

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

Obtenção de polieletrólitos a partir de copolímero estireno-indeno para aplicação em célula a combustível tipo PEM

Bianca Bairros Rabello da Silva

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

Obtenção de polieletrólitos a partir de copolímero estireno-indeno para aplicação em célula a combustível

Bianca Bairros Rabello da Silva
Química Industrial

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL, do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2010

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof^ª Dr^ª Flávia O. Monteiro da Silva Abreu – UNIFOR/Centro de Ciências Tecnológicas

Prof^ª Dr^ª Rosane Angélica Ligabue – PUC/Faculdade de Química

Prof^ª Dr^ª Célia de Fraga Malfatti - UFRGS/Escola de Engenharia

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Aos meus pais, Ari e Nice

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por serem os responsáveis pela minha formação e por todo apoio, amizade, incentivo e amor. À Ka e ao Ade pela inspiração, incentivo e companheirismo. À Lu, pelos momentos de cumplicidade e alegria, além da ajuda gráfica.

Agradeço à Professora Madalena pelo tempo dedicado, pela confiança desprendida, orientação e amizade ao longo dos anos em que trabalhamos juntas. À Professora Célia Malfatti e ao Tiago Menezes pela ajuda na interpretação das análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

As alunas de iniciação científica: Renata de Oliveira, Carolina Branco, Juliana Soares e Bruna dos Santos pela disposição, dedicação e competência no desenvolvimento deste trabalho. Aos alunos Karine Miranda e Felipe Laux que também foram muito prestativos durante o período em que estiveram trabalhando no LaPol. À Micheli pela ajuda freqüente nas análises de FTIR e ao Rafael Costa, responsável por executar as análises térmicas.

Ao Instituto de Química por disponibilizar o uso do refratômetro. À Simone Amaral que além de ser uma grande amiga, me ajudou em algumas análises.

Ao Prof. José Viriato Coelho Vargas, responsável pelo Laboratório de Célula a Combustível da UFPR onde foram realizados os ensaios em célula a combustível.

Agradeço as amigas Alessandra Baldissera, Márcia Becker e Juliana Miranda pelas risadas e parceria em todos os momentos. Aos colegas Fábio, Pedro, Álvaro, André G., André P., Sandro e Humberto pelos momentos de descontração. Aos demais colegas das salas 111, 117 e 121 agradeço a agradável convivência. À Isadora Reis, Lucas Reis e Jolie Castro por serem amigos tão especiais.

À Alda Terres e Beatriz Ferraz, sempre solícitas nas vezes em que precisei da sua ajuda.

A todos os professores que me transmitiram conhecimentos ao longo da minha vida.

À Braskem (ex-Quattor) pelo fornecimento do copolímero.

À banca examinadora pela participação e contribuição.

À UFRGS, PPGEM, LAPOL, CAPES e CNPq pelo suporte técnico e financeiro.

Produção científica

Trabalhos completos apresentados em congressos

- B.B.R. Silva, R.G. Oliveira, T.L. Menezes, C.F. Malfatti, M.M.C. Forte, Benzimidazole effect on the performance of polyelectrolyte membranes, **Iberoamerican Workshop on Hydrogen and Fuel Cell**, Ubatuba, São Paulo 2008.
- B.B.R. Silva, F.J. Brum, C.M. Branco, J. B. Soares, M.M.C. Forte, Estudo preliminar do uso de resina hidrocarbônica funcionalizada para obtenção de membranas eletrólito poliméricas, **Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol**, Foz do Iguaçu, PR 2009.
- B.B.R. Silva, B. Santos, M.M.C. Forte, Benzimidazole effect on the performance of polyelectrolyte membranes based on sulfonated hydrocarbon resin, **XII International Macromolecular Colloquium**, Gramado, RS 2010.
- B.B.R. da Silva, J.B. Soares, B. Santos, M.M.C. Forte, Estudo da influência da reticulação e grau de hidrólise do PVA em membranas de polímero eletrólito/PVA, **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Campos do Jordão, São Paulo 2010.

Resumos apresentados em congressos

- B.B.R. Silva, F.J. Brum, C.M. Branco, M.M.C. Forte, Preliminary study on use of functionalized hydrocarbonic resins for obtaining polyelectrolytes membranes, **Euromembrane**, Montpellier, França 2009.
- B.B.R. Silva, R.G. Oliveira, T.L. Menezes, C.F. Malfatti, M.M.C. Forte, Benzimidazole effect on the performance of polyelectrolyte membranes based on sulfonated hydrocarbon resin, **Frontiers in Polymer Science** – International Symposium Celebrating the 50th Anniversary of the Journal Polymer, Mainz, Alemanha 2009.
- B.B.R. da Silva, J.B. Soares, B. Santos, M.M.C. Forte, Efeito da reticulação do PVA nas propriedades de membranas de polímero eletrólito/PVA, **XII Latin American Symposium of Polymers** – SLAP, San Jose, Costa Rica 2010.
- B. Santos, B.B.R. Silva, M.M.C. Forte, Estudo da influência da reticulação e grau de hidrólise do PVA em membranas de polímero eletrólito/PVA, em **I Congresso Sul-Brasileiro de Iniciação Científica e Pós-Graduação**, Florianópolis, SC 2010.

- J.B.Souares, B.B.R. Silva, M.M.C. Forte, Influência de grupos benzoimidazol em membranas eletrólitos polimérica catiônicas para uso em célula a combustível, em **XXI Salão de Iniciação Científica da UFRGS**, Porto Alegre, RS 2009 (Trabalho Destaque da Sessão de Engenharia - Materiais Poliméricos).
- C.M. Branco, F.J. Brum, B.B.R. Silva, M.M.C. Forte, Membranas eletrólitos polimérica para aplicação em célula a combustível, em **XXI Salão de Iniciação Científica da UFRGS**, Porto Alegre, RS 2009.
- B. Santos, B.B.R. Silva, M.M.C. Forte, Efeito da reticulação do PVA nas propriedades de membranas de polímero eletrólito/PVA, em **XXII Salão de Iniciação Científica da UFRGS**, Porto Alegre, RS 2010 (Trabalho Destaque da Sessão de Engenharia - Materiais Poliméricos)

Artigo publicado em revista internacional

- B.B.R. Silva, J.B. Soares, M.M.C. Forte, C.F. Malfatti, Benzimidazole effect on the performance of polyelectrolyte membranes based on sulfonated hydrocarbon resin, artigo aceito para publicação, **Journal of Membrane Science**, 2011.

Sumário

Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xii
Índice de Tabelas.....	xii
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xiii
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi
1. Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Células a combustível.....	3
2.1.1 PEMFC.....	6
2.1.2 DMFC e DEFC.....	7
2.1.3 Camada catalítica.....	8
2.1.4 Camada de difusão de gás.....	8
2.1.5 Membrana.....	8
2.2 Polímeros eletrólitos.....	10
2.3 Membranas polímero eletrólito.....	13
2.4 Caracterização de membranas polímero eletrólito.....	19
2.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	19
2.4.2 Grau de inchamento.....	22
2.4.3 Capacidade de troca iônica (IEC).....	23
2.4.4 Permeabilidade ao metanol e etanol.....	24
3 Objetivo.....	27
4 Experimental.....	28
4.1 Materiais.....	28
4.2 Sulfonação do copolímero estireno-indeno.....	29
4.3 Obtenção de membranas a partir do copolímero estireno-indeno sulfonado.....	29
4.3.1 Membranas eletrólito poliméricas a base de semi-IPN de PVA e RS.....	29
4.3.2 Membranas eletrólito poliméricas com compostos modificadores.....	30
4.4 Caracterização dos eletrólitos poliméricos e membranas.....	32
4.4.1 Determinação do grau de sulfonação.....	33
4.4.2 Determinação da espessura das membranas.....	33
4.4.3 Grau de inchamento.....	33
4.4.4 Capacidade de troca iônica (IEC).....	33
4.4.5 Permeabilidade ao metanol e etanol.....	34
4.4.6 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	35
4.4.7 Análise térmica.....	35
4.4.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	36
4.4.9 MEV.....	36
4.4.10 Microscopia ótica.....	36

4.4.11 Ensaio em célula a combustível	37
5 Resultados e Discussão	38
5.1 Obtenção do eletrólito polimérico.....	38
5.2 Preparação das membranas semi-IPNs RS/PVA	45
5.2.1 Capacidade de absorção de água das membranas	50
5.2.2 Efeito do grau de hidrólise e reticulação do PVA nas propriedades das membranas RS/PVA	51
5.3 Membranas semi-IPN RS/PVA modificadas com grupos imidazólicos.....	58
5.3.1 Obtenção do derivado benzoimidazol	58
5.3.2 Caracterização estrutural das membranas semi-IPN RS/PVA modificadas com grupos imidazólicos	60
5.3.3 Capacidade de absorção de água das membranas semi-IPN RS/PVA86-xBZ.....	61
5.3.4 Efeito do grupo imidazol nas características térmicas das membranas semi-IPN RS/PVA86-xBZ.....	62
5.3.5 Morfologia das membranas semi-IPN RS/PVA86-xBZ	67
5.3.6 Efeito do imidazol na condutividade das membranas semi-IPN RS/PVA86-xBZ...	69
5.4 Membranas semi-IPN RS/PVA modificadas com ácido antimônico e grupos fosfônicos	73
5.5 Efeito da água na condutividade das membranas semi-IPN RS/PVA	79
5.6 Avaliação das membranas semi-IPN RS/PVA quanto a permeabilidade a metanol e etanol.....	85
5.7 Desempenho das membranas semi-IPN RS40/PVA em protótipo de célula a combustível de hidrogênio	93
6 Considerações finais	96
7 Conclusões.....	97
8 Sugestões de trabalhos futuros	98
Referências Bibliográficas	99

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema das reações que ocorrem no ânodo e no cátodo da célula a combustível. ...	3
Figura 2: Curva de polarização típica de uma PEMFC [adaptado de 13].....	5
Figura 3: Esquema básico da estrutura e funcionamento de uma PEMFC [adaptado de 16]. ...	7
Figura 4: Estrutura química da Nafion.....	9
Figura 5: Esquema da estrutura morfológica em agregados iônicos das membranas PFSA [27].....	10
Figura 6: Fotomicrografia da membrana bipolar de PVA/PSSH [89].....	19
Figura 7: Representação de uma célula para medida de EIS.	20
Figura 8: Diagrama de Nyquist de $(\text{PEO})_{10}\text{LiClO}_4$ e $(\text{PEO})_{10}\text{LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ [95].....	21
Figura 9: Variação da absorção de água com o grau de sulfonação de poli(arileno éter) sulfonado [74].....	23
Figura 10: Desenho esquemático da célula de difusão para determinação da permeabilidade ao metanol.	25
Figura 11: Representação esquemática da microestrutura da membrana de BPPO [105].....	25
Figura 12: Estruturas químicas do (a) benzoimidazol e (b) 1,4-Bis(N-benzoimidazolil) butano.	31
Figura 13: Célula de difusão para determinação da permeabilidade.	34
Figura 14: Curva padrão de índice de refração <i>versus</i> concentração para o (a) metanol e (b) etanol.	35
Figura 15: Sistema da célula a combustível. (a) célula unitária e (b) multímetros para medição da tensão e da corrente.	37
Figura 16: Esquema reacional da sulfonação do copolímero St-In.	39
Figura 17: Espectro de FTIR do copolímero St-In puro (a) e sulfonado (b).....	40
Figura 18: Curva termogravimétrica do copolímero St-In.....	41
Figura 19: Curvas de perda de massa (a) e derivada (b) do copolímero St-In com GS igual a 20 (●), 40 (□) e 55% (+).....	42
Figura 20: Curva de DSC do copolímero St-In.	43
Figura 21: Curvas endotérmicas de DSC do copolímero puro (o) e sulfonado com GS igual a 21 (●), 40 (□) e 52% (+).....	44
Figura 22: Representação da estrutura química da unidade repetitiva do PVA.	45
Figura 23: Espectro de FTIR do PVA99 e do PVA86.....	45
Figura 24: Correlação entre grau de hidrólise e cristalinidade do PVA estimada por FTIR. ...	47
Figura 25: Desenho representativo da reação de reticulação do PVA pelo glutaraldeído em meio ácido (a), da mistura física em solução (b) e da semi-IPN RS/PVA.	48
Figura 26: Curva de DSC do PVA (a), eletrólito polimérico RS55 e da membrana semi-IPN RS55/PVA99 (b).....	49

Figura 27: Curvas de perda de massa e derivada da membrana semi-IPN RS55/PVA99.	50
Figura 28: Variação do grau de inchamento em membranas obtidas a partir de copolímeros com diferentes graus de sulfonação.	51
Figura 29: Variação do grau de inchamento membrana semi-IPN RS52/PVA-xGlu com PVA 86% e 99% em função da concentração de Glu em 25 (a), 45 (b) e 60°C (c).....	53
Figura 30: Diagrama de Nyquist utilizado na determinação direta do valor de R das membranas.....	54
Figura 31: Curvas de E' das membranas RS48/PVA86-2Glu, RS48/PVA86-4Glu e RS48/PVA99-2Glu.	56
Figura 32: Curvas de tan δ das membranas RS48/PVA86-2Glu e RS48/PVA86-4Glu.....	57
Figura 33: Esquema reacional da reação de obtenção do 1,4-Bis(<i>N</i> -benzoimidazolil) butano.	59
Figura 34: Espectro de FTIR do benzoimidazol e do bis-benzoimidazolil butano.	59
Figura 35: Espectro de FTIR das membrana sem (RS48/PVA86) e com (RS48/PVA86-5BZ) benzoimidazol.....	60
Figura 36: Variação do grau de inchamento em função da concentração de benzoimidazol das membranas com copolímero St-In 40 (a) e 48% (b) sulfonado.....	61
Figura 37: Curva de perda de massa (a) e derivada (b) da série de membrana RS48/PVA86-xBZ e curva de perda de massa e derivada do benzoimidazol (c).....	63
Figura 38: Curvas de derivada de perda de massa do copolímero com GS de 40% (RS40), copolímero puro e PVA puro.	65
Figura 39: Gráficos de DSC das membranas RS48/PVA86-5BZ e RS48/PVA86-50BZ.	66
Figura 40: Gráficos de DSC da série de membranas RS48/PVA86-xBZ com destaque da área dos eventos endotérmicos.....	66
Figura 41: Curvas de módulo de armazenamento das membranas RS48/PVA99 com 1 (\square) e 4% (\bullet) de benzoimidazol.....	67
Figura 42: Micrografias de MEV da membrana PVA/BZ (30 %) sem RS (a) e das membranas semi-IPN RS48/PVA86 com 5 (b), 20 (c), 30 (d), 40 (e) e 50% (f) de BZ.	68
Figura 43: Micrografia ótica da membrana Nafion.	69
Figura 44: Diagramas de Nyquist das membranas semi-IPN RS48/PVA86 com 20% (a) e 30% (b) de BZ.	70
Figura 45: Diagramas de Nyquist das membranas semi-IPN RS48/PVA86 com 40 e 50% de BZ (a) e com 5, 10% e sem BZ (b).....	71
Figura 46: Representação esquemática do possível mecanismo de condução protônica através dos grupos sulfônicos e imidazólicos do benzoimidazol.	73
Figura 47: Espectros de FTIR do copolímero sulfonado, fosfonado e puro.	74
Figura 48: Curva de perda de massa e derivada de perda de massa das membranas RS/PVA86, RS/PVA86-40RF e RS/PVA86-40AA.....	75
Figura 49: Variação do IEC das membranas semi-IPN RS/PVA em função da quantidade de ácido antimônico (\square) e copolímero fosfonada (\circ) e valores de IEC da RS (\diamond), RF (Δ).	77

Figura 50: Diagramas de Nyquist da série de membranas semi-IPN RS/PVA86 (a) sem e com 10% e com (b) 20, 30 e 40 % de copolímero fosfonado.....	78
Figura 51: Diagramas de Nyquist obtidos para a série de membranas RS40/PVA86 (a), RS40/PVA86-1BZ (b) e RS40/PVA86-2BZ (c) nos diferentes tempos de imersão em água.	79
Figura 52: Diagramas de Nyquist obtidos para a série de membranas RS40/PVA86-3BZ (a), RS40/PVA86-4BZ (b) e RS40/PVA86-5BZ (c) nos diferentes tempos de imersão em água.	80
Figura 53: Variação da condutividade das membranas RS40/PVA86-xBZ com o tempo de imersão em água.	82
Figura 54: Condutividade das membranas semi-IPN RS52/PVA86 (a) e RS52/PVA99 (b) em função do teor de Glu e tempo de imersão em água.....	84
Figura 55: Valores de condutividade da membrana Nafion medidos em condição seca e úmida.....	85
Figura 56: Concentrações de metanol equivalentes aos índices de refração medidos nos ensaios das membranas da série RS40/PVA86-xBZ (a) e RS40/PVA86-xGlu (b).	87
Figura 57: Concentrações de metanol equivalentes aos índices de refração medidos nos ensaios das membranas RS52/PVA99-xGlu (a) e RS/PVA86 com diferentes GS (b).	88
Figura 58: Concentrações de etanol equivalentes aos índices de refração medidos nos ensaios das membranas RS40/PVA86-xBZ (a), RS52/PVA86-xGlu (b) e RS52/PVA99-xGlu (c).	89
Figura 59: Determinação de m da curva dC_B/dt da membrana RS40/PVA86-1BZ.	90
Figura 60: Relação da permeabilidade a metanol e etanol com o aumento do teor de reticulante em membranas RS40/PVA86-xGlu.....	91
Figura 61: Relação da permeabilidade a metanol e etanol com o aumento do teor de reticulante em membranas RS40/PVA99-xGlu.....	91
Figura 62: Relação da permeabilidade a metanol e etanol com o aumento do teor de BZ em membranas RS40/PVA86-xBZ.....	92
Figura 63: Relação da permeabilidade a metanol com o aumento do grau de sulfonação em membranas RS/PVA86.	93
Figura 64: Curvas de polarização das membranas RS40/PVA testadas em célula a combustível a H ₂ : (a) curvas tensão \times corrente e (b) curvas potência \times corrente.	94
Figura 65: Fotografia de uma das membranas (a) com partículas de catalisador aderidas e (b) outra que sofreu falha mecânica.	95

Índice de Tabelas

Tabela 1: Comparação entre as características de tipos de célula a combustível [adaptado de 10].	4
Tabela 2: Exemplos de polímeros eletrólitos de cadeia aromática citados na literatura	12
Tabela 3: Valores de IEC de membranas fluoradas comerciais, citados na literatura [101]	24
Tabela 4: Composição, códigos e espessuras das membranas obtidas com PVA e RS	30
Tabela 5: Composição, códigos e espessuras das membranas obtidas com RS/PVA com composto imidazólico	31
Tabela 6: Composição, códigos e espessuras das membranas obtidas RS/PVA com ácido antimônico ou copolímero fosfonado	32
Tabela 7: Valores de temperatura de perda de massa máxima e percentual de perda da RS e resíduo.	43
Tabela 8: Números de onda e suas atribuições referentes ao PVA	46
Tabela 9: Valores de $\Delta H_{fusão}$ e χ_C do PVA86 e PVA99 obtidos por DSC	47
Tabela 10: Valores de percentual de inchamento das membranas semi-IPN RS52/PVA em função do tipo de PVA e teor de Glu	52
Tabela 11: Capacidade de troca iônica das membranas RS52/PVA-xGlu em função do tipo de PVA e teor de Glu	54
Tabela 12: Valores de resistência e condutividade das membranas em função da quantidade de Glu (RS52/PVA86-xGlu e RS52/PVA99-xGlu)	55
Tabela 13: Valores de temperaturas de perda de massa máxima, percentual de perda de massa e resíduo da série de membranas RS48/PVA86-xBZ	64
Tabela 14: Valores de resistência e condutividade das membranas	72
Tabela 15: Valores de resistência e condutividade das membranas	72
Tabela 16: Valores de temperaturas de perda de massa máxima e percentual de perda de massa das membranas RS/PVA86, RS/PVA86-40RF e RS/PVA86-40AA obtidas por TGA	75
Tabela 17: Grau de inchamento das membranas RS/PVA modificadas com ácido antimônico.	76
Tabela 18: Valores de resistência e condutividade das membranas semi-IPN RS/PVA contendo ácido antimônico	77
Tabela 19: Valores de resistência e condutividade dos ensaios a seco e úmido da série de membranas RS40/PVA86-xBZ	81
Tabela 20: Valores de resistência e condutividade dos ensaios a seco e úmido da série de membranas RS52/PVA86-xGlu e RS52/PVA99-xGlu	83
Tabela 21: Valores de índice de refração medidos para as amostras obtidas em ensaio de permeabilidade a metanol e etanol	86

Lista de abreviaturas e símbolos

- χ_C – Percentual de cristalinidade
- $\Delta H_{fusão}$ – Calor de fusão
- $\Delta H_{fusão}^0$ – Calor de fusão do polímero 100% cristalino
- AA – Ácido antimônico
- ADEFC – Célula a combustível etanol direta alcalina
- ADMFC – Célula a combustível metanol direta alcalina
- BisBZ – 1,4-Bis(N-benzoimidazolil) butano
- BZ – Benzoimidazol
- C_B – Concentração da solução no compartimento B da célula de difusão
- DMA – Análise dinâmico mecânica
- DSC – Calorimetria diferencial de varredura
- DTG – Derivada de perda de massa
- E' – Módulo de armazenamento
- E'' – Módulo de perda
- EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- Glu – Glutaraldeído
- GS – Grau de sulfonação
- IEC – Capacidade de troca iônica
- IPN – Rede de polímeros interpenetrantes
- IR – Índice de refração
- MEA – *Membrane Electrode Assembly*
- PEM – *Proton Exchange Membrane*
- PVA – Álcool polivinílico
- PVA86 – Álcool polivinílico com grau de hidrólise igual a 86%
- PVA99 – Álcool polivinílico com grau de hidrólise igual a 99%
- RS48/PVA86-xBZ – Membranas obtidas a partir de PVA86, copolímero 48% sulfonado, com diferentes quantidades de benzoimidazol
- RS48/PVA86-xGlu – Membranas obtidas a partir de PVA86 reticulado com diferentes quantidades de glutaraldeído e copolímero 48% sulfonado
- RS – Copolímero estireno-indeno (resina) sulfonado

St-In – Estireno-indeno
TGA – Análise termogravimétrica
 T_{\max} – Temperatura de decomposição de massa máxima em TGA
 T_g – Temperatura de transição vítrea
PEMFC – Célula a combustível membrana eletrólito polimérica
PEEK – Poli(éter éter cetona)
SPEEK – Poli(éter éter cetona) sulfonado
PBI – Polibenzoimidazol
PEO - Poli(óxido de etileno)
PVdF – Poli(fluoreto de vinilideno)
PMMA – Polimetilmetacrilato
PES – Poli(p-sulfeto de fenileno)
PEM – Membrana eletrólito polimérica
PFSA – Ácido perfluorsulfônico
 R_b – Resistência do sistema
RF – Copolímero estireno-indeno (resina) fosfonado
 Z' – Impedância real
 Z'' – Impedância imaginária
ZrP – Hidrogenofosfato de Zircônio

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidas membranas eletrólito poliméricas, a partir de copolímero estireno-indeno (St-In) e poli(álcool vinílico) (PVA) para avaliação de seu desempenho em célula a combustível. Para tanto o copolímero estireno-indeno foi sulfonado com sulfato de acetila obtido pela reação de anidrido acético e ácido sulfúrico, com inserção de grupos sulfônicos na cadeia macromolecular, os quais são os responsáveis pela condutividade protônica na membrana. O copolímero estireno-indeno sulfonado foi combinado com álcool polivinílico (PVA) na forma de rede de polímeros semi-interpenetrantes (semi-IPN), variando-se o grau de sulfonação do copolímero estireno-indeno, o grau de hidrólise do PVA e a quantidade do agente de reticulação.

As membranas foram preparadas com e sem benzoimidazol (BZ), utilizado como base de Lewis ou agente protonante. O polímero eletrólito foi caracterizado por FTIR, DSC e TGA. As membranas contendo este foram avaliadas por análise térmica (TGA, DSC e DMA), absorção de água, capacidade de troca iônica, condutividade, permeabilidade à etanol e metanol. A mistura de PVA com o polímero polieletrólito viabilizou a obtenção de membranas com boa resistência mecânica, no entanto, aquelas contendo copolímero estireno-indeno com alto grau de sulfonação apresentaram alto teor de absorção de água. Membranas previamente selecionadas foram avaliadas em protótipo de célula a combustível, e os resultados mostraram que as propriedades da membrana são dependentes da sua composição. O uso de benzoimidazol propiciou maior estabilidade térmica à membrana, bem como um aumento da condutividade desta em até 1000 vezes, dependendo da concentração da mesma nas membranas. Apesar das membranas desenvolvidas não terem apresentado estabilidade adequada nos testes em protótipo de célula a combustível a hidrogênio, estas mostraram grande potencial na condução de prótons, devendo ser ainda melhoradas quanto a sua estabilidade térmica. Por outro lado, o polímero eletrólito mostrou ter potencial de aplicação em outras aplicações tecnológicas, tal como plastificante ou aditivo em tintas a base água.

Abstract

In this work, polymer electrolyte membranes, based on styrene-indene copolymer (St-In) and polyvinyl alcohol (PVA), have been developed, to evaluate its use in fuel cells. Thus the copolymer styrene-indene was sulfonated with acetyl sulfate obtained by reaction of acetic anhydride and sulfuric acid, thus producing the functionalization of the polymer backbone by the introduction of sulfonic groups, which are responsible for the proton conductivity. The sulfonated styrene-indene copolymer was combined with polyvinyl alcohol to form semi interpenetrating polymer network (semi-IPN) varying the sulfonation degree of St-In, the PVA degree of hydrolysis and the crosslinking agent ratio.

The membranes were prepared with and without benzimidazole (BZ) as Lewis base or protonic agent. The polymer electrolyte was characterized by FTIR DSC and TGA. The membranes were evaluated by thermal analysis, water uptake, ion exchange capacity, ethanol and methanol permeability. The mixture PVA/electrolyte polymer allowed the obtain of membranes with good mechanical strength, however those containing St-In with higher sulfonation degree had higher water uptake. Membranes previously selected were evaluated on their performance in fuel cell prototype and the results showed that the properties are dependent on membranes composition. The addition of benzimidazole modifier compound increased the thermal stability of membranes and its effect on conductivity was positive only up to certain concentration, reaching up to 1000-fold increase in the values of membranes conductivity.

Despite the developed membranes have not shown adequate stability on prototype hydrogen fuel cell tests, these showed great potential in the proton conduction and should be further improved and its thermal stability. On the other hand, the electrolyte polymer showed to have potential applications in other applications technological, such as plasticizer or additive in water based paints.

1. Introdução

O desenvolvimento e o uso de energia sustentável envolvem aspectos político, econômico e ambiental, porque resulta na redução do consumo de combustíveis fósseis (fonte não renovável) e da poluição do meio ambiente. Neste contexto, diferentes tipos de células a combustível foram desenvolvidas, sendo altamente promissora aquelas que utilizam membrana eletrólito polimérica, considerando-se a aplicação destas em bens móveis tipo automóvel, celulares, computadores, etc.

Células a combustível com membrana polímero eletrólito ou tipo PEM têm se mostrado uma alternativa promissora no desenvolvimento de veículos movidos à eletricidade sendo não poluentes. No entanto, o uso generalizado deste tipo de sistema ainda encontra muitos obstáculos devido ao alto custo dos materiais empregados, principalmente os eletrodos de platina, bem como a membrana atualmente utilizada (Nafion[®]) a base de polímero fluorado [1]. A vantagem do uso de membranas eletrólito poliméricas na condução de espécies iônicas que se encontrem essencialmente dissociadas numa célula a combustível, é que estas são membranas flexíveis mais resistentes, ou seja, com melhores propriedades mecânicas. Devido ao fato de não serem sólidos rígidos ou quebradiços, as membranas poliméricas são capazes de apresentar bom contato interfacial com os eletrodos da célula, podendo este contato pode ser preservado mesmo sob condições de fadiga e variação do volume associada à carga e descarga da célula [2].

A membrana Nafion[®], além do seu alto custo apresenta limitação de desempenho em altas temperaturas devido à necessidade de hidratação da mesma, já que a água desempenha papel importante na condução dos prótons através desta. Assim, muitas pesquisas têm sido realizadas a fim de se desenvolver membranas de menor custo, ou que possam ser utilizadas em condições de baixa umidade, ou que apresentem alta estabilidade térmica para uso em temperaturas superiores às atualmente utilizadas.

Dentre as alternativas possíveis para a substituição da membrana Nafion[®], encontram-se as membranas baseadas em polímeros de cadeia hidrocarbônica, de custo inferior ao dos polímeros fluorados, com propriedades condutoras devido à inserção nestes de grupamentos responsáveis pelo transporte de prótons na membrana. A sulfonação de polímeros tem sido uma opção eficiente e versátil para a inserção de grupos sulfônicos e produção de polímeros eletrólitos ou eletrólitos poliméricos, sendo possível controlar o grau de sulfonação do polímero, de forma a maximizar a condutividade protônica nas membranas polieletrólitos e a insolubilidade destas em água [3,4]. Membranas a base de polímeros não fluorados com alto

potencial de aplicação tem sido desenvolvidas a partir de polímeros aromáticos tipo o poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli(sulfonas) e poli(benzoimidazol), sendo estes polímeros de policondensação contendo grupos funcionais em sua cadeia macromolecular [5-7].

Este trabalho visa contribuir no desenvolvimento de membranas polímero eletrólito de menor custo, para uso nas mesmas condições operacionais das membranas Nafion[®] ou em condições de temperatura e umidade controladas. Diferentemente dos polímeros aromáticos utilizados, neste trabalho polímeros hidrocarbônicos aromáticos não fluorados e sem heteroátomos na cadeia principal, sendo estes copolímeros de estireno-indeno (St-ind), foram utilizados como precursores na obtenção de polímeros eletrólitos e preparação de membranas condutoras de prótons. Tais polímeros são resinas de baixo custo e facilmente sulfonados em comparação com os polímeros aromáticos polares [8]. Neste trabalho, membranas de PVA com (St-Ind) sulfonado foram modificadas com benzoimidazol, utilizado como agente protonante, como método alternativo na produção de novo tipo de membrana polímero eletrólito catiônica.

2 Revisão Bibliográfica

Esta revisão apresenta uma breve descrição sobre eletrólitos, o uso de polímeros como eletrólitos, os tipos de redes de polímeros interpenetrantes, a caracterização de membranas eletrólitos, e a aplicação destas membranas em células a combustível.

2.1 Células a combustível

O interesse em tecnologia de energia sustentável tem crescido ao longo dos anos a fim de reduzir o consumo de combustíveis fósseis e devido a preocupação com o meio ambiente. O protocolo de Kyoto estimulou as atividades de pesquisa em tecnologia de energia renovável em todos os setores industriais [1].

O princípio básico de operação de uma célula a combustível de Hidrogênio é extremamente simples. A primeira demonstração de uma célula a combustível foi feita por William Grove em 1839 utilizando um experimento através do qual uma corrente elétrica foi passada pela água, de modo a obter hidrogênio e oxigênio a partir da água. Em seguida, por eletrólise reversa, hidrogênio e oxigênio se recombinaram, formando água novamente [9].

Células a combustível são células galvânicas nas quais a energia de uma reação química é convertida em energia elétrica através de um sistema formado basicamente por dois eletrodos (ânodo e cátodo) e um eletrólito.

Para entender como a reação entre H_2 e O_2 produz corrente elétrica, é necessário considerar as reações que ocorrem em cada eletrodo. Alguns detalhes podem variar de um tipo de célula para outro, mas a célula como a utilizada no experimento de Grove é a mais simples e comum. Na maioria das células a combustível, o ânodo é alimentado com hidrogênio e então ocorre a ionização deste, por reação catalítica, convertendo o hidrogênio, H_2 , em prótons H^+ e elétrons. Os prótons atravessam o eletrólito, no sentido do ânodo para o cátodo. No cátodo ocorre a alimentação por oxigênio retirado do ar. Os elétrons e os prótons reagem com o oxigênio, formando moléculas de água com liberação de calor devido à reação exotérmica. Os elétrons provenientes da oxidação do H_2 circulam por um circuito externo gerando uma corrente elétrica no sentido do cátodo, o terminal positivo. Esta reação está esquematizada na Fig. 1.



Figura 1: Esquema das reações que ocorrem no ânodo e no cátodo da célula a combustível.

Os elétrons produzidos no ânodo passam através de um circuito elétrico em direção ao cátodo, enquanto os prótons permeiam o eletrólito, o qual deve permitir somente passagem dos íons H^+ e não dos combustíveis.

Embora seja liberado calor, a energia de ativação para que a reação ocorra deve ser atingida. Como a energia da reação é alta, esta é reduzida pelo uso de catalisadores, aumento da temperatura e da área do eletrodo o que leva a um aumento da velocidade da reação [9].

As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, e a Tab. 1 mostra os diferentes tipos de células e suas principais aplicações [10].

Tabela 1: Comparação entre as características de tipos de célula a combustível [adaptado de 10].

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de T (°C)	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 - 90	espaçonaves
Membrana (PEMFC)	Polímero (Nafion [®]) (H ₃ O ⁺)	80 - 90	veículos automotores, espaçonaves; mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	unidades estacionárias (100kW até alguns MW); cogeração eletricidade/calor
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	unidades estacionárias (algumas centenas de kW); cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 900	unidades estacionárias (algumas centenas de kW); cogeração eletricidade/calor

Para cada aplicação há uma eficiência ótima que resulta no melhor rendimento produzido pela célula. Esta eficiência ótima é função das características de desempenho da célula, dependendo também do custo da célula, seu tempo de vida útil e do custo do combustível [11]. Para medir a eficiência de uma célula a combustível deve-se definir seu potencial teórico, que depende das reações eletroquímicas entre os diferentes combustíveis e oxigênio, além de parâmetros termodinâmicos.

O trabalho elétrico pode ser definido como [12]:

$$W_{el} = -nFE \quad \text{Equação 1}$$

onde n = número de elétrons por molécula de H₂; F = constante de Faraday; E = potencial.

Em uma célula galvânica, a quantidade de energia elétrica gerada corresponde à

energia livre de Gibbs (ΔG):

$$W_{el} = -\Delta G \quad \text{Equação 2}$$

O valor máximo de tensão produzida (tensão de circuito aberto) em uma célula a combustível é específica da reação global ocorrida na célula. A partir das Eq. 1 e 2 o potencial teórico da célula a 25°C e 1 atm está representado na Eq. 3:

$$E_{25^\circ C, 1 atm} = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237,340 \text{ Jmol}^{-1}}{2 \times 96485 \text{ Asmol}^{-1}} = 1,23 \text{ V} \quad \text{Equação 3}$$

Em uma situação ideal, o potencial teórico ótimo (1,23 V) seria atingido em todas as correntes operacionais. No entanto, as células a combustível atingem este potencial somente em condições de circuito aberto e a voltagem cai com o aumento da corrente. O comportamento elétrico de uma célula combustível PEMFC é determinado pela tensão máxima que pode ser produzida pela célula (E_0) e pelas perdas energéticas existentes durante sua operação.

Dentre as principais perdas a serem consideradas estão as perdas por ativação (V_{av}) e concentração (V_{con}) no ânodo e no cátodo, e a perda pela resistência ôhmica da célula (V_{ohm}), sendo que cada uma delas ocorre predominantemente durante um regime de carga (valor de corrente elétrica) operacional da célula, produzindo um comportamento típico. Este fenômeno é conhecido como polarização e está representado pela curva de polarização na Fig. 2.

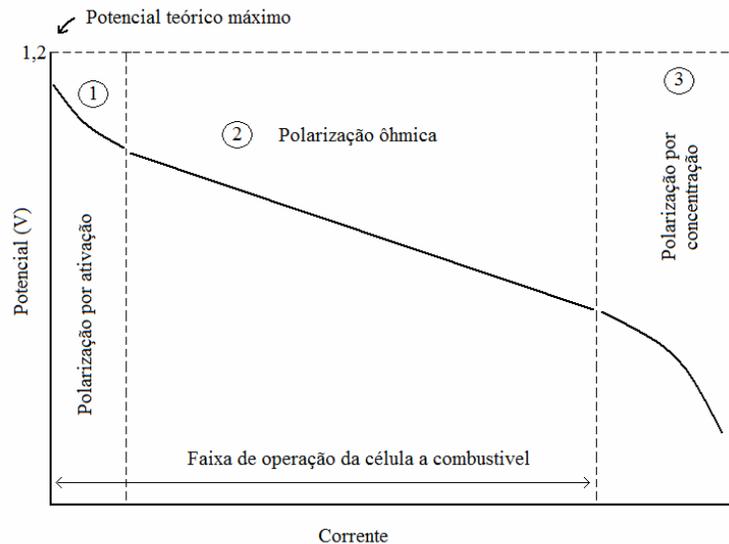


Figura 2: Curva de polarização típica de uma PEMFC [adaptado de 13].

A curva de polarização caracteriza o potencial em função da corrente, de modo que mostra a eficiência eletroquímica da célula em qualquer corrente uma vez que a eficiência é a razão entre o potencial e o potencial teórico ótimo.

A polarização é causada por fatores físicos e químicos associados com elementos da célula. Estes fatores limitam o processo de reação quando a corrente está fluindo. A ativação por polarização está relacionada à barreira de energia que deve ser suplantada para iniciar a reação química entre os reagentes. Em baixa corrente a taxa de transferência de elétrons é baixa e uma porção do potencial é perdida para compensar a falta de atividade eletro catalítica.

A polarização por perda ôhmica ocorre devido à perda resistiva, que acontece no eletrólito, nos eletrodos e nas conexões terminais da célula. A polarização por concentração ocorre quando as reações dos eletrodos são impedidas pelo efeito de transferência de massa. Nesta região os reagentes são consumidos em taxas maiores que podem ser fornecidos, enquanto o produto é mais formado do que consumido. Estes efeitos inibem as reações e o potencial cai a zero.

A tecnologia de células a combustível pode ser aplicada em diversas áreas e tem-se observado avanços significativos em diferentes componentes destas, como no desenvolvimento de catalisadores, eletrólitos, estrutura dos eletrodos, bem como no entendimento teórico da difusão do gás e da estrutura da célula [14].

As células PEM são abastecidas com hidrogênio, o qual é usado puro (PEMFC) ou proveniente da reforma de gás natural, metanol (DMFC) [15] ou até mesmo etanol (DEFC).

2.1.1 PEMFC

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com foco em célula a combustível com membrana polimérica (PEMFC). Este tipo de célula é abastecido com Hidrogênio e utiliza uma membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito, a qual é comprimida entre dois eletrodos porosos eletricamente condutivos. Estes eletrodos são geralmente feitos de tecido de carbono ou fibra de carbono e na interface entre o eletrodo e a membrana há uma camada com partículas de catalisador. O catalisador é composto normalmente por partículas nanométricas de platina dispostas de modo aleatório que atuam tanto na reação de oxidação quanto na de redução.

O esquema básico de funcionamento de uma PEMFC está ilustrado na Fig. 3. Como pode ser visto, o hidrogênio entra no ânodo, onde sofre reação de oxidação e libera elétrons. Os prótons liberados pela oxidação atravessam a membrana polimérica (eletrólito) e no

cátodo sofrem reação de redução com formação de água.

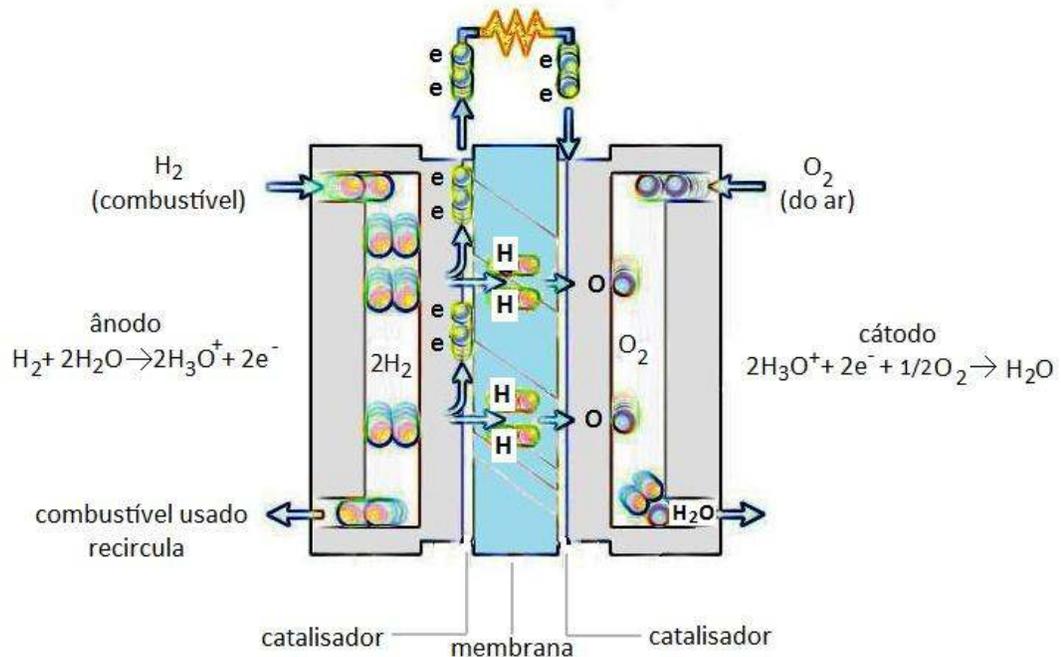


Figura 3: Esquema básico da estrutura e funcionamento de uma PEMFC [adaptado de 16].

Fisicamente, cada célula a combustível consiste de uma união da membrana com os eletrodos, conhecido como MEA (*Membrane Electrode Assembly*), a qual consiste do ânodo, cátodo, eletrólito e catalisador, pressionados entre duas placas feitas de grafite. O conjunto de vários MEAs conectados em série forma uma pilha, conhecida como *stack*.

PEMFCs têm sido muito estudadas atualmente devido seu potencial e aplicabilidade. Existem desafios econômicos e técnicos que precisam ser superados a fim de possibilitar a comercialização das células a combustível. Os dois maiores obstáculos tem sido custo e desempenho, e para isto pesquisas vêm sendo realizadas para se encontrar uma membrana alternativa e materiais de menor custo com desempenho equivalente ou superior aos desenvolvidos até o momento.

2.1.2 DMFC e DEFC

Além de utilizar o hidrogênio na forma molecular na alimentação da célula, metanol e etanol também têm sido estudados como combustível para célula do tipo metanol e etanol direta (DMFC e DEFC, respectivamente). Neste caso, ocorre a conversão do combustível em dióxido de carbono e hidrogênio no ânodo do sistema.

Dentro do estudo de células PEM, a célula a combustível a metanol direta (DMFC) tem atraído a atenção para uso em eletrônicos portáteis devido suas vantagens como baixa temperatura de operação, facilidade de armazenamento do combustível e características explosivas inferiores quando comparadas às células de hidrogênio. O maior foco tem sido nas células utilizando metanol, no entanto, o etanol apresenta algumas vantagens por ser menos tóxico e devido a infra-estrutura de distribuição já existente [17].

Apesar das vantagens do uso de etanol e metanol, a comercialização deste tipo de célula ainda é inviável pelo baixo desempenho devido à cinética de reação no ânodo ser lenta e à alta difusividade destes álcoois nas membranas perfluorsulfonadas atualmente utilizadas em PEMFC. Esta permeabilidade através da membrana, passando do ânodo ao cátodo [18,19], além de resultar em desperdício de combustível, pode ainda causar o envenenamento do catalisador de platina no cátodo [20]. A solução para este problema é a utilização de membranas que possuam baixa permeabilidade a etanol e metanol.

2.1.3 Camada catalítica

A camada catalítica da PEMFC tem uma estrutura complexa com partículas de catalisador, em geral platina, depositadas em suporte de carbono, material hidrofóbico e um ionômero, em geral utilizado como ácido perfluorsulfônico hidratado incorporado na camada como uma solução de Nafion. O abastecimento dos gases (hidrogênio e oxigênio) é feito através de canais hidrofóbicos na superfície do catalisador. O ionômero proporciona a condutividade iônica na camada catalítica. O volume de carbono e do ionômero deve ser o suficiente para gerar valores altos o suficiente de condutividade iônica e eletrônica.

2.1.4 Camada de difusão de gás

A camada de difusão deve ter porosidade suficiente para permitir o fluxo dos gases e da água liberada como produto. No entanto, estes poros não devem ser muito grandes, uma vez que o catalisador está presente na forma de partículas muito pequenas na camada catalítica, frente a camada de difusão. É necessário que apresente certa flexibilidade para manter o contato elétrico e ao mesmo tempo não pode ser muito flexível, apresentando certa rigidez para manter a estrutura firme [21].

2.1.5 Membrana

A membrana na PEMFC por funcionar como eletrólito do sistema, deve exibir condutividade protônica relativamente alta, baixa permeabilidade ao combustível e estabilidade química e mecânica. A operação em temperaturas mais altas reduz o risco de

envenenamento do catalisador, aumenta a cinética das reações nos eletrodos e diminui a quantidade de catalisador necessária [22].

As membranas disponíveis comercialmente para PEMFC são as de ácido perfluorsulfônico (PFSA), como a Flemion[®] (Asahi Glass), Aciplex[®] (Asahi Chemicals), Dow[®] (Dow Chemical), Hyflon[®] (Solvay), sendo a membrana Nafion[®] da DuPont a que tem sido mais comercializada para este fim devido sua alta condutividade e estabilidade mecânica e térmica [23]. A membrana Nafion[®] consiste de uma cadeia de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) com cadeias laterais de flúor-diéter finalizadas por grupos sulfônicos. Sua estrutura é resultado da copolimerização de um comonômero éter-vinílico perfluorado com tetrafluoretileno, que dá a esta membrana não só estabilidade oxidativa mas também excelente condutividade iônica [24]. No entanto esta membrana apresenta alto custo (US\$ 600 – 1200 m⁻²), permeabilidade ao metanol, além de não operar de forma eficaz em temperaturas superiores a 80°C [25] uma vez que só exibem condutividade protônica adequada em alto grau de hidratação. Sua estrutura química está exibida na Fig. 4.

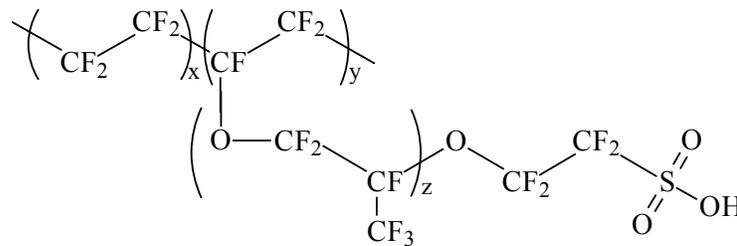


Figura 4: Estrutura química da Nafion.

As membranas PFSA formam um sistema de duas fases quando totalmente hidratadas, possuindo água dispersa como uma segunda fase em uma fase primária polimérica. A mobilidade dos prótons através deste material é facilitada pela solvatação inicial dos grupos sulfônicos seguido pelo transporte via estrutura de difusão e/ou mecanismo de difusão veicular. A presença de água é vital na formação e mobilidade protônica. Este requerimento de hidratação das membranas perfluorsulfonadas restringe a temperatura máxima de operação das células combustíveis à temperatura de ebulição da água [26]. A Fig. 5 ilustra a estrutura morfológica dos agregados iônicos das membranas perfluorsulfonadas.

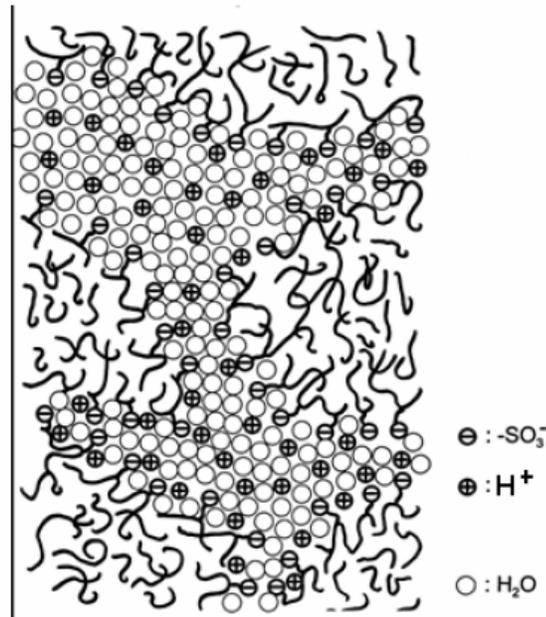


Figura 5: Esquema da estrutura morfológica em agregados iônicos das membranas PFSA [27].

2.2 Polímeros eletrólitos

Eletrólitos são substâncias que formam íons quando em solução ou no estado fundido, tornando-se condutoras [28]. Os eletrólitos podem ser classificados em sólido, líquido e gasoso (plasma), embora este último não seja muito comum. Entre os eletrólitos líquidos, as soluções aquosas são as mais comuns. No entanto, existem eletrólitos líquidos de soluções não aquosas, que são chamados de eletrólitos não convencionais, dentre os quais, podem-se citar os eletrólitos orgânicos e os sais fundidos [29].

O termo eletrólito é utilizado para classificar materiais ou compostos que possuem grupos ionizáveis e que em presença de solvente polar se dissociam liberando cargas [23,30].

Os eletrólitos poliméricos contrastam com os condutores iônicos sólidos usuais baseados em cerâmicas como β -alumina sódica, vidros e cristais inorgânicos, no que diz respeito ao modo de transporte de carga e ao valor de condutividade que pode ser até 1000 vezes inferior, no caso dos polímeros [31]. O poli(óxido de etileno) (PEO) é um exemplo de polímero eletrólito o qual foi exaustivamente estudado há anos como polieletrólito. A temperatura ambiente, sua aplicação como eletrólito sólido é limitada devido a presença de domínios micro-cristalinos que impedem a mobilidade dos íons por bloquear o caminho destes e reduzir a flexibilidade do polímero. Este fato levou a busca por modificações na estrutura do PEO a fim de eliminar sua cristalinidade [32-34]. Outro polímero exaustivamente utilizado como polieletrólito tem sido o copolímero do ácido perfluorsulfônico utilizado na

fabricação de membranas catiônicas de uso em eletrodialise bem como em células a combustível tipo PEM [35], descrito anteriormente.

Outros polímeros eletrólito estudados tem sido os a base de poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) [5,6,36,37], poli(fluoreto de vinilideno) (PVdF) [38-41], polimetilmetacrilato (PMMA) [40,42,43], polibenzoimidazol (PBI) [7,44-46], policloreto de vinila [47-49] além dos naturais, como proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos [25].

Numerosos trabalhos têm se dedicado a explorar o uso de eletrólitos poliméricos com alta condutividade iônica, alta estabilidade química, térmica e eletroquímica e alta resistência mecânica para aplicação como membranas, ou seja, como uma interface entre duas fases adjacentes agindo como uma barreira seletiva, regulando o transporte de substâncias entre dois compartimentos. Polímeros com estrutura adequada para modificação química e obtenção de polieletrólitos têm sido obtidos através de polimerização por policondensação (PES, PEEK, PPO e PBI) e por polimerização por adição pelo uso de monômeros insaturados reativos, por exemplo, estireno, tetrafluoretileno ou copolimerização destes com outros monômeros específicos, como no caso do copolímero fluorado utilizado para obtenção da membrana Nafion[®].

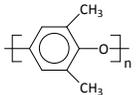
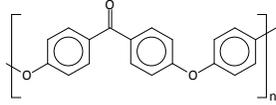
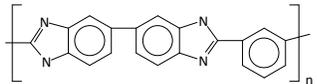
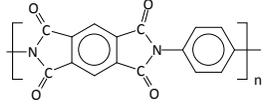
Polibenzoimidazol tem sido usado em reação de derivatização por possuir duas ligações N-H potencialmente reativas por unidade de repetição e a substituição destes nitrogênios não altera a conformação da cadeia polimérica. Além disso, o PBI é um polímero básico ($pK_a = 5,5^{13}$) que pode ser facilmente misturado com um ácido forte para formar um sistema chamado ácido-dopado. A imersão de um filme de PBI em ácido fosfórico aquoso leva a um aumento na condutividade e estabilidade térmica [22].

Gielseman e colab. [50] utilizaram o poli(2,2'-*m*-fenileno-5,5'-bibenzimidazol) para preparar uma nova família de polieletrólitos contendo grupos sulfonados alifáticos ou aromáticos. Para tanto, foi utilizada técnica de formação de poliânion, seguida por reação com um íon apropriado. Os polímeros obtidos exibiram solubilidade superior à do material de partida mantendo sua estabilidade térmica.

Com referência aos estudos descritos na literatura pode-se observar que os polieletrólitos mais utilizados têm sido aqueles de polímeros de natureza aromática mostrados na Tab. 2. Modificações químicas podem ser feitas nos polímeros, levando a novas aplicações. O processo de sulfonação incorpora grupos ácido sulfônicos na cadeia polimérica através de ligações covalentes, podendo aumentar a hidrofiliabilidade, a condutividade iônica e flexibilidade da cadeia. Estas características levam ao possível uso em aplicações biomédicas

e sistemas eletroquímicos como polietileno compatível com sangue, membranas para bateria alcalina e componentes para célula combustível [51].

Tabela 2: Exemplos de polímeros eletrólitos de cadeia aromática citados na literatura

Polímero	Característica	Referência
Polióxido fenileno 	- Sulfonado	Liu e colab. [52]
Poli(éter éter cetona) (PEEK) 	- Sulfonado - Sulfonado e nanocomposito	Kim e colab. [30] Tripathi e colab. [53]
Polibenzoimidazol (PBI) 	- Dopado com ac. fosfórico - Modificado - Funcionalizado com KOH	Hou e colab. [7] Gielseman e colab. [50] Hou e colab. [54]
Poli(imidas) 	- Sulfonada e com grupos BZI	Li e colab. [55]

Na literatura podem-se encontrar trabalhos com métodos de sulfonação diferentes. Rozière e Jones [56] descrevem uma maneira de funcionalizar o PBI, no qual este reage com ácido sulfúrico, em atmosfera inerte, em temperatura entre 450-600° durante até 120 segundos.

A sulfonação também pode ser feita por reação direta com um reagente apropriado. Os reagentes de sulfonação utilizados incluem ácido sulfúrico, ácido clorosulfônico, óxido de enxofre e complexo formado com ácido trimetilsililclorosulfônico.

Sherazi e colab. [57] prepararam membranas de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) graftizado com poliestireno (PS) sulfonadas com ácido clorosulfônico. A sulfonação dos filmes UHMWPE-g-PS foi realizada por imersão dos filmes em uma solução 0,2 M de ácido clorosulfônico em dicloroetano por um período inicial de 5 h a 50°C, seguido por imersão em temperatura ambiente durante a noite. Após a imersão, as membranas foram lavadas com dicloroetano e diclorometano para remoção do ácido residual e finalmente com água.

Lau e Ismail [58] sulfonaram PEEK através de sua dissolução em ácido sulfúrico concentrado. A reação ocorreu a 55 °C durante 3 h e após a solução foi vertida em gelo para precipitação do SPEEK. O produto foi submetido a lavagens com água e seco a 70 °C. SPEEK com grau de sulfonação superior foi obtido com o aumento da temperatura para 65 °C.

Kang e colab. [59] sintetizaram PBI a partir de 4,4'-dimetilbifenil (DMBP) sulfonado. A sulfonação foi feita através da adição lenta de DMBP em ácido sulfúrico em banho de gelo, seguida por aquecimento a 60 °C, 80 °C e 90 °C em diferentes tempos reacionais. Após resfriamento o produto foi precipitado em banho de gelo.

Também têm sido desenvolvidas membranas dopadas com ácido fosfórico, o qual age como fonte de prótons e como solvente. Em baixa umidade, essas membranas com ácido fosfórico apresentaram alta condutividade em temperaturas próximas a 200°C [60]. Além disso, o uso de materiais fosfonados está sob consideração há algum tempo, no entanto ainda com sucesso limitado.

Parcero e colab. [61] fizeram um estudo com polímeros com funcionalização mista, obtidos pela sulfonação de polímeros previamente fosfonados. Os autores observaram que os polímeros somente fosfonados apresentaram maior estabilidade térmica que os somente sulfonados, mas os valores de condutividade foram inferiores.

2.3 Membranas polímero eletrólito

O processo de obtenção de membranas requer cuidados técnicos e o limite de desempenho é determinado pela própria membrana. O transporte passivo através de membranas ocorre como consequência de uma força direcional, como a diferença no potencial químico por um gradiente através da membrana na concentração ou pressão, ou por um campo elétrico. A estrutura de barreira da membrana pode ser classificada de acordo com seu caráter poroso. Membranas íon seletivas podem ser usadas em diferentes aplicações como eletrodialise [62-64], supercapacitores [65], sensores [66] e em tecnologia de célula a combustível [56-68].

A pesquisa no desenvolvimento de membranas para PEMFC tem-se ampliado na busca de materiais que possuam melhores características com relação à potência, energia, ciclo de vida, desempenho com catalisadores mais baratos e eficiência maior que os já existentes.

Resinas hidrocarbônicas têm sido uma alternativa promissora para a produção de membranas com menor custo em relação às perfluoradas, disponíveis atualmente no mercado. Sua estrutura permite a introdução de grupos substituintes polares capazes de aumentar a

hidrofilicidade e condutividade da membrana [69]. Polímeros como o poli(p-sulfeto de fenileno) (PES), poli(éter-éter-cetona) (PEEK) [6], polisulfona (PSU) [44,70], poli(óxido de fenileno) (PPO) e polibenzimidazol (PBI) [7,44,46] têm sido utilizados como precursores para obtenção de eletrólitos poliméricos.

A obtenção, caracterização e análise de membranas próton condutoras a base de polióxido de etileno já vem sendo estudada há alguns anos [71,72]. Herranen e colab. [73] avaliaram o uso de PEO com grupos sulfônicos e diferentes massas molares, como polieletrólito. Os filmes foram estáveis em umidade relativa de até 75% e alguns valores de condutividade, que foram avaliados através de espectroscopia de impedância, atingiram valores de 10^{-3} S/cm em temperatura ambiente.

Polímeros de cadeia totalmente aromática geralmente exibem alta estabilidade térmica, resistências mecânica e química. Enquanto essas propriedades são úteis para muitas aplicações industriais, por outro lado estes polímeros exibem baixa solubilidade e infusibilidade. A modificação da estrutura desses polímeros pode facilitar a solubilidade sem sacrificar as propriedades desejáveis dos polímeros aromáticos [74].

Liu e colab. [52] obtiveram membranas polieletrólito ácido-base a partir de polióxido fenileno sulfonado e benzoimidazol. A estabilidade térmica, propriedades dinâmico-mecânicas e condutividade protônica foram medidas em condições de operação de célula a combustível de temperatura intermediária. As curvas de TGA revelaram que os materiais compósitos obtidos apresentam alta estabilidade térmica, e a condutividade protônica aumentou com a temperatura. Foram avaliadas diferentes razões entre SPPO e BZ e os testes para avaliação de uso das membranas em células a combustível mostraram a aplicabilidade da membrana de SPPO-2BnIm em temperatura intermediária em condições não umidificadas.

Hou e colab. utilizaram PBI para desenvolvimento de membrana para células a combustível, em meio alcalino, etanol direta (ADEFEC) [7] e metanol direta (ADMFC) [54]. A funcionalização do PBI foi feita com KOH, que segundo os autores, auxilia na obtenção de valores de condutividade comparáveis aos obtidos em outros trabalhos da literatura. Os resultados apresentados mostraram que os filmes apresentaram valores de permeabilidade ao etanol bem inferior aos valores da Nafion[®]. Com relação à permeabilidade ao metanol, à temperatura ambiente, os valores obtidos foram de uma ordem de magnitude inferiores aos valores obtidos com a membrana Nafion[®].

Copolímeros de PBI e poli(arileno éter sulfona) com blocos de diferentes tamanhos foram desenvolvidos e avaliados como membrana para aplicação em alta temperatura por Lee e colab. [75]. Os autores observaram a presença de duas nanofases que se tornaram mais

distintas com o aumento do comprimento dos blocos. Para obtenção de membranas com condutividade protônica, estas foram imersas em ácido fosfórico em diferentes concentrações. Os valores de condutividade medidos a seco, a 200°C foram de até 47×10^{-3} S/cm. Os autores sugerem o sistema de copolímero em bloco dopado com ácido fosfórico como candidato a ser utilizado para aplicação como membrana eletrólito polimérica em alta temperatura e umidade relativamente baixa.

Lin e colab. [76] investigaram as propriedades de PBI em soluções de *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) contendo LiCl. Os autores mostraram que as propriedades das soluções de PBI em DMAc, misturado com LiCl, foram influenciadas pela razão molar de [LiCl]/[BI], onde [BI] é a concentração de benzoimidazol por unidade repetitiva na solução. PBI e poli(tetrafluoretileno) (PTFE) foram utilizados para obtenção de membranas compósitas preparadas a partir de soluções PBI/DMAc/LiCl, a serem utilizadas em célula combustível. As membranas foram avaliadas em célula a combustível a 150°C e a amostra obtida a partir de uma solução com razão molar [LiCl]/[BI] igual a 8 foi a que apresentou melhor desempenho dentre as desenvolvidas.

Uma classe de membranas para aplicação em célula combustível foi preparada [77] com poli(arileno éter cetona) sulfonado (SPAEBPs), com ácido cloro sulfônico, em diferentes graus de sulfonação. Os autores observaram que somente um grupo ácido sulfônico pode ser introduzido por unidade repetitiva sem a degradação do polímero. Os valores de condutividade protônica das membranas chegaram a 83×10^{-3} S/cm a 25°C e 98×10^{-3} S/cm a 80°C.

Membranas de SPEEK com diferentes graus de sulfonação foram preparadas e avaliadas com relação a sua condutividade para uso em capacitor de dupla camada (EDLC) por Kim e colab. [30]. Os polieletrólitos obtidos exibiram condutividade iônica, a temperatura ambiente, entre $1,2 \times 10^{-3}$ – $4,5 \times 10^{-3}$ S/cm, dependendo do grau de sulfonação.

Cui e colab. [40] prepararam membranas a partir de poli(fluoreto de vinilideno) e poli(metacrilato de metila) (PVdF/PMMA) utilizando tetrametileno sulfona como diluente e fizeram imersão destas membranas em um eletrólito líquido a base de LiPF_6 . O efeito do PMMA na morfologia e cristalinidade das membranas foi estudado e foi possível observar que houve separação de fases em teor de PMMA de 40%. A adição de PMMA aumentou a porosidade e reduziu a cristalinidade, o que melhorou a capacidade de absorção de eletrólito pela membrana. O valor máximo de condutividade iônica obtido pelos autores neste estudo foi de $2,45 \times 10^{-3}$ S/cm a 20°C.

Tripathi e colab. [53] prepararam membrana eletrólito a partir de SPEEK e nanocompósito a base de zeólita e hidrogenofosfato de zirconio (ZrP). Na primeira etapa houve infiltração das zeólitas nos poros do polieletrólito para acomodação do condutor protônico (ZrP). A infiltração da zeólita e modificação na superfície da membrana de SPEEK com o ZrP melhorou as propriedades térmicas, mecânicas e estabilidades oxidativa e dimensional em absorção de água. Estas membranas apresentaram valores de condutividade levemente inferiores à Nafion[®] em temperatura de 30°C, porém, a 70°C, exibiram condutividade igual a da Nafion[®] e baixa permeabilidade ao metanol. Os resultados obtidos indicam, segundo os autores, a possibilidade do uso destas PEMs para aplicação em célula combustível em temperatura em torno de 70°C.

Liang e colab. [78] determinaram diferenças microestruturais entre a superfície e a região não superficial da membrana Nafion[®] através de FT-IR. Na superfície, os grupos –SO₃H estão “livres”, não circundados pela cadeia principal. O tratamento térmico feito pelos autores causou alteração na estrutura e nas propriedades físicas da membrana. Em temperaturas acima da T_g, o movimento da cadeia lateral faz com que os grupamentos sulfônicos fiquem mais superficiais do que no meio da massa polimérica diminuindo a energia superficial.

Gruger e colab. [79] utilizaram a combinação de resultados de FTIR e Raman para avaliar a estrutura da membrana Nafion[®] em diferentes graus de hidratação e constaram que independentemente da absorção de água, a estrutura da membrana se mantém.

A estabilidade térmica da Nafion já foi amplamente estudada através de TGA. Lage e colab. [80] estudaram a decomposição térmica de membranas Nafion na forma ácida e na forma de sal e estas apresentaram perfis de decomposição diferentes. As membranas na forma catiônica mostraram-se mais estáveis termicamente do que a na forma ácida, com estabilidade térmica seguindo a seguinte tendência: H⁺ < Li⁺ < Cs⁺ < Rb⁺ < K⁺ < Na⁺. A densidade das cargas pode afetar a interação com os grupos sulfônicos, os quais são responsáveis pela estabilidade térmica.

Devido a sua estrutura, pode ocorrer a formação de aglomerados iônicos quando em estado hidratado, devido a presença de regiões hidrofílica e hidrofóbica. Através destes aglomerados os prótons são conduzidos mais rapidamente devido as ligações de Hidrogênio entre os grupos SO₃⁻ e as moléculas de água ou através da complexação entre H⁺ e H₂O. Sendo assim, a presença de água é necessária ao transporte dos prótons, porém as moléculas de água possuem afinidade com metanol e o transporte de água pode levar à desativação do cátodo em célula a combustível metanol direta (DMFC), devido ao *crossover* do metanol [81].

Muitos esforços têm sido feitos para se modificar a membrana Nafion[®] a fim de reduzir suas desvantagens ou para se obter um novo tipo de membrana tão eficiente ou mais. Em certos casos, a modificação da Nafion[®] leva a uma redução da condutividade e conseqüentemente, do desempenho da célula. Outros polímeros de custo inferior como poliimida sulfonada (SPI) [69], polisulfona sulfonada (SPSf) [82] e poliéter etercetona sulfonado (SPEEK) [30] tem sido estudados como substitutos da Nafion[®] por exibir baixo *crossover* do metanol e apresentar propriedades mecânicas adequadas.

Com o intuito de reduzir o inchamento, tem sido estudada a possibilidade de utilizar membranas poliméricas reticuladas consistindo de um polímero ácido (SPEEK) e um básico, como por exemplo, o polibenzimidazol (PBI). A reticulação entre os grupos ácido sulfônico do SPEEK e os átomos de nitrogênio do PBI reduzem o inchamento, mas tornam as membranas da mistura mais quebradiças.

Fu e colaboradores [83] mostraram que membranas formadas a partir de um polímero ácido e um básico contendo grupos pendentes de benzoimidazol exibiram bom desempenho em DMFC aumentando a condutividade e reduzindo o *crossover* do metanol.

Sevil e Bozkurt [84] avaliaram as propriedades condutoras de filmes obtidos a partir de poli(ácido vinil fosfônico) (PVPA) e benzoimidazol (BZ) em diferentes razões molares. As amostras foram caracterizadas por FT-IR, TGA, DSC e espectroscopia de impedância eletroquímica. A avaliação dos resultados de FT-IR indicou a protonação dos átomos de nitrogênio “livres” dos heterociclos. A condutividade e estabilidade térmica das blendas aumentaram com o aumento da concentração de BZ.

Wen e colab. [85] obtiveram uma série de membranas compósitas a partir de poli(éter sulfona) sulfonado (SPES) e fosfato de boro (BPO₄). A presença de BPO₄ melhorou a estabilidade térmica, aumentou o grau de inchamento, a estabilidade oxidativa e a T_g das membranas, quando comparadas à membrana SPES pura. Além disso, os valores de condutividade foram superiores para as membranas com maior concentração de BPO₄ e também quando avaliadas em temperaturas superiores. Deste modo, os autores consideram as membranas SPES/BPO₄ como candidatas ao uso em PEMFC.

Membranas de SPEEK foram desenvolvidas por Fontananova e colab. [86]. A fim de melhorar as propriedades das membranas para aplicação em PEMFC, também foram obtidas membranas híbridas utilizando heteropoliácido inorgânico na matriz de SPEEK. Para comparação, os autores utilizaram as mesmas técnicas de caracterização também na membrana Nafion. As membranas SPEEK apresentaram maior capacidade de retenção de água em temperaturas superiores que a Nafion, além disso, as membranas utilizando ácido

inorgânico apresentaram maiores valores de condutividade que as membranas SPEEK puras, uma vez que o ácido facilita os “saltos” dos prótons ao longo da membrana.

Rede de polímeros interpenetrantes (IPN) é o nome dado à combinação íntima de dois ou mais polímeros na forma de rede, no qual pelo menos um dos polímeros é sintetizado ou reticulado na presença do outro. Ao contrário de um copolímero, em uma IPN não há ligação covalente entre os dois polímeros [12].

Uma nova semi-IPN foi obtida por Riyajan e colab. [87] com borracha natural epoxidada e álcool polivinílico reticulado com anidrido maleico. As redes foram caracterizadas por FTIR, raio X, microscopia eletrônica de varredura, quanto as propriedades mecânicas e inchamento em água e tolueno. Foi observado através de raio-X que a cristalinidade do PVA foi fortemente reduzida após a adição de anidrido maleico. As IPNs exibiram boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica.

Qiao e colab. [88] prepararam membranas para uso em DMFC, a partir semi-IPNs de poliálcool vinílico (PVA) e poli(2-acrilamida-2-metil-1-ácido propanosulfônico) (PAMPS) com incorporação de poli(etileno glicol)bis(carboxi metil éster) (PEGBCME). As semi-IPNs exibiram alta condutividade protônica e desempenho estável em mais de 100 h de operação em DMFC.

PVA também foi usado por Lebrun e colab. [89] para preparação de IPNs com poliestireno sulfonado sódico (PSSNa). Foram obtidas membranas bipolares através da montagem entre duas membranas trocadoras de íons (IEM) com polaridades opostas. As IEMs foram preparadas utilizando semi-IPN de PVA com PSSNa, para membrana aniônica e PVA com poli(etil-vinilpiridina) bromado como membrana catiônica. Os dois tipos de membranas foram obtidas pela mistura das soluções de polímeros utilizando 1,2-dibromoetano como reticulante. As membranas bipolares foram obtidas pressionando as IEMs com tratamento térmico e utilizando PVA/PSSH (a forma ácida de PSSNa), em solução, como adesivo. A Fig. 6 mostra a micrografia da membrana bipolar obtida.

A membrana formada por uma semi-IPN de Nafion e poli(vinil pirrolidona) (PVP) foi preparada por Li e colab. [90] visando melhorar a seletividade protônica da membrana fluorada. Os resultados mostraram que a presença de PVP reticulado afetou principalmente a configuração das cadeias laterais da Nafion, influenciando indiretamente a interação entre os íons. A membrana exibiu menor permeabilidade ao metanol e maior condutividade protônica que a Nafion pura.

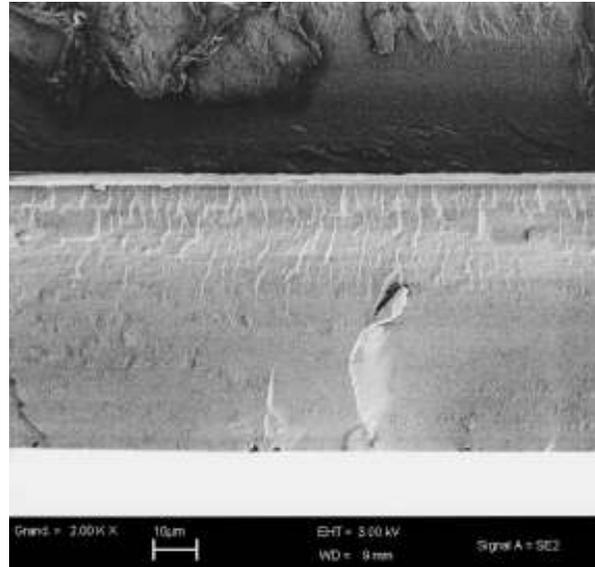


Figura 6: Fotomicrografia da membrana bipolar de PVA/PSSH [89].

2.4 Caracterização de membranas polímero eletrólito

Esta seção discute brevemente as principais técnicas análises utilizadas na caracterização de membranas eletrólito poliméricas para uso em célula a combustível utilizando membrana polimérica.

2.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma forma de analisar a resistência de um sistema, sendo sensível a fenômenos de superfície e variações das propriedades da amostra. Esta técnica tem sido bastante utilizada para elucidação de mecanismos de corrosão, caracterização de transporte de cargas através de membranas e interface membrana/solução [83,91].

Desde a descoberta da condutividade iônica em polímeros contendo sais orgânicos, estudos em eletrólitos poliméricos sólidos têm sido conduzidos em várias partes do mundo devido a sua aplicação potencial em baterias, dispositivos eletrocrômicos, sensores e células fotoeletroquímicas. O estudo da condutividade iônica pode ser realizado com a ajuda de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Na espectroscopia de impedância, um sinal senoidal de pequena amplitude é aplicado à célula e o sinal resultante é medido em função da frequência ao longo de uma ampla faixa de frequências. De um modo geral, impedância é uma medida da habilidade do sistema em impedir o fluxo de corrente elétrica [92].

Há diferentes tipos de estímulo elétrico que podem ser utilizados em EIS. Medidas em função da tensão podem ser aplicadas ao sistema resultando em medidas de corrente variando com o tempo. A relação $V_0/i(t)$, muitas vezes chamada de impedância inicial ou resistência variante com o tempo, mede a impedância resultante em função da perturbação na interface eletroquímica devido a tensão. Esta não é a impedância usual referida nas medidas de EIS. Ao invés disto, os resultados em função do tempo são convertidos no domínio da frequência, resultando em impedância dependente da frequência. Uma outra medida possível em EIS é a impedância por aplicação de uma tensão ou corrente com frequência simples em uma interface e medir então a mudança de fase e amplitude, ou partes real e imaginária, da corrente resultante [93].

As aplicações da EIS em estudos de célula combustível incluem [94]:

- obtenção de informação microscópica sobre o sistema da membrana, o que pode ajudar na otimização da estrutura da membrana e seleção das condições de operação mais apropriadas;
- permitir a modelagem do sistema com um circuito equivalente (EC) apropriado e conseqüentemente obter os parâmetros eletroquímicos do sistema;
- diferenciar as contribuições individuais de cada componente como a membrana e o eletrodo de difusão do gás, desempenho da célula, o que pode ajudar na identificação de problemas na célula;
- identificar contribuições individuais à impedância total da célula a partir de diferentes processos como transferência de carga interfacial e transporte de massa na camada catalítica e na camada de difusão.

A Fig. 7 mostra o desenho representativo de uma célula para medidas de impedância eletroquímica, com a utilização desta célula eletrólitos poliméricos sólidos podem ser analisados. O material é colocado entre os eletrodos, que devem ser feitos de um material que permita a passagem de corrente elétrica, como por exemplo, aço inoxidável.

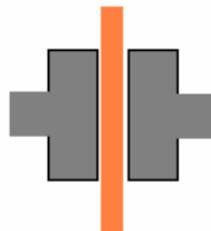


Figura 7: Representação de uma célula para medida de EIS.

Um espectro de impedância é normalmente obtido na forma de diagrama de Bode ou de Nyquist. No primeiro, a amplitude e a fase da impedância estão traçadas em função do frequência, enquanto o segundo mostra a relação entre a parte imaginária (Z'') da impedância e a parte real (Z') em uma faixa de frequências. O diagrama de Nyquist (Fig. 8) pode ser usado para determinar a o circuito equivalente apropriado ao sistema e para estimar os valores dos parâmetros do circuito, os quais são reflexo das propriedades de transporte de carga e da reação na interface do eletrodo [95].

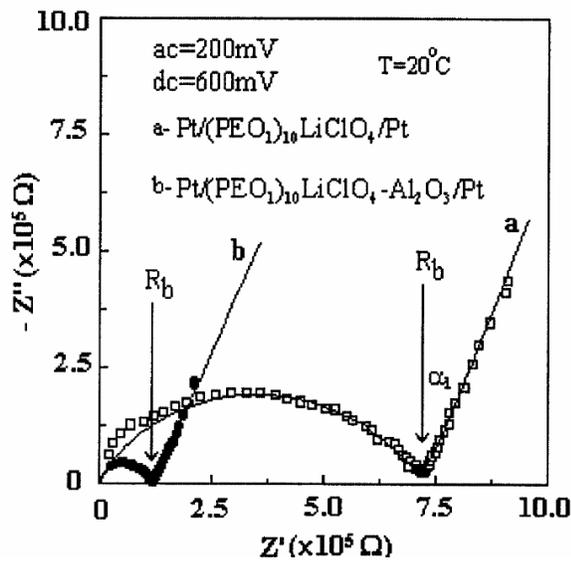


Figura 8: Diagrama de Nyquist de (PEO₁)₁₀LiClO₄ e (PEO₁)₁₀LiClO₄-Al₂O₃ [95].

Muitos autores usam o diagrama de Nyquist para elucidar os mecanismos do processo iônico em filmes poliméricos e para obter valores de resistência dos polieletrólitos. Além do uso do circuito equivalente para estimar o valor da resistência, há outras maneiras de determinar a condutividade iônica dos polieletrólitos [95], como a determinação diretamente do diagrama de Nyquist [96,97].

Neste diagrama, a linha da curva na região de baixa frequência e o semi-círculo em alta frequência correspondem respectivamente, a impedância na interface eletrodo/eletrólito e a impedância eletroquímica do eletrólito. O ponto onde o final do semicírculo encontra-se com a linha da região de baixa frequência, coincide com a resistência do eletrólito (R_b). Os valores os valores de R_b para o polieletrólito a base de poli(óxido de etileno), cujo diagrama de Nyquist está mostrado na Fig. 8 [95] são para o (PEO₁)₁₀LiClO₄ e (PEO₁)₁₀LiClO₄-Al₂O₃ iguais a 721,9 Ω e 120 Ω , respectivamente.

A pesquisa em caracterização do transporte de prótons em membranas trocadoras de íons utilizando espectroscopia de impedância vem crescendo e complementa outros estudos já realizados e documentados na literatura relacionados ao potencial, coeficiente de difusão, permeabilidade eletro-osmótica, etc. Um melhor entendimento da relação entre a estrutura e condutividade e seletividade é importante para otimizar a aplicação das membranas trocadoras de íons como eletrólitos para célula a combustível e processo de separação iônica [98].

2.4.2 Grau de inchamento

A absorção de água é uma propriedade importante para PEM e tem relação direta com a condutividade protônica, principalmente sob baixas condições de umidade ou à temperatura de operação elevada [53].

O percentual de absorção de água é medido pela imersão em água de uma quantidade conhecida de amostra da membrana seca. Após 24 h, a amostra é retirada, sua massa é medida novamente e os valores são relacionados de acordo com a Equação 5.

$$\%absorção = \frac{(m_{úmida} - m_{seca})}{m_{seca}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde m_{seca} é a massa medida da amostra seca antes do ensaio e $m_{úmida}$ é a massa de amostra medida após 24 h de imersão em água.

Em condições de baixa temperatura (menor que 100 °C) a presença de água aumenta a condutividade, pois suas moléculas hidratam os prótons (H_3O^+) promovendo seu movimento através da membrana. Deste modo, a membrana eletrolítica tem sua condutividade reduzida quando em condições anidras pela perda das moléculas de água que servem como “veículo” protônico [1]. Por outro lado, um excesso de absorção de água leva à instabilidade morfológica e conseqüentemente o controle do teor de água é um fator importante na otimização da membrana.

A estrutura da cadeia principal da membrana Nafion é extremamente hidrofóbica enquanto que as suas extremidades sulfonadas são hidrofílicas. Quando em presença de água, somente a região hidrofílica é hidratada, apresentando condutividade protônica, enquanto que a região hidrofóbica proporciona a estabilidade mecânica. Sendo assim, a absorção de água na membrana Nafion ocorre somente em condições de alta umidade relativa [99].

Hickner e colab. ilustraram (Fig. 9) a relação entre o grau de inchamento em água e o aumento do grau de sulfonação de poli(arileno éter) sulfonado [74]. A condutividade e absorção de água desta série de copolímeros aumentaram com a sulfonação. No entanto, quando o grau de sulfonação alcançou 60 mol%, uma fase hidrofílica semicontínua foi

observada nas membranas, ocorrendo um inchamento muito alto com formação de hidrogel, não adequado ao uso como membrana trocadora de prótons. Embora membranas com alto grau de sulfonação apresentem maior condutividade, há uma relação direta entre a fase hidrofílica e o conteúdo de grupos sulfônicos. Membranas altamente sulfonadas absorvem mais água e, portanto, apresentam propriedades mecânicas inferiores, sendo necessário existir um balanço entre o grau de inchamento e resistência mecânica.

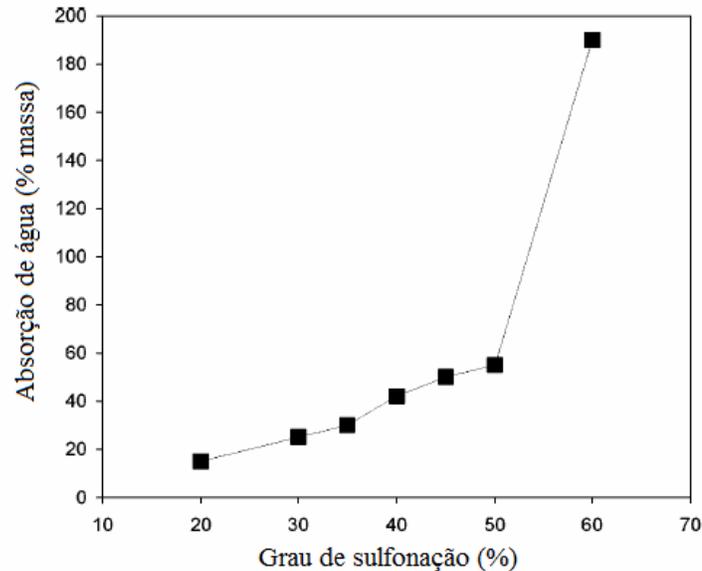


Figura 9: Variação da absorção de água com o grau de sulfonação de poli(arileno éter) sulfonado [74].

2.4.3 Capacidade de troca iônica (IEC)

Esta é uma medida relacionada com o número de grupos presentes em um material capazes de trocar íons com o meio no qual se encontra. Em uma resina, por exemplo, na cadeia hidrocarbônica podem ser fixados grupos como $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ ou PO_2^{-3} entre outros. Estes grupos seriam os responsáveis pela troca iônica na resina, no entanto, seu grau de ionização depende de condições como o pH. Em pH baixo, o grupo $-\text{COO}^-$ formaria $-\text{COOH}$, não dissociável [100].

Souzy e Ameduri [101] avaliaram membranas fluoradas comerciais e os valores de IEC encontrados estão exibidos na Tab. 3. A membrana disponível há mais tempo no mercado e mais utilizada é a membrana Nafion. No entanto, as demais apresentam valores de IEC comparáveis aos da Nafion.

Tabela 3: Valores de IEC de membranas fluoradas comerciais, citados na literatura [101]

<i>Fornecedor e nome comercial</i>		IEC (mEq/g)	Espessura (μm)
<i>DuPont</i>	Nafion [®] 120	0,83	250
	Nafion [®] 117	0,91	175
	Nafion [®] 115	0,91	125
	Nafion [®] 112	0,91	50
<i>Asahi Glass</i>	Flemion [®] T	1	120
	Flemion [®] S	1	80
	Flemion [®] R	1	50
<i>Asahi Chemicals</i>	Aciplex [®] S	0,83 – 1	25 – 100
<i>Dow Chemical</i>	Dow [®]	1,25	125
<i>Solvay</i>	Hyflon [®] Ion	1,11	125

2.4.4 Permeabilidade ao metanol e etanol

Quando o álcool atravessa pela membrana, do ânodo para o cátodo, este reage diretamente com o catalisador presente no cátodo, causando uma redução do potencial da célula e envenenamento do catalisador. O uso de membranas com baixa difusão de metanol permite a alimentação da célula com solução de álcool mais concentrada, aumentando assim a densidade de energia efetiva do sistema da célula [102].

As medidas de permeabilidade ao metanol podem ser feitas utilizando uma célula de difusão conforme mostra a Fig. 10. Um lado da célula é preenchido com uma solução de metanol de concentração conhecida e o outro com água pura, separados pela membrana. Após intervalos de tempo pré-determinados, alíquotas da solução do compartimento inicialmente preenchido com água pura são retiradas e a concentração de metanol é determinada por índice de refração ou por cromatografia gasosa [103].

Yang [104] realizou um estudo sistemático de membranas a partir de PEEK puro e de PEEK com PVA sulfonado. A permeabilidade ao metanol foi medida pela difusão através da membrana em diferentes concentrações de metanol a 80°C. A concentração de metanol na solução medida foi determinada por cromatografia gasosa e os resultados mostraram que as

membranas contendo PVA apresentaram menores taxas de permeabilidade que as membranas obtidas com PEEK puro. Os resultados de testes de inchamento, IEC, condutividade protônica e permeabilidade ao metanol indicaram o potencial destas membranas ao uso em DMFC.

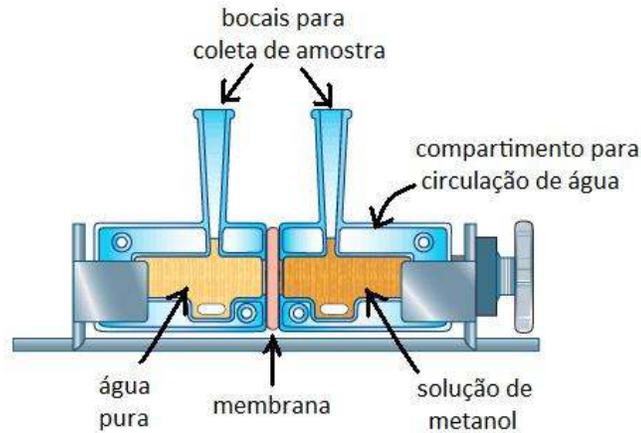


Figura 10: Desenho esquemático da célula de difusão para determinação da permeabilidade ao metanol.

Wu e colab. [105] prepararam membranas através da sulfonação de poli(dimetil óxido de fenileno) bromometilado (BPPO) em diferentes condições, e os valores de permeabilidade ao metanol variaram com o grau de sulfonação, sendo superiores para as membranas mais sulfonadas. A Fig. 11 ilustra esquematicamente a microestrutura da membrana de BPPO.

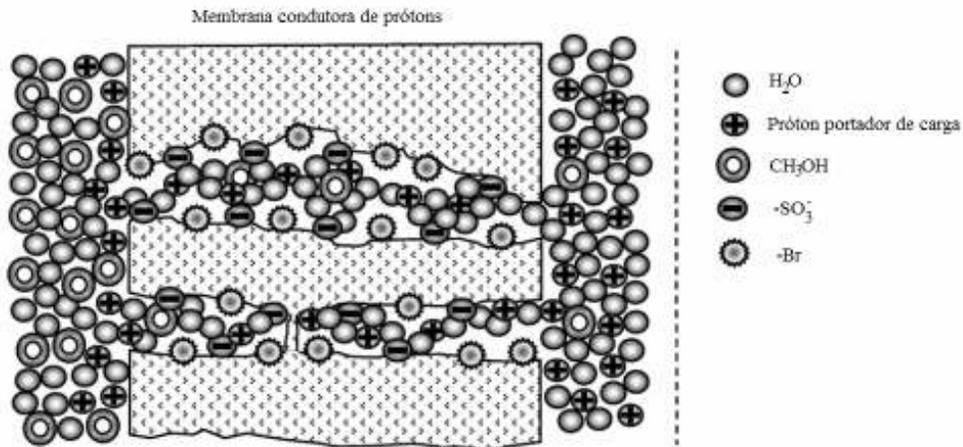


Figura 11: Representação esquemática da microestrutura da membrana de BPPO [105].

Segundo os autores, a permeabilidade destas membranas ao metanol pode ser explicada pelos seguintes aspectos: (1) a cadeia polimérica com estrutura óxido-fenileno não tem

afinidade pelo metanol; (2) os grupos bromo pendentos na cadeia dificultam a difusão do metanol e (3) a estrutura reticulada das membranas reduz os canais através dos quais o metanol pode passar.

O etanol é um combustível alternativo ao uso de hidrogênio puro e metanol, portanto é interessante o estudo da permeabilidade de membranas também ao etanol. Hou e colab. [7] prepararam membranas para célula a combustível etanol direta utilizando PBI dopado com KOH. As medidas de permeabilidade ao etanol foram realizadas utilizando uma célula de difusão semelhante à da Figura 9, exibida anteriormente. A determinação da concentração de etanol na solução de teste, em diferentes tempos, foi realizada por cromatografia gasosa e foi constatado valor de permeabilidade ao etanol inferior ao da Nafion. Roelofs e Schiestel [17] também determinaram a permeabilidade ao etanol de membranas, visando seu uso em célula a combustível etanol direta. Foram utilizadas membranas de SPEEK com matrizes inorgânicas de sílica para avaliação do seu efeito nas propriedades das membranas.

3 Objetivo

Tendo em vista a importância e a aplicabilidade dos polímeros como eletrólito polimérico, o objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de uma nova membrana eletrólito polímero (PEM), a partir do copolímero St-In sulfonado e poli(vinil álcool) (PVA), e um agente protogênico, para uso em células a combustível.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Avaliar o efeito do grau de hidrólise do PVA nas características físico-química das membranas;
- Modificar a resistência mecânica das membranas pela preparação de redes de polímeros interpenetrantes (IPNs) entre o polímero eletrólito e o PVA;
- Avaliar o efeito da concentração do agente de reticulação nas características físico-química das membranas;
- Modificar o comportamento eletroquímico das membranas pelo uso de agentes protogênicos.

4 Experimental

Neste capítulo estão citados os materiais utilizados e a metodologia adotada para a preparação de membranas a base de polímero hidrocarbônico.

Na primeira etapa foram realizadas reações de sulfonação do copolímero St-In para obtenção de um polímero eletrólito. Em seguida foram produzidas membranas com o copolímero sulfonado e poli(álcool vinílico), utilizando ou não, compostos modificadores. As membranas foram classificadas de acordo com o grau de sulfonação da resina utilizada.

Os materiais e produtos obtidos neste trabalho foram caracterizados por FTIR, DSC, TGA, DMA e os eletrólitos poliméricos avaliados quanto à capacidade de troca iônica, grau de inchamento, capacidade de permeação de metanol e etanol e condutividade. Além disso, algumas membranas também foram avaliadas em protótipo de célula a combustível a hidrogênio.

4.1 Materiais

Para a preparação e caracterização das membranas, produtos obtidos e eletrólitos poliméricos foram utilizados os seguintes produtos químicos:

- Resina (copolímero St-In) cedida pela BRASKEM S.A (ex-Quattor). Resina Unilene B140, na qual o número 140 indica a temperatura de amolecimento,
- Poli(álcool vinílico) (Vetec – PM=100.000 g/mol e grau de hidrólise entre 86,5-89,5%),
- Poli(álcool vinílico) (Sigma Aldrich – PM=130.000 g/mol e grau de hidrólise 99%),
- Glutaraldeído (Merck, 25%),
- Benzoimidazol (Aldrich, 98%),
- Ácido antimônico,
- Dicloroetano (Quimex),
- Anidrido acético (F.Maia),
- Ácido sulfúrico (Nuclear).
- Hexano (Nuclear)
- Etanol (F.Maia 99%),
- Metanol (Synth, 99,8%)

4.2 Sulfonação do copolímero estireno-indeno

A sulfonação do copolímero St-In foi realizada conforme método já desenvolvido e utilizado no LaPol [106] utilizando-se como reagente de sulfonação o sulfato de acetila. O sulfato de acetila é preparado pela mistura prévia de 60 mL de dicloroetano e 21 mL de anidrido acético sob atmosfera inerte e banho de gelo. Quando o sistema atinge temperatura de 0°C, é feita adição de 7 mL ácido sulfúrico e o mesmo é mantido sob agitação durante 20 min para obtenção do agente sulfonante. Paralelo a obtenção do sulfato de acetila, 20 g do copolímero St-In são dissolvidos em 50 mL dicloroetano, a 60°C em atmosfera inerte, sendo o agente sulfonante adicionado lentamente à solução de copolímero. A reação de sulfonação é conduzida durante 2 h, sendo então feita a adição lenta de etanol a esta. Após 30 min, são adicionados hexano e água para obtenção de duas fases (orgânica/aquosa) e posterior separação e secagem do eletrólito polimérico em estufa.

Eletrólitos poliméricos com diferentes graus de sulfonação podem ser obtidos pela variação das quantidades dos reagentes de formação do acetil sulfato com rendimento reacional acima de 85%.

O grau de sulfonação é obtido através de titulação de quantidade conhecida de copolímero sulfonado, solubilizada em água, quando totalmente solúvel, ou em mistura água/etanol. O titulante utilizado é uma solução padrão de NaOH.

4.3 Obtenção de membranas a partir do copolímero estireno-indeno sulfonado

Foram preparadas diferentes membranas a partir de semi-IPN de copolímero St-In sulfonado ou resina hidrocarbônica sulfonada (RS) e álcool polivinílico variando-se a composição. A proporção entre RS e PVA foi mantida constante em todas as membranas e foi de 2:1 em massa, uma vez que esta foi a melhor razão escolhida após ensaios preliminares. Além da composição relativa da RS e PVA, também foram preparadas membranas utilizando-se compostos modificadores.

4.3.1 Membranas eletrólito poliméricas a base de semi-IPN de PVA e RS

Para obtenção das membranas, 2 g do copolímero sulfonado (RS), com diferentes graus de sulfonação, foram dissolvidos em 30 mL de água ou em mistura 15 mL água/15 mL etanol, a temperatura ambiente em banho de ultrassom. Paralelamente foi preparada uma solução aquosa de PVA a 10%, para PVA com grau de hidrólise 86%, ou com concentração de 20% no caso do PVA com grau de hidrólise 99%.

Após a dissolução completa do copolímero sulfonado e do PVA, as soluções de ambos foram vertidas em frasco de 500 mL e após homogeneização das mesmas foi adicionado o agente reticulante (glutaraldeído - Glu) mantendo-se a agitação e ultrassom a temperatura ambiente durante 20 min. A solução resultante foi vertida em placa de polietileno e colocada em estufa a 45°C durante 48 h para evaporação do solvente e reticulação do PVA. A Tab. 4 mostra as composições das membranas e seus respectivos códigos e espessuras.

Tabela 4: Composição, códigos e espessuras das membranas obtidas com PVA e RS

Membrana	GS do copolímero(%)	Glutaraldeído (mol%)	Espessura (mm)
RS7/PVA86	7		0,48
RS26/PVA86	26	0,6	0,75
RS48/PVA86	48		0,71
RS74/PVA86	74		0,74
RS52/PVA86-1Glu	52	0,3	0,73
RS52/PVA86-2Glu		0,6	1,04
RS52/PVA86-3Glu		0,9	0,85
RS52/PVA86-4Glu		1,2	1,11
RS52/PVA86-5Glu		2,8	0,92
RS52/PVA86-6Glu		5,7	0,78
RS52/PVA86-7Glu		9,6	0,75
RS52/PVA99-1Glu	52	0,3	0,96
RS52/PVA99-2Glu		0,6	1,17
RS52/PVA99-3Glu		0,9	1,06
RS52/PVA99-4Glu		1,2	1,11
RS52/PVA99-5Glu		2,8	0,85
RS52/PVA99-6Glu		5,7	0,87
RS52/PVA99-7Glu		9,6	0,94

4.3.2 Membranas eletrólito poliméricas com compostos modificadores

Foram preparadas membranas com benzoimidazol ou 1,4-Bis(N-benzoimidazolil) butano, com copolímero St-In fosfonado e com ácido antimônico.

4.3.2.1 Membranas eletrólito poliméricas modificadas com compostos imidazólicos

Os compostos imidazólicos utilizados foram o benzoimidazol (BZ), obtido comercialmente, e um derivado do benzoimidazol, o 1,4-Bis(N-benzoimidazolil) butano (BisBZ) obtido no laboratório conforme trabalho de Shi e Thummel [107].

A obtenção do BisBZ foi realizada a partir da reação do benzoimidazol (10 g) e 1,4-dibromobutano (5 mL) em 30 mL de solução 25% de NaOH, em acetonitrila, a temperatura ambiente durante 24h. Após o período reacional o solvente foi evaporado em rotaevaporador e o produto resultante foi dissolvido em clorofórmio e seco com cloreto de cálcio anidro.

Após filtração e solvente foi evaporado e o produto purificado. A Fig. 12 mostra as estruturas químicas dos compostos imidazólicos utilizados.

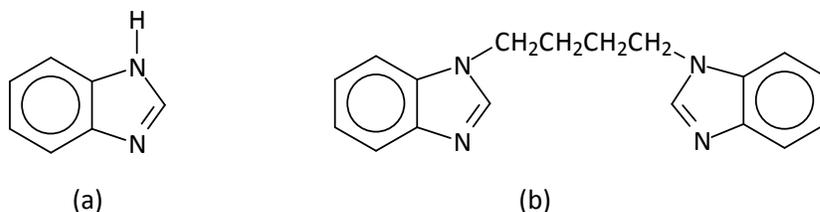


Figura 12: Estruturas químicas do (a) benzoimidazol e (b) 1,4-Bis(N-benzoimidazolil) butano.

Os compostos imidazólicos foram incorporados as membranas em solução, para tanto, o benzoimidazol foi dissolvido em etanol e o BisBZ em acetonitrila.

Para obtenção das membranas, 2 g de copolímero St-In sulfonado (RS), com diferentes graus de sulfonação, foram dissolvidos em 30 mL de água ou em mistura 15 mL água/15 mL etanol, a temperatura ambiente em banho de ultrassom.

Após a dissolução completa do copolímero sulfonado, a solução do composto imidazólico foi adicionada a esta e após homogeneização foi adicionada solução aquosa 10% de PVA (1 g PVA em 10 mL de água). Após a solução foi homogeneizada e foi adicionado o 0,6 mol de agente reticulante (glutaraldeído) mantendo-se a agitação e ultrassom a temperatura ambiente durante 20 min. A solução resultante foi vertida em placa de polietileno e colocada em estufa a 45°C durante 48 h para evaporação do solvente e reticulação do PVA. A Tab. 5 mostra a composição das membranas e seus respectivos códigos.

Tabela 5: Composição, códigos e espessuras das membranas obtidas com RS/PVA com composto imidazólico

Membrana	GS (%)	Composto imidazólico	mmol composto imidazol	unidade repetitiva BZ/RS (mol/mol)	Espessura (mm)
RS40/PVA86-1BZ	40	Benzoimidazol	0,25	0,14/1	1,14
RS40/PVA86-2BZ			0,51	0,28/1	1,7
RS40/PVA86-3BZ			0,76	0,42/1	1,5
RS40/PVA86-4BZ			1,02	0,56/1	1,2
RS48/PVA86-5BZ	48	Benzoimidazol	1,27	0,7/1	1,6
RS48/PVA86-10BZ			2,5	1,4/1	1,59
RS48/PVA86-20BZ			5,1	2,8/1	1,17
RS48/PVA86-30BZ			7,6	4,2/1	0,86
RS48/PVA86-40BZ			10,2	5,6/1	1,46
RS48/PVA86-5BIS		1,4-Bis(N-benzoimidazolil) butano	0,52	0,29/1	

4.3.2.2 Membranas eletrólito poliméricas modificadas com copolímero estireno-indeno fosfonado e ácido antimônico

A fosfonação do copolímero St-In foi realizada, no laboratório pelo grupo de pesquisa, segundo o método descrito na literatura [108,109] no qual o copolímero reage com PBr_3 em temperatura ambiente e após 1 h, é feita a adição do catalisador $AlBr_3$ e o sistema é mantido a $73\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. Após resfriamento até temperatura ambiente, o produto é isolado por filtração e submetido à hidrólise com 500 mL de hidróxido de sódio 1M a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Após é feita a filtração, lavagem com água destilada, hidróxido de sódio e ácido clorídrico 1M. O produto é então filtrado e lavado até pH próximo a 7 e seco em estufa a $40\text{ }^\circ\text{C}$.

O copolímero St-In sulfonado (RS) com grau de sulfonação 48% foi dissolvida em água, a temperatura ambiente em banho de ultrassom. Após dissolução completa, foi adicionado 10% (g) do copolímero fosfonado ou 10 a 40% (g) de ácido antimônico. Após homogeneização da solução foi adicionada solução aquosa 10% de PVA seguido da adição de 0,6 mol do agente reticulante (glutaraldeído) agitando o meio sob ultrassom a temperatura ambiente durante 20 min. A solução final foi vertida em placa de polietileno e colocada em estufa a 45°C durante 48 h para evaporação do solvente e reticulação do PVA. A Tab. 6 mostra as membranas preparadas segundo sua composição.

Tabela 6: Composição, códigos e espessuras das membranas obtidas RS/PVA com ácido antimônico ou copolímero fosfonado

Membrana	Ácido antimônico (wt%)	Copolímero fosfonado (wt%)	Espessuras (mm)
RS/PVA86	-	-	1,45
RS/PVA86-10AA	10	-	0,93
RS/PVA86-20AA	20	-	0,98
RS/PVA86-30AA	30	-	0,98
RS/PVA86-40AA	40	-	0,8
RS/PVA86-10RF	-	10	1,01
RS/PVA86-20RF	-	20	0,95
RS/PVA86-30RF	-	30	0,91
RS/PVA86-40RF	-	40	1,14

4.4 Caracterização dos eletrólitos poliméricos e membranas

Os métodos de caracterização dos produtos obtidos neste trabalho foram FTIR, DSC, TGA, DMA, inchamento, capacidade de troca iônica (IEC), espectroscopia de impedância

eletroquímica (EIS), permeabilidade em metanol e etanol, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica e ensaio em célula a combustível.

4.4.1 Determinação do grau de sulfonação

Para determinação do grau de sulfonação, uma quantidade conhecida de massa de copolímero St-In sulfonado solubilizada em água ou em uma mistura água/etanol, foi titulada com NaOH 1M, utilizando um pHmetro para determinação do ponto final da titulação. Através da Eq. 5 obtém-se o percentual de sulfonação da amostra.

$$GS = \frac{0,220 \times M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{W - 0,08 \times M_{NaOH} \times V_{NaOH}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

onde: M_{NaOH} é a molaridade da solução padrão de NaOH, V_{NaOH} é o volume da solução padrão de NaOH gasto na titulação, W é a massa de amostra em gramas utilizada na titulação e os números 0,220 e 0,08 estão relacionados com a massa molar da unidade monomérica e a massa do grupo sulfônico respectivamente.

4.4.2 Determinação da espessura das membranas

A espessura das membranas foi determinada utilizando o medidor de espessura Byk-test 7500 (BYK GARDNER). As amostras foram colocadas sobre uma superfície metálica para a realização das medidas.

4.4.3 Grau de inchamento

A determinação do grau de inchamento em água foi realizada pela imersão das amostras secas, de massa conhecida, em água. Após 24 h de imersão, as amostras tiveram o excesso de água removido com papel e suas massas foram medidas novamente. Através da relação entre a massa seca e a massa úmida é possível obter o percentual de inchamento. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, a 45 e 60°C. A Eq. 6 mostra a relação entre as massas.

$$\%inchamento = \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

onde $m_{úmida}$ é a massa da amostra, em gramas, após a imersão em água e m_{seca} é a massa da amostra seca, em gramas, antes da imersão.

4.4.4 Capacidade de troca iônica (IEC)

A capacidade de troca iônica das membranas foi medida pela imersão de quantidade conhecida de amostra seca em solução de NaCl 1M, com o objetivo de trocar os íons

hidrogênio pelos íons sódio. Após 24h de imersão, alíquotas foram retiradas para determinação da quantidade de íons H^+ através de titulação com solução NaOH 0,1 M utilizando fenolftaleína como indicador. O cálculo para determinação da IEC das membranas foi feito a partir da Eq. 7 e o resultado foi expresso em miliequivalentes de H^+ por grama de membrana seca.

$$IEC = \frac{M_{NaOH} \cdot x V_{NaOH}}{m_{amostra}} \quad \text{Equação 7}$$

onde M_{NaOH} é a concentração molar da solução de NaOH, V_{NaOH} é o volume de solução NaOH gasto para atingir o ponto de equivalência na titulação e $m_{amostra}$ é a massa da amostra, em gramas.

4.4.5 Permeabilidade ao metanol e etanol

A permeabilidade das membranas em metanol e etanol foi determinada em uma célula de difusão (Fig. 13), consistindo de dois compartimentos de 25 mL, separados por uma membrana de 1,77 cm^2 de área, presa entre os dois compartimentos. O compartimento *A* foi preenchido com o solvente a ser avaliado (metanol ou etanol) e o compartimento *B* foi preenchido com água destilada.



Figura 13: Célula de difusão para determinação da permeabilidade.

O fluxo de álcool através da membrana foi estabelecido pela variação de concentração no compartimento *B*. Em diferentes tempos (5, 10, 15, 20 e 25 minutos) foram retiradas alíquotas do compartimento *B* para avaliação da variação da concentração de metanol (ou etanol), em função do tempo. O índice de refração destas amostras foi medido utilizando Refratômetro binocular Carl Zeiss Jena, a fim de relacionar estes valores com a concentração.

Foram obtidas curvas padrão de índice de refração em função da concentração para metanol e etanol e estas curvas estão exibidas na Fig.14(a) e 14(b), respectivamente.

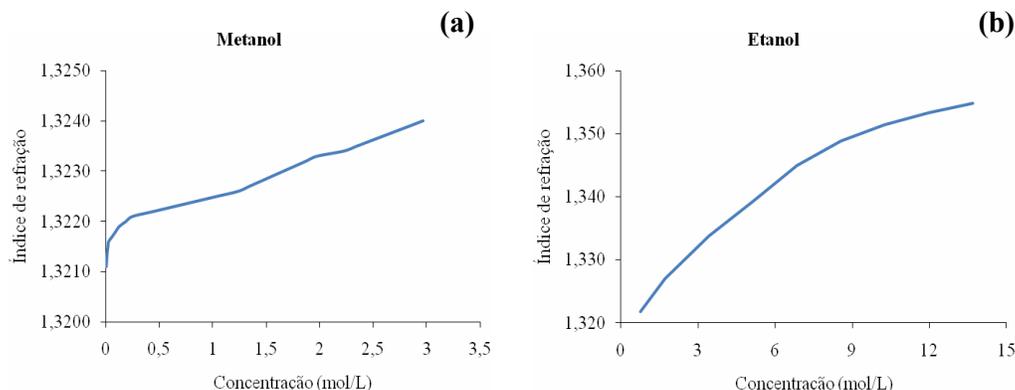


Figura 14: Curva padrão de índice de refração *versus* concentração para o (a) metanol e (b) etanol.

Uma vez que os valores de índice de refração das amostras dos ensaios foram determinados em dias diferentes, houve a necessidade de correção destes valores em função da temperatura através da Eq. 8.

$$\eta^{20} = \eta^{obs} \pm \Delta t \times 0,00045 \quad \text{Equação 8}$$

onde η^{20} é o índice de refração a 20°C, η^{obs} é o índice de refração determinado e Δt é a diferença entre a temperatura na determinação e 20°C. Os valores de índices de refração corrigidos foram inseridos nas curvas padrão para a determinação das concentrações. A partir dos valores de concentração e da inclinação da curva tempo-concentração de metanol, ou etanol, no compartimento B, os valores obtidos foram inseridos na Eq. 9 para determinação da permeabilidade (P) [110,111,112].

$$P = \frac{m V_B L}{S C_A} \quad \text{Equação 9}$$

onde m é a inclinação da curva linear de C_B versus t (dC_B/dt), C_B e C_A são as concentrações de metanol nos compartimentos B e A. V_B é o volume do compartimento B, L é a espessura da membrana e S é a área efetiva da membrana.

4.4.6 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os reagente e compostos obtidos foram analisados por espectroscopia por transformada de Fourier, em um espectrômetro Spectrum 1000 (Perkin Elmer) com método de pastilha da amostra em KBr.

4.4.7 Análise térmica

O PVA, o eletrólito polimérico e as membranas foram caracterizados em um calorímetro DSC modelo 2910 (TA Instruments), utilizando atmosfera inerte, até 250°C, com

segundo aquecimento e taxa de aquecimento de 10°C/min. Estes materiais também foram avaliados quanto sua estabilidade térmica em um analisador termogravimétrico TGA 2050 (TA Instruments), na faixa de temperatura entre 25°C – 100°C, em atmosfera inerte e taxa de aquecimento 20°C/min. O equipamento de análise dinâmico mecânica utilizado foi o modelo 2980 da TA Instruments. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 5°C/min, da temperatura ambiente até 250°C, com frequência de 1Hz. Obteve-se a curva $\tan \delta$, os módulos de armazenamento (E') e de perda (E''), utilizando método de tensão das amostras.

4.4.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As análises de impedância foram realizadas utilizando um analisador de resposta de frequência AUTLAB PGSTAT 30/FRA 2 no intervalo de frequência $10^6 - 10^1$ Hz de amplitude de voltagem igual a 10 mV a 25°C. As amostras foram colocadas entre dois eletrodos de aço inoxidável, de área 1,5 cm², em pressão constante, conforme já exibido na Figura 6. Os valores de resistência das membranas foram determinados diretamente a partir dos diagramas de Nyquist, utilizando o software Frequency Response Analyser (FRA) versão 4.9 e a condutividade das membranas foi calculada conforme a Eq. 10:

$$\delta = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A} \quad \text{Equação 10}$$

onde R é o valor da resistência, l é o valor em cm da espessura da membrana e A é a área da amostra, em cm².

As medidas de espectroscopia de impedância das membranas foram obtidas em condição anidra para as membranas da série RS48/PVA86 e também em condição úmida para as demais membranas. Neste caso, a medida foi feita após imersão das amostras, em água, durante determinado tempo. As mesmas medidas foram realizadas em uma amostra de membrana Nafion, a fim de comparação.

4.4.9 MEV

A morfologia das membranas foi avaliada utilizando microscópio eletrônico de varredura modelo Hitachi S-2150 SEM. As amostras foram submetidas à clivagem criogênica e tiveram a superfície metalizada com carbono.

4.4.10 Microscopia ótica

A morfologia da membrana Nafion foi avaliada por meio de Microscópio trinocular Axio Scope A1 com luz refletida e polarizada.

4.4.11 Ensaio em célula a combustível

Foram realizados ensaios em célula a combustível desenvolvida no Laboratório de Célula a Combustível (LaCelC) da Universidade Federal do Paraná. O sistema pode ser visto na Fig. 15, onde (a) mostra a célula unitária, na qual a membrana está inserida, sendo as mangueiras de entrada de O_2 , H_2 e saída de água e (b) mostra o sistema a partir do qual se obtém os valores de tensão e corrente. A pressão dos gases utilizada neste sistema foi de 3 psi para o O_2 e de 1,5 psi para o H_2 .

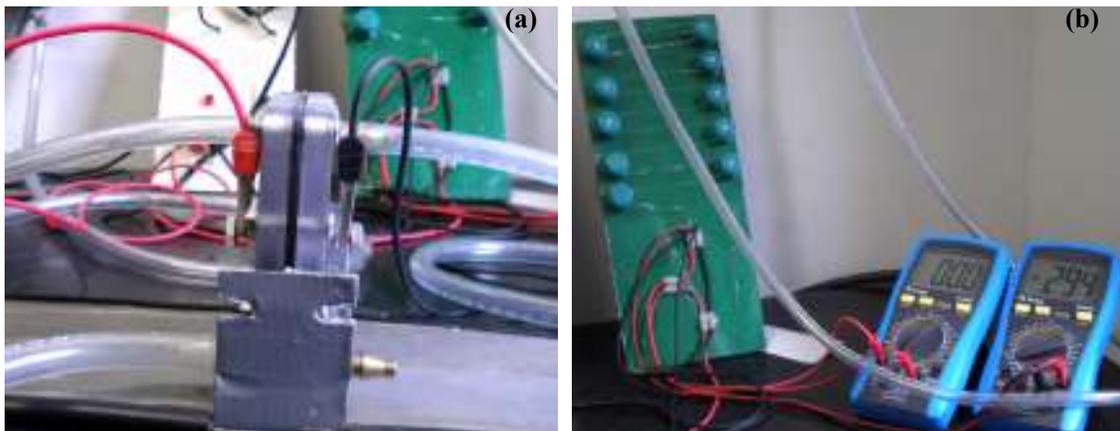


Figura 15: Sistema da célula a combustível. (a) célula unitária e (b) multímetros para medição da tensão e da corrente.

5 Resultados e Discussão

Neste trabalho foram preparadas membranas eletrólito poliméricas a partir da mistura de um polímero eletrólito e poli(álcool vinílico) na forma de semi-IPN. O eletrólito polimérico foi obtido a partir da sulfonação de um copolímero St-In, sendo este uma resina hidrocarbônica. A modificação do eletrólito polimérico com PVA foi feita com o intuito de se modificar a resistência mecânica de filmes ou membranas preparados com o mesmo, já que na forma pura são extremamente frágeis e quebradiços.

As propriedades das membranas foram relacionadas com o grau de sulfonação do copolímero, tipo de PVA utilizado e concentração de agente de reticulação do PVA. Também foram preparadas membranas contendo composto protogênico na sua composição. A membrana Nafion foi caracterizada para fim de comparação já que as membranas desenvolvidas têm como finalidade o uso em célula a combustível.

De acordo com a meta proposta neste trabalho, as membranas foram obtidas a fim de buscar um compromisso entre as propriedades necessárias ao tipo de aplicação, sendo estas a capacidade de inchamento em água, a capacidade de troca iônica, propriedades mecânicas e permeabilidade a etanol e metanol. Desta forma, os resultados estão apresentados e discutidos segundo a obtenção do eletrólito polimérico (5.1), a preparação de membranas tipo semi-IPNs eletrólito polimérico/PVA (5.2), e as propriedades das membranas em função da composição destas (5.3 a 5.6). O item 5.7 mostra de forma ilustrativa os resultados e comentários do teste de algumas membranas em um protótipo de célula a combustível a hidrogênio.

5.1 Obtenção do eletrólito polimérico

O material escolhido para o trabalho foi um copolímero de St-In de baixa massa molar (1380 g/mol). Estes copolímeros apresentam temperatura de transição vítrea próxima a 100°C, sendo uma resina frágil e quebradiça a temperatura ambiente.

A sulfonação do copolímero St-In foi feita com sulfato de acetila, um agente sulfonante menos oxidante que o ácido sulfúrico ou ácido clorossulfônico, para incorporação dos grupos sulfônicos (-SO₃H) nos anéis aromáticos ligados à cadeia hidrocarbônica.

A incorporação dos grupos -SO₃H pode ocorrer tanto no anel aromático do estireno como no do indeno, conforme o esquema reacional da sulfonação do copolímero mostrado na Fig. 16. Neste esquema, a Etapa 1 mostra a formação do sulfato de acetila e a reação deste com o copolímero St-In está exibida na Etapa 2, com obtenção da cadeia sulfonada. Para fim ilustrativo a estrutura química de segmento da cadeia da resina está representada como

copolímero alternado de St-In, sendo na prática um copolímero aleatório, cuja proporção estireno/indeno depende da composição do copolímero, se de menor ou maior massa molar. A inserção do grupo sulfônico ocorre na posição *para* do anel aromático do estireno e na posição *meta* do anel aromático do indeno, havendo neste, duas posições possíveis, o que pode justificar a fácil sulfonação destes, bem como o alto grau de sulfonação obtido para estes copolímeros.

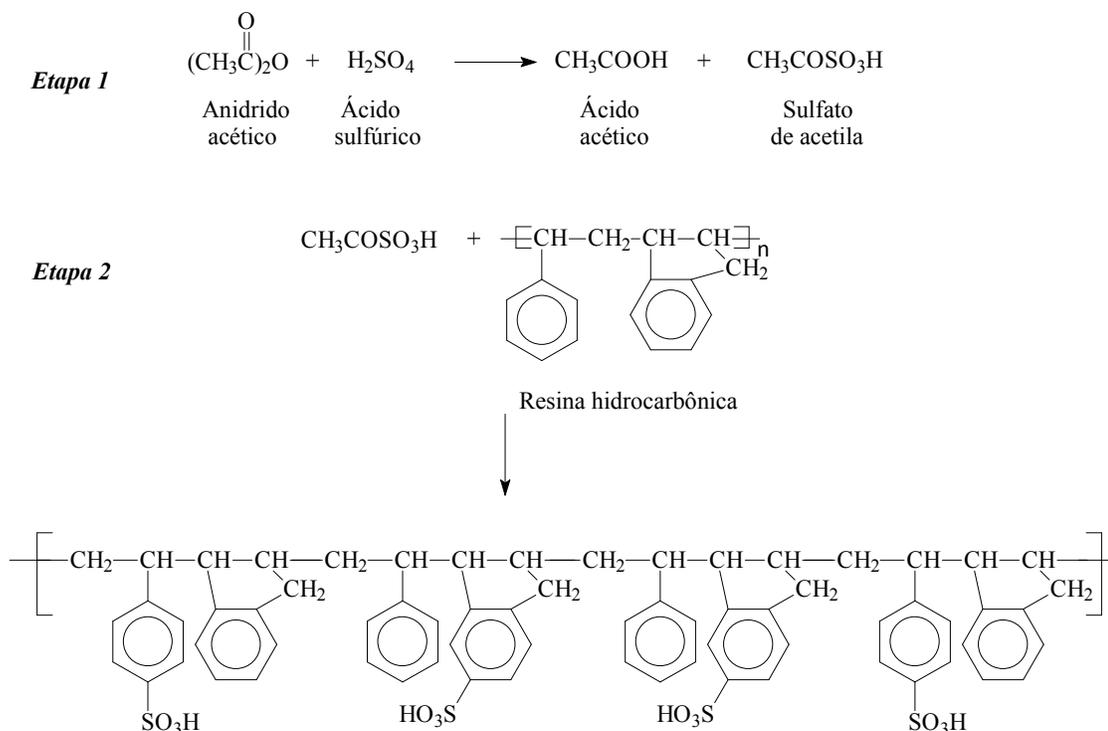


Figura 16: Esquema reacional da sulfonação do copolímero St-In.

A Fig. 17(a) mostra o espectro de FTIR do copolímero St-In utilizado como polímero precursor na obtenção do eletrólito polimérico e do copolímero sulfonado. Os principais picos de absorção do copolímero ocorrem em 700 e 1602 cm^{-1} e se referem ao estiramento das ligações C-H e C=C do anel aromático, respectivamente. O pico em 1492 cm^{-1} é relativo à vibração da ligação C-H do anel no plano e a banda em 1452 cm^{-1} é referente à deformação axial da ligação C-C do anel. Os picos em 2919 e 3021 cm^{-1} são referentes, respectivamente, às ligações CH₂ e C-H da cadeia hidrocarbônica [113,114]. A banda na região de aproximadamente 3500 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de -OH terminal presente na cadeia do copolímero St-In, uma vez que a reação de polimerização desta é finalizada com KOH.

O espectro de FTIR do copolímero St-In sulfonado está exibido na Fig. 17(b), no qual se pode observar o aparecimento de uma banda em 610 cm^{-1} referente à ligação do grupo sulfônico em posição *para* (ligação C-S), e de outra banda entre $1150\text{-}1185\text{ cm}^{-1}$ devido à ligação S=O. Além disso, também nota-se uma redução do pico em 700 cm^{-1} , relativo a ligação C-H de anéis aromáticos, indicando que os hidrogênios aromáticos foram substituídos por grupos sulfônicos. As bandas na faixa de $2800\text{ a }3100\text{ cm}^{-1}$, presentes no espectro de FTIR do copolímero não sulfonado, encontram-se mascaradas pela absorção mais pronunciada na região de 3500 cm^{-1} , devido à deformação axial da ligação O-H de água ligada por pontes de hidrogênio aos grupos sulfônicos altamente hidrofílicos. A sulfonação confere hidrofílicidade ao copolímero St-In, e a umidade relativa nesta aumenta com o teor de grupos sulfônicos devido à interação destes com a água com formação pontes de hidrogênio.

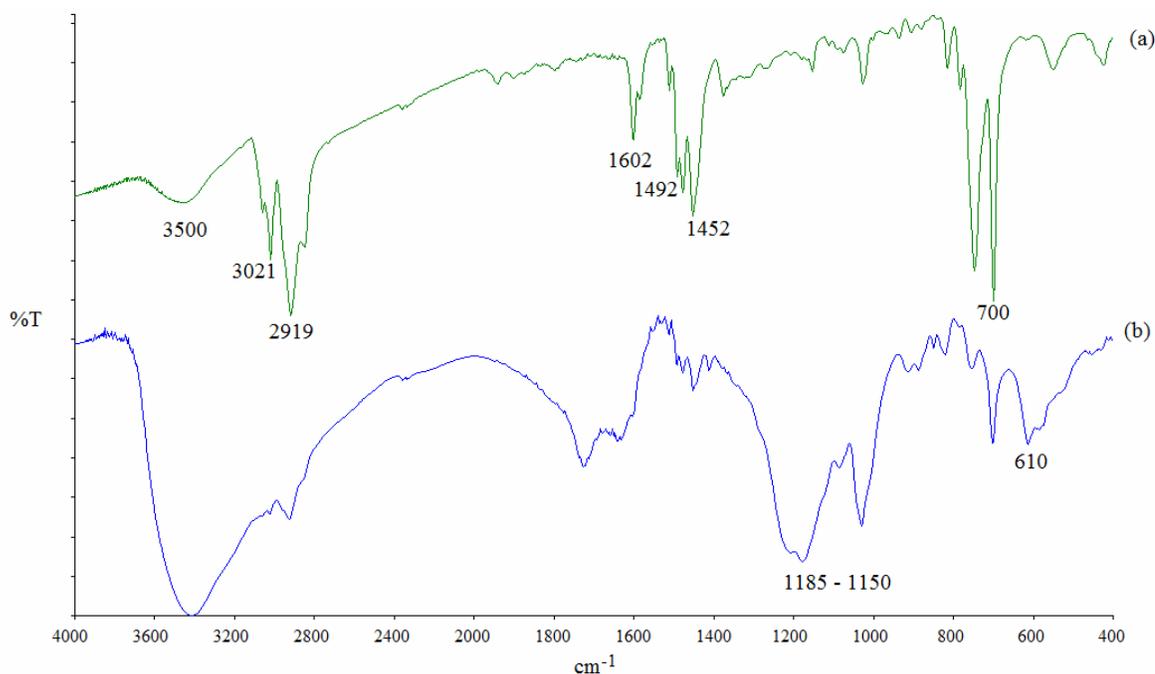


Figura 17: Espectro de FTIR do copolímero St-In puro (a) e sulfonado (b).

A Fig. 18 mostra o termograma de TGA da resina hidrocarbônica não sulfonada. Pelas curvas de perda de massa e da derivada pode-se observar que o copolímero é termicamente estável até 200°C , quando a degradação do mesmo inicia e ocorre em único estágio com taxa máxima de degradação em 430°C . O percentual de perda de massa na degradação do

copolímero St-In é quase que total, sendo da ordem de 99,7%, verificando-se que o mesmo sofre oxidação total, uma vez que resíduo gerado é mínimo em temperatura superior a 600°C.

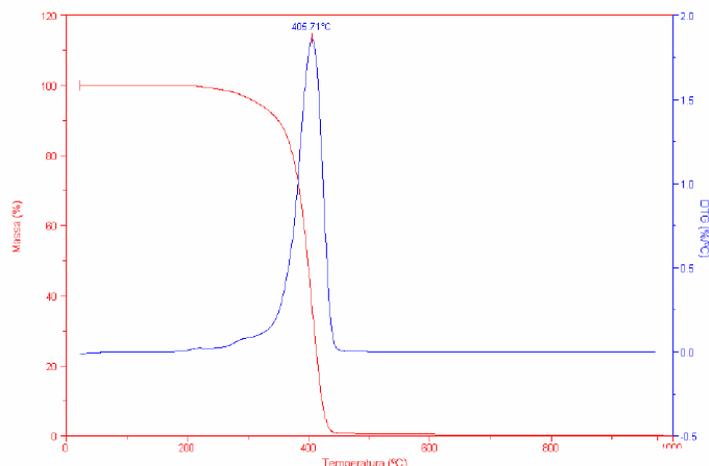


Figura 18: Curva termogravimétrica do copolímero St-In.

A Fig. 19 mostra as curvas de perda de massa (a) e derivada (b) do copolímero St-In sulfonado com grau de sulfonação (GS) igual a 21, 40 e 55%. É possível observar que de um modo geral a degradação ocorre através de quatro eventos, sendo o primeiro deles em temperatura inferior a 100°C, o segundo em torno de 160°C, o terceiro em 260°C e o quarto, acima de 400°C. Para efeito de comparação, a Tab. 7 mostra os valores de temperatura na qual a perda de massa foi máxima e do percentual de perda de massa dos três copolímeros sulfonados. Perdas de massa até 100°C são atribuídas à evaporação de solvente residual e água não ligada, e as perdas de massa em torno de 160°C nos copolímeros RS40 e RS55 podem ser atribuídas à perda de água ligada aos grupos sulfônicos [70]. A água incorporada ao eletrólito polimérico pode ser assumida estar ligada por ponte de hidrogênio aos grupos SO_3H e no estado livre [115]. Quanto maior o grau de sulfonação mais hidrofílico o copolímero e, portanto, aqueles com maior quantidade de grupos sulfônicos apresentam maior perda de massa nesta região, ou em temperatura em torno de 160°C. A perda de massa na região próxima a 260°C tem sido atribuída à decomposição dos grupos sulfônicos e aquela a 400°C referente à degradação da cadeia polimérica [67]. O percentual de perda de massa referente à decomposição dos grupos sulfônicos foi maior nas resinas com maior grau de sulfonação, conforme esperado.

Verifica-se que o copolímero St-In sulfonado diferentemente do não sulfonado apresenta alto teor de resíduo e que este resíduo varia com o aumento do grau de sulfonação

das amostras. A formação de resíduo no copolímero St-In sulfonado pode ser atribuída a presença dos grupos sulfônicos responsáveis pela maior força de interação intermolecular e, portanto maior atratividade entre as moléculas. A saída destes grupos dos anéis aromáticos leva a uma conjugação destes com formação de compostos cíclicos, e conseqüentemente a formação de estruturas de carbono grafite ou carbonização da cadeia hidrocarbônica.

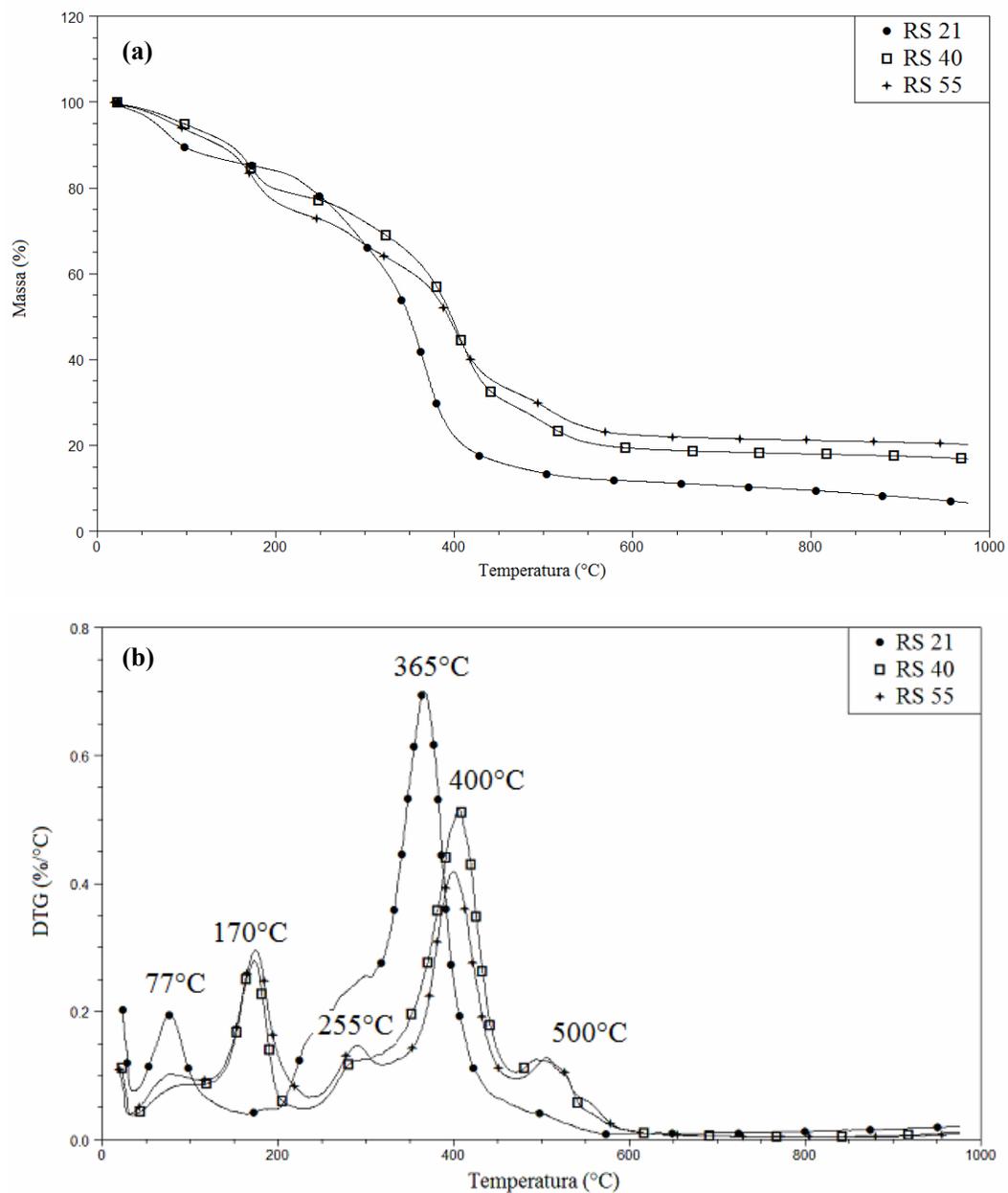
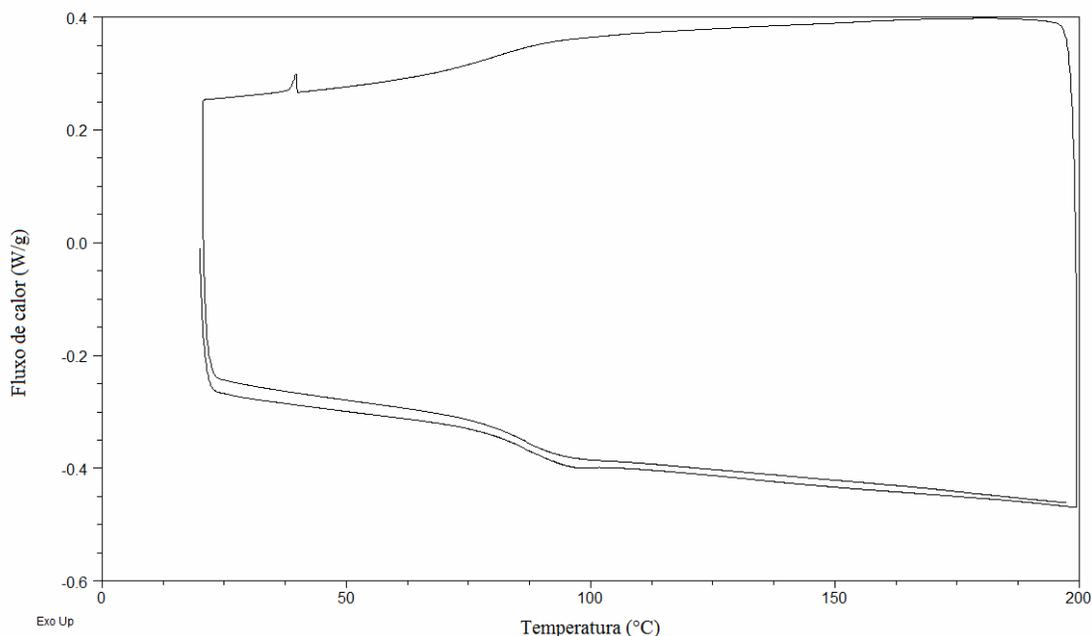


Figura 19: Curvas de perda de massa (a) e derivada (b) do copolímero St-In com GS igual a 20 (●), 40 (□) e 55% (+).

Tabela 7: Valores de temperatura de perda de massa máxima e percentual de perda da RS e resíduo.

Amostra	T _{max} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
RS21	77	14	15
	244	6	
	365	61	
	493	4	
RS40	88	6	22
	172	14	
	289	9	
	405	40	
	499	9	
RS55	74	6	24
	173	18	
	290	12	
	400	31	
	500	9	

A Fig. 20 mostra o termograma de DSC do copolímero St-In não sulfonado contendo as curvas endotérmicas do primeiro e segundo aquecimento e a curva exotérmica do resfriamento da amostra a partir de 200°C. Pode-se observar que o copolímero apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 85°C, temperatura esta determinada na curva endotérmica do segundo aquecimento, sendo conforme já previsto um copolímero amorfo, sem ponto de fusão.

**Figura 20:** Curva de DSC do copolímero St-In.

As curvas de DSC do copolímero St-In sulfonado com diferentes graus de sulfonação (21, 40 e 52%) se encontram na Fig. 21. Em relação ao copolímero St-In observa-se que há um deslocamento da região de transição vítrea para valores de temperatura superior quanto maior o grau de sulfonação do copolímero. Para o copolímero com grau de sulfonação de 52% não se observa variação na linha de base em todo o intervalo de temperatura avaliado. A variação no valor da T_g em função do grau de sulfonação está de acordo com dados reportados na literatura [116], uma vez que a introdução de grupos polares na cadeia polimérica leva a um aumento das forças de interação intermoleculares e, quanto maior a densidade das forças de interação, em função do aumento do grau de sulfonação, maior o valor da T_g do eletrólito polimérico. O deslocamento do valor da T_g para valores de temperatura superiores pode ser atribuído a maior interação entre as cadeias devido aos grupos sulfônicos polares, os quais interagem entre si com formação de pontes de hidrogênio, travando o movimento ou rotação das ligações covalentes e, portanto a mobilidade da cadeia carbônica.

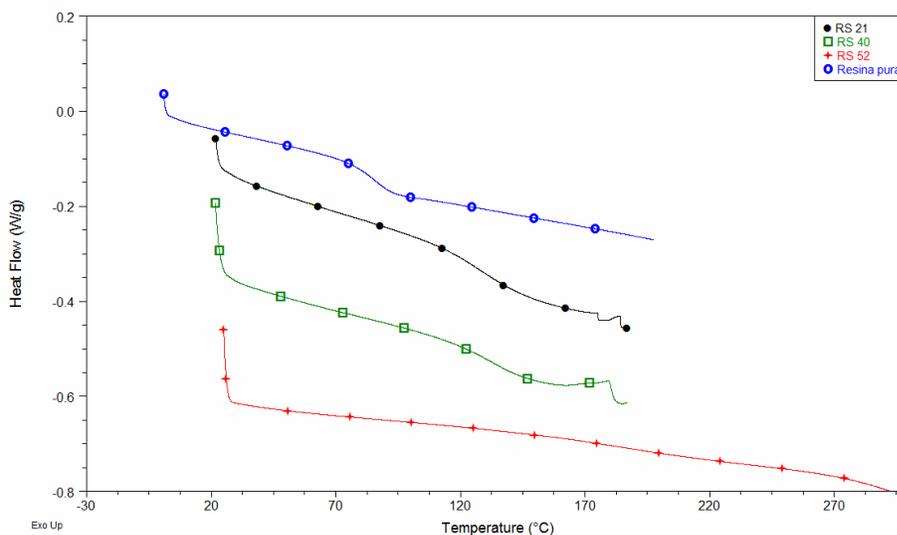


Figura 21: Curvas endotérmicas de DSC do copolímero puro (○) e sulfonado com GS igual a 21 (●), 40 (□) e 52% (+).

A inserção de grupos sulfônicos na cadeia polimérica do copolímero o torna hidrofílico, uma vez que os grupos sulfônicos são capazes de formar ligações de pontes de hidrogênio com a água. Deste modo, a partir de determinado grau de sulfonação o copolímero St-In torna-se solúvel em água, sendo o GS limite de solubilidade igual ou superior a 40%.

5.2 Preparação das membranas semi-IPNs RS/PVA

O PVA é um polímero hidrofílico, semicristalino, obtido a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila), sendo obtido com diferentes graus de hidrólise. A Fig. 22 mostra a estrutura da unidade repetitiva do PVA, cujos meros podem apresentar função álcool e função éster, sendo que a proporção deste último pode variar até 4%. Neste trabalho, foram avaliados PVA com grau de hidrólise de 86% e 99%.

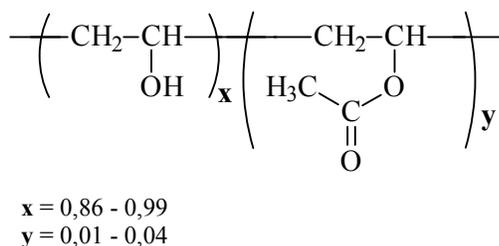


Figura 22: Representação da estrutura química da unidade repetitiva do PVA.

A Fig. 23 mostra os espectros de infravermelho do PVA com grau de hidrólise de 86 e 99% e a Tab. 8 mostra o número de onda das principais bandas e suas atribuições. A maioria das bandas está relacionada aos grupos acetato e hidroxila. A banda larga e forte observada entre 3550 e 3200 cm^{-1} em ambos os espectros é referente ao estiramento da ligação O-H de hidroxilas intramoleculares ou interações de hidroxilas intermoleculares.

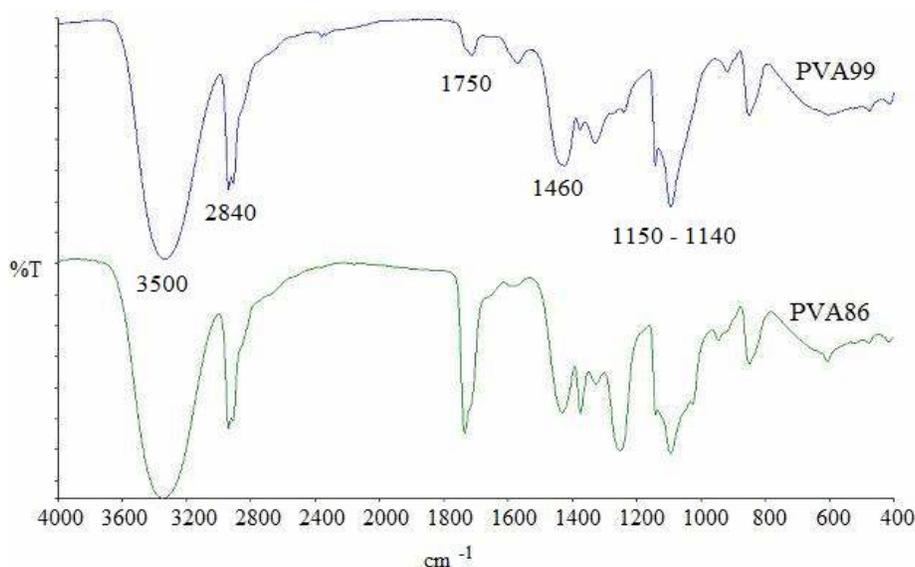


Figura 23: Espectro de FTIR do PVA99 e do PVA86.

A banda média observada entre 2840 e 3000 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C-H dos grupos metila. As bandas referentes ao estiramento C=O e C-O dos grupos acetato remanescentes encontram-se na região entre 1750 e 1735 cm^{-1} . A intensidade da banda em 1750 cm^{-1} é menos intensa no espectro do PVA 99%, visto que este possui poucos grupos acetato ligados à cadeia polimérica, sendo esta banda mais intensa no espectro do PVA com menor grau de hidrólise.

Tabela 8: Números de onda e suas atribuições referentes ao PVA

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3550 - 3200	O-H de ligações hidrogênio intra e intermoleculares
3000 - 2840	C-H de grupos alquila
1750 - 1735	C=O
1141	C-O
1150 - 1085	C-O-C
1461 - 1417	CH ₂

A porção cristalina do PVA é dependente do número de grupos OH dispostos em configuração isotática, passível de cristalizar, cujo número é uma função do grau de hidrólise. O grau de cristalinidade do PVA tem sido estimado pela intensidade da banda em 1141 cm^{-1} [117,118] sendo esta influenciada pela porção estereorregular da cadeia polimérica, referente ao estiramento simétrico das ligações C-C ou C-O da região da cadeia com configuração isotática, onde há ligação de hidrogênio intramolecular entre dois grupos OH vizinhos que se encontram do mesmo lado do plano formado pela cadeia carbônica. A variação desta banda é medida pela relação entre sua intensidade (altura, h) e a intensidade de outra banda que não apresente variação, tendo sido determinada a relação entre a intensidade das bandas em 1141 cm^{-1} e em 851 cm^{-1} , sendo esta última relativa ao estiramento da ligação C-H dos grupos CH₂ da cadeia.

A correlação entre o grau de hidrólise e cristalinidade das amostras pode ser acompanhada através da Fig. 24, que mostra a variação do grau de hidrólise em função da razão entre a intensidade dos picos em 1141 cm^{-1} e em 851 cm^{-1} (h_{1141}/h_{851}) para ambas as amostras de PVA.

A Tab. 9 mostra o percentual de cristalinidade (χ_C) de ambas amostras de PVA determinado por DSC, a partir do calor de fusão ($\Delta H_{\text{fusão}}$) da amostra de PVA e do calor de

fusão de um PVA hipotético 100% cristalino ($\Delta H_{fusão}^0$) sendo este igual a 150 J g^{-1} [119], através da relação $\chi_C = \frac{\Delta H_{fusão}}{\Delta H_{fusão}^0} \times 100$. Os valores de χ_C obtidos por DSC comprovam a variação de cristalinidade determinada através de FTIR, na qual, conforme o esperado, o PVA com GH igual a 99% apresenta maior cristalinidade.

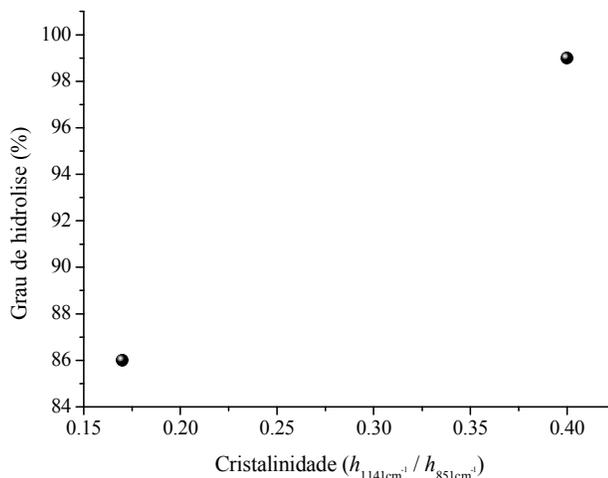


Figura 24: Correlação entre grau de hidrólise e cristalinidade do PVA estimada por FTIR.

Tabela 9: Valores de $\Delta H_{fusão}$ e χ_C do PVA86 e PVA99 obtidos por DSC

Amostra	$\Delta H_{fusão} \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	$\chi_C \text{ (\%)}$
PVA86	28,58	19,05
PVA99	56,54	37,7

$\Delta H_{fusão}^0$ do PVA = 150 J g^{-1}

A obtenção da semi-IPN do copolímero St-In sulfonado (ou resina sulfonada) (RS) e PVA (semi-IPN RS/PVA) consistiu na reticulação das cadeias do PVA com glutaraldeído, usado como agente reticulante, através da reação destes em meio aquoso ácido, conforme mostrado na Fig. 25.

A reticulação do PVA ocorre pela reação entre os grupos OH deste e os grupos aldeído do agente de reticulação, conforme o esquema de reação mostrado na Fig. 25(a). Cada grupo aldeído se liga dois grupos OH vicinais formando ciclos de 6 membros longo da cadeia polimérica. Em meio aquoso, uma vez que os polímeros são compatíveis ocorre o entrelaçamento entre as cadeias do polieletrólito (linha pontilhada) e do PVA (linha contínua)

antes (Fig. 25b) e após (Fig. 25c) a reticulação deste pelo glutaraldeído. Na semi-IPN as cadeias do polieletrólito ou copolímero sulfonado permanecem entrelaçadas na rede de PVA formada, interligadas igualmente por pontes de hidrogênio formadas entre os grupos sulfônicos do polieletrólito e os grupos hidroxilas do PVA.

Ambos os polímeros foram solúveis em água, sendo que o polieletrólito é solúvel desde que tenha grau de sulfonação em torno de 40% ou superior e o PVA seja solubilizado em temperatura acima de 70 °C. Filmes ou membranas da semi-IPN RS/PVA foram obtidos pela mistura de soluções aquosas do PVA e do polieletrólito, seguida da adição do glutaraldeído, sendo estes transparentes e totalmente homogêneos.

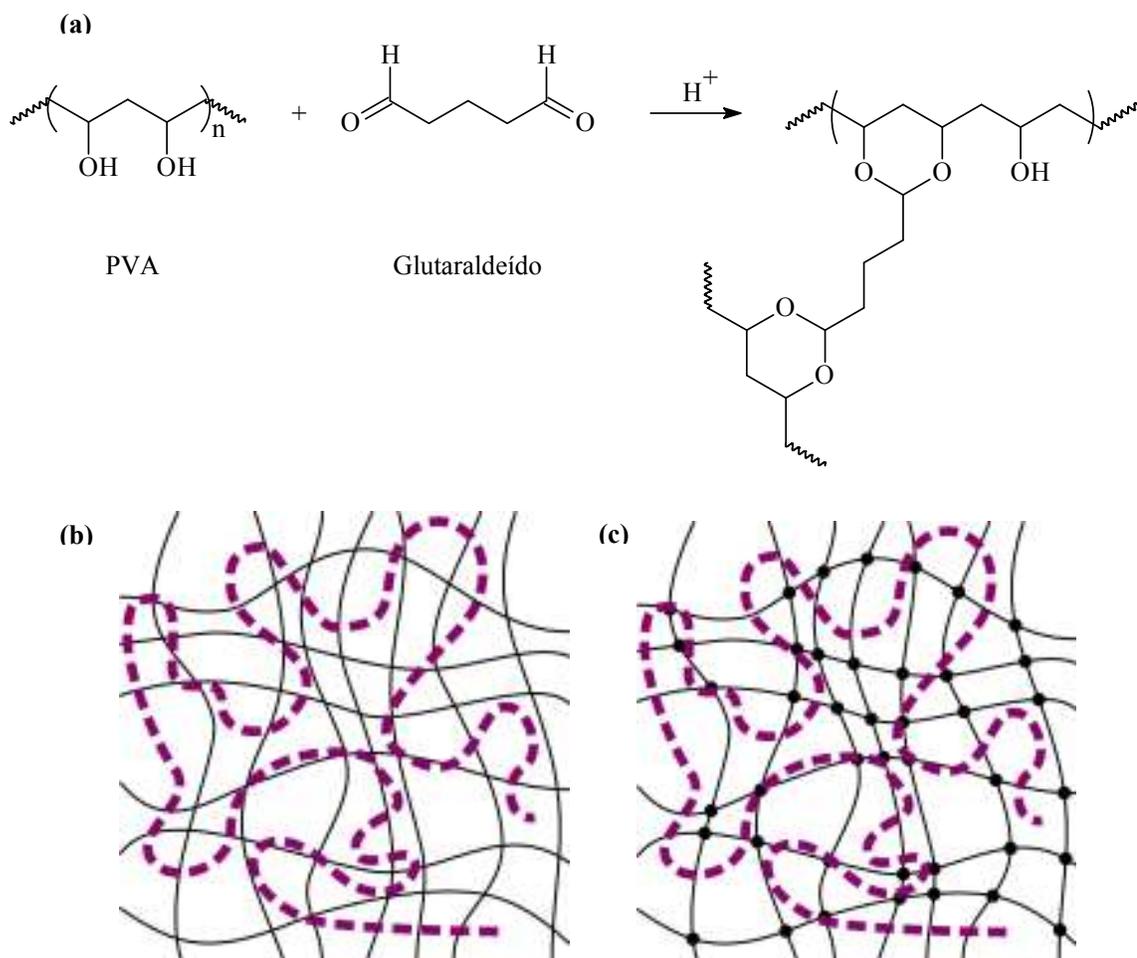


Figura 25: Desenho representativo da reação de reticulação do PVA pelo glutaraldeído em meio ácido (a), da mistura física em solução (b) e da semi-IPN RS/PVA.

Foram realizadas análises por calorimetria diferencial de varredura da RS e da membrana, conforme indicado na Fig. 26. Na curva de DSC do PVA (Fig. 26a) observa-se

claramente o pico endotérmico em torno de 175°C referente à sua fusão e o pico exotérmico em aproximadamente 120°C, referente à cristalização deste. Por outro lado, pela curva de DSC da semi-IPN (Fig. 26b), observa-se que não ocorre mais a cristalização ou fusão do PVA e o perfil da curva endotérmica da membrana se assemelha ao do copolímero St-In sulfonado.

Picos endotérmicos no termograma de DSC são devido a processos de fusão, evaporação ou decomposição de componentes da amostra induzidos pelo calor. Como não há picos exotérmicos na curva de resfriamento, relativos à cristalização do PVA na forma de semi-IPN com o copolímero sulfonado, os picos endotérmicos observados no primeiro aquecimento desta, são devido a eventos que ocorrem durante o aquecimento do copolímero St-In sulfonado na mesma faixa de temperatura.

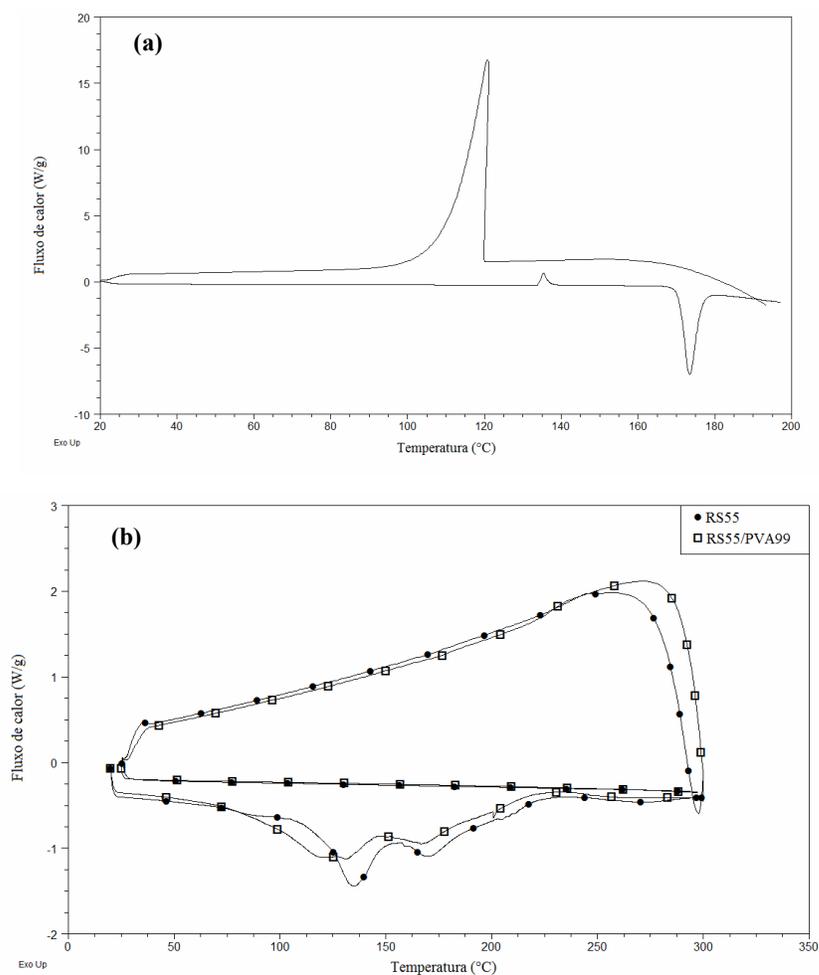


Figura 26: Curva de DSC do PVA (a), eletrólito polimérico RS55 e da membrana semi-IPN RS55/PVA99 (b).

Estes eventos podem ser observados na curva de perda de massa e derivada no termograma de TGA da semi-IPN RS55/PVA99, mostrado na Fig. 27, os quais são similares aos observados para o copolímero sulfonado (seção 5.1, Fig. 19). As perdas de massa até 100°C e em torno de 160°C são atribuídas, respectivamente, a evaporação de água não ligada e ligada por pontes de hidrogênio com os grupos sulfônicos do polieletrólito e grupos hidroxilas do PVA. Por outro lado, em torno de 260°C há a decomposição dos grupos sulfônicos. Assim, os picos endotérmicos no DSC são devido a evaporação de voláteis e perda de água bem como decomposição dos grupos sulfônicos do copolímero St-In sulfonado [119,120]. Em temperatura acima de 300°C ocorre a degradação da cadeia polimérica.

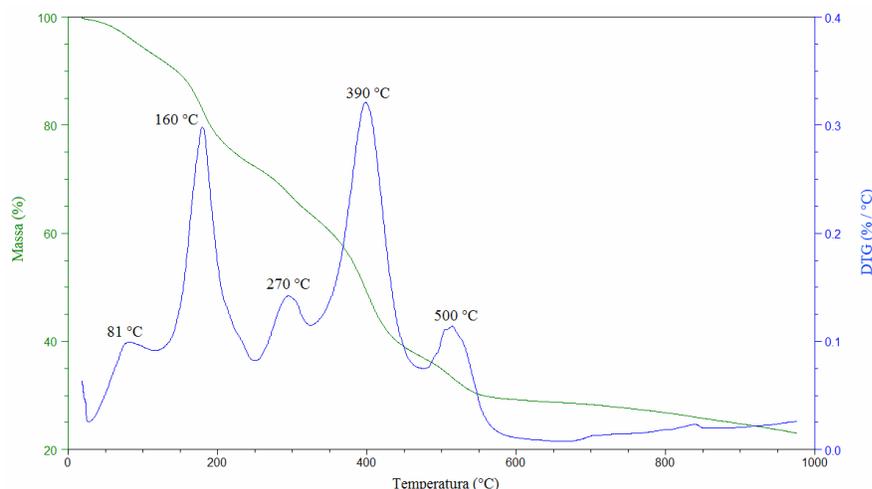


Figura 27: Curvas de perda de massa e derivada da membrana semi-IPN RS55/PVA99.

5.2.1 Capacidade de absorção de água das membranas

O teor de água tem papel importante no transporte protônico através da membrana e exerce influência nas propriedades mecânicas das mesmas [121] quando usadas em temperaturas inferiores a 100°C. As moléculas de água promovem o inchamento da membrana ao mesmo tempo em que facilitam o transporte dos prótons. A Fig. 28 mostra a variação do grau de inchamento da membrana, obtida com PVA com GH igual a 86%, em função do grau de sulfonação do copolímero St-In. É possível observar que o grau de inchamento da membrana aumenta significativamente quando o grau de sulfonação do copolímero é superior a 40%. Este inchamento foi três vezes maior que o observado para a membrana preparada com o copolímero com GS de 26%. As membranas preparadas com copolímero St-In com maior GS (52 e 74%) apresentaram grau de inchamento da mesma ordem de grandeza, o que pode ser atribuído à capacidade limite da rede de PVA formada em

reter água, apesar da maior quantidade de grupos sulfônicos e solvatação destes por moléculas de água.

A introdução de grupos sulfônicos ácidos torna o copolímero hidrofílico uma vez que estes têm grande afinidade por moléculas de água, a qual em meio aquoso sofre ionização e, dependendo do grau de sulfonação, pode vir a ser totalmente solúvel. A quantidade de grupos sulfônicos foi a principal causa do maior grau de inchamento das membranas preparadas com copolímeros com GS superior a 40%. Por outro lado, o inchamento máximo das membranas contendo copolímero com alto GS foi limitado pela rede de PVA formada pela reticulação com glutaraldeído, já que a quantidade relativa dos três componentes foi mantida constante em todas as composições das membranas semi-IPNs RS/PVA preparadas.

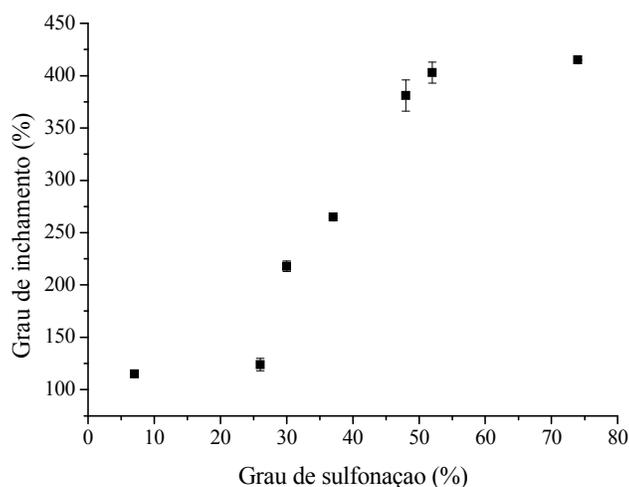


Figura 28: Variação do grau de inchamento em membranas obtidas a partir de copolímeros com diferentes graus de sulfonação.

5.2.2 Efeito do grau de hidrólise e reticulação do PVA nas propriedades das membranas RS/PVA

Foram preparadas membranas com PVA com grau de hidrólise de 86% ou 99%, contendo 2% ou 4% de glutaraldeído, mantendo-se constante o tipo de polieletrólito (copolímero St-In sulfonado com GS = 48% ou 52%) e a relação RS/PVA de 2/1 em massa. O efeito do grau de hidrólise e reticulação do PVA no desempenho da membrana foram avaliados através do grau de inchamento, capacidade de troca iônica, e do comportamento viscoelástico, destas.

A reticulação do PVA pelo Glu inibe a solubilização do polímero e leva à formação de uma rede polimérica capaz de inchar em água de acordo com o grau de reticulação e

hidroxilas livres. Por outro lado, o copolímero sulfonado também é altamente hidrofílico em função dos grupos sulfônicos e contribui no inchamento da membrana.

A Tab. 10 mostra a variação do grau de inchamento das membranas em função da concentração de glutaraldeído das membranas obtidas com os dois PVAs de diferentes graus de hidrólise e copolímero sulfonado com GS de 52%. Conforme esperado, quanto maior o teor de Glu menor foi o grau de inchamento da membrana, devido a redução na capacidade de absorção de água desta, uma vez que quanto mais reticulada a rede menor serão os interstícios ou o volume livre entre as cadeias, o que conseqüentemente reduz a capacidade de retenção de água [122,123].

Tabela 10: Valores de percentual de inchamento das membranas semi-IPN RS52/PVA em função do tipo de PVA e teor de Glu

Membranas	Glu (mmol)	Mol Glu/OH	Inchamento (%)	Membranas	Glu (mmol)	Mol Glu/OH	Inchamento (%)
RS52/PVA86	0,3	1/76	403 ± 15	RS52/PVA99	0,3	1/103	445 ± 16
	0,6	1/38	373 ± 7		0,6	1/52	438 ± 26
	0,9	1/25	336 ± 16		0,9	1/34	321 ± 9
	1,2	1/19	309 ± 15		1,2	1/26	287 ± 13
	2,8	1/8	182 ± 4		2,8	1/11	192 ± 4
	5,7	1/4	97 ± 10		5,7	1/5	158 ± 3
	9,6	1/2	58 ± 9		9,6	1/3	76 ± 2

De um modo geral, as membranas obtidas com o PVA99% apresentaram valores de inchamento superiores aos das membranas com PVA86% o que pode ser atribuído a maior quantidade de grupos –OH livres disponíveis para a formação de ligações por pontes de hidrogênio com a água.

O grau de inchamento da membrana Nafion[®], analisada nas mesmas condições das membranas semi-IPN RS/PVA, foi de apenas 22%. Conforme pode ser observado, as membranas semi-IPN RS/PVA apresentaram grau de inchamento muito superior ao da Nafion[®], devido a diferente natureza química destas. A membrana Nafion[®] é um copolímero fluorado com GS em torno de 7% e a membrana produzida é composta por PVA, que é um polímero hidrofílico e pela RS que apresenta GS superior. Apesar do baixo grau de inchamento da membrana Nafion[®], dentre os principais modelos propostos sobre o transporte de prótons na Nafion[®], englobando os transportes iônicos e moleculares, há uma concordância sobre a existência de uma rede de agregados iônicos que permitem hidratação e transporte iônico significativo.

A Fig. 29 mostra a variação do grau de inchamento das membranas em diferentes temperaturas em função do teor de glutaraldeído. Conforme pode ser observado, o grau de inchamento das membranas foi maior em temperaturas superiores à temperatura ambiente, havendo uma maior absorção de água quanto maior a temperatura. Esta variação está de acordo com dados da literatura [124,125] e pode ser atribuída a abertura da rede polimérica ou microporos com formação de aglomerados iônicos com maior grau de hidratação que levam à maior retenção de água na membrana [126].

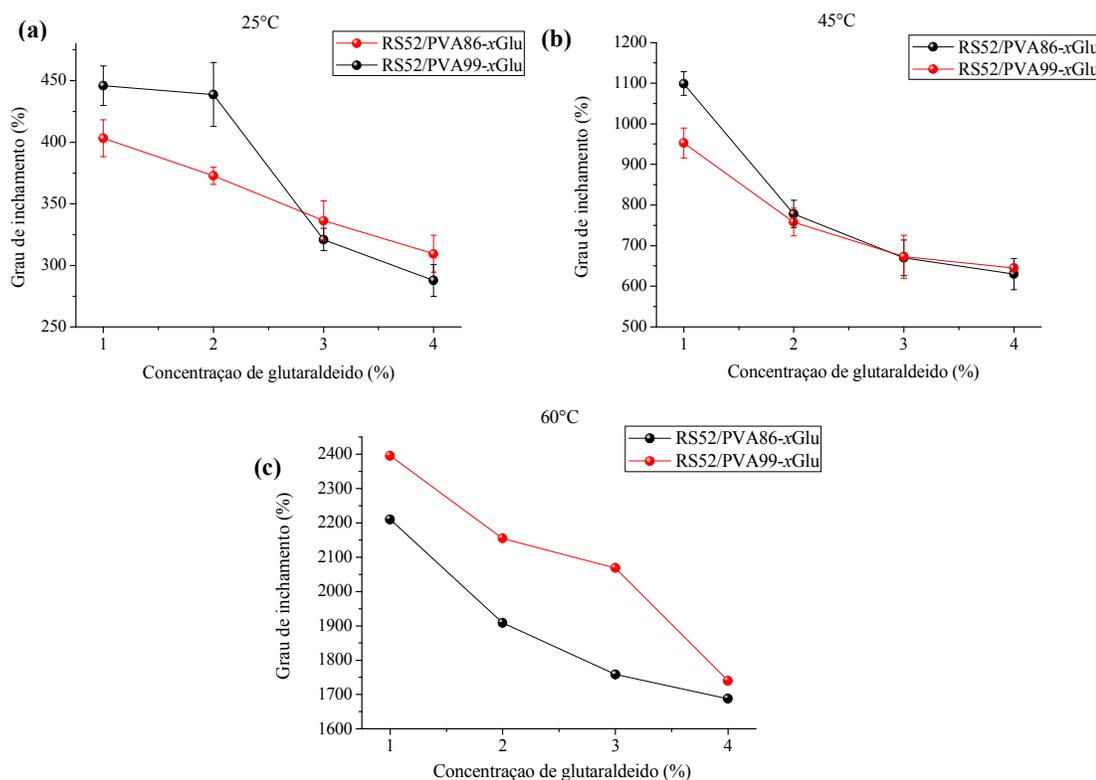


Figura 29: Variação do grau de inchamento membrana semi-IPN RS52/PVA-xGlu com PVA 86% e 99% em função da concentração de Glu em 25 (a), 45 (b) e 60°C (c).

A Tab. 11 mostra os valores de capacidade de troca iônica das membranas RS52/PVA86 e RS52/PVA99 em função da quantidade de agente de reticulação. Como é possível observar, houve uma leve redução nos valores de IEC com o aumento do grau de hidrólise do PVA e com o aumento da quantidade de Glu na membrana. A capacidade de troca iônica da membrana é avaliada através da substituição do próton do grupo sulfônico ($-\text{SO}_2\text{O}^+\text{H}$), ionizável em meio aquoso, por Na^+ , quando a membrana é imersa em solução aquosa de cloreto de sódio. Considerando-se que a quantidade de Glu em ambas as membranas com PVA86% e PVA99% foi sempre a mesma, bem como a quantidade de

grupos –OH envolvidos na reação de reticulação com o Glu, nas membranas com PVA86% tem-se menos s grupos –OH livres, comparativamente aquelas com PVA99%. Assim, os maiores valores de IEC observado para as membranas com PVA86% pode ser atribuído à presença de mais grupos –OH livres nas membranas com PVA99%, levando a uma maior formação de pontes de Hidrogênio o que aproxima as cadeias e pode dificultar a troca dos íons H^+ pelos íons Na^+ .

Tabela 11: Capacidade de troca iônica das membranas RS52/PVA-xGlu em função do tipo de PVA e teor de Glu

Membranas	Glu (mmol)	Mol Glu/OH	IEC (mEq/g)	Membranas	Glu (mmol)	Mol Glu/OH	IEC (mEq/g)
RS52/PVA86	0,3	1/76	2,46 ± 0,02	RS52/PVA99	0,3	1/103	2,14 ± 0,04
	0,6	1/38	2,24 ± 0,03		0,6	1/52	2,11 ± 0,03
	0,9	1/25	2,2 ± 0,05		0,9	1/34	2,07 ± 0,02
	1,2	1/19	2,2 ± 0,04		1,2	1/26	1,9 ± 0,08
	2,8	1/8	2,17 ± 0,03		2,8	1/11	1,9 ± 0,04
	5,7	1/4	2,1 ± 0,01		5,7	1/5	1,89 ± 0,03
	9,6	1/2	1,98 ± 0,02		9,6	1/3	1,8 ± 0,02

A condutividade das membranas semi-IPN RS52/PVA-Glu com PVA86% ou 99% foi determinada a partir da determinação do valor de resistência, obtido diretamente em diagrama de Nyquist, conforme o mostrado na Fig. 30.

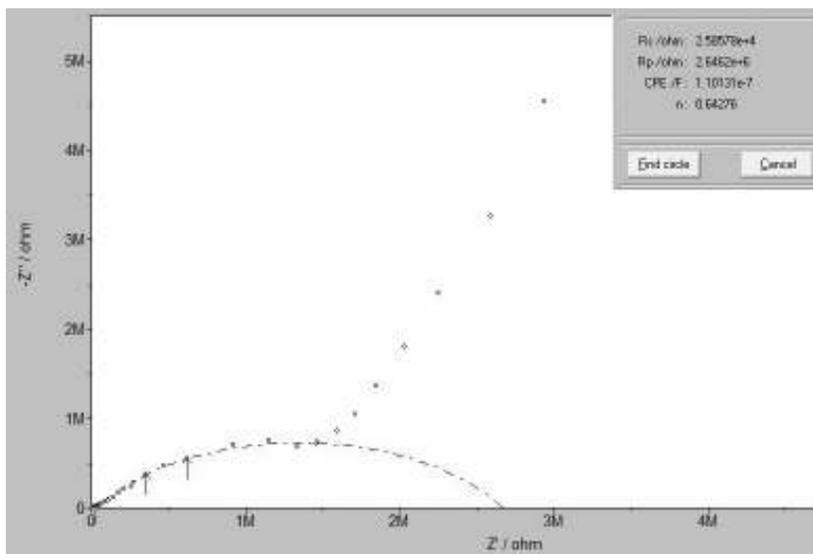


Figura 30: Diagrama de Nyquist utilizado na determinação direta do valor de R das membranas.

O valor obtido entre os pontos de início e fim do semicírculo foi assumido como o valor de resistência R da membrana. Os valores de condutividade das membranas foram calculados através da Equação 10, usando-se o valor de R obtido a partir do diagrama de Nyquist.

A Tab. 12 mostra os valores de resistência obtidos em Diagrama de Nyquist e os valores de condutividade calculados para as membranas semi-IPN RS52/PVA-xGlu com PVA86% (RS52/PVA86-xGlu) ou PVA99% (RS52/PVA99-xGlu) e com diferentes teores de Glu. Somente as membranas com teores de Glu inferior a 1,2 mmólis foram avaliadas com relação a sua capacidade de troca iônica, tendo em vista que aquelas contendo maior teor de Glu foram frágeis e quebradiças, o que não permitiu o manuseio e ensaio das mesmas. A maior fragilidade destas membranas pode ser devido a uma maior reticulação do PVA pelo glutaraldeído, e conseqüentemente menor plastificação das mesmas por moléculas de água, devido a redução da concentração de grupos -OH nas membranas.

Tabela 12: Valores de resistência e condutividade das membranas em função da quantidade de Glu (RS52/PVA86-xGlu e RS52/PVA99-xGlu)

Membrana	Resistência (ohm)	$\delta(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$
RS52/PVA86-1Glu	$1,1 \times 10^4$	4.45×10^{-5}
RS52/PVA86-2Glu	$4,1 \times 10^4$	1.69×10^{-5}
RS52/PVA86-3Glu	$5,1 \times 10^4$	1.11×10^{-5}
RS52/PVA86-4Glu	$2,1 \times 10^5$	3.5×10^{-6}
RS52/PVA99-1Glu	$4,5 \times 10^4$	1.4×10^{-5}
RS52/PVA99-2Glu	$2,3 \times 10^4$	3.4×10^{-5}
RS52/PVA99-3Glu	$4,1 \times 10^4$	1.7×10^{-5}
RS52/PVA99-4Glu	$7,8 \times 10^4$	9.46×10^{-6}

Quanto menor o valor R ou de resistência da membrana maior será a condutividade da mesma. Com base na variação da resistência em função do aumento da quantidade de agente reticulante observa-se que as membranas com maior concentração de Glu, portanto mais reticuladas, apresentam condutividades inferiores àquelas com menor teor de Glu. O movimento dos prótons é devido a um mecanismo que envolve a passagem destes através de ligações de pontes de hidrogênio da rede [127], sendo a rede mais reticulada, a possibilidade de formação de caminhos pelos grupos sulfônicos hidrofílicos pode ser restringida com diminuição da condução de prótons e, portanto da condutividade da membrana.

A Fig. 31 mostra as curvas de módulo de armazenamento (E') das membranas com PVA86% contendo 2% (RS48/PVA86-2Glu) e 4% (RS48/PVA86-4Glu) de glutaraldeído, e da membrana de PVA99% com 2% (RS48/PVA99-2Glu) de glutaraldeído, tal qual como obtidas. De uma maneira geral durante o aquecimento a amostra tende a relaxar ao máximo as tensões internas existentes, e neste processo de relaxação o módulo E' sofre uma redução acentuada. Um aumento no valor de E' , durante a deformação da amostra, reflete um aumento

da resistência do material, normalmente devido ao alinhamento das cadeias ou da rede polimérica na direção da força aplicada.

A membrana com PVA86% contendo maior quantidade de glutaraldeído (RS48/PVA86-4Glu) apresentou melhor resistência mecânica que as demais, com valores de módulo E' superior em todo o intervalo analisado. Tal comportamento pode ser atribuído a uma maior reticulação do PVA e conseqüentemente maior resistência da rede formada em função da maior quantidade do agente reticulante. Por outro lado, para as membranas com igual teor de reticulante ou Glu, verifica-se que a membrana com PVA86% (RS48/PVA86-2Glu) foi estável em todo intervalo de temperatura, enquanto que aquela com PVA99% sofreu ruptura em torno de 160°C com conseqüente interrupção da análise. A menor resistência desta membrana, ou desempenho mecânico inferior em relação as demais, pode ser atribuída ao menor grau de reticulação da rede de PVA associado a uma maior concentração de -OH livres capazes de reter moléculas de água com enfraquecimento das forças intermoleculares.

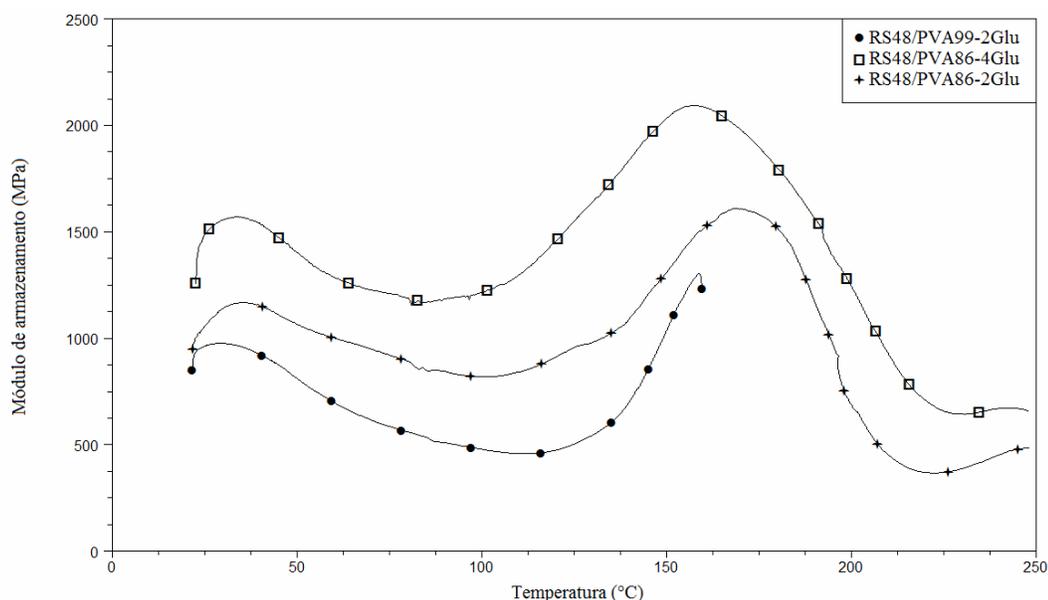


Figura 31: Curvas de E' das membranas RS48/PVA86-2Glu, RS48/PVA86-4Glu e RS48/PVA99-2Glu.

A Fig. 32 mostra as curvas de $\tan \delta$ das membranas de PVA86% contendo 2% (RS48/PVA86-2Glu) e 4% (RS48/PVA86-4Glu) de glutaraldeído. O valor no máximo do pico na curva de $\tan \delta$ indica a temperatura na qual ocorrem relaxações na amostra, devido a mobilidade ou rotação de segmentos na cadeia polimérica.

O primeiro pico na curva de $\tan \delta$ observado para ambas as membranas corresponde ao ponto de amolecimento desta ou a temperatura de transição vítrea (T_g) da semi-IPN RS/PVA. O PVA apresenta T_g em torno de 70 °C e o copolímero St-In sulfonado em torno de 110 °C, portanto a existência de um único pico na curva de $\tan \delta$, em torno de 133°C, indica que a semi-IPN RS/PVA trata-se de uma mistura homogênea e compatível. A temperatura na qual a transição vítrea ocorre depende da estrutura química do polímero, e reflete um menor ou maior impedimento ao movimento molecular, sendo esta temperatura tanto maior quanto maior for este impedimento. Observa-se que apesar de ambas as membranas apresentarem igual temperatura no máximo do pico, ou igual T_g , estas diferem quanto ao valor de $\tan \delta$ (E''/E'), sendo este para a membrana contendo 4% e 2% de Glu, respectivamente, da ordem de 0,15 e 0,30. Assim, observa-se que o diferente teor de Glu utilizado nas membranas apesar de não afetar a flexibilidade ou T_g destas, teve influência significativa na resistência das mesmas, já que a membrana contendo maior quantidade de reticulante apresentou maior valor de $\tan \delta$, tendo esta maior resistência mecânica. O segundo pico na curva de $\tan \delta$, acima de 200°C se deve a desintegração ou decomposição de parte das amostras.

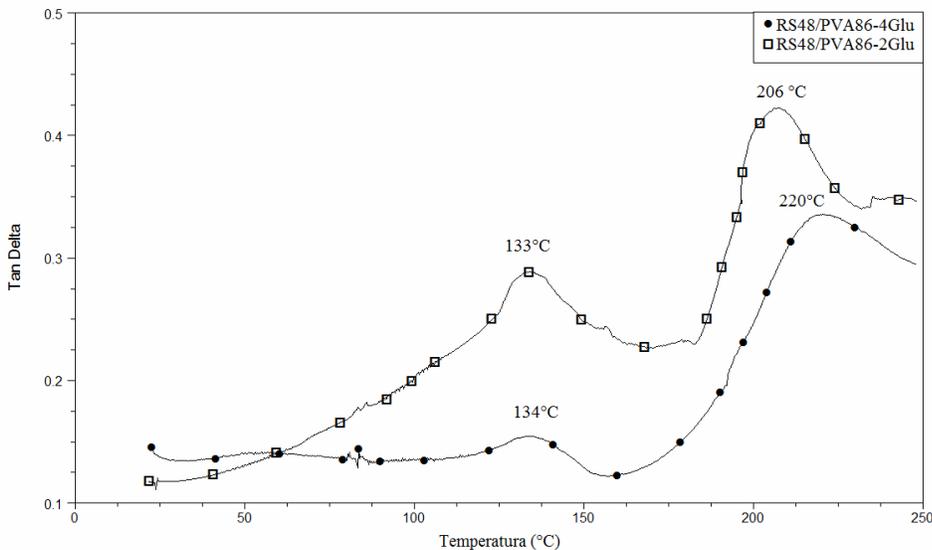


Figura 32: Curvas de $\tan \delta$ das membranas RS48/PVA86-2Glu e RS48/PVA86-4Glu.

Verificou-se que quanto maior o grau de hidrólise do PVA na membrana semi-IPN RS/PVA, maior foi o seu grau de inchamento e menor foi a sua condutividade, independente do teor de reticulante utilizado. Por outro lado, se observou também que quanto maior o grau de hidrólise do PVA pior foi a resistência mecânica da membrana, o que pode ser relacionado

a maior hidrofiliçidade da membrana, devido ao alto teor de hidroxilas livres. Por outro lado, a reduçãõ do teor de hidroxilas livre devido ou uso de um maior teor de reticulante, igualmente não resultou em melhor desempenho destas uma vez que a membrana se torna mais frágil e quebradiça. O maior teor de grupos sulfônicos nas membranas semi-IPNs RS/PVA, em comparação aquele da membrana Nafion, igualmente não parece favorecer uma maior condutividade protônica na membrana, o que demonstra que a condutividade iônica depende da conjunção de outros fatores. Estes fatores deverão permitir uma estruturação física da membrana de forma a se ter uma morfologia adequada que garanta igualmente tanto a sua resistência mecânica, bem como a sua condutividade protônica através da interação dos grupos sulfônicos com moléculas de água com formação de caminhos para mobilidade de prótons.

5.3 Membranas semi-IPN RS/PVA modificadas com grupos imidazólicos

Com base na literatura se sabe que o uso de compostos contendo grupamentos imidazólicos afeta a condutividade de membranas, uma vez que podem ser uma alternativa à dependência da condução protônica com a presença de água. O teor de umidade pode afetar o potencial e eficiência de sistemas PEMFC, já que a operação da célula em temperaturas superiores a 100°C, a baixa umidade da membrana reduz a condutividade protônica e consequentemente aumenta a resistência da célula. Por outro lado, o excesso de água no cátodo, restringe o transporte de oxigênio através dos poros de difusão de gás [128].

Recentemente muitos estudos estão voltados ao desenvolvimento de PEMs estáveis em altas temperaturas e que apresentem condutividade em condições não umidificadas. Um novo mecanismo de condução em ausência de água que permita mobilidade protônica suficiente é um desafio a ser considerado no desenvolvimento de novas membranas para células a combustível. A utilização de compostos imidazólicos com grupos protogênicos em membranas para célula combustível poderá permitir o uso em temperaturas intermediárias e condição de baixa umidade ou anidra [129-131]. Neste trabalho, com o objetivo de avaliar o efeito do grupamento imidazol como agente protogênico foram utilizados, na composição das membranas, benzoimidazol e um derivado deste, sem hidrogênio ativo.

5.3.1 Obtenção do derivado benzoimidazol

Com o intuito de constatar que a possível influência do benzoimidazol nas propriedades das membranas se dá devido ao grupo protogênico presente neste, o 1,4-Bis(*N*-benzoimidazolil) butano (BisBZ) foi obtido segundo esquema reacional ilustrado na Fig. 33.

Se observa pela estrutura do BisBZ que este não possui grupo protogênico uma vez que o hidrogênio do benzoimidazol foi substituído pelo radical butileno na reação com o 1,4 dibromobutano.

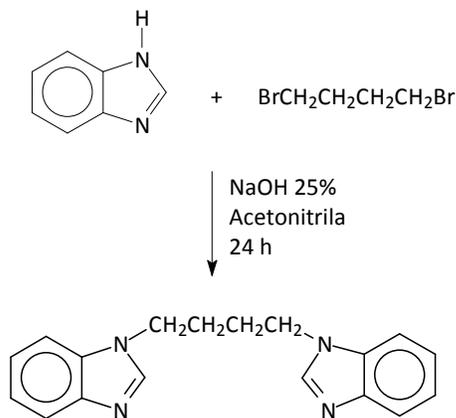


Figura 33: Esquema reacional da reação de obtenção do 1,4-Bis(*N*-benzoimidazolil) butano.

A Fig. 34 mostra os espectros de FTIR dos compostos BZ e BisBZ. É possível observar uma banda de absorção em 1620 cm^{-1} que pode ser atribuída à ligação C=N e uma banda na região de 3400 cm^{-1} relacionada a ligação N-H. As bandas em 1588 e 1480 cm^{-1} são referentes às vibrações do anel aromático e a banda em 745 cm^{-1} está relacionada à deformação angular fora do plano de C-H no anel aromático orto-substituído.

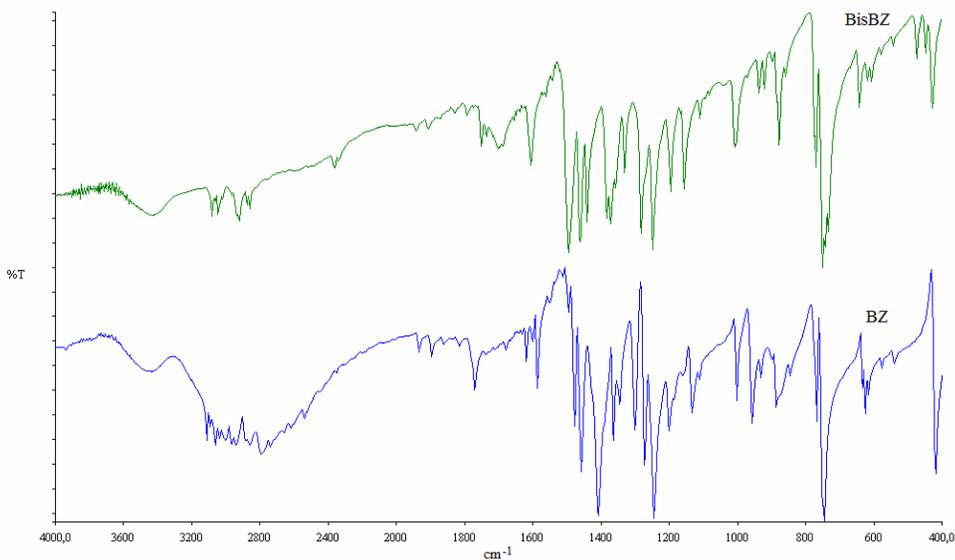


Figura 34: Espectro de FTIR do benzoimidazol e do bis-benzoimidazolil butano.

5.3.2 Caracterização estrutural das membranas semi-IPN RS/PVA modificadas com grupos imidazólicos

As membranas semi-IPN RS/PVA com benzoimidazol foram homogêneas, enquanto aquelas com o derivado BisBZ apresentaram separação de fase, limitando o uso deste na mistura em aproximadamente 5%. A separação de fase mostrou que existe uma baixa interação entre o derivado benzoimidazólico e os grupos sulfônicos do copolímero sulfonado.

A Fig. 35 mostra o espectro de FTIR das membranas semi-IPNs preparadas com PVA86 com (RS48/PVA86-5BZ) e sem (RS48/PVA86) benzoimidazol. Como já confirmado por Günday [114] e Rodrigues e colab. [132], as bandas de absorção em 3400 cm^{-1} são devido ao estiramento dos grupos $-\text{OH}$ do PVA e $-\text{NH}$ do BZ. As absorções em $1084\text{-}1150$ e 1452 cm^{-1} são devido as ligações C-O-C do PVA reticulado e C-O do PVA. A banda de absorção em 1620 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação C=N do benzoimidazol e os picos no intervalo entre $1150 - 1120\text{ cm}^{-1}$ são absorções características dos grupos sulfônicos. As bandas em 2850 e 2750 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento de C-H relativo ao grupo aldeído, indicando que alguns grupamentos do glutaraldeído não reagiram com os grupos OH do PVA. Devido à interação com grupos imidazóis, os grupos sulfônicos apresentam banda de absorção menos intensa devido ao estiramento simétrico dos íons SO_3^- em 1063 cm^{-1} [133].

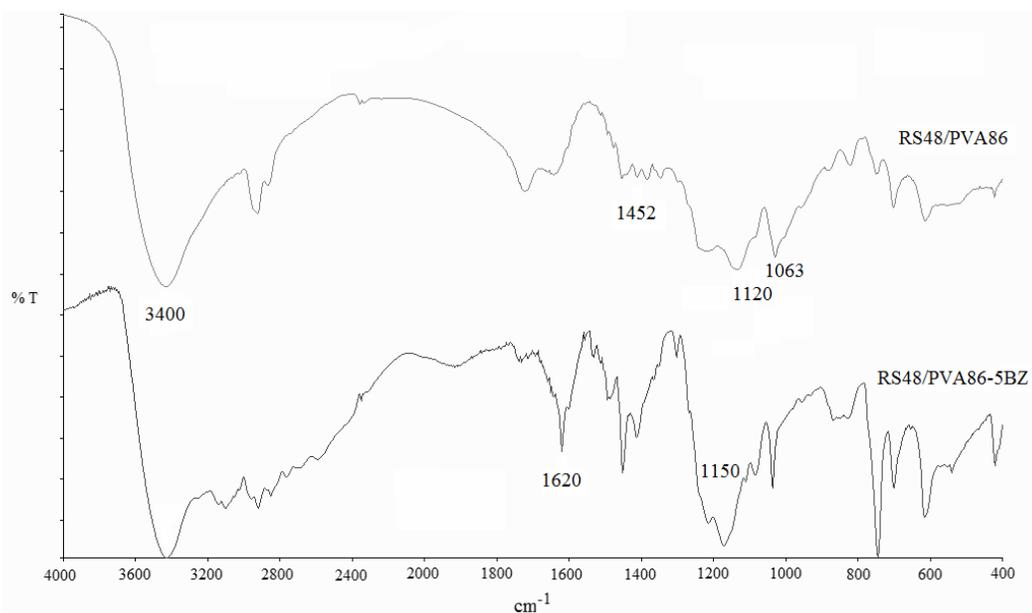


Figura 35: Espectro de FTIR das membrana sem (RS48/PVA86) e com (RS48/PVA86-5BZ) benzoimidazol.

5.3.3 Capacidade de absorção de água das membranas semi-IPN RS/PVA86-xBZ

A Fig. 36 mostra o grau de inchamento das membranas semi-IPN RS40/PVA86-xBZ, utilizando copolímero com GS 40% em função da quantidade de BZ contendo até 50% em massa deste. A adição de BZ reduziu o grau de inchamento da membrana e quanto maior a concentração deste, menor foi o grau de inchamento. Este efeito está relacionado com o fato dos grupos sulfônicos do copolímero St-In sulfonado interagirem com os grupos imidazóis do BZ ao invés de ligarem-se às moléculas de água, reduzindo assim o inchamento da membrana [99,134,135]. O movimento dos prótons é devido a um mecanismo que envolve a passagem destes entre as ligações hidrogênio da rede [127]. No entanto, como já observado na literatura [60], a resistência mecânica da membrana diminui em inchamento excessivo, levando a falha mecânica da membrana. Deste modo, a presença de BZ pode ser um auxiliar no controle do inchamento.

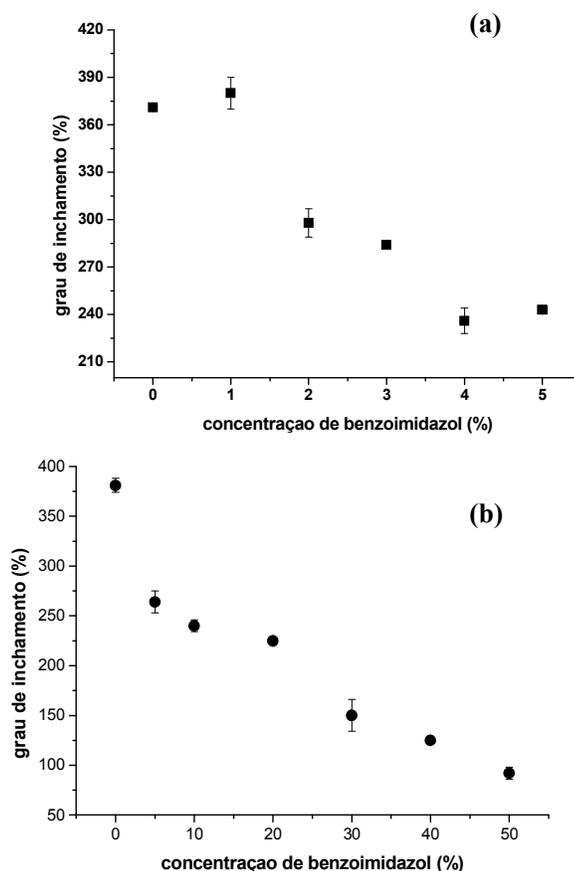


Figura 36: Variação do grau de inchamento em função da concentração de benzoimidazol das membranas com copolímero St-In 40 (a) e 48% (b) sulfonado.

O inchamento das membranas devido à absorção de água pode ser relacionado à sua integridade mecânica, sendo que um conteúdo excessivo pode levar a variações dimensionais

e falha mecânica. Conforme esperado, a membrana RS/PVA86-5BIS solubilizou totalmente na água durante o teste de inchamento, o que pode ser devido a reticulação não efetiva do PVA em função do 1,4-Bis(*N*-benzoimidazolil) butano interferir na reação de reticulação. Para comprovação desta interferência, foi preparada uma membrana somente com PVA, glutaraldeído e BisBZ verificando-se a não homogeneidade do sistema e a não reticulação do PVA. Prótons em solução aquosa exibem mobilidade consideravelmente maior que outros cátions monovalentes. Esta alta taxa de difusão é atribuída principalmente ao mecanismo de Grotthuss, pelo qual a espécie hidrônio (H_3O^+) libera um próton para uma molécula de água e então pode receber o próton de uma outra espécie. Por este mecanismo de transporte, um excesso de prótons pode difundir ao longo de toda a rede de ligações hidrogênio da água a uma taxa consideravelmente maior que a da difusão convencional [136].

5.3.4 Efeito do grupo imidazol nas características térmicas das membranas semi-IPN RS/PVA86-xBZ

As curvas de perda de massa e derivada das membranas obtidas com copolímero 48% sulfonado e diferentes quantidades de BZ (RS48/PVA86-xBZ) e do benzoimidazol puro se encontram na Fig. 37. Conforme pode ser visto nas Fig. 37(a) e (b), a degradação das membranas ocorre através de 5 eventos, sendo o primeiro em temperatura próxima a 100°C, o segundo em torno de 180°C, o terceiro entre 280 e 300°C, o quarto evento próximo a 400 e o quinto em 500°C. Na Fig. 37 (c) observa-se que o BZ sofre degradação na faixa entre 165 e 289°C, com temperatura de perda de massa máxima em 278°C. Observa-se que a presença de BZ nas membranas alterou a estabilidade térmica destas principalmente com relação aos compostos que evaporam ou degradam até 350°C. Há uma modificação do perfil da curva da membrana sem BZ, comparada aquelas utilizando diferentes quantidades de benzoimidazol, o que pode estar associado à interação entre os grupos sulfônicos e imidazóis.

O aumento da concentração de BZ nas membranas reduziu a intensidade dos picos da derivada de perda de massa, ao mesmo tempo em que estes se deslocaram para temperaturas superiores em consequência da interação entre os grupos imidazóis [137] e ácido sulfônicos. O BZ alterou a decomposição térmica dos grupos sulfônicos uma vez que pode ocorrer a formação de um poli-sal com grupos básicos imidazóis, levando a uma maior estabilização dos grupos aromáticos sulfonados. Os percentuais de perda de massa e os valores de temperatura na qual a perda de massa é máxima estão mostrados na Tab. 13.

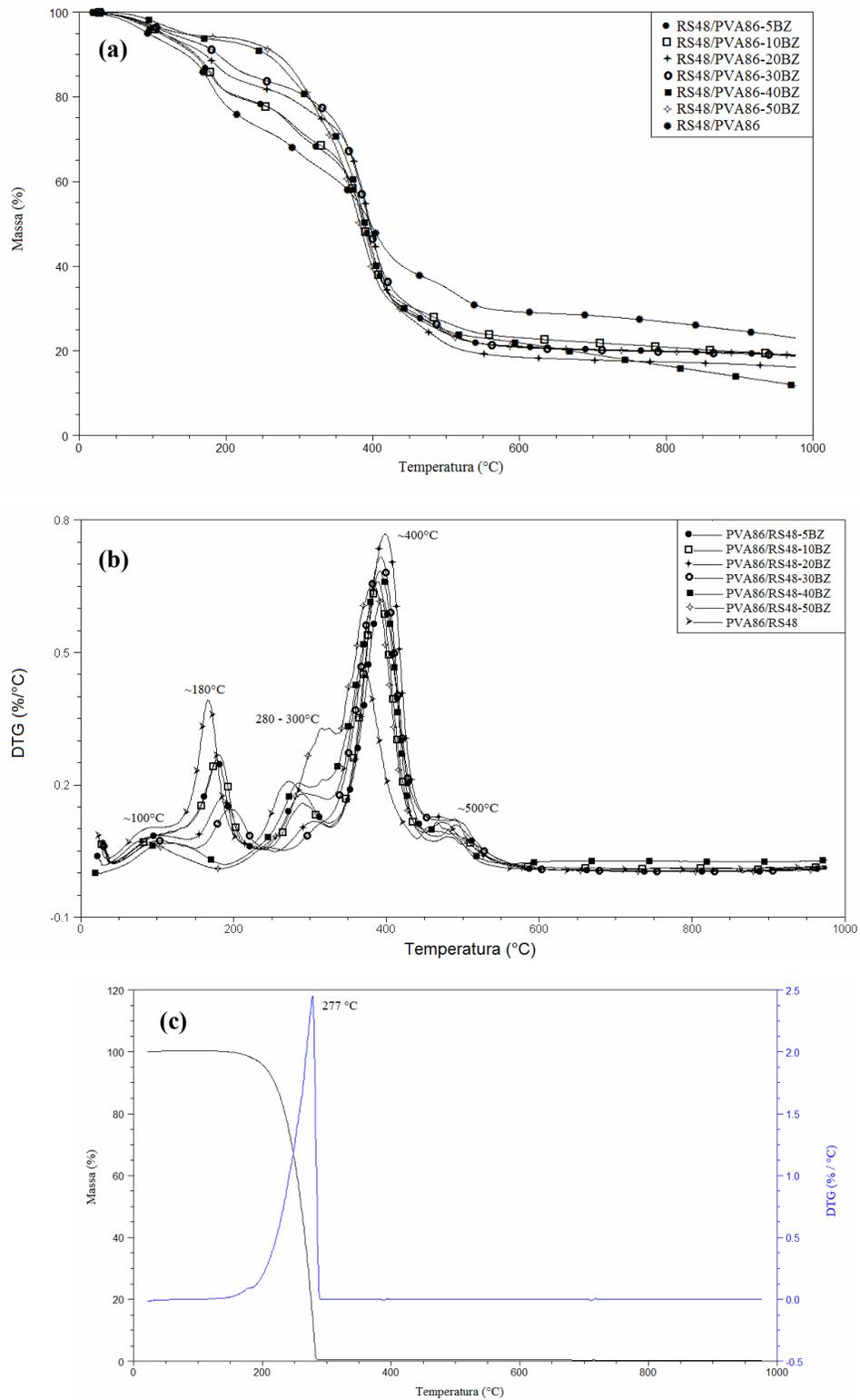


Figura 37: Curva de perda de massa (a) e derivada (b) da série de membrana RS48/PVA86-xBZ e curva de perda de massa e derivada do benzoimidazol (c).

Tabela 13: Valores de temperaturas de perda de massa máxima, percentual de perda de massa e resíduo da série de membranas RS48/PVA86-xBZ

Membrana	T _{max} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
RS48/PVA86	82	8	29
	178	20	
	295	9	
	396	26	
	500	8	
RS48/PVA86-5BZ	89	5	21
	178	15	
	288	11	
	394	40	
	491	8	
RS48/PVA86-10BZ	98	6	23
	180	15	
	291	9	
	390	39	
	485	8	
RS48/PVA86-20BZ	100	7	20
	184	11	
	304	7	
	399	48	
	484	7	
RS48/PVA86-30BZ	100	7	22
	195	10	
	309	6	
	393	47	
	487	8	
RS48/PVA86-40BZ	111	7	18
	283	16	
	391	52	
	465	7	
RS48/PVA86-50BZ	92	6	19
	316	23	
	382	44	
	487	8	

A primeira perda de massa de aproximadamente 6 a 8% em torno de 100°C está associada a eliminação de água residual, ligada principalmente ao PVA, uma vez que este não sofre alteração significativa com o aumento da concentração de BZ na membrana. A perda de massa relativa ao segundo e terceiro eventos, em torno de 180°C e 300°C, nas membranas sem BZ e com até 30% de BZ é devido à decomposição dos grupos ácido sulfônicos [138-140] e benzoimidazol [137], respectivamente, com perda de massa em torno de 15 e 8%.

As membranas com maior concentração de BZ (40 e 50%) não apresentaram a perda de massa em torno de 180°C, e no evento em torno de 300°C a perda de massa aumentou para valores entre 16-23%. Uma maior concentração de BZ alterou a perda dos grupos sulfônicos

para temperaturas superiores, com maior quantidade de massa. Esta alteração pode ser devido a interação ácido-base entre os grupos sulfônicos e os grupos imidazóis, que altera a temperatura de degradação do BZ e pode melhorar a estabilidade térmica das membranas [137]. As duas últimas perdas em torno de 400 e 500°C são relativas a degradação das cadeias poliméricas conforme pode ser melhor visualizado nas curvas de derivada de perda de massa referentes ao copolímero 40% sulfonado, copolímero St-In puro e PVA, mostradas comparativamente na Fig. 38.

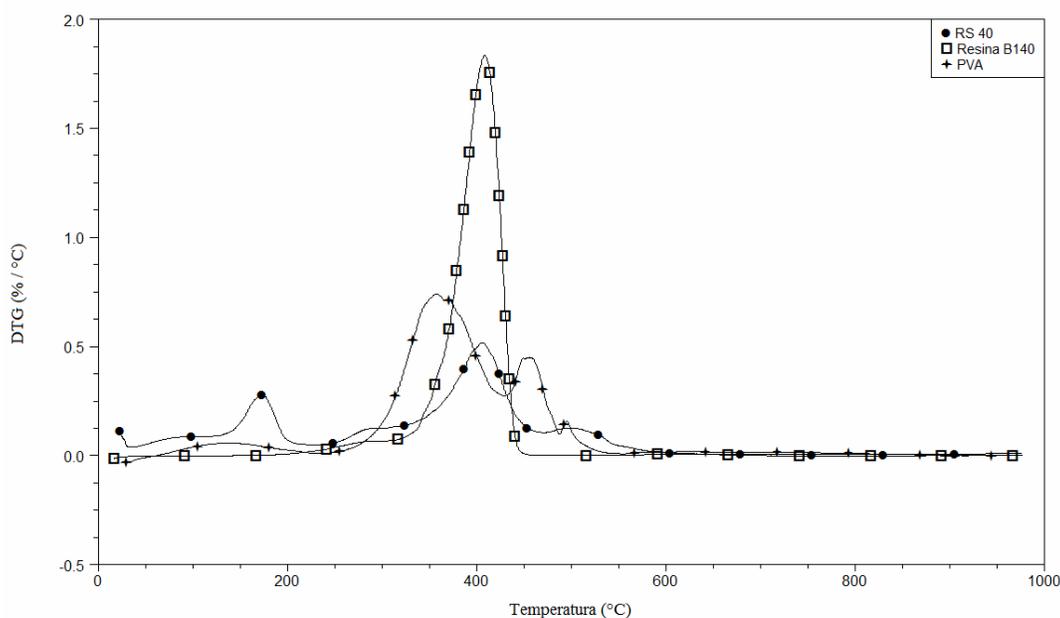


Figura 38: Curvas de derivada de perda de massa do copolímero com GS de 40% (RS40), copolímero puro e PVA puro.

A Fig. 39 mostra as curvas de DSC das membranas RS48/PVA86 com 5 e 50% de BZ. É possível observar a presença de eventos endotérmicos na curva relativa ao primeiro aquecimento das amostras. Estes eventos endotérmicos, conforme vistos por TGA, são devido à evaporação de água ou decomposição de voláteis das membranas, já que os mesmos desapareceram ou não estão presentes no segundo aquecimento da amostra. A amostra com 50% de BZ apresenta nitidamente a existência de dois eventos térmicos, um com máximo a 80°C e outro a 160°C. A membrana com 5% de BZ apresenta somente o primeiro evento.

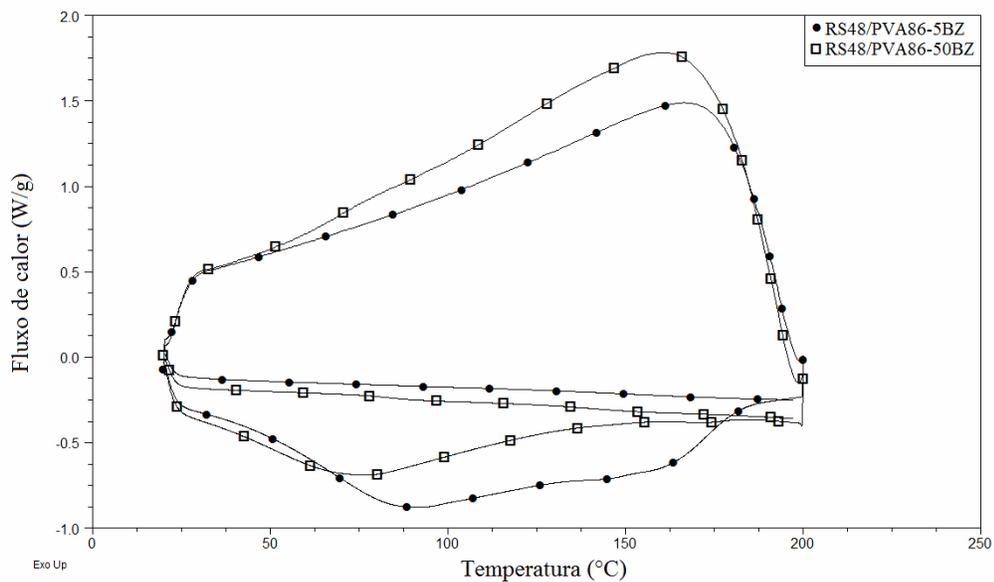


Figura 39: Gráficos de DSC das membranas RS48/PVA86-5BZ e RS48/PVA86-50BZ.

A Fig. 40 mostra as curvas endotérmicas de DSC das membranas com copolímero St-In 48% sulfonado e diferentes quantidade de BZ (RS48/PVA86-xBZ). As membranas com até 30% de BZ apresentam dois eventos endotérmicos, enquanto que nas demais, com quantidades de BZ superiores (40 e 50%), se observa somente um.

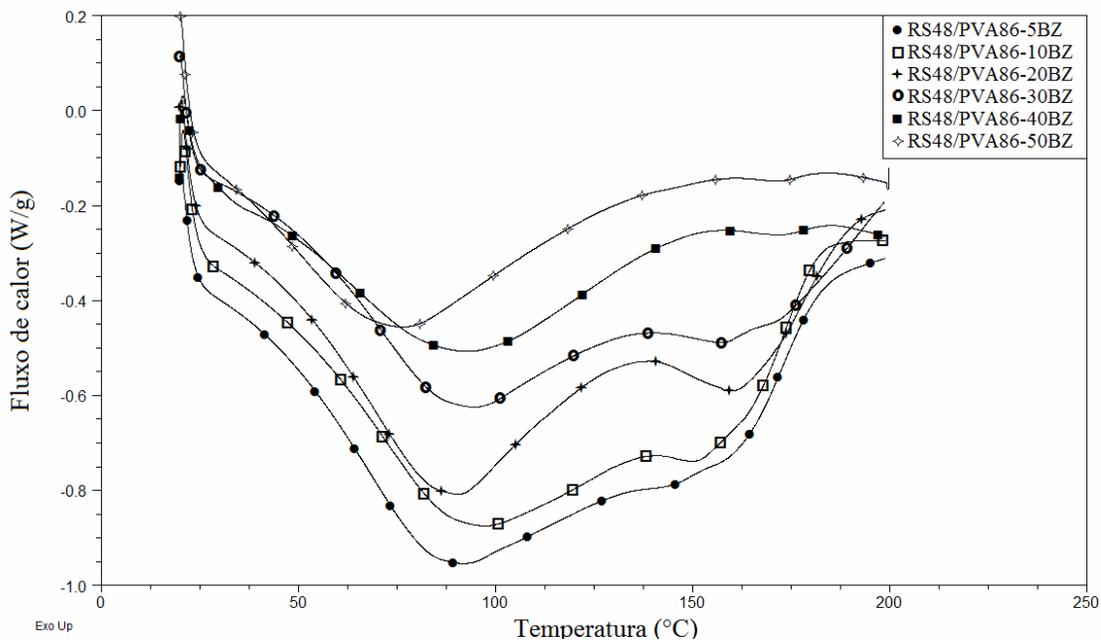


Figura 40: Gráficos de DSC da série de membranas RS48/PVA86-xBZ com destaque da área dos eventos endotérmicos.

Avaliando estes resultados, comparativamente aos observados para o TGA pode-se dizer que o aparecimento destes eventos endotérmicos está relacionado à evaporação de água do sistema [141], visto pelas primeiras perdas de massa, relativas à perda de água das amostras.

A Fig. 41 mostra as curvas de módulo de armazenamento (E') das membranas RS48/PVA99 contendo 1 (RS48/PVA99-1BZ) e 4% (RS48/PVA99-4BZ) de benzoimidazol. Conforme pode ser observado, o aumento na concentração de BZ aumentou a resistência das membranas, de modo que a membrana com 4% de BZ apresentou maior módulo de armazenamento do que a membrana com 1% de BZ em todo o intervalo analisado. Os grupos imidazóis, provavelmente, interagem com os grupamentos sulfônicos da cadeia de copolímero St-In sulfonado, aumentando a densidade de forças de interação e conseqüentemente a resistência mecânica da membrana.

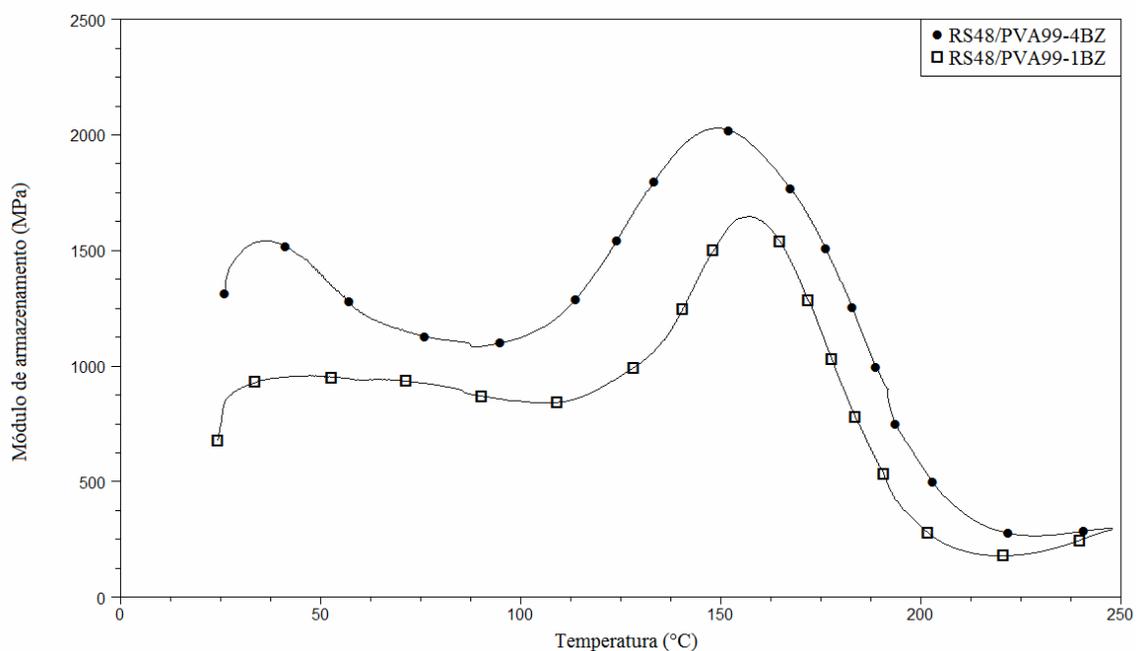


Figura 41: Curvas de módulo de armazenamento das membranas RS48/PVA99 com 1 (□) e 4% (●) de benzoimidazol.

5.3.5. Morfologia das membranas semi-IPN RS/PVA86-xBZ

A Fig. 42 mostra as micrografias da seção de corte de algumas das membranas PVA/RS com GS igual a 48% e diferentes quantidades de BZ. Verifica-se que as membranas apresentaram morfologia homogênea ou não, dependendo da concentração de BZ adicionada. A mistura PVA e Glu foi visualmente homogênea, no entanto, o BZ não foi solúvel ou

compatível com o PVA, conforme pode ser visto na micrografia da mistura de PVA com 30% de BZ (Fig. 42 a). Por outro lado, o BZ apresentou interação com copolímero St-In sulfonado para as membranas preparadas com até 20% de BZ conforme pode ser visto nas Fig. 42 (b) e (c), igualmente observada pela transparência destas membranas.

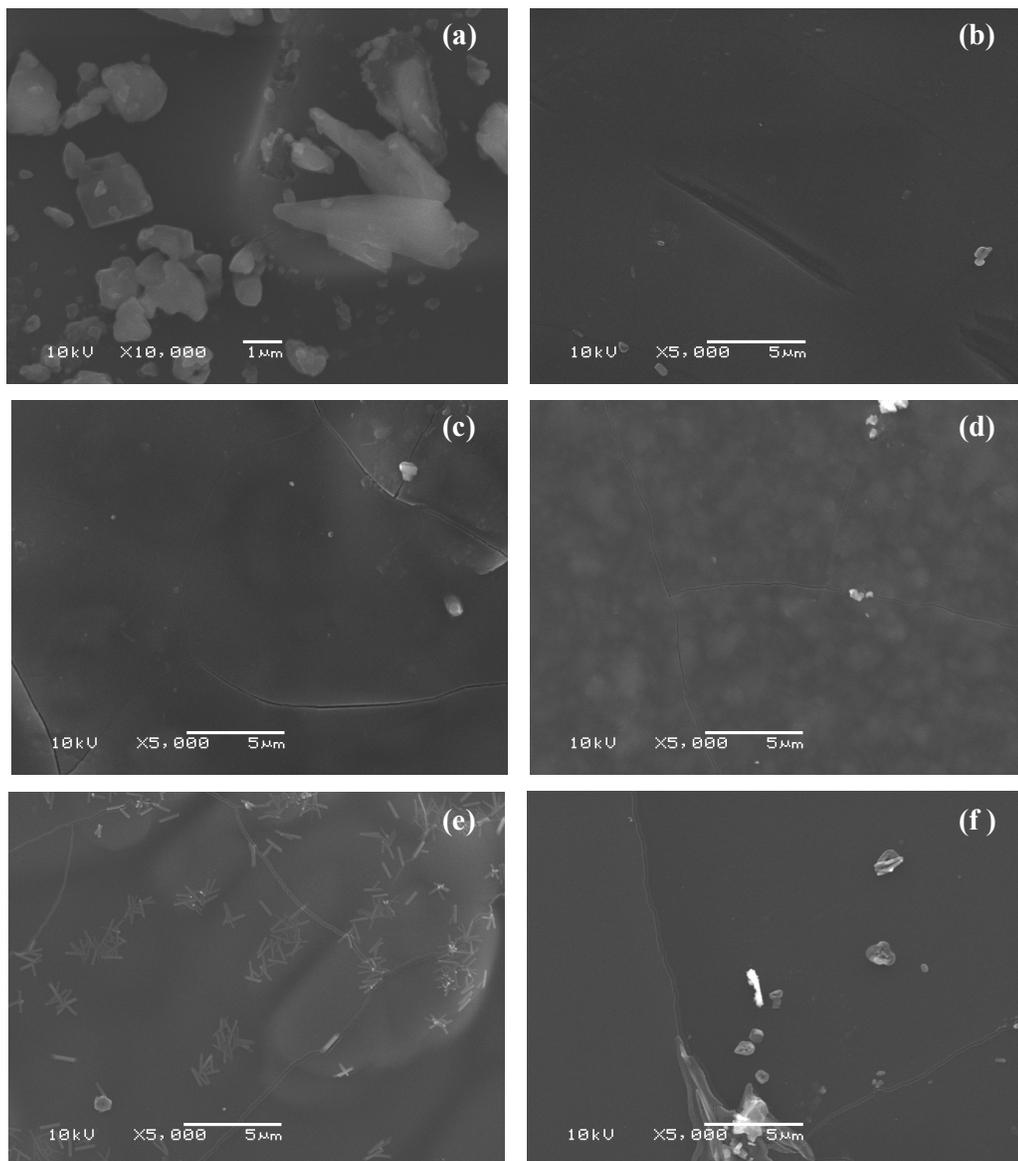


Figura 42: Micrografias de MEV da membrana PVA/BZ (30 %) sem RS (a) e das membranas semi-IPN RS48/PVA86 com 5 (b), 20 (c), 30 (d), 40 (e) e 50% (f) de BZ.

A membrana com 30% de BZ (Fig. 42 d), apresentou duas fases ou domínios, e a membrana com 40% de BZ (Fig. 42 e) apresentou cristais de BZ na forma de agulhas. Na membrana contendo 50% de BZ (Fig. 42 f) é possível observar pequenas partículas ou

aglomerados de BZ precipitado na matriz polimérica. Observa-se que houve aglomeração do BZ nas membranas com quantidade deste superior a 20%.

A Fig. 43 mostra a fotomicrografia ótica da membrana Nafion, na qual é possível se observar os esferulitos presentes nesta em função do copolímero apresentar certa cristalinidade.

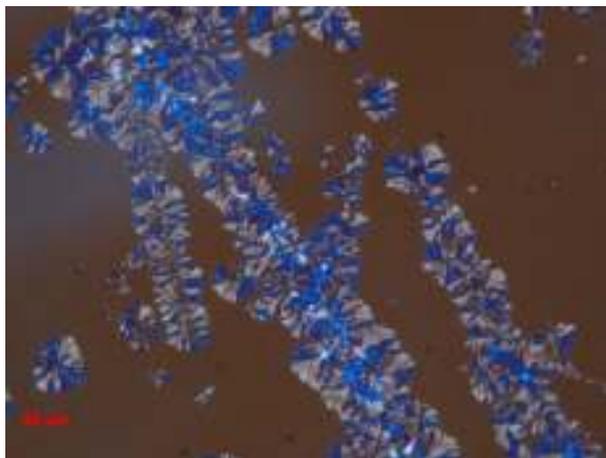


Figura 43: Micrografia ótica da membrana Nafion.

A Nafion é um copolímero fluorado a base de tetrafluoretileno sulfonado, o qual apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, onde a cadeia principal possui organização parcialmente cristalina [142], responsável pela estabilidade morfológica do polímero. As cadeias laterais perfluoroéter sulfonadas do copolímero apresentam os grupos sulfônicos responsáveis hidrofílicidade e condutividade protônica na membrana.

5.3.6 Efeito do imidazol na condutividade das membranas semi-IPN RS/PVA86-xBZ

O mecanismo de transporte protônico em condição anidra pode ser explicado pelo mecanismo de difusão Grotthuss. Através deste mecanismo o transporte protônico nas membranas com BZ ocorreria pelos ‘saltos’ dos protons, uma vez que um complexo ácido-base é formado entre os grupos ácido sulfônicos do polieletrólito e os grupos imidazol do benzoimidazol [83,134,143].

Os diagramas de Nyquist, exibidos nas Fig. 44 e 45, obtidos a partir da análise de impedância eletroquímica, foram utilizados para elucidar o mecanismo condução iônica e avaliar a resistência na faixa de baixa a alta frequência. A região de baixa frequência está relacionada a resistência na interface eletrodo/eletrólito e a região de alta frequência refere-se a resistência do corpo, chamada de resistência *bulk* (R_b) [95,144].

Os diagramas de Nyquist das membranas semi-IPN RS48/PVA86-xBZ com menor concentração de BZ e sem BZ apresentaram valores de resistência na ordem de 10^4 e 10^5 ohm, enquanto as membranas com quantidade superior de BZ tiveram resultados de resistência na ordem de 10^7 ohm. Ou seja, as membranas com menor concentração de BZ (RS48/PVA86-5BZ e RS48/PVA86-10BZ) ou sem BZ (RS48/PVA86) apresentaram menores valores de R_b .

Com base nestes resultados, é possível observar que o mecanismo de transporte protônico é desfavorecido pelo aumento da quantidade de grupos imidazol na membrana, uma vez que devido à grande concentração de BZ no meio (30, 40 e 50%) estão presentes mais grupos básicos passam a ter maior concentração que grupos ácidos no sistema.

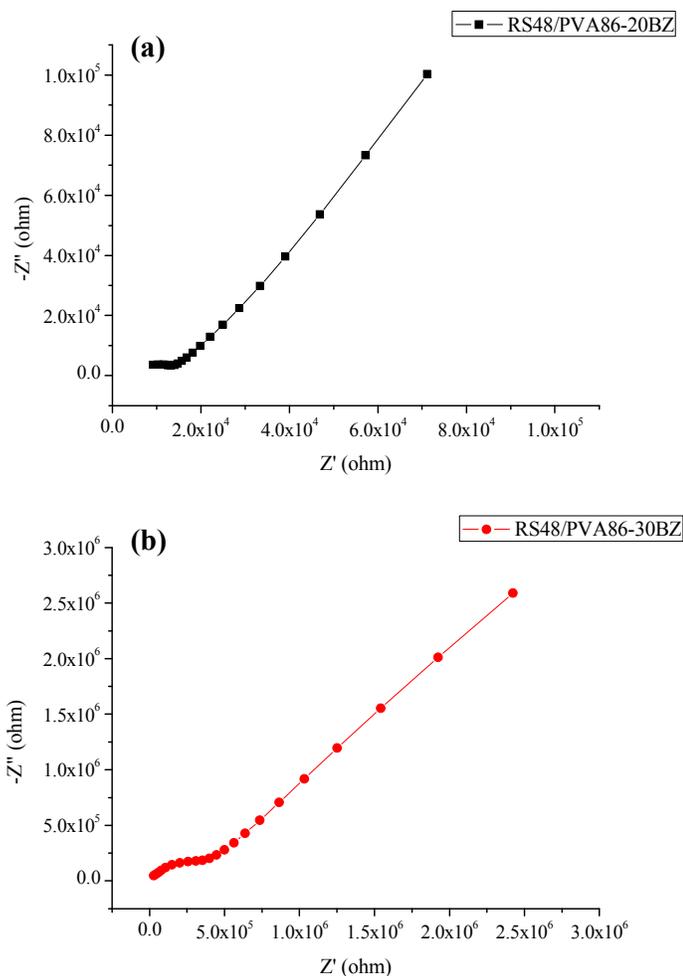


Figura 44: Diagramas de Nyquist das membranas semi-IPN RS48/PVA86 com 20% (a) e 30% (b) de BZ.

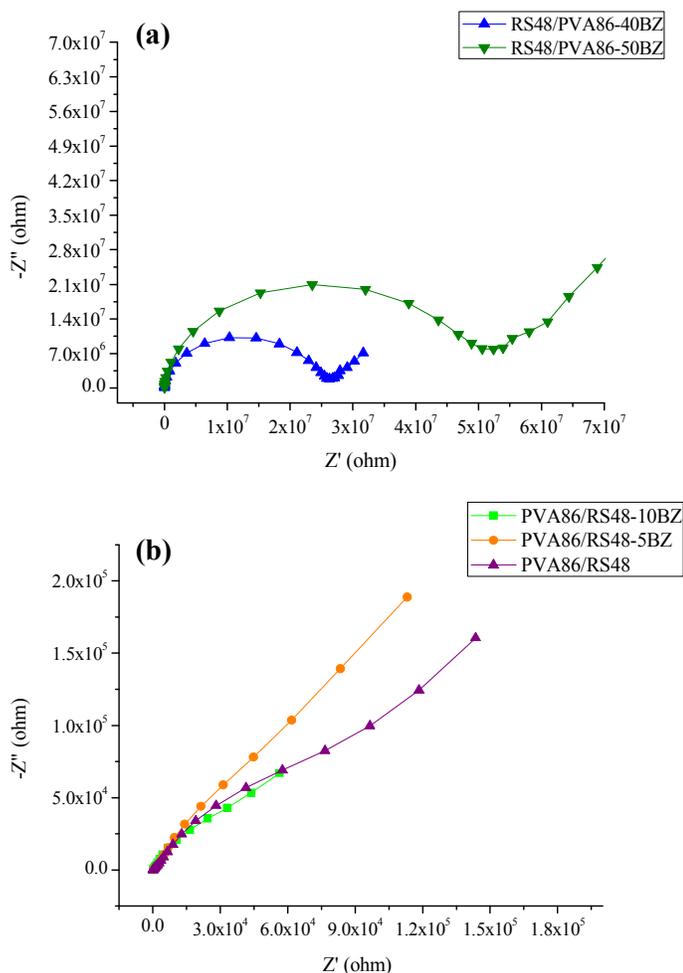


Figura 45: Diagramas de Nyquist das membranas semi-IPN RS48/PVA86 com 40 e 50% de BZ (a) e com 5, 10% e sem BZ (b).

Na Tab. 14 estão os valores de resistência obtidos diretamente a partir dos diagramas de Nyquist e os valores de condutividade calculados. Avaliando os resultados de condutividade das membranas obtidas com copolímero St-In com GS 48% com e sem BZ, é possível observar que os valores de condutividade atingiram o máximo com 5% de BZ, com diminuição progressiva de condutividade com maiores teores de BZ na membrana.

A membrana sem BZ (RS48/PVA86) e as com quantidade igual e superior a 20% de BZ apresentaram valores muito baixos de condutividade. Deste modo, foi constatado que quantidade superior a 5% de BZ não contribui para que ocorra o mecanismo de condução do tipo difusão Grotthuss nas membranas. Foram avaliadas então, membranas com quantidades inferiores a 5% de BZ, RS40/PVA86- x BZ, sendo x , neste caso, igual a valores entre 1 e 5%.

Tabela 14: Valores de resistência e condutividade das membranas

Membrana	Resistência (Ω)	Condutividade ($S\text{ cm}^{-1}$)
RS48/PVA86	2×10^6	$1,8 \times 10^{-8}$
RS48/PVA86-5BZ	$1,4 \times 10^3$	$7,6 \times 10^{-5}$
RS48/PVA86-10BZ	$3,7 \times 10^3$	$2,8 \times 10^{-5}$
RS48/PVA86-20BZ	$5,7 \times 10^4$	$1,3 \times 10^{-6}$
RS48/PVA86-30BZ	4×10^5	$1,4 \times 10^{-7}$
RS48/PVA86-40BZ	$2,5 \times 10^7$	$3,9 \times 10^{-9}$
RS48/PVA86-50BZ	$4,3 \times 10^7$	$1,7 \times 10^{-9}$

Os valores de condutividade e resistência obtidos para estas membranas estão apresentados na Tab. 15. Pode-se observar que os valores de resistência das membranas diminuem para concentrações de 3% de BZ, aumentando a condutividade, indicando a existência de um teor ótimo de BZ no sistema para que haja maior condutividade como já relatado na literatura [143].

Tabela 15: Valores de resistência e condutividade das membranas

Membrana	Resistência (Ω)	Condutividade ($S\text{ cm}^{-1}$)
RS40/PVA86	$1,08 \times 10^7$	$4,38 \times 10^{-9}$
RS40/PVA86-1BZ	$4,44 \times 10^6$	$1,71 \times 10^{-8}$
RS40/PVA86-2BZ	$5,60 \times 10^5$	$2,01 \times 10^{-7}$
RS40/PVA86-3BZ	$1,70 \times 10^3$	$5,88 \times 10^{-5}$
RS40/PVA86-4BZ	$5,80 \times 10^4$	$1,28 \times 10^{-6}$
RS40/PVA86-5BZ	$2,40 \times 10^6$	$2,78 \times 10^{-8}$

Os compostos heterocíclicos são moléculas anfóteras, ou seja, podem ser doadores ou receptores de prótons. A mobilidade protônica neste tipo de composto é similar a dos sistemas contendo água [45]. Com base nos resultados obtidos, os grupos imidazóis têm um papel importante na condutividade, favorecendo, ou não, um caminho preferencial. Na concentração ótima, as interações entre os grupos sulfônicos e imidazol é capaz de facilitar a migração dos prótons por estes grupos, esta migração está ilustrada na Fig. 46. Uma quantidade superior de BZ torna a membrana mais básica que ácida e a migração dos prótons pode ser desfavorecida ou interrompida [145]. O tipo de modificador pode reduzir ou desfavorecer o transporte protônico [55] como observado para a membrana com o derivado benzoimidazólico, no qual o

transporte protônico não é favorecido, uma vez que o hidrogênio do imidazol foi substituído por um grupo butano.

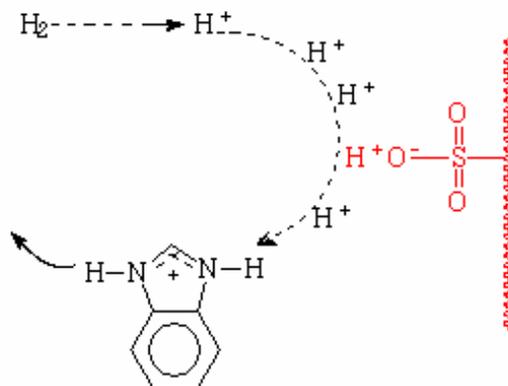


Figura 46: Representação esquemática do possível mecanismo de condução protônica através dos grupos sulfônicos e imidazólicos do benzoimidazol.

Os resultados de condutividade obtidos neste trabalho estão de acordo com os de Li e colab. [55] que sintetizaram uma série de poli(imidas) sulfonadas de alta massa molar contendo grupos benzoimidazol para obtenção de membranas flexíveis. As membranas com grupos benzoimidazol exibiram valores de condutividade inferiores aos das membranas sem BZ devido a interação entre estes grupos e os grupos sulfônicos. Este tipo de interação reduziu a quantidade de grupamentos sulfônicos disponíveis para realizar o transporte protônico.

5.4 Membranas semi-IPN RS/PVA modificadas com ácido antimônico e grupos fosfônicos

Nesta etapa, foram preparadas membranas segundo a mesma formulação básica das membranas discutidas no item 5.2, ou seja, contendo PVA86 para adequação das propriedades mecânicas dos filmes. Um primeiro grupo de membranas semi-IPNs RS/PVA contendo ácido antimônico foi preparado com um copolímero St-In com GS de 40%. Um segundo grupo de membranas semi-IPNs de PVA e RS foi preparado com copolímero com GS de 36%, utilizando também copolímero St-In fosfonado (RF), com grau de fosfonação igual a 33%, como composto modificador, em substituição ao ácido antimônico. Os compostos modificadores ácido antimônico e copolímero fosfonado foram adicionados com o intuito de avaliar a influência destes na condutividade das membranas semi-IPNs RS/PVA.

Na Fig. 47 se encontram os espectros de infravermelho do copolímero puro, do copolímero sulfonado (RS) e do copolímero fosfonado (RF) com as bandas principais demarcadas. As bandas no espectro da RS em 1156, 1127, 1034 e 1006 cm^{-1} são características das vibrações de estiramento de grupos sulfônicos, e em 1130 cm^{-1} é relativo ao estiramento do grupo S=O do ácido sulfônico, conforme já discutido anteriormente no item 5.1.

As bandas de absorção da RF em 975-960 cm^{-1} correspondem às deformações axiais da ligação P-OH, 1130-1125 cm^{-1} correspondem às deformações axiais da ligação P=O [112]. As absorções entre 750 e 700 cm^{-1} correspondem às deformações fora do plano da ligação C-H no anel aromático, tanto no copolímero sulfonado como no fosfonado e pode-se observar a diminuição destas bandas devido à substituição de hidrogênio por grupos sulfônicos e fosfônicos. A banda de absorção superior a 3000 cm^{-1} , presente em ambos espectros RS e RF, está associada ao estiramento do grupamento O-H do grupo sulfônico e do grupo fosfônico.

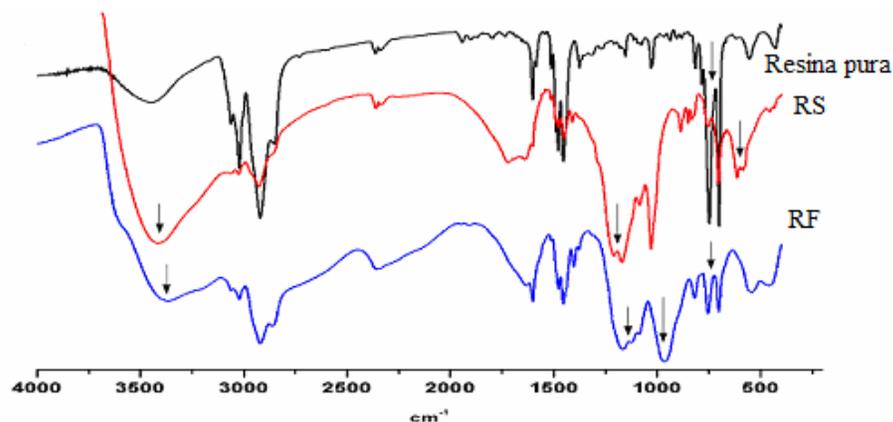


Figura 47: Espectros de FTIR do copolímero sulfonado, fosfonado e puro.

O comportamento térmico das membranas foi avaliado através de TGA e a Fig. 48 mostra as curvas de perda de massa e derivada de perda de massa das membranas semi-IPN contendo 40% de copolímero fosfonado (RS/PVA86-40RF) e da membrana semi-IPN contendo 40% de ácido antimônico (RS/PVA86-40AA). Conforme pode ser visto, a presença de ácido antimônico e copolímero St-In fosfonado causou pequeno deslocamento das temperaturas de perda de massa. Em relação à membrana RS/PVA86-40RF este fato pode ser atribuído à presença de ligações carbono-fósforo que são ligações fortes, e com isso colaboram com o aumento da estabilidade térmica [60]. Na membrana RS/PVA86-40AA, além das interações por pontes de hidrogênio do copolímero com o PVA, o ácido antimônico também contribui para a estabilidade térmica, pois possui energias de ligação elevadas.

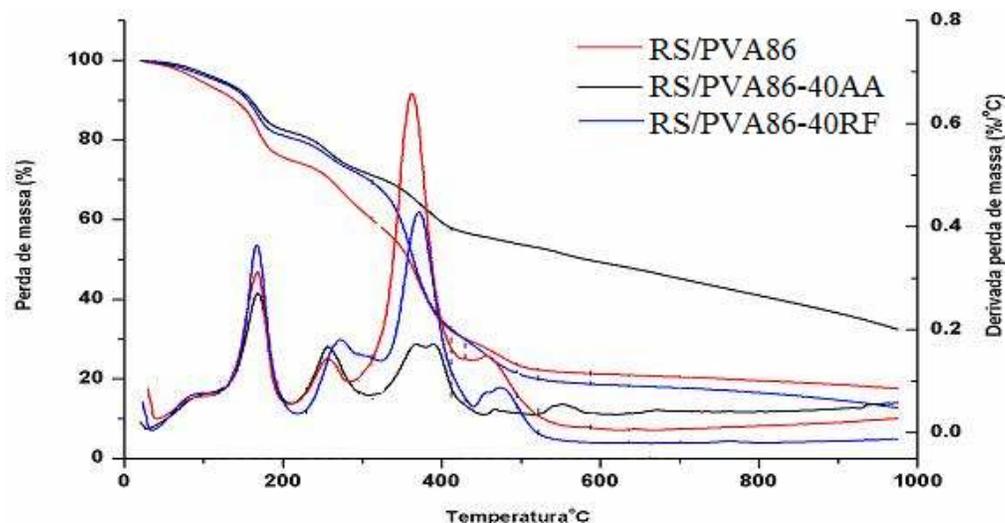


Figura 48: Curva de perda de massa e derivada de perda de massa das membranas RS/PVA86, RS/PVA86-40RF e RS/PVA86-40AA.

A Tab. 16 apresenta percentuais de perda de massa e os valores de temperatura na qual a perda de massa é máxima das membranas RS/PVA86 e RS/PVA86-40RF e RS/PVA86-40AA. As perdas de massa no primeiro evento são atribuídas à perda de água da membrana, uma vez que, conforme já discutido anteriormente, a presença dos grupos sulfônicos torna a membrana hidrofílica. As perdas de massa no segundo no terceiro eventos podem ser atribuídas à degradação dos grupos sulfônicos e fosfônicos [139] e também à perda de água da decomposição do ácido antimônico [146]. As perdas de massa relativas aos eventos 4 a 5 são devido à degradação das cadeias poliméricas e aquelas acima de 500°C, são referentes à degradação do ácido antimônio.

Tabela 16: Valores de temperaturas de perda de massa máxima e percentual de perda de massa das membranas RS/PVA86, RS/PVA86-40RF e RS/PVA86-40AA obtidas por TGA

Membrana	Evento / Td _{máx} (°C)						
	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
RS/PVA86	83	166	272	371	473	-	-
RS/PVA86-40RF	90	167	255	362	455	-	-
RS/PVA86-40AA	97	168	257	389	468	552	673

A Tab. 17 mostra o grau de inchamento das membranas modificadas com o ácido antimônico, na qual pode ser visto que com o aumento da concentração do ácido ocorre uma redução no grau de inchamento. Esta redução no inchamento pode estar relacionada com o fato de que os sítios ativos dos grupos sulfônicos são preferencialmente ocupados pelas

moléculas de ácido ou grupos fosfônicos, apresentando menor interação com as moléculas de água [36].

Tabela 17: Grau de inchamento das membranas RS/PVA modificadas com ácido antimônico.

Membrana	Ácido antimônico ou copolímero fosfonado (g%)	Grau de inchamento (%)
RS/PVA86	-	352
RS/PVA86-10AA	10	244 (± 30)
RS/PVA86-20AA	20	237 (± 15)
RS/PVA86-30AA	30	219 (± 25)
RS/PVA86-40AA	40	197 (± 19)
RS/PVA86-10RF	10	333 (± 13)
RS/PVA86-20RF	20	332 (± 5)
RS/PVA86-30RF	30	306 (± 15)
RS/PVA86-40RF	40	330 (± 24)

A Fig. 49 mostra a relação entre os resultados dos testes de IEC e as concentrações de ácido antimônico e copolímero St-In fosfonado nas membranas além dos valores individuais de IEC do copolímero sulfonado e fosfonado. Conforme pode ser visto para as membranas semi-IPN de RS/PVA com copolímero St-In fosfonado (RS/PVA-RF), a capacidade de troca iônica dos filmes foi reduzida pelo aumento da concentração de copolímero St-In fosfonado. Esta redução pode estar relacionada à interação entre os grupos fosfônicos e sulfônicos através de pontes de hidrogênio, reduzindo a liberação de H^+ para a solução de NaCl. Já na comparação entre as membranas contendo ácido antimônico, observa-se que a quantidade de AA não interferiu na capacidade de troca iônica da membrana. Os valores de IEC do copolímero St-In foi superior aos valores de IEC das membranas uma vez que, estas estão na forma livre.

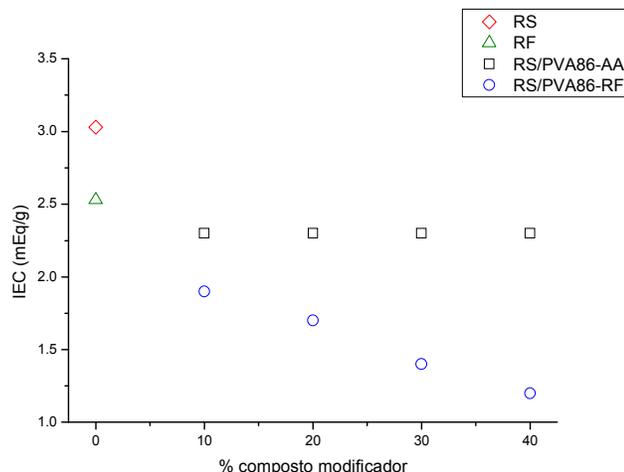


Figura 49: Variação do IEC das membranas semi-IPN RS/PVA em função da quantidade de ácido antimônico (□) e copolímero fosfonado (○) e valores de IEC da RS (◇), RF (△).

A partir dos diagramas de Nyquist das membranas semi-IPN RS/PVA contendo ácido antimônico foi possível determinar os valores de resistência e condutividade destas membranas e estes valores estão exibidos na Tab. 18. É possível observar que a adição de AA causou uma redução da resistência, aumentando a condutividade em comparação à membrana obtida somente com semi-IPN RS40/PVA86. Este aumento na condutividade deve ser devido ao ácido antimônico possuir condutividade iônica a temperatura ambiente na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} S cm^{-1} , dependendo da umidade relativa. Estruturalmente o AA assume a forma de $[\text{Sb}_2\text{O}_6]^{2-}$ numa rede com cavidades interconectadas que podem ser ocupadas por prótons e moléculas de água, promovendo uma maior condutividade [146].

Tabela 18: Valores de resistência e condutividade das membranas semi-IPN RS/PVA contendo ácido antimônico

Membrana	Resistência (Ω)	Condutividade (S cm^{-1})
RS40/PVA86	$1,1 \times 10^7$	$4,4 \times 10^{-9}$
RS40/PVA86-10AA	$7,1 \times 10^2$	$9,7 \times 10^{-5}$
RS40/PVA86-20AA	$1,1 \times 10^4$	$6,2 \times 10^{-6}$
RS40/PVA86-30AA	$5,0 \times 10^4$	$1,3 \times 10^{-6}$
RS40/PVA86-40AA	$2,2 \times 10^4$	$2,4 \times 10^{-6}$

Na Fig. 50 estão mostrados os diagramas de Nyquist das membranas de semi-IPN RS36/PVA contendo diferentes quantidades de copolímero St-In fosfonado na composição (RS36/PVA86- x RF). Com base no perfil das curvas foi possível observar que a resistência destas membranas teve um comportamento tendendo ao infinito, uma vez que não houve o

início de formação do semicírculo, como ocorreu nas demais amostras. Este fato pode ser devido a um teor de grupos fosfônicos insuficientes na amostra (33%) que não foram adequados para melhorar as propriedades condutoras. Apesar do valor de grau de funcionalização próximo ao da RS, os grupos fosfônicos apresentam maior número de interações por ponte de hidrogênio, o que pode reduzir o número de prótons livres no sistema membrana. Esta afirmação pode ser relacionada com os resultados de IEC (Fig. 49), os quais foram inferiores conforme aumento na concentração de RF na membrana.

Os resultados referentes às membranas RS/PVA-RF estão de acordo com os encontrados na literatura por Parcero e colab. [61], no qual os autores comparam valores de condutividade de polímeros sulfonado e fosfonado e observaram que os polímeros fosfonados apresentaram condução inferior.

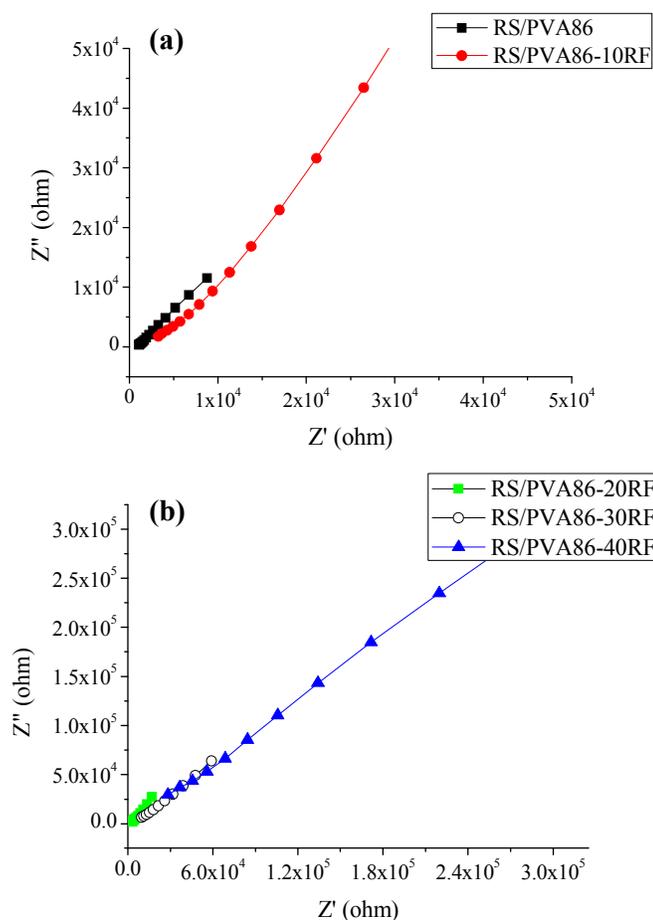


Figura 50: Diagramas de Nyquist da série de membranas semi-IPN RS/PVA86 (a) sem e com 10% e com (b) 20, 30 e 40 % de copolímero fosfonado.

5.5 Efeito da água na condutividade das membranas semi-IPN RS/PVA

As Fig. 51 e 52, mostram os diagramas obtidos para a série de membranas semi-IPN RS40/PVA86-xBZ com diferentes quantidades de benzoimidazol, nos diferentes tempos de imersão em água.

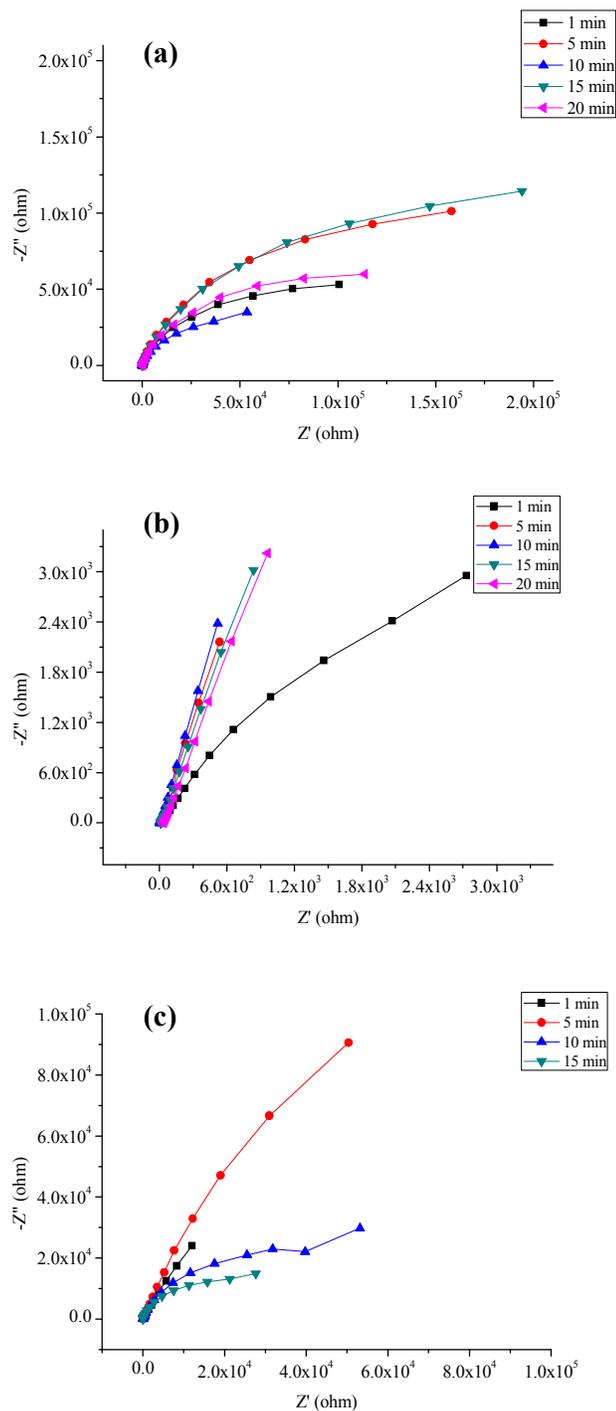


Figura 51: Diagramas de Nyquist obtidos para a série de membranas RS40/PVA86 (a), RS40/PVA86-1BZ (b) e RS40/PVA86-2BZ (c) nos diferentes tempos de imersão em água.

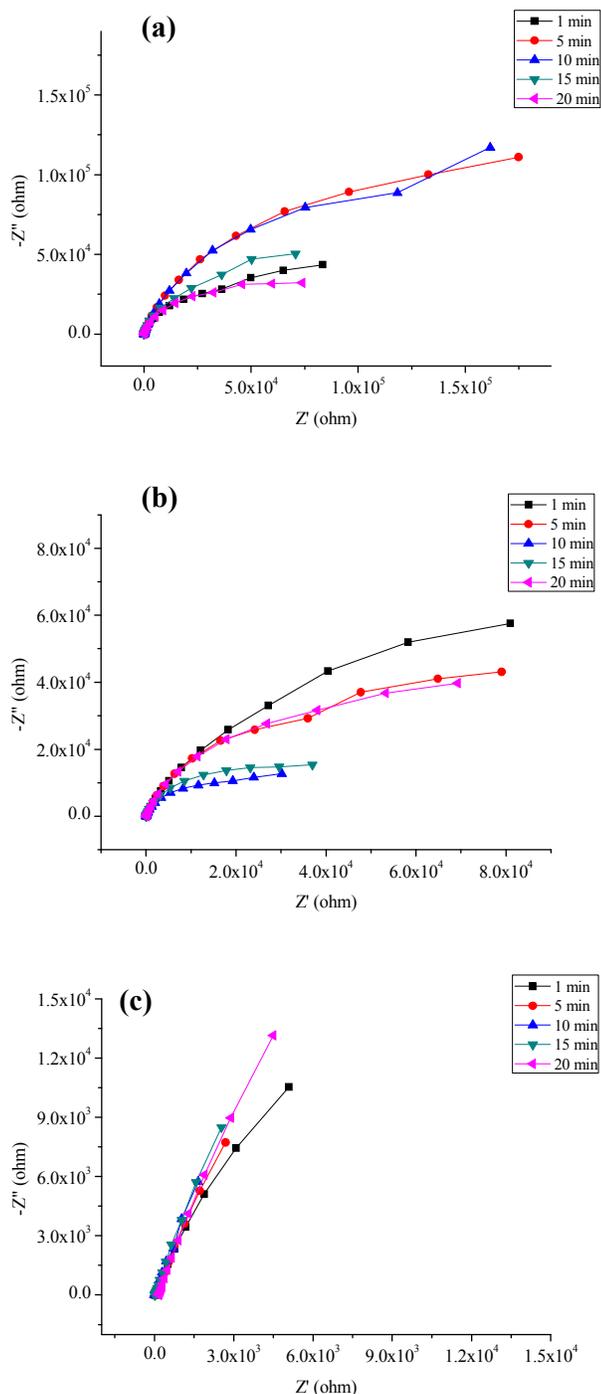


Figura 52: Diagramas de Nyquist obtidos para a série de membranas RS40/PVA86-3BZ (a), RS40/PVA86-4BZ (b) e RS40/PVA86-5BZ (c) nos diferentes tempos de imersão em água.

A água tem um papel importante nas membranas PEM utilizadas em temperaturas inferiores a 100°C , uma vez que o transporte protônico envolve coordenação das moléculas de água para facilitar o movimento dos prótons ao longo da membrana. Sendo assim, as

membranas obtidas neste trabalho foram avaliadas também em condição úmida para determinação da influência da água na condutividade das membranas. Após as membranas permanecerem imersas em água durante pré-determinados períodos, foram obtidos seus diagramas de Nyquist.

Conforme pode ser observado, há uma variação nos perfis das curvas com o tempo de imersão em água, uma vez que a água influencia no processo de condução iônica. A partir dos diagramas de Nyquist apresentados, foram determinados os valores de resistência e condutividade das membranas, os quais se encontram na Tabela 19.

Tabela 19: Valores de resistência e condutividade dos ensaios a seco e úmido da série de membranas RS40/PVA86-xBZ

Tempo de imersão	RS40/PVA86		RS40/PVA86-1BZ		RS40/PVA86-2BZ	
	$R (\Omega)$	$\delta (S \text{ cm}^{-1})$	$R (\Omega)$	$\delta (S \text{ cm}^{-1})$	$R (\Omega)$	$\delta (S \text{ cm}^{-1})$
0	$1,08 \times 10^7$	$4,38 \times 10^{-9}$	$4,44 \times 10^6$	$1,71 \times 10^{-8}$	$5,60 \times 10^5$	$2,01 \times 10^{-7}$
1 min	$8,30 \times 10^4$	$5,70 \times 10^{-7}$	$8,40 \times 10^3$	$9,05 \times 10^{-6}$	$4,30 \times 10^5$	$2,62 \times 10^{-7}$
5 min	$1,50 \times 10^5$	$3,16 \times 10^{-7}$	$6,70 \times 10^4$	$1,13 \times 10^{-6}$	$1,95 \times 10^2$	$5,78 \times 10^{-4}$
10 min	$6,10 \times 10^1$	$7,76 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^1$	$3,62 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^1$	$2,25 \times 10^{-3}$
15 min	$3,80 \times 10^1$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^1$	$6,91 \times 10^{-3}$	6,70	$1,68 \times 10^{-2}$
20 min	$2,90 \times 10^1$	$1,63 \times 10^{-3}$	$6,10 \times 10^1$	$1,25 \times 10^{-3}$	$8,40 \times 10^7$	$1,34 \times 10^{-9}$
Tempo de imersão	RS40/PVA86-3BZ		RS40/PVA86-4BZ		RS40/PVA86-5BZ	
	$R (\Omega)$	$\delta (S \text{ cm}^{-1})$	$R (\Omega)$	$\delta (S \text{ cm}^{-1})$	$R (\Omega)$	$\delta (S \text{ cm}^{-1})$
0	$1,08 \times 10^7$	$4,38 \times 10^{-9}$	$5,80 \times 10^4$	$1,28 \times 10^{-6}$	$2,40 \times 10^6$	$2,78 \times 10^{-8}$
1 min	$1,70 \times 10^1$	$5,88 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^1$	$2,64 \times 10^{-3}$	$6,50 \times 10^4$	$1,03 \times 10^{-6}$
5 min	$1,82 \times 10^1$	$5,49 \times 10^{-3}$	$5,90 \times 10^1$	$1,25 \times 10^{-3}$	$9,30 \times 10^4$	$7,17 \times 10^{-7}$
10 min	$2,10 \times 10^1$	$4,76 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^4$	$3,70 \times 10^{-6}$	$1,60 \times 10^4$	$4,17 \times 10^{-6}$
15 min	5,70	$1,75 \times 10^{-2}$	7,80	$9,49 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^1$	$5,13 \times 10^{-3}$
20 min	$1,60 \times 10^1$	$6,25 \times 10^{-3}$	$5,30 \times 10^1$	$1,40 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^2$	$5,56 \times 10^{-4}$

De um modo geral, houve um aumento na condutividade da membrana para concentração de BZ igual a 3% em todos os ensaios, quando esta atingiu valor máximo. Tal comportamento pode ser um indicativo de que deva haver uma concentração ótima de BZ no sistema para que se tenha uma melhor condutividade e que a partir desta, os grupos imidazóis

interrompem a condução protônica devido a interação mais forte dos grupos sulfônicos com o BZ. Estes resultados estão de acordo com os discutidos na seção 5.3.6. A Fig. 53 mostra graficamente a variação da condutividade das membranas com o tempo de imersão destas em água.

Houve um aumento nos valores de condutividade após a imersão das membranas em água. Em condições úmidas a condutividade protônica ocorre por dois mecanismos, e neste caso o mecanismo veicular pode ser predominante devido à maior disponibilidade de grupos sulfônicos em relação aos grupos imidazóis nas membranas. Além disso, a presença do grupo imidazol pode aumentar as regiões iônicas formadas pelos grupos sulfônicos, aumentando a transferência protônica pelo mecanismo veicular [83].

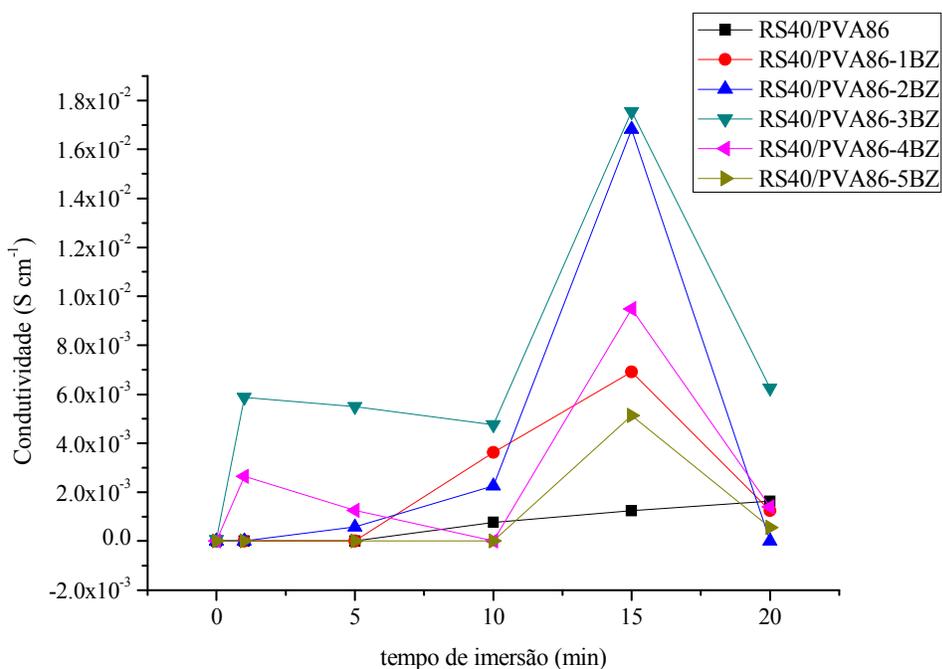


Figura 53: Variação da condutividade das membranas RS40/PVA86-xBZ com o tempo de imersão em água.

No entanto, se a concentração de imidazol se torna suficientemente alta, como no caso das membranas acima de 3% de BZ, as moléculas hidrofóbicas de imidazol podem atrapalhar o mecanismo veicular de condutividade protônica nos aglomerados iônicos, resultando em perda de condutividade.

A Tab. 20 mostra os valores de resistência e condutividade das membranas semi-IPN RS52/PVA para PVA com GH de 86 % (RS52/PVA86-xGlu) e 99% (RS52/PVA99-xGlu), e com diferentes quantidades de Glu. Os valores de resistência e condutividade obtidos nos

ensaios em condição anidra foram inseridos na tabela para fins comparativos. As resistências das membranas foram obtidas diretamente a partir dos diagramas de Nyquist.

Tabela 20: Valores de resistência e condutividade dos ensaios a seco e úmido da série de membranas RS52/PVA86-xGlu e RS52/PVA99-xGlu

Tempo de imersão	RS52/PVA86-1Glu		RS52/PVA86-2Glu		RS52/PVA86-3Glu		RS52/PVA86-4Glu	
	$R (\Omega)$	$\delta (S \text{ cm}^{-1})$						
0	$1,10 \times 10^4$	$5,82 \times 10^{-6}$	$4,10 \times 10^4$	$1,40 \times 10^{-6}$	$5,10 \times 10^4$	$1,65 \times 10^{-6}$	$2,10 \times 10^6$	$4,29 \times 10^{-8}$
1 min	$1,50 \times 10^1$	$4,27 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^1$	$9,56 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^4$	$1,83 \times 10^{-6}$	$4,10 \times 10^4$	$2,20 \times 10^{-6}$
5 min	$1,30 \times 10^1$	$4,92 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^1$	$4,78 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^1$	$2,40 \times 10^{-3}$	$4,50 \times 10^1$	$2,00 \times 10^{-3}$
10 min	$2,90 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{-6}$	$2,10 \times 10^1$	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^1$	$3,23 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^1$	$2,57 \times 10^{-3}$
15 min	$3,40 \times 10^4$	$1,88 \times 10^{-6}$	$4,10 \times 10^4$	$1,40 \times 10^{-6}$	$1,80 \times 10^4$	$4,67 \times 10^{-6}$	$6,20 \times 10^4$	$1,45 \times 10^{-6}$
20 min	$4,40 \times 10^4$	$1,45 \times 10^{-6}$	$4,30 \times 10^4$	$1,33 \times 10^{-6}$	$1,20 \times 10^5$	$7,00 \times 10^{-7}$	$2,10 \times 10^4$	$4,29 \times 10^{-6}$
Tempo de imersão	RS52/PVA99-1Glu		RS52/PVA99-2Glu		RS52/PVA99-3Glu		RS52/PVA99-4Glu	
	$R (\Omega)$	$\delta (S \text{ cm}^{-1})$						
0	$4,50 \times 10^4$	$1,40 \times 10^{-5}$	$2,30 \times 10^4$	$3,40 \times 10^{-5}$	$4,10 \times 10^4$	$1,70 \times 10^{-5}$	$7,80 \times 10^4$	$9,50 \times 10^{-6}$
1 min	9	$1,19 \times 10^{-2}$	9,3	$7,10 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^1$	$4,49 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^1$	$2,28 \times 10^{-3}$
5 min	9,9	$1,08 \times 10^{-2}$	4,2	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^1$	$4,21 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^1$	$6,42 \times 10^{-3}$
10 min	$1,90 \times 10^1$	$5,61 \times 10^{-3}$	9	$7,33 \times 10^{-3}$	9,5	$7,09 \times 10^{-3}$	8,6	$8,22 \times 10^{-3}$
15 min	$4,90 \times 10^4$	$2,18 \times 10^{-6}$	8	$8,25 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^4$	$1,98 \times 10^{-6}$	$8,00 \times 10^4$	$8,83 \times 10^{-7}$
20 min	$4,40 \times 10^4$	$2,42 \times 10^{-6}$	$4,80 \times 10^4$	$1,38 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^4$	$2,49 \times 10^{-6}$	$4,30 \times 10^4$	$1,64 \times 10^{-6}$

Observando o comportamento das membranas da série RS40/PVA86, foi possível observar uma redução da resistência após a imersão em água. Pode ser visto que houve um aumento nos valores de condutividade das membranas para tempo de até 5 min de imersão, observando-se uma queda dos valores, no caso das membranas obtidas com 1% e 2% de Glu.

As membranas obtidas com 3% e 4% de reticulante apresentaram valores máximos de condutividade após imersão em água por 10 min. Esta diferença deve-se ao fato de que membranas com menor concentração de reticulante têm sua integridade mecânica prejudicada para tempos de imersão em água superiores, uma vez que incham mais e se tornam mais frágeis.

A Fig. 54 ilustra a variação do comportamento da condutividade com a variação do tempo de imersão da membrana em água.

Com base nos resultados dos ensaios de impedância em condição úmida, de um modo geral, as membranas com maior grau de inchamento (menor concentração de agente de reticulação) apresentaram valores de condutividade superiores, uma vez que a absorção de água promove um transporte mais efetivo.

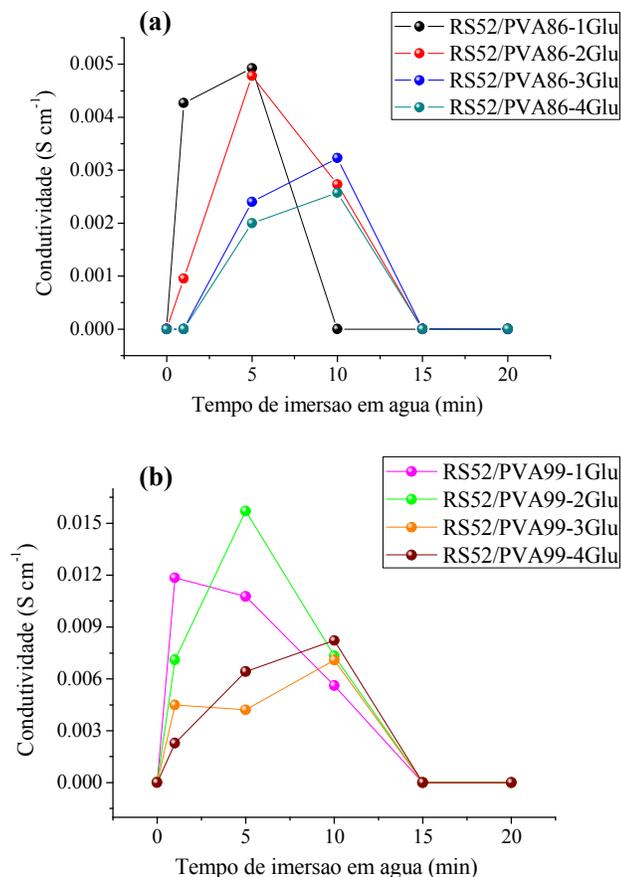


Figura 54: Condutividade das membranas semi-IPN RS52/PVA86 (a) e RS52/PVA99 (b) em função do teor de Glu e tempo de imersão em água.

A Fig. 55 mostra a variação dos valores de condutividade da membrana Nafion[®] a seco e a úmido determinados em ensaios de impedância, sob mesmas condições empregadas para as membranas preparadas neste trabalho.

Devido a diferença entre as grandezas dos valores, foi feito um destaque dos valores de condutividade entre os períodos entre 0 e 10 minuto de imersão, para melhor visualização. Conforme pode ser visto, a condutividade aumentou gradualmente com o aumento do tempo de imersão em água, partindo de um valor na ordem de 10^{-9} em condição de baixa umidade, passando por valores na ordem de 10^{-8} , 10^{-7} em tempos de imersão de até 10 min, até chegar

em aproximadamente 2×10^{-3} , após 20 min de imersão, comprovando o melhor desempenho da membrana Nafion em condição úmida.

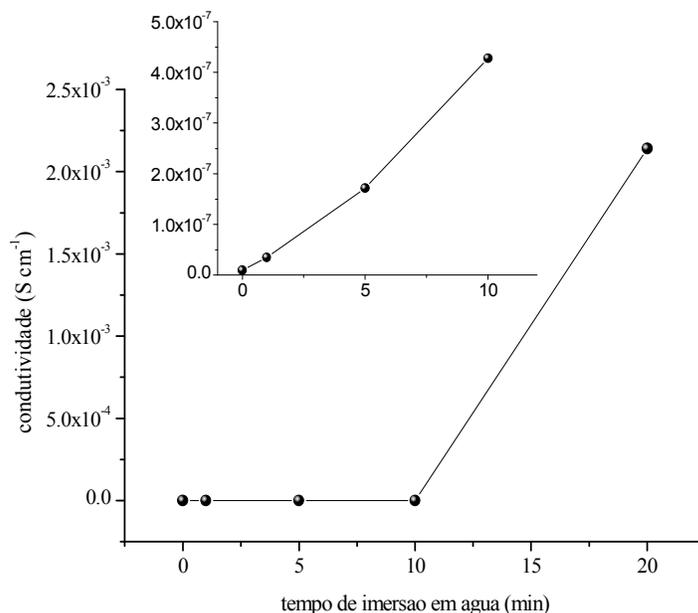


Figura 55: Valores de condutividade da membrana Nafion medidos em condição seca e úmida.

Este aumento gradual não foi observado nas membranas a base de PVA e RS, uma vez que a condutividade reduziu em períodos maiores de imersão, provavelmente devido ao comprometimento mecânico do sistema. As membranas obtidas apresentaram, de modo geral, valores de condutividade superiores aos da Nafion em até 10 min de imersão, quando então, a condutividade da membrana comercial foi superior.

5.6 Avaliação das membranas semi-IPN RS/PVA quanto a permeabilidade a metanol e etanol

Tendo em vista a possibilidade do uso de metanol e etanol como combustíveis alternativos ao uso de hidrogênio puro na PEMFC, as membranas semi-IPNs RS/PVA obtidas com diferentes concentrações de BZ (RS40/PVA86-*x*BZ) e as obtidas variando o tipo de PVA e teor de Glu (RS52/PVA86-*x*Glu e RS52/PVA99-*x*Glu) foram avaliadas quanto a permeabilidade a estes solventes, utilizando-se a célula de permeabilidade descrita no item 4.4.4. Os valores de índice de refração (IR) das amostras retiradas a partir do ensaio de permeabilidade em metanol e etanol obtidos por refratometria estão apresentados na Tab. 21.

Tabela 21: Valores de índice de refração medidos para as amostras obtidas em ensaio de permeabilidade a metanol e etanol.

t (min)	RS40/PVA86-1BZ		RS40/PVA86-2BZ		RS40/PVA86-3BZ		RS40/PVA86-4BZ	
	IR em metanol	IR em etanol						
5	1,3223	1,32345	1,3225	1,32345	1,3225	1,3236	1,3222	1,32405
10	1,322	1,3233	1,3229	1,3236	1,3225	1,3240	1,3223	1,3240
15	1,3229	1,32365	1,3225	1,32385	1,3239	1,3239	1,3222	1,32405
20	1,3233	1,32330	1,3234	1,32415	1,3225	1,32395	1,3224	1,3249
25	1,3239	1,32675	1,323	1,32445	1,323	1,32485	1,3225	1,32485
t (min)	RS52/PVA86-1Glu		RS52/PVA86-2Glu		RS52/PVA86-3Glu		RS52/PVA86-4Glu	
	IR em metanol	IR em etanol						
5	1,3224	1,32175	1,3219	1,32175	1,3218	1,32175	1,3226	1,32355
10	1,3227	1,32175	1,3221	1,32175	1,3219	1,32285	1,3229	1,3238
15	1,3229	1,32185	1,3221	1,32235	1,3219	1,3218	1,323	1,32385
20	1,3233	1,3219	1,3222	1,32185	1,3221	1,32255	1,3229	1,3239
25	1,324	1,32185	1,3223	1,3224	1,3223	1,3226	1,3229	1,324
t (min)	RS52/PVA99-1Glu		RS52/PVA99-2Glu		RS52/PVA99-3Glu		RS52/PVA99-4Glu	
	IR em metanol	IR em etanol						
5	1,32125	1,32285	1,3218	1,32175	1,3216	1,32175	1,3232	1,3218
10	1,32165	1,32175	1,3220	1,32235	1,3216	1,3224	1,3235	1,32235
15	1,32165	1,3224	1,3221	1,32245	1,3218	1,3224	1,3236	1,3224
20	1,32175	1,32255	1,3220	1,32285	1,322	1,3225	1,3233	1,3229
25	1,32175	1,32265	1,3222	1,32285	1,3221	1,3229	1,3234	1,32285
t (min)	RS7/PVA86		RS26/PVA86		RS48/PVA86		RS74/PVA86	
	IR em metanol		IR em metanol		IR em metanol		IR em metanol	
5	1,322		1,3225		1,3228		1,3229	
10	1,3221		1,3228		1,3231		1,3229	
20	1,3221		1,3229		1,3229		1,3236	
25	1,3221		1,3229		1,3235		1,3238	

As Figuras 56, 57 e 58 exibem a concentração equivalente relativa ao índice de refração medido.

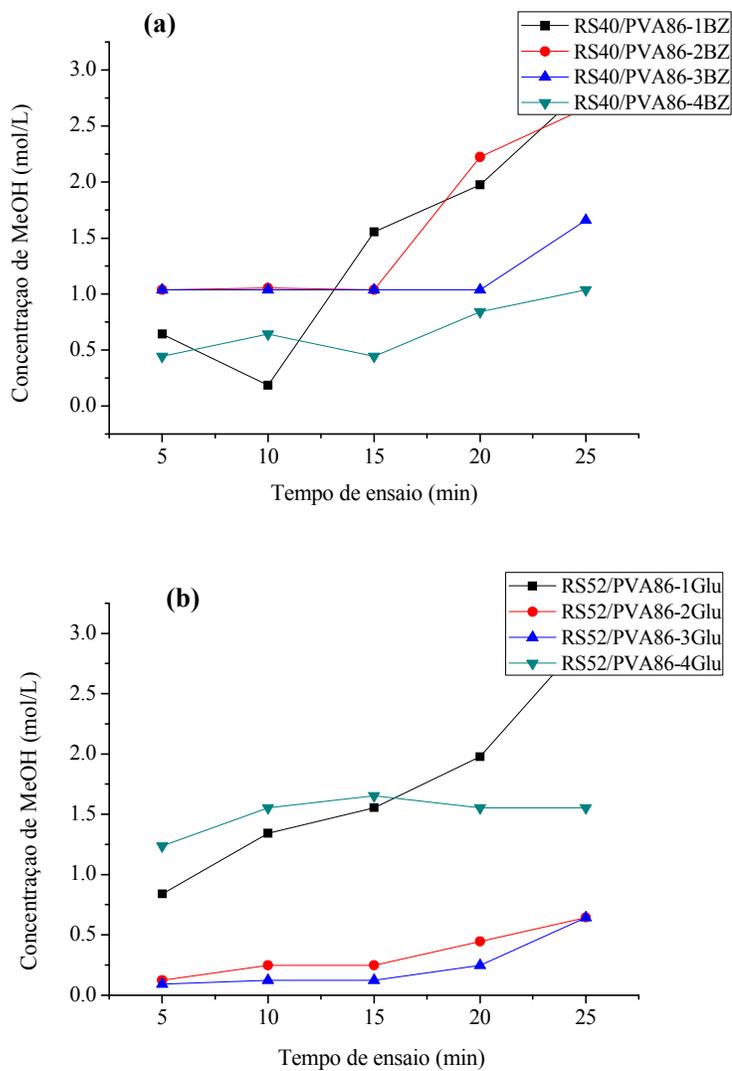


Figura 56: Concentrações de metanol equivalentes aos índices de refração medidos nos ensaios das membranas da série RS40/PVA86-xBZ (a) e RS40/PVA86-xGlu (b).

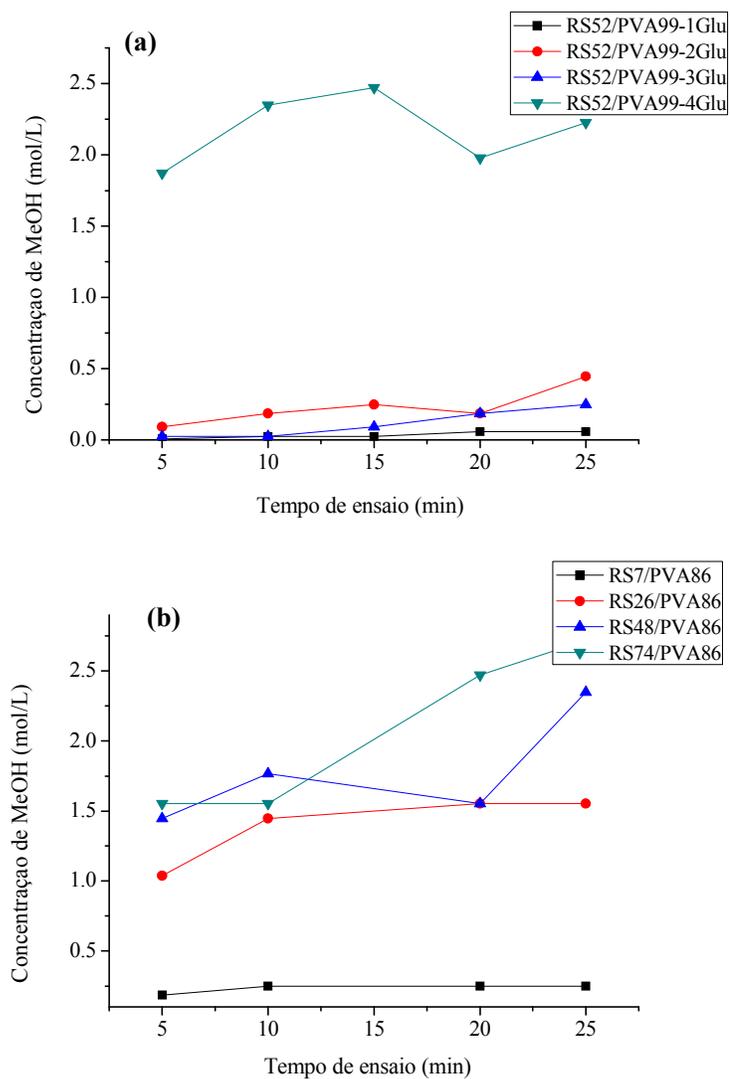


Figura 57: Concentrações de metanol equivalentes aos índices de refração medidos nos ensaios das membranas RS52/PVA99-xGlu (a) e RS/PVA86 com diferentes GS (b).

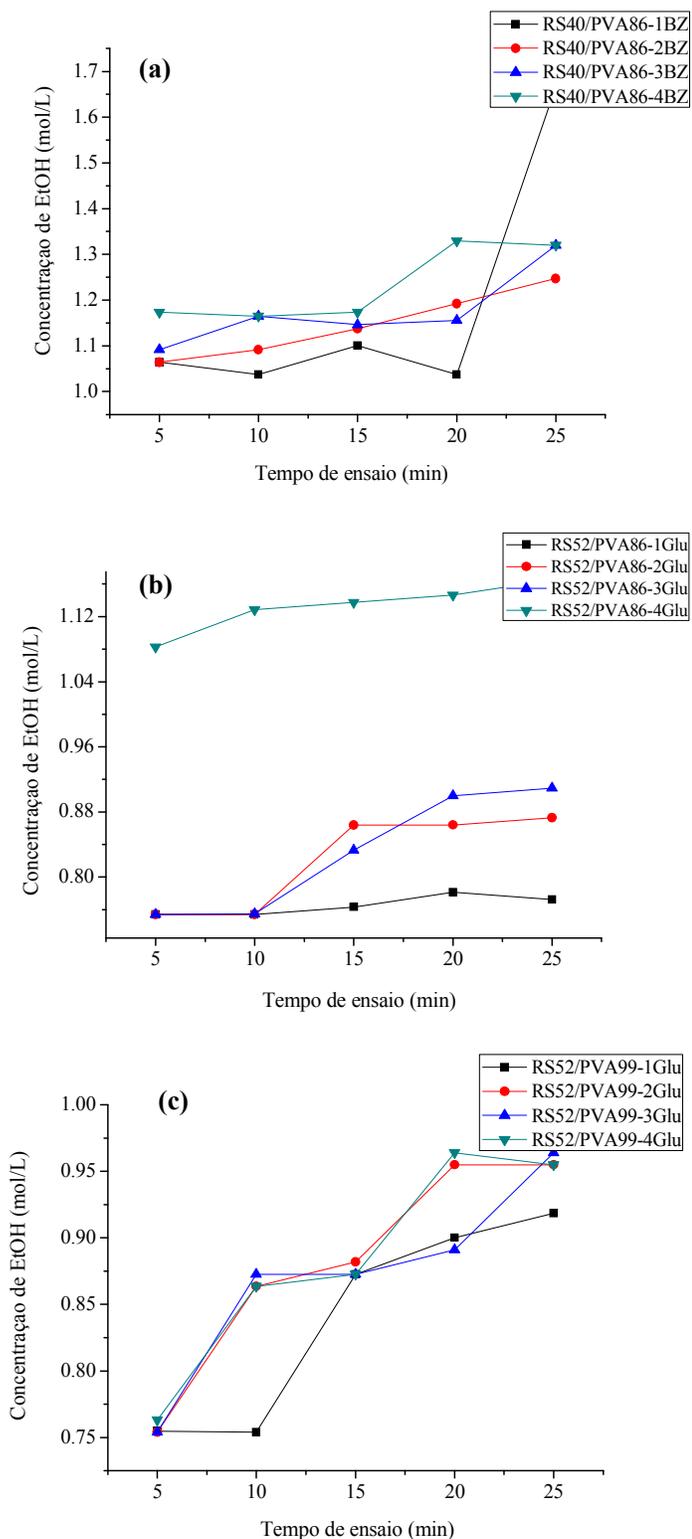


Figura 58: Concentrações de etanol equivalentes aos índices de refração medidos nos ensaios das membranas RS40/PVA86-xBZ (a), RS52/PVA86-xGlu (b) e RS52/PVA99-xGlu (c).

Os valores de concentração obtidos a partir do IR de cada membrana semi-IPN fora utilizados no desenvolvimento de curvas relacionando a concentração de metanol (ou etanol) no compartimento *B* em função do tempo, a fim de determinar a inclinação (*m*) destas e conseqüentemente os valores de permeabilidade *P*. A Fig. 59 mostra a determinação de *m* de uma das curvas dC_B/dt , utilizando ferramenta do Excel. Conforme pode ser visto, neste caso, *m* é igual a 0,1238.

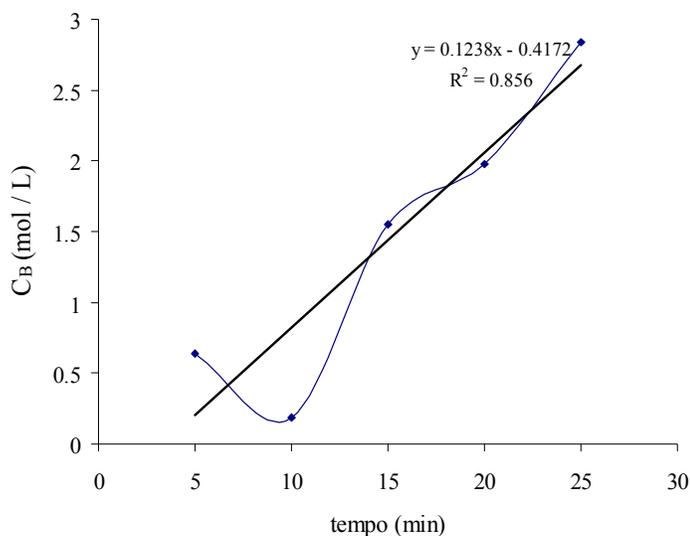


Figura 59: Determinação de *m* da curva dC_B/dt da membrana RS40/PVA86-1BZ.

De posse dos dados necessários, foram obtidos os valores de permeabilidade e estes estão exibidos nas Figuras 60 a 63. É possível observar que a permeabilidade das membranas diminui com o aumento da concentração de reticulante, bem como ocorre com a condutividade. A redução da permeabilidade pode ser devido a redução do espaço entre os íons, causada pela maior reticulação, com redução do volume livre, resultando na diminuição do transporte dos prótons e de metanol e etanol [98,102].

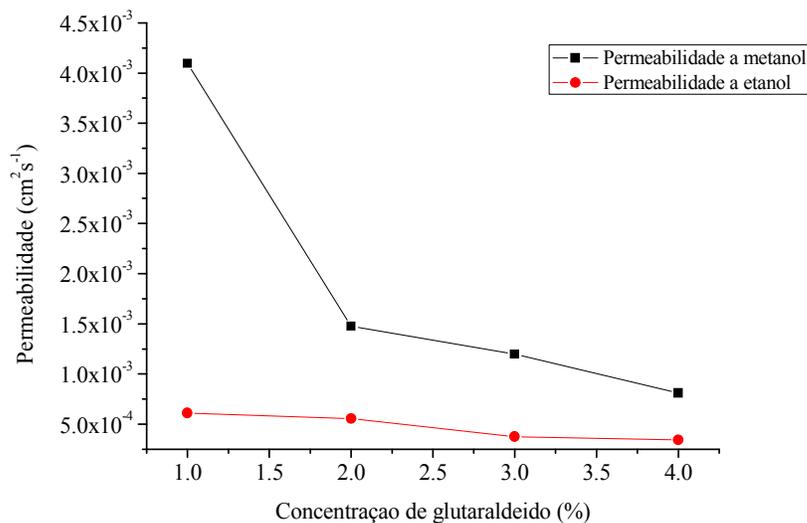


Figura 60: Relação da permeabilidade a metanol e etanol com o aumento do teor de reticulante em membranas RS40/PVA86-xGlu.

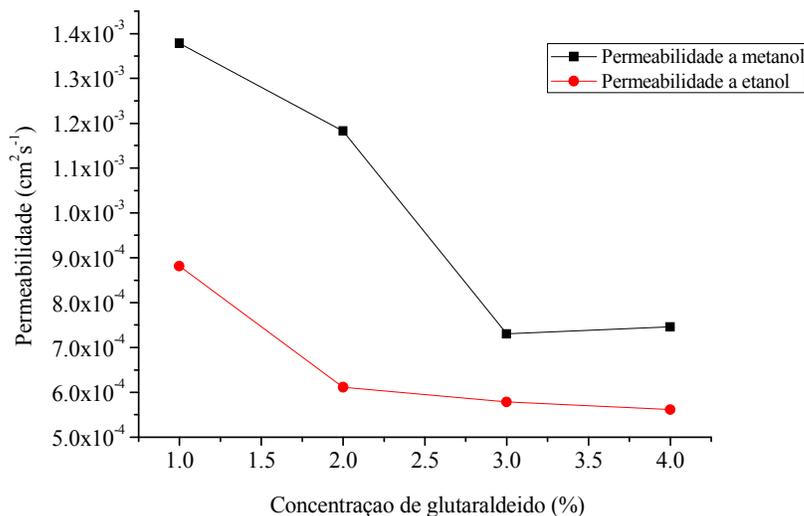


Figura 61: Relação da permeabilidade a metanol e etanol com o aumento do teor de reticulante em membranas RS40/PVA99-xGlu.

A permeabilidade das membranas apresentou uma tendência a diminuir com o aumento da concentração de BZ, conforme pode ser visto na Fig. 62.

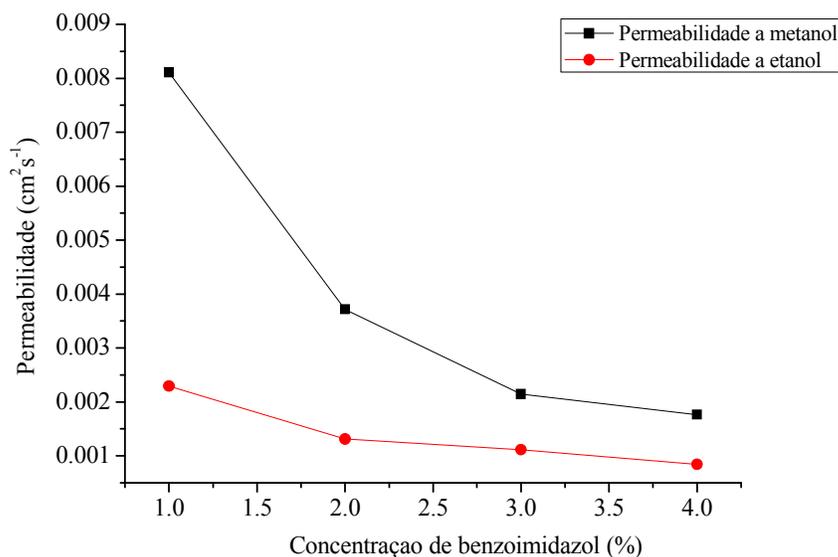


Figura 62: Relação da permeabilidade a metanol e etanol com o aumento do teor de BZ em membranas RS40/PVA86-xBZ.

A permeabilidade da membrana com menor quantidade de BZ foi de $0,00811 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, para o metanol, enquanto que a com 4% foi $0,00177 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Esta relação entre concentração de benzimidazol e permeabilidade, pode ser devido ao estreitamento dos canais de permeação de metanol/etanol, reduzindo sua permeação. Os grupos imidazóis ao longo da estrutura da membrana interagem com os grupos sulfônicos da cadeia da copolímero através de um mecanismo como Grotthuss que por fim, reduz crossover do álcool [17,83,147].

A condutividade protônica e a permeabilidade ao metanol/etanol são características eletroquímicas importantes que determinam a eficiência de uma célula a combustível metanol ou etanol direta. O valor da permeabilidade da Nafion ao metanol, obtido da literatura é $2,3 \times 10^{-6}$, que é inferior ao das membranas obtidas.

Quando uma membrana sulfonada está em meio aquoso, prótons podem ser incorporados ao longo desta e formar um complexo com as moléculas de água ($(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$). Os grupos ácidos sulfônicos criam um caminho efetivo ao transporte de íons e as moléculas de metanol/etanol podem também passar através deste caminho. Deste modo, a presença de grupos sulfônicos parece ter uma relação direta com a condutividade e a permeabilidade [148]. Como pode ser comprovado na Fig. 63, onde é possível observar que as membranas obtidas a partir de resina com maiores graus de sulfonação apresentaram valores superiores de permeabilidade ao metanol. Segundo a literatura [110,149], conforme o grau de sulfonação

aumenta, ocorre um aumento gradual dos domínios hidrofílicos do polímero. Sendo assim, a presença de água no meio, causa um aumento tanto na condutividade protônica quanto na permeabilidade a metanol e etanol.

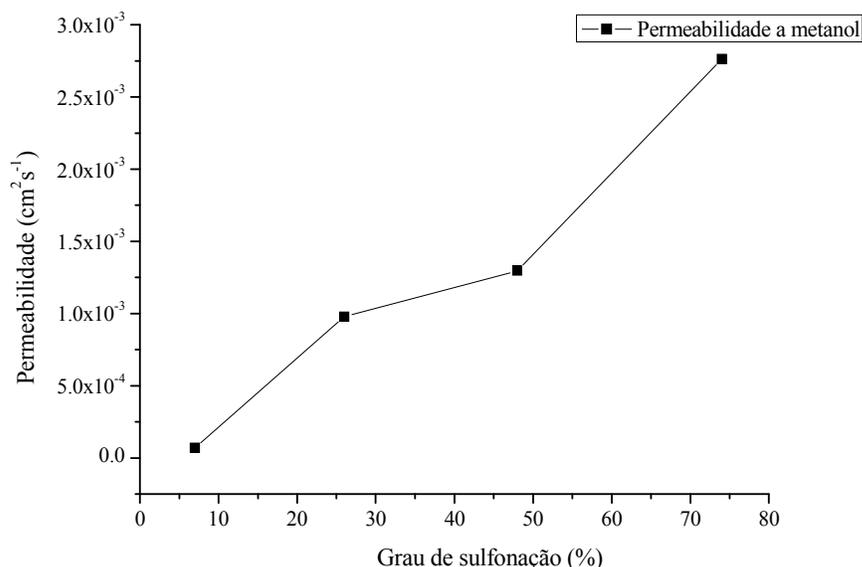


Figura 63: Relação da permeabilidade a metanol com o aumento do grau de sulfonação em membranas RS/PVA86.

5.7 Desempenho das membranas semi-IPN RS40/PVA em protótipo de célula a combustível de hidrogênio

O potencial de circuito aberto é a voltagem máxima que pode ser atingida em uma célula a combustível sem aplicação de corrente. O potencial de circuito aberto das membranas variou entre 0,147 V (RS40/PVA99) até 1,05 V (RS40/PVA86-1BZ) e foi de 0,82 V para a Nafion.

A Fig. 64 mostra as curvas de polarização das membranas semi-IPN RS40/PVA com PVA99 (RS40/PVA99) e PVA86 sem (RS40/PVA86) e com 1 (RS40/PVA86-1BZ) e 3% de BZ (RS40/PVA86-3BZ), avaliadas em célula a combustível, a temperatura ambiente, comparadas com a curva da membrana Nafion no *MEA* já existente no laboratório. Na Fig. 64 (a) estão exibidas as curvas de tensão em função da corrente e na Fig. 64 (b) estão as curvas de potência em função da corrente.

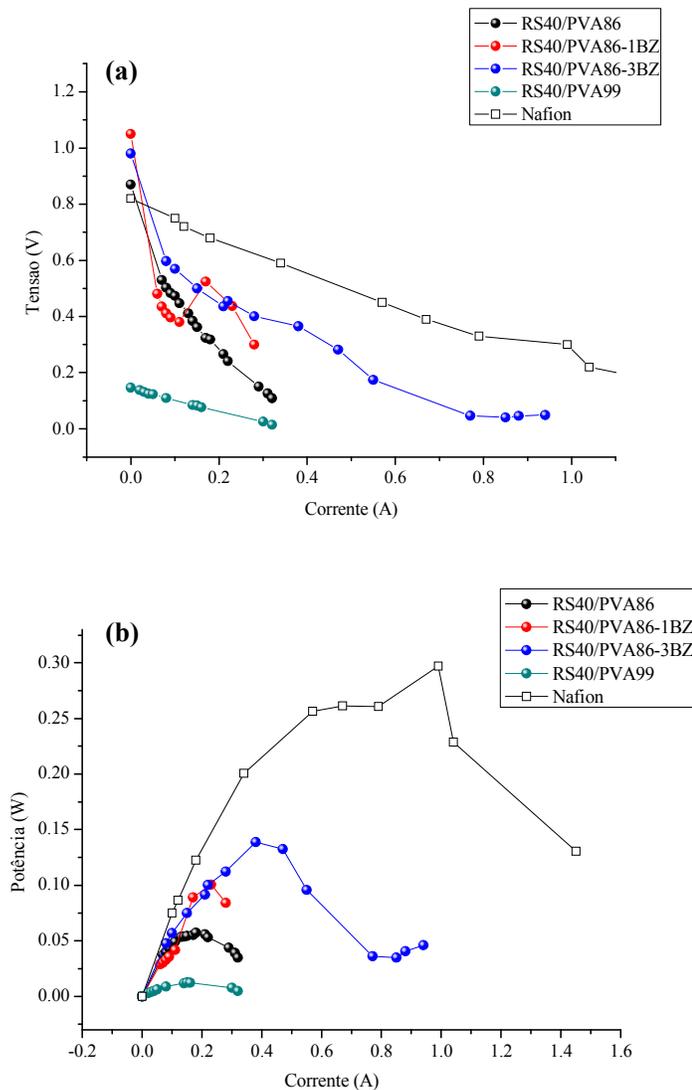


Figura 64: Curvas de polarização das membranas RS40/PVA testadas em célula a combustível a H_2 : (a) curvas tensão \times corrente e (b) curvas potência \times corrente.

Para que ocorra a reação eletroquímica é necessário que as espécies reagentes se aproximem na interface eletrodo/catalisador/eletrolito. Além disso, no processo de transferência de carga há a formação dos produtos e então, para garantir a neutralidade elétrica do sistema, ocorre a passagem de elétrons pelo circuito externo e de uma corrente iônica pelo eletrólito. Se estas etapas ocorrem lentamente, elas acabam por determinar uma polarização eletródica alta [150].

As membranas a base de RS/PVA exibiram desempenho inferior ao da Nafion. O perfil da curva da membrana RS40/PVA86-3BZ foi o mais semelhante ao da Nafion, de forma que essa membrana foi a que apresentou melhor desempenho. Este resultado está de acordo com

os resultados de impedância obtidos, os quais mostraram que a membrana RS40/PVA86-3BZ apresentou valores de condutividade superiores. As demais membranas apresentaram comportamento atípico e instável. Dados da literatura [151] indicam que uma das causas de valores baixos de potência é a espessura da membrana, uma vez que membranas mais espessas tendem a apresentar valores inferiores de potência.

Algumas membranas apresentaram falha mecânica durante a operação, impossibilitando a obtenção das curvas de polarização destas membranas. Um dos problemas na operação de células a combustível é a possibilidade de rompimento da membrana, o que cria um caminho fácil para os gases de um eletrodo passar para o outro [152].

Além disso, foram observados outros problemas nos testes em célula a combustível, como a necessidade de se utilizar pares de eletrodos novos em cada ensaio. O tecido de carbono utilizado como eletrodo é revestido por uma camada de grafite com partículas de catalisador, neste caso a platina. Devido ao alto custo do tecido de carbono, a cada ensaio realizado, o sistema é aberto para reutilização dos pares de eletrodo. Entretanto, após cada ensaio foi observado que partículas do revestimento do tecido de carbono ficavam aderidas às membranas, comprometendo o desempenho do ensaio quando reutilizados os eletrodos. A Fig. 65 mostra a fotografia de uma das membranas com partículas aderidas (a) e outra que sofreu falha mecânica (b).

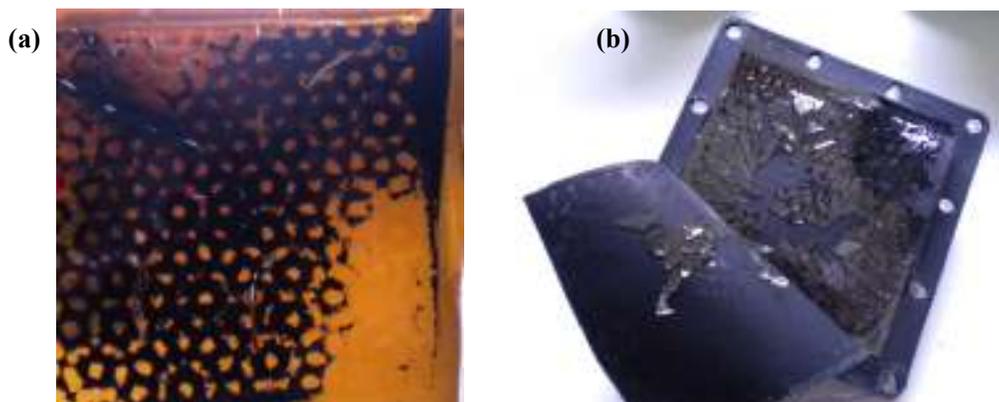


Figura 65: Fotografia de uma das membranas (a) com partículas de catalisador aderidas e (b) outra que sofreu falha mecânica.

6 Considerações finais

Neste trabalho membranas eletrólito poliméricas foram desenvolvidas e avaliadas quanto características necessárias ao uso em célula a combustível utilizando membrana polimérica. As membranas foram obtidas utilizando um copolímero St-In sulfonado na forma de semi-IPN com PVA reticulado. O método de sulfonação utilizado mostrou-se adequado para a obtenção do eletrólito polimérico, de modo que foi possível obter copolímeros St-In com diferentes graus de sulfonação.

Foram realizados diferentes modos de obtenção das membranas com relação à seqüência de adição de reagentes e proporção entre os componentes da semi-IPN a fim de determinar o melhor método e a melhor razão a ser utilizada. A partir da otimização do método de preparação das membranas, o estudo iniciou focado na variação dos parâmetros: concentração de reticulante de PVA, grau de sulfonação do copolímero e grau de hidrólise do PVA. Além disto, foi avaliada a influência de compostos modificadores (benzoimidazol, copolímero St-In fosfonado e ácido antimônico) nas propriedades das membranas.

As membranas obtidas foram avaliadas com relação ao grau de inchamento, capacidade de troca iônica, permeabilidade a etanol e metanol, condutividade e desempenho em célula a combustível de hidrogênio, além de ensaios de FTIR, análise térmica e microscopia.

A investigação da melhor formulação das membranas, a fim de buscar um balanço entre as propriedades foi baseada no fato de que os copolímeros com GS superior apresentam maior condutividade e maior solubilidade; a presença de BZ, em uma concentração ótima, favoreceu a condutividade; e os demais compostos modificadores não influenciaram de forma esperada os valores de condutividade.

As membranas contendo BZ foram obtidas primeiramente com copolímero St-In 48% sulfonado, concentrações de BZ entre 5 e 50% e constatou-se melhor condutividade na membrana com menos BZ. A partir daí, buscando a concentração ótima de BZ e um balanço entre condutividade e solubilidade, foram obtidas membranas com copolímero 40% sulfonado e concentrações de BZ entre 1 e 5%.

7 Conclusões

O uso de PVA na formação da semi-IPN foi fundamental para a obtenção das membranas, uma vez que este agiu como suporte mecânico do sistema e o método escolhido para a formulação destas mostrou-se eficiente sendo de fácil processo de mistura e formação da semi-IPN.

A presença de ácido antimônico (AA) e copolímero st-indeno fosfonado (RF) influenciou pouco a estabilidade térmica das membranas e causou uma redução no grau de inchamento destas, o que pode ser devido ao fato de que os sítios ativos dos grupos sulfonados serem preferencialmente ocupados pelas moléculas de ácido ou pelos grupos fosfônicos. Os grupos fosfônicos reduziram a capacidade de troca iônica enquanto os grupos do ácido antimônico não mostraram influenciar esta propriedade. As membranas aditivadas com RF apresentaram maiores valores de resistência, enquanto que com o AA, não houve melhora.

A presença de BZ nas membranas alterou a estabilidade térmica e afetou a condutividade do sistema, favorecendo até determinada concentração. Sendo assim observou-se uma concentração ótima de BZ (3%) na qual houve um aumento da condutividade em 1000 vezes. Acima desta concentração, a membrana tornou-se mais básica que ácida, e a migração dos prótons pode ser desfavorecida ou interrompida.

O grau de hidrólise do PVA bem como a quantidade de agente reticulante influenciou as características das membranas semi-IPNs, sendo que as membranas com maior concentração de Glu apresentaram valores inferiores de condutividade quando comparadas com aquelas com menor quantidade de Glu. As membranas semi-IPN apresentaram permeabilidade a metanol e etanol na ordem de 10^{-3} e 10^{-4} , respectivamente. A absorção de água foi alta, sendo influenciada pela temperatura do meio. Houve um aumento nos valores de condutividade após as membranas serem imersas em água.

Nos ensaios em célula a combustível de hidrogênio, a membrana RS40/PVA86-3BZ apresentou o melhor comportamento, apresentando o perfil da curva de polarização semelhante ao da membrana Nafion[®]. As membranas semi-IPN obtidas poderão ser otimizadas para uso em condições diferentes das empregadas com a membrana comercial Nafion[®], por exemplo, em condição anidra ou com diferentes combustíveis como metanol ou etanol.

8 Sugestões de trabalhos futuros

Utilizar copolímero St-In de maior massa molar, obtido em laboratório, para facilitar a obtenção das membranas.

Avaliação do uso de ácido sulfossuccínico como agente de reticulação do PVA, com ou sem Glu.

Utilização de diferentes polímeros na obtenção das membranas, como o polímero em mistura com outros polímeros como por exemplo, poli(fluoreto de divinilideno) (PVDF) ou outros polímeros.

Avaliação das membranas obtidas neste trabalho em outras aplicações.

Desenvolvimento de um sistema para ensaio de Impedância Eletroquímica no qual seja possível avaliar a influência da temperatura e a presença de água, a partir da entrada de H_2 umidificado, na condutividade.

Avaliação do desempenho das membranas obtidas em célula tipo PEM utilizando metanol ou etanol como combustível.

Referências Bibliográficas

1. I. Honma, M. Yamada, Bio-Inspired Membranes for Advanced Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 80 (2007) 2110-23.
2. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolyte: Fundamentals and technological applications*, CVH Publishers, Inc., Cambridge, 1991.
3. Y. A. Elabd, E. Napadensky, Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities. *Polymer*, 45, 3037-43, 2004.
4. N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, Ionomeric membranes base on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation, *Journal of Membrane Science*, 166, 189-97, 2000.
5. M. X. Reinholdt, S. Kaliaguine, Proton Exchange Membranes for Application in Fuel Cells: Grafted Silica/SPEEK Nanocomposite Elaboration and Characterization, *Langmuir*, 26 (2010) 11184–11195.
6. J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, M. Yoshida, Fuel cell performance of polyetheretherketone-based polymer electrolyte membranes prepared by a two-step grafting method, *Journal of Membrane Science* 319 (2008) 1–4.
7. H. Hou, G. Sun, R. He, Z. Wu, B. Sun, Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 95–99.
8. C. M. Becker, Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas. Porto Alegre, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de pós graduação em Engenharia de Materiais da UFRGS.
9. J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd, 2nd ed, England, 2003.
10. H. Wendt, M. Götz, M. Linardi, Tecnologia de células a combustível, *Química Nova*, 23 (2000) 538-46.
11. F. Barbir, T. Gómez, Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 22 (1997), 1027-1037.
12. F. Cunha, Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para aplicação como eletrólito polimérico, Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2005.
13. L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells – Fundamentals and Applications. *Fuel Cells* 1 (2001) 5-39.
14. S. Wasmus, A. Kuver, Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 461 (1999) 14.
15. L. Jorissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche, New membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 267.

-
- 16 . http://www.ballard.com/About_Ballard/Resources/How_Fuel_Cells_Work.htm, acessado em março de 2009.
 - 17 . K. S. Roelofs, T. Schiestel, SPEEK based composite membranes for direct ethanol fuel cell applications, *Desalination* 250 (2010) 1051–1052.
 18. J. Cruickshank, K. Scott, The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 70 (1998) 40-7.
 19. J.K. Lee, W. Li, A. Manthiram, Poly(arylene ether sulfone)s containing pendant sulfonic groups as membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 330 (2009) 73-9.
 20. T. Fu, J. Wang, J. Ni, Z. Cui, S. Zhong, C. Zhao, H. Na, W. Xing, Sulfonated poly(ether ether ketone)/aminopropyltriethoxysilane/phosphotungstic acid hybrid membranes with non-covalent bond: Characterization, thermal stability and proton conductivity. *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2265-73.
 21. F. Barbir, PEM Fuel Cells, cap 2 in: N. Sammes, *Fuel Cell Technology: reaching towards commercialization*, Springer, Londres, 2006.
 22. C. Gi Cho, S. H. Kim, Y. C. Park, H. Kim, J. Park, Fuel cell membranes based on blends of PPO with poly(styrene-b-vinylbenzylphosphonic acid) copolymers, *Journal of Membrane Science*, 308 (2008) 96.
 23. J. Kötz, S. Kosmella, T. Beitz, Self-assembled polyelectrolyte systems. *Progress in Polymer Science* 26 (2001) 1199-1232.
 24. C. Chen, T. F. Fuller, The effect of humidity on the degradation of Nafion_ membrane, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 1436–1447.
 25. N. Nagvekar, F. Tihminlioglu, R. P. Danner, Colligative properties of polyelectrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 145 (1998) 15-41.
 26. M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, *Polymer* 47 (2006) 2217-62.
 27. W. M. Grava, Caracterização vibracional e térmica de membranas Flemion, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2007.
 28. J. W. Gooch, *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer, Atlanta – EUA, 2007.
 29. Y. Ito, T. Nohira, Non-conventional electrolytes for electrochemical applications, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2611–2622.
 30. W.J. Kim, D.-W. Kim, Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for electric double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 53, 4331-5, 2008.
 31. V.P.R. Silva, V. Caliman, G.G. Silva, Polímeros com Condutividade Iônica: Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15(4), 249-55, 2005.
 32. H. R. Allcock, D. L. Olmeijer, S. J. M. O'Connor, Cation Complexation and Conductivity in Crown Ether Bearing Polyphosphazenes, *Macromolecules*, 31 (1998) 753-759.

-
33. L.H. Sim, S.N. Gan, C.H. Chan, R. Yahya, ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly(ethylene oxide) blends, *Spectrochimica Acta Part A* 76 (2010) 287–292.
 34. M. Patel, K. G. Chandrappa, A. J. Bhattacharyya, Increasing ionic conductivity of polymer–sodium salt complex by addition of a non-ionic plastic crystal, *Solid State Ionics* 181 (2010) 844–848.
 35. T. Itoh, K. Hirai, M. Tamura, T. Uno, Y. Aihara, Synthesis and characteristics of hyperbranched polymer with phosphonic acid groups for high-temperature fuel cells, *Journal of Solid State Electrochemical*, 14 (2010) 2179–2189.
 36. V. R. Hande, S. Rao, S.K. Rath, A. Thakur, M. Patri, Crosslinking of sulphonated poly (ether ether ketone) using aromatic bis(hydroxymethyl) compound, *Journal of Membrane Science* 322 (2008) 67–73.
 37. M.L. Di Vona, E. Sgreccia, S. Licoccia, M. Khadhraoui, R. Denoyel, P. Knauth, Composite Proton-Conducting Hybrid Polymers: Water Sorption Isotherms and Mechanical Properties of Blends of Sulfonated PEEK and Substituted PPSU, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 4327–4334.
 38. Y-S. Lee, Y. B. Jeong, D-W. Kim, Cycling performance of lithium-ion batteries assembled with a hybrid composite membrane prepared by an electrospinning method, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6197–6201.
 39. V. Aravindan, P. Vickraman, Polyvinylidene fluoride–hexafluoropropylene based nanocomposite polymer electrolytes (NCPE) complexed with $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3$, *European Polymer Journal* 43 (2007) 5121–5127.
 40. Z-Y. Cui, Y-Y. Xu, L-P. Zhu, X-Z. Wei, C-F. Zhang, B-K. Zhu, Preparation of PVDF/PMMA blend microporous membranes for lithium ion batteries via thermally induced phase separation process, *Materials Letters* 62 (2008) 3809–3811.
 41. D. Arunbabu, A. Sannigrahi, T. Jana, Blends of Polybenzimidazole and Poly(vinylidene fluoride) for Use in a Fuel Cell, *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 5305–5310.
 42. S. Li, K. Gao, The study on methyl methacrylate graft-copolymerized composite separator prepared by pre-irradiation method for Li-ion batteries, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2822–2828.
 43. M. Deka, A. Kumar, Enhanced ionic conductivity in novel nanocomposite gel polymer electrolyte based on intercalation of PMMA into layered LiV_3O_8 , *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (2010) 1649–1656.
 44. J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, J.A. Aguilar, Improved polybenzimidazole films for H_3PO_4 -doped PBI-based high temperature PEMFC, *Journal of Membrane Science* 306 (2007) 47–55.
 45. H. Ye, J. Huang, J.J. Xu, N.K.A.C. Kodiweera, J.R.P. Jayakody, S.G. Greenbaum, New membranes based on ionic liquids for PEM fuel cells at elevated temperatures, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 651–660.
 46. J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 °C, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 163–171.

-
47. Y. Wang, D. Kim, PEGDA/PVdF/F127 gel type polymer electrolyte membranes for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 166 (2007) 202–10.
 48. D. K. Roh, J. T. Park, S. H. Ahn, H. Ahn, D. Y. Ryu, J. H. Kim, Amphiphilic poly(vinyl chloride)-g-poly(oxyethylene methacrylate) graft polymer electrolytes: Interactions, nanostructures and applications to dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4976–4981.
 49. S. Ramesh, T. Winie, A. K. Arof, Mechanical studies on poly(vinyl chloride)–poly(methyl methacrylate)-based polymer electrolytes, *Journal of Materials Science* (2010) 45:1280–1283.
 50. M. B. Gielseman, J. R. Reynolds, Water soluble polybenzimidazole-based polyelectrolytes *Macromolecules*, 25 (1992) 4832.
 51. G.M. Wu, S.J. Lin, J. H. You, C. C. Yang, Study of high-anionic conducting sulfonated microporous membranes for zinc-air electrochemical cells. *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) 798-04.
 52. Y.F. Liu, Q. C. Yu, Y. H. Wu, Preparation and proton conductivity of composite membranes based on sulfonated poly(phenylene oxide) and benzimidazole. *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 8133.
 53. B. P. Tripathi, M. Kumar, V. K. Shahi, Highly stable proton conducting nanocomposite polymer electrolyte membrane (PEM) prepared by pore modifications: An extremely low methanol permeable PEM. *Journal of Membrane Science*, 327 (2009) 145-54.
 54. H. Hou, G. Sun, R. He, Z. Wu, B. Sun, W. Jin, H. Liu, Q. Xin, Alkali doped polybenzimidazole membrane for alkaline direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 7172-6.
 55. N. Li, Z. Cui, S. Zhang, W. Xing, Sulfonated polyimides bearing benzimidazole groups for proton exchange membranes *Polymer* 48 (2007) 7255.
 56. J. Rozière, D.J. Jones, Non-fluorinated polymaterials for proton exchange membrane cells, *Annual Review of Materials Research*, 33 (2003) 503-555.
 57. T.A. Sherazi, S. Ahmad, M. A. Kashmiri, D. S. Kim, M. D. Guiver, Radiation-induced grafting of styrene onto ultra-high molecular weight powder for polymer electrolyte fuel cell application II. Sulfonation and characterization. *Journal of Membrane Science*, 333 (2009) 59.
 58. W. J. Lau, A. F. Ismail, Theoretical studies on the morphological and electrical properties of blended PES/SPEEK nanofiltration membranes using different sulfonation degree of SPEEK. *Journal of Membrane Science*, 334 (2009) 30-42.
 59. S. Kang, C. Zhang, G. Xiao, D. Yan, G. Sun, Synthesis and properties of soluble sulfonated polybenzimidazoles from 3,3'-disulfonate-4,4'-dicarboxylbiphenyl as proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 334 (2009) 91-0.
 60. S. H. Pezzin, N. Stock, S. Shishatskiy, S. P. Nunes, Modification of proton conductive polymer membranes with phosphonated polysilsesquioxanes. *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 559-69.
 61. E. Parceró, R. Herrera, S. P. Nunes, Phosphonated and sulfonated polyphenylsulfone membranes for fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 285 (2006) 206-13.
 62. T. Sata, Studies on ion-exchange membranes with permselectivity for specific ions in electro dialysis, *Journal of Membrane Science*, 93 (1994) 117-135.

63. T. Sata, Y. Ishii, K. Kawamura, K. Matsusaki, Composite membranes prepared from cation exchange membranes and polyaniline and their transport properties in electro dialysis, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 585-591.
64. T. Sata, S. Ogura, F. Kishimoto, Properties of composite membranes from ion-exchange membranes and conducting polymers. 3. changes in acid transport, *Journal of Membrane Science*, 84 (1993) 259-269.
65. P. Staiti, F. Lufano, Design, fabrication, and evaluation of a 1.5 F and 5 V prototype of solid-state electrochemical supercapacitor, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) A617-A621.
66. J. Wang, M. Musameh, Y. Lin, Solubilization of Carbon Nanotubes by Nafion toward the Preparation of Amperometric Biosensors, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2408–2409.
67. Y. Zhang, Y. Wan, G. Zhang, K. Shao, C. Zhao, H. Li, H. Na, Preparation and properties of novel cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone) for direct methanol fuel cell application, *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 353-9.
68. C.W. Lin, Y.F. Huang, A.M. Kannan, Cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride)-based semi-interpenetrating network as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 340-7.
69. A. Gromer, M. Rawiso, M. Maaloum, Visualization of hydrophobic polyelectrolytes using atomic force microscopy in solution, *Langmuir*, 24 (2008) 8950.
70. D. S. Kim, P. Robertson, M.D. Guiver, Comb-shaped poly(arylene ether sulfone)s as proton exchange membranes, *Macromolecules*, 41 (2008) 2126-34.
71. F. Croce, B. Scrosati, Interfacial phenomena in polymer-electrolyte cells: lithium passivation and cycleability. *Journal of Power Sources*, 43 (1993) 9-19.
72. M.M.E. Jacob, S.R.S. Prabaharan, S. Radhakrishna, Effect of PEO addition on the electrolyte and thermal properties of PVDF-LiClO₄ polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 104 (1997) 267-76.
73. J. Herranen, J. Kinnunen, B. Mattsson, H. Rinne, F. Sundholm, L. Torell, Characterisation of poly(ethylene oxide) sulfonic acids. *Solid State Ionics*, 80 (1995) 201-12.
74. M. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs), *Chemical Reviews*, 104 (2004) 4587-4612.
75. H-S. Lee, A. Roy, O. Lane, J. E. McGrath, Synthesis and characterization of poly(arylene ether sulfone)-b-polybenzimidazole copolymers for high temperature low humidity proton exchange membrane fuel cells. *Polymer*, 49 (2008) 5387-96.
76. H.-L. Lin, Y.-C. Chen, C.-C. Li, C.-P. Cheng, T. L. Yu, Preparation of PBI/PTFE composite membranes from PBI in N,N'-dimethyl acetamide solutions with various concentrations of LiCl. *Journal of Power Sources*, 181 (2008) 228-36.
77. M-H. Jeong, K-S. Lee, Y-T. Hong, J-S. Lee, Selective and quantitative sulfonation of poly(arylene ether ketone)s containing pendant rings by chlorosulfonic acid. *Journal of Membrane Science*, 314 (2008) 212-20.

-
78. Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun, Q. Xin, FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane, *Journal of Membrane Science* 233 (2004) 39–44.
79. A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, P. Colomban, Nanostructure of Nafion membranes at different states of hydration An IR and Raman study, *Vibrational Spectroscopy* 26 (2001) 215–225.
80. L. G. Lage, P. G. Delgado, Y. Kawano, Thermal stability and decomposition of Nafion® membranes with different cations using high-resolution thermogravimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75 (2004) 521–530.
81. Y. J. Kim, W. C. Choi, S. I. Woo, W. H. Hong, Proton conductivity and methanol permeation in Nafion™/ORMOSIL prepared with various organic silanes, *Journal of Membrane Science* 238 (2004) 213–222.
82. S. Saga, H. Matsumoto, K. Saito, M. Minagawa, A. Tanioka, Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon. *Journal of Power Sources*, 176 (2008) 16.
83. Y. Fu, W. Li, A. Manthiram, Sulfonated polysulfone with 1,3-1H-dibenzimidazole-benzene additive as a membrane for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 310 (2008) 262–7.
84. F. Sevil, A. Bozkurt, Proton Conduction in PVPA Benzimidazole Hybrid Electrolytes, *Turkish Journal of Chemistry* 29 (2005) , 377–383.
85. S. Wen, C. Gong, W-C. Tsen, Y-C. Shu, F-C. Tsai, Sulfonated poly(ether sulfone) (SPES)/boron phosphate (BPO₄) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells, *Internationas Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 8982–8991.
86. E. Fontananova, F. Trotta, J. C. Jansen, E. Drioli, Preparation and characterization of new non-fluorinated polymeric and composite membranes for PEMFCs, *Journal of Membrane Science* 348 (2010) 326–336.
87. S-A. Riyajan, S. Chaiponban, K. Tanbunrung, Investigation of the preparation and physical properties of a novel semi-interpenetrating polymer network based on epoxised NR and PVA using maleic acid as the crosslinking agent, *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 199–205.
88. J. Qiao, S. Ikesaka, M. Saito, J. Kuwano, T. Okada, Life test of DMFC using poly(ethylene glycol)bis(carboxymethyl)ether plasticized PVA/PAMPS proton-conducting semi-IPNs, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1945–1950.
89. L. Lebrun, E. Da Silva, G. Pourcelly, M. Métayer, Elaboration and characterisation of ion-exchange films used in the fabrication of bipolar membranes, *Journal of Membrane Science* 227 (2003) 95–111.
90. T. Li, G. Zhong, R. Fu, Y. Yang, Synthesis and characterization of Nafion/cross-linked PVP semi-interpenetrating polymer network membrane for direct methanol fuel cell, *Journal of Membrane Science* 354 (2010) 189–197.
91. F. Lisdat, D. Schafer, The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391 (2008) 1555–67.
92. J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1735–46.

93. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2nd, New Jersey, 2005.
94. P. Kurzweil, H-J. Fischle, A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 331-0.
95. X. Qian, N. Gu, Z. Cheng, X. Yang, E. Wang, S. Dong, Methods to study the ionic conductivity of polymeric electrolytes using a.c. impedance spectroscopy, *Journal of Solid State Electrochemical*, 6 (2001) 8-15.
96. M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, F. Inque, T. Kobayashi, Ionic conductivity and mobility of poly(propylene oxide) networks dissolving alkali metal thiocyanates, *Polymer Journal* 17 (1985) 549-555.
97. C. Vachon, C. Labrhche, A. Vallee, S. Besner, M. Dumont, J. Prud'homme, Microphase Separation and Conductivity Behavior of Poly(propylene oxide)-Lithium Salt Electrolytes, *Macromolecules*, 28 (1995) 5585-5594.
98. M-H. Jeong, K-S. Lee, J-S. Lee, Cross-linking density effect of fluorinated aromatic polyethers on transport properties. *Macromolecules*, 42 (2009) 1652-8.
99. Q. Li, R. He, R. W. Berg, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells, *Solid State Ionics* 168 (2004) 177-185.
100. V. J. Inglezakis, The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems, *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 68-79.
101. R. Souzy, B. Ameduri, Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, *Progress in Polymer Science* 30 (2005) 644-687.
102. S. Zhong, X. Cui, H. Cai, T. Fu, C. Zhao, H. Na, Crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 65-72.
103. J-C. Tsai, H-P. Cheng, J-F. Kuo, Y-H. Huang, C-Y. Chen, Blended Nafion[®]/SPEEK direct methanol fuel cell membrane for reduced methanol permeability. *Journal of Power Sources*, 189 (2009) 958.
104. T. Yang, Composite membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfated poly(vinyl alcohol) for use in direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 342 (2009) 221-226.
105. D. Wu, R. Fu, T. Xu, L. Wu, W. Yang, A novel proton-conductive membrane with reduced methanol permeability prepared from bromomethylated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (BPPO), *Journal of Membrane Science* 310 (2008) 522-530.
106. H. S. Makowski, R. D. Lundberg, G. H. Singhai, Flexible Polymeric Compositions Comprising a Normally Plastic Polymer Sulfonated to about 0.2 to about 10 mole % Sulfonate U.S. Pat. 3.870.841, 1975.
107. Z. Shi, R. P. Thummel, N-N'-Bridged derivatives of 2,2'-bisbenzimidazole. *Journal of Organic Chemistry*, 60 (1995) 5935-45.

-
108. S. D. Alexandratos, D. L. Wilson, M. A. Strand, D. R. Quillen, *Macromolecules* 18 (1985) 829-835.
109. A.W. Trochimczuk, *Reactive and Functional Polymers* 44 (2000) 9-19.
110. Y. Woo, S. Y. Oh, Y. S. Kang, B. Jung, Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell, *Journal of Membrane Science* 220 (2003) 31-45.
111. J. Wang, N. Li, Z. Cui, S. Zhang, W. Xing, Blends based on sulfonated poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)] and poly(vinylidene fluoride) for polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Membrane Science* 341 (2009) 155-162.
112. N. Y. Abu-Thabit, S. A. Ali, S.M. J. Zaidi, New highly phosphonated polysulfone membranes for PEM fuel cells, *Journal of Membrane Science* 360 (2010) 26-33.
113. C. M. Becker, M. M. C. Forte, S. C. Amico, J. V. C. Vargas, Síntese e Caracterização de precursores sulfonados para membranas poliméricas à base de copolímeros estirênicos. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 15 -19 nov 2006.
114. S.T. Günday, A. Bozkurt, N. M. Aghatabay, A. H. Baykal, Benzimidazole tethered proton conducting organic electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 240-4.
115. D.S. Kim, K.H. Shin, H.B. Park, Y.S. Chung, S.Y. Nam, Y.M. Lee, Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers containing carboxyl groups for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 278 (2006) 428-436.
116. A. L. A. Silva, I. Takase, R. P. Pereira, A. M. Rocco, Poly(styrene-co-acrylonitrile) based proton conductive membranes, *European Polymer Journal* 44 (2008) 1462-1474.
117. H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, A.A.P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, *Materials Science and Engineering C* 28 (2008) 539-548.
118. S.K. Mallapragada, N.A. Peppas, P. Colombo, Crystal dissolution-controlled release systems. II. Metronidazole release from semicrystalline poly(vinyl alcohol) systems, *Journal of Biomedical Materials Research* 36 (1996) 125-130.
119. M. M. S. G. Simões, Revestimentos de stents com filmes de PVA eluidores de s-nitrosoglutationa, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.
120. M. Martins, Biossensores de colesterol baseados no sistema poli(álcool vinílico)/ftalocianina, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, 2006.
121. Q.H. Zeng, Q.L. Liu, I. Broadwell, A.M. Zhu, Y.Xiong, X.P. Tu, Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells, *Journal of Membrane Science* 349, (2010) 237-43.
122. A.C. Sagle, H. Ju, B.D. Freeman, M.M. Sharma. *Polymer* 50 (2009) 756-66.
123. S.K. Bajpai, S. Singh, Analysis of swelling behavior of poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake, *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 431-440.

-
124. H. Li, G. Zhang, J. Wu, C. Zhao, Y. Zhang, K. Shao, M. Han, H. Lin, J. Zhu, H. Na, A novel sulfonated poly(ether ether ketone) and cross-linked membranes for fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6443–6449.
125. J. Xu, J. Yu, R. Guan, C. Li, L. Sun, J. Fang, A New Crosslinked Sulfonated Polystyrene for Proton Exchange Fuel Cell Membrane, *High Performance Polymers*, 22 (2010) 395-411.
126. Y.S. Li, T.S. Zhao, W.W. Yang, Measurements of water uptake and transport properties in anion-exchange membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5656-5665.
127. M. Yamada, I. Honma, Biomembranes for fuel cell electrolytes employing anhydrous proton conducting uracil composites, *Biosensors and Bioelectronics*, 21 (2006) 2064-2069.
128. J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z-S. Liu, S. Holdcroft, High temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 872–891.
129. Y.W. Kim, J. T. Park, J. H. Koh, D. K. Roh, J. H. Kim, Anhydrous proton conducting membranes based on crosslinked graft copolymer electrolytes, *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 319–325.
130. M.F.H. Schuster, W. H. Meyer, Anhydrous proton-conducting polymers, *Annual Review Materials Research* 33 (2003) 233–61.
131. H. Erdemi, A. Bozkurt, W. H. Meyer, PAMPSA–IM based proton conducting polymer electrolytes, *Synthetic Metals* 143 (2004) 133–138.
132. I. R. Rodrigues, M. M. C. Forte, D. S. Azambuja, K. R. L. Castagno, Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol/chitosan. *Reactive and Functional Polymers*, 67 (2007) 708-15.
133. S-J. Shina, A. I. Balabanovicha, H. Kima, J. Jeonga, J. Songa, H-T. Kimb, Deterioration of Nafion 115 membrane in direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 191 (2009) 312–319.
134. K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4637-78.
135. Q. Li; J.O. Jensen; R.F. Savinell; N.J. Bjerrum. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, *Progress in Polymer Science*, 34 (2009) 449-77.
136. T.J.F. Day, U.W. Schmitt, G. A. Voth, The mechanism of hydrated proton transport in water. *Journal of American Chemical Society*, 122 (2000) 12027-8.
137. P. Totsatitpaisan, S.P. Nunes, K. Tashiro, S. Chirachanchai, Investigation of the role of benzimidazole-based model compounds on thermal stability and anhydrous proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone), *Solid State Ion.* 180 (2009) 738-745.
138. Z. Li, X. Liu, D. Chao, W. Zhang, Controllable sulfonation of aromatic poly(arylene ether ketone)s containing different pendant phenyl rings, *Journal of Power Sources*, 193 (2009) 477-82.
139. B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 225 (2003) 63-76.

- 140 T. Yang, Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6772-6779.
- 141 W. Li, Y. Zheng, R. Cheng, Transition of hydration states of poly(vinyl alcohol) in aqueous solution, *Polymer* 49 (2008) 4740–4744.
142. C. E. Perles, Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion® para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18 (2008), 281-288.
143. H. Pu, Y. Qin, L. Tang, X. Teng, Z. Chang, Studies on anhydrous proton conducting membranes based on imidazole derivatives and sulfonated polyimide, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2603-9.
144. M. Watanabe, M. Togo, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, Z. Ohtakilb, Ionic conductivity of polymer complexes formed by poly(β -propiolactone) and lithium perchlorate, *Macromolecules*, 17 (1984) 2908-12.
145. Y. Liu, Q. Yu, Y. Wu, 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.
146. J.M. Amarilla, R.M. Rojas, J. M. Rojo, M. J. Cubillo, A. Linares, J. L. Acosta, Antimonic acid and sulfonated polystyrene proton-conducting polymeric composites. *Solid State Ionics*, 127 (2000) 133-9.
147. S. Feng, Y. Shang, S. Wang, X. Xie, Y. Wang, Y. Wang, J. Xu, Novel method for the preparation of ionically crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone)/polybenzimidazole composite membranes via in situ polymerization, *Journal of Membrane Science* 346 (2010) 105–112.
148. H. Ahmad, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran, W.R.W. Daud, Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2160-2175.
149. B.S. Pivovar, Y. Wang, E.L. Cussler, Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 154 (1999) 155±162.
150. T.A.B. Santoro, Estudo tecnológico de células a combustível experimentais a membrana polimérica trocadora de prótons, *Dissertação de Mestrado*, 2004, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.
151. C.W. Lin, Y.F. Huang, A.M. Kannan, Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-*co*-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 449–456.
152. F. Seland, T. Berning, B. Børresen, R. Tunold, Improving the performance of high-temperature PEM fuel cells based on PBI electrolyte, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 27–36.