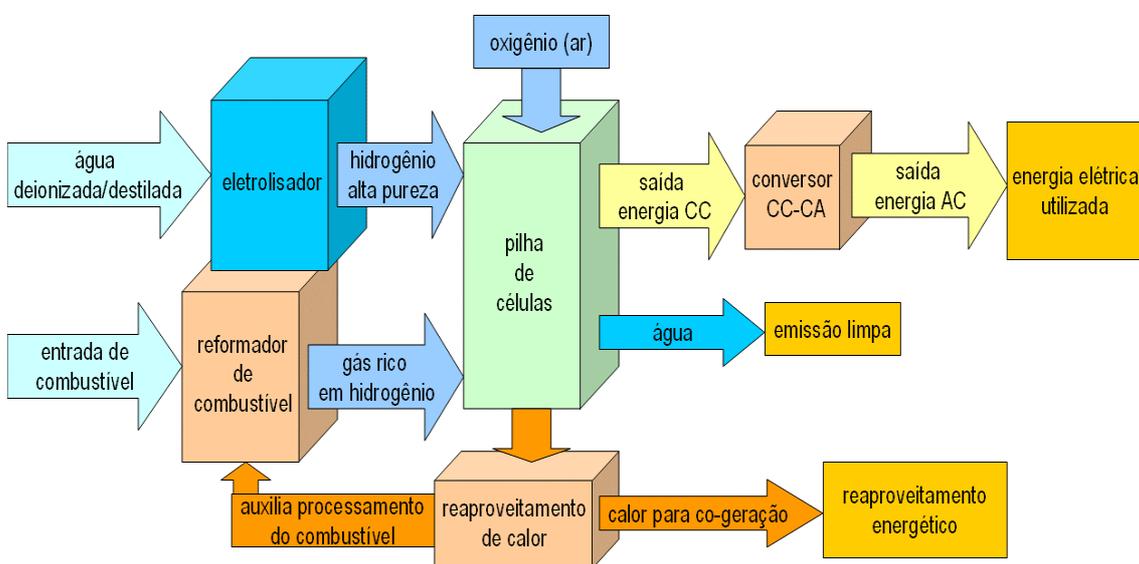


Figura 1 – Representação esquemática de um sistema de geração de energia elétrica baseado em células a combustível que utiliza hidrogênio como combustível²

1.2. Histórico da tecnologia das células a combustível

Descobertas em 1839, pelo jurista e cientista amador Sir Willian Grove, durante experimentos com eletrólise³, as primeiras células a combustível utilizavam eletrodos de platina e ácido sulfúrico como eletrólito. Devido aos problemas inerentes à corrosão de metais em meio ácido, somente por volta de 1950 houve um desenvolvimento mais significativo na tecnologia relacionada às células a combustível. Naquela época, Francis Bacon, produziu com sucesso a primeira célula a combustível prática, na versão alcalina, que utilizava eletrólito alcalino (KOH líquido) em vez de ácido sulfúrico, sendo os eletrodos construídos de níquel sinterizado^{3,4}.

A Figura 2 mostra o sistema de células a combustível inventado por Grove.

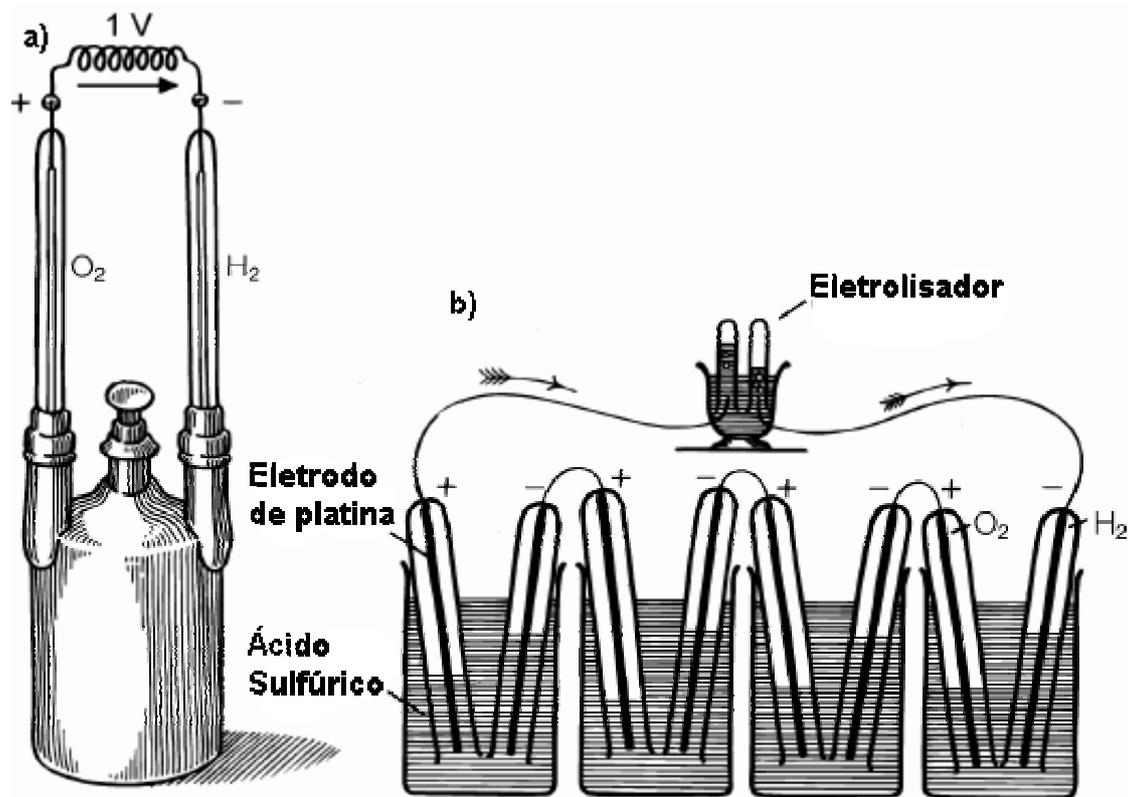


Figura 2 – a) bateria de gás de Grove; b) Cadeia de gás de Grove alimentando um eletrolisador⁴

Entre 1950 e 1980, durante a Guerra Fria, a International Fuel Cells e a General Electric, nos Estados Unidos da América, foram responsáveis pelo desenvolvimento das células a combustível como geradores de energia elétrica para os programas espaciais Gemini e Apollo^{3,4}.

Nos anos de 1960, através do trabalho de Thomas Grubb e Leonard Niedrach, foi inventada e desenvolvida a primeira célula a combustível com membrana polimérica utilizada como eletrólito⁴.

Nos anos de 1970, novamente através da International Fuel Cells, foi desenvolvida uma célula a combustível para o Ônibus Espacial da NASA. No programa dos ônibus espaciais, as células a combustível demonstraram incrível confiabilidade. Até o ano de 2001, foram 106 missões e mais de 82000 horas de operação. Nessa mesma época, a empresa Du Pont desenvolveu as membranas perfluoradas Nafion, com o objetivo inicial de utilização na produção de soda cáustica e que posteriormente mostraram-se muito adequadas para o uso em células a combustíveis, sendo utilizadas como padrão até os dias de hoje^{3,4}.

A Figura 3 mostra um dos três módulos de geração de energia dos ônibus espaciais da NASA, utilizados para prover energia e água potável durante as viagens espaciais. Um módulo produz 12kWw de eletricidade e ocupa um volume de 154 litros.

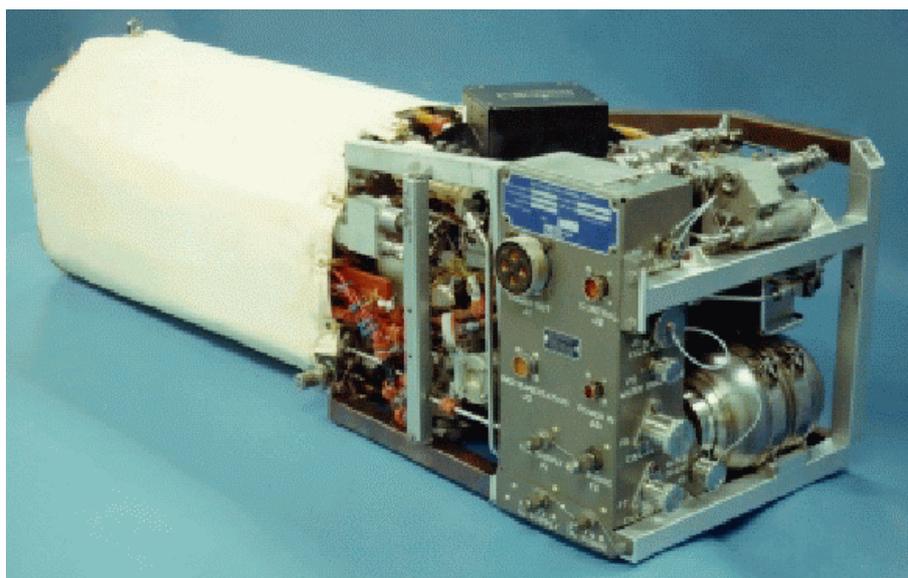


Figura 3 – Célula a combustível alcalina utilizada nos ônibus espaciais da NASA⁴

Na década de 1980, o geofísico canadense Geoffrey Ballard, o químico Keith Prater e o engenheiro Paul Howard estabeleceram a companhia Ballard Power. Utilizando a célula a combustível abandonada pela General Electric, que utilizava uma grande quantidade de platina e cujas patentes haviam expirado, foram buscados meios de aumentar a potência da célula e utilizar materiais mais baratos em sua construção. Trabalhando com o Departamento de Defesa Nacional do Canadá, a Ballard desenvolveu células a combustível com aumento significativo na densidade de energia enquanto reduziu a quantidade de platina utilizada. A partir do desenvolvimento tecnológico obtido nessa época, foi reconhecido que podem ser produzidas células a combustível menores, mais potentes e baratas o suficiente para substituir as tecnologias convencionais de geração de energia elétrica^{3,4}.

Uma célula a combustível que utiliza membrana polimérica é mostrada esquematicamente na Figura 4.

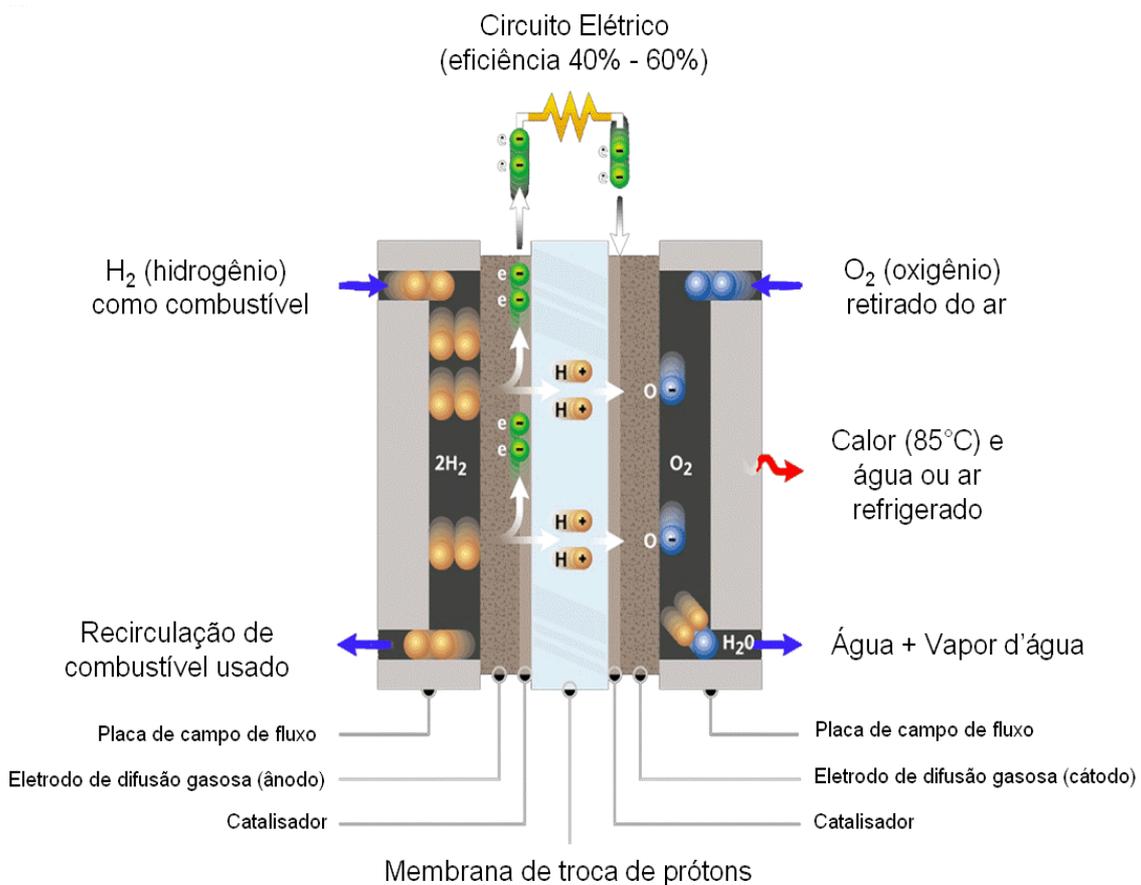


Figura 4 – Representação esquemática de funcionamento de uma célula a combustível que utiliza membrana polimérica como eletrólito⁵

Dos anos de 1980 até os dias atuais, houve evolução tecnológica muito significativa nos componentes das células a combustível. Devido ao desenvolvimento tecnológico na área de materiais, diversos componentes da célula a combustível como placas difusoras, eletrodos, e membranas apresentam melhorias em seu desempenho. Entretanto, mesmo com o grande avanço tecnológico, não foi possível, até o momento, desenvolver células a combustível que gerem energia elétrica a um custo compatível com as diversas aplicações pretendidas⁶.

Uma vez que este trabalho trata do desenvolvimento de eletrólito polimérico sólido (membrana) para aplicação em células a combustível, a revisão da literatura enfatizou o estudo das membranas poliméricas utilizadas em células a combustível e suas particularidades.

1.3. Tipos de células a combustível

A classificação das células a combustível geralmente é feita a partir do eletrólito que é utilizado na sua fabricação. A Tabela 1 mostra os tipos de células a combustível a partir do eletrólito de origem, bem como suas possíveis aplicações.

1.4. O eletrólito e o desempenho das células a combustível

O desempenho das células a combustível está diretamente relacionado ao desempenho apresentado pelo eletrólito. Eletrólitos líquidos geralmente apresentam um alto desempenho, mas apresentam também um desgaste muito rápido do sistema devido à corrosão das partes metálicas em contato com o líquido condutor de prótons. Eletrólitos sólidos, também chamados membranas, apresentam incidência muito menor de corrosão, aliada a uma condução de prótons satisfatória⁶.

Tabela 1 – Tipos de células a combustível⁷⁻⁸

Tipo	Eletrólito	T (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PEMFC DMFC Polímero condutor de prótons	Polímero orgânico sólido.	40-120	Alta densidade de potência. Baixa temperatura, partida rápida. Eletrólito sólido dificulta corrosão.	Custo da membrana. Contaminação do catalisador com CO. Sensibilidade a impurezas no combustível. Cátodo de Pt.	Energia portátil. Transporte (veículos terrestres). Unidades estacionárias de baixa potência. Até 100 kW.
AFC KOH concentrado	Matriz embebida em solução aquosa de hidróxido de potássio.	70-100	Cinética de redução de oxigênio favorável (rápida reação catódica no eletrólito alcalino = alta performance).	Vida útil limitada por contaminação do eletrólito com CO ₂ . Remoção de CO ₂ do combustível e saídas de ar se fazem necessários.	Veículos Militares e Espaciais. Até 100 kW.
PAFC Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	Matriz embebida em ácido fosfórico líquido.	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico. Até 85% de eficiência com co-geração. Tolerância a CO (até 1%)	Vida útil limitada pela corrosão. Baixa corrente e potência. Grande tamanho/peso. Cátodo de Pt.	Unidades estacionárias de média potência. Co-geração de eletricidade / calor. Até 200 kW.
MCFC Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	Matriz embebida em uma solução de lítio, sódio ou carbonato de potássio.	550-1000	Tolerância a CO/CO ₂ . Eletrodos à base de Ni. Reforma interna.	Alta temperatura aumenta a corrosão do cátodo e diminui a vida útil dos componentes da célula. Interface trifásica de difícil controle.	Unidades estacionárias de grande potência. Co-geração de eletricidade / calor. De 250 kW a 25 MW.
SOFC ZrO ₂ (zircônia dopada)	Óxido de zircônia sólido com uma pequena quantidade de yttria adicionada.	600-1000	Alta eficiência (cinética favorável). Eletrólito sólido dificulta corrosão. Reforma interna.	Alta temperatura diminui a vida útil dos componentes da célula. Dificuldades na seleção dos materiais, devido à facilidade de degradação. Expansão térmica.	Unidades estacionárias de grande potência. Co-geração de eletricidade/calor. De 250 kW a 100 MW

Para utilização em células a combustível, a membrana deve apresentar as seguintes propriedades⁶:

- alta condutividade de prótons para suportar elevadas correntes com o mínimo de perdas resistivas e condutividade eletrônica nula;
- resistência mecânica e estabilidade dimensional adequada;
- estabilidade química e eletroquímica nas condições operacionais;
- absorção de umidade adequada;
- passagem mínima de combustível ou oxigênio através da membrana;
- custo de produção compatível com a aplicação pretendida.

Atualmente, o desempenho da membrana depende de dois fatores principais: hidratação e espessura.

O nível de hidratação da membrana influencia a condutividade de prótons, de modo que a absorção de água pela membrana deve atingir um nível adequado para permitir a máxima condutividade⁹. Ao mesmo tempo, é necessário que a membrana mantenha sua estabilidade dimensional sendo então, de fundamental importância o controle da hidrofiliabilidade da membrana.

Algumas vantagens da redução da espessura consistem em uma menor resistência elétrica, um custo mais baixo de produção e uma rápida hidratação. Entretanto, existe um limite ao qual a espessura da membrana pode ser reduzida devido às dificuldades inerentes à fabricação, durabilidade e passagem de combustível através da membrana. Alguns caminhos para o melhor balanço destes fatores pode ser controlar a dispersão das regiões ácidas ou aumentar a densidade de carga na microestrutura da membrana para obter materiais altamente condutores⁶.

1.5. Membranas poliméricas para células a combustível

As membranas poliméricas utilizadas em células a combustível apresentam características de condutividade iônica. Elas são derivadas das membranas poliméricas que contêm grupos funcionais, as quais foram desenvolvidas inicialmente para atuarem como trocadores de íons em processos de purificação de soda e cloro¹⁰⁻¹². Dessa forma, os grupos funcionais presentes

nas membranas poliméricas são determinantes de suas propriedades, sejam elas de troca ou de condutividade iônica.

De uma forma geral, temos membranas trocadoras/condutoras de cátions ou de ânions, dependendo do grupo funcional que lhes é característico. As membranas catiônicas geralmente contêm grupos $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, PO_2N^- , $-\text{AsO}_3^{2-}$ ou $-\text{SeO}_3^-$, enquanto as membranas aniônicas geralmente contêm grupos $-\text{H}_3\text{N}^+$, $-\text{RH}_2\text{N}^+$, $-\text{R}_2\text{HN}^+$, $-\text{R}_3\text{N}^+$, $-\text{R}_3\text{P}^+$ ou $-\text{R}_2\text{S}^+$. Neste trabalho, as membranas de interesse são aquelas que contêm grupos $-\text{SO}_3^-$, onde tais grupos participam efetivamente na condutividade de íons H^+ , também chamados de prótons¹².

Os materiais poliméricos estudados atualmente para obtenção de membranas podem ser classificados entre os seguintes sistemas⁶:

- ionômeros perfluorados;
- polímeros parcialmente fluorados;
- membranas não fluoradas contendo aromáticos na cadeia principal;
- hidrocarbonetos não fluorados;
- blendas ácido-base.

Através da comparação do desempenho real destes diversos sistemas, os ionômeros fluorados apresentam a maioria das propriedades desejadas e, dessa forma, promissores para aplicações em células a combustível^{3,4-8}.

1.5.1. Membranas perfluoradas

As membranas perfluoradas contendo ácido sulfônico são assunto de intensa pesquisa, onde os polímeros-chave utilizados atualmente em aplicações de células a combustíveis portáteis apresentam estrutura perfluorada com grupos ácido sulfônico anexados⁶. O polímero perfluorado mais produzido e utilizado recebe o nome de Nafion, da marca Du Pont. Polímeros similares compreendem Flemion (Asahi Glass), Aciplex-S (Asahi Chemical) e Dow membrane (Dow Chemical). A principal diferença entre tais membranas corresponde ao tamanho de cadeia lateral onde está anexado o grupo ácido sulfônico. A Figura 5 mostra as estruturas moleculares das membranas Nafion e Dow¹³.

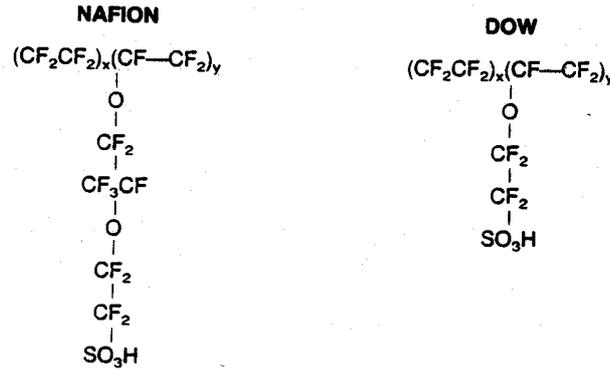


Figura 5 – Estruturas de membranas iônicas perfluoradas contendo ácido sulfônico¹³

Embora esse tipo de membrana atinja um desempenho adequado em operação contínua, é necessária a presença de água na membrana como meio de condução dos prótons, restringindo o sistema de célula a combustível a uma faixa de temperatura de 80 a 120°C e limitando a eficiência na conversão eletroquímica do combustível⁶. Nessa faixa de temperatura, o principal problema que reduz o desempenho da célula corresponde à contaminação do catalisador com monóxido de carbono. Dessa forma, é necessário um combustível (hidrogênio) com alto grau de pureza para operação da célula. Além disso, também se faz necessário um sistema de pressurização e hidratação para manter a água no estado líquido e manter os gases na umidade adequada. Aliados a esses fatores, o alto custo de produção da membrana (US\$ 700/m²), seu complexo e inseguro processo de fabricação e os produtos de decomposição acima de 150°C (intermediários tóxicos e corrosivos), compreendem os principais fatores desfavoráveis a essa classe de materiais para aplicação como membranas em células a combustível⁶. Ainda, especificamente à aplicação em células a combustível de metanol líquido, as membranas perfluoradas apresentam uma elevada queda de desempenho devido a 30% de combustível atravessar a membrana sem ser convertido em energia útil¹⁴.

Atualmente, mesmo com as deficiências inerentes, as membranas Nafion continuam a principal opção como membranas em células a combustível que operam com hidrogênio e metanol. Com o objetivo de superar as desvantagens anteriormente descritas, diversos trabalhos de pesquisa estão sendo desenvolvidos¹⁵⁻¹⁷. Como exemplo, pode-se citar materiais compósitos

contendo Nafion para formar membranas que contenham politiofeno ou heteropoliácidos diferentes, como ácido fosfotungstênico, fosfomolibdênico ou fosfotínico¹⁸. Através da adição de tais materiais a condutividade iônica pode ser aumentada significativamente.

Alguns autores, considerando o desenvolvimento de materiais mais baratos que Nafion, sugerem como aceitável um compromisso entre custo e desempenho, acarretando em alguma diminuição da vida útil do material e suas propriedades mecânicas, desde que sejam atingidos custos adequados à comercialização real do produto na aplicação pretendida. Assim, mesmo que os polímeros hidrocarbonetos tenham sido abandonados anteriormente por apresentarem baixa estabilidade térmica e mecânica, um novo interesse se voltou sobre essa classe de polímeros^{6,19-20}.

1.5.2. Membranas de polímeros hidrocarbonetos

Membranas obtidas a partir de polímeros hidrocarbonetos apresentam diversas vantagens em relação às membranas Nafion. O custo é muito menor, há uma grande disponibilidade comercial desses polímeros e eles apresentam estruturas que permitem a introdução de grupos polares como grupos pendentes com o objetivo de aumentar a absorção de água^{14,18-20}. Algumas aplicações promissoras compreendem membranas de poli (álcool vinílico) (PVA) para células a metanol líquido, pois é sabido que apresentam boas propriedades de impermeabilidade ao metanol¹⁴.

1.5.3. Membranas de polímeros aromáticos

A fim de melhorar a estabilidade em altas temperaturas (acima de 150°C), grupos aromáticos podem ser incorporados diretamente na cadeia principal de um polímero ou o polímero pode ser modificado com grupos volumosos na cadeia principal de maneira que os tornem adequados para a condução de prótons. Poli(arílenos) são polímeros rígidos com temperatura de transição vítrea^a (Tg) acima de 200°C devido à presença de grupos aromáticos

^a A temperatura de transição vítrea, Tg, é a temperatura na qual as cadeias poliméricas passam de um estado estático para um estado dinâmico, onde há mobilidade das cadeias.

rígidos e volumosos, sendo que os anéis aromáticos possibilitam substituição eletrofílica e nucleofílica. Alguns exemplos de polímeros que contém poli(arílenos) na cadeia principal compreendem as poli(sulfonas), poli(éter cetonas), poli(éter arílenos), poli(ésteres) e poli(imidas) ^{14,18-20}. A Figura 6 mostra algumas das estruturas químicas dos polímeros aromáticos mais comuns de serem utilizados para sulfonação e subsequente uso como membranas para células a combustível.

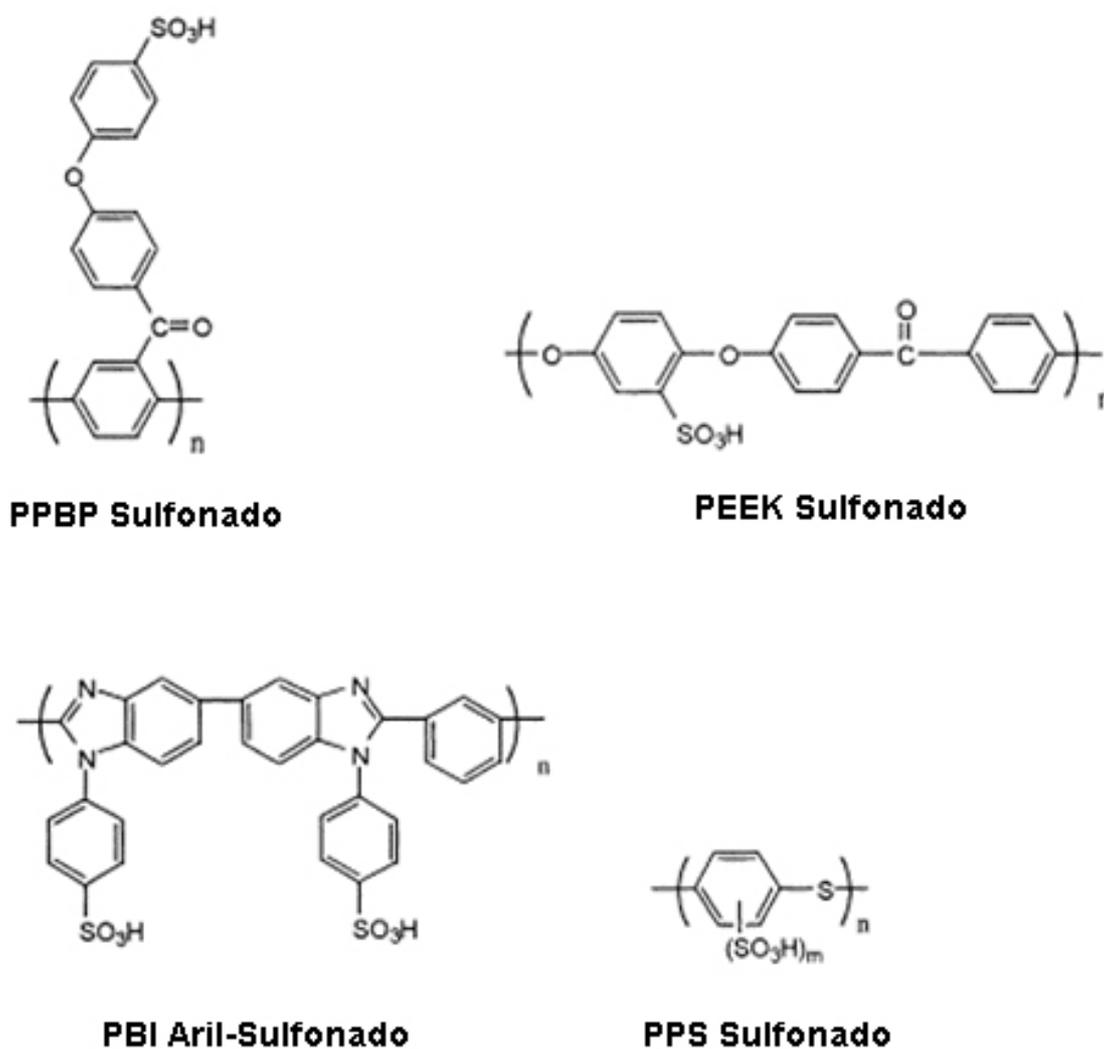


Figura 6 – Algumas estruturas de polímeros aromáticos²⁰

1.5.4. Blendas ácido-base

Complexos do tipo ácido-base têm sido considerados como uma alternativa viável para preparação de membranas que possam manter a alta

condutividade em altas temperaturas sem apresentar os efeitos da desidratação. Genericamente, os complexos ácido-base apropriados para uso como membranas em células a combustível envolvem a incorporação de um componente ácido num polímero alcalino a fim de promover a condutividade de prótons.

Membranas produzidas a partir de blendas ácido-base, quando isentas de umidade, apresentam menor fragilidade do que membranas não reticuladas ou reticuladas através de ligações covalentes. A menor fragilidade das membranas com reticulação iônica é atribuída à flexibilidade das reticulações iônicas. No grupo de Kerres¹⁸, foram desenvolvidos diversos tipos de membranas a partir de blendas ácido-base, consistindo de poli(sulfona) sulfonado (PSU Udel®), poli(éter cetona) sulfonado (PES Victrex®) e poli(éter éter cetona) sulfonado (PEEK Victrex®) como os componentes ácidos e diversas bases poliméricas disponíveis no mercado, como poli(benzoimidazol) (PBI Celazole®), poli(etilenoimina) (PEI) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP), como os componentes básicos. Alguns desses materiais foram utilizados em testes com células a metanol líquido²¹.

A fim de reduzir o grau de inchamento de membranas ionoméricas e, ao mesmo tempo, mantendo a característica de alta condutividade, diversos procedimentos foram desenvolvidos²²:

- 1) Blendas de membranas ionoméricas com polímeros não modificados, produzindo blendas onde as macromoléculas dos componentes na blenda estão entrelaçadas e reticuladas fisicamente através das forças de van-der-Waals;
- 2) Blendas de ionômeros com polímeros capazes de formar pontes de hidrogênio nos ionômeros, como as poliamidas e polieterimidias;
- 3) Preparação de membranas ionoméricas de reticulação covalente;
- 4) Blendas de membranas ionoméricas com polímeros contendo grupos básicos, como PSU aminado, poli(4-vinilpiridina) e polibenzoimidazol.

Comparando as propriedades dos quatro grupos acima mencionados, os pesquisadores chegaram às seguintes conclusões²²: nos tipos supracitados (1) e (2), as interações entre as macromoléculas dos diferentes componentes da blenda são muito pequenas para reduzir de maneira satisfatória o percentual

de inchamento, e no tipo (3) as reticulações covalentes são tão fortes que as membranas se tornam frágeis. No caso do tipo (4), membranas ácido-base, que apresentam interações como reticulações iônicas pela protonação da base e pontes de hidrogênio, apresentam propriedades vantajosas: O percentual de inchamento é marcadamente reduzido e as membranas não se tornam frágeis quando isentas de água. Ambas características são atribuídas à flexibilidade oriunda das interações iônicas e pontes de hidrogênio.

O complexo poli(benzoimidazol)/ácido fosfórico (PBI/H₃PO₄) foi considerado pelos pesquisadores²² como intrigante e, ao mesmo tempo, promissor, tendo sido mostrada a existência de um grande potencial de uso em aplicações de células a combustível que operam em média temperatura.

O principal problema encontrado consiste no reduzido número de polímeros de características básicas que estão disponíveis no mercado, limitando a faixa de propriedades possíveis de serem obtidas.

1.5.5. PEEK sulfonado utilizado na obtenção de membranas

O PEEK sulfonado (SPEEK) vem sendo intensamente estudado na última década para formação de membranas de diversas aplicações, como membranas para uso em separação iônica²³, separação gasosa²⁴, ultrafiltração/nanofiltração²⁵⁻²⁶ e membranas para uso em células a combustível que utilizam metanol líquido²⁷⁻⁵³ e hidrogênio gasoso⁵⁴⁻⁵⁷.

Avanços referentes a funcionalização de poli(benzoimidazol) (PBI) e poli(éter éter cetona) (PEEK) são descritos por Deborah Jones e Jacques Rozière⁵⁸. O trabalho consiste de um estudo sobre o progresso da funcionalização desses dois tipos de polímeros para melhorar sua condutividade de prótons sem perda das propriedades de estabilidade térmica em condições úmidas e estabilidade química tendo em vista a aplicação em membranas para células a combustível, tanto as que utilizam hidrogênio e oxigênio (ar) como aquelas de metanol líquido. Os estudos referem-se a complexação do PBI com ácidos, grafitação de grupos contendo ácido sulfônico sobre o PBI via substituição nos átomos de nitrogênio e sulfonação direta do PEEK. As conclusões obtidas pelos pesquisadores demonstraram que a funcionalização, independente da forma como ela seja realizada,

apresenta uma melhora significativa na condução de prótons nos materiais estudados. Essa melhora foi atribuída ao aumento na densidade de prótons móveis e também ao aumento de absorção de água. Também foi relatado que o grau de sulfonação deve ser controlado porque o aumento da característica hidrofílica do polímero pode produzir um material excessivamente macio e flexível, pode proporcionar inchamento irreversível e pode promover a solubilidade do polímero em água, em casos extremos. Os resultados de condutividade de prótons obtidos pelos materiais referidos no trabalho foram excelentes (maior que $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$), conforme ilustrado pela Figura 7. Nota-se que o aumento no grau de sulfonação do PEEK propicia uma maior condutividade, superando inclusive a membrana Nafion, no caso da membrana de PEEK sulfonado de grau de sulfonação 65%.

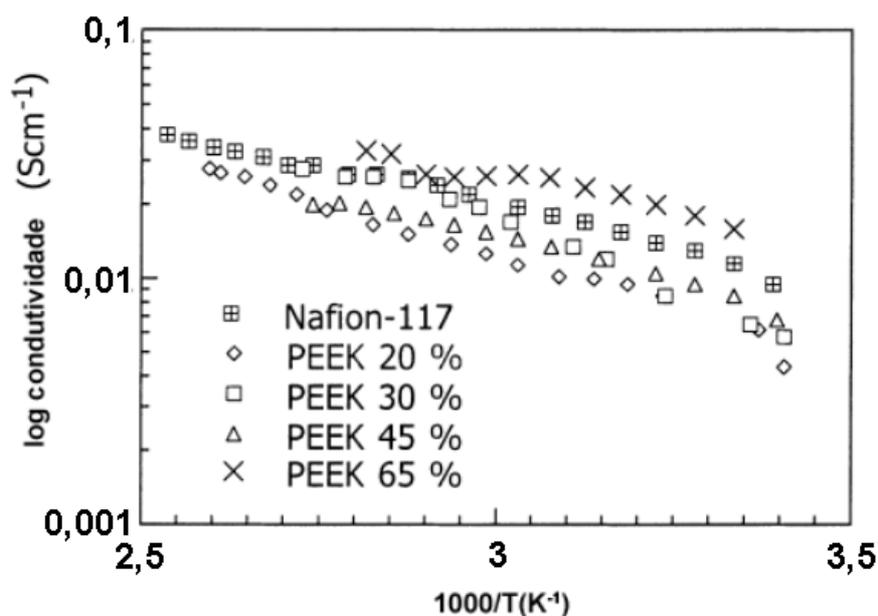


Figura 7 – Comparação da condutividade de PEEKs sulfonados com graus de sulfonação (GS) entre 20–65% em função da temperatura a 100% de umidade⁵⁹.

Entretanto, outras questões importantes precisam ser resolvidas, particularmente a estabilidade das membranas em células a combustível operando em longos períodos. Essa estabilidade de longo prazo depende de fatores como a passagem de reagentes através da membrana, suscetibilidade à degradação por radicais e necessidade de um sistema pressurizado para manter um teor de hidratação satisfatório, entre outros. Desta forma, os

autores⁵⁸ consideram essencial para operação em temperaturas mais altas (em torno de 150°C) um sistema otimizado, onde sejam projetados membranas e os eletrodos específicos para esse fim.

1.5.5.1. Membranas contendo SPEEK puro

Membranas produzidas com SPEEK puro de diversos graus de sulfonação foram preparadas utilizando diversos solventes⁶⁰. A utilização de dimetil formamida (DMF) ou dimetil acetamida (DMAc) formam membranas de baixa cristalinidade com estrutura amorfa, enquanto dimetil sulfóxido (DMSO) forma membranas de estrutura cristalina, o que pode inibir a condução de prótons. Na Figura 8 é mostrado o resultado obtido na análise termogravimétrica (TGA) do pó de SPEEK de GS 52, onde nota-se que ocorre a perda de massa inicial de aproximadamente 10%, que corresponde à massa de água absorvida da umidade ambiente⁶⁰. A 280°C inicia a perda dos grupos sulfônicos, enquanto a cadeia polimérica do polímero sulfonado inicia a degradação em volta dos 350°C e termina em volta dos 650°C.

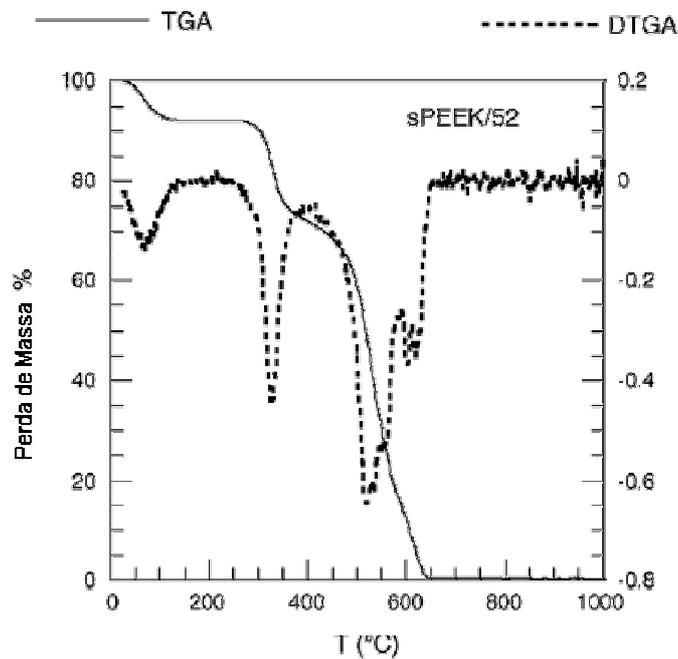


Figura 8 – Curvas de perda de massa (TGA) e derivada da perda de massa (DTGA) de SPEEK de grau de sulfonação 52⁶⁰.

Os resultados obtidos de resfriamento das membranas na técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) indicam que as moléculas de água

presente nas membranas apresentam-se intimamente ligadas aos grupos sulfônicos. O aumento do grau de sulfonação aumenta a temperatura de transição vítrea (T_g), uma vez que a introdução de grupos sulfônicos no anel aromático entre os dois oxigênios do grupo éter conduz a um material mais rígido. Os grupos sulfônicos aumentam a rigidez do polímero porque eles atuam como pontes físicas, dentro e entre as cadeias, formando pontes de hidrogênio com outros grupos sulfônicos ou com os grupos CO da cetona da cadeia principal do polímero⁶⁰. Além disso, foi verificado que o aumento do grau de sulfonação causa aumento na capacidade de troca iônica (IEC) e na absorção de água dos polímeros sulfonados.

1.5.5.2. Membranas contendo SPEEK reticulado

SPEEK contendo ligações cruzadas foi utilizado por Hui Na e colaboradores, em trabalhos onde foi verificado o potencial de uso da reticulação fotoquímica^{38,41} na obtenção de materiais para membranas condutoras de prótons utilizáveis em células a combustível. O esquema de obtenção de tais membranas é mostrado na Figura 9.

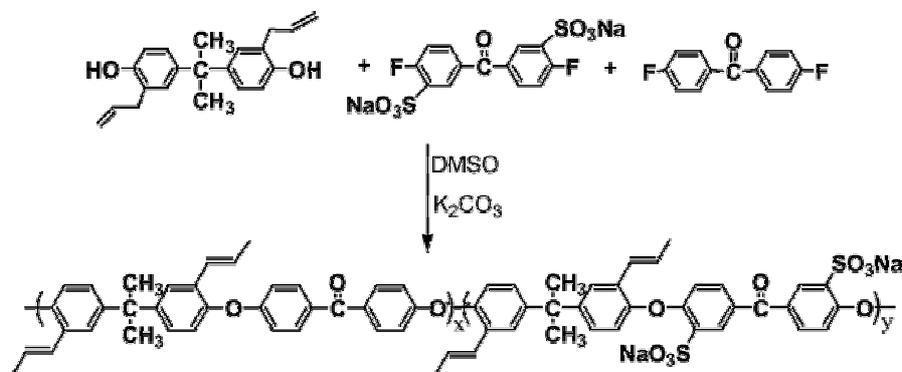


Figura 9 – Esquema de síntese do SPEEK utilizado para obtenção de membranas reticuladas^{38,41}

As membranas reticuladas de SPEEK mostraram coeficientes de difusão em metanol muito menores ($9,10 \times 10^{-8}$ a $4,18 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) que os obtidos para a membrana Nafion 117 ($2,38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) em metanol. Além disso, a condutividade das membranas reticuladas de SPEEK ($0,072 \text{ S/cm}$) é bastante próxima daquela obtida para Nafion 117 ($0,083 \text{ S/cm}$), nas mesmas condições de avaliação³⁸.

Comparada com a membrana sem reticulação, a membrana contendo SPEEK que foi reticulado através da irradiação por exposição aos raios ultravioleta (radiação UV) durante 10min apresenta melhorias significativas na estabilidade térmica, nas propriedades mecânicas e nas estabilidades hidrolítica e oxidativa, além de apresentar absorção de água e coeficiente de difusão do metanol, com pequena diminuição na condutividade de prótons⁴¹.

O grupo de Hui Na realizou ainda estudos onde membranas ionoméricas contendo copolímeros em bloco de SPEEK foram sintetizadas e caracterizadas⁶¹⁻⁶². Utilizando SPEEK com baixa capacidade de troca iônica (IEC) foi avaliada a copolimerização com o objetivo de modificar a distribuição dos grupos sulfonados, de maneira a melhorar a condutividade de prótons. A condutividade obtida por membrana formada utilizando copolímero em bloco de SPEEK com IEC de 0,488 mequiv./g foi de 0,009 S/cm a 30°C e 0,03 S/cm a 80°C, enquanto que para uma membrana preparada com SPEEK aleatório de IEC 0,71 mequiv./g a condutividade obtida foi de 0,042 S/cm a 30°C e 0,02 S/cm, demonstrando uma nova rota para preparar membranas de SPEEK em bloco com desempenho melhorado⁶¹. A estrutura dos copolímeros em bloco de SPEEK é mostrada na Figura 10.

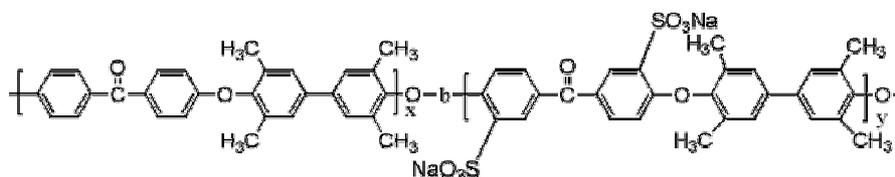


Figura 10 – Estrutura do copolímero em bloco de SPEEK⁶¹

Utilizando maiores IEC, os pesquisadores avaliaram SPEEK aleatório, obtendo condutividade de 0,046 S/cm a 30°C e 0,067 S/cm a 80°C. No caso de SPEEK em bloco com IEC 1,48, foram obtidos os valores de condutividade de 0,068 S/cm a 30°C e 0,11 S/cm a 80°C, que são valores muito próximos daqueles obtidos para a membrana Nafion 117 (0,08 S/cm a 30°C e 0,12 S/cm a 80°C)⁶².

Kerres e colaboradores sugeriram estratégias para melhorar o desempenho das membranas de SPEEK e SPEKEKK, formando blendas com poli(benzoimidazol) e utilizando heteropoliácidos⁶³. Buscando aumentar a

condutividade de prótons dos polímeros utilizados para formar membranas, foi verificado que SPEKEKK apresenta uma quantidade maior de possíveis sítios ativos que o SPEEK. Nesses sítios podem ser inseridos os grupos ácidos sulfônicos. A Figura 11 mostra as estruturas do SPEEK e do SPEKEKK.

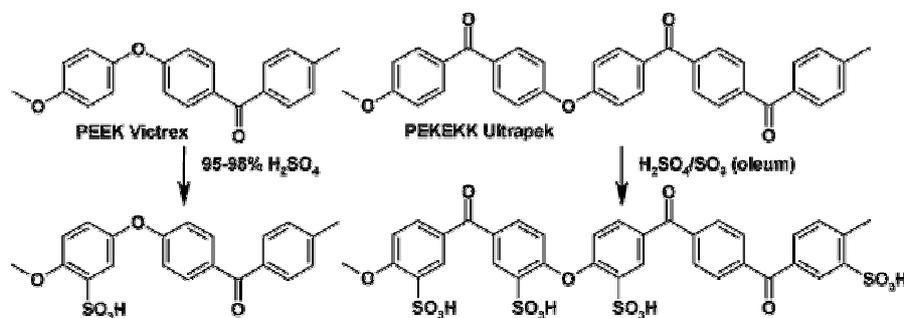


Figura 11 – Esquema de sulfonação do PEEK e do PEKEKK. São mostrados todos os possíveis sítios de sulfonação⁶³

Estudando ionômeros de SPEEK, foi verificado que sua morfologia é alterada com o aumento da concentração de sítios iônicos⁶⁴. Com o aumento da IEC, o número de agregados iônicos aumenta, sendo que o tamanho de cada agregado iônico é reduzido. Dessa forma, existe um número maior de canais para transporte de prótons e a resistência à passagem de prótons diminui⁶³.

As blendas formadas de SPEEK e poli(benzoimidazol) apresentam reticulações iônicas. A presença de reticulações na membrana diminui a condutividade de prótons, uma vez que a reticulação interrompe os canais de transporte iônicos. O aumento da reticulação diminui a absorção de água e aumenta a resistência à passagem de prótons. Os heteropoliácidos adicionados às membranas aumentam a condutividade sem causar grande absorção de água, mesmo na temperatura de 90°C. Isso sugere que os heteropoliácidos se localizem nos poros das membranas⁶³.

O desenvolvimento de membranas utilizando SPEEK em diversas estratégias corresponde ao trabalho de Kaliaguine e colaboradores⁶⁵⁻⁷⁰, onde se pode acompanhar desde a utilização de SPEEK/heteropoliácidos⁶⁵ e SPEEK/fosfato de boro⁶⁶ para obtenção de membranas compósitas, até a utilização de ligações cruzadas⁶⁹ no sentido de obter membranas com uma melhora significativa na condutividade iônica. Também foi estudada a influência

do solvente na formação dos filmes de SPEEK⁶⁸ e desenvolvida uma nova técnica para avaliação o grau de sulfonação dos SPEEK via RMN de ¹H, denominada técnica de supressão do solvente⁷⁰.

1.5.5.3. Membranas compósitas contendo SPEEK

Membranas compósitas contendo SPEEK e fosfato de boro⁷¹ ou fosfato de zircônia⁷² foram preparadas e caracterizadas. As membranas assim compostas apresentaram maior estabilidade térmica que as membranas de SPEEK puro. Os resultados de condutividade mostraram que é necessário um percentual elevado de carga inorgânica para aumentar a condutividade de prótons da membrana.

Membranas nanocompósitas contendo SPEEK cargas nanométricas chamadas laponita e MCM-41 foram preparadas e caracterizadas tendo em vista a aplicação em células a combustível de metanol líquido²⁷. Os resultados obtidos mostraram que a permeabilidade ao metanol é reduzida com o aumento da quantidade das cargas nas membranas.

Membranas compósitas orgânicas/inorgânicas, utilizando SPEEK e Poli(fenil sulfona) sulfonado (SPPSU) contendo grupos SiPh(OH)₂ foram produzidas e avaliadas em condições secas e em 50% de umidade, na temperatura de 120°C⁵⁷, obtendo condutividades de 6,1x10⁻³ S/cm e 6,4x10⁻² S/cm, respectivamente. O mesmo grupo de pesquisadores estudou também sistemas híbridos, onde foram preparadas e caracterizadas membranas contendo SPEEK e uma rede de titânia dispersa via reações sol-gel⁷³. Os resultados obtidos mostraram que o componente inorgânico não introduz porosidade à membrana, melhora a sua estabilidade térmica, reduz sua absorção de água e atinge uma condutividade de prótons de 5,8x10⁻² S/cm a 120°C, indicando a possibilidade de aplicação de tais membranas como eletrólitos em temperaturas intermediárias.

1.5.5.4. Membranas contendo SPEEK amorfo

A utilização de PEEK sulfonado amorfo (SPEEK-WC) para formação de membranas foi recentemente proposta⁷⁴, sendo que através dessa estratégia foi obtida uma densidade de corrente ligeiramente superior àquela obtida com

Nafion, na temperatura de 120°C⁷⁵. As estruturas moleculares dos monômeros do PEEK amorfo (PEEK-WC) e do SPEEK amorfo (SPEEK-WC) são apresentadas na Figura 12.

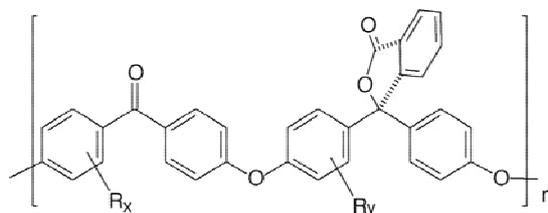


Figura 12 – Estruturas das unidades repetitivas do PEEK-WC ($R = H$, $x = y = 1$) e do SPEEK-WC ($R = SO_3H$, $x + y = 0,15-0,39$)⁷⁵.

Além disso, Trotta e colaboradores⁷⁶⁻⁷⁸ realizaram estudos utilizando PEEK-WC, onde é mostrando que tais membranas apresentam menor permeabilidade ao metanol⁷⁶ e valores de condutividade iônica⁷⁷ dez vezes menores que as membranas Nafion. A Figura 13 apresenta a condutividade de prótons das membranas de SPEEK-WC comparadas com a membrana 117. Nota-se que o aumento da temperatura aumenta a condutividade de todas as membranas, embora isso ocorra mais discretamente na membrana Nafion e mais intensamente nas membranas de SPEEK-WC.

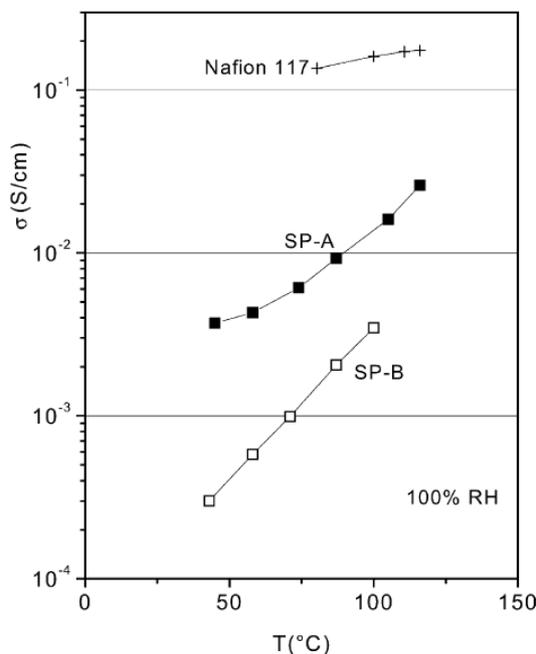


Figura 13 – Condutividade de prótons das membranas SPEEK-WC e Nafion em função da temperatura, a 100% de umidade relativa⁷⁶. Os graus de sulfonação de SP-A e SP-B são 82% e 56%, respectivamente.

A Figura 14 mostra a condutividade de prótons das membranas de SPEEK-WC em função do grau de sulfonação (GS) e da temperatura. Tanto o aumento de GS quanto o aumento da temperatura promovem o aumento da condutividade de prótons.

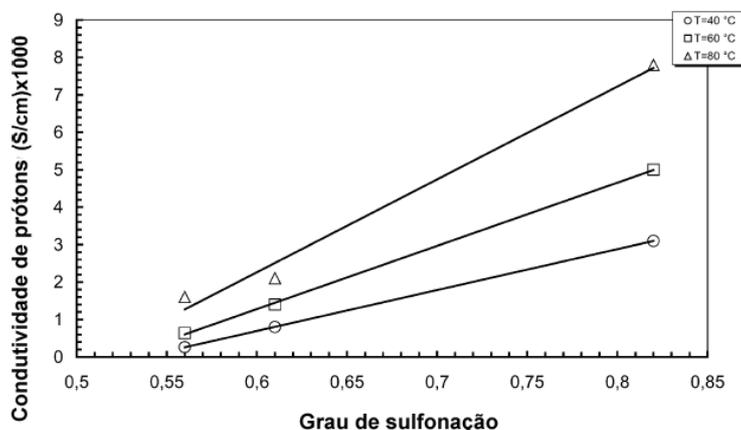


Figura 14 – Condutividade de prótons das membranas de SPEEK-WC em função do grau de sulfonação, a 100% de umidade relativa e diferentes temperaturas⁷⁶.

O grupo de Trotta realizou também, muito recentemente, um estudo com membranas de SPEEK-WC contendo heteropoliácidos⁷⁸ (ácido fosfotúngstico, ácido silicotúngstico e ácido fosfomolibdênico). Neste trabalho, os pesquisadores relatam que as membranas de SPEEK-WC modificadas apresentam menor permeabilidade à água (vapor) e ao metanol (vapor) que a membrana Nafion 117.

A Figura 15 apresenta a permeabilidade em água e metanol das membranas de SPEEK-WC em função do grau de sulfonação, comparadas com a membrana Nafion 117.

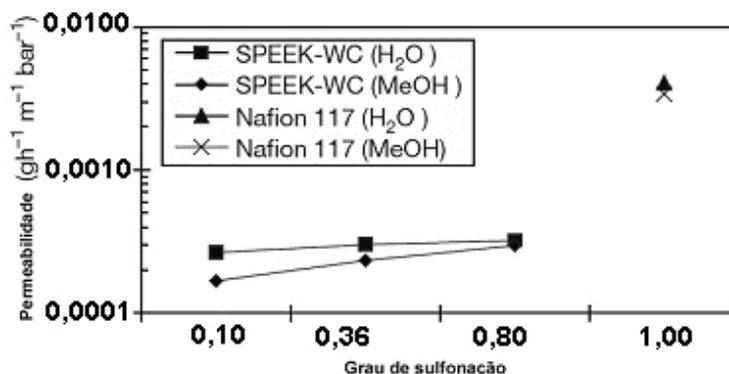


Figura 15 – Permeabilidade dos vapores de água (H₂O) e metanol (MeOH) a 50°C em relação ao grau de sulfonação (GS) das membranas de SPEEK-WC e membranas Nafion 117 comerciais⁷⁸. Para Nafion foi assumido GS = 1.

Nota-se que o aumento no GS das membranas de SPEEK-WC promove maior permeabilidade da água e do metanol. Entretanto, mesmo as membranas de SPEEK-WC com GS mais elevado (aproximadamente 80%) apresentam menor permeabilidade que as membranas Nafion 117, seja em água ou em metanol.

1.5.6. Condutividade iônica das membranas poliméricas

A estrutura molecular das membranas poliméricas utilizadas em células a combustível geralmente compreende dois domínios estruturais distintos, um hidrofóbico e um hidrofílico. A cadeia principal do polímero apresenta o caráter hidrofóbico, enquanto os grupos funcionais, geralmente $-\text{SO}_3^-$, apresentam caráter hidrofílico.

A membrana assim constituída, quando em presença de água, manifesta a separação dos domínios hidrofóbicos e hidrofílicos, onde os grupos funcionais ácidos se condensam em um domínio restrito e bem conectado⁷⁹. Assim, o domínio hidrofílico atua no transporte dos prótons, enquanto o domínio hidrofóbico confere ao material sua estabilidade morfológica. A condutividade de prótons, então, é determinada pelo confinamento da água nos domínios hidrofílicos e pela interação com os grupos funcionais ácidos.

1.5.6.1. A condutividade de prótons das membranas poliméricas em água

A condutividade de prótons das membranas poliméricas utilizadas em células a combustível está geralmente relacionada com a presença dos grupos hidrofílicos $-\text{SO}_3^-$ (ácido sulfônico). Em meio aquoso, o sistema se torna um meio de condução de prótons. Uma vez que a membrana esteja hidratada, a possibilidade de condutividade de prótons se dá pela formação e quebras das ligações de hidrogênio⁸⁰.

A utilização de água como condutor de prótons é a estratégia predominantemente aplicada atualmente na produção de membranas para células a combustível. Membranas com tais características, especialmente a Nafion, estão disponíveis no mercado. Entretanto, elas apresentam, além do elevado custo, seu desempenho e limitação estão baseados na água como

solvente de prótons. Isso implica em sua possibilidade de uso em temperatura de até 80°C e necessidade de alimentação com hidrogênio altamente purificado, entre outras restrições citadas na Seção 1.5.1. A Tabela 2 indica as propriedades das membranas passíveis de uso em células a combustível que estão comercialmente disponíveis na atualidade.

Tabela 2 – Propriedades das membranas catiônicas comerciais⁶

Membrana	Tipo	IEC* (mequiv./g)	Espessura (mm)	Absorção de água (%)	Condutividade**
<i>Asahi Chemical Industry Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan</i>					
K 101	Poliarileno Sulfonada	1,4	0,24	24	0,0114
<i>Asahi Glass Company Ltd., Chicoda-ku, Tokyo, Japan</i>					
CMV	Poliarileno Sulfonada	2,4	0,15	25	0,0051
DMV	Poliarileno Sulfonada	-	0,15	-	0,0071
Flemion	Perfluorada	-	0,15	-	-
<i>Ionac Chemical Company, Sybron Corporation, USA</i>					
MC 3470	Não indicado	1,5	0,6	35	0,0075
MC 3142	Não indicado	1,1	0,8	-	0,0114
<i>Ionics Inc., Watertown, MA 02172, USA</i>					
61AZL386	Não indicado	2,3	0,5	46	0,0081
61AZL389	Não indicado	2,6	1,2	48	-
61CZL386	Não indicado	2,7	0,6	40	0,0067
<i>Du Pont Company, Wilmington, DE 19898, USA</i>					
N 117	Perfluorada	0,9	0,2	16	0,0133
N 901	Perfluorada	1,1	0,4	5	0,01053
<i>Pall RAI Inc., Hauppauge, NY 11788, USA</i>					
R-1010	Perfluorada	1,2	0,1	20	0,0333

* IEC = Capacidade de troca iônica; ** Condutividade em S/cm, a 30°C e 100% de umidade relativa

A fim de melhor compreender o mecanismo de condução de prótons em água, Kreuer⁷⁹ comparou os coeficientes de condutividade protônica de difusão molecular de membranas compostas por Nafion e SPEEK, em relação ao volume de água, conforme mostra a Figura 16.

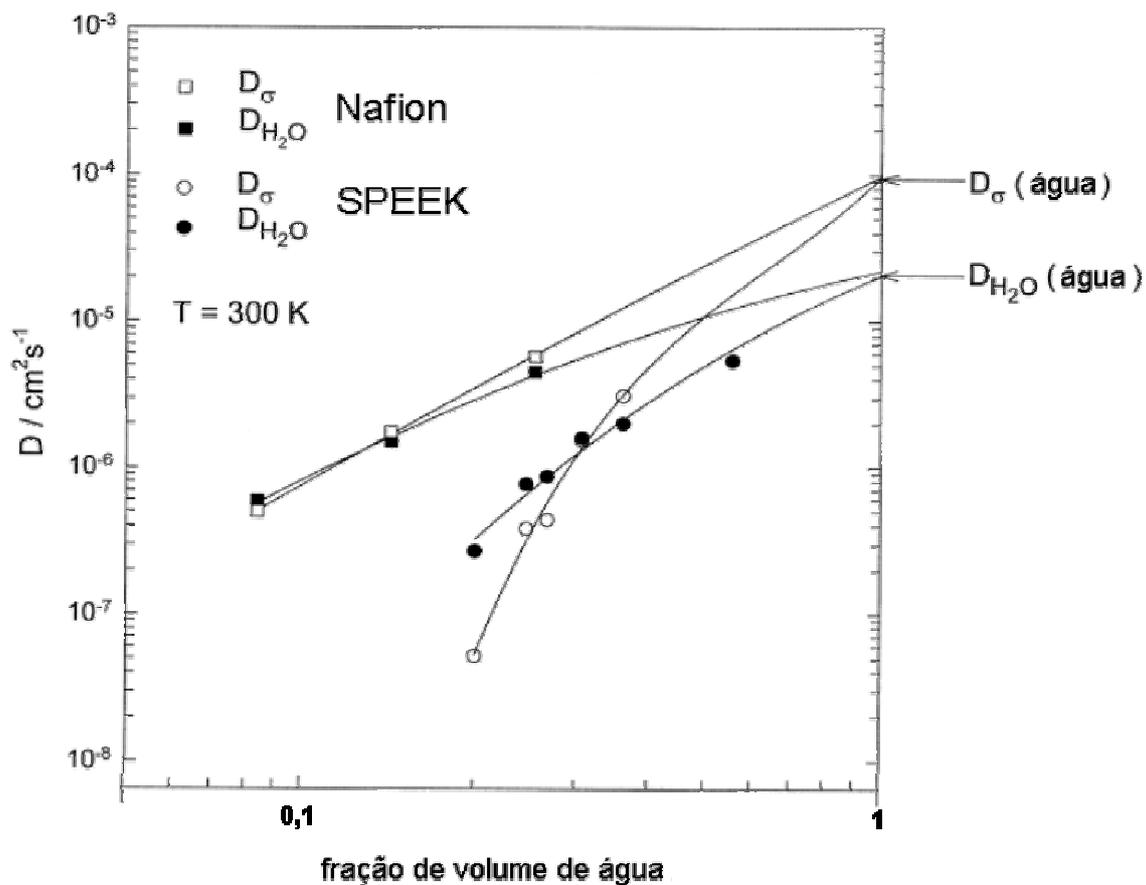


Figura 16 – Coeficiente de condutividade protônica D_{σ} e o coeficiente de difusão molecular D_{H_2O} para dois polímeros diferentes em função da fração de volume de água⁸¹. Os valores da água pura são dados para comparação.

Conforme Kreuer⁷⁹, para a condição de baixa umidade, a condutividade é reduzida devido à redução da mobilidade dos prótons. O desempenho superior da membrana Nafion em relação à membrana de SPEEK foi atribuído a três fatores principais: (a) domínios hidrofílicos melhor conectados internamente, (b) a água entre os domínios está mais livre para atuar na condução dos prótons e (c) os grupos funcionais $-\text{SO}_3^-$ estão condensados formando agregados iônicos.

Na Figura 17 é apresentada esquematicamente a estrutura da membrana Nafion (a), comparada com a estrutura da membrana composta de SPEEK (b), para um teor de umidade intermediário (50%).

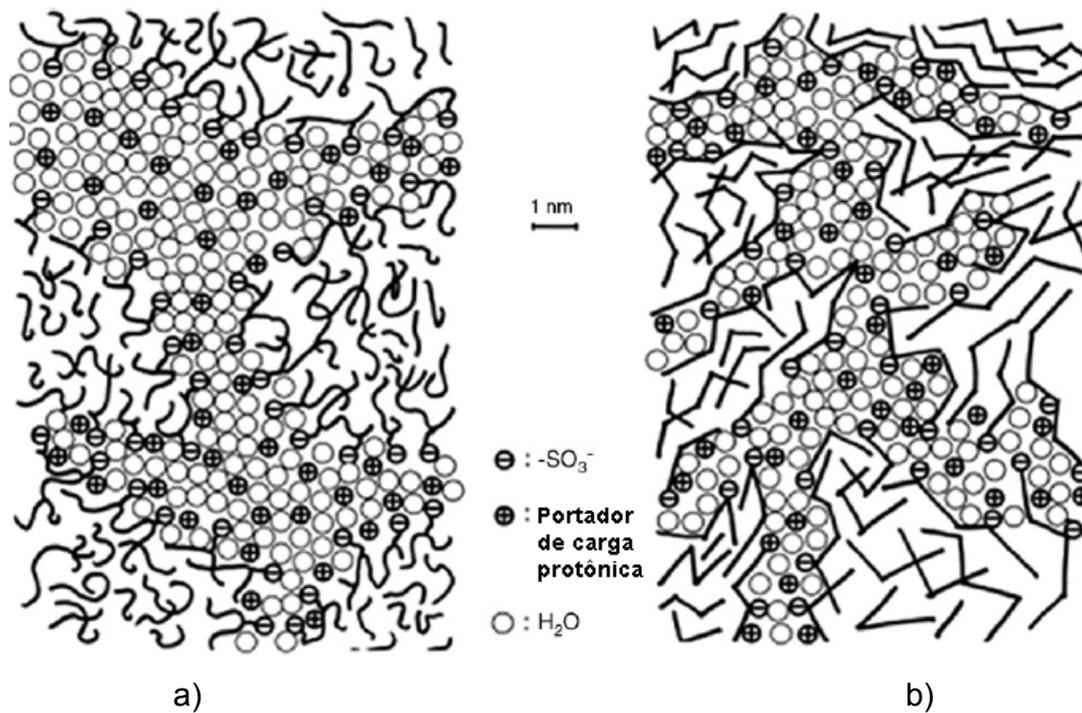


Figura 17 – Ilustração em duas dimensões de algumas características microestruturais da membrana Nafion (a) e da membrana produzida com SPEEK (b) ^{48,82}.

Pela Figura 17 pode ser notado que a estrutura da Nafion apresenta canais iônicos mais largos e separados, menos ramificados e bem conectados, com pequena separação entre os grupos SO_3 . No caso da membrana de SPEEK, os canais iônicos são estreitos, estão próximos, são ramificados e sem continuidade, com grande separação dos grupos SO_3 . Essas diferenças estruturais proporcionam propriedades superiores à membrana Nafion, e resultam da melhor separação entre os domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, o que ocorre espontaneamente na preparação e hidratação do polímero, conforme ilustra a Figura 18.

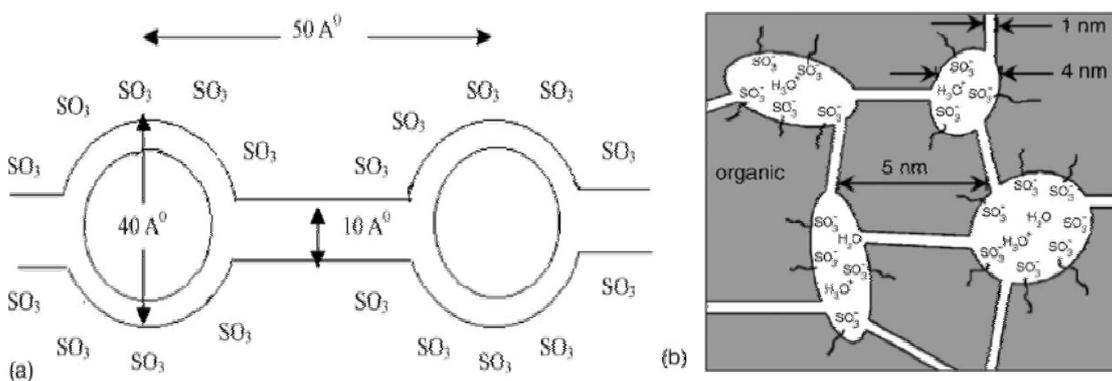


Figura 18 – (a) Ilustração do fenômeno de transporte das espécies iônicas na membrana Nafion; (b) Ilustração esquemática do modelo de agregados iônicos (clusters) ⁶.

1.5.6.2. A condutividade de prótons das membranas poliméricas na ausência de água

Na última década foi sugerida a utilização de modificadores inorgânicos como uma estratégia a fim de se obter membranas poliméricas de alta condutividade em temperaturas intermediárias (100-200°C), na ausência de água⁸³.

Trabalhos e estudos relatando a utilização de imidazol, pirazol e benzoimidazol foram publicados por Kreuer e colaboradores^{81,84-89}. Os resultados obtidos mostraram ser possível obter condutividade iônica de até $7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ a 200°C⁸⁹. Os autores também apresentaram considerações gerais, a fim de auxiliar na compreensão dos mecanismos que governam o transporte de várias espécies em materiais de separação⁸². Por exemplo, a agregação do imidazol, possibilitando uma estrutura contínua baseada em pontes de hidrogênio, como mostrado na Figura 19a.

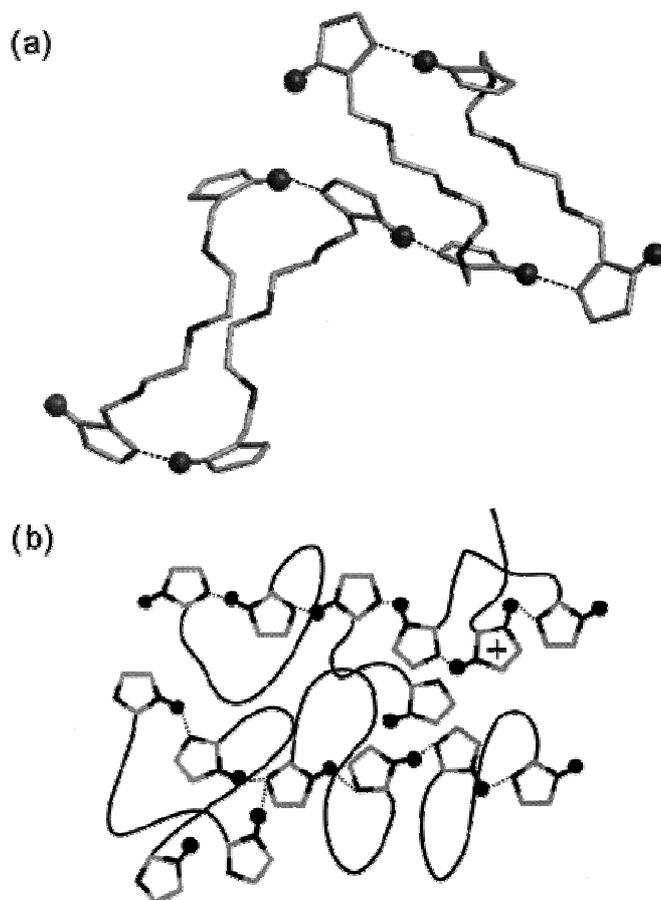


Figura 19 – Representação esquemática da estrutura de um composto contendo dois imidazóis espaçados por dois óxidos de etileno: a) estado sólido cristalino, revelado por difração de raios-X, b) estado líquido sugerido através de estudo de RMN⁸².

Após a fusão, a situação na maioria das porções do material se assemelha mais à Figura 19b, onde o composto de imidazol líquido apresenta domínios ordenados (similares à forma cristalina). Nesse caso, a dinâmica do sistema é desordenada, mas os domínios permanecem agregados e uma certa porção das moléculas não apresenta ligação. A alta mobilidade de prótons somente se manifesta nesta situação de domínios desordenados⁸².

Tais considerações são úteis para o desenvolvimento e pesquisa de novos materiais, seja modificando materiais atualmente disponíveis ou projetando novos materiais conceitualmente diferentes.

Outros estudos foram realizados por Kreurer e colaboradores, utilizando o sistema oligomérico de óxido de etileno e imidazol, dopado com ácido trifluoro-acético⁹⁰. A proposta foi baseada na substituição da água pelo imidazol como solvente de prótons e, dessa forma, como meio de condução de prótons. Além de uma alta densidade de imidazol, uma baixa Tg também favorece o aumento da condutividade de prótons.

Uma comparação entre ácido sulfônico e fosfônico, usando o imidazol como solvente de prótons em condições de baixíssima umidade e temperatura intermediária⁹¹ foi realizada pelo mesmo grupo de pesquisadores. Os resultados indicaram uma maior labilidade do imidazol, sugerindo que oxo-ácidos apresentarão melhor retenção de água em condições de baixíssima umidade. Os autores verificaram, através de estudo da dinâmica das ligações de hidrogênio, que as moléculas de água de hidratação primária estão mais confinadas no ácido sulfônico e no ácido fosfônico do que no imidazol. Em outro trabalho, onde foram estudados condutores de prótons contendo ácido fosfônico completamente imobilizado⁹², os pesquisadores verificaram que a condutividade de prótons nesse sistema é mais sensível à imobilização do que o sistema baseado em imidazol.

Utilizando oligômero siloxano funcionalizado com imidazol para transporte de prótons e silicatos modificados organicamente como suporte, foram desenvolvidas membranas condutoras de prótons na ausência de água⁹³. Os silicatos modificados não participam do transporte de prótons e contribuem somente para a estabilidade mecânica. A membrana contendo oligômero siloxano funcionalizado com imidazol e metil etóxi silano apresentou condutividade de 10^{-4} S/cm a 160°C.

A utilização de sulfato de monododecila, ácido túngstico, ácido fosfotúngstico e óxido de zircônia como dopantes em membranas poliméricas baseadas em SiO₂/PEO, SiO₂/PPO e SiO₂/PTMO foi descrita por Honma e colaboradores⁹⁴⁻¹⁰¹. A proposta dos autores consiste na busca à condução de prótons em condições de muito baixa umidade, ou ainda, na ausência de água. Mais recentemente, os pesquisadores estudaram derivados do ácido fosfônico e quitosana¹⁰², imidazol, pirazol e metil-imidazol adicionados ao poli(vinil ácido fosfônico)¹⁰³, modificadores orgânicos contendo zirconia¹⁰⁴ e fosfato de quitina adicionado em uracila¹⁰⁵, apresentando uma tendência no desenvolvimento de membranas para células a combustível que, além de operarem em temperaturas intermediárias e com umidade reduzida, também se originam de fontes renováveis.

Fosfato de metacrilato de polietileno glicol foi utilizado com heterociclos a fim de obter novos eletrólitos poliméricos condutores em ausência de umidade¹⁰⁶. O monômero foi misturado com imidazol e benzoimidazol, e a polimerização foi realizada via radical livre para formar as membranas. Todos os eletrólitos assim formados são insolúveis em solvente orgânicos comuns e em água. Além disso, há variação muito baixa de massa quando tais materiais são imersos em metanol durante várias horas. Tais resultados indicam que a complexação monômero/heterociclo, antes da polimerização, pode ser uma estratégia efetiva para síntese de novas membranas condutoras de prótons, especialmente aquelas de uso em células a combustível de metanol líquido. Esses materiais também podem inibir o problema de difusão ou lixiviação de componentes de baixa massa molar que são formados durante a operação da célula.

Uma estratégia alternativa para preparação de membranas condutoras de prótons na ausência de água foi desenvolvida utilizando cadeias longas tio-éter alquílicas para grafitação do heterociclo benzoimidazol em poli(sulfona)¹⁰⁷. Devido à baixa quantidade de benzoimidazol utilizado na síntese das membranas, a condutividade de prótons obtida foi baixa (34 nS/cm a 180°C), sendo indicada a utilização de poli(sulfona) bromada como polímero precursor para se obter uma concentração maior de benzoimidazol na membrana.

Membranas compostas de polímeros híbridos, orgânicos e inorgânicos, foram produzidas a partir da grafitação de anéis de imidazol em alcóxi silanos com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4)¹⁰⁸, apresentando alta condutividade de prótons em baixa umidade e a alta estabilidade térmica.

A Figura 20 mostra a estrutura idealizada das membranas híbridas, constituídas por um copolímero híbrido orgânico-inorgânico grafitado com anéis imidazóis.

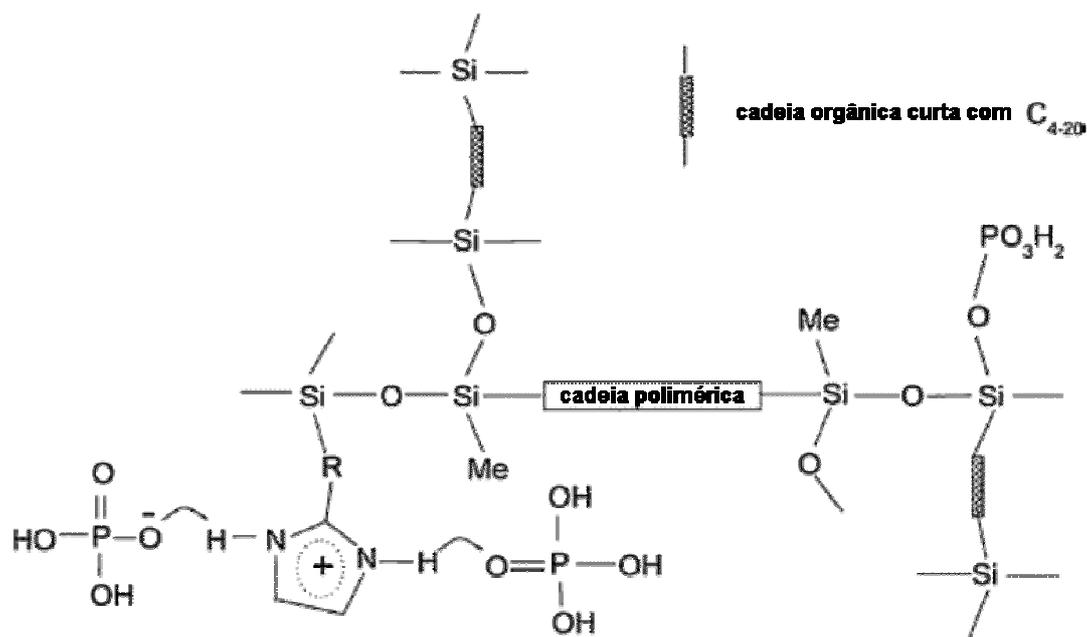


Figura 20 – Estrutura molecular idealizada de um novo copolímero híbrido orgânico-inorgânico grafitado com anéis imidazóis¹⁰⁸.

As membranas avaliadas atingem condutividade de $3,2 \times 10^{-3}$ S/cm a 110°C em condições secas e $4,3 \times 10^{-2}$ S/cm a 20% de umidade relativa. A estabilidade térmica das membranas em ar seco é de até 250°C , indicando potencial de uso em células a combustível de alta temperatura¹⁰⁸.

Estudos referentes à utilização de blendas de poli(imida), ácido fosfórico (H_3PO_4) e imidazol foram realizados por Wang e Pu¹⁰⁹, onde observaram a ocorrência de pontes de hidrogênio entre unidades de imidazol protonadas e deprotonadas. Os autores sugerem que as pontes de hidrogênio têm uma importante contribuição na condutividade de prótons desse sistema.

Além disso, os estudos demonstraram que a adição de H_3PO_4 acelera a degradação da poli(imida) enquanto à adição de imidazol nas blendas poli(imida)/ H_3PO_4 aumenta sua estabilidade oxidativa. Ainda, a condutividade

de prótons das blendas poli(imida)/H₃PO₄ aumenta com o aumento na quantidade de imidazol. Membranas de poli(imida)/H₃PO₄/Imidazol têm sua condutividade aumentada com o aumento da temperatura e com o aumento da quantidade de H₃PO₄. Através dos dados experimentais foi verificado que substituindo a água por imidazol como solvente de prótons é possível aumentar significativamente a temperatura de operação de sistemas de células a combustível que operam com membranas poliméricas¹⁰⁹.

Novos materiais para células a combustível foram preparados contendo a fase cristalina plástica do ácido píválico, modificado com imidazol e outras bases¹¹⁰. O ácido píválico é um plástico cristalino que tem potencial de uso numa nova classe de eletrólitos sólidos, sendo caracterizado pela existência de alto grau de desordem estrutural originária de rotação ou desorientação de moléculas individuais num látice cristalino ordenado. Este ambiente de desordem dinâmica é um ambiente ideal para a condução elevada de prótons devido ao grande tamanho e elevada mobilidade dos defeitos nas fases plásticas cristalinas em relação aos cristais convencionais. Na Figura 21 é mostrada a dependência da condutividade em relação à temperatura das membranas que contém ácido píválico e 5% em mol de imidazol.

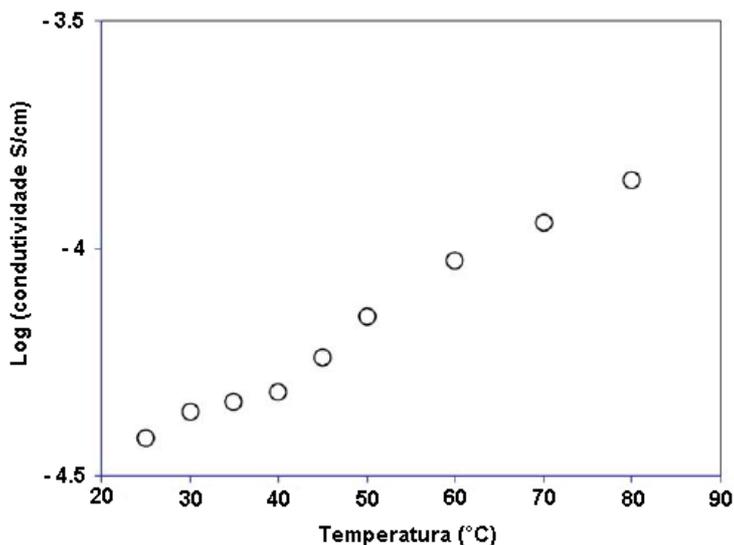


Figura 21 – Condutividade *versus* temperatura da membrana de ácido píválico contendo 5% de imidazol (base molar)

O ácido píválico em sua forma pura apresenta baixa condutividade (10^{-13} S/cm), e o objetivo do estudo foi aumentar a condutividade através da adição de diversas bases. Adicionando uma base forte, hidróxido de potássio (KOH), ao ácido píválico foi obtida a condutividade de apenas 6×10^{-10} S/cm, enquanto que o heterociclo imidazol apresentou a modificação mais efetiva e, quando adicionado na razão de 5% em mol, é formado um material flexível e transparente, com condutividade de $3,9 \times 10^{-5}$ S/cm a 20°C ¹¹⁰.

A utilização de polímeros e copolímeros condutores de prótons contendo benzoimidazol foram recentemente desenvolvidos por Woundenberg e colaboradores¹¹¹. O trabalho realizado pelos pesquisadores foi avaliado em relação aos efeitos da Tg na condutividade numa ampla faixa de temperatura.

Os resultados obtidos nos estudos de condutividade *versus* temperatura dos homopolímeros indicam a ocorrência de efeitos competição entre mobilidade e densidade de transporte de carga. O homopolímero de Tg mais baixa apresenta maior condutividade, a qual está diretamente relacionada à mobilidade interna desse homopolímero, o que permite grande faixa de movimento aos transportadores de cargas protonadas. A mobilidade do homopolímero de menor Tg também apresenta menor barreira para rearranjo do imidazol, facilitando a difusão de prótons através do material¹¹¹.

A copolimerização foi realizada a partir de monômeros acílicos funcionalizado contendo benzimidazol e poli(etileno glicol) metil éter acrilato (PEGMEA). Os copolímeros obtidos foram caracterizados, sendo que esses apresentam valores de Tg menores do que os homopolímeros. A redução da Tg ocorre em função da ruptura de forças intermoleculares entre as unidades de benzoimidazol¹¹¹.

Os resultados obtidos indicam que a redução da Tg através da copolimerização resulta no aumento da condutividade na faixa de temperatura entre 40 - 160°C . A Tg dos copolímeros diminui com o aumento da quantidade de PEGMEA e a condutividade a 40°C pode ser aumentada em torno de 2,5 ordens de magnitude em relação ao homopolímero. Entretanto, a condutividade em temperaturas acima de 160°C diminui devido à diluição dos transportadores de carga causada pela adição do PEGMEA. A fim de obter melhoras significativas na condutividade de sistemas heterocíclicos numa larga faixa de temperatura, os autores sugerem que o balanço entre a baixa Tg e a alta

densidade de transportadores de carga deve ser encontrada, e isso deve ser feito através de uma escolha acertada de heterociclo, matriz polimérica e monômeros adequadamente modificados¹¹¹.

Membranas de poli(óxido de fenileno) sulfonado (SPPO) contendo imidazol¹¹²⁻¹¹³ e benzoimidazol¹¹⁴ foram produzidas e estudadas sob condições de simulação de uso em células a combustível de temperatura intermediária.

Na Figura 22 são apresentadas as estruturas moleculares do (a) poli(óxido de fenileno) sulfonado e (b) imidazol.

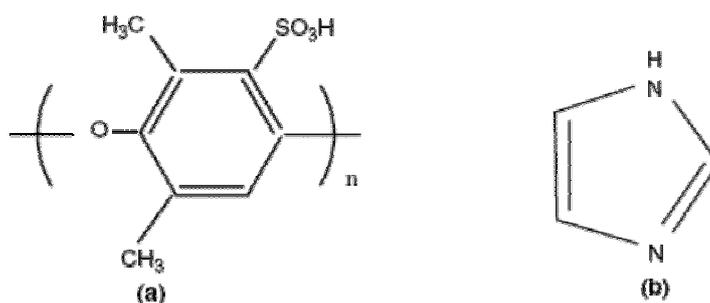


Figura 22 – Estruturas moleculares do Poli(óxido de fenileno) sulfonado (a) e do imidazol (b)¹¹²

Do mesmo modo que as membranas de SPPO puro, membranas contendo SPPO/imidazol apresentam aumento da condutividade com o aumento da temperatura. As membranas SPPO/imidazol apresentam maiores valores de condutividade do que as membranas SPPO, nas diversas condições avaliadas de umidade. A máxima condutividade obtida para membranas SPPO/imidazol foi de $6,9 \times 10^{-3}$ S/cm a 200°C e 33% de umidade relativa¹¹².

Estudando a quantidade de imidazol contida nas membranas, foi verificado que a condutividade mais alta é atingida quando a razão molar SO₃/SPPO utilizada é igual a 2. Nesta razão molar, a mistura de imidazol na matriz polimérica de SPPO induz a um aumento na concentração de doadores¹¹³ e receptores participando no mecanismo de Grotthuss. Nesse mecanismo de difusão de Grotthuss, o transporte do próton em excesso pelo imidazol é descrito envolvendo estágios de transferência de próton e reorientação. O estágio de transferência de próton assume a transferência do próton ocorrendo através de pontes de hidrogênio, tanto como um processo cooperativo ou através da migração de defeitos carregados⁸⁸.

Nas membranas contendo SPPO e benzoimidazol, foi confirmado que a condutividade de prótons é originada no movimento cooperativo dos prótons

pela complexação ácido-base e pelo aprisionamento entre as moléculas básicas do benzoimidazol. As membranas produzidas com benzoimidazol apresentam condutividade de $8,93 \times 10^{-4}$ S/cm a 200°C e 35% de umidade relativa, sendo que apresentam excelente estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas¹¹⁴.

2. Proposta do trabalho

A tecnologia de células a combustível está em desenvolvimento há mais de duas décadas nos países desenvolvidos e em diversos países em desenvolvimento. No Brasil, somente em julho de 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia lançou uma chamada para a formação de grupos de trabalho onde se identifiquem grupos de interesse no desenvolvimento da tecnologia de células a combustível.

Nesse contexto, esse trabalho é o resultado de um esforço conjunto entre grupos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e da Universidade Federal do Rio de Janeiro, no sentido de fomentar tecnologia nacional para o desenvolvimento de células a combustível, especificamente no que tange às membranas poliméricas para uso nessa tecnologia.

Seguindo uma estratégia de abordagem que abrange polímeros aromáticos, blendas ácido-base e reticulação iônica, A. S. Gomes e colaboradores¹¹⁵ desenvolveram membranas a partir de poli(sulfona sulfonada) reticuladas ionicamente com derivados de benzoimidazol e dopadas com heteropoliácidos. As membranas desenvolvidas apresentaram grande potencial de uso em células a combustível acima de 100°C.

Neste trabalho foi adotada uma estratégia similar àquela desenvolvida no trabalho de Gomes e colaboradores. Utilizando poli(éter éter cetona) sulfonado e derivados do benzoimidazol obtidos a partir de dibrometos de n-alcanos e glicóis, adicionando-se ácido fosfotúngstico, foi verificada a influência do grau de sulfonação, tipo e tamanho de cadeia dos derivados de benzoimidazol, razão molar entre derivados e grau de sulfonação e adição de ácido fosfotúngstico nas propriedades das membranas produzidas.

Assim, foi objetivo deste trabalho estudar a influência da composição das membranas nas suas propriedades mecânicas e químicas e na condutividade de prótons, verificando o potencial de utilização das membranas desenvolvidas em relação à membrana Nafion 117, para operação em temperaturas entre 100-200°C.

3. Experimental

3.1. Materiais utilizados, suas abreviações e fornecedores

- Poli(éter éter cetona) – (PEEK); fornecido na forma de pó pelas empresas Victrex USA e Lati Thermoplastics Italy, na forma de perfil extrudado pela empresa Ensinger e na forma de grânulos pela empresa Aldrich.
- Ácido sulfúrico – H_2SO_4 95-98% – Synth, Quimex
- Dibrometo de butila 99% (BUT-Br), dibrometo de decila 97% (DEC-Br) – Aldrich
- 1,2 Propileno glicol 99,5% (PrG) Mw 76 – Nuclear
- Tetraetileno glicol 99% (TEG) Mw 195, polietileno glicol 99% (PEG 400) Mw 398 – Merck
- Tribrometo de fósforo 97% (PBr_3) – Aldrich
- Hidróxido de potássio 85% (KOH) – Nuclear
- Hidróxido de sódio 97% (NaOH) – Nuclear
- Sulfato de sódio anidro 97% (Na_2SO_3) – Vetec
- N-metil pirrolidona 99,5% (NMP) – Aldrich, Synth
- Dicloro metano 99% – Nuclear, Synth
- Acetonitrila 99% – Synth
- Etanol 95% – Nuclear, Dinâmica
- Clorofórmio 99% – Vetec, Synth
- Ácido Fosfotúngstico 99% (HPW) – Aldrich

Os polímeros, solventes e reagentes foram utilizados como recebidos.

3.2. Metodologia

3.2.1. Sulfonação do PEEK

O polímero foi sulfonado através da reação em ácido sulfúrico comercial 95-98% durante tempos determinados a fim de se obter o grau de sulfonação desejado.

PEEK (25g) foi dissolvido em H₂SO₄ (500ml) num balão de 1000ml de 3 bocas, em atmosfera inerte (gás nitrogênio ou argônio) sob agitação constante (magnética ou mecânica) durante tempos determinados¹¹⁶. Após a completa dissolução do polímero, o balão foi imerso em banho de óleo e, logo que o sistema reacional atingiu 50°C, foi iniciada a contagem do tempo de reação. Depois de transcorrido o tempo de reação, o polímero sulfonado foi lentamente precipitado em água deionizada resfriada com gelo, sendo utilizado um béquer com 3 litros de água deionizada e gelo para precipitação de 25g de SPEEK dissolvido em 500ml de ácido, sob agitação manual vigorosa. Procedeu-se então a lavagem do polímero sulfonado com água deionizada, durante o período de tempo necessário para que o pH da solução de lavagem se tornasse igual ao da água adicionada (aproximadamente pH 6). Realizou-se a secagem na temperatura ambiente, sob vácuo, a fim de se realizar posteriormente a determinação da capacidade de troca iônica (IEC) e do grau de sulfonação (GS) desses polímeros.

Com as amostras secas, a IEC de cada amostra foi determinada através de titulação¹¹⁷ direta de 1g de SPEEK (poliéter-éter-cetona sulfonado) dissolvido em 50ml n-metil pirrolidona (NMP) com solução 0,1M de hidróxido de sódio (NaOH) e, a partir dos valores obtidos para IEC, foi possível calcular o GS dos polímeros sulfonados.

O grau de sulfonação (GS) é definido¹¹⁸ como a razão do número de moles de SPEEK em relação ao número de moles total de unidades repetitivas de PEEK.

A determinação da IEC é obtida seguindo a equação:

$$\text{IEC (mEq)} = \frac{\text{N-SO}_3}{\text{massa de SPEEK (g)}} \times 1000$$

E o GS é determinado utilizando a equação:

$$\text{GS} = \frac{\text{N-PEEK-SO}_3}{\text{N-PEEK-SO}_3 + \text{N-PEEK}}$$

Onde $N\text{-PEEK-SO}_3$ e $N\text{-SO}_3$ correspondem ao número de moles de SPEEK e o número de moles de grupos sulfonados, respectivamente. $N\text{-PEEK}$ é o número de moles de PEEK não-sulfonados e “massa de SPEEK” representa a massa da amostra de SPEEK utilizada na titulação. De acordo com as expressões de GS e IEC, o número de moles, $N\text{-SPEEK-SO}_3$, da unidade de SPEEK (PEEK-SO_3) em 1g de SPEEK é:

$$N\text{-PEEK-SO}_3 = 0,001 \times \text{IEC}$$

E número de moles de PEEK em 1g de SPEEK é:

$$N\text{-PEEK} = \frac{[1-(0,001 \times \text{IEC} \times 368)]}{288}$$

Onde 368 correspondem à massa molar da unidade repetitiva de SPEEK e 288 correspondem à massa molar da unidade repetitiva de PEEK.

3.2.2. Síntese de derivados do benzoimidazol

3.2.2.1. Derivados do benzoimidazol obtidos a partir de glicóis

Esta síntese foi realizada em dois estágios. No primeiro estágio¹⁹, os precursores propileno glicol (PPG), tetraetileno glicol (TEG) e polietileno glicol 400 (PEG 400) foram reagidos com tribrometo de fósforo (PBr_3). Utilizando-se de partida uma relação molar de 1:2,5 glicol/ PBr_3 e diclorometano como solvente, a reação foi realizada na temperatura de 40°C durante 48h. Após resfriamento até temperatura ambiente, foi adicionada água deionizada e gelo de água deionizada para terminar a reação, sendo posteriormente utilizado um funil de separação para separar a fase orgânica da fase aquosa. Após a obtenção da fase orgânica devidamente lavada (3x no funil de separação), procedeu-se à retirada do solvente em um evaporador rotatório a 40°C com baixo vácuo. Uma alíquota do composto foi separada para realização dos testes de caracterização espectroscópica e o restante foi destinado para utilização no segundo estágio.

No segundo estágio¹²⁰, os derivados dibromados, obtidos no estágio anterior, foram submetidos à reação com o benzoimidazol. A reação foi realizada utilizando-se de partida uma relação molar de 1:2,7:2,8 benzoimidazol/derivado dibromado/KOH e etanol como solvente, na temperatura a 80°C durante 3h. Após resfriamento até temperatura ambiente, realizou-se a filtragem do brometo de potássio (KBr) formado durante a reação. O excesso de solvente (etanol) foi removido em um evaporador rotatório, a 80°C com baixo vácuo. A fase orgânica foi então tratada com clorofórmio, sendo que o extrato de clorofórmio foi transferido para um funil de separação e lavado inicialmente em solução saturada de NaOH (3 vezes) e posteriormente em água deionizada (3 vezes). Após a lavagem, foi adicionado sulfato de sódio anidro e deixou-se o composto em repouso durante pelo menos 24h, quando foi realizada a filtragem do sulfato de sódio e a remoção do solvente (clorofórmio) em um evaporador rotatório, a 60°C com baixo vácuo. Uma alíquota do composto foi separada para realização dos testes de caracterização espectroscópica e o restante foi destinado à composição das membranas.

3.2.2.2. Derivados do benzoimidazol obtidos a partir de dibromo n-alcenos

Esta síntese foi realizada de maneira análoga àquela utilizada no segundo estágio da obtenção dos derivados de benzoimidazol descritos anteriormente¹²⁰. O produto obtido na forma sólida foi dissolvido em acetonitrila a 60°C e deixado recristalizar durante 24h. Após a recristalização, o solvente (acetonitrila) foi removido via filtração e o composto recristalizado foi seco a vácuo. Uma alíquota do composto foi separada para caracterização espectroscópica e o restante destinado à composição das membranas.

3.2.3. Caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados

Os compostos obtidos foram avaliados através de técnicas espectroscópicas a fim de se verificar o correto andamento das reações de síntese. Espectro no infravermelho foi obtido em equipamento FTIR 8300 Shimadzu, utilizando pastilhas de KBr. Ressonância magnética nuclear de

próton e carbono (RMN H¹ e C¹³) foi realizada em equipamento RMN VXR-200 MHz Varian, com CDCl₃ como solvente. Cromatografia gasosa acoplada a espectrofotômetro de massas foi realizada em equipamento Shimadzu GC-2010 GCMS-QP2010, em coluna Rtx-5MS 30m x 0,25mm de diâmetro interno por 0,25µm de fase estacionária (5% difenil – 95% dimetilpolisiloxano).

3.2.4. Caracterização térmica dos derivados do benzoimidazol na forma sólida

Os compostos derivados do benzoimidazol que se encontram no estado sólido foram avaliados através de calorimetria diferencial exploratória, em equipamento DSC TA 2950, em um programa ascendente de temperatura, a partir da temperatura ambiente até 250°C, na taxa de aquecimento de 10°C/min a fim de se estabelecer a temperatura de fusão de tais compostos.

3.2.5. Produção das membranas

As membranas foram formadas a partir de uma solução de SPEEK, derivados do benzoimidazol e ácido fosfotúngstico, dissolvidos em NMP, sendo que duas bateladas distintas de membranas foram preparadas.

Na primeira batelada, 2g de massa (SPEEK + correspondente derivado de benzoimidazol) e 20ml de NMP foram utilizados na obtenção de filmes com aproximadamente 9,0cm de diâmetro e aproximadamente 200µm de espessura. O diâmetro foi medido com uma régua de 15cm e a espessura com um micrômetro digital, sendo realizada a média de 3 medições. Assim, SPEEK e o derivado de benzoimidazol foram dissolvidos em NMP em um béquer de 100ml durante 2 horas e a solução obtida foi vertida em placa de Petri, ficando em repouso numa estufa a 60°C durante 48h para que o solvente evaporasse lentamente. Após esse procedimento, foi aplicado vácuo na mesma temperatura (60°C) durante 16h a fim de remover o solvente residual. Finalmente as membranas foram retiradas das placas de Petri para a caracterização.

As composições das membranas preparadas conforme descrito acima são especificadas a seguir, na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição das membranas preparadas na primeira batelada

Fornecedor	Membrana	GS ^a	BZI ^b	SO ₃ /BZI ^c	% SPEEK ^d	% BZI ^e	% HPW ^f
Victrex	49	49	-	-	100	-	-
Victrex	49 B0.7	49	Dibrometo de butila	0,7:1	73	28	-
Victrex	49 PE0.7	49	Polietileno glicol	0,7:1	56	44	-
Lati	52	52	-	-	100	-	-
Lati	52 B0.5	52	Dibrometo de butila	0,5:1	71	29	-
Lati	52 B0.7	52	Dibrometo de butila	0,7:1	77	23	-
Lati	52 B1	52	Dibrometo de butila	1:1	83	17	-
Victrex	55	55	-	-	100	-	-
Victrex	55 Pr1	55	1,2 -propileno glicol	1:1	81	19	-
Victrex	55 B0.5	55	Dibrometo de butila	0,5:1	68	32	-
Victrex	55 B0.7	55	Dibrometo de butila	0,7:1	74	26	-
Victrex	55 B1	55	Dibrometo de butila	1:1	81	19	-
Victrex	55 D1	55	Dibrometo de decila	1:1	81	19	-
Victrex	55 TE1	55	Tetraetileno glicol	1:1	76	24	-
Victrex	55 PE1	55	Polietileno glicol	1:1	67	33	-
Ensinger	62	62	-	-	100	-	-
Ensinger	62 B1	62	Dibrometo de butila	1:1	81	19	-
Ensinger	62 B1 H30	62	Dibrometo de butila	1:1	62	15	23
Ensinger	62 TE1	62	Tetraetileno glicol	1:1	76	24	-
Ensinger	62 PE1 H30	62	Polietileno glicol	1:1	52	25	23
Lati	63	63	-	-	100	-	-
Lati	63 B1	63	Dibrometo de butila	1:1	81	19	-
Lati	63 B1 H10	63	Dibrometo de butila	1:1	74	17	9
Lati	63 B1 H30	63	Dibrometo de butila	1:1	63	14	23
Lati	63 B0.5	63	Dibrometo de butila	0,5:1	68	32	-
Lati	63 B0.5 H10	63	Dibrometo de butila	0,5:1	62	29	9
Lati	63 B0.5 H30	63	Dibrometo de butila	0,5:1	52	24	23
Lati	63 B6	63	Dibrometo de butila	6:1	96	4	-
Lati	63 D1	63	Dibrometo de decila	1:1	81	19	-
Lati	63 D1 H30	63	Dibrometo de decila	1:1	62	15	23
Lati	63 D7	63	Dibrometo de decila	7:1	97	5	-
Lati	63 PE1	63	Polietileno glicol	1:1	68	32	-

a) Grau de sulfonação do SPEEK;

b) Precursor do derivado do benzoimidazol;

c) Razão molar entre ácido sulfônico do SPEEK e derivado de benzoimidazol;

d) percentual em massa de SPEEK presente na membrana;

e) percentual em massa de derivado do benzoimidazol presente na membrana;

f) percentual de ácido fosfotúngstico presente na membrana.

A denominação das membranas produzidas denota o grau de sulfonação (GS) do SPEEK, o tipo de derivado do benzoimidazol e a quantidade de HPW utilizada. Assim, no caso do filme 62, somente SPEEK com GS 62 foi utilizado, e no caso do filme 62 PE1 H30, foi utilizado SPEEK com GS 62, derivado do benzoimidazol obtido a partir do polietileno glicol na razão molar 1:1 em relação ao ácido sulfônico e 30% em massa de HPW.

A razão molar SO₃/BZI é determinada pela seguinte relação:

$$\text{SO}_3/\text{BZI} = \frac{\text{IEC} \times \text{massa SPEEK} \times \text{mEq BZI}}{\text{massa derivado BZI}}$$

Onde “SO₃/BZI” é a razão molar entre grupos ácido sulfônicos e o derivado de benzoimidazol, “mEqIEC” é a capacidade de troca iônica em miliequivalentes correspondente ao grau de sulfonação do SPEEK, “massa SPEEK” corresponde à massa de SPEEK utilizada na obtenção da membrana, “mEq BZI” é o número de miliequivalentes do derivado de benzoimidazol e “massa derivado BZI” corresponde à massa de derivado de benzoimidazol utilizada na obtenção da membrana.

Na segunda batelada, 1g de massa de SPEEK foram adicionados à correspondente massa dos derivados de benzoimidazol e à massa correspondente de HPW, sendo utilizados 12ml de NMP na obtenção de filmes de aproximadamente 9,0cm de diâmetro e aproximadamente 150µm de espessura. Assim, SPEEK, o derivado de benzoimidazol e o ácido fosfotúngstico foram dissolvidos em NMP em um frasco de 50ml durante 24 horas sob agitação magnética, na temperatura de 60°C. A solução obtida foi filtrada em filtros Milipore (membrana de 5µm de poro e 25mm de diâmetro-LSW P02500 em suporte swinnex 25mm de diâmetro – JBR 011378) e vertida em placa de Petri, ficando em repouso numa estufa a 60°C durante 48h para que o solvente evaporasse lentamente. Após esse procedimento, foi aplicado vácuo na mesma temperatura (60°C) durante 24h a fim de remover o solvente residual. Finalmente as membranas foram retiradas das placas de Petri para a caracterização. As composições das membranas preparadas conforme descrito acima são descritas a seguir, na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição das membranas preparadas na segunda batelada

Fornecedor	Membrana	GS ^a	BZI ^b	SO ₃ /BZI ^c	% SPEEK ^d	% BZI ^e	% HPW ^f
Victrex	56	56	-	-	100	-	-
Victrex	56 B3	56	Dibrometo de butila	3:1	93	7	-
Victrex	56 B6	56	Dibrometo de butila	6:1	96	4	-
Victrex	56 B12	56	Dibrometo de butila	12:1	98	2	-
Victrex	56D6	56	Dibrometo de decila	6:1	95	5	-
Victrex	56D12	56	Dibrometo de decila	12:1	97	3	-
Victrex	56D12H5	56	Dibrometo de decila	12:1	93	2	5
Victrex	56D12H10	56	Dibrometo de decila	12:1	88	2	10
Victrex	56D12H30	56	Dibrometo de decila	12:1	68	2	30
Victrex	56TE12	56	Tetraetileno glicol	12:1	97	3	-
Victrex	56TE12H5	56	Tetraetileno glicol	12:1	92	3	5
Victrex	56TE12H10	56	Tetraetileno glicol	12:1	88	2	10
Victrex	56TE12H30	56	Tetraetileno glicol	12:1	68	2	30
Victrex	56 PE12	56	Polietileno glicol	12:1	96	4	-
Ensinger	65	65	-	-	100	-	-
Ensinger	65B12	65	Dibrometo de butila	12:1	98	2	-
Ensinger	65D6	65	Dibrometo de decila	6:1	94	6	-
Ensinger	65D12	65	Dibrometo de decila	12:1	97	3	-
Ensinger	65D12H5	65	Dibrometo de decila	12:1	92	3	5
Ensinger	65D12H10	65	Dibrometo de decila	12:1	87	3	30
Ensinger	65D12H30	65	Dibrometo de decila	12:1	68	2	30
Ensinger	65TE12	65	Tetraetileno glicol	12:1	97	3	-
Ensinger	65TE12H5	65	Tetraetileno glicol	12:1	92	3	5
Ensinger	65TE12H10	65	Tetraetileno glicol	12:1	87	3	10
Ensinger	65TE12H30	65	Tetraetileno glicol	12:1	68	2	30
Ensinger	65PE12	65	Polietileno glicol	12:1	95	5	-
Ensinger	65PE12H10	65	Polietileno glicol	12:1	86	4	10

a) Grau de sulfonação do SPEEK;

b) Precursor do derivado do benzoimidazol;

c) Razão molar entre ácido sulfônico do SPEEK e derivado de benzoimidazol;

d) percentual em massa de SPEEK presente na membrana;

e) percentual em massa de derivado do benzoimidazol presente na membrana;

f) percentual de ácido fosfotúngstico presente na membrana.

3.2.6. Caracterização das membranas

3.2.6.1. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das membranas obtidas foram realizadas através de ensaios dinâmico-mecânicos em equipamento analisador dinâmico-mecânico, DMA 2980 TA Instruments. Utilizando-se o suporte adequado para as amostras na forma de filme, procedeu-se com ensaios para avaliação do comportamento de tensão-deformação, através do modo de operação de força controlada, na temperatura constante de 30°C, com uma rampa ascendente de força, na taxa de 1N/min, a partir de 0 até 18N.

Utilizando o mesmo suporte de amostras e com modo de operação frequência múltipla, com frequência fixa de 1Hz e na faixa de temperatura de - 50 a 150°C, procedeu-se o estudo do comportamento dinâmico mecânico das membranas obtidas.

3.2.6.2. Estabilidade térmica

Os ensaios de termogravimetria foram realizados em equipamento TGA Q50 TA Instruments. Avaliando somente as membranas da segunda batelada, foram utilizadas aproximadamente 10mg de membrana seca sob vácuo. No programa temperatura, após 3 minutos a 30°C, a temperatura foi aumentada até 1000°C numa taxa de 20°C/min. As temperaturas onde a perda de massa atingiu 2% e 5% foram registradas a fim de verificar a temperatura máxima a que as membranas poderiam ser submetidas nos ensaios de condutividade. Essa avaliação foi realizada com o objetivo de verificar a temperatura na qual a integridade da membrana fica comprometida, sendo considerado 5% de perda de massa como o percentual de perda máximo admissível para que a membrana cumpra sua função¹²¹. O percentual de 2% foi anotado como parâmetro de controle, para acompanhar a degradação da membrana e verificar se o padrão de degradação é coerente. Em relação à curva de perda de massa com o aumento de temperatura, foram anotadas as temperaturas observadas nos picos de máximo da curva derivada da perda de massa.

3.2.6.3. Comportamento das membranas em água e etanol

O comportamento das membranas da primeira batelada em água deionizada foi avaliado através da utilização de 3 corpos de prova de cada tipo de membrana em dois procedimentos distintos. O primeiro consistiu imersão em água durante 24h na temperatura ambiente e durante 1h a 80°C. Após a avaliação de imersão em água, as membranas foram secas a fim de verificar seu aspecto e resistência ao manuseio. O segundo procedimento consistiu na imersão em água a 60°C, sendo medida a variação da massa nos tempos de 2h e 48h.

O comportamento das membranas da segunda batelada em água e etanol foi avaliado através da utilização de 3 corpos de prova de cada tipo de

membrana durante 24h na temperatura ambiente e durante 1h a 80°C. Algumas membranas foram secas a fim de verificar a quantidade de massa de membrana dissolvida em água.

Os ensaios envolvendo etanol como solvente foram realizados com o objetivo de verificar a estabilidade química das membranas no referido solvente, tendo em vista a aplicação em células a combustível que utilizam diretamente etanol líquido em sua operação. Utilizou-se etanol de grau analítico (95%) e uma solução do mesmo em água deionizada (10%), uma vez que baixas concentrações são geralmente utilizadas para células que operam com metanol líquido¹²².

A quantidade de variação na massa das membranas foi 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 variação de massa quando submetidas à imersão em água ou etanol.

3.2.6.4. Condutividade iônica

A condutividade iônica das membranas foi avaliada através da técnica de espectrometria de impedância AC, usando um potenciostato Autolab PGSTAT-30, com frequências variando de 1MHz a 10MHz e com amplitude fixa de 5mV. Um eletrodo adequado para baixa temperatura foi utilizado na avaliação da condutividade das membranas.

Antes de serem avaliadas, as membranas da primeira batelada foram submetidas a dois tratamentos distintos de imersão em água destilada e deionizada, o primeiro consistindo de imersão durante 24h na temperatura ambiente e o segundo de imersão durante 1h a 80°C, sendo que a condutividade a 100% de umidade foi avaliada na faixa de temperatura entre 30°C e 80°C, sendo utilizado eletrodo para baixa temperatura.

Algumas membranas da segunda batelada foram também avaliadas em condições de umidade até 80°C para fins de comparação com as membranas da primeira batelada.

3.2. Disposição dos resíduos e segurança no laboratório

Os resíduos oriundos do trabalho em laboratório foram separados, armazenados e entregues ao Central de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos do Instituto de Química da UFRGS. Esse Centro é responsável pela determinação das formas de separação, acondicionamento e destino final dos resíduos do Instituto de Química.

Os solventes e reagentes foram manuseados utilizando luvas de látex, óculos de segurança com lentes de policarbonato e avental de algodão, dentro de capela com exaustão. Cuidado especial foi tomado quando do manuseio do tribrometo de fósforo (PBr_3) e do ácido sulfúrico (H_2SO_4), uma vez que estes reagentes são corrosivos. As membranas formadas foram manuseadas utilizando luvas de procedimento.

4. Resultados e discussão

4.1. Sulfonação do PEEK

A reação de funcionalização do PEEK realizada neste trabalho foi a sulfonação, onde ocorre a inserção de grupos funcionais do tipo ácido sulfônico nos anéis aromáticos do PEEK, através da reação com o ácido sulfúrico 95-98%. Este ácido foi utilizado na reação de sulfonação porque evita a ocorrência de degradação e ligações cruzadas que ocorrem quando o H_2SO_4 100% ou o ácido clorosulfônico⁶⁶ são usados.

A introdução de grupos funcionais através da sulfonação de um polímero comercial é um método bastante difundido e presente em diversos trabalhos da literatura, especialmente aqueles que tratam da utilização de SPEEK para obtenção de membranas, tanto para uso em células a combustível^{20,58} como para outras aplicações que demandem membranas catiônicas, como a eletrodialise²³, por exemplo. Entretanto, como essa forma de sulfonação apresenta uma grande variabilidade em relação à obtenção de um grau de sulfonação desejado. Para obtenção de um polímero mais homogeneamente sulfonado, alguns autores sugerem a utilização de monômeros que contenham o ácido sulfônico¹²³, enfatizando que dessa forma é possível controlar de forma mais eficiente o grau de sulfonação. Nesse sentido PEEK-WC – uma forma amorfa de PEEK – vem sendo utilizado¹²⁴ e constitui uma alternativa para melhorias no desempenho do polímero-base a ser utilizado nas membranas.

De acordo com a literatura^{20,58}, a incorporação do grupo ácido sulfônico deverá ocorrer no anel aromático entre as ligações éter. Assim, o anel aromático preferencial para entrada do grupo ácido sulfônico na estrutura do PEEK corresponde ao anel aromático da ligação éter que não está ligado a cetona, conforme ilustrado na Figura 23.

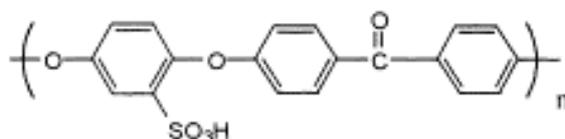


Figura 23 – Estrutura do poli(éter éter cetona) sulfonado - SPEEK²⁰

A Tabela 5 apresenta alguns dados das reações de sulfonação que relacionam o tempo de reação, o grau de sulfonação (GS) e a capacidade de troca iônica (IEC). O rendimento médio das reações de sulfonação foi de 95%.

Tabela 5 – Sulfonação do PEEK; Temperatura: 50°C

Denominação	Tempo de reação (h)	GS ^a	IEC ^b	Rendimento	Fornecedor
E1	1	65	1,9	94%	Ensinger
E2	2	80	2,3	95%	Ensinger
E2 TA*	2	65	1,9	94%	Ensinger
E3	3	62	1,8	96%	Ensinger
V1	1	58	1,7	95%	Victrex
V1 TA*	1	56	1,7	96%	Victrex
V2	2	49	1,5	94%	Victrex
V3	3	55	1,7	96%	Victrex
V4 TA*	4	71	2,1	95%	Victrex
L1	1	43	1,3	94%	Lati
L2	2	52	1,6	96%	Lati
L3	3	79	2,3	94%	Lati
L4 TA*	4	63	1,9	95%	Lati
A4	4	73	2,1	83%	Aldrich

a) GS = grau de sulfonação; b) IEC = capacidade de troca iônica; * TA indica que o polímero foi completamente dissolvido em H₂SO₄ na temperatura ambiente antes do início da reação. Nas demais amostras o polímero foi diretamente dissolvido em H₂SO₄ a 50°C.

A identificação das amostras é feita através da letra inicial do fornecedor e do tempo de reação, na temperatura de 50°C. Dessa forma, a amostra E1 corresponde ao PEEK fornecido pela empresa Ensinger, sulfonado durante 1 hora a 50°C e amostra V3 corresponde ao PEEK fornecido pela empresa Victrex, sulfonado durante 3 horas a 50°C. No caso das amostras cuja denominação inclui a sigla “TA”, isso indica a completa dissolução do polímero na temperatura ambiente antes de realizar a reação de sulfonação a 50°C durante o tempo determinado.

Neste trabalho observou-se que diversos graus de sulfonação podem ser obtidos, para um mesmo tempo de reação e na mesma temperatura, como mostra a Figura 24.

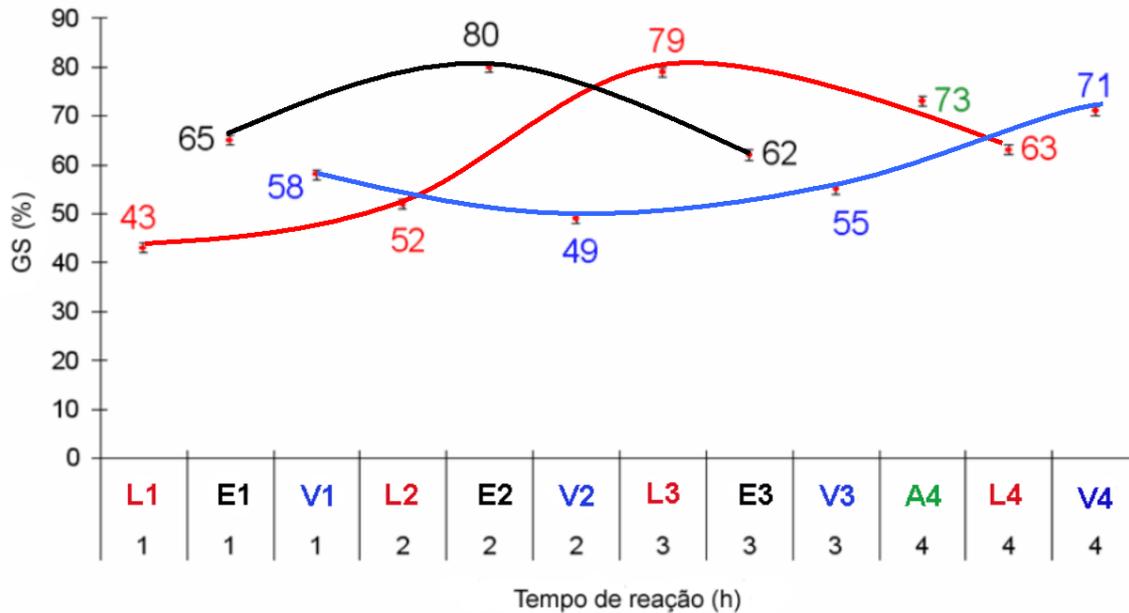


Figura 24 – Grau de sulfonação *versus* tempo de reação dos SPEEKs

Conforme mostra a Figura 24, foi possível obter diversos graus de sulfonação para um mesmo tempo de reação. Exemplificando, este é o caso das amostras L1, E1 e V1, onde o tempo de reação foi de 1 h e os graus de sulfonação obtidos foram 43%, 65% e 58%, respectivamente. Além dessa variação para um mesmo tempo de reação, houve também variações não esperadas num mesmo grupo de amostras. De acordo com a literatura¹²⁵, o aumento do tempo de reação ocasiona um aumento no grau de sulfonação. Isso foi apresentado pelas amostras L1, L2 e L3, com graus de sulfonação de 43%, 52% e 79%, respectivamente. Entretanto, para a amostra L4 não houve essa tendência esperada, uma vez que seu GS foi de 63%. É possível que a variação tenha ocorrido devido às diferenças nos equipamentos utilizados nas reações de sulfonação, pois algumas reações foram realizadas com placas de aquecimento com controle de temperatura, enquanto algumas outras reações foram realizadas com placas sem o referido controle. Para placas de aquecimento sem controle de temperatura, houve uma variação de até 20°C da temperatura desejada, que pode ser considerada uma variação elevada para a faixa de tempo de reação. Mesmo com essas variações, é possível notar a tendência do aumento do grau de sulfonação com o tempo de reação das amostras cedidas pelas empresas Lati e Victrex, conforme indicado na Figura 6 pelas curvas nas cores vermelho e azul, respectivamente. A amostra cedida

pela Ensinger dissolve-se muito mais rapidamente no ácido sulfúrico do que aquelas cedidas pela Lati, Victrex e Aldrich, as quais apresentam muita similaridade de dissolução entre si.

De acordo com a literatura^{20,58,125}, quanto maior o grau de sulfonação, maior será a condutividade de prótons e maior será também o inchamento em água. Dessa forma, para esse trabalho, os graus de sulfonação foram classificados em baixo (até 50), ideal (entre 50-65) e elevado (acima de 65)¹²⁶.

4.2. Síntese dos derivados do benzoimidazol

Os derivados do benzoimidazol foram sintetizados com o objetivo de atuarem como agentes de reticulação iônica quando utilizados na fabricação de membranas, de modo a aumentar a estabilidade das membranas em água e facilitar a condutividade de prótons em condições de baixa umidade¹¹³. Os derivados de benzoimidazol sintetizados a partir de glicóis foram obtidos através de duas etapas de síntese. Na primeira etapa realizou-se a substituição das hidroxilas do grupo álcool pelo bromo (através da reação dos glicóis com o tribrometo de fósforo) e na segunda etapa realizou-se a substituição do bromo pelo benzoimidazol, através da reação com o benzoimidazol (BZI). As reações estão apresentadas esquematicamente na

Figura 25, mostrando a síntese a partir do polietileno glicol.

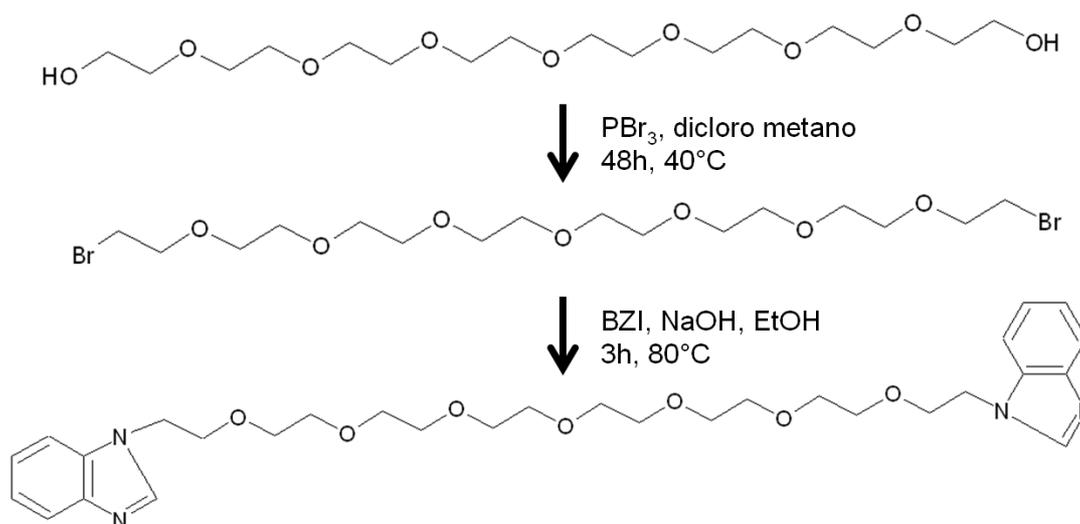


Figura 25 – Representação esquemática da rota de síntese dos compostos derivados do benzoimidazol

Na Tabela 6 são mostrados os derivados de benzoimidazol sintetizados neste trabalho, as condições de síntese e abreviações utilizadas para os mesmos.

Tabela 6 – Derivados do benzoimidazol sintetizados, suas condições de síntese e abreviações

Precursor	Estágio 1	Estágio 2	Abreviação	Aparência
Propileno glicol	48h/PBr ₃	3h/80°C	Pr-BZI	Cor marrom, líquido de alta viscosidade
Polietileno glicol 400	48h/PBr ₃	3h/80°C	PE-BZI	Cor marrom, líquido de média viscosidade
Tetraetileno glicol	48h/PBr ₃	3h/80°C	TE-BZI	Cor amarela, líquido de alta viscosidade
Dibrometo de butila	-	3h/80°C	BUT-BZI	Cor amarela, sólido cristalino
Dibrometo de decila	-	3h/80°C	DEC-BZI	Cor amarela, sólido cristalino

Conforme indicado na Tabela 6, os derivados do benzoimidazol obtidos através da síntese em dois estágios se apresentam na forma líquida (Pr-BZI, PE-BZI e TE-BZI), enquanto aqueles obtidos através da síntese em apenas um estágio se apresentam na forma sólida (BUT-BZI e DEC-BZI).

Na Figura 26 são mostradas as estruturas químicas dos derivados do benzoimidazol, indicando suas respectivas abreviações e massas molares.

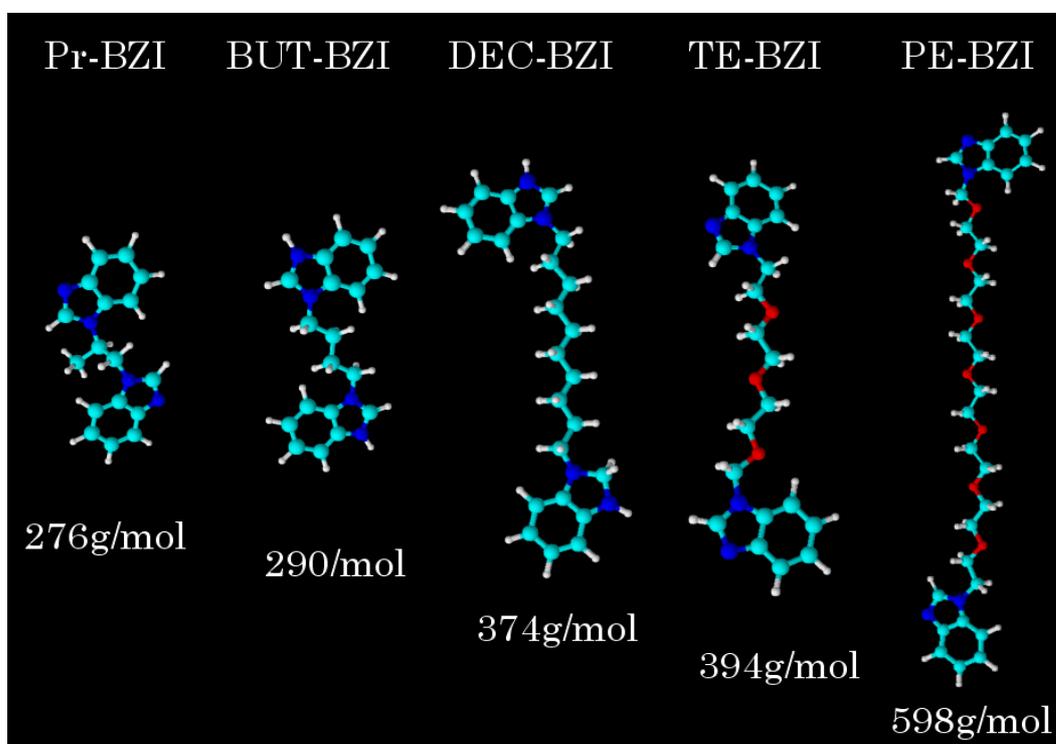


Figura 26 – Estruturas químicas dos derivados do BZI, suas abreviações e massas molares.

A fim de verificar a ocorrência da reação de bromação, foram feitos espectros no FTIR dos reagentes precursores e dos compostos obtidos. A Figura 27 mostra o espectro no infravermelho do tetraetileno glicol antes da reação com PBr_3 , onde nota-se a banda larga na faixa dos $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ que usualmente aparece quando glicóis se fazem presentes na estrutura da molécula, em função do grupamento OH (hidroxila).

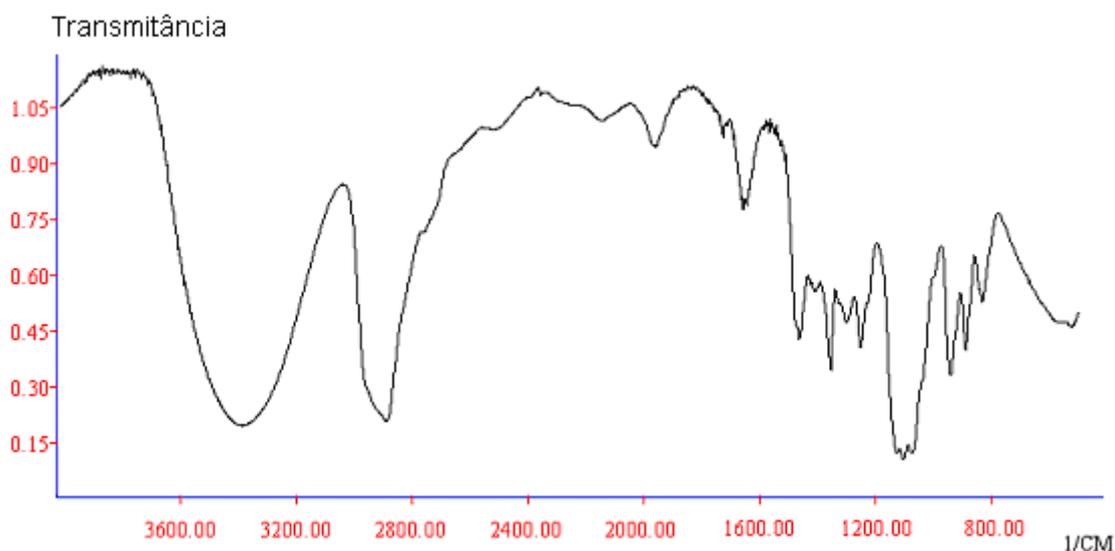


Figura 27 – Espectro no infravermelho do tetraetileno glicol

Após a reação com PBr_3 , verificou-se uma grande redução na banda larga na faixa dos $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, indicando a saída dos grupos OH, conforme mostrado na Figura 28. Os espectros de FTIR dos três glicóis utilizados nesse trabalho apresentaram resultados similares, com ausência da banda da hidroxila.

Para verificar a reação de substituição do bromo pelo benzoimidazol, foram feitos espectros de ^1H RMN dos compostos obtidos, onde foi verificada a presença dos picos correspondentes ao composto benzoimidazol.

A Figura 29 mostra o espectro de ^1H RMN obtido a partir da reação do dibrometo de butila com o benzoimidazol, após sua purificação. Na região de campo alto, até 4ppm verificou-se o aparecimento das bandas dos hidrogênios alquílicos, sendo próximo a 2ppm (a) e 4ppm (b).

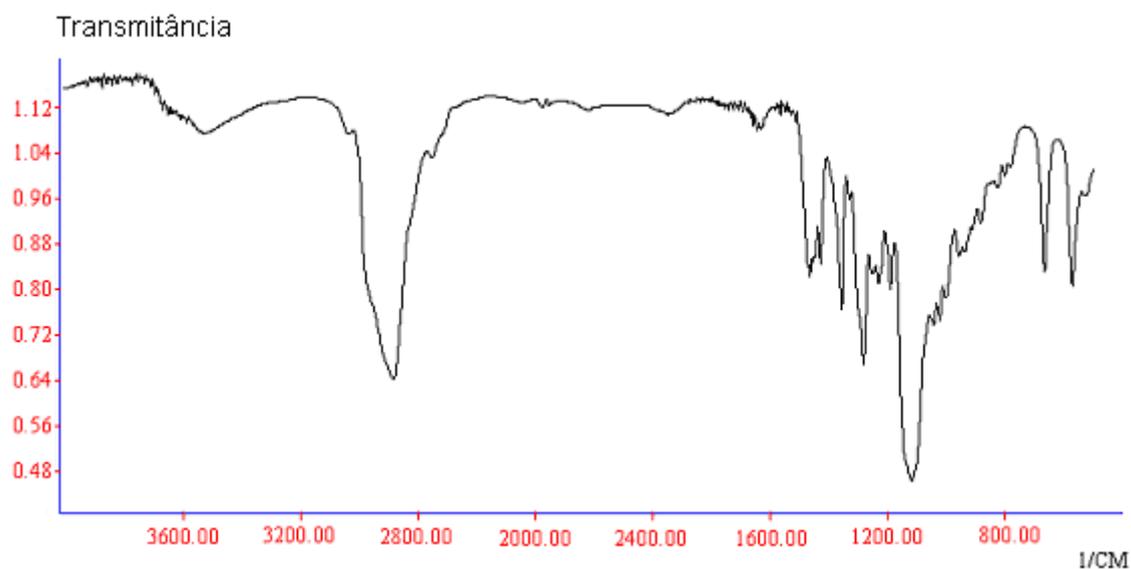


Figura 28 – Espectro no infravermelho do composto TE-Br

Na região de campo baixo do espectro, verificou-se o aparecimento das bandas dos hidrogênios aromáticos, próximo a 7ppm (d, e) e próximo a 8ppm (c), conforme indicações na Figura 29.

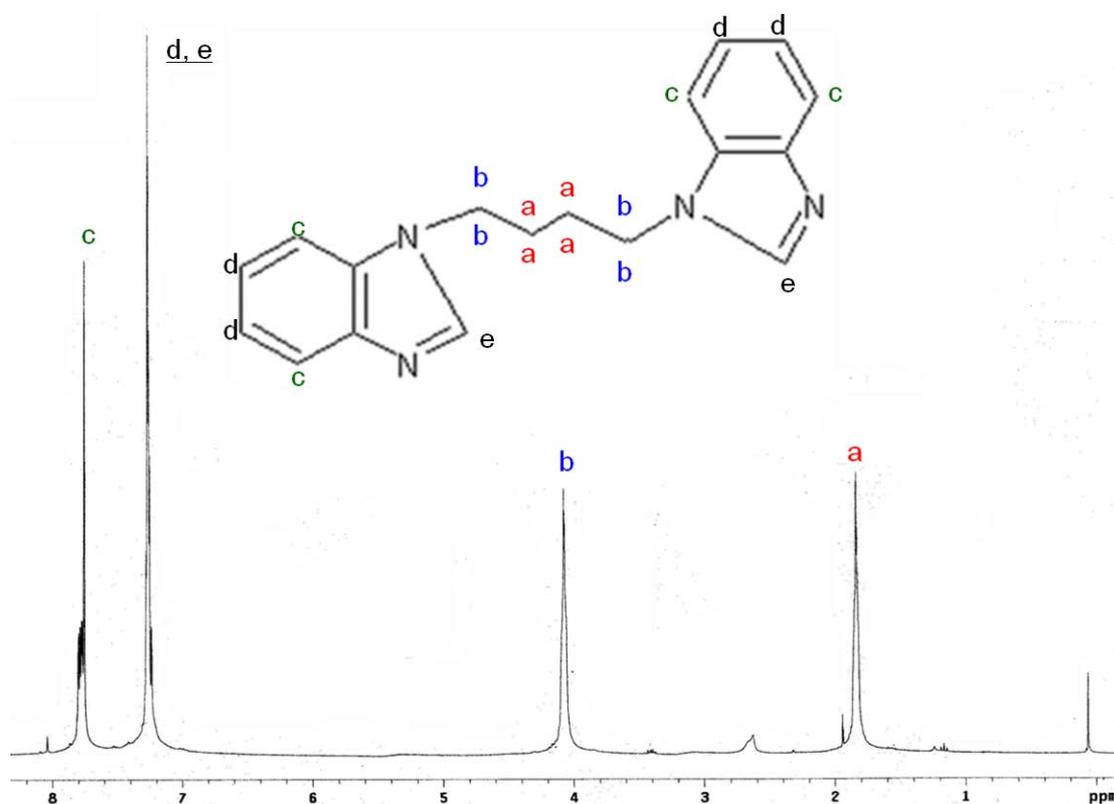


Figura 29 – Espectro de ^1H RMN do composto BUT-BZI.

Ainda no sentido de verificar a saída dos bromos foram feitos espectros de CG-MS, onde foi verificada a presença do bromo nos compostos dibromados e ausência de bromo nos compostos contendo benzoimidazol.

A Figura 30 mostra o espectro de CG-MS do dibrometo de butila. A presença de bromo é verificada pela indicação de dois picos característicos do bromo, na massa de 135.

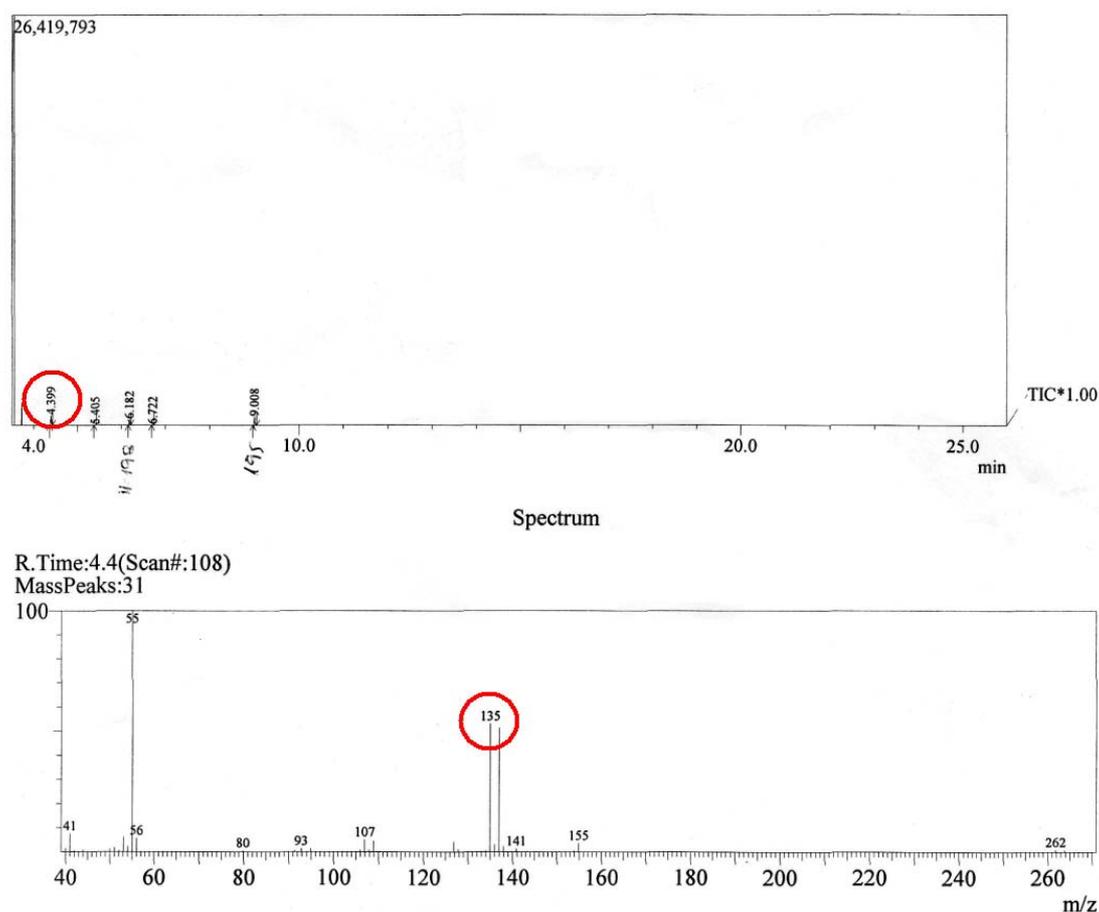


Figura 30 – Espectro de CG-MS do composto BUT-Br

Figura 31 mostra o espectro de CG-MS do composto derivado do benzoimidazol obtido a partir do dibrometo de butila. Nesse caso não há presença de bromo, pois seus dois picos característicos na massa de 135 não estão presentes. O espectro apresenta um perfil alifático, como indicado pela linha vermelha na Figura 31, coerente com a estrutura molecular prevista para esse composto (BUT-BZI, Figura 26).

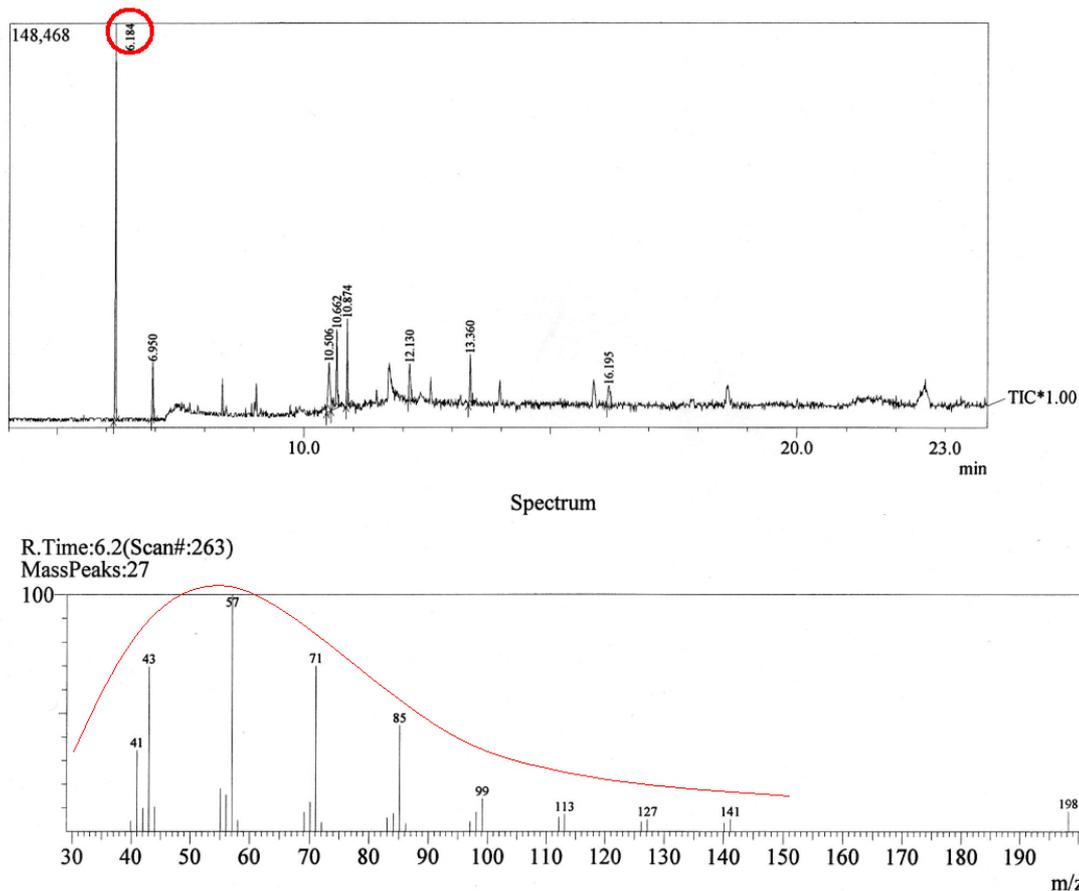


Figura 31 – Espectro de CG-MS do composto BUT-BZI

Os demais espectros de FT-R, RMN e CG-MS estão nos anexos.

Uma vez confirmada a estrutura dos derivados do benzoimidazol a serem utilizados nas membranas com base em SPEEK, realizou-se a caracterização térmica daqueles derivados que se encontravam no estado sólido. Essa caracterização foi realizada através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) para os compostos BUT-BZI e DEC-BZI.

Os termogramas de DSC obtidos para tais derivados do benzoimidazol são mostrados na Figura 32. O derivado com maior tamanho de cadeia (DEC-BZI) apresenta temperatura de fusão inferior àquela apresentada pelo derivado de menor tamanho (BUT-BZI).

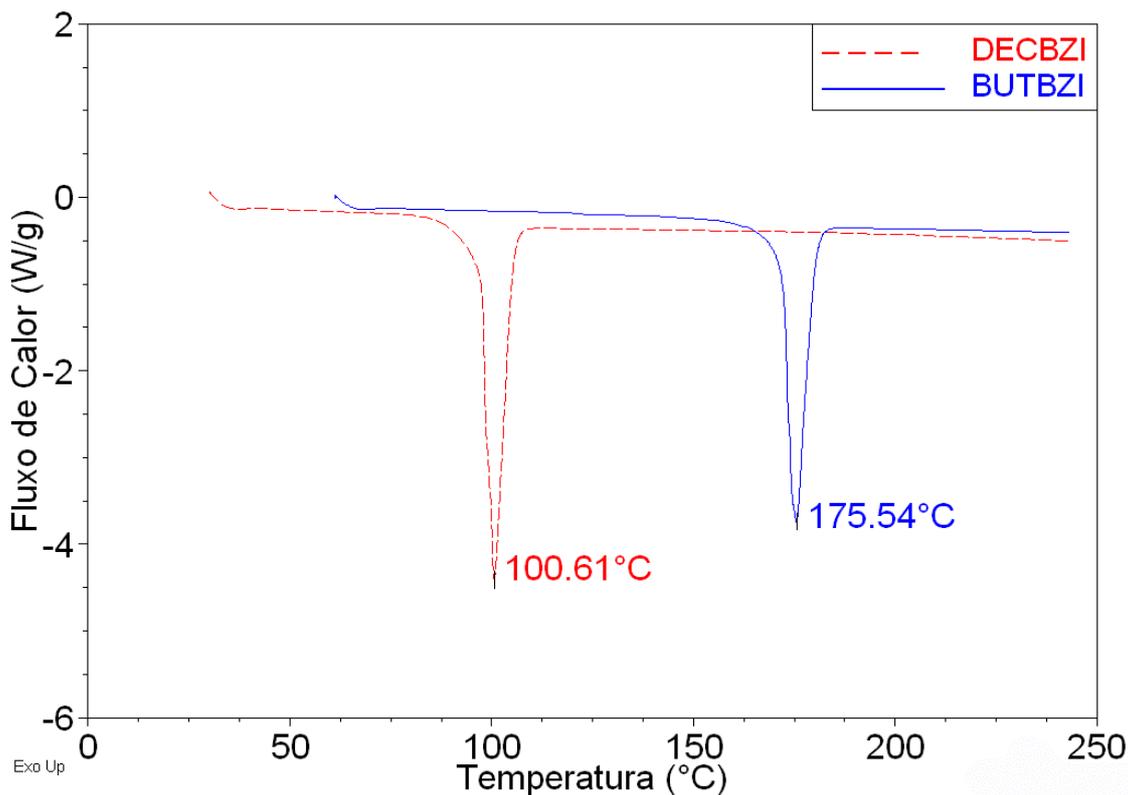


Figura 32 – Termograma de DSC dos compostos BUT-BZI e DEC-BZI; Taxa de aquecimento: 10°C/min.

A diferença na temperatura de fusão é devida ao tamanho de cadeia porque quanto maior a cadeia, menores e em maior quantidade são os cristais de um composto. Por sua vez, cristais menores e em grande quantidade, fundem numa temperatura mais baixa que cristais maiores.

4.3. Formação das membranas SPEEK/BZI

A formação das membranas foi realizada a partir de uma solução de SPEEK e de derivados do benzoimidazol dissolvidos em NMP. As composições das membranas avaliadas estão nas Tabelas 3 e 4.

Devido à estrutura do SPEEK, as membranas apresentam um alto grau de hidrofiliabilidade. Embora muito desejável por ser o meio de condução de prótons, a presença de grupos SO_3 deve ser controlada a fim de se evitar absorção excessiva de água pela membrana, o que poderia comprometer a estabilidade dimensional. Uma vez que SPEEK de elevado GS dissolve em

água⁴², foram escolhidos graus de sulfonação intermediários (50-65%) para composição das membranas.

4.4. Propriedades mecânicas das membranas

Foram avaliadas as propriedades mecânicas das membranas obtidas através de ensaios dinâmico-mecânicos. Dois modos distintos de operação foram utilizados, obtendo curvas do tipo tensão-deformação e curvas de $\text{Tan } \delta$, onde estas últimas foram utilizadas para determinação da temperatura da transição vítrea (T_g) de polímeros. As curvas de tensão-deformação apresentam informações a respeito do módulo elástico, enquanto a $\text{Tan } \delta$ apresenta informações acerca da forma como a energia é dissipada pelo material.

4.4.1. Influência do grau de sulfonação nas propriedades mecânicas

O grau de sulfonação (GS) do SPEEK apresenta grande influência nas propriedades mecânicas das membranas. Espera-se que quanto maior o grau de sulfonação, menor será a T_g e maior será a flexibilidade do filme. Nesse sentido, a Figura 33 mostra o comportamento do ensaio de tensão-deformação das membranas produzidas com distintos graus de sulfonação (52% e 62%). Quanto maior o grau de sulfonação, maior é a inclinação da curva em relação ao eixo vertical, o que indica um menor módulo elástico, indicando que a flexibilidade da membrana aumenta com o aumento do grau de sulfonação.

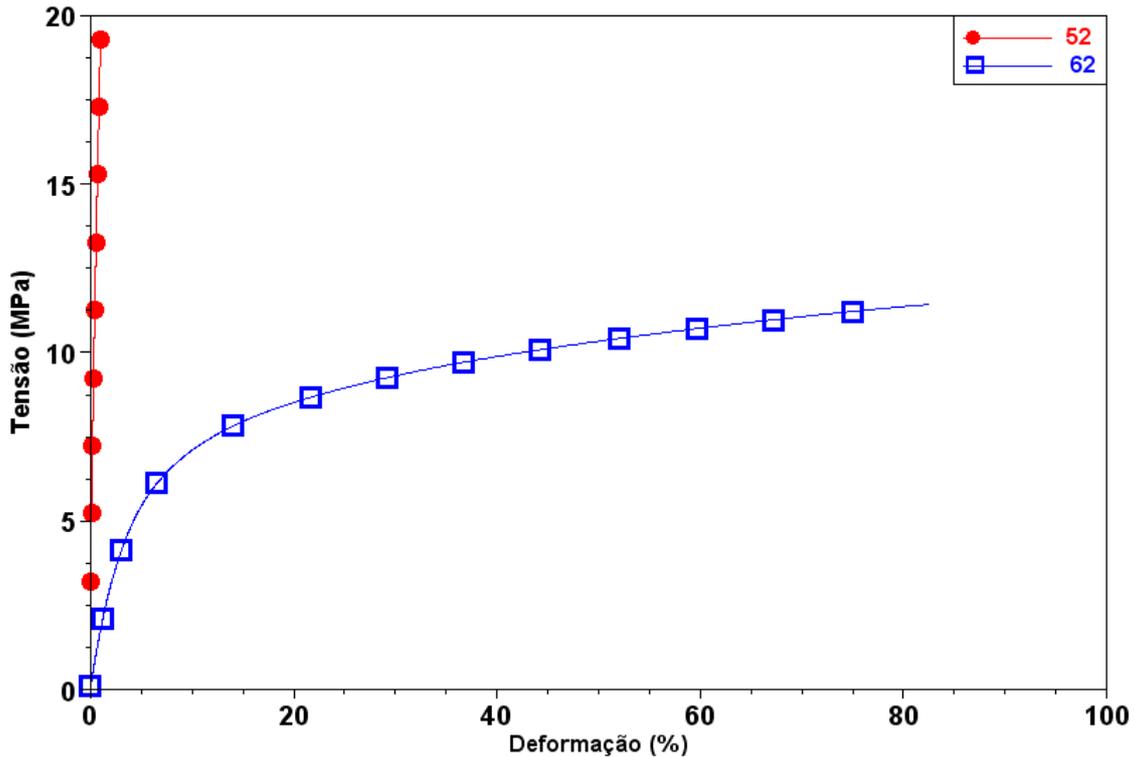


Figura 33 – Curvas de tensão *versus* deformação de membranas produzidas com SPEEK de GS 52 e GS 62 (membranas armazenadas na umidade ambiente).

A Tg diminui com o aumento do grau de sulfonação, conforme mostra a Figura 34, através do pico de máximo em $\text{Tan } \delta$. A Tg para GS 52% é de aproximadamente 110°C e para GS 62% é de aproximadamente 34°C.

Carbone e colaboradores⁶⁰ relatam que, quando exposto ao ambiente, SPEEK com GS 52% absorve aproximadamente 10% em massa de água. Os ombros presentes nas curvas mostradas na Figura 34 indicam a presença de água na membrana, devido sua exposição à umidade do ar ambiente. Dessa forma, dependendo do condicionamento anterior ao teste das membranas, pode ocorrer variação na Tg conforme a presença de água. Após o estudo inicial das membranas da primeira batelada, de GS 52% e 62%, as quais estavam expostas à umidade do ambiente, optou-se por avaliar as demais membranas, de ambas bateladas, completamente secas.

As membranas da segunda batelada (secas) apresentam a mesma tendência das membranas expostas à umidade ambiente, com a flexibilidade aumentando com o aumento do grau de sulfonação, conforme indicado na Figura 35, que mostra as membranas produzidas na segunda batelada, com 56% e 65% de grau de sulfonação.

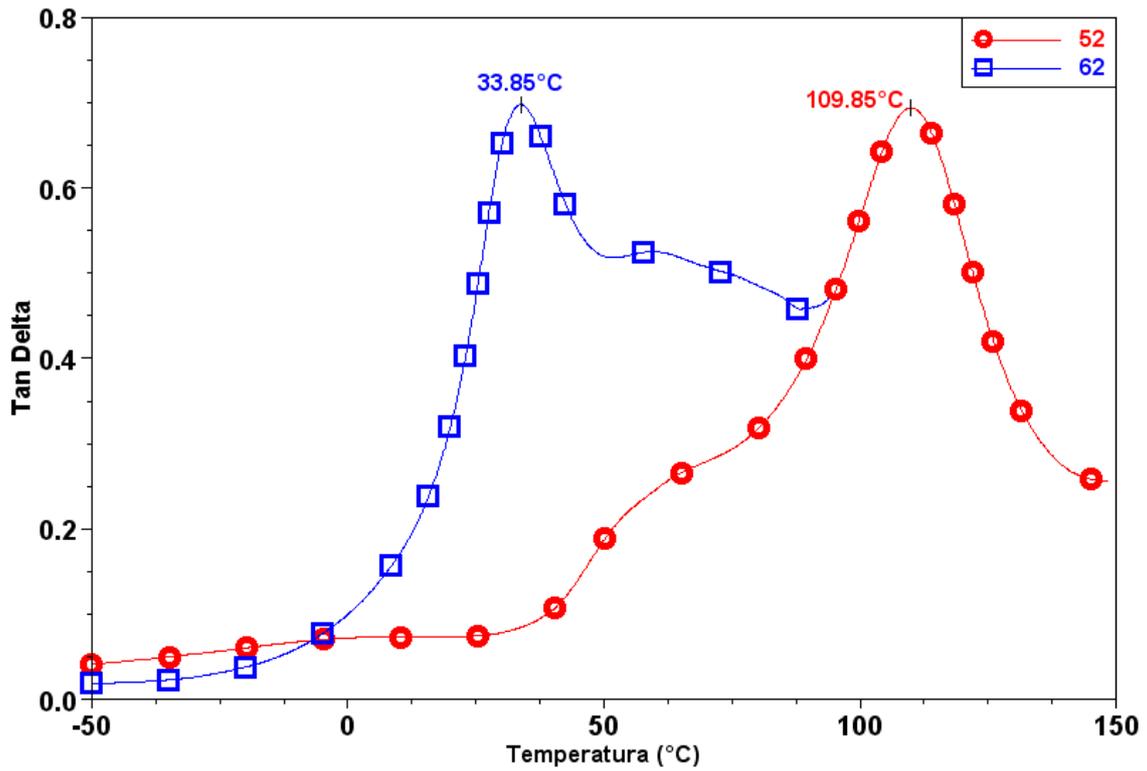


Figura 34 – Variação da $\tan \delta$ com a temperatura de membranas produzidas com SPEEK de GS 52 e GS 62 (membranas armazenadas na umidade ambiente).

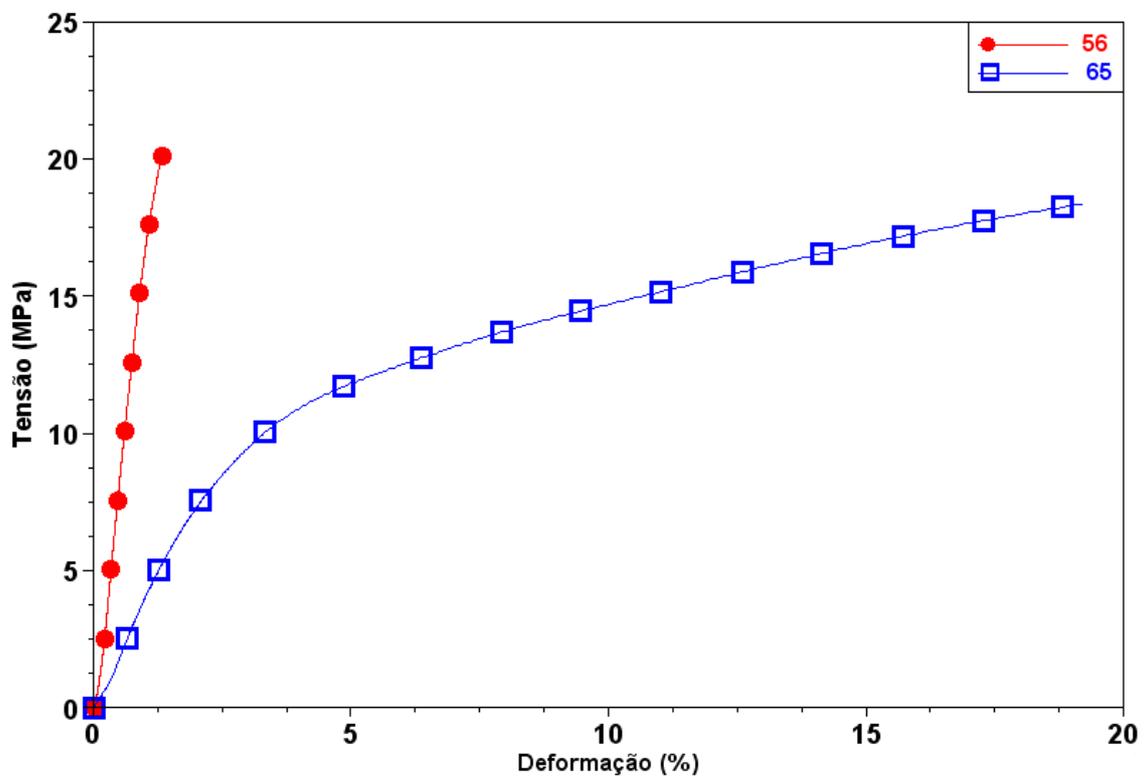


Figura 35 – Curvas de tensão *versus* deformação de membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e GS 65 (membranas completamente secas).

O comportamento da Tg nas membranas da segunda batelada (secas) também se manteve concordante com o comportamento das membranas da primeira batelada (umidade ambiente), com o valor da Tg diminuindo com o aumento do grau de sulfonação, conforme mostra a Figura 36, que indica 81°C para a Tg da membrana com grau de sulfonação 56% e 67,80°C para a Tg da membrana com grau de sulfonação 65%.

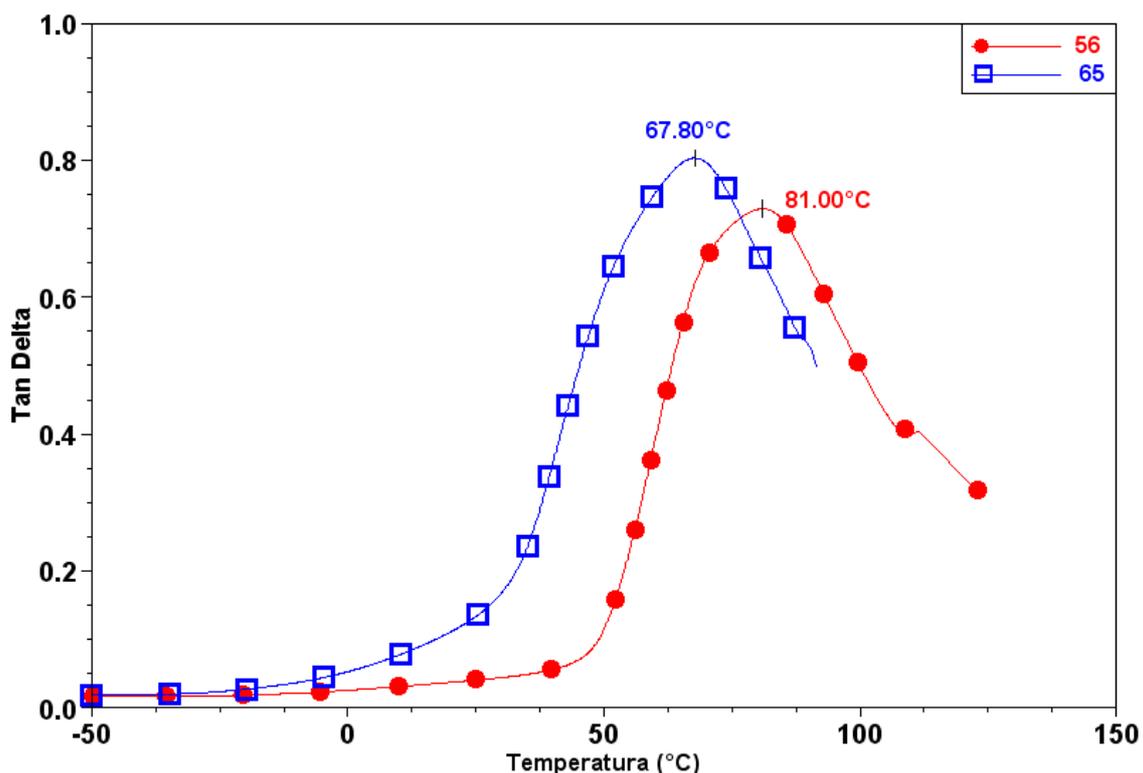


Figura 36 – Variação da Tan δ com a temperatura de membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e GS 65 (membranas secas).

Embora nesse estudo das propriedades mecânicas das membranas produzidas com SPEEK é mostrado que a flexibilidade aumenta e a Tg diminui com o aumento do grau de sulfonação, Carbone⁶⁰ e Zaidi⁶⁶ indicaram que a Tg aumenta com o aumento do grau de sulfonação, como resultado do aumento da interação intermolecular nas pontes de hidrogênio dos grupos SO₃H. Segundo os autores, os grupos sulfônicos podem aumentar a rigidez dos polímeros porque atuam como pontes dentro e entre as cadeias, formando pontes de hidrogênio com outros grupos sulfônicos ou com os grupos CO da cetona da cadeia polimérica⁶⁰. A Figura 37 mostra a variação da Tg com o grau de sulfonação de SPEEK em pó obtida por esses autores.

Entretanto, a controvérsia em relação ao grau de sulfonação e sua relação com a Tg pode estar no fato de que, neste trabalho, foram avaliadas membranas produzidas com SPEEK e a Tg foi obtida através da curva de $\tan \delta$ em equipamento de DMA (Analisador Dinâmico-Mecânico) e anotada pelo seu valor de pico de máximo nessa curva. No caso das referências^{60,66}, SPEEK foi avaliado na forma de pó, sendo a Tg obtida a partir de curva de fluxo de calor em equipamento DSC (Calorímetro Diferencial Exploratório), sendo anotada pelo valor de deslocamento da curva em relação à curva de calibração.

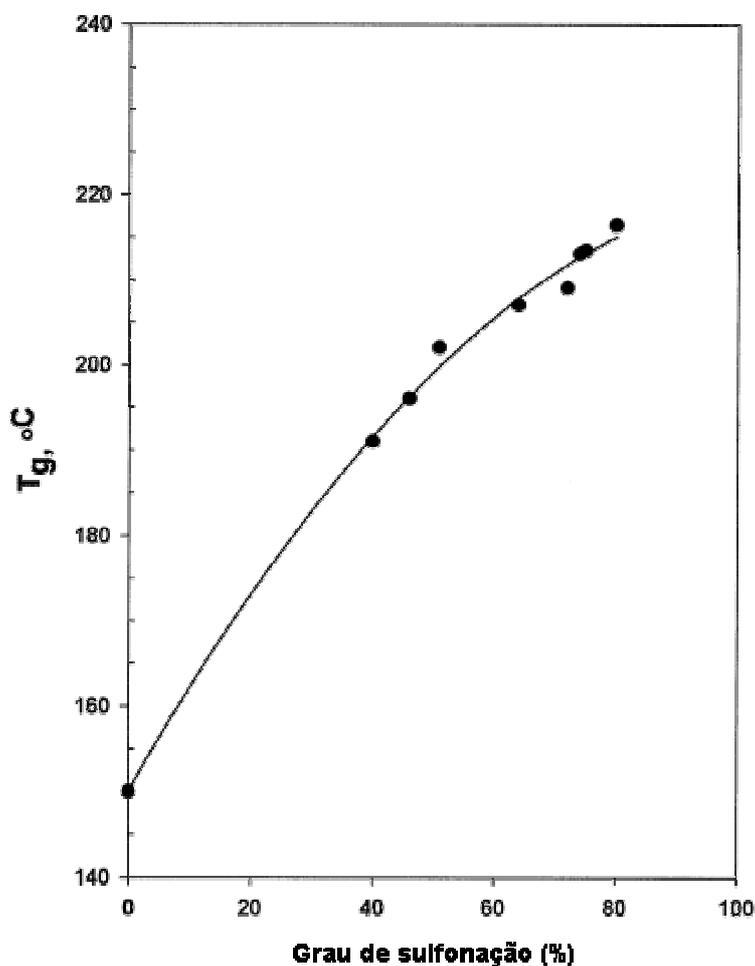


Figura 37 – Variação da Tg com o grau de sulfonação do SPEEK na forma de pó⁶⁶.

Embora a diferença entre as técnicas de medição da Tg geralmente não apresentem grande variação no seu valor (acima de 20°C, por exemplo), pode-se considerar também como fator de variação entre os resultados deste trabalho e a literatura, o uso de solvente na preparação das membranas que

foram avaliadas neste trabalho. Em ambos os trabalhos de referência^{60,66}, não foi avaliada a Tg das membranas produzidas. No caso da utilização de solvente para preparação das membranas, a presença do mesmo na membrana pode influenciar as propriedades como Tg e condutividade de prótons¹²⁷.

Membranas de GS 56 e 65, contendo o derivado do benzoimidazol sintetizado a partir de dibrometo de decila foram avaliadas em relação à Tg. A membrana de grau de sulfonação mais baixo, 56 D12, apresenta praticamente o mesmo valor de Tg da membrana de SPEEK 56, com um pequeno estreitamento na curva de Tan δ . A membrana de grau de sulfonação alto, 65 D12, apresenta um pronunciado aumento valor de Tg, em relação à membrana de SPEEK 65, conforme mostra a Figura 38.

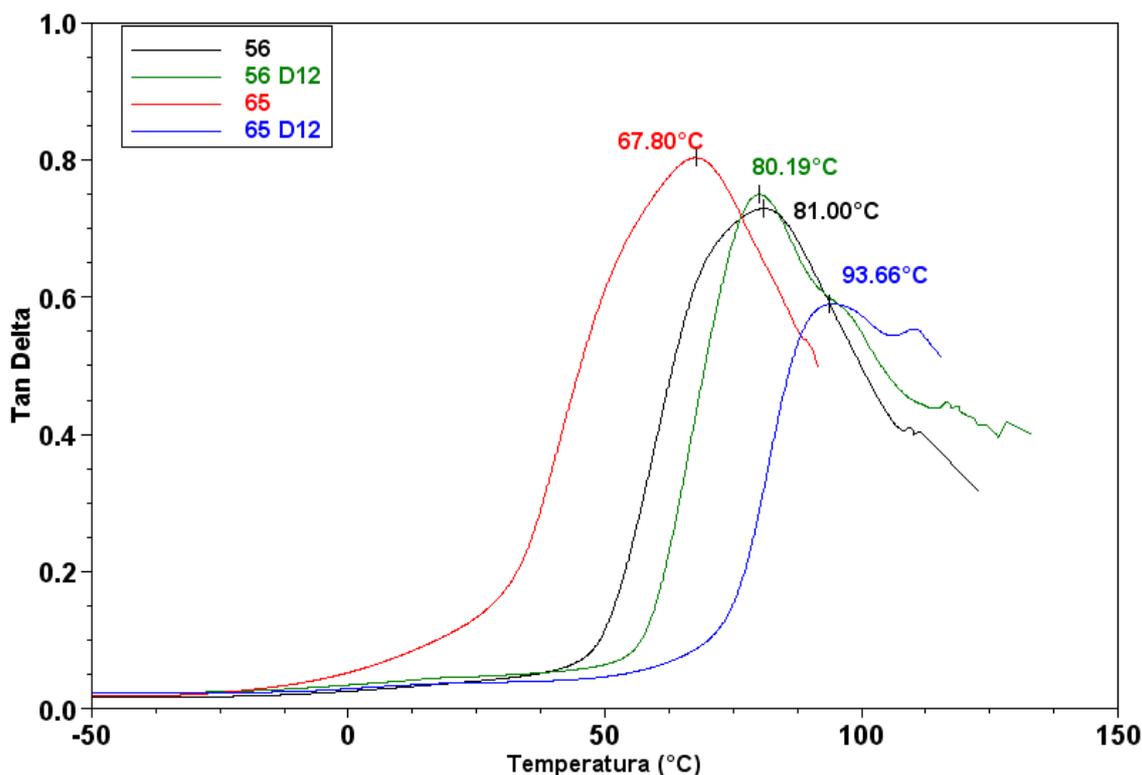


Figura 38 – Variação da Tan δ com a temperatura de membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e GS 65 contendo o mesmo derivado do benzoimidazol (membranas secas).

Para as membranas de SPEEK puro, o aumento do grau de sulfonação aumenta o valor da Tg. Entretanto, quando é utilizado o derivado do benzoimidazol na composição das membranas, o comportamento da Tg se inverte, com a membrana de maior grau de sulfonação apresentando a maior

Tg. Essa observação sugere que o aumento no grau de sulfonação promova maior interação entre o derivado do benzoimidazol e os grupos ácidos do SPEEK, uma vez que SPEEK de GS mais alto apresenta maior disponibilidade de grupos SO_3 . A referida interação é assumida como ocorrendo através da transferência de prótons entre o nitrogênio do benzoimidazol e o ácido sulfônico (SO_3) do SPEEK.

4.4.2. Influência dos precursores dos derivados do benzoimidazol nas propriedades mecânicas

Os precursores dos derivados do benzoimidazol variam conforme o tipo (óxidos de etileno ou n-alcenos) e tamanho de cadeia molecular, podendo ser mais curtos ou mais longos, alterando a distância de ligação iônica entre as cadeias de SPEEK.

A Figura 39 apresenta o comportamento de tensão-deformação das membranas produzidas com mesma razão molar ($\text{SO}_3/\text{BZI} = 1$), mesmo grau de sulfonação (62%) e dois tipos diferentes de derivados do benzoimidazol (BUT-BZI e TE-BZI).

A presença dos átomos de oxigênio na cadeia do derivado obtido a partir de óxido de etileno diminui sensivelmente o módulo elástico da membrana, como observado pela mudança de perfil das curvas, desde a membrana de SPEEK puro (62), passando para a membrana com derivado de benzoimidazol contendo n-alceno (62 B1; BZI espaçados por 4 grupos metilênicos) e finalmente para a membrana contendo derivado do benzoimidazol advindo de óxido de etileno (62 TE1; BZI espaçados por 6 grupos metilênicos, intercalados por dois oxigênios).

Esse comportamento foi confirmado também pelas membranas de GS 55%, onde foram avaliados quatro derivados do benzoimidazol na mesma razão molar ($\text{SO}_3/\text{BZI} = 1$). Conforme indica a Figura 40, derivados sintetizados a partir de n-alcenos originam membranas mais rígidas e derivados sintetizados a partir de óxidos de etileno originam membranas mais flexíveis.

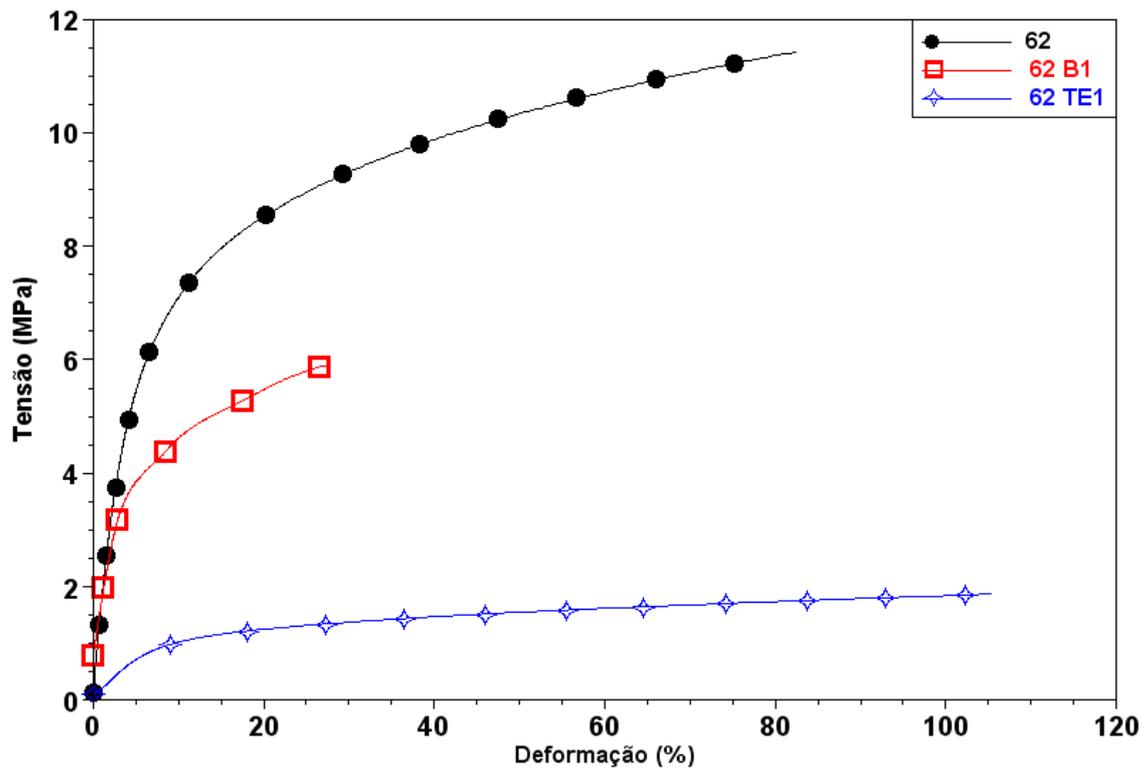


Figura 39 – Comportamento de tensão *versus* deformação das membranas contendo SPEEK de GS 62 com dois derivados do benzoimidazol distintos (BUT-BZI e TE-BZI). Membranas na umidade ambiente.

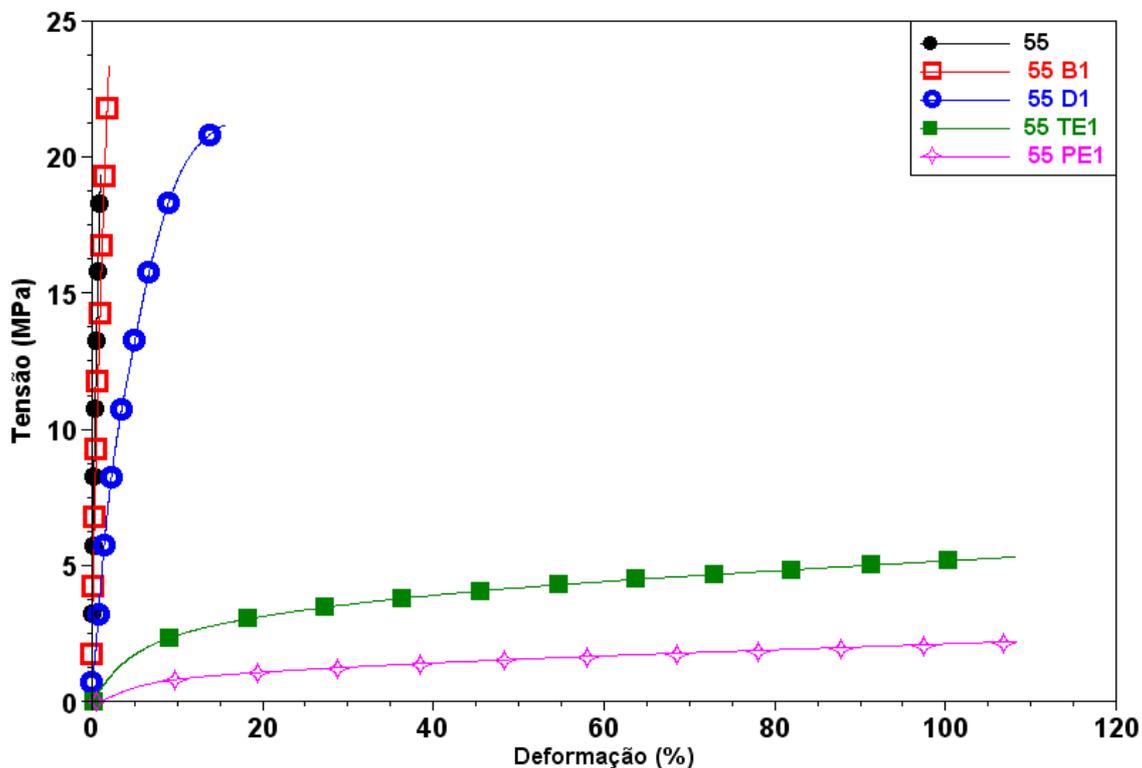


Figura 40 – Comportamento de tensão *versus* deformação das membranas contendo SPEEK de GS 55 com quatro derivados do benzoimidazol distintos (BUT-BZI, DEC-BZI, TE-BZI e PE-BZI). Membranas secas.

Todas as membranas que contêm derivados do benzoimidazol apresentam maior flexibilidade que a membrana de SPEEK puro de GS 55%. O aumento do tamanho da cadeia dos derivados do benzoimidazol diminui a rigidez da membrana, como pode ser visto na Figura 40 para ambos os grupos de estudo, tanto os n-alcenos como os glicóis.

O comportamento dinâmico-mecânico de membranas produzidas com mesma razão molar ($SO_3/BZI = 1$), mesmo grau de sulfonação (55%) e cinco tipos diferentes de derivados do benzoimidazol (Prop-BZI, BUT-BZI, DEC-BZI, TE-BZI e PE-BZI) é apresentado na Figura 41.

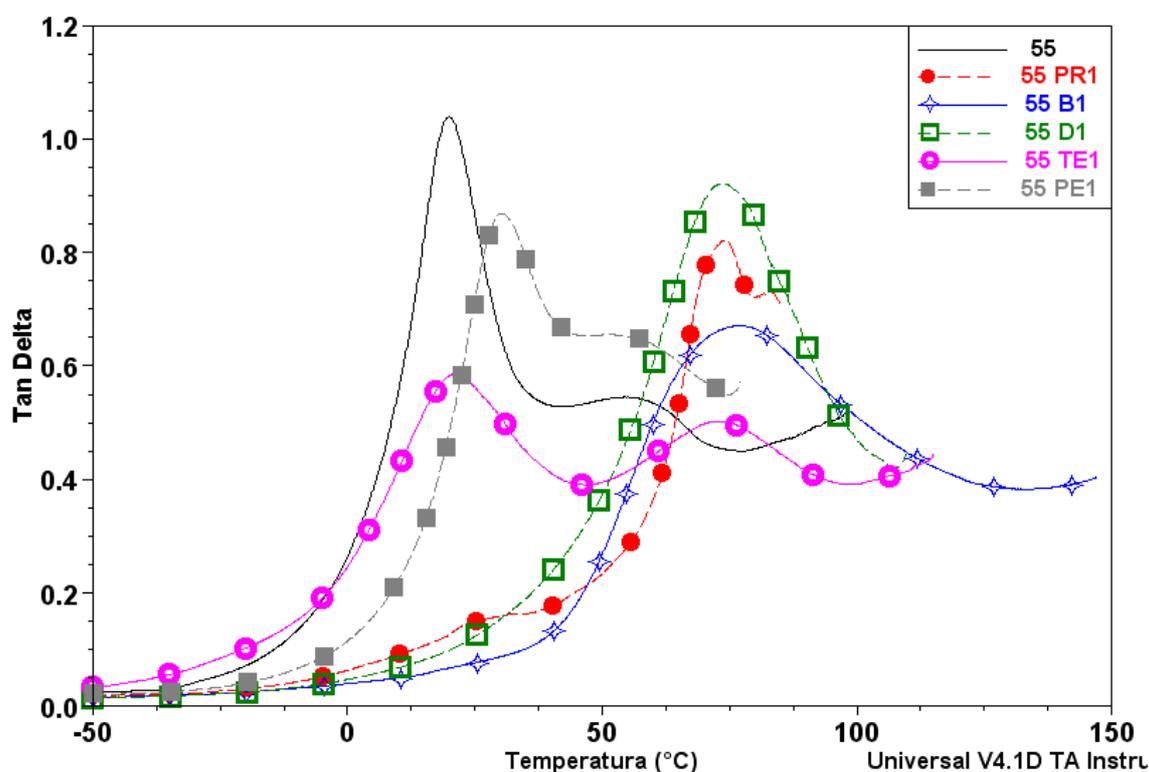


Figura 41 – Variação da $Tan \delta$ com a temperatura para SPEEK de GS 55 contendo diversos tipos de derivados do benzoimidazol com razão $SO_3/BZI = 1$. Membranas secas.

Também para o grau de sulfonação 55, a utilização de glicóis como precursores dos derivados do benzoimidazol diminui o valor da T_g , como evidenciado pelas membranas 55 TE1 e 55 PE1 em relação às amostras 55 PR 1, 55 B1 e 55 D1. Além disso, embora os valores da T_g da membrana 55 e da membrana 55 TE1 sejam muito próximos, a altura do pico de $Tan \delta$ menor

para a membrana com espaçador (55 TE1) indica uma diminuição na capacidade do material em absorver energia mecânica.

A Tabela 7 apresenta os valores de temperatura obtidos nos picos máximos de $\text{Tan } \delta$ para as membranas de GS 55.

Tabela 7 – Tg indicada através dos picos máximos em $\text{Tan } \delta$, para membranas de GS 55 e distintos espaçadores.

Membrana	1° pico em $\text{Tan } \delta$ (°C)	2° pico em $\text{Tan } \delta$ (°C)
55	20	58
55 PR1	74	83
55 B1	77	N.A.*
55 D1	74	N.A.*
55 TE1	21	73
55 PE1	30	56

* N.A. = não apresenta.

A utilização de derivados do benzoimidazol contendo óxidos de etileno para redução do valor da Tg foi realizada recentemente¹¹¹, sendo esta redução atribuída à ocorrência da quebra das forças intermoleculares entre as unidades do benzoimidazol devido à presença de grupos flexíveis de óxidos de etileno na composição dos derivados do benzoimidazol.

4.4.3. Influência da razão molar SO_3/BZI dos derivados do benzoimidazol nas propriedades mecânicas

A razão molar entre os grupos SO_3 e o benzoimidazol influencia o número de reticulações iônicas que ocorrem entre as cadeias de SPEEK. Com uma maior quantidade de um mesmo composto contendo benzoimidazol, espera-se que a resistência mecânica aumente, devido ao aumento de reticulações iônicas que podem ser formadas. Nesse sentido, a Figura 42 mostra o comportamento em ensaio de tensão-deformação das membranas produzidas com o mesmo derivado do benzoimidazol (BUT-BZI), mesmo grau de sulfonação (52%) e distintas razões molares ($\text{SO}_3/\text{BZI} = 0,5, 0,7$ e 1). O aumento na quantidade de derivado do benzoimidazol causa uma maior inclinação da curva em relação ao eixo vertical, o que indica um menor módulo elástico com o aumento da razão molar SO_3/BZI .

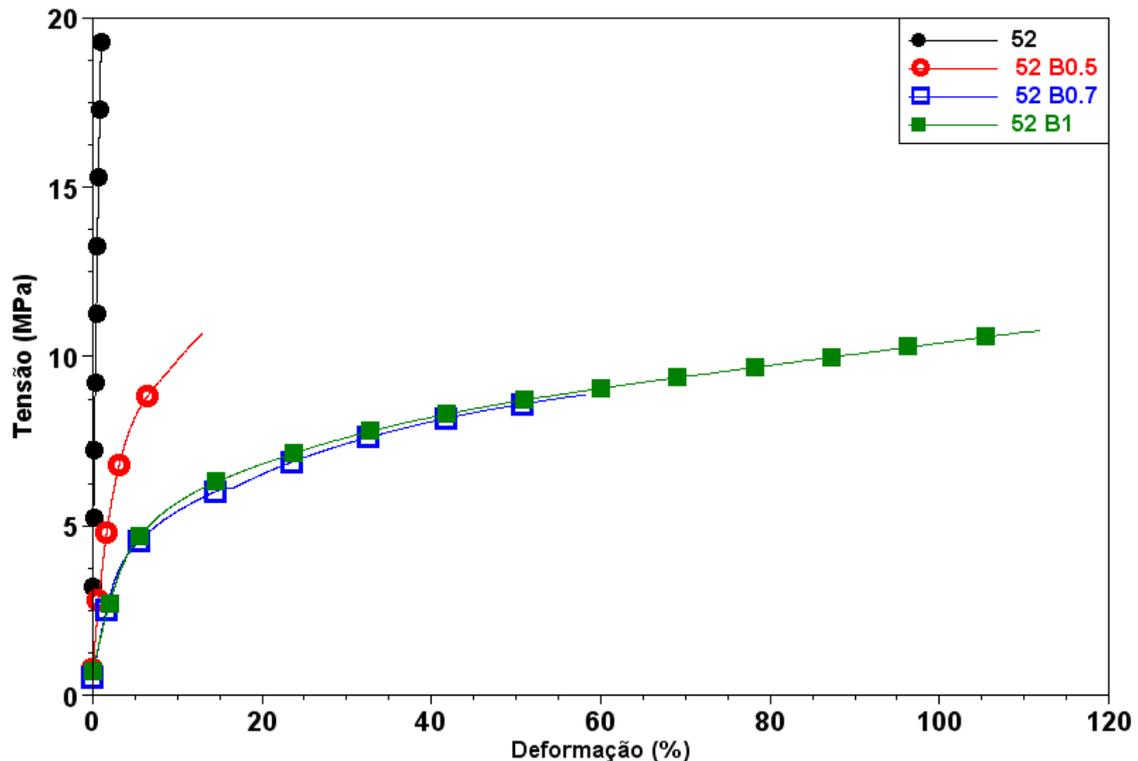


Figura 42 – Comportamento de tensão versus deformação para diversas razões SO_3/BZI de um mesmo espaçador e SPEEK de DS 52. Membranas na umidade ambiente.

A Figura 43 mostra o comportamento dinâmico-mecânico das membranas produzidas com o mesmo tipo de espaçador (BUT-BZI), mesmo grau de sulfonação (52%) e distintas razões de espaçador ($\text{SO}_3/\text{BZI} = 0,5, 0,7$ e 1). A T_g varia em relação à membrana de SPEEK puro, mas para as membranas com distintas razões molares de espaçador os valores de T_g permanecem próximos.

A diferença entre o perfil das curvas da membrana de SPEEK puro e aquelas que contêm derivados do benzoimidazol (BUT-BZI) indica diferenças na forma de dissipação de energia. Enquanto o perfil da curva de SPEEK puro apresenta uma transição estreita, a utilização do derivado contendo n-alcano alarga a T_g e isso se manifesta tornando o material mais flexível. Esse resultado mostra concordância com o ensaio de tensão-deformação, onde as membranas que contêm derivados do benzoimidazol baseados em n-alcanos apresentam menor módulo elástico do que aquela de SPEEK puro.

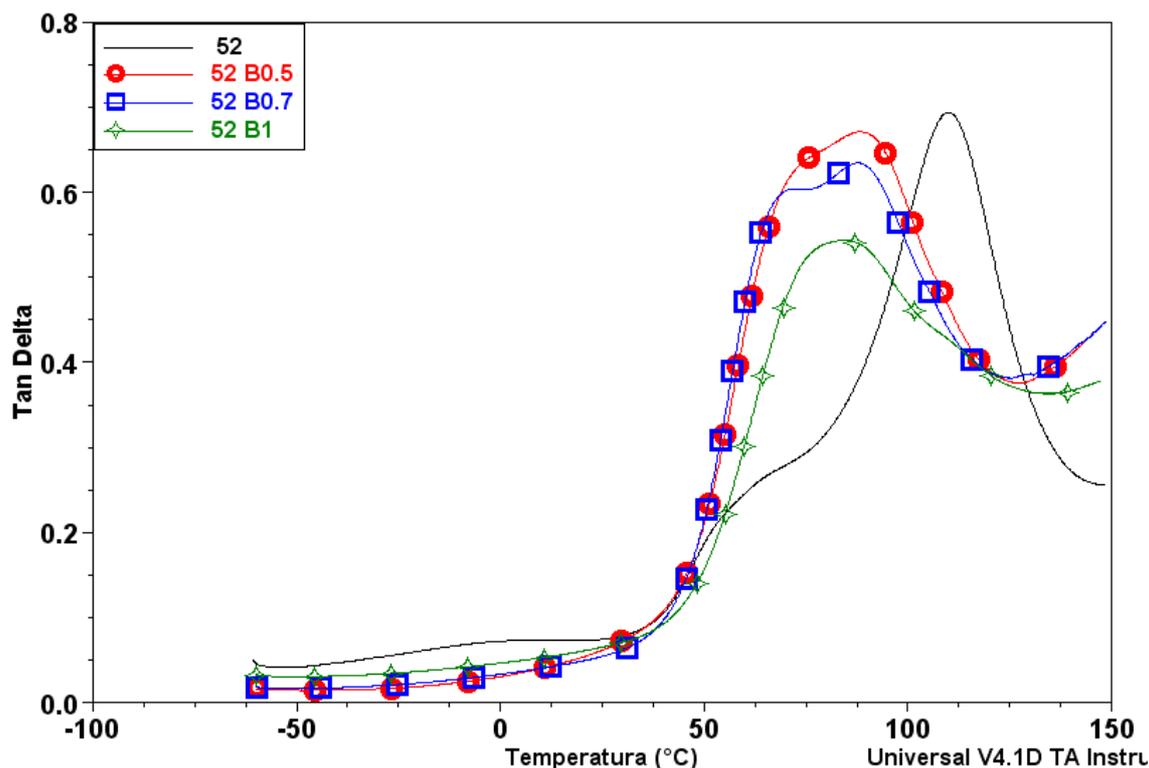


Figura 43 – Variação da $Tan \delta$ com a temperatura para diversos tipos de espaçadores e SPEEK de DS 52. Membranas na umidade ambiente.

Na Tabela 8, são apresentados os valores de temperatura obtidos nos picos máximos de $Tan \delta$ para as membranas de GS 52% com variação na razão molar SO_3/BZI .

Tabela 8 – T_g indicada através dos picos máximos em $Tan \delta$, para membranas de GS = 52, para o mesmo derivado do benzoimidazol com distintas razões molares SO_3/BZI .

Membrana	1° pico em $Tan \delta$ (°C)	2° pico em $Tan \delta$ (°C)
52	56	110
52 B1	87	110
52 B0.7	69	89
52 B0.5	73	90

* N.A. = não apresenta.

Para as maiores quantidades de derivados do benzoimidazol ($SO_3/BZI = 0,7$ e $0,5$), nota-se que as membranas apresentam duas regiões de variação no alto das curvas de $Tan \delta$, enquanto que na membrana que contém a menor quantidade de benzoimidazol ($SO_3/BZI = 1$). Esse comportamento pode ser consequência da elevada quantidade de derivado de benzoimidazol, de

maneira que, nessas membranas, esse excesso atua como plastificante. Para a menor quantidade de derivado, na membrana 52 B1 ($\text{SO}_3/\text{BZI} = 1$), nota-se apenas uma variação em $\text{Tan } \delta$, onde a T_g ocorre na mesma faixa das demais membranas.

A presença de duas regiões nas curvas de $\text{Tan } \delta$ das membranas 52 B0,7 e 55 B0,5 (Figura 43) indica que utilizando razões molares SO_3/BZI menores que 1 na composição pode evitar a separação de fases na membrana. Nesse sentido, Liu e colaboradores¹¹³, desenvolvendo membranas de poli(óxido de fenileno sulfonado) (SPPO) contendo imidazol (Imi), indicam que razão molar SO_3/Imi abaixo de 0,5 ocasiona separação de fases, evidenciada a partir de observações de microscopia eletrônica de varredura. Em recente publicação relatando o uso do benzoimidazol¹¹⁴, os pesquisadores também indicam a razão molar $\text{SO}_3/\text{BZI} = 0,5$ como a mais adequada para obter membranas com a máxima condutividade em alta temperatura e baixa umidade ($8,93 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ a 200°C e 35% de umidade relativa). Cabe ressaltar que nos trabalhos aqui referenciados¹¹²⁻¹¹⁴, além de uma matriz polimérica diferente (SPPO em vez de SPEEK), foram utilizados imidazol e benzoimidazol sem qualquer modificação. No caso do uso de SPEEK como matriz para a membrana, os resultados obtidos nas curvas de $\text{Tan } \delta$ (os quais retratam a homogeneidade do material) pode-se inferir que, para derivados do benzoimidazol sintetizados a partir do dibrometo de butila, a utilização de razões molares SO_3/BZI menores que 1, possivelmente produzem membranas heterogêneas, as quais apresentam separação de fase no nível microscópico.

4.4.4. Influência do ácido fosfotúngstico nas propriedades mecânicas

A utilização de ácido fosfotúngstico (HPW) e derivados do benzoimidazol na formação de membranas foi avaliada por Gomes e colaboradores¹¹⁵, onde foi verificado que ocorrem interações específicas entre esses componentes da membrana. O HPW apresenta fórmula molecular $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, e sua estrutura molecular está apresentada na Figura 44.

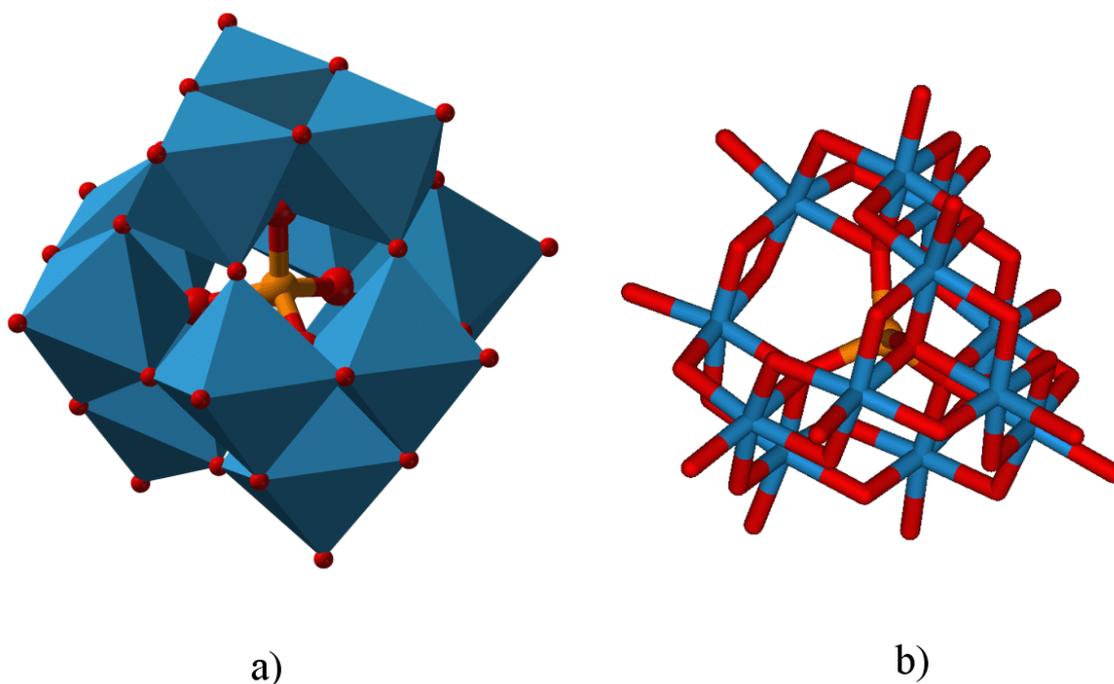


Figura 44 – Estruturas moleculares do HPW: a) ânion fosfotungstato; b) estrutura de Keggin¹²⁸

Utilizando espectros no infravermelho, Gomes e colaboradores verificaram que os grupos P-O, W=O_t e W-O_e-W do HPW interagem com os grupos N-H dos derivados do benzoimidazol¹¹⁵. Essa interação foi considerada de interesse pelos pesquisadores, uma vez que pode auxiliar na fixação do HPW na membrana, evitando assim a solubilização do HPW em água, mantendo uma alta condutividade de prótons.

Neste trabalho, através da análise das curvas de Tan δ , verificou-se a influência de HPW na homogeneidade das membranas avaliadas. Conforme mostra a Figura 45, quando a composição da membrana contém derivados do benzoimidazol obtido a partir de óxidos de etileno, estes derivados interagem com o HPW e com os grupos SO₃ do SPEEK de maneira que somente uma fase se faz presente na membrana.

Pela diferença no perfil das curvas das membranas 56, 56 TE12 e 56 TE12 H5 (Figura 45) nota-se que, a partir da membrana contendo uma fase, 56, a adição do derivado do benzoimidazol obtido a partir do tetraetileno glicol produz uma membrana com mais de uma fase, 55 TE12, que apresenta três picos na curva de Tan δ . Quando adicionado 5% de HPW na composição da membrana, esta volta a apresentar somente uma fase, com apenas um pico em Tan δ .

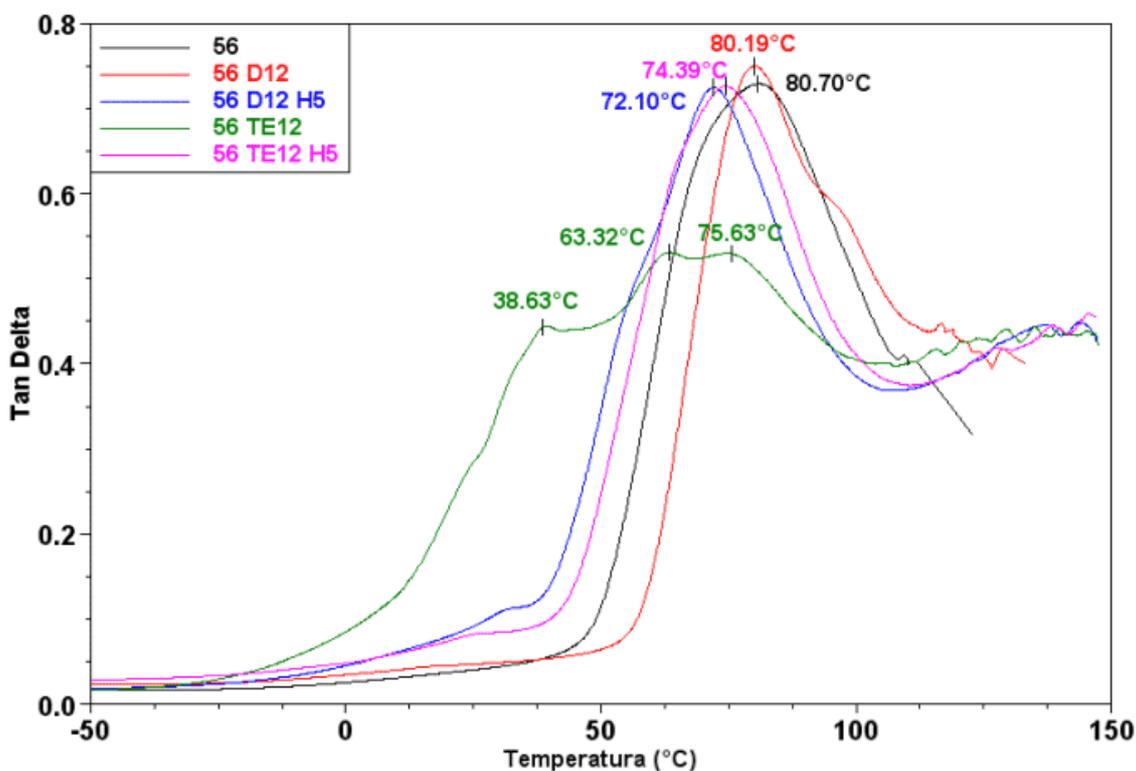


Figura 45 – Variação da Tan δ com a temperatura para membranas de SPEEK de GS 56 contendo derivados do benzoimidazol e 5% em massa de HPW. Membranas secas.

No caso das membranas preparadas com derivado do benzoimidazol obtido a partir do dibrometo de decila, não houve variação significativa na Tg que possa ser relacionada com a modificação estrutural da membrana. Nesse caso houve uma pequena diminuição do valor da Tg quando adicionado 5% de HPW, de aproximadamente 80°C da membrana 56 D12 para aproximadamente 72°C da membrana 52 D12 H5.

4.5. Estabilidade térmica das membranas

O estudo da estabilidade térmica das membranas foi realizado no intuito de relacionar a composição das membranas com seu comportamento de degradação térmica.

A composição das membranas ocasiona as diferenças no seu comportamento de degradação térmica. O grau de sulfonação do SPEEK, o

tipo de derivado do benzoimidazol e a quantidade de HPW são as variáveis na composição das membranas estudadas neste trabalho.

Analisando-se os resultados de perda de massa em função da temperatura, foi verificado que as membranas absorvem umidade quando expostas durante 48h ao ambiente. Observando-se os percentuais de perda de massa das membranas secas e úmidas, nas temperaturas de 100, 120 e 150°C, foi verificado que as membranas secas apresentam menor percentual de perda de massa que as membranas úmidas. O aumento do grau de sulfonação (GS) promove um aumento na perda de massa, nas membranas secas e úmidas, nas três temperaturas de estudo, conforme mostra a Tabela 9. Esse comportamento se deve ao maior número de grupos ácido sulfônico presentes na membrana com maior GS (65), o que acelera o processo de degradação, conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9 - Percentual de perda de massa das membranas secas e úmidas, em diversas temperaturas.

Membrana	100°C	120°C	150°C
56	1,4	1,7	3,4
56 48h umidade ambiente	5,7	6,8	7,6
65	1,4	2,6	6,8
65 48h umidade ambiente	6,2	7	7,6

Considerando a utilização das membranas em testes de condutividade em alta temperatura (120°C), foram estudadas as temperaturas onde a perda de massa atingiu 2% e 5%. Verificou-se que a maioria das membranas secas apresenta 2% de perda de massa em temperaturas acima 120°C. As membranas 56 TE12, 65, 65 TE12 e 65 PE12 H10 apresentaram 2% de perda de massa em temperaturas inferiores a 120°C, conforme mostrado na Figura 46.

A perda de massa das membranas ocorre em diversas faixas de temperatura. Na faixa de temperatura até 400°C, ocorre degradação dos grupos ácido sulfônico. No caso das membranas úmidas, percebe-se também a saída de água próximo à faixa de 100°C. Entre 400°C e 600°C ocorre a degradação da cadeia polimérica. Acima de 600°C ocorre a degradação do HPW.

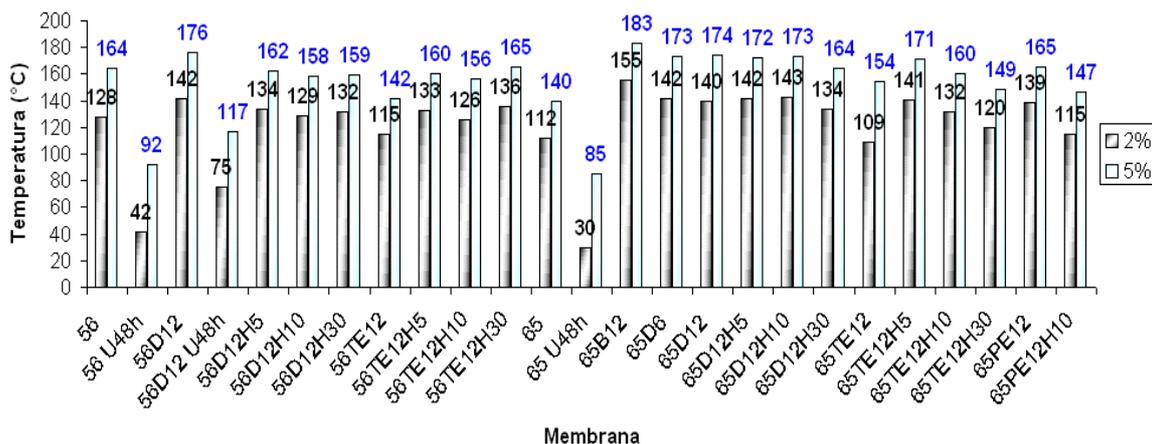


Figura 46 - Temperatura onde a perda de massa das membranas atinge 2% e 5%.

As diferenças no comportamento de degradação térmica são ocasionadas pelas diferenças na composição das membranas. O grau de sulfonação, o tipo de derivado do benzoimidazol e a quantidade de HPW são as variáveis na composição das membranas.

4.5.1. Sulfonação do PEEK e sua influência na estabilidade térmica

A reação de sulfonação, que origina o polímero sulfonado e hidrofílico, promove uma grande redução na estabilidade térmica do SPEEK em relação ao PEEK. Enquanto o PEEK apresenta perda de massa a partir de 550°C, o SPEEK apresenta perda de massa significativa a partir de 250°C e os filmes produzidos com SPEEK apresentam perda de massa a partir de 100°C, conforme mostra a Figura 47a.

O SPEEK pode apresentar duas ou três regiões de perda de massa, devido à inserção de grupos sulfônicos (SO_3). Duas regiões aparecem quando SPEEK está completamente seco^{41,45} e três regiões quando há presença de umidade^{60,121,129}. No caso dos filmes avaliados neste trabalho, na primeira região de perda de massa, até 150°C ocorre a evaporação da umidade que foi absorvida do ar pelo SPEEK durante o manuseio da amostra. Na segunda região, entre 250°C e 400°C ocorre a degradação do grupo ácido sulfônico. Na terceira região, desde 550°C até 800°C ocorre degradação da cadeia polimérica, como mostra a Figura 47b (curvas em azul).

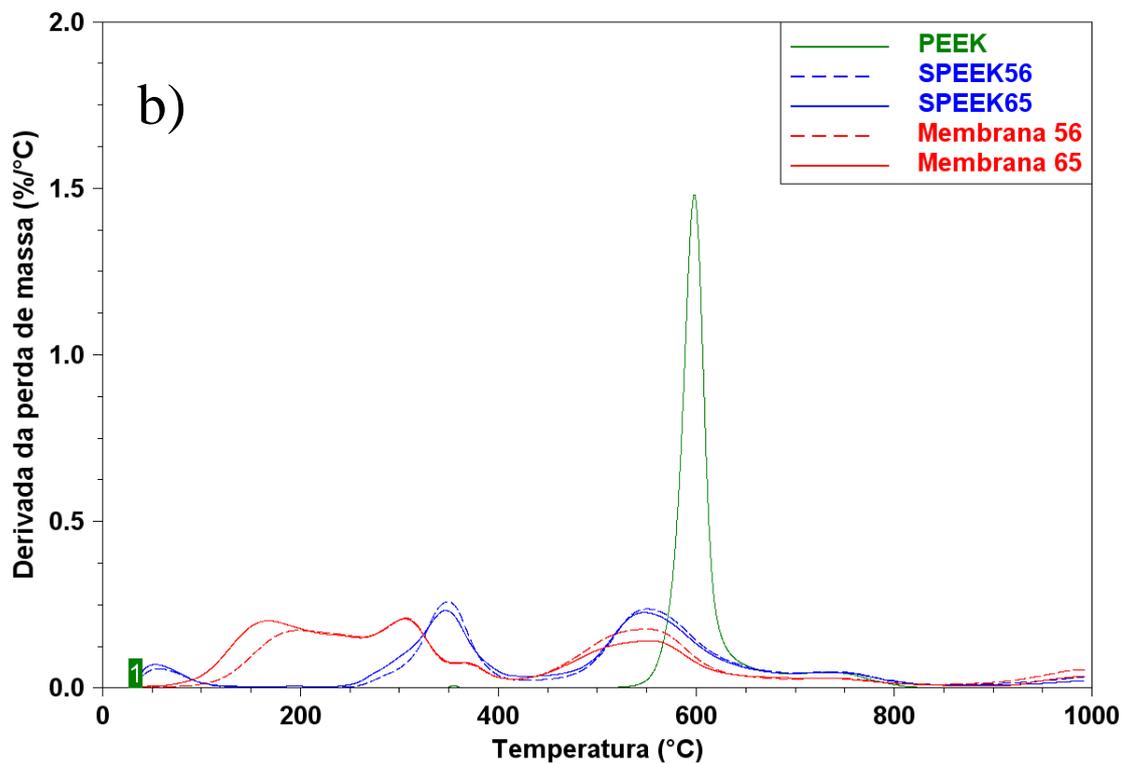
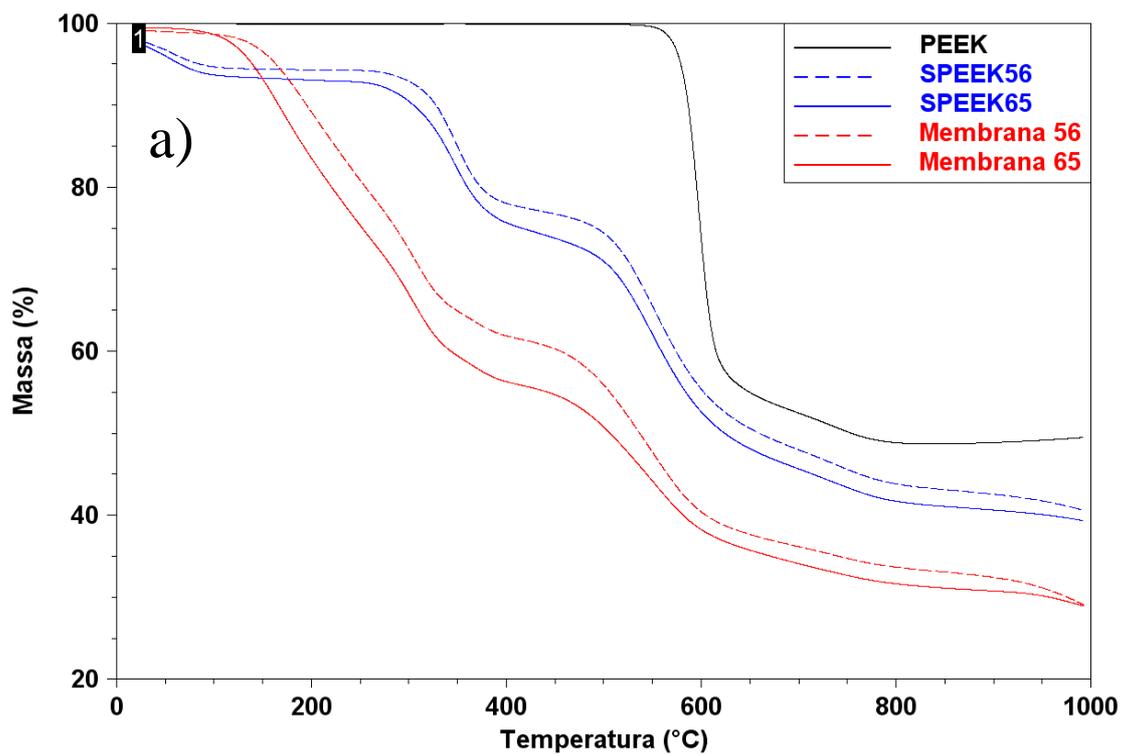


Figura 47 - PEEK, SPEEK de graus de sulfonação 56 e 65 e filmes de SPEEK de graus de sulfonação 56 e 65: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.

4.5.2. O solvente utilizado e sua influência na estabilidade térmica

A utilização de n-metilpirrolidona (NMP) como solvente de SPEEK na formação dos filmes modifica o perfil de degradação térmica dos filmes produzidos em relação ao SPEEK, como mostra a Figura 1b (curvas em vermelho). Nos filmes, o pico referente à degradação do SO_3 é deslocado para temperaturas inferiores às daquelas do SPEEK. Além disso, os filmes apresentam ainda um pico de degradação à temperatura inferior àquela do SO_3 , que ocorre devido à presença do solvente. Esse comportamento indica que a NMP não é completamente removida dos filmes com o procedimento de secagem a vácuo na temperatura de 60°C . A necessidade da temperatura superior a 60°C para retirada de NMP no processo de secagem foi reportada por Robertson e colaboradores¹²⁷. A retenção do solvente é considerada responsável pela redução da condutividade de prótons em membranas de SPEEK⁶⁸. Dessa forma, antes da realização de testes de condutividade, os filmes poliméricos devem ser submetidos a um processo de secagem, sendo indicada a temperatura de 130°C durante, pelo menos, 24h¹²⁷, ou ainda 100°C durante 2 semanas⁴⁸.

Em recente trabalho, Krishnan e colaboradores⁷² prepararam e caracterizaram membranas compósitas, produzidas com SPEEK com GS 65 e ácido fosfoantimônico, utilizando dimetil formamida como solvente. As membranas apresentam a decomposição do ácido sulfônico em temperaturas $10\text{-}20^\circ\text{C}$ inferiores em relação às temperaturas obtidas para membranas preparadas somente com SPEEK. A decomposição da cadeia polimérica segue o mesmo padrão, com temperaturas $20\text{-}30^\circ\text{C}$ menores nas membranas compósitas. Não foi realizada nenhuma inferência sobre o solvente utilizado e a modificação no perfil de degradação térmica das membranas.

4.5.3. Umidade dos filmes e sua influência na estabilidade térmica

Através de avaliações preliminares foi verificado que em 48h expostos ao ambiente os filmes poliméricos atingem o máximo de absorção de umidade. Assim, com objetivo de comparar a estabilidade térmica dos filmes secos e

úmidos, foram utilizados filmes secos a vácuo na temperatura ambiente durante 48h e filmes condicionados 48h na umidade ambiente.

O aumento no grau de sulfonação diminui a temperatura de degradação dos filmes secos, conforme mostra a Figura 48a. Na faixa inicial de degradação, em temperaturas entre 150 e 200°C, o filme 56 apresenta o primeiro pico de perda de massa aproximadamente a 200°C e o filme 65 apresenta o primeiro pico aproximadamente a 170°C. Esse comportamento é indicado Figura 48b, que mostra as curvas da derivada da perda de massa em função da temperatura dos filmes produzidos com SPEEK de graus de sulfonação 56 e 65, secos e úmidos.

Nos filmes expostos ao ambiente verifica-se a presença de umidade, liberada na faixa entre 80-90°C. Comparando-se o perfil de degradação do primeiro pico de perda de massa dos filmes secos e úmidos, nota-se que nos filmes úmidos ocorre um deslocamento desse pico para temperaturas mais elevadas. Esse comportamento indica uma interação entre a umidade do ambiente que foi absorvida pelos filmes e o solvente utilizado^{68,127}. Essa interação é mais intensa no filme de maior grau de sulfonação (65), conforme mostra a Figura 48b (curvas em vermelho).

4.5.4. Derivados do benzoimidazol e sua influência nas propriedades térmicas dos filmes

Os derivados do benzoimidazol utilizados neste trabalho diferem em relação a seus precursores. Derivados obtidos a partir de dibrometos de alquila apresentam somente carbono e hidrogênio na cadeia principal, enquanto que os derivados de óxidos de etileno (glicóis) apresentam átomos de oxigênio na cadeia principal. Essa diferença na estrutura dos precursores faz com que os derivados do benzoimidazol e, conseqüentemente, as membranas obtidas a partir destes, apresentem propriedades distintas.

As membranas produzidas apresentam estabilidade térmica inferior àquela do SPEEK do qual são originados. Entretanto, a utilização de derivados do benzoimidazol na composição dos filmes aumenta sua estabilidade térmica em relação aos filmes contendo somente SPEEK, conforme indica a Figura 49a, que mostra filmes de SPEEK com GS 65.

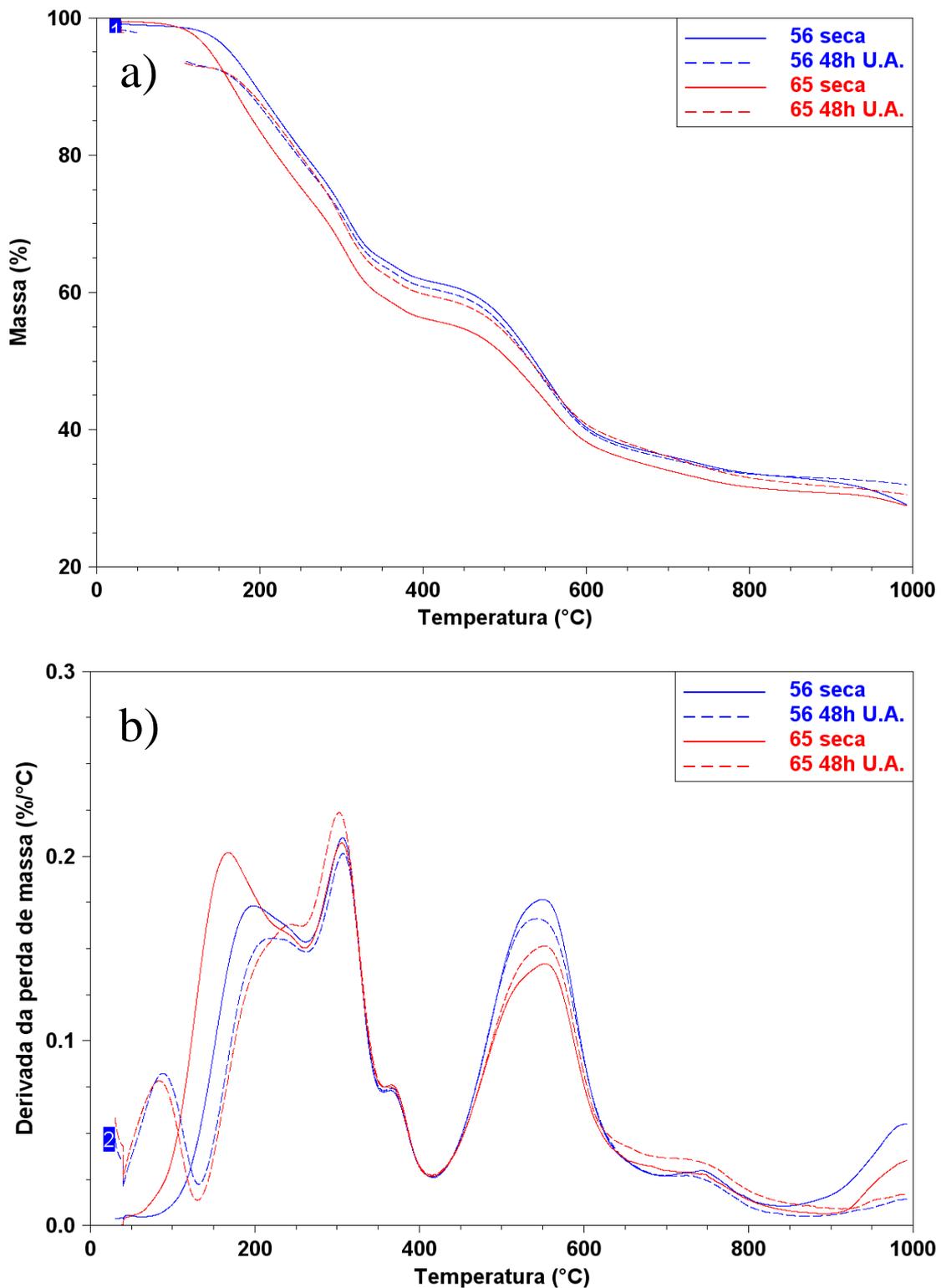


Figura 48 - Membranas de SPEEK de graus de sulfonação 56 e 65, secas e úmidas: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.

Diversos trabalhos^{106-108,112-114} relatam que imidazol e benzoimidazol, quando adequadamente utilizados, aumentam a estabilidade térmica de membranas produzidas. Os derivados do benzoimidazol utilizados neste

trabalho influenciam o perfil de degradação dos filmes na faixa de degradação do ácido sulfônico, na região de mais baixa temperatura, que é afetada pela presença do solvente^{68,127}. Esse comportamento indica que ocorre interação entre os derivados do benzoimidazol e o solvente utilizado, como pode ser notado pela diferença das curvas da derivada da perda de massa, na faixa entre 150-250°C, da Figura 49b.

Os derivados do benzoimidazol obtidos a partir dos dibrometos de alquila deslocam o primeiro pico da derivada da perda de massa para temperaturas maiores que os óxidos de etileno (glicóis), conforme mostra a Figura 49b. A presença de oxigênio na cadeia principal dos derivados do benzoimidazol obtidos a partir de glicóis faz com que o referido pico de perda de massa seja deslocado a uma temperatura inferior àquela apresentada pelos derivados obtidos a partir de dibrometos de alquila. Isso ocorre porque os oxigênios na cadeia principal dos derivados obtidos a partir dos glicóis proporcionam uma maior afinidade com o solvente, fazendo com que a interação com o solvente seja mais pronunciada.

O deslocamento da temperatura de degradação na faixa de temperatura de degradação do ácido sulfônico está relacionado somente à estrutura química do precursor do derivado do benzoimidazol, pois a massa molar dos compostos utilizados não apresenta influência significativa na faixa de temperatura onde ocorre cada uma das perdas de massa, como mostrado na Figura 49b. Nas demais temperaturas de degradação não foram verificadas variações significativas relacionadas à utilização de derivados do benzoimidazol.

4.5.5. Influência do ácido fosfotúngstico nas propriedades térmicas dos filmes

A utilização de ácido fosfotúngstico (HPW) na composição do filme influencia o padrão de degradação térmica. A adição de 30% em massa de HPW diminui a perda de massa do filme entre 500°C e 900°C, conforme indica a Figura 50a (curvas em vermelho e azul). O HPW puro apresenta apenas região de perda de massa, ao redor dos 150°C, devido à desidratação da água de cristalização^{130,131}.

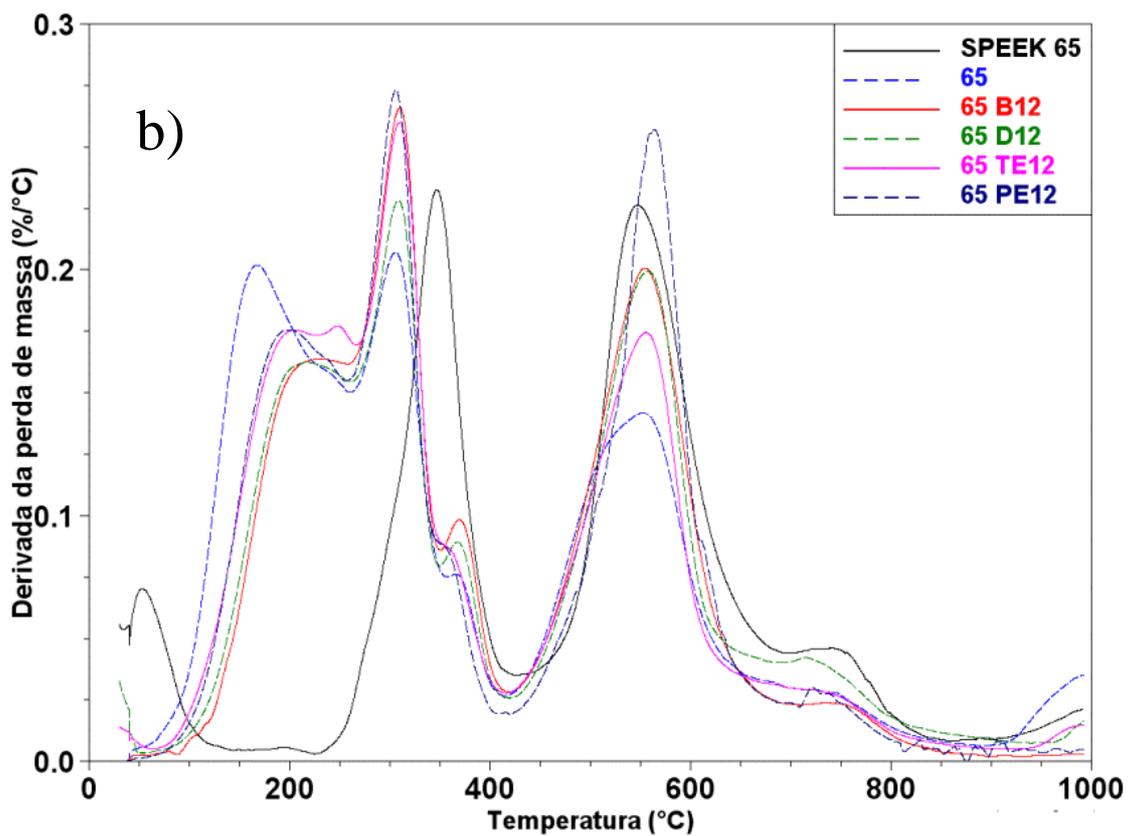
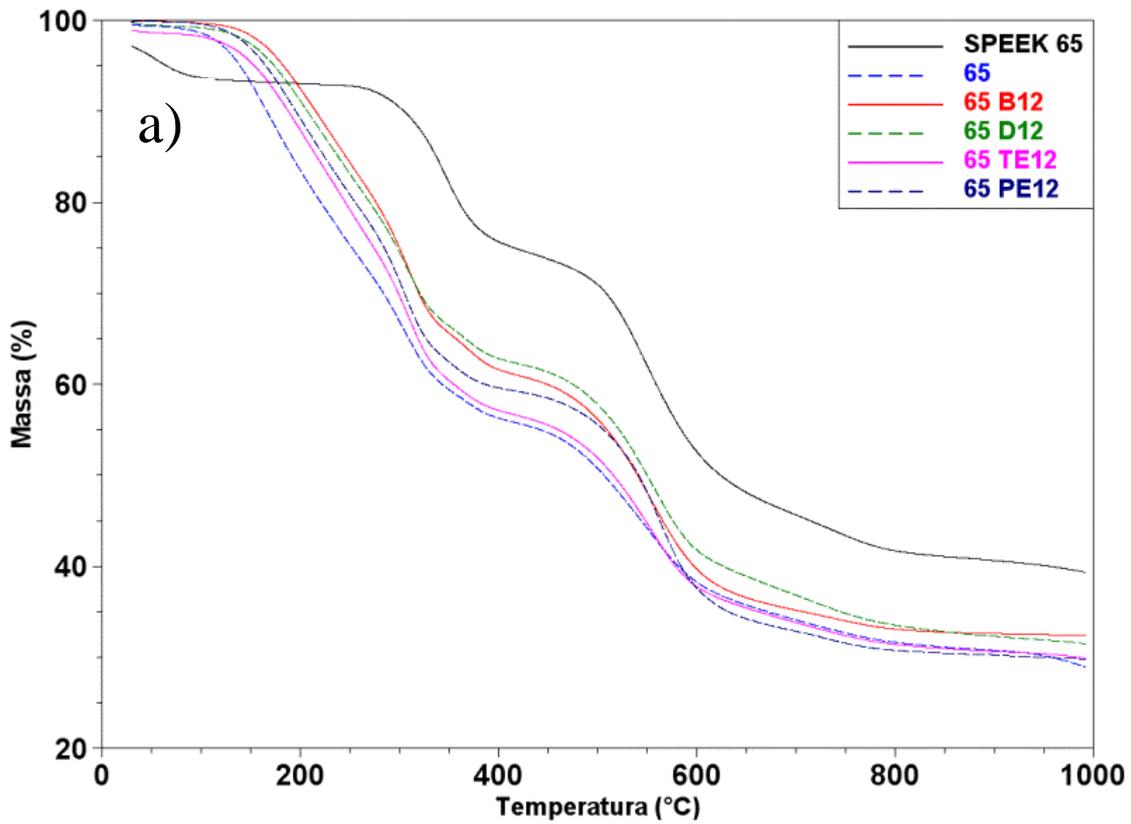


Figura 49 - Membranas de SPEEK de GS 65 contendo diversos derivados do benzimidazol: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.

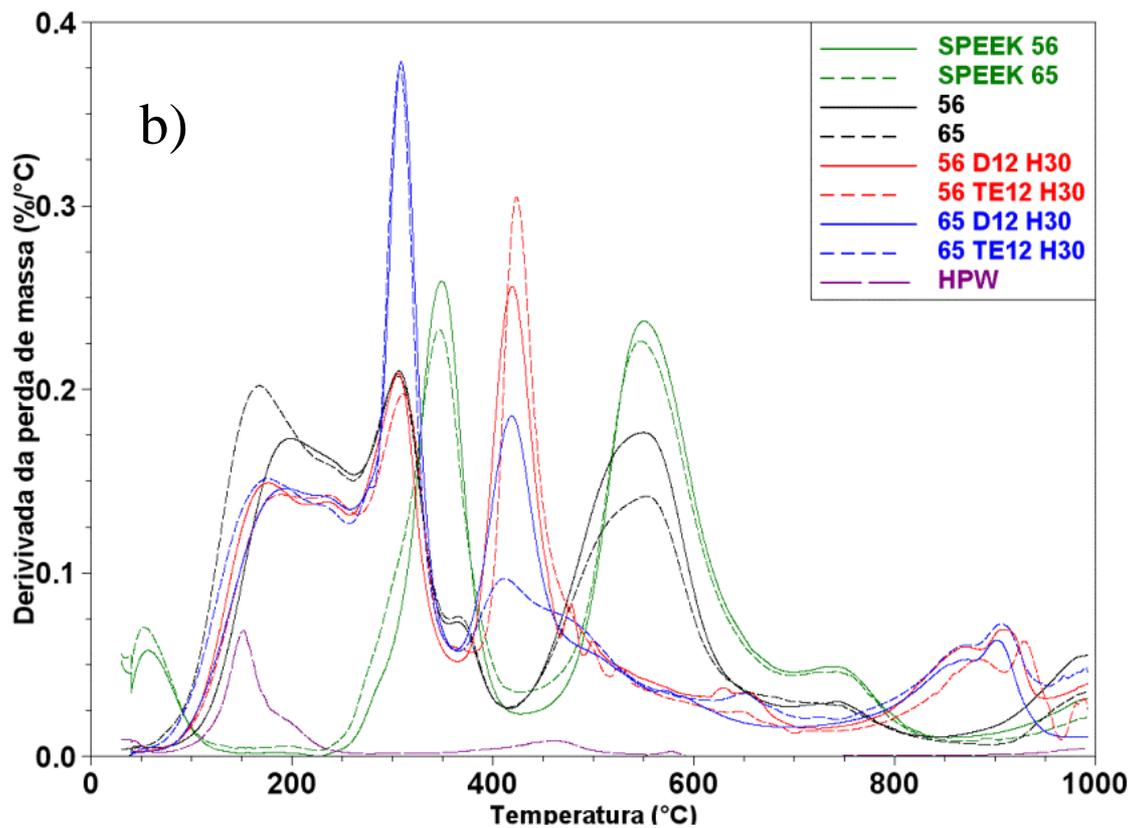
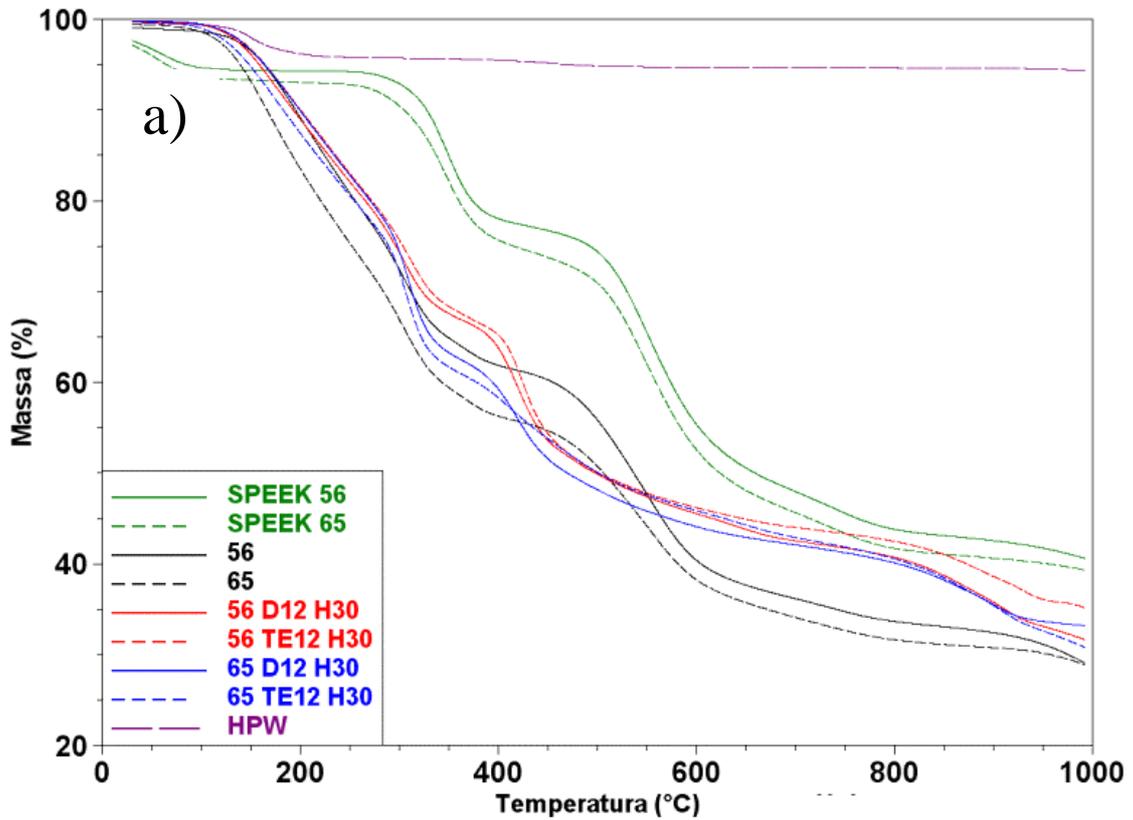


Figura 50 – Membranas de SPEEK de GS 56 e 65 contendo derivados do benzoimidazol e 30% em massa de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.

Entretanto, a adição de HPW diminui a temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima, na faixa temperatura de degradação da matriz polimérica. Esse comportamento é evidenciado na Figura 50b, onde se nota que os filmes produzidos com HPW apresentam o pico de velocidade de perda de massa máxima próximo a 400°C, enquanto o filme sem HPW e o SPEEK apresenta o referido pico próximo a 600°C. Os filmes que contêm SPEEK de GS 65 e 30% de HPW apresentam também um pronunciado aumento na velocidade de degradação na região do ácido sulfônico, independente do derivado de benzoimidazol utilizado em sua composição, conforme mostra a Figura 50b (curvas azuis).

Variando a quantidade de HPW adicionada nos filmes, verificou-se que o aumento da quantidade de HPW nos filmes diminui temperatura de degradação na faixa da matriz polimérica. Esse comportamento foi apresentado por todos os filmes que contêm HPW em sua composição, independente do derivado do benzoimidazol e do grau de sulfonação utilizados, conforme indicam as Figuras de 49 a 52. O mesmo padrão de comportamento é relatado quando adicionado HPW tanto em membranas produzidas com poli (ftalazinona éter cetona)¹³¹, como em membranas produzidas com silicone contendo nanopartículas de poli(acrilato)¹³⁰ e em membranas produzidas com poli(imida) sulfonada¹³². Adicionando outro heteropoliácido ao SPEEK, como o fosfato de zircônia sulfofenileno fosfatado, ocorre aumento da estabilidade térmica quando a quantidade de HPW utilizada é de até 30% em massa, sendo que acima dessa quantidade a estabilidade térmica diminui⁷².

A temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima corresponde a 550°C nos filmes produzidos somente com SPEEK, independente do GS utilizado. Quando adicionado 5% de HPW, a temperatura diminui para a faixa dos 500-510°C. Adicionando de 10% de HPW, a temperatura fica na faixa dos 465-495°C e adicionando 30% de HPW a temperatura fica na faixa dos 410-425°C.

Na faixa de degradação da matriz polimérica, os filmes produzidos com GS 56, mesmos percentuais de HPW e diferentes derivados do benzoimidazol apresentam comportamento semelhante, com a temperatura onde a perda de massa é máxima diminuindo e a velocidade de degradação aumentando, conforme mostram as Figuras 49b e 50b.

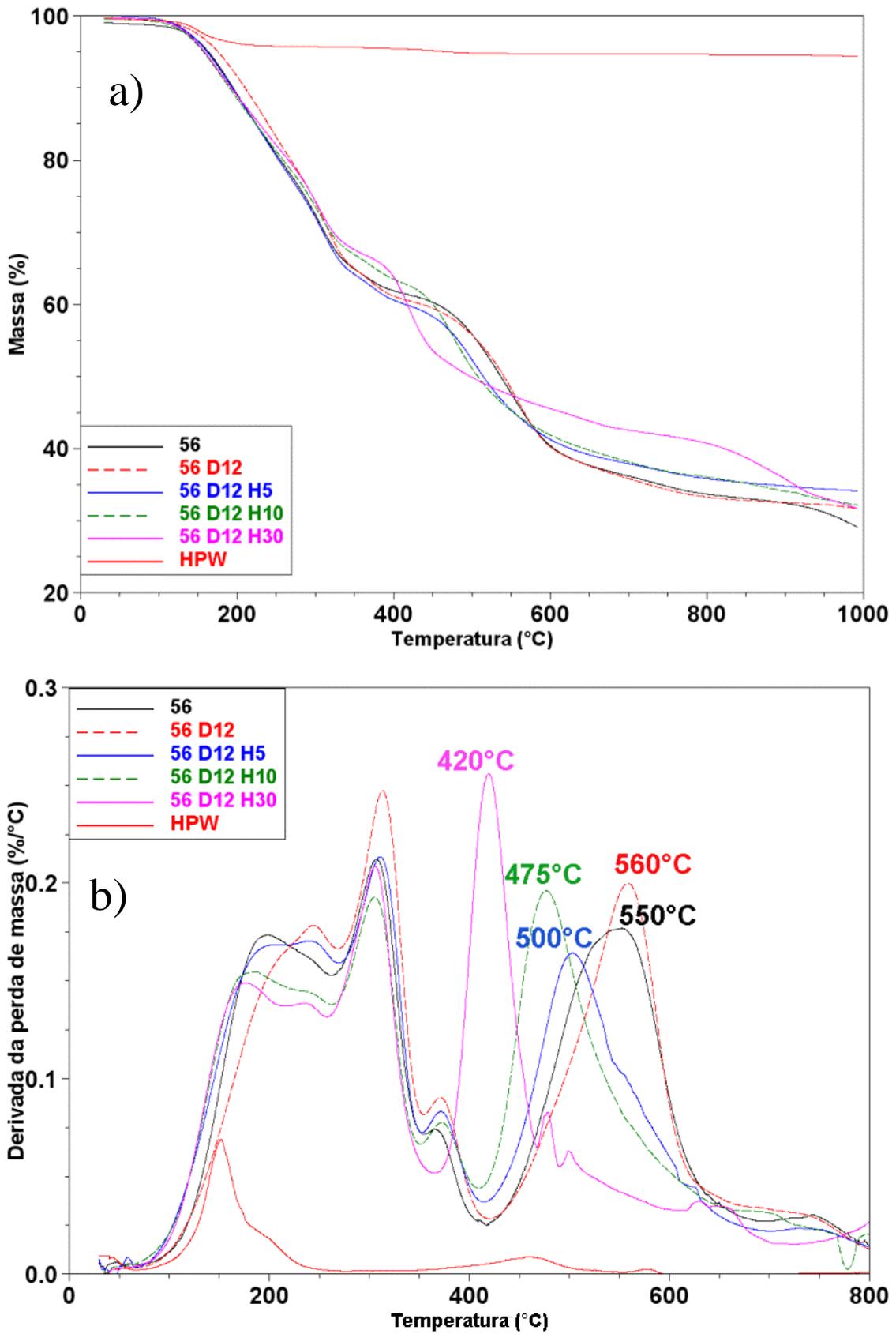


Figura 51 - Membranas de SPEEK de GS 56 contendo derivados do benzoimidazol obtidos a partir do dibrometo de decila, com diversos percentuais de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.

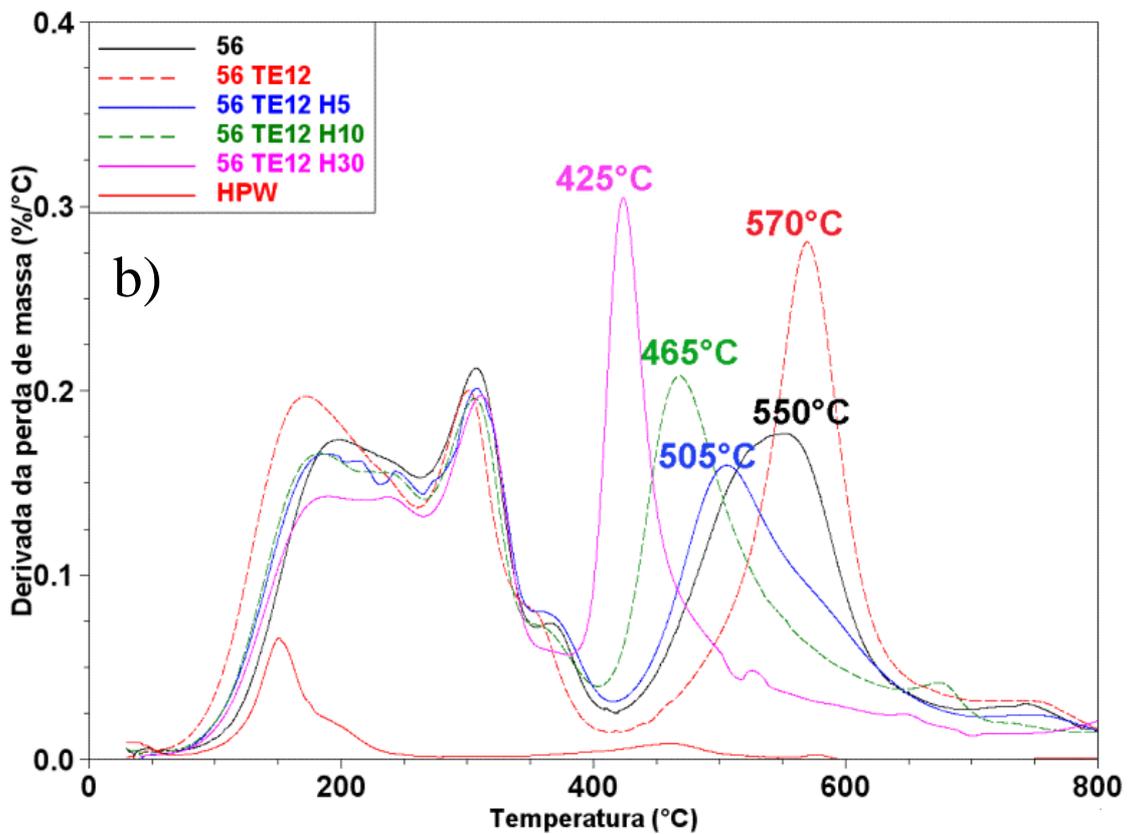
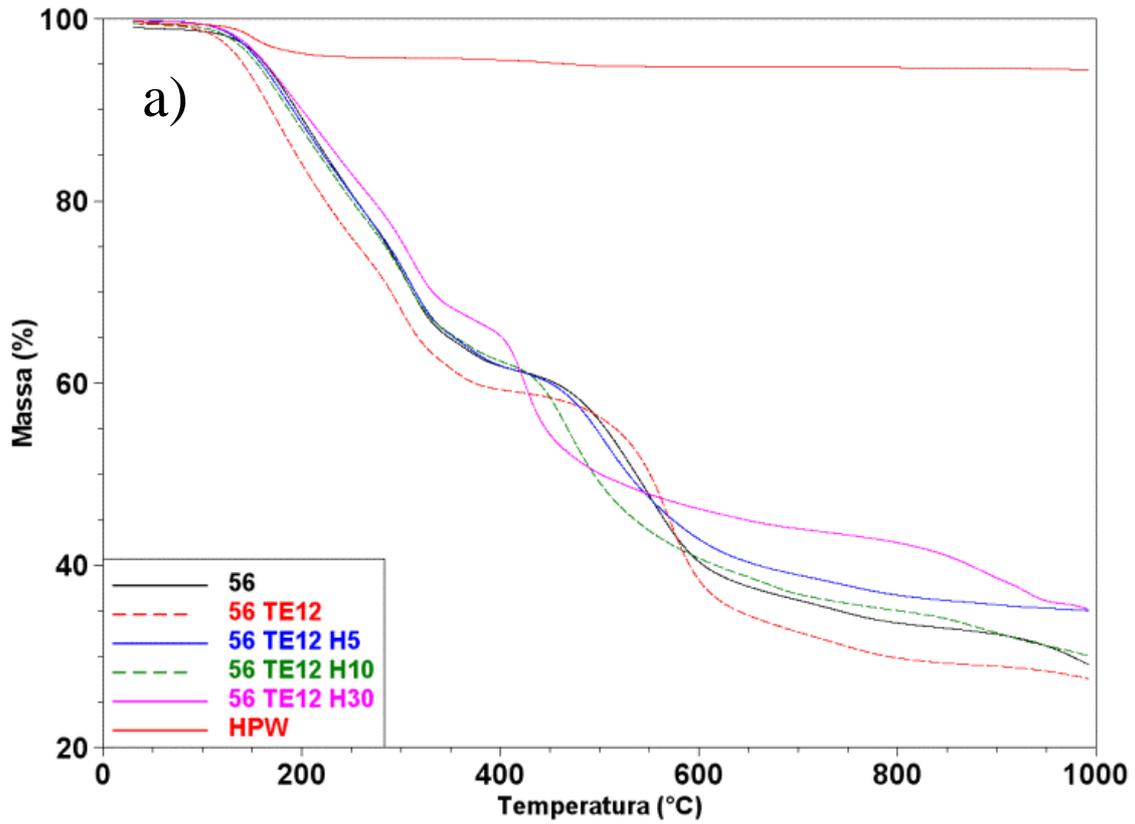


Figura 52 - Membranas de SPEEK de GS 56 contendo derivados do benzoimidazol obtidos a partir do tetraetileno glicol, com diversos percentuais de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.

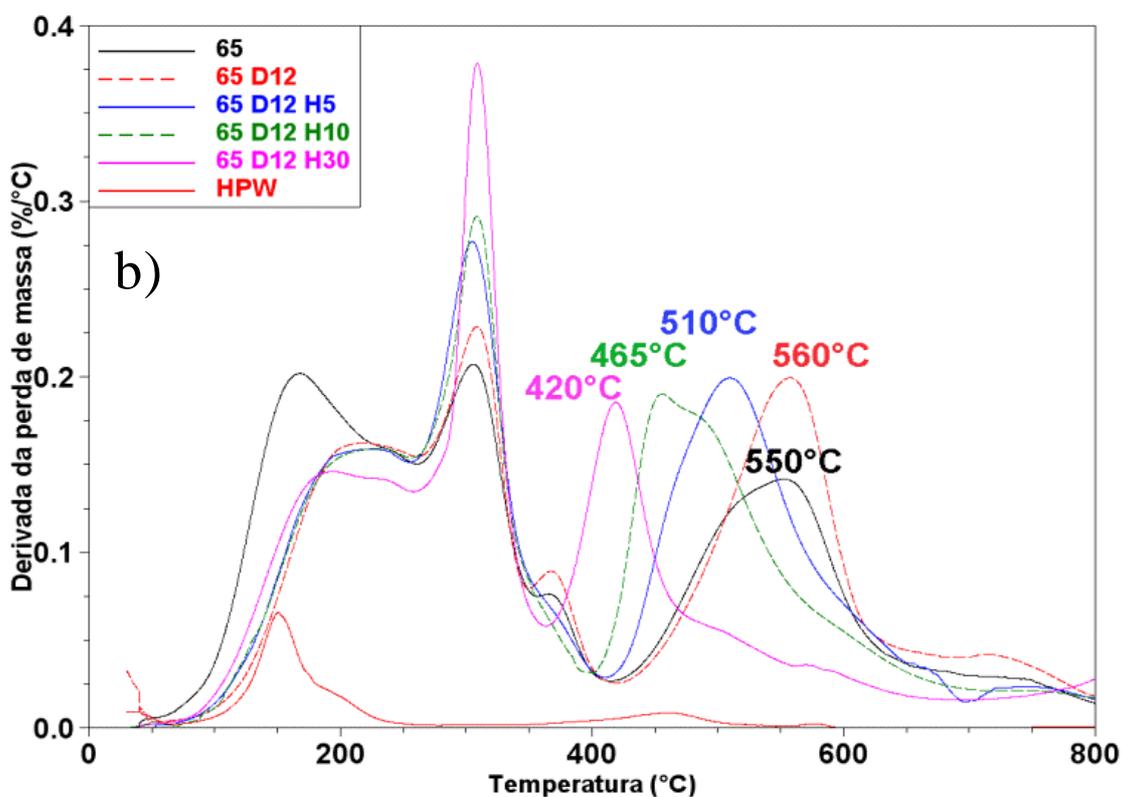
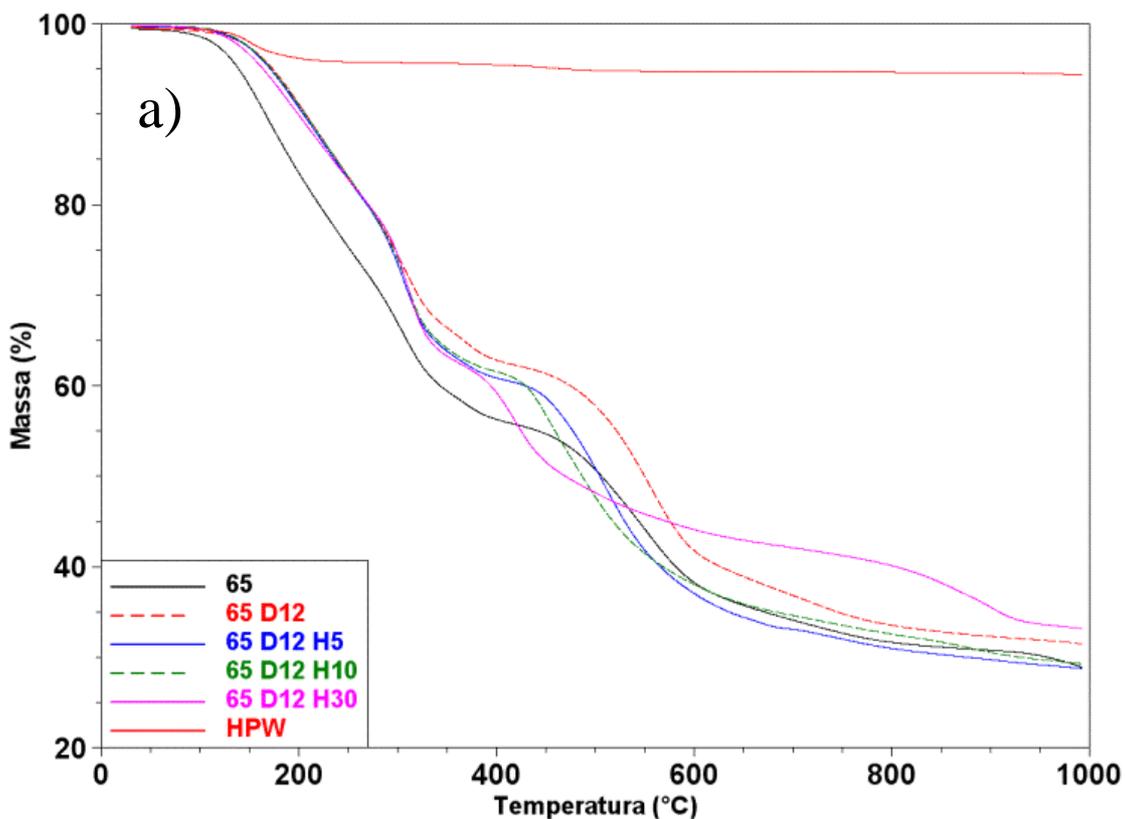


Figura 53 - Membranas de SPEEK de GS 65 contendo derivados do benzoimidazol obtidos a partir do dibrometo de decila, com diversos percentuais de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.

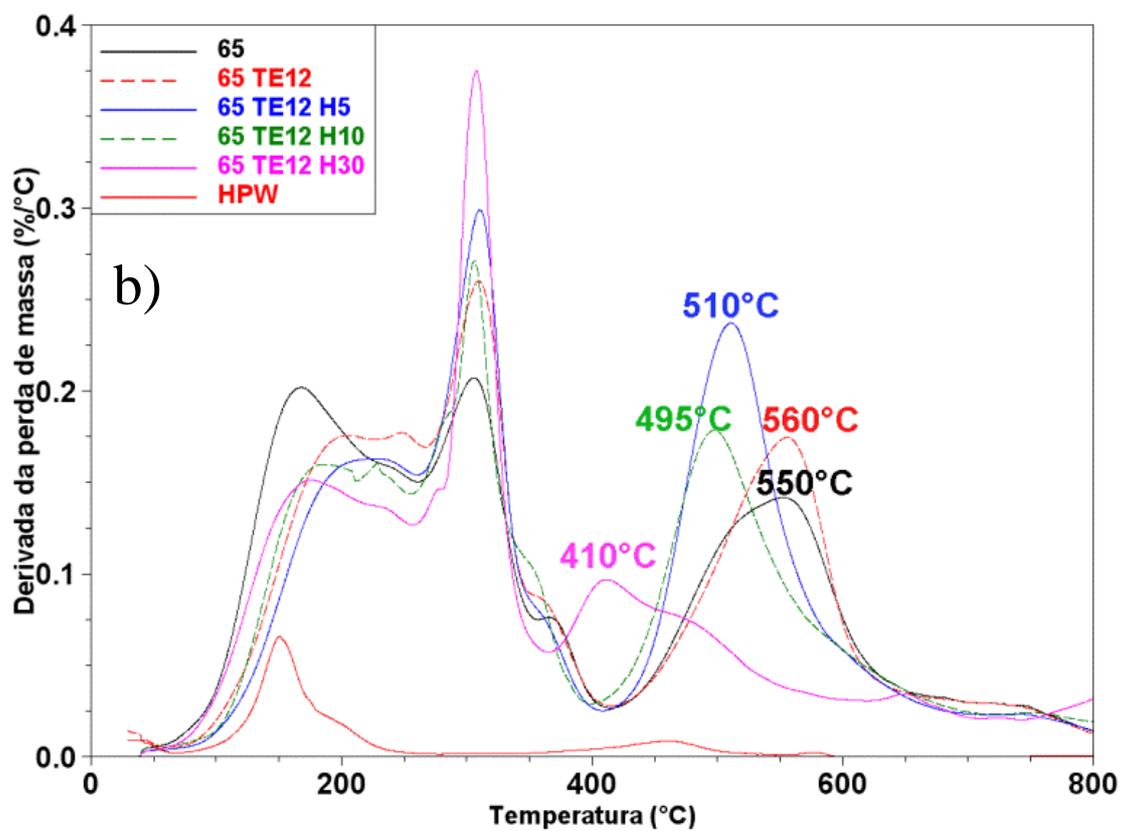
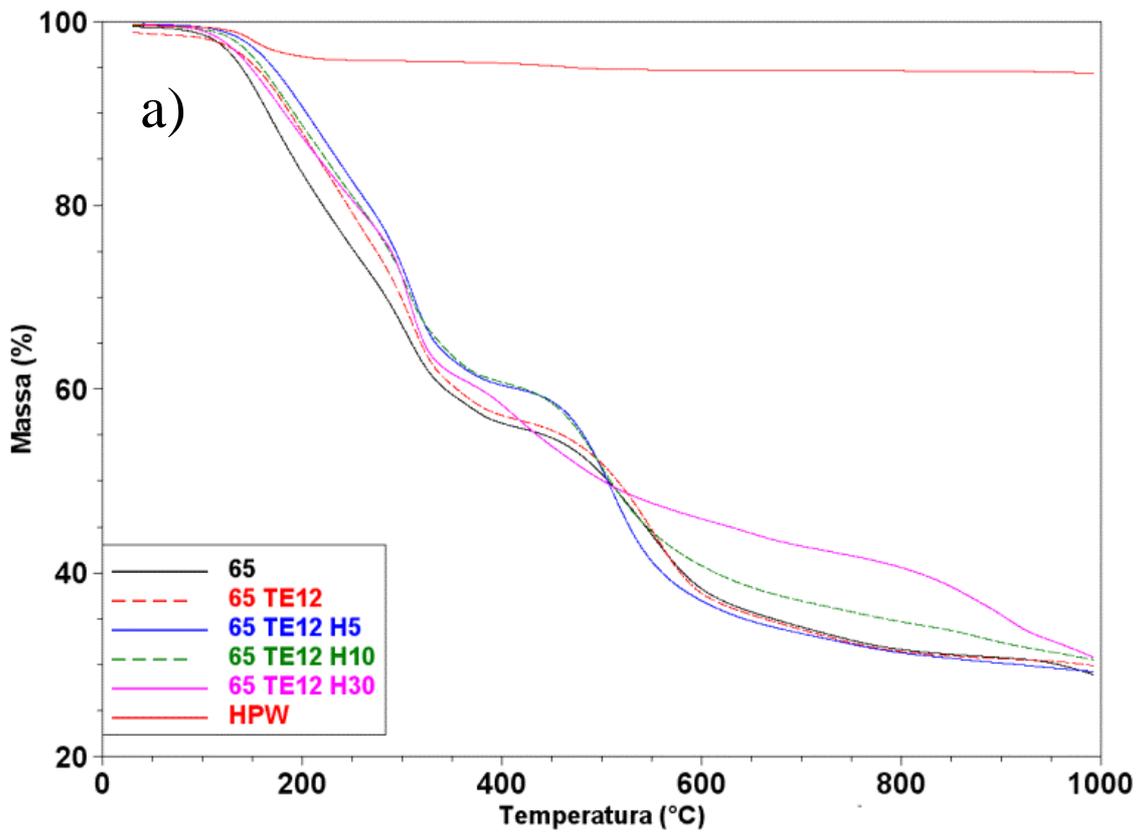


Figura 54 – Membranas de SPEEK de GS 65 contendo derivados do benzoimidazol obtidos a partir do tetraetileno glicol, com diversos percentuais de HPW: a) Perda de massa em função da temperatura; b) Derivada da perda de massa em função da temperatura.

Para a mesma faixa de degradação, os filmes produzidos com GS 65, mesmos percentuais de HPW e diferentes derivados do benzoimidazol, o comportamento de degradação é semelhante, com ambas temperatura e velocidade onde a perda de massa é máxima diminuindo, conforme mostram as Figuras 51b e 52b.

A adição de HPW nos filmes foi realizada devido à possibilidade de aumentar sua condutividade de prótons quando usados como membranas em células a combustível^{115,133}. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho indicam que o aumento na quantidade de HPW compromete a estabilidade térmica da matriz polimérica, de modo que a vida útil da membrana pode ficar comprometida. Em trabalhos futuros pretende-se verificar a influência da quantidade de HPW na condutividade de prótons dos filmes, buscando a definição da quantidade que apresenta melhor compromisso entre condutividade e durabilidade.

4.6. Comportamento das membranas em água e etanol

O comportamento das membranas submetidas à imersão em água apresenta grande importância no estudo das membranas poliméricas para células a combustível. Uma vez que o grau de sulfonação (GS) afeta o comportamento da membrana no meio em que ela se encontra (água ou etanol), é importante conhecer como se comportam as membranas de SPEEK puro e aquelas modificadas com derivados do benzoimidazol e ácido fosfotúngstico.

4.6.1. Comportamento em água das membranas de baixa razão molar SO₃/BZI

As membranas de GS 55 e 62 contendo derivados do benzoimidazol com baixa razão molar SO₃/BZI foram avaliadas em relação ao seu comportamento em água.

A presença dos derivados do benzoimidazol nas membranas promove interações iônicas entre o benzoimidazol e os grupos SO₃, sendo esperado que tal interação produza uma redução na absorção de água pela membrana.

Dessa forma, nas membranas de GS 55, a presença de derivados do benzoimidazol, na temperatura ambiente, evita a excessiva absorção de água nas membranas, conforme mostra a Figura 55, onde as membranas com menor razão molar SO_3/BZI apresentam menor variação de massa relacionada à absorção de água.

Independentemente do tipo de n-alcano utilizado como precursor do derivado de benzoimidazol utilizado, as membranas contendo os derivados retêm menos água do que a membrana de SPEEK puro. Para um mesmo derivado do benzoimidazol, a diminuição da razão molar deste na composição da membrana aumenta a absorção de água, como mostrado na Figura 55, comparando-se B1, B0.7 e B0.5.

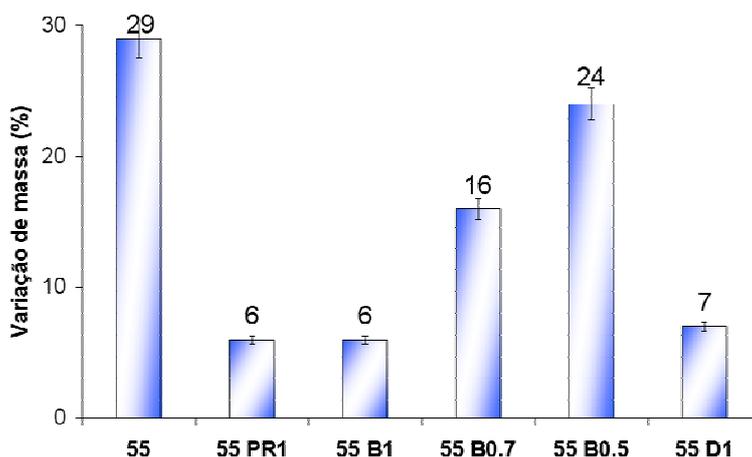


Figura 55 – Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 55 contendo derivados do benzoimidazol oriundos de n-alcenos, submetidas à imersão em água durante 24h a 25°C.

O aumento de temperatura a 80°C causa um pronunciado efeito de aumento de massa na membrana que contém somente SPEEK em sua composição, produzindo um excessivo efeito de inchamento em água, como mostra a Figura 56.

No caso das membranas modificadas com derivados do benzoimidazol foi observada a perda de massa em tais membranas, o que pode indicar dissolução de tais compostos na condição a que foram submetidos.

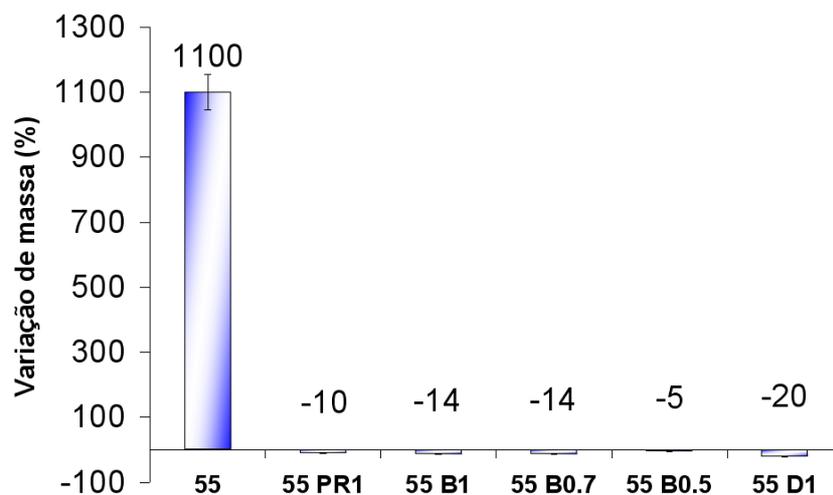


Figura 56 – Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 55 contendo derivados do benzoimidazol oriundos de n-alcenos, submetidas à imersão em água durante 24h a 25°C e 1h a 80°C.

Quando submetidas à imersão em água na temperatura de 60°C durante 2h, membranas que contêm somente SPEEK apresentam elevada absorção de água. O aumento do GS promove maior absorção de água, sendo que a membrana 55 apresenta aumento de 46% na massa e a membrana 62 apresenta 67% de aumento na massa. O aumento da absorção de água com o aumento do grau de sulfonação em polímeros sulfonados é relatado em diversos trabalhos^{20,36,38,60,115}.

A maioria das membranas que contêm derivados do benzoimidazol apresenta perda de massa quando imersas em água a 60°C durante 2h. A única exceção consiste naquela que contém o derivado obtido a partir do TEG, como mostrado na Figura 57.

Após 48h na temperatura de 60°C, a membrana 62 dissolveu completamente em água, enquanto a membrana 55 apresentou um enorme ganho de massa (630%) e exagerada absorção de água. Embora a maioria das membranas que contêm derivados do benzoimidazol apresente perda de massa, a membrana contendo derivado obtido a partir do tetraetileno glicol apresentou aumento de massa relativamente pequeno.

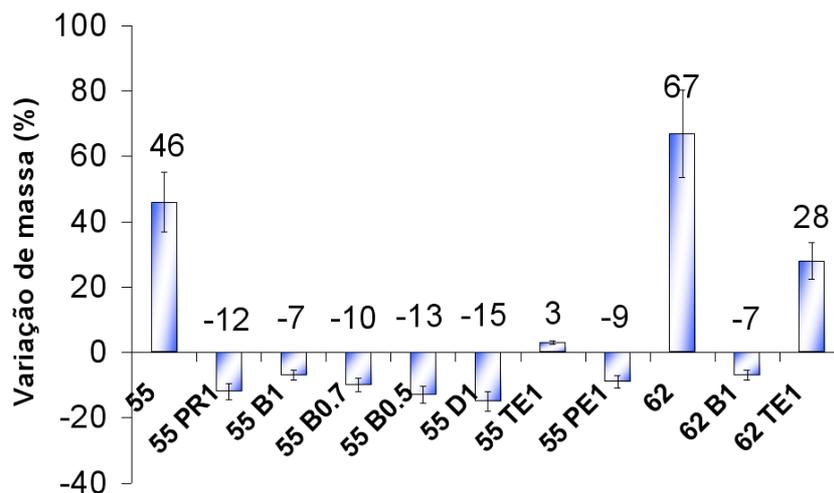


Figura 57 - Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 55 e 62 submetidas à imersão em água durante 2h na temperatura de 60°C.

Além disso, embora essas membranas tenham grau de sulfonação distintos, elas apresentam valores de variação de massa muito próximos, de 42% para 55 TE1 e 41% para 55TE1, como pode ser observado na Figura 58.

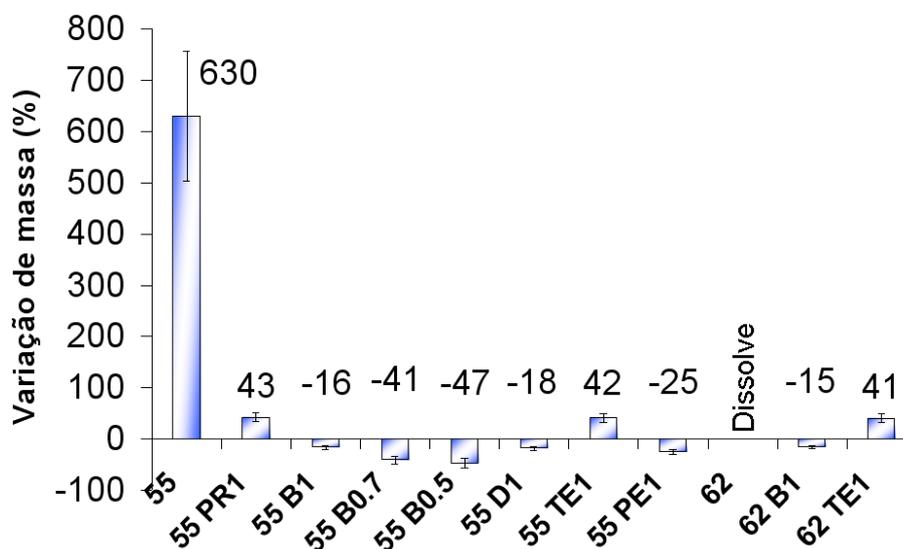


Figura 58 - Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 55 e 62 submetidas à imersão em água durante 48h na temperatura de 60°C.

As membranas apresentam um comportamento particularmente distinto em resposta à imersão em água deionizada aquecida na temperatura de 60°C. As membranas compostas de SPEEK puro e GS distintos apresentam grandes diferenças entre si. Enquanto a membrana 55, mesmo com sua grande

variação em volume, não sofre dissolução em água em 48h, a membrana 62 completamente se dissolve num curto período de tempo (2h).

Após a secagem, a maioria das membranas apresenta algum grau de fragilidade. A redução na razão molar do derivado de benzoimidazol obtido a partir do dibrometo de butila mostrou reduzir a fragilidade nas membranas, como mostrado pelo comportamento das membranas 55 B1, 55 B0,7 e 55 B0,5. As membranas secas que têm em sua composição os derivados do benzoimidazol obtidos a partir do TEG apresentaram elevada fragilidade para ambos GS avaliados.

A Tabela 10 mostra as condições das membranas através de inspeção visual, observadas durante a avaliação do comportamento em água e depois de secas.

Tabela 10 - Condição das membranas no teste de imersão em água e após secas

Membrana	Coloração	Condição observada
55	Âmbar	Deforma quando imersa em água, frágil após secagem
55 PR1	Âmbar/branco	Resiste à imersão em água, frágil após secagem
55 B0.5	Branco	Resiste à imersão em água, resistente após secagem
55 B0.7	Bege	Resiste à imersão em água, razoavelmente resistente após secagem
55 B1	Bege	Resiste à imersão em água, frágil após secagem
55 D1	Âmbar	Resiste à imersão em água, resistente após secagem
55 TE1	Branco	Forma bolhas quando imersa em água, muito frágil após secagem
55 PE1	Âmbar/branco	Resiste à imersão em água, razoavelmente resistente após secagem
62	Marrom	Dissolve após 6h
62 B1	Marrom	Resiste à imersão em água, muito frágil após secagem
62 TE1	Bege	Forma bolhas após 6h imersa em água, muito frágil após secagem

4.6.2. Comportamento em água das membranas de alta razão molar SO₃/BZI contendo HPW

As membranas de GS 56 e 65 contendo derivados do benzoimidazol com alta razão molar SO₃/BZI e contendo HPW foram avaliadas em relação ao seu comportamento em água.

As membranas foram submetidas à imersão em água na temperatura ambiente durante 24h e aquelas de GS mais alto apresentam maior absorção

de água. No caso das membranas de GS 56, o derivado do benzimidazol obtido a partir do dibrometo de butila nas maiores razões molares apresenta a maior absorção de água (56B3 e 56B6, ambos com 13%), como mostra a Figura 59. A adição de HPW não demonstra ter influência significativa na absorção de água de tais membranas.

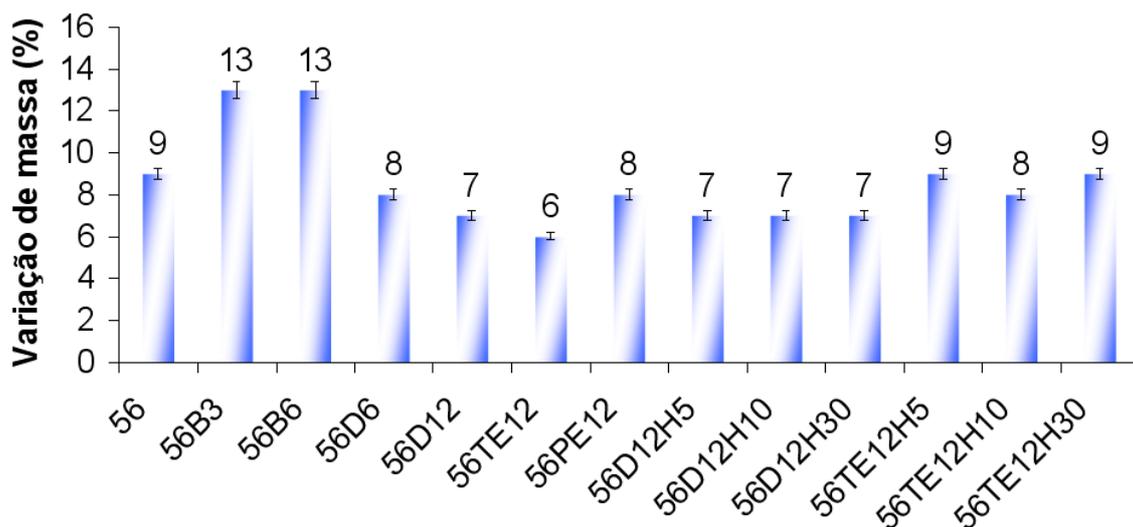


Figura 59 – Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 56 submetidas à imersão em água durante 24h na temperatura ambiente.

Nota-se novamente que grau de sulfonação mais alto faz a membrana absorver mais água, como pode ser observado comparando-se a membrana 56 da Figura 59 com a membrana 65 da Figura 60.

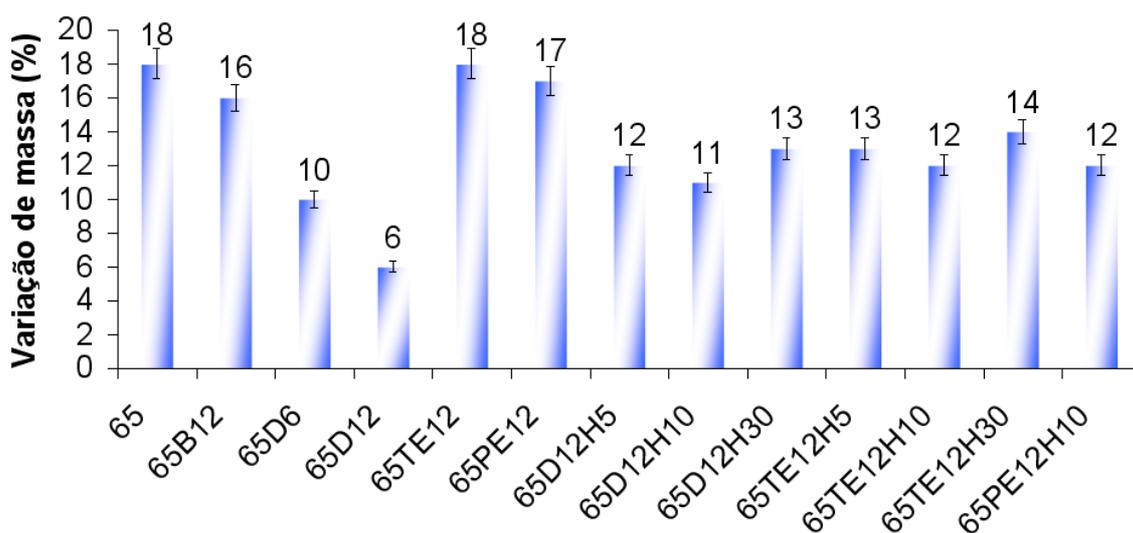


Figura 60 - Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 65 submetidas à imersão em água durante 24h na temperatura ambiente.

Nas membranas de GS 65, os derivados do benzoimidazol obtidos a partir de glicóis tendem a aumentar a absorção de água, sendo que 65 TE12 apresenta 18% e 65 PE12 apresenta 17% de aumento de massa. A incorporação de HPW tende a diminuir o aumento de massa, sendo esse aumento de aproximadamente 13% para 65 TE12 H5, 65 TE12 H10 e 65 TE12 H30. A quantidade de HPW utilizada na composição das membranas não demonstra ter influência significativa na variação de suas massas.

Membranas de poli (sulfona) sulfonada (SPSU) de grau de sulfonação 70% e derivados do benzoimidazol obtido a partir de dibrometo de butila e decila na razão molar $SO_3/BZI = 8$ apresentam valores próximos a 10% para absorção de água a $30^\circ C^{115}$, que são valores próximos aos obtidos neste trabalho para as membranas que contêm os mesmos derivados do benzoimidazol (56 B3 e 56 B6 = 13%, 56 D6 = 8%, 56 D12 = 7%; 65 D6 = 10%).

Quando submetidas à imersão em água na temperatura ambiente durante 24h e posteriormente aquecidas a $80^\circ C$ durante 1h, a maioria das membranas de GS 56 aumentam excessivamente de massa. Nessa condição, derivados do benzoimidazol obtidos a partir dos glicóis contribuem para o aumento de massa, enquanto os derivados obtidos a partir de n-alcanos tendem a contribuir menos na absorção de água, como mostra a Figura 61.

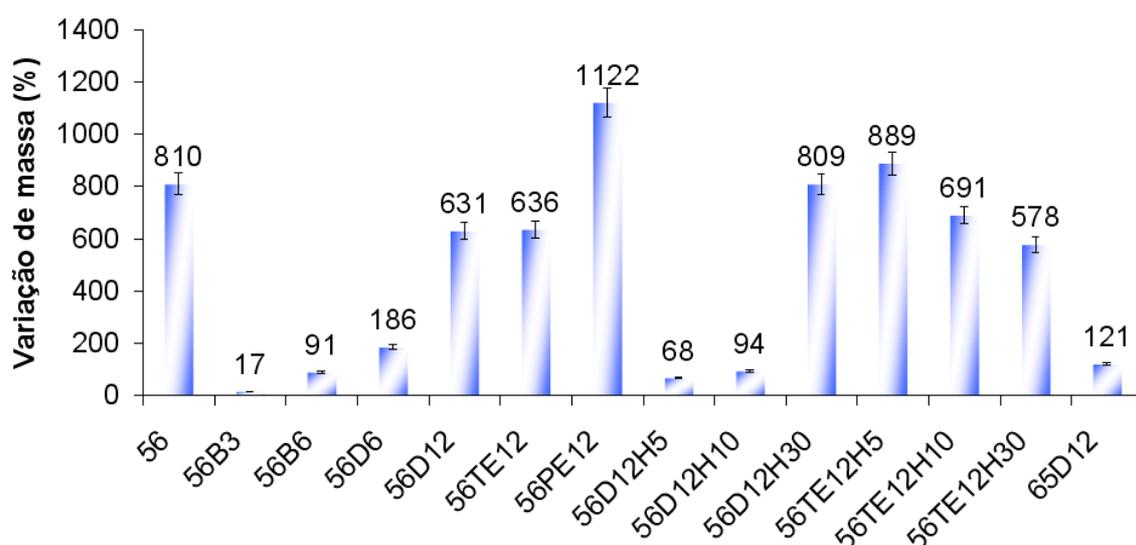


Figura 61 - Variação de massa das membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e 65 submetidas à imersão em água durante 24h na temperatura ambiente e 1h na temperatura de $80^\circ C$.

Em relação aos derivados do benzoimidazol que contêm n-alcenos, aquele obtido a partir do dibrometo de decila, quando adicionado à membrana na razão molar SO_3/BZI igual a 12, compreende uma exceção, uma vez que a membrana 56D12 apresenta aumento de massa de 631%, enquanto as demais membranas contendo derivados de n-alcenos apresentam aumento de massa mais discreto, sendo 17% para 56 B3, 91% para 56 B6 e 186% para 56 D6.

A membrana 65 D12 é única com GS 65 que suporta imersão em água a 80°C. As demais membranas com esse GS dissolvem na condição de ensaio. Isso sugere que o derivado do benzoimidazol contendo decano na cadeia principal pode ser um composto adequado para ser um dos constituintes de membranas para células a combustível que tenham o SPEEK como matriz.

Membranas de SPSU de GS 70% não apresentam dissolução a 80°C¹¹⁵. Nessa temperatura, a membrana de SPSU puro apresenta aproximadamente 35% de absorção de água. As membranas de SPSU contendo derivados benzoimidazol obtidos a partir de dibrometo de decila apresentam maior absorção de água (55% para $\text{SO}_3/\text{BZI} = 8$) enquanto dibrometo de butila reduz a absorção de água (25% para $\text{SO}_3/\text{BZI} = 8$). Aumentando a razão molar SO_3/BZI do derivado do benzoimidazol obtido a partir do dibrometo de butila, a absorção de água aumenta, atingindo 25% para razão 6, 32% para razão 8 e 52% para razão 12¹¹⁵.

A adição de HPW contribui para o aumento discreto de massa quando utilizado 5% e 10% em massa, juntamente com o derivado do benzoimidazol obtido a partir do dibrometo de decila e SPEEK de GS 56, como indicado na Figura 61 pelas membranas 56D12H5 e 56D12H10, que apresentam aumento de massa de 68% e 94%, respectivamente.

O HPW adicionado às membranas de SPSU de GS 70% não apresenta influência na absorção de água a 80°C quando utilizado dibrometo de decila como precursor do derivado do benzoimidazol. Entretanto, quando utilizado dibrometo de butila, a membrana apresenta 5% de redução na absorção de água na mesma temperatura¹¹⁵.

4.6.3. Comportamento das membranas após imersão em água e secagem

Algumas membranas, depois do teste de imersão em água, foram submetidas à secagem a vácuo ou à secagem ao ambiente. Dessa forma, foram avaliadas as membranas 56, 56 B3, 56 B6 e 56 D6, que haviam sido imersas previamente em água na temperatura ambiente durante 24h e aquecidas a 80°C durante 1h.

No caso das membranas secas a vácuo, a membrana composta por SPEEK puro de GS 56 apresenta 44% de perda de massa, o que indica a dissolução de uma grande proporção do SPEEK nas condições do ensaio. A utilização do derivado do benzoimidazol contendo n-alcano na membrana 56 B3 reduz a perda de massa da membrana, sendo 35% nesse caso.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 62 que mostra a perda de massa das membranas avaliadas.

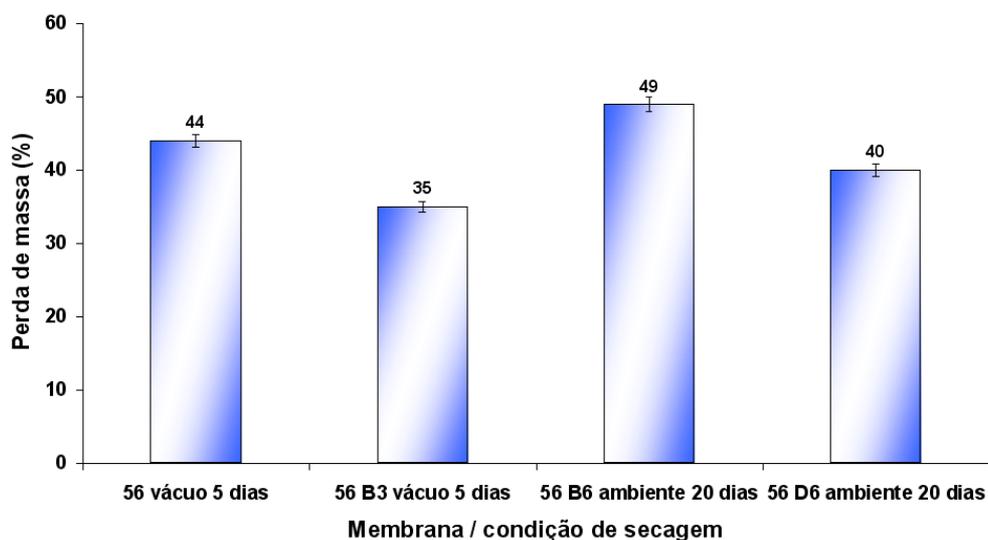


Figura 62 – Perda de massa de algumas membranas produzidas com SPEEK de GS 56 depois da secagem nas condições descritas.

No caso das membranas secas ao ambiente, o aumento de cadeia do n-alcano utilizado no derivado do benzoimidazol contribui para a redução da perda de massa, como mostrado pela membrana 56 D6 (40%) em relação à membrana 56 B6 (49%).

4.6.3. Comportamento em etanol das membranas contendo alta razão molar SO₃/BZI

A imersão das membranas em etanol promove seu aumento de massa mais pronunciado do que a imersão em água. Neste ensaio, as membranas avaliadas compreendem: 56, 56D12 e 65.

Quando comparado o aumento de massa em água deionizada com a solução alcoólica 10% na temperatura ambiente, os resultados obtidos são similares. Entretanto, quando utilizado etanol PA (95%) e solução alcoólica 10% na temperatura de 80°C, os resultados são muito distintos daqueles observados para a água deionizada. Na temperatura ambiente em etanol PA, a membrana 56 ganha 465% de massa e a membrana 56 D12 ganha 1827%, enquanto a membrana 65 dissolve nessa mesma condição, como mostra a Figura 63.

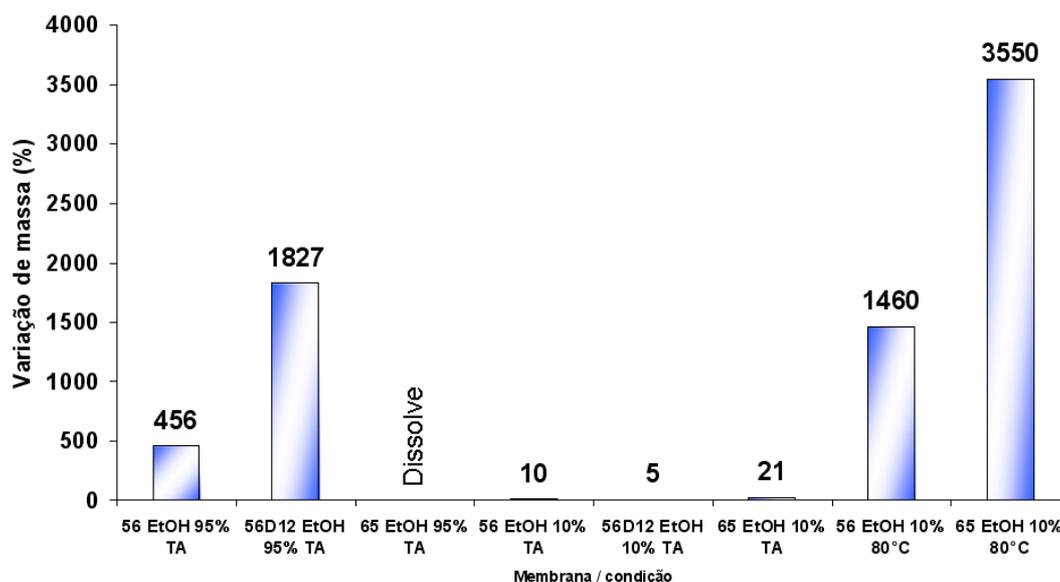


Figura 63 - Variação de massa em etanol das membranas produzidas com SPEEK de GS 56 e 65, submetidas às condições descritas.

O aumento de massa pelas membranas é menos pronunciado quando é utilizada uma solução alcoólica 10% na temperatura ambiente, conforme indica o aumento de massa apresentado pelas membranas 56, 56 D12 e 65, com 10%, 5% e 21% de aumento de massa, respectivamente. A utilização do

derivado do benzoimidazol oriundo do n-alcano de 10 carbonos tende a reduzir esse aumento.

O aumento de massa pelas membranas volta a ser pronunciado quando a solução alcoólica 10% está na temperatura de 80°C. Somente as membranas 56 e 65, com aumento de massa de 1460% e 3550%, respectivamente, resistem às condições dos ensaios. As membranas contendo o derivado do benzoimidazol apresentam dissolução.

4.7. Condutividade iônica das membranas

A condutividade iônica das membranas compreende a mais importante das medidas a serem realizadas no estudo das membranas poliméricas para células a combustíveis.

Neste trabalho foram realizadas avaliações da condutividade das membranas da primeira batelada em condições úmidas até 80°C e das membranas da segunda batelada em condições de ausência de umidade a 100°C e 120°C. Algumas membranas da segunda batelada foram também avaliadas em condições de umidade até 80°C para fins de comparação com as membranas da primeira batelada.

4.7.1. Condutividade das membranas em água

As membranas apresentam aumento na condutividade iônica quando submetidas ao condicionamento a 80°C durante 1h. As membranas de SPEEK puro com alto GS (62 e 63), dissolvem quando submetidas ao condicionamento, tanto a 25°C como a 80°C.

De um modo geral, as membranas que contêm derivados do benzoimidazol apresentam uma diminuição da condutividade iônica e um aumento na resistência à dissolução em água. A condutividade das membranas contendo menor razão molar SO_3/BZI (63 B1; 0,00008 S/cm a 30°C), é menor do que aquela apresentada pela membrana de maior razão molar SO_3/BZI (63 B6; 0,006 S/cm).

Em relação aos derivados do benzoimidazol, os derivados de glicóis apresentam maior condutividade para grau de sulfonação de 55%, enquanto os derivados de dibrometos de alquila apresentam maior condutividade quando aliados ao HPW em membranas de alto grau de sulfonação (62 B1 H30; 0,00114 S/cm a 30°C versus 62 PE1 H30; 0,00004 S/cm a 30°C). Nota-se também que, para os derivados do benzoimidazol contendo dibrometos de alquila, a condutividade aumenta com o aumento do tamanho da cadeia do seu precursor, como mostrado a 30°C pela membrana 63 B6 (0,006 S/cm) em relação à membrana 63 D7 (0,017 S/cm).

A adição de HPW nas membranas ocasiona um aumento na condutividade a 25°C, como observado pela comparação da membrana 63 D1 (0,0012 S/cm) com a membrana 63 D1 H30 (0,012 S/cm). Entretanto, a menor quantidade de HPW em membranas contendo derivado do benzoimidazol com decila demonstra maior condutividade a 25°C, como observado para 63 B1 H30 (0,00114 S/cm) em relação a 63 B1 H10 (0,00209 S/cm).

Os resultados de condutividade das membranas avaliadas em água são mostrados na Tabela 11.

A membrana 55 (0,089 S/cm a 30°C), que contém apenas SPEEK em sua composição, apresenta condutividade superior à membrana Nafion 117 (0,035 S/cm a 30°C). Entretanto, a membrana 55 apresenta grande absorção de água, o que compromete sua estabilidade dimensional.

A maioria das membranas avaliadas apresenta aumento de condutividade quando submetidas ao condicionamento de 1h a 80°C. Além disso, foi observado que a condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Esse padrão de comportamento foi observado para membranas de poli (sulfona) sulfonada (SPSU), derivados do benzoimidazol e HPW¹¹⁵, onde a membrana de SPSU contendo derivado do benzoimidazol obtido a partir de dibrometo de butila na razão molar SO₃/BZI = 12 e 30% em massa de HPW atinge condutividade de prótons de 16 S/cm a 80°C, enquanto a membrana Nafion 117 atinge aproximadamente 6 S/cm no mesmo ensaio.

Tabela 11 – Condutividade* das membranas da primeira batelada; úmidas, na temperatura ambiente e a 80°C

Membrana	Espessura*	Condicionadas ^a		Sem condicionamento ^b	
		30°C	80°C	Espessura*	30°C
55	285	89	105	260	30
55 PR1	161	0,8	0,00038	N.A.	N.A.
55 B1	142	----	----	214	0,1
55 D1	363	0,4	0,4	N.A.	N.A.
55 TE 1	86	0,6	0,8	125	46
55 PE1	134	0,9	0,001	159	0,03
62	X	X	X	288	0,05
62 B1	297	0,08	0,01	N.A.	N.A.
62 B1 H30	318	1,14	-	311	4
62 PE1 H30	305	0,04	0,05	267	0,6
63	X	X	X	N.A.	N.A.
63 B1	62	0,08	----	N.A.	N.A.
63 B1 H30	195	1,14	1,62	N.A.	N.A.
63 B1 H10	125	2,09	2,09	N.A.	N.A.
63 B0,5	220	0,06	----	N.A.	N.A.
63 B0,5 H30	240	0,02	0,06	N.A.	N.A.
63 B0,5 H10	333	0,06	0,04	N.A.	N.A.
63 D1	160	1,2	2	N.A.	N.A.
63 D1 H30	232	0,012	0,018	N.A.	N.A.
63 B6	87	0,006	X	N.A.	N.A.
63 D7	179	0,017	X	N.A.	N.A.
56	140	0,012	0,032	N.A.	N.A.
56 D12	187	0,032	0,036	N.A.	N.A.
65 TE12 H30	N.A.	N.A.	N.A.	118	24
Nafion 117	230	35	57	N.A.	N.A.

* Condutividade em $\mu\text{S}/\text{cm}$; ** Espessura em micrômetros;

---- = Deforma na condição descrita; X = Dissolve na condição descrita; N.A. = Não avaliada;

a) Condicionamento: 1h a 80°C + 24h a 25°C; b) Sem condicionamento: 24h a 25°C.

5. Conclusões

A sulfonação do PEEK utilizando H_2SO_4 produz um polímero sulfonado heterogêneo, sendo esta uma alternativa satisfatória para obtenção de um polímero base para produção de membranas condutoras de prótons. Parâmetros como a temperatura e o tempo de reação devem ser bem controlados, a fim de se obter reprodutibilidade em um grau de sulfonação almejado.

A reação de sulfonação diminui a estabilidade térmica do SPEEK em relação ao PEEK. A utilização de n-metilpirrolidona (NMP) como solvente de SPEEK modifica o perfil de degradação térmica das membranas, sendo necessária a total remoção desse solvente antes de se proceder com os ensaios de condutividade de prótons

O aumento do grau de sulfonação do SPEEK diminui a T_g e a temperatura de degradação das membranas e aumenta sua flexibilidade, absorção de água, absorção de etanol e a condutividade de prótons. Isso ocorre porque o aumento do GS aumenta a quantidade de grupos SO_3 , que são hidrofílicos.

Derivados do benzoimidazol foram sintetizados a partir de glicóis e dibrometos de alquila, de diversas massas molares. Comparados com os dibrometos de alquila, os glicóis diminuem a T_g e a temperatura de degradação e aumentam a flexibilidade das membranas, como observado para as membranas 55 B1 e 55 D1, que apresentam T_g em temperatura superior às membranas 55 TE1 e 55 PE1. Para glicóis de massa molar distinta, a T_g e temperatura de degradação diminuem e a flexibilidade aumenta com o aumento da massa molar do glicol utilizado. Para dibrometos de massa molar distinta, o aumento da massa molar aumenta a perda de massa da membrana em água. O aumento da razão molar entre grupos ácido sulfônicos e derivados do benzoimidazol aumenta a flexibilidade, diminui a T_g e melhora a compatibilidade entre a matriz polimérica e os derivados do benzoimidazol, originando membranas homogêneas. Membranas produzidas com derivados do benzoimidazol obtidos a partir de glicóis apresentam perda de massa em temperaturas inferiores àquelas produzidas com derivados do benzoimidazol obtidos a partir de dibrometos de alquila. Verificou-se que a maior

condutividade de prótons em água é atingida quando utilizado derivado do benzoimidazol sintetizado a partir de dibrometo de decila na razão molar $\text{SO}_3/\text{BZI} = 12$.

A utilização de HPW na composição das membranas diminui a temperatura de degradação da matriz polimérica de modo que quanto maior a quantidade de ácido fosfotúngstico adicionada, menor será sua temperatura de degradação. A inserção de HPW não produz efeito na absorção de água. Quando utilizados HPW e derivados do benzoimidazol obtidos a partir de glicóis, a compatibilidade entre os componentes da membrana é favorecida. A condutividade de prótons em água aumenta com a utilização de HPW na composição da membrana.

Para formação de uma membrana com possibilidade de condutividade de prótons e estabilidade térmica elevadas, a composição sugerida como a mais adequada compreende a utilização de SPEEK com grau de sulfonação entre 55 e 60, utilizando o derivado do benzoimidazol obtido a partir do dibrometo de decila na razão molar 12:1 em relação ao ácido sulfônico e até 10% em massa de HPW.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Sintetizar SPEEK a partir dos monômeros a fim de obter um polímero sulfonado homogêneo, de melhor desempenho para produção de membranas para células a combustível;
- Sintetizar derivados do benzoimidazol a partir de dibrometos de alquila e glicóis de outras massas molares e estudá-los na composição de membranas para células a combustível.
- Estudar outros heteropoliácidos, tais como o ácido fosfomolibdênico, na composição de membranas para células a combustível;
- Estudar a relação entre as propriedades das membranas e sua espessura, a fim de determinar o melhor compromisso entre espessura e condutividade;
- Produzir conjuntos eletrodo-membrana para avaliação do desempenho das membranas em células a combustível;
- Realizar estudos relacionando a condutividade da célula com as suas condições de umidade e temperatura de operação;
- Avaliar as membranas produzidas em células que operam com etanol líquido na temperatura ambiente.

7. Referências bibliográficas

- ¹ Mano, E. B., Pacheco, E. B. A. V. & Bonelli, C. M. C. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**, São Paulo, 2005, Blücher.
- ² Adaptado de <http://www.atp.nist.gov/eao/ir-7161/chapt2.htm>, último acesso em 15/08/2007.
- ³ Hirshenhofer, J.H., Stauffer, D.B. and Engleman, R.R. **Fuel Cells: A Handbook** (Revision 3) Gilbert/Commonwealth, Inc - BUSINESS/TECHNOLOGY BOOKS (B/T BOOKS) – 1996.
- ⁴ Cook, B. **An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology**, 3652 West 5th Avenue, Vancouver, BC V6R-1S2, Canada, 2001, Heliocentris.
- ⁵ Adaptado de http://www.ballard.com/be_informed/fuel_cell_technology/how_the_technology_works, último acesso em 15/08/2007.
- ⁶ Smitha, B.; Sridhar S., Khan, A. A. **Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review**, *Journal of Membrane Science* **259**, 2005, 10-26.
- ⁷ Rogers, G. **Fuel Cell Technology Handbook**, CRC Press LLC, 2003 (ISBN 0-8493-0877-1).
- ⁸ Larminie, J., Dicks, A. **Fuel Cell Systems Explained** (2^o Edition), 2003, Wiley.
- ⁹ Zadowzinski, T., Davey, J., Valerio, J., Gottesfeld S. **The water content dependence of electro-osmotic drag in proton conducting polymer electrolytes**, *Electrochimica Acta* **40**, 1995, 297–302.
- ¹⁰ Porter, M. C. **Handbook of Industrial Membranes Technology**, 1990, William Andrew.
- ¹¹ Noble, R. D. e Stern, S.A. **Membrane Separation Technology: Principles and Applications**, 1995, Elsevier.
- ¹² Scott, K. **Handbook of Industrial Membranes**, First Edition 1995, Reprint 1997, Elsevier.
- ¹³ Naylor, T. DeV. **Polymer Membranes – Materials, Structures and Separation Performance**, The Smart Chemical Company, Review Report, 1996.
- ¹⁴ Savadogo, S. **Emerging membranes for electrochemical systems Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFC) applications**, *Journal of Power Sources* **127**, 2004, 135-161.
- ¹⁵ Kim, Y-M., Park, K-W., Choi, J-H., Park, I-S., Sung, Y-E. **A Pd-impregnated nanocomposite Nafion membrane for use in high-concentration methanol fuel in DMFC**, *Electrochemistry Communications* **5**, 2003, 571-574.
- ¹⁶ Jung, D. H., Cho, S. Y., Peck, D. H., Shin, D. R., Kim, J. S. **Preparation and performance of a Nafion/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell**, *Journal of Power Sources* **118**, 2003, 205-211.
- ¹⁷ Rollins, H. W., Lin, F., Johnson, J., Ma, J-J., Liu, J-T., Tu, M-H., DesMarteau, D. D., Sun, Y-P. **Nanoscale cavities for nanoparticles in perfluorinated ionomer membranes**, *Langmuir* **16**, 2000, 8031-8036.
- ¹⁸ Kerres, J. A. **Development of ionomer membranes for fuel cells**, *Journal of Membrane Science* **185**, 2001, 3-27.
- ¹⁹ Jannasch, P. **Recent developments in high-temperature proton conduction polymer electrolyte membranes**, *Current Opinion in COLLOID and INTERFACE SCIENCE* **8**, 2003, 96-102.
- ²⁰ Rikukaua, M., Sanui, K. **Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers**, *Progress in Polymer Science* **25**, 2000, 1463-1502.
- ²¹ Jörissen, L., Gogel, V., Kerres, J.A., Garche, J. **New membranes for direct methanol fuel cells**, *Journal of Power Sources* **105**, 2002, 267-273.

-
- ²² Kerres, J. A., Ullrich, A. **Synthesis of novel engineering polymers containing basic side groups and their application in acid-base polymer blend membranes**, *Separation and Purification Technology* **22-23**, 2001, 1-15.
- ²³ Gohil, G.S., Nagarale, R. K., Binsu V. V. e Shahi, V. K. **Preparation and characterization of monovalent cation seletive sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone) composite membranes**, *Journal of Colloid and Interface Science* **298**, 2006, 845-853.
- ²⁴ Choi, H, W., Kim, D., B., Choi, D. K., Ahn, B. S., Kim, H. G., Kim, H. S., Lee, C. H. e Sung, J. Y. **Highly slective facilitated transport membranes for isoprene/*n*-pentane separation**, *Journal of Membrane Science* **279**, 2006, 403-409.
- ²⁵ Bowen, W. R., Doneva, T. A. e Yin, H. B. **Polysulfone – sulfonated)poly(ether ether) ketone blend membranes: systematic synthesis and characterization**, *Journal of Membrane Science* **181**, 2001, 253-263.
- ²⁶ Arthanareeswaran, G. Mohan, D. e Raajenthiren, M. **Preparation and performance of polysulfone-sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes. Part I**, *Applied Surface Science* **253**, 2007, 8705-8712.
- ²⁷ Ponce, M. L., Prado, L. A. S. de A., Silva, V. e Nunes, S. P. **Membranes for direct methanol fuel cell based on modified heteropolyacids**, *Desalination* **162**, 2004, 383-391.
- ²⁸ Ren, S., Sun, G., Li, C., Wu, Z., Jin, W., Chen, W., Xin, Q. e Yang, X. **Sulfonated poly (ether ether ketone)/polyvinylidene fluoride polymer blends for direct methanol fuel cells**, *Materials Letters* **60**, 2006, 44-47.
- ²⁹ Yang, B. e Manthiram, A. **Comparison of the small angle X-ray scattering study of sulfonated poly(etheretherketone) and Nafion membranes for direct methanol fuel cells**, *Journal of Power Sources* **153**, 2006, 29-35.
- ³⁰ Xue, S. e Yin, G. **Methanol Permeability in sulfonated poly(etheretherketone) membranes: A comparison with Nafion membranes**, *European Polymer Journal* **42**, 2006, 776-785.
- ³¹ Silva, V. S., Ruffmann, B., Vetter, S., Boaventura, M., Mendes, A. M., Madeira, L. M. e Nunes, S. P. **Mass transport of direct methanol fuel cell species in sulfonated poly(ether ether ketone) membranes**, *Electrochimica Acta* **51**, 2006, 3699-3706.
- ³² Ahmad, M. I., Zaidi, S. M. J. e Rahman, S. U. **Proton conductivity and characterization of novel composite membranes for medium-temperature fuel cells**, *Desalination* **193**, 2006, 387-397.
- ³³ Xue, S. e Yin, G. **Proton exchange membranes based on poly(vinylidene fluoride) and sulfonated poly(ether ether ketone)**, *Polymer* **47**, 2006, 5044-4049.
- ³⁴ Wu, H-L., Ma, C-C. M., Liu, F-Y., Chen, C-Y., Lee, S-J. e Chiang, C-L. **Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes**, *European Polymer Journal* **42**, 2006, 1688-1695.
- ³⁵ Wu, H-L., Ma, C-C. M., Li, C-H., Lee, T-M., Chen, C-Y, Chiang, C-L. e Wu, C. **Sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(amide imide) polymer blends for proton conducting membrane**, *Journal of Membrane Science* **280**, 2006, 501-508.
- ³⁶ Nagarale, R. K., Gohil, G. S. e Shahi, V. K. **Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane**, *Jornal of Membrane Science* **280**, 2006, 389-396.
- ³⁷ Silva, V. S., Ruffmann, B., Silva, H., Silva, V. B., Mendes, A., Madeira, L. M. e Nunes, S. **Zirconium oxide hybrid membranes for direct methanol fuel cells – Evaluation of transport properties**, *Journal of Membrane Science* **284**, 2006, 137-144.
- ³⁸ Zhong, S., Fu, T., Dou, Z., Zhao, C. e Na, H. **Preparation and evaluation of a proton exchange membrane based on crosslinkable sulfonated poly(ether ether ketone)s**, *Journal of Power Sources* **162**, 2006, 51-57.

-
- ³⁹ Li, X., Liu, C., Xu, D., Zhao, C., Wang, Z., Zhang, G., Na, H. e Xing, W. **Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/polypyrrole composite membranes for direct methanol fuel cells**, *Journal of Power Sources* **162**, 2006, 1-8.
- ⁴⁰ Xue, S. e Yin, G. **Proton exchange membranes based on modified sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with chemically in situ polymerized polypyrrole**, *Electrochimica Acta* **52**, 2006, 847-853.
- ⁴¹ Zhong, S., Cui, X., Cai, H., Fu, T., Zhao, C. e Na, H. **Crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications**, *Journal of Power Sources* **164**, 2007, 65-72.
- ⁴² Wang, J., Yue, Z. e Economy, J. **Preparation of proton-conducting composite membranes from sulfonated poly(ether ether ketone) and polyacrylonitrile**, *Journal of Membrane Science* **291**, 2007, 210-219.
- ⁴³ Fu, T., Zhao, C., Zhong, S., Zhang, G., Shao, K., Zhang, H., Wang, J. e Na, H. **SPEEK/epoxy resin composite membranes in situ polymerization for direct methanol fuel cell usages**, *Journal of Power Sources* **165**, 2007, 708-716.
- ⁴⁴ Zhao, C., Wang, Z., Bi, D., Lin, H., Shao, K., Fu, T., Zhong, S. e Na, H. **Blend membranes based on disulfonated poly(aryl ether ether ketone)s (SPEEK) and poly(amide imide) (PAI) for direct methanol fuel cell usages**, *Polymer* **48**, 2007, 3090-3097.
- ⁴⁵ Zhong, S., Cui, X. Cai, H. Fu, T., Shao, K. e Na, H. **Crosslinked SPEEK/AMPS blend membranes with high proton conductivity and low methanol diffusion coefficient for DMFC applications**, *Journal of Power Sources* **168**, 2007, 154-161.
- ⁴⁶ Sung, K. A., Jung, H-Y., Kim, W-K., Cho, K-Y. e Park, J-K. **Influence of dispersion solvent for catalyst ink containing sulfonated poly(ether ether ketone) on cathode behavior in a direct methanol fuel cell**, *Journal of Power Sources* **169**, 2007, 271-275.
- ⁴⁷ Cai, H., Shao, K., Zhong, S., Zhao, C., Zhang, G., Li, X. e Na, H. **Properties of composite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/phenoxy resin (PHR) for direct methanol fuel cell usages**, *Journal of membrane Science* **297**, 2007, 162-173.
- ⁴⁸ Jaafar, J., Ismail, A. F. e Mustafa, A. **Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application**, *Materials Science & Engineering A* **460-461**, 2007, 475-484.
- ⁴⁹ Othman, M. H. D., Ismail, A. F. e Mustafa, A. **Proton conducting composite membrane from sulfonated poly(ether ether ketone) and boron orthophosphate for direct methanol fuel cell application**, *Journal of Membrane Science* **299**, 2007, 156-165.
- ⁵⁰ Fu, Y., Manthiram, A. e Guiver, M. D. **Acid-base blend membranes based on 2-amino-benzimidazole and sulfonated poly(ether ether ketone) for direct methanol fuel cells**, *Electrochemistry Communications* **9**, 2007, 905-910.
- ⁵¹ Tripathi, B. P. e Shahi, V. K. **SPEEK-zirconium hydrogen phosphate composite membranes with low methanol permeability prepared by electro-migration and in situ precipitation**, *Journal of Colloid and Interface Science* (2007), doi: 10.1016/j.jcis.2007.08.038, disponível somente online em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.038>.
- ⁵² Karthikeyan, C. S., Nunes, S. P., Prado, L. A. S. A., Ponce, M. L., Silva, H., Ruffmann, B. e Schulte, K. **Polymer nanocomposite membranes for DMFC application**, *Journal of Membrane Science* **254**, 2005, 139-146.
- ⁵³ Jung, H-Y. e Park, J-K. **Blend membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(vinylidene fluoride) for high performance direct methanol fuel cell**, *Electrochimica Acta* **52**, 2007, 7464-7468.
- ⁵⁴ Tian, D. H., Shu, D., Chen, Y. L., Xiao, M. e Meng, Y. Z. **Preparation and properties of novel sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) based PEM for PEM fuel cell application**, *Journal of Power Sources* **158**, 2006, 88-93.

-
- ⁵⁵ Fu, Y., Manthiram, A. e Guiver, M. D. **Blend membranes based on poly(ether ether ketone) and polysulfone bearing benzimidazole side groups for proton exchange membrane fuel cells**, *Electrochemistry Communications* **8**, 2006, 1386-1390.
- ⁵⁶ Zhang, Y., Zhang, H., Zhu, X., Gang, L., Bi, C. e Liang, Y. **Fabrication and characterization of a PTFE-reinforced integral composite membrane for self-humidifying PEMFC**, *Journal of Power Sources* **165**, 2007, 786-792.
- ⁵⁷ Di Vona, M. L., D'Epifanio, A., Marani, D., Trombetta, M., Traversa, E. e Licocchia, S. **SPEEK/PPSU-based organic-inorganic membranes: proton conducting electrolytes in anhydrous and wet environments**, *Journal of Membrane Science* **279**, 2006, 186-191.
- ⁵⁸ Jones, D. J., Rozière, J., **Recent advances in the functionalization of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications**, *Journal of Membrane Science* **185**, 2001, 41-58.
- ⁵⁹ Linkous, C. A., Anderson, H. R., Kopitzke, R. W. e Nelson, G. L. **Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures**, *International Journal of Hydrogen Energy* **23**, 1998, 525-529.
- ⁶⁰ Carbone, A., Pedicini, R., Portale, G., Longo, A., D'Ilario, L. e Passalacqua, E. **Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for fuel cell application: Thermal and structural characterization**, *Journal of Power Sources* **163**, 2006, 18-26.
- ⁶¹ Zhao, C., Li, X., Wang, Z., Dou, Z., Zhong, S. e Na, H. **Synthesis of the block sulfonated poly(ether ether ketone)s (S-PEEKs) materials for proton exchange membrane**, *Journal of Membrane Science* **280**, 2006, 643-650.
- ⁶² Zhao, C., Lin, H., Shao, K., Li, X., Ni, H., Wang, Z. e Na, H. **Block sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK) ionomers with high ion-exchange capacities for proton exchange membranes**, *Journal of Power Sources* **162**, 2006, 1003-1009.
- ⁶³ Kerres, J., Tang, C-M. e Graf, C. **Improvement of properties of poly(ether ketone) ionomer membranes by blending and cross-linking**, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43**, 2004, 4571-4579.
- ⁶⁴ Kerres, J., Tang, C-M. e Graf, C. **Improvement of properties of poly(ether ketone) ionomer membranes by blending and cross-linking**, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43**, 2004, 4571-4579, apud Leung, L., Bailly, C. A., O'Gara, J. F., Williams, D. J., Karasz, F. E. e MacKnight, W. J. **Small-angle X-ray scattering study of sodium sulphonate poly(ether ether ketone)**, *Polymer Communications* **28**, 1987, 20.
- ⁶⁵ Zaidi, S. M. J. e Ahmad, M. I. **Novel SPEEK/heteropolyacids loaded MCM-41 composite membranes for fuel cell applications**, *Journal of Membrane Science* **279**, 2006, 548-557.
- ⁶⁶ Zaidi, S. M. J., Mikhailenko, S. D., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Kaliaguine, S. **Proton conducting composite membranes from polyether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications**, *Journal of Membrane Science* **173**, 2000, 17-34.
- ⁶⁷ Mikhailenko, S. D., Zaidi, S. M. J., Kaliaguine, S. **Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes**, *Catalysis Today* **67**, 2001, 225-236.
- ⁶⁸ Kaliaguine, S., Mikhailenko, S. D., Wang, K. P., Xing, P., Robertson, G., Guiver, M. **Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application**, *Catalysis Today* **82**, 2003, 213-222.
- ⁶⁹ Mikhailenko, S. D., Wang, K., Kaliaguine, S., Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D. **Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)**, *Journal of Membrane Science* **223**, 2004, 93-99.
- ⁷⁰ Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., Kaliaguine, S. **Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes**, *Journal of Membrane Science* **229**, 2004, 95-106.

-
- ⁷¹ Krishnan, P., Park, J-S. e Kim, C-S. **Preparation of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone)/boron phosphate composite membranes by an in situ sol-gel process**, *Journal of Membrane Science* **279**, 2006, 220-229.
- ⁷² Krishnan, P., Park, J-S., Yang, T-H., Lee, W-Y. e Kim, C-H. **Sulfonated poly(ether ether ketone)-based composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells**, *Journal of Power Sources* **163**, 2006, 2-8.
- ⁷³ Di Vona, M. L., Ahmed, Z., Bellitto, S., Lenci, A., Traversa, E. e Licocchia, S. **SPEEK-TiO₂ nanocomposite hybrid proton conductive membranes via in situ mixed sol-gel process**, *Journal of Membrane Science* **296**, 2007, 156-161.
- ⁷⁴ Gordano, A., Clarizia, G., Torchia, A., Trotta, F., Drioli, E. **New membranes from PEEK-WC and its derivatives**, *Desalination* **145**, 2002, 47-52.
- ⁷⁵ Paturzo, L., Basile, A., Iulianelli, A., Jansen, J., C., Gatto, I., Passalacqua, E. **High temperature proton exchange membrane fuel cell using a sulfonated membrane obtained via H₂SO₄ treatment of PEEK-WC**, *Catalysis Today* **104**, 2005, 213-218.
- ⁷⁶ Drioli, E., Regina, A., Casciola, M., Oliveti, A., Trotta, F., Massari, T. **Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cells applications**, *Journal of Membrane Science* **228**, 2004, 139-148.
- ⁷⁷ Regina, A., Fontananova, E., Drioli, E., Casciola, M., Sganappa, M., Trotta, F. **Preparation and characterization of sulfonated PEEK-WC membranes for fuel cells applications: A comparison between polymeric and composite membranes**, *Journal of Power Sources* **160**, 2006, 139-147.
- ⁷⁸ Fontananova, E., Regina, A., Drioli, E., Trotta, F. **Improving of the performance of sulfonated PEEK-WC membranes by introducing heteropolyacids in the polymer matrix**, *Desalination* **200**, 2006, 658-659.
- ⁷⁹ Kreuer, K. D. **On the complexity of proton conduction phenomena**, *Solid State Ionics* **136-137**, 2000, 149-160.
- ⁸⁰ Kreuer, K. D. **Fast proton conductivity – A phenomenon between the solid and the liquid state?**, *Solid State Ionics* **94**, 1997, 55-62.
- ⁸¹ Kreuer, K. D. **On the development of proton conducting materials for technological applications**, *Solid State Ionics* **97**, 1997, 1-15.
- ⁸² Kreuer, K. D., Paddison, S. J., Spohr, Eckhard, Schuster, M. **Transport in proton conductors for fuel-cell application: simulations, elementary reactions, and phenomenology**, *Chemical Reviews* **104**, 2004, 4637-4678.
- ⁸³ Yamada, M., Honma, I. **Proton conducting acid-base mixed materials under water-free condition**, *Electrochimica Acta* **48**, 2003, 2411-2415.
- ⁸⁴ Kreuer, K. D. Fuchs, A., Ise, M., Spaeth, M., Maier, J. **Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids**, *Electrochimica Acta* **43**, 1998, 1281-1288.
- ⁸⁵ Kreuer, K. D. **On the complexity of proton conduction phenomena**, *Solid State Ionics* **136-137**, 2000, 149-160.
- ⁸⁶ Kreuer, K. D. **On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells**, *Journal of Membrane Science* **185**, 2000, 29-39.
- ⁸⁷ 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**, 2001, 85-92.
- ⁸⁸ 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**, 2001, 437-443.

-
- ⁸⁹ 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**, 2003, 2165-2171.
- ⁹⁰ Schuster, M. F. H., Meyer, W. H., Schuster, M., Kreuer, K. D., **Toward a new type of anhydrous organic proton conductor based on immobilized imidazole**, *Chemistry of Materials* **16**, 2004, 329-337.
- ⁹¹ Paddison, S. J., Kreuer, K. D., Maier, J. **About the choice of the protogenic group in polymer electrolyte membranes: Ab initio modeling of sulfonic acid, phosphonic acid, and imidazole functionalized alkanes**, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 2006, 4530-4542.
- ⁹² Steininger, H., Schuster, M., Kreuer, K. D., Maier, J. **Intermediate temperature proton conductors based on phosphonic acid functionalized oligosiloxanes**, *Solid State Ionics* **177**, 2006, 2457-2462.
- ⁹³ Lee, S.-Y., Scharfenberger, G., Meyer, W. H. e Wegnar, G., **A new water-free proton conducting membrane for high-temperature application**, *Journal of Power Sources* **163**, 2006, 27-33.
- ⁹⁴ Honma, I., Hirakawa, S., Yamada, K., Bae, J. M., **Synthesis of organic/inorganic nanocomposites protonic conducting membrane through sol-gel processes**, *Solid State Ionics* **118**, 1999, 29-36.
- ⁹⁵ Honma, I., Takeda, Y., Bae, J. M., **Protonic conducting properties of sol-gel derived organic/inorganic nanocomposite membranes doped with acidic functional molecules**, *Solid State Ionics* **120**, 1999, 255-264.
- ⁹⁶ Honma, I., Nomura, S., Nakajima, H. **Protonic conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane**, *Journal of Membrane Science* **185**, 2001, 83-94.
- ⁹⁷ Nakajima, H., Honma, I. **Proton-conducting hybrid solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells**, *Solid State Ionics* **148**, 2002, 607-610.
- ⁹⁸ Honma, I., Nakajima, H., Nomura, S. **High temperature proton conducting hybrid polymer electrolyte membranes**, *Solid State Ionics* **154-155**, 2002, 707-712.
- ⁹⁹ Honma, I., Nakajima, H., Nishikawa, O., Sugimoto, T., Nomura, S. **Organic/inorganic nanocomposites for high temperature proton conducting polymer electrolytes**, *Solid State Ionics* **162-163**, 2003, 237-245.
- ¹⁰⁰ Kim, J.-D., Honma, I., **Proton conducting polydimethylsiloxane/zirconium oxide hybrid membranes added with phosphotungstic acid**, *Electrochimica Acta* **48**, 2003, 3633-3638.
- ¹⁰¹ Kim, J.-D., Honma, I., **Proton conducting polydimethylsiloxane/zirconium oxide hybrid membranes added with phosphotungstic acid (II)**, *Electrochimica Acta* **49**, 2004, 3429-3433.
- ¹⁰² Yamada, M., Honma, I. **Anhydrous proton conductive membrane consisting of chitosan**, *Electrochimica Acta* **50**, 2005, 2837-2841.
- ¹⁰³ Yamada, M., Honma, I., **Anhydrous proton conducting polymer electrolytes based on poly(vinylphosphonic acid)-heterocycle composite material**, *Polymer* **46**, 2005, 2986-2992.
- ¹⁰⁴ Kim, J.-D., Mori, T., Honma, I., **Proton exchange membrane with chemically tolerant organically modified zirconia**, *Journal of Membrane Science* **281**, 2006, 735-740.
- ¹⁰⁵ Honma, I., Yamada, M. **Biomembranes for fuel cells electrolytes employing anhydrous proton conducting uracil composites**, *Biosensors and Bioelectronics* **21**, 2006, 2064-2069.
- ¹⁰⁶ Kufaci, M., Bozkurt, A. e Tülü, M. **Poly(ethyleneglycol methacrylate phosphate) and heterocycle based proton conducting composite materials**, *Solid State Ionics* **177**, 2006, 1003-1007.
- ¹⁰⁷ Persson, J. C., Josefsson, K. e Jannasch, P. **Polysulfones tethered with benzimidazole**, *Polymer* **47**, 2006, 991-998.

-
- ¹⁰⁸ Li, S., Zhou, Z., Liu, M., Li, W., Ukai, J., Hase, K. e Nakanishi, M. **Synthesis and properties of imidazole-grafted hybrid ionorganic-organic polymer membranes**, *Electrochimica Acta* **51**, 2006, 1351-1358.
- ¹⁰⁹ Pu, H. e Wang, D. **Studies on proton conductivity of polyimide/H₃PO₄/imidazole blends**, *Electrochimica Acta* **51**, 2006, 5612-5617.
- ¹¹⁰ Abu-Lebdeh, Y., Abouimrane, A., Alarco, P-J., Dividson, I. e Armand, M. **Proton conducting plastic crystal electrolytes based on pivalic acid**, *Journal of Power Sources* **159**, 2006, 891-893.
- ¹¹¹ Woudenberg, R. C., Yavuzcetin, O., Tuominen, M. T. e Coughlin, E. B. **Intrinsically proton conducting polymers and copolymers containing benzimidazole moieties: Glass transition effects**, *Solid State Ionics* **178**, 2007, 1135-1141.
- ¹¹² Liu, Y. F., Yu, Q. C., Yuan, J., Ma, L. L. e Wu, Y. H. **Brønsted acid-base polymer electrolyte membrane based on sulfonated poly(phenylene oxide) and imidazole**, *European Polymer Journal* **42**, 2006, 2199-2203.
- ¹¹³ Liu, Y. F., Yu, Q. C. e Wu, Y. H. **More studies on the sulfonated poly(phenylene oxide)+imidazole Brønsted acid-base polymer electrolyte membrane**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 2007, 201-205.
- ¹¹⁴ Liu, Y. F., Yu, Q. C. e Wu, Y. H. **Preparation and proton conductivity of composite membranes based on sulfonated poly(phenylene oxide) and benzimidazole**, *Electrochimica Acta* **52**, 2007, 8133-8137.
- ¹¹⁵ Carvalho, L. M., Tan, A. R., Gomes A. S. **Nanostructured membranes for use in fuel cells**, em: *Proceedings of International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005 Istanbul, Turquia*, 13-15 Julho de 2005.
- ¹¹⁶ Chang J-H., Park, J. H., Park, G-G., Kim, C-S. Park, O. O. **Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials**, *Journal of Power Sources* **124**, 2003, 18-25.
- ¹¹⁷ Tan, A. R., Carvalho, L. M., Filho, F. G. R., Gomes, A. S. **Nanocomposite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) structured with modified silica for direct ethanol fuel cell**, *Macromolecular Symposia* **245-246**, 2006, 470-475.
- ¹¹⁸ Jiang, R., Kunz, H. R., Fenton, J. M. **Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects**, *Journal of Power Sources* **150**, 2000, 120-128.
- ¹¹⁹ Botteghi, C., Delogu, G. Marchetti, M., Paganelli, S., Sechi, B. **Aryloxypropanoic herbicides by asymmetric hydroformylation catalyzed by rhodium carbonyl complexes modified with phosphorus ligands**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **143**, 1999, 311-332.
- ¹²⁰ Küçükbay, H., Durmaz, R., Orhan, E., Günal, S. **Synthesis, antibacterial and antifungal activities of electron-rich olefins derived benzimidazole compounds**, *Il Farmaco* **58**, 2004, 431-437.
- ¹²¹ Krishnan, P., Park, J-S. e Kim, C-S. **Preparation and characterization of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone)/phosphoantimonic acid composite membranes**, *European Polymer Journal* **43**, 2007, 4019-4027.
- ¹²² Guo, Z. e Faghri, A. **Development of a 1 W passive DMFC**, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, artigo em impressão, 2007.
- ¹²³ Gil, M., Ji, X., Li, X., Na, H., Hampsey, J. E., Lu, Y. **Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications**, *Journal of Membrane Science* **234**, 2004, 75-81.
- ¹²⁴ Drioli, E., Regina, A., Casciola, M., Oliveti, A., Trotta F. and Massari, T. **Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications**, *Journal of Membrane Science* **228**, 2004, 139-148.

-
- ¹²⁵ Vetter, S., Ruffmann, B., Buder, I., Nunes, S. P. **Proton conductive membranes of sulfonated poly(ether ketone ketone)**, *Journal of Membrane Science* **260**, 2005, 181–186.
- ¹²⁶ Soczka-Guth, T., Baurmeister, J., Frank, G. e Knauf, R. **Method for producing a membrane used to operate fuel cells and electrolyzers**, *US Patent n° 6,355,149 B1*, 12 de março de 2002.
- ¹²⁷ Robertson, G. P., Mikhailenko, S. D., Wang, K., Xing, P., Guiver, M. D. e Kaliaguine, S. **Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication**, *Journal of Membrane Science* **219**, 2003, 113-121.
- ¹²⁸ Adaptado de http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphotungstic_acid, último acesso em 15/12/2007.
- ¹²⁹ Chen, J. Maekawa, Y., Asano, M. e Yoshida, M. **Double crosslinked polyetheretherketone-based polymer electrolyte membranes prepared by radiation and thermal crosslinking techniques**, *Polymer* **48**, 2007, 6002-6009.
- ¹³⁰ Cui, X., Zhong, S. e Wang, H. J. **Organic-inorganic hybrid proton exchange membranes based on silicon-containing polyacrylate nanoparticles with phosphotungstic acid**, *Journal of Power Sources* **173**, 2007, 28-35.
- ¹³¹ Zhang, H., Zhu, B. e Xu, Y. **Composite membranes of sulfonated poly(pthalazinone ether ketone) doped with 12-phosphotungstic acid (H₃PW₁₂O₄₀) for proton exchange membranes**, *Solid State Ionics* **177**, 2006, 1123-1128.
- ¹³² Jang, W., Choi, S., Lee, S., Shul, Y. e Han, H. **Characterizations and stability of polyimide-phosphotungstic acid composite electrolyte membranes for fuel cell**, *Polymer Degradation and Stability* **92**, 2007, 1289-1296.
- ¹³³ Tan, A. R., Carvalho, L. M. e Gomes, A. S. **Nanostructured proton-conducting membranes for fuel cell applications**, *Macromolecular Symposia* **229**, 2005, 168-178.