

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Ricardo da Silva Cavalheiro

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS PARA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL BASEADOS EM POLI(INDENO) E ÁLCOOL POLIVINÍLICO**

Porto Alegre, 2010

Ricardo da Silva Cavalheiro

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS PARA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL BASEADOS EM POLI(INDENO) E ÁLCOOL POLIVINÍLICO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Porto Alegre, 2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e irmãs por todo apoio e incentivo, pois sempre estiveram ao meu lado durante todos estes anos.

À Professora Dra. Maria Madalena de Camargo Forte pela orientação e oportunidade de realizar este trabalho e a Mestranda Neiva Löser pela ajuda e amizade durante a realização do trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos LaPol, da Escola de Engenharia de Materiais da UFRGS.

Aos colegas do curso de química por todo o tempo e conhecimento compartilhado nesta jornada.

Ao Instituto de Química, assim como ao corpo docente.

Obrigado a todos.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de um polieletrólito utilizando como precursores poliméricos o poli(indeno) (PInd) e o álcool polivinílico (PVA) para uso em células a combustíveis que utilizam membranas de troca iônica poliméricas (PEMFC). O PInd foi sulfonado com sulfato de acetila, produzindo a funcionalização da cadeia polimérica principal através da inserção de grupos ácido sulfônico, que são os responsáveis pela condutividade dos prótons. O PVA foi utilizado junto ao poli(indeno) sulfonado (SPInd) no intuito de proporcionar flexibilidade e elasticidade as membranas já que o polímero PInd possui uma estrutura rígida devido aos anéis aromáticos presentes na sua cadeia principal impossibilitando a produção de membranas. As membranas obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho (IV), grau de sulfonação (GS), capacidade de troca iônica (CTI), grau de inchamento (AA) e condutividade (EIE), a fim de avaliar os efeitos da funcionalização e seu comportamento a medida em que é alterada a composição das membranas. Estas membranas também foram caracterizadas quanto às suas propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados mostram que a rota de sulfonação utilizada é eficiente proporcionando um alto grau de sulfonação (58%), e as alterações composicionais provocam variações nas propriedades e desempenho das membranas, a maior concentração da espécie sulfonada aumenta a capacidade de troca e condutividade de prótons, mas também aumenta a absorção de água. Entretanto, os resultados obtidos para a condutividade das membranas (10^{-6} S.cm⁻¹) ainda são inferiores aos exibidos pelas membranas comercialmente disponíveis (10^{-3} a 10^{-2} S.cm⁻¹). Quanto à estabilidade térmica das membranas, estas suportaram a altas temperaturas muito acima da temperatura de operação de uma PEMFC.

Palavras-chave: Polieletrólito. Membranas. Células a combustível. Poli(indeno). Álcool polivinílico.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS	8
2.1 Objetivo Geral	8
2.2 Objetivos Específicos.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1 Tecnologia de Células a Combustível.....	9
3.2 Tipos de Célula a Combustível	11
3.3 Membranas Poliméricas para Célula a Combustível	13
3.4 Sulfonação.....	14
3.5 Polímeros.....	16
3.5.1 Poli(Indeno) (PInd)	16
3.5.2 Álcool Polivinílico (PVA).....	16
3.6 Caracterização.....	17
3.6.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho	17
3.6.2 Análise térmica.....	17
3.6.3 Comportamento das membranas em água	18
3.6.4 Condutividade Iônica.....	18
4. EXPERIMENTAL.....	20
4.1 Materiais	20
4.2 Reação de Sulfonação.....	20
4.3 Preparo das membranas	21
4.4 Caracterização das membranas	22
4.4.1 Grau de Sulfonação (GS).....	22
4.4.2 Espectroscopia de infravermelho (IV)	22
4.4.3 Capacidade de Troca Iônica (CTI)	23
4.4.4 Absorção de Água (AA).....	23
4.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	24
4.4.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	24
4.4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	24

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1 Caracterização da Funcionalização	26
5.2 Capacidade de Troca Iônica.....	28
5.3 Grau de Inchamento.....	29
5.4 Propriedades Térmicas	31
5.5 Análise de Condutividade.....	40
6. CONCLUSÕES	41
REFERÊNCIAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

A produção de energia elétrica vem se tornando um dos aspectos mais cruciais da sociedade moderna. Quando se fala em energia elétrica, costuma-se pensar nas grandes hidrelétricas, que produzem milhares de MW, e nas grandes redes de distribuição de energia. Mas, igualmente importante é a energia elétrica produzida por pequenas pilhas e baterias, que acionam equipamentos portáteis, às vezes muito pequenos como, por exemplo, relógios e celulares.

O crescimento da produção de energia elétrica ao longo dos tempos tem auxiliado grandemente o progresso da humanidade, mas também tem criado uma séria preocupação que se torna mais evidente a cada ano: o prejuízo ao meio ambiente.

O desenvolvimento de energias alternativas renováveis não poluentes e de baixo custo tornou-se então um dos grandes desafios da sociedade contemporânea. A busca pela substituição das fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis como o petróleo, gás natural e carvão, as quais afetam o meio ambiente, por fontes de energia renováveis como biomassa, eólica, solar, hidroelétrica e células a combustível, consideradas fontes de energia limpa sem a geração de resíduos poluentes. Desse desenvolvimento de novas alternativas de energia limpa e de seu uso, dependerá a preservação do planeta para o futuro.

Nesse contexto, as células a combustíveis ganham especial atenção pela ausência de emissão de poluentes e alta eficiência na conversão de energia química em elétrica. No âmbito destas células, as que utilizam membranas trocadoras de prótons como eletrólito (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), são as mais promissoras como alternativa de energia limpa e eficiente no século XXI.

A membrana trocadora de prótons (PEM - *Proton Exchange Membrane*) é a componente central do sistema de uma célula a combustível. As pesquisas visam alcançar a membrana trocadora de prótons, com a mais alta condutividade iônica,

baixa permeabilidade de combustível, baixo coeficiente de arraste eletro-osmótico, boa estabilidade química e térmica, assim como boas propriedades mecânicas e preferencialmente baixo custo. São classificados como o “triângulo de ferro” para os pesquisadores o desempenho, a durabilidade e o custo dessas membranas [1].

Atualmente as membranas trocadoras de prótons mais utilizadas são as de polímeros perfluorados contendo ácido sulfônico. O polímero perfluorado mais produzido e utilizado é o Nafion[®], da marca Du Pont, com uma estrutura quimicamente estável apresentando boa durabilidade e condutividade iônica. Mas possui um alto custo de produção (US\$ 700/m²) e requer baixas temperaturas de operação em meio úmido (~80°C), estes são alguns dos fatores que limitam a utilização do Nafion[®] como polieletrólito de células a combustível em aplicações de larga escala. Tais fatos têm estimulado a pesquisa e desenvolvimento de outras membranas economicamente mais viáveis que apresentem bons resultados para a aplicação como polieletrólito em células a combustível.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar as principais propriedades de membranas produzidas a partir de um polímero eletrólito a base de poli(indeno) sulfonado (SPInd) e álcool polivinílico (PVA) e relacionar com a proporção composicional destes, com o intuito de verificar a possível aplicação destas membranas em células a combustível.

2.2 Objetivos Específicos

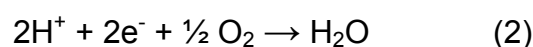
- Modificação química do polímero poli(indeno) (PInd) por sulfonação com a finalidade de inserção de grupos funcionais e assim tornar possível a mobilidade iônica.
- Obtenção de membranas poliméricas de diferentes proporções composicionais.
- Caracterização de membranas obtidas para avaliação de suas propriedades.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

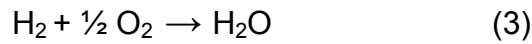
3.1 Tecnologia de Células a Combustível

Um novo conceito tecnológico de geração de energia surgiu nos últimos anos, a expressão “Células a Combustível”, também chamadas de Células de Energia, começam a ser pronunciadas com uma maior frequência, embora esta tecnologia ainda não esteja totalmente estabelecida. Estas células apresentam fundamento nos conceitos da eletroquímica e servem para produzir eletricidade de maneira mais ecológica e eficiente, praticamente sem emissão de qualquer substância nociva ao ambiente, porém, o conceito de células a combustível é bem mais abrangente [2]. As células a combustível são dispositivos de conversão de energia química em energia elétrica, sendo seu modo de operação é similar ao das baterias convencionais, sua diferença destas é devido à sua alimentação contínua por um combustível que contenha uma alta concentração de hidrogênio, tais como metanol, etanol e H₂ gasoso sendo este último geralmente o mais utilizado.

Em uma célula do tipo PEM as reações eletroquímicas que ocorrem podem ser compreendidas através de reações parciais da seguinte forma: O hidrogênio é oxidado num eletrodo de difusão gasosa, no ânodo se transformando em prótons (H⁺) e liberando elétrons, como representado na **Equação 1**. Estes elétrons se movem através de um circuito externo em direção ao eletrodo oposto (cátodo) produzindo uma corrente elétrica. No cátodo, também um eletrodo de difusão gasosa, o oxigênio do ambiente é reduzido, e assim formando água como representado na **Equação 2**.



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita como representado na **Equação 3**.



Por não serem máquinas térmicas, as células a combustível podem alcançar rendimentos altos, pois não estão limitadas pelo ciclo de Carnot.

A fração da energia química dos reagentes que é transformada em energia elétrica, ou seja sua eficiência (ε), é dada pela **Equação 4**.

$$\varepsilon (\%) = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \times 100\% = \left(\frac{-237 \text{ Kj/mol}}{-286 \text{ Kj/mol}} \right) \times 100\% = 83\% \quad (4)$$

Em condições práticas de operação, a voltagem da célula a combustível se aproxima de 0,7 V, o que se traduz em uma eficiência prática ao redor de 70%.

Uma célula a combustível do tipo PEM é apresentada esquematicamente na **Figura 1**.

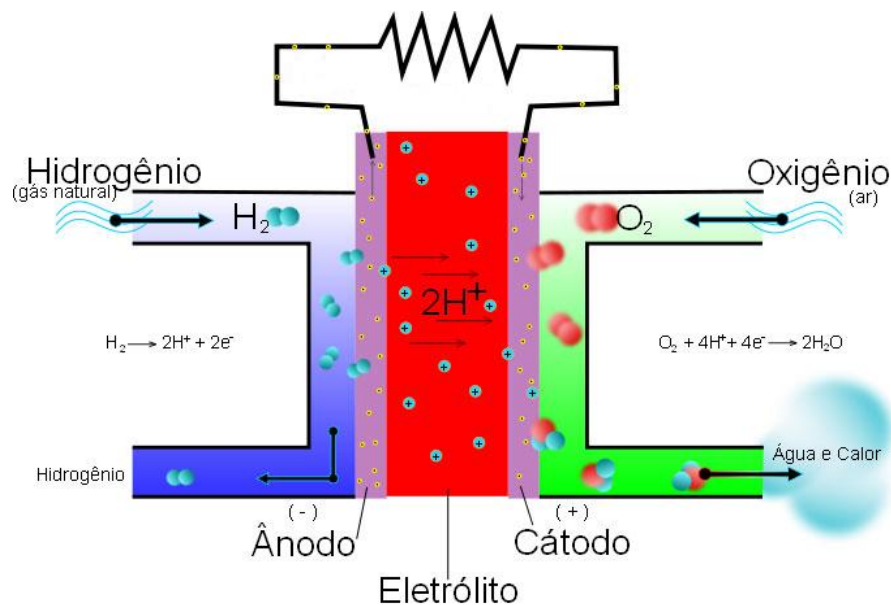


Figura 1. Representação esquemática de funcionamento de uma PEMFC.

As células a combustível têm vantagens em comparação com outros dispositivos de geração de energia, pois são mais eficientes e os produtos gerados são água, energia e calor, ou seja, são dispositivos essencialmente não contaminantes. Além disso, proporcionam flexibilidade e opções para inúmeras

aplicações estacionárias de até alguns MW de potência como, por exemplo, em hospitais e condomínios, em menor escala para a propulsão de veículos e para aplicações portáteis.

3.2 Tipos de Célula a Combustível

Existem vários tipos de células a combustível classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e conseqüentemente, sua temperatura de operação. A **Tabela 1** relaciona os tipos de células combustíveis desenvolvidas até o presente com suas características principais, vantagens e desvantagens atuais e suas aplicações mais relevantes [3].

Tabela 1. Tipos de células a combustível

Tipo (*)	Eletrólito	Faixa de temp.(°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PAFC	H ₃ PO ₄ (90-100%)	160 - 220	Maior desenvolvimento tecnológico. Tolerância a CO.	Controle da porosidade do eletrodo. Eficiência limitada pela corrosão.	Unidades estacionárias, geração de calor.
AFC	KOH concentrado	70 - 80	Cinética de redução de oxigênio favorável.	Vida útil limitada por contaminação do eletrólito com CO ₂ .	Unidades estacionárias e veículos.
PEMFC	Polímero (H ⁺)	80 - 120	Alta densidade de potência. Operação flexível, mobilidade.	Custo da membrana e catalisador Contaminação do catalisador com CO.	Veículos automotores, espaçonave, unidades estacionárias.
SOFC	ZrO ₂ (zircônia)	850 - 1000	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna.	Problemas de materiais. Expansão térmica.	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade / calor.
MCFC	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	550 - 660	Tolerância a CO/CO ₂ . Eletrodos à base de Ni.	Corrosão do cátodo Interface trifásica de difícil controle.	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade / calor.

(*) PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), AFC (*Alkaline Fuel Cell*), PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), SOFC (*Solid Oxid Fuel Cell*) e MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*).

Nas denominadas células a combustível de ácido fosfórico (*PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell*), o eletrólito é ácido fosfórico concentrado (90-100%). Essas células operam a temperaturas entre 160°C e 220°C. Comparadas com outros tipos de células, as células a combustível de ácido fosfórico são as que se encontram em estado mais avançado de desenvolvimento. As células a combustível alcalina (*AFC - Alkaline Fuel Cell*) utilizam como eletrólito uma solução concentrada de KOH (30-50%). Essas células operam a temperaturas próximas a 80°C, sendo as células a combustível alcalinas as que apresentam os melhores desempenhos em conversão de energia até o momento. Porém, são afetadas pela contaminação com CO₂ atmosférico, que reage com o eletrólito formando carbonato. Eletrólitos líquidos geralmente apresentam um bom desempenho, mas também um grande desgaste do sistema devido à corrosão das partes metálicas em contato com o eletrólito.

As células contendo o polímero eletrólito sólido (*PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) operam entre 80°C e 120°C apresentando em torno de 70% de eficiência na conversão do hidrogênio em energia elétrica e uma incidência muito menor de corrosão. Seu desenvolvimento tecnológico atual encontra-se em fase de desenvolvimento.

Os três tipos de células a combustível descritas pertencem ao grupo das células de baixa temperatura. Outras células operam a temperaturas elevadas, como as denominadas células a combustível de óxido sólido (*SOFC – Solid Oxide Fuel Cell*), o eletrólito é um óxido condutor de íons. O material utilizado usualmente é zircônia (ZrO₂), ou um óxido misto contendo 90% de ZrO₂ e 10% de Y₂O₃ (Ítria). As SOFC operam a temperaturas da ordem de 850°C a 1.000°C. Outro tipo de células que opera a altas temperaturas são as chamadas células a combustível de carbonatos fundidos (*MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell*), que operam entre 550°C e 660°C. O eletrólito é uma mistura de carbonatos de sódio, de lítio e potássio.

3.3 Membranas Poliméricas para Célula a Combustível

O desenvolvimento de membranas poliméricas para aplicação em PEMFC é uma área ativa, em que um grande número de materiais poliméricos tem sido preparado através de combinações e misturas de polímeros, dentro deste âmbito algumas técnicas se destacam como emulsões poliméricas, blendas e copolimerizações. A funcionalização das membranas poliméricas também se faz importante de modo a incluir grupos funcionais que propiciem determinadas propriedades necessárias para a utilização das membranas em células a combustível.

Como matéria prima, os polímeros de matriz devem possuir características como alta estabilidade química e térmica. Dois grupos principais de polímeros têm sido amplamente investigados neste sentido. Um grupo é de polímeros contendo elementos inorgânicos como flúor, em fluoropolímeros, e silício em polissiloxanos. O outro grupo é o de polímeros contendo anéis aromáticos em sua cadeia principal [4].

As propriedades essenciais para que a membrana possa ser utilizada como eletrólito de PEMFC são as seguintes [5]:

- Alta condutividade de prótons para suportar elevadas correntes com o mínimo de perdas resistivas e condutividade eletrônica nula;
- Resistência mecânica e estabilidade dimensional adequada;
- Estabilidade química e eletroquímica nas condições operacionais;
- Controle de umidade;
- Menor passagem possível de combustível ou oxigênio pela membrana;
- Custo de produção compatível com a aplicação pretendida.

De uma forma geral as propriedades das PEM são diretamente relacionadas com dois parâmetros, o tipo de matriz polimérica utilizada e o tipo de grupos funcionais inseridos. A matriz polimérica é responsável principalmente pela estabilidade química, térmica e também mecânica das membranas. Os tipos de grupos funcionais inseridos nas membranas são responsáveis pela seletividade, resistência elétrica e permeabilidade. Existem membranas seletivas para cátion (membranas catiônicas) ou seletivas para ânions (membranas aniônicas)

dependendo do grupo funcional que a membrana possui. Membranas catiônicas geralmente possuem grupos $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{PO}_2\text{N}^-$, $-\text{AsO}_3^{2-}$, $-\text{SeO}_3^-$, membranas aniônicas geralmente possuem grupos $-\text{H}_3\text{N}^+$, $-\text{RH}_2\text{N}^+$, $-\text{R}_2\text{HN}^+$, $-\text{R}_3\text{N}^+$, $-\text{R}_3\text{P}^+$, $-\text{R}_2\text{S}^+$.

No presente trabalho, as membranas estudadas são aquelas que possuem grupos $-\text{SO}_3^-$ os quais são responsáveis pela condutividade de prótons. Tais grupos são inseridos através de técnicas de sulfonação como descrito a seguir.

3.4 Sulfonação

Sulfonação tem se mostrado um caminho adequado para modificação de polímeros com anéis aromáticos em sua cadeia principal, a fim de obter propriedades hidrofílicas desejáveis em muitas aplicações, tais como materiais de troca iônica, membranas de osmose reversa, nanofiltração, microfiltração, assim como membranas trocadoras de prótons para a aplicação em células a combustível [6].

Reações de sulfonação são tipicamente substituições eletrofílicas em que o átomo mais eletronegativo, o oxigênio desloca a densidade eletrônica do átomo de enxofre tornando-o um centro eletrofílico. Este centro eletrofílico formado no enxofre pode reagir com elétrons π deslocalizados do anel aromático na posição onde há a maior densidade eletrônica. A reação de sulfonação pode ser favorecida com a presença de grupos doadores de elétron, ou seja, que aumentam a densidade eletrônica do anel aromático como os grupos $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ e $-\text{SH}$ ou prejudicada com a presença de grupos que diminuem a densidade eletrônica do anel como $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ e $-\text{CF}_3$. A **Figura 2** mostra um esquema geral da reação de sulfonação do anel aromático.

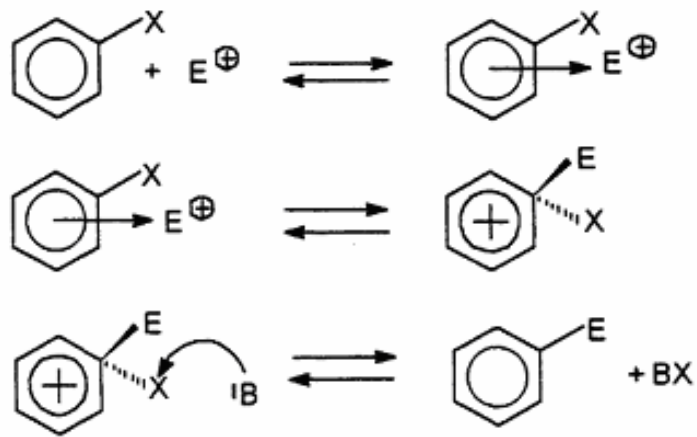


Figura 2. Mecanismo geral da reação de sulfonação.

A reação apresentada no esquema é usada para descrever a cinética de sulfonação em acordo com resultados de estudos cinéticos [7]. Essa substituição eletrofílica pode ser considerada como uma reação bimolecular de segunda ordem, mecanismo (S_{E2}).

A primeira etapa da reação ocorre de forma rápida e reversível, entre o composto aromático e o agente sulfonante, com a formação de um complexo π . Na segunda etapa, podemos assumir que o complexo π pode se transformar lentamente em um complexo σ (íon de Arrhenius), esta etapa se torna a determinante da reação (etapa lenta). Embora seja um complexo σ , este é um intermediário altamente reativo. Na etapa final, há a liberação do ligante X^+ , no caso de X^+ ser um próton é necessário o uso de uma base (B) para assegurar sua remoção [8].

Compostos como H_2SO_4 e SO_3 , são mais comumente empregados como agentes sulfonantes, mas também se faz uso de compostos como sulfato de acetila e ácido clorossulfônico. Alguns estudos já foram publicados com o intuito de encontrar a melhor compatibilidade e afinidade química dos polímeros com os agentes sulfonantes [9]. Uma técnica bastante difundida com a utilização de sulfato de acetila como agente sulfonante é a desenvolvida por Makowsky [10] a qual foi utilizada para a realização deste trabalho.

3.5 Polímeros

3.5.1 Poli(Indeno) (PInd)

O PInd, o qual tem seu monômero representado na **Figura 3**, é um polímero que possui em sua cadeia estrutural anéis aromáticos e por isso, alta temperatura de transição vítrea (T_g), que fica em torno de 207°C . Esta característica estrutural o torna suscetível a reações de sulfonação e posteriormente apto a ser um polieletrólito, entretanto esta mesma característica também torna sua estrutura rígida dificultando a produção de membranas, pois estas ficam extremamente frágeis e quebradiças. Logo, é necessária a incorporação de outro material que proporcione flexibilidade e elasticidade às membranas, esta função é possível de ser desempenhada pelo polímero PVA.

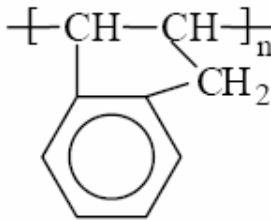


Figura 3. Monômero do Poli(Indeno) (PInd).

3.5.2 Álcool Polivinílico (PVA)

O PVA possui propriedades emulsificantes e adesivas assim como boa elasticidade e flexibilidade. O PVA é totalmente biodegradável e solúvel em água em aproximadamente 80°C , a estrutura do monômero esta representada na **Figura 4**.

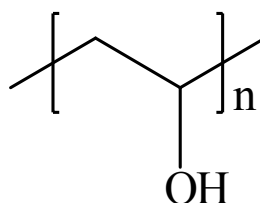


Figura 4. Monômero do Álcool Polivinílico (PVA).

O PVA tem um ponto de fusão de 200°C e 180-190°C para as classes totalmente hidrolisada e parcialmente hidrolisada, respectivamente. Ele começa a se decompor a temperaturas acima de 290°C.

3.6 Caracterização

3.6.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Se a molécula receber radiação eletromagnética com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a radiação será absorvida. Porém nem todas as vibrações moleculares provocam absorção de energia no IV. Para que uma vibração ocorra com absorção de energia no IV o momento de dipolo da molécula deve se alterar quando a vibração se efetua.

3.6.2 Análise térmica

As técnicas de análise térmica, como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), têm sido fundamentais na avaliação da estabilidade térmica de membranas poliméricas.

O TGA é uma técnica de análise térmica que envolve o monitoramento contínuo da massa da amostra em função do aumento da temperatura, em uma atmosfera inerte ou oxidante utilizando para isso uma termobalança. O termograma permite obter informações sobre a temperatura de desidratação, combustão, oxidação e principalmente sobre a degradação do material submetido a um gradiente de temperatura controlada (geralmente aumentando linearmente com o

tempo). No DSC o parâmetro analisado é a variação da entalpia de uma amostra em função da temperatura. Com a utilização do DSC é possível avaliar algumas propriedades como, temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) de polímeros, assim como temperaturas de transição vítrea (T_g) e outros possíveis eventos térmicos [11].

3.6.3 Comportamento das membranas em água

Uma consideração importante a se fazer no estudo de membranas transportadoras de íons é o efeito do grau de hidratação das membranas. Uma vez que o desempenho das células a combustível é fortemente influenciado pela condutividade das membranas, e a condutividade é fortemente influenciada pelo nível de hidratação das membranas.

Se a membrana for muito seca a sua condutividade decai resultando em um desempenho reduzido da célula, por outro lado um excesso de água pode ocasionar problemas relacionados ao cátodo na aplicação da mesma [12]. De modo que a absorção de água pela membrana deve atingir um nível adequado para permitir a máxima condutividade. Ao mesmo tempo, é necessário que a membrana mantenha sua estabilidade dimensional sendo então, de fundamental importância o controle da hidrofiliabilidade da membrana.

3.6.4 Condutividade Iônica

A investigação da condutividade iônica em membranas de polieletrólitos pode ser realizada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

O conceito de impedância, originalmente introduzido para descrever a resposta de sistemas compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, estendeu-se aos sistemas eletroquímicos, uma vez que inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e o potencial do sistema. Assim, a partir

das medidas da impedância é possível avaliar processos como transporte de carga, condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros [13].

A espectroscopia de impedância eletroquímica é usada para medir a condutividade iônica através da aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre a qual é superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude [14]. A EIE fornece informações sobre o sistema, que podem ajudar na otimização e seleção das condições de funcionamento mais adequadas para a membrana em estudo.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma preparação prévia. Para a reação de sulfonação do Poli(Indeno) (PInd) foram utilizados 1,2-dicloroetano (Synth PA), anidrido acético (Synth PA), ácido sulfúrico (Nuclear 98%) e etanol (F. Maia 96%). Para a preparação das membranas foram utilizados glutaraldeído (25% em água - Nuclear) e PVA (Aldrich). Na determinação do grau de sulfonação do SPInd e capacidade de troca iônica, fez-se uso de e hidróxido de sódio (Quimex).

4.2 Reação de Sulfonação

O polímero PInd foi sulfonado utilizando sulfato de acetila ($\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$), como agente sulfonante de acordo com o procedimento proposto por Makowsky [10]. A primeira parte do processo consiste na preparação do agente sulfonante, onde o 1,2-dicloroetano (30 mL) foi adicionado em um balão de três pescoços, mantido em um banho de gelo ($\sim 0^\circ\text{C}$), sob atmosfera de nitrogênio para evitar a desestabilização dos reagentes e produtos. Logo após, foi adicionado anidrido acético (10,5 mL) ao balão seguido pela adição lenta de ácido sulfúrico (3,5 ml), o sistema foi mantido sob agitação durante 20 minutos. Na segunda parte o polímero PInd (10 g) foi colocado em um balão de três bocas ao qual foi adicionado 1,2-dicloroetano (30 mL) para a dissolução do material, o sistema foi mantido a 60°C , esta segunda parte do processo foi realizada concomitantemente a primeira. Ao término dos 20 minutos a solução preparada na primeira parte foi imediatamente adicionada à solução do polímero. A mistura final foi então agitada por 2 horas sob atmosfera de nitrogênio, após este período foi adicionado etanol (15 mL). A evaporação do solvente foi realizada em estufa onde o produto (SPInd - poli(Indeno) sulfonado) foi mantido por 24 horas na temperatura de 60°C .

4.3 Preparo das membranas

As membranas foram preparadas por meio da mistura de quantidades predeterminadas de SPInd e PVA, que são vistas na **Tabela 2**, e são solubilizadas em água deionizada (20 mL) através de agitação magnética a temperatura ambiente para o SPInd e a 80°C para o PVA, o qual levou em torno de 5 horas para completa solubilização nesta temperatura.

As soluções foram então vertidas em um balão de reação contido em um banho de ultra-som, com a finalidade de evitar bolhas durante o processo, e mantidas sob agitação mecânica (400 rpm) para total homogeneização durante 30 minutos. Ao término deste período, foram adicionadas aos sistemas diferentes proporções de glutaraldeído (GLU) com relação à massa de PVA, 2,5%, 5% e 7,5%, para promover a reticulação das cadeias de PVA através dos grupos hidroxila (-OH) presentes em cada monômero.

As soluções finais de coloração amarelada foram vertidas cuidadosamente, para não formar bolhas, em placas de Petri e levadas a estufa para evaporação do solvente por 48 horas a 50°C.

Tabela 2. Composição das membranas SPInd/PVA-GLU

Membrana	SPInd/PVA (%)	SPInd (g)	PVA (g)	GLU (μ L)
SPInd/PVA 80-2,5*	80:20	0,6	0,15	14,12
SPInd/PVA 70-2,5	70:30	0,525	0,225	21,22
SPInd/PVA 60-2,5	60:40	0,45	0,3	28,28
SPInd/PVA 80-5	80:20	0,6	0,15	28
SPInd/PVA 70-5	70:30	0,525	0,225	42,4
SPInd/PVA 60-5	60:40	0,45	0,3	56
SPInd/PVA 80-7,5	80:20	0,6	0,15	42,4
SPInd/PVA 70-7,5	70:30	0,525	0,225	63,6
SPInd/PVA 60-7,5	60:40	0,45	0,3	84,88

* % de glutaraldeído

4.4 Caracterização das membranas

4.4.1 Grau de Sulfonação (GS)

O grau de sulfonação nos indica o número de grupos sulfônicos presentes por mol de polímero sulfonado.

Para determinar o grau de sulfonação, uma quantidade do polímero sulfonado seco foi pesada (0,2 g) e dissolvida em 20 mL de água deionizada. Esta solução resultante foi titulada com uma solução padrão de NaOH (0,0474 mol.L⁻¹) utilizando o equipamento pHmetro de marca Denver Instrument, modelo UP-25 como indicador. O processo de GS é realizado em triplicata.

O grau de sulfonação do polímero foi então calculado através da **Equação 5**.

$$GS = \frac{0,116 \times M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{M - (0,081 \times M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}})} \times 100\% \quad (5)$$

Onde: $M_{\text{(NaOH)}}$ é a molaridade da solução padrão de NaOH (mol.L⁻¹), $V_{\text{(NaOH)}}$ é o volume desta solução necessário na titulação (mL); M é a massa da amostra (g); 116 é a massa molar do monômero de PInd (g.mol⁻¹) e 81 é a massa molar do grupo SO₃H (g.mol⁻¹) divididos por 1000 para ajustar o volume.

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho (IV)

A espectroscopia de infravermelho foi realizada utilizando o espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer spectrum 1000, operando no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹. As análises foram feitas através do uso de pastilhas de KBr as quais não absorvem na região do infravermelho.

4.4.3 Capacidade de Troca Iônica (CTI)

A capacidade de troca iônica indica a número de miliequivalentes de íons trocados por 1 g de matéria do polímero. A capacidade de troca iônica pode ser determinada por análise titulométrica e calculada a partir da **Equação 6**.

$$CTI = \frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{M_s} \quad (6)$$

Onde: $M_{(NaOH)}$ é a molaridade da solução padrão de NaOH (mol.L^{-1}), $V_{(NaOH)}$ é o volume da solução necessário para neutralizar a solução ácida (mL) e M_s é o massa da amostra seca (g).

Para a determinação da CTI, inicialmente são preparados corpos de provas a partir das membranas com massa entre 0,1 g e 0,2 g, os quais são acondicionados em frascos de vidro contendo 20 mL de uma solução de NaCl (1 mol.L^{-1}) durante 24 horas. Depois de decorridas às 24 horas os corpos de prova são descartados e as soluções remanescentes contidas nos frascos de vidro são tituladas com uma solução padrão de NaOH ($0,0474 \text{ mol.L}^{-1}$) utilizando o equipamento pHmetro de marca Denver Instrument, modelo UP-25 como indicador, sendo todo o procedimento realizado em triplicata.

4.4.4 Absorção de Água (AA)

A determinação do grau de absorção de água foi realizada através da razão entre o peso de corpos de prova da membrana molhada e seca, podendo ser calculada pela **Equação 7**.

$$AA = \frac{M_U - M_s}{M_s} \times 100\% \quad (7)$$

Onde: M_U é a massa da membrana úmida e M_s é a massa da membrana seca.

Para a realização do ensaio foram preparados corpos de prova, em triplicata, com massa de aproximadamente 0,03 g os quais foram colocados em frascos de vidro contendo 20 ml de água deionizada de forma a ficarem completamente embebidos pela água, então foram mantidos por 24 horas a temperatura ambiente. Para as pesagens a água em excesso na superfície da amostra foi rapidamente seca com um papel toalha. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica da marca Precisa, modelo XT220A.

4.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para as análises termogravimétricas foi utilizado o equipamento TGA 2050, TA Instruments, sob atmosfera inerte de N₂ com vazão de 88 mL/min. A massa de amostra das membranas utilizadas foi de aproximadamente 20 mg. As análises foram submetidas a uma programação de temperatura estabelecida como uma taxa de aquecimento de 20°C/min no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C.

4.4.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas com a utilização do equipamento calorímetro DSC Q20, TA Instruments. As amostras das membranas foram acondicionadas em cápsulas de alumínio do tipo padrão, com massa de aproximadamente 5 mg. A programação de temperatura ficou estabelecida como uma taxa de aquecimento de 10°C/min no intervalo de temperatura de 20 a 300°C. As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de N₂ com vazão de 50 mL/min.

4.4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Na espectroscopia de impedância eletroquímica a condutividade iônica das membranas é avaliada através de diferentes parâmetros associados a processos eletroquímicos que ocorrem na interface de um eletrodo.

A célula de medição, em material de Teflon[®] é constituída de dois eletrodos planos de aço inoxidável para o transporte de corrente (SS 304). Para o ensaio, as amostras das membranas foram preparadas com 1,5 cm² de área tendo a espessura variando entre 0,7 e 0,9 mm, medidas com o medidor de espessura Byko-Test 7500. A impedância foi avaliada utilizando um Autolab PGSTAT 30/FRA 2 sobre a faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻² Hz e amplitude na faixa de 10mV. A resistência da membrana foi avaliada através do diagrama Nyquist e a condutividade de prótons (δ) foi calculada de acordo com a **Equação 8**.

$$\delta = \frac{L}{R \times A} \quad (8)$$

Onde: δ é a condutividade iônica dos filmes; L é o espessura da membrana (mm); R é a resistência do filme (Ω) e A é a área (1,5 cm²) da seção transversal do material analisado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Funcionalização

A funcionalização do Plnd foi realizada através de reação de sulfonação, utilizando como agente sulfonante o sulfato de acetila de acordo com o procedimento realizado na seção 4.2, com a finalidade de inserir grupos funcionais HSO₃ nos anéis aromáticos da cadeia polimérica do Plnd. A **Figura 5** apresenta um esquema da reação de obtenção do agente sulfonante. A escolha deste agente sulfonante foi feita devido ao sulfato de acetila ser uma alternativa mais branda para a funcionalização de polímeros com grupamentos HSO₃, quando comparado a outros agentes sulfonantes como ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorossulfônico [8].

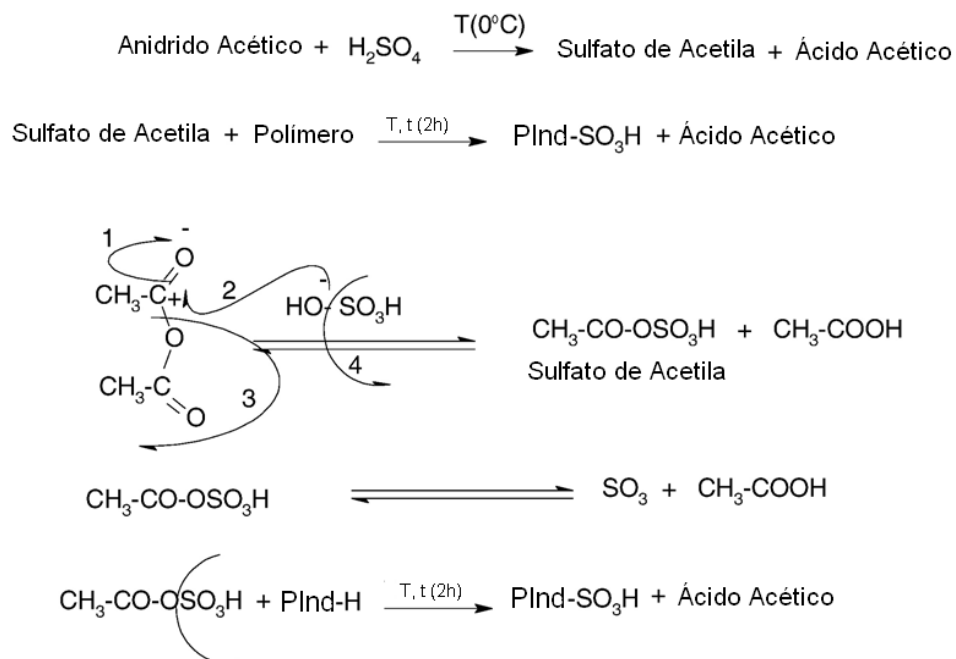


Figura 5. Esquema das reações de obtenção do agente sulfonante sulfato de acetila.

A **Figura 6** mostra os espectros de infravermelho para o polieletrólito SPInd assim como o do seu precursor polimérico Plnd.

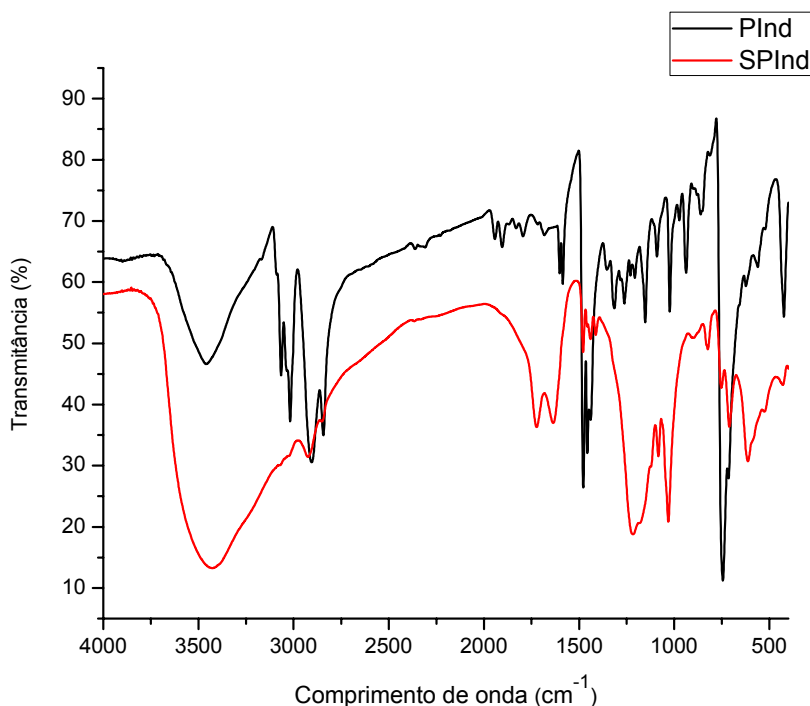


Figura 6. Espectro infravermelho de PInd e SPInd.

O espectro IV do SPInd mostra picos com intensidade forte por volta de 1040 e 1150 cm^{-1} atribuído ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos sulfônicos [15-16]. A banda de absorção em cerca de 620 cm^{-1} é devido à vibração do estiramento C-S [17] devido à ligação química dos grupos sulfônicos no anel aromático. Além disso, o pico em cerca de 750 cm^{-1} , é atribuído à deformação angular do C-H de anéis aromáticos, diminuído como consequência da incorporação dos grupos sulfônicos. O pico duplo em torno de 1600 cm^{-1} está relacionado com a deformação axial das ligações C-C dos anéis aromáticos. As bandas de deformação axial da ligação C-H dos anéis aromáticos em torno de 3000 cm^{-1} também foram alteradas devido à substituição de hidrogênio por grupo sulfônico [18]. A banda mais larga e de maior intensidade acima de 3000 cm^{-1} no espectro do SPInd em relação ao PInd é devido a associação entre hidrogênio de grupo sulfônico e água.

O grau de sulfonação (GS) do SPInd obtido neste trabalho foi de 58%, calculado através da **Equação 5** para o polímero puro, o qual com este GS se mostrou totalmente solúvel em água deionizada à temperatura ambiente. Ao contrário, o PVA se torna solúvel em água deionizada apenas em temperaturas

próximas a 80°C. Logo, a mistura de SPInd e PVA também possui o intuito de obter uma membrana insolúvel em água.

O alto GS do SPInd sugere que este polímero pode apresentar um bom desempenho na condução de carga iônica. Estudos realizados [19-20] mostraram que o GS depende da quantidade de anéis aromáticos na estrutura do polímero, logo o desempenho das membranas com misturas SPInd/PVA deve mudar de acordo com a composição das mesmas.

5.2 Capacidade de Troca Iônica

A **Tabela 3** apresenta os valores de CTI (meq/g) a 25°C das membranas SPInd/PVA-GLU de acordo com sua composição e conteúdo de GLU, assim como a taxa de grupos HSO₃ referentes a composição de cada membrana.

Tabela 3. Capacidade de troca iônica das membranas SPInd/PVA-GLU

Membrana	HSO ₃ (%)	CTI (meq/g)
SPInd	58	–
SPInd/PVA 80-2,5	46	2,813
SPInd/PVA 70-2,5	40	2,354
SPInd/PVA 60-2,5	35	1,873
SPInd/PVA 80-5	46	2,6310
SPInd/PVA 70-5	40	2,3105
SPInd/PVA 60-5	35	1,988
SPInd/PVA 80-7,5	46	2,515
SPInd/PVA 70-7,5	40	2,125
SPInd/PVA 60-7,5	35	1,863

A capacidade de troca iônica indica o teor de grupos ácidos presentes no polímero funcionalizado, os quais são responsáveis pela condução de íons na membrana, ou seja, quanto maior o grau de sulfonação ou a proporção de espécies sulfonadas em um material, maiores serão os seus valores de CTI.

Através da **Tabela 3** podemos observar os valores CTI com relação à composição das membranas e conteúdo de reticulante calculados pela **Equação 6**, onde fica visível o decaimento destes valores à medida que aumenta o teor de PVA, devido à diminuição da quantidade de grupos sulfônicos nas membranas. Outra constatação evidenciada fica por conta do reticulante GLU que tem sua proporção alterada nas misturas, mas apresenta efeito fraco ou nulo nos resultados obtidos.

Os valores de CTI ficaram na faixa de 1,86 a 2,81 meq/g acima de muitos valores encontrados na literatura para outros tipos de membranas poliméricas sulfonadas estudadas para a mesma finalidade como blendas de poli(éter-éter-cetona) e PVA que apresentam CTI na faixa de 0,61 a 1,50 meq/g de acordo com [21], o poli(éter sulfona) sulfonado na faixa de 0,63 a 1,79 meq/g [22] e o policarbonato sulfonado em torno de 0,58 meq/g [9].

5.3 Grau de Inchamento

A capacidade de absorção de água que ocasiona o inchamento das membranas influencia não somente a estabilidade dimensional desta, mas também a sua seletividade, resistência elétrica e resistência ao transporte iônico. Assim, a estabilidade dimensional da membrana será maior quanto menor for a hidrofiliabilidade do polímero. Por outro lado, quanto maior for a hidrofiliabilidade que o polímero apresenta, menor será a sua resistência ao transporte de íons da membrana [12].

A **Tabela 4** mostra a absorção calculada através da **Equação 7** para as membranas SPInd/PVA-GLU após submersão em água deionizada por 24 horas a temperatura ambiente.

Tabela 4. Grau de inchamento das membranas SPInd/PVA-GLU em água

Membrana	AA após 24 horas (%)
SPInd/PVA 80-2,5	805 ± 100
SPInd/PVA 70-2,5	557 ± 30
SPInd/PVA 60-2,5	606 ± 54
SPInd/PVA 80-5	659 ± 75
SPInd/PVA 70-5	552 ± 59
SPInd/PVA 60-5	358 ± 17
SPInd/PVA 80-7,5	833 ± 48
SPInd/PVA 70-7,5	618 ± 97
SPInd/PVA 60-7,5	566 ± 94

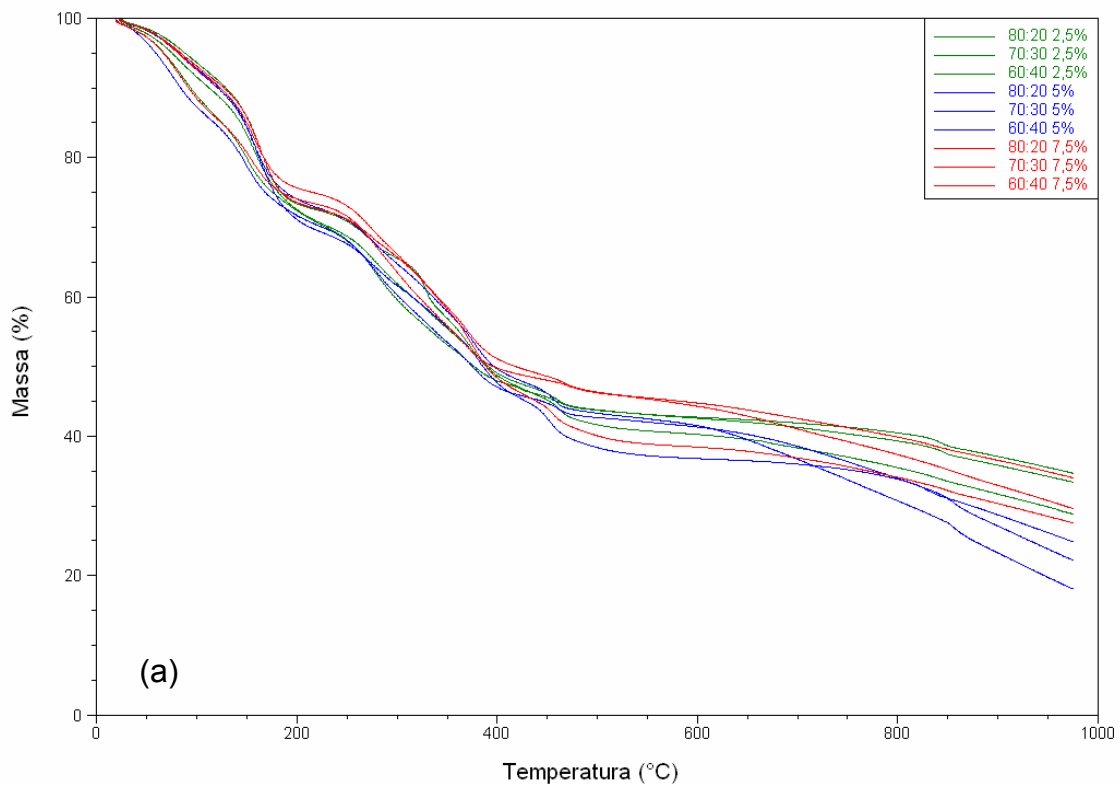
Avaliando-se isoladamente a absorção pela variação composicional das membranas, podemos observar valores maiores do grau de inchamento para as membranas que possuem a maior quantidade de SPInd e um decaindo a medida que esta diminui. Isso nos evidencia a predominância da hidrofiliçidade dos grupos -SO_3^- do polímero sulfonado com relação ao grupo -OH presente na estrutura do PVA. O aumento da absorção de água com o aumento da proporção de grupos sulfonados ou grau de sulfonação em polímeros é relatado em diversos trabalhos [23-24]. Porém, devemos considerar a possível influência do agente reticulante, o qual pode diminuir a ação das hidroxilas do PVA na interação com a água devido ao seu comprometimento nas cadeias reticuladas. Para isso foram avaliadas as diferentes percentagens de reticulante utilizadas nas membranas de mesma composição e o seu efeito nas mesmas pode ser considerado desprezível dentro da faixa de percentagem trabalhada, não apresentando alteração apreciável no grau de inchamento o qual em teoria deveria diminuir quando aumentado o grau de reticulação, o que não foi observado.

Além da boa afinidade do SPInd com a água a presença do PVA nas membranas favorece redes amplas que apresentam uma boa capacidade de expansão, o que justifica os valores elevados de grau de inchamento encontrados para as membranas SPInd/PVA-GLU .

5.4 Propriedades Térmicas

Parte do estudo das propriedades térmicas das diferentes membranas foi realizado no intuito de relacionar suas composições com o comportamento de decomposição térmica avaliando-as comparativamente através de análise termogravimétrica, utilizando o analisador termogravimétrico (TGA).

A **Figura 7** apresenta as perdas de massa em função da variação da temperatura de todas as membranas (a) bem como as respectivas derivadas (DTG) destas perdas pela temperatura (b). A **Figura 8** apresenta as derivadas e as perdas de massa de membranas com diferente composição estrutural, apenas mantendo-se constante a concentração glutaraldeído, em seu valor médio de 5% (SPInd/PVA-GLU 5%).



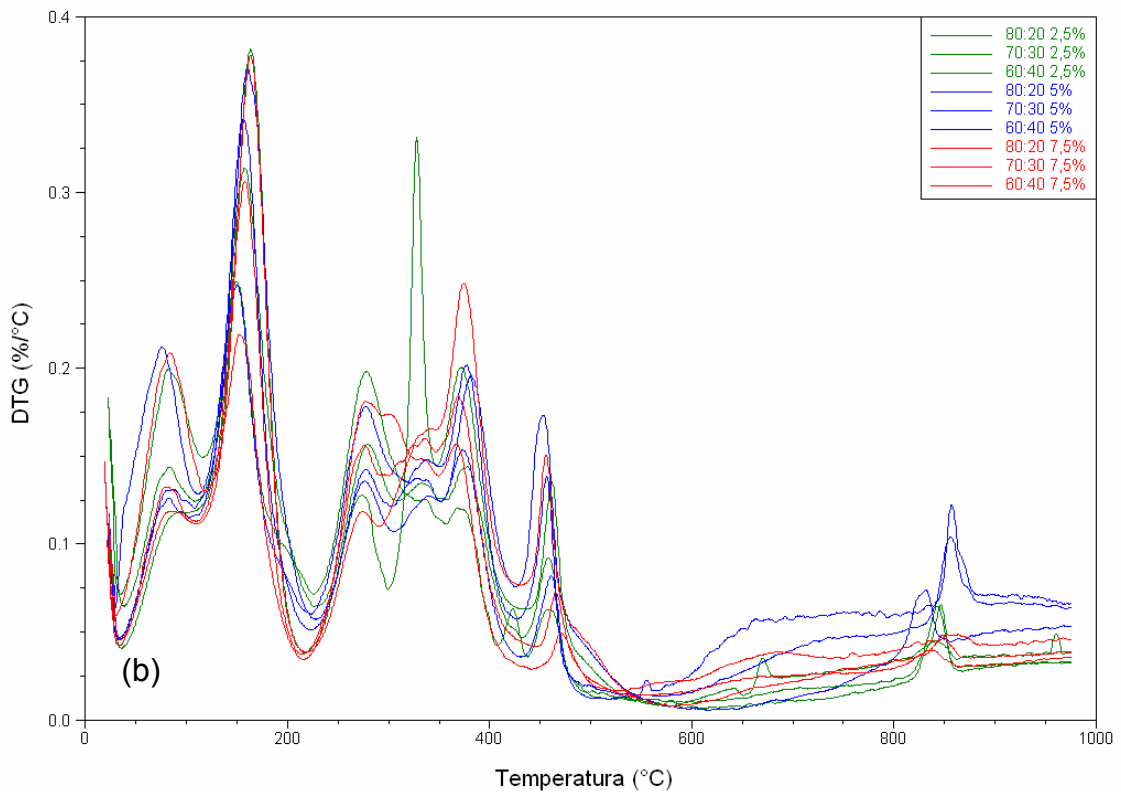


Figura 7. Perdas de massa (a) e derivadas (b) das membranas SPInd/PVA-GLU.

Todas as membranas apresentaram perda de massa em torno de 80°C as quais decaem em porcentagem de massa perdida à medida que é diminuída a proporção de SPInd. Esta perda de massa pode ser atribuída à evaporação da água absorvida pela parte mais hidrofílica da membrana.

As perdas de massa por volta de 160°C apresentaram um aumento à medida que o SPInd diminui e o PVA aumenta em proporção nas membranas assim como a perda em torno de 450°C, que podem ser vistas claramente na **Figura 8**. O primeiro resultado também é justificado pela saída de água, mas esta vinculada fortemente as redes de interação do PVA que podem formar ligações de hidrogênio e fazem com que esta água saia de forma tardia em temperaturas mais elevadas. O segundo é referente à degradação de parte de cadeia polimérica do PVA confirmada pela análise do PVA puro.

As perdas de massa entre 270°C e 380°C são atribuídas à decomposição dos grupos sulfônicos, as quais estão relatadas em diversos trabalhos sobre polímeros sulfonados como em [9-21], e são maiores quanto maior é o percentual do SPInd na composição das membranas.

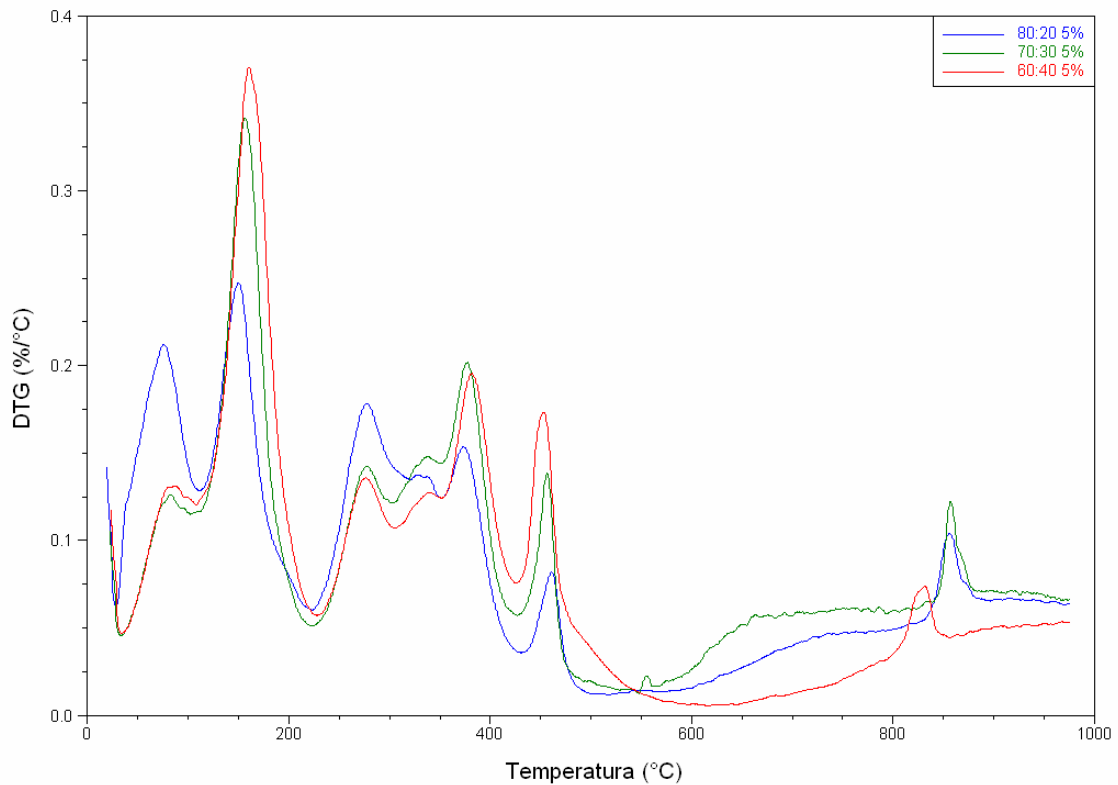


Figura 8. Derivada da perda de massa das membranas SPInd/PVA-GLU 5%.

Os valores dos picos DTG apresentados na **Figura 8**, assim como os percentuais de perda de massa e resíduos para os termogramas das membranas SPInd/PVA-GLU 5% são representados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Picos DTG, perda de massa e resíduos das membranas SPInd/PVA-GLU 5%

Membranas	Pico DTG (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
SPInd/PVA 80-5	75,49	14,28	22,19
	149,79	15,55	
	277,20	12,67	
	373,15	11,94	
	461,02	3,10	
	856,12	20,27	
SPInd/PVA 70-5	82,36	7,51	18,08
	156,54	19,84	
	277,15	8,14	
	377,38	16,71	
	456,77	5,24	
	857,26	24,48	
SPInd/PVA 60-5	85,99	7,05	24,84
	160,15	23,83	
	276,50	7,61	
	381,75	16,18	
	452,91	8,65	
	831,81	11,84	

Além dos resultados anteriores, através das curvas de TGA pode-se constatar outro pico DTG em torno de 850°C e um alto valor de resíduos para as membranas. Isto é referente a um produto de carbonização da cadeia polimérica do SPInd, para a confirmação deste resultado foi realizada a análise do PInd e SPInd puros, sendo o último realizado em atmosfera inerte (N₂) e oxidante (Ar sintético) com troca de atmosfera em 650°C, os termogramas estão representados na **Figura 9** e os valores dos picos DTG e percentual de perda de massa na **Tabela 6**. Através da **Figura 9** podemos observar que a cadeia polimérica do PInd tem quase completa decomposição em torno de 411°C (~95%), o mesmo não é evidenciado pelo SPInd que apresenta acima desta temperatura uma decomposição gradual de aproximadamente 32% da massa e um resíduo resultante de 12,68%.

Através de cálculos das percentagens de massa perdida relacionado com o GS do polímero podemos atribuir para o SPInd a percentagem degradada acima de 400°C como a cadeia do PInd assim como parte do resíduo, esta na forma carbonizada ainda contendo heteroátomos provenientes dos grupos sulfônicos. A carbonização da cadeia é confirmada com a troca de atmosfera de inerte para oxidante ocorrendo uma perda de 15,51% e um resíduo de 1,07% como resultado da combustão completa do resíduo remanescente anterior.

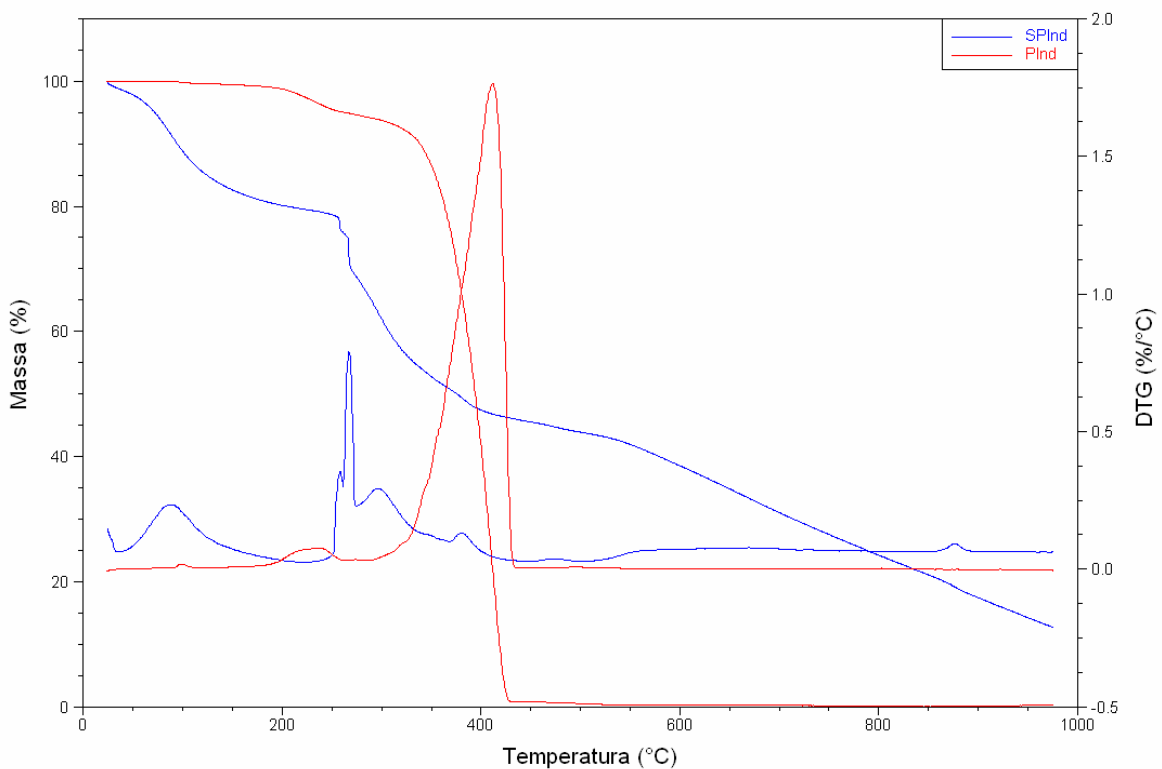


Figura 9. Termogramas de SPInd e PInd puros.

Tabela 6. Picos DTG, perda de massa e resíduos de SPInd e PInd

Amostra	Pico DTG (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
SPInd	89,31	20,46	
	266,89	11,20	
	296,19	17,54	12,68
	380,64	5,26	
	876,28	32,86	
PInd	234,86	4,99	0,27
	411,66	94,74	

O complemento do estudo das propriedades térmicas das membranas foi realizado por análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Os termogramas de DSC dos polímeros utilizados para a produção das membranas estudadas (SPInd e PVA) estão representados na **Figura 10**, a percentagem em massa de GLU utilizado junto ao PVA nesta análise foi de 5% em relação a massa de PVA.

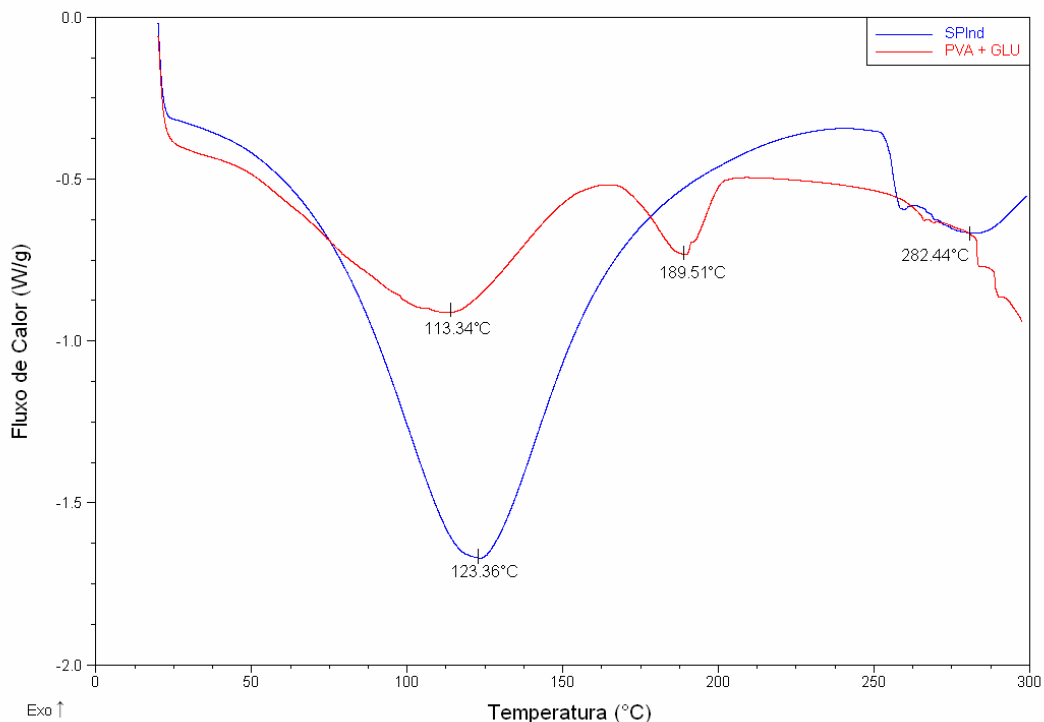


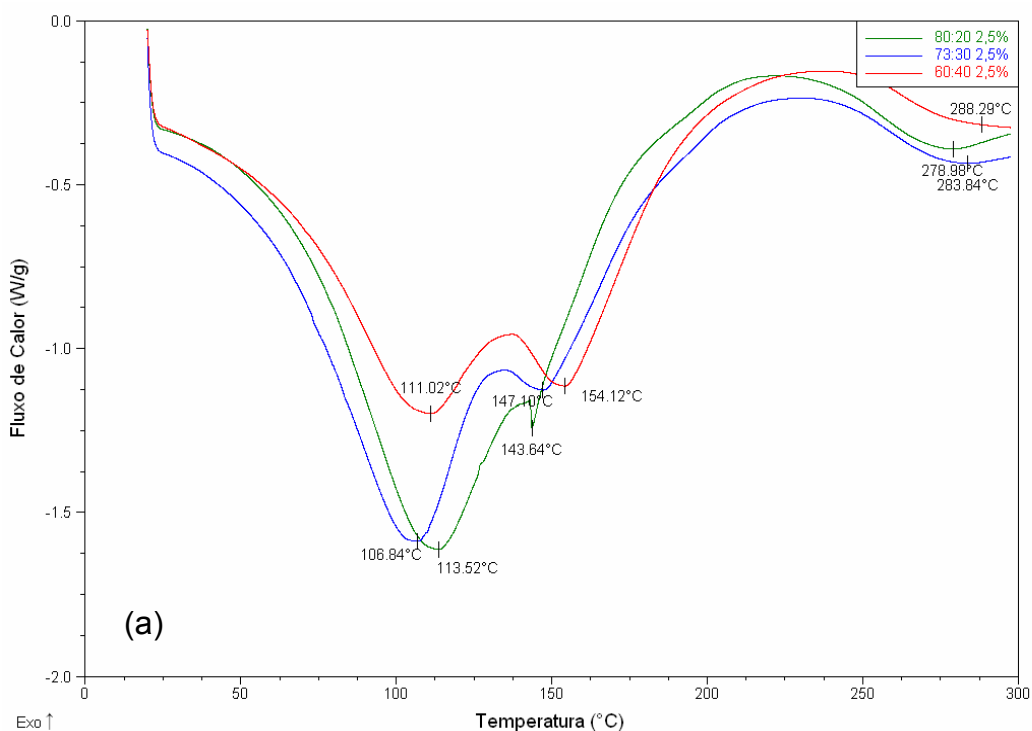
Figura 10. Termogramas de SPInd e PVA-GLU 5%.

Através dos termogramas podemos observar inicialmente como evento térmico um grande pico endotérmico característico da presença de água nas duas espécies, sendo de maior proporção no SPInd devido a sua maior hidrofiliidade, esta confirmada nas análises de grau de inchamento. Este resultado é complementar ao encontrado nas curvas de TGA onde já era conhecida a evaporação de água nas amostras, levando em consideração as diferenças de temperatura devido aos métodos e à taxa de aquecimento utilizada nas diferentes análises.

O termograma do PVA ainda apresenta outro pico endotérmico em 189°C, sendo este referente à fusão do PVA com um deslocamento inferior de aproximadamente 10°C do valor de fusão do PVA puro, este efeito pode ser induzido pela presença do reticulante GLU.

Para o termograma do SPInd além da evaporação devido a presença da água é possível observar outro evento térmico endotérmico em torno de 280°C, este tendo a forma de uma “barriga” característica para decomposições, o que também é coerente com os resultados obtidos anteriormente com as curvas de TGA onde nesta faixa de temperatura há a decomposição dos grupos sulfônicos.

As análises de DSC também foram realizadas para todas as membranas SPInd/PVA-GLU e estão representadas na **Figura 11**. Em (a) é apresentada a variação composicional das membranas com 2,5% de GLU, em (b) com 5% de GLU e em (c) com 7,5% de GLU.



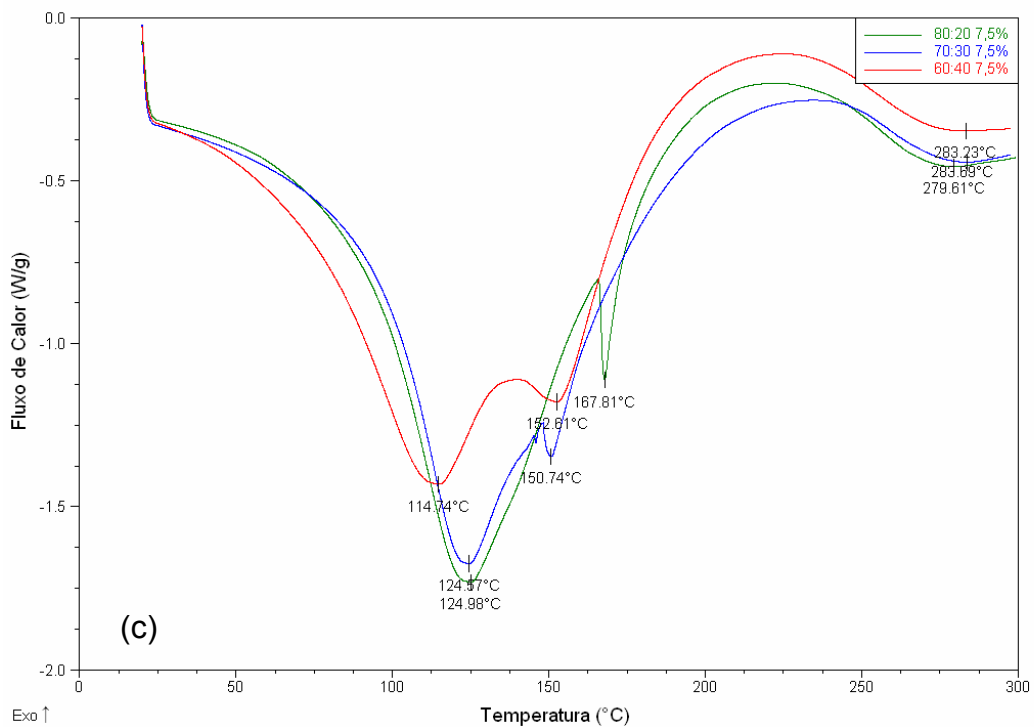
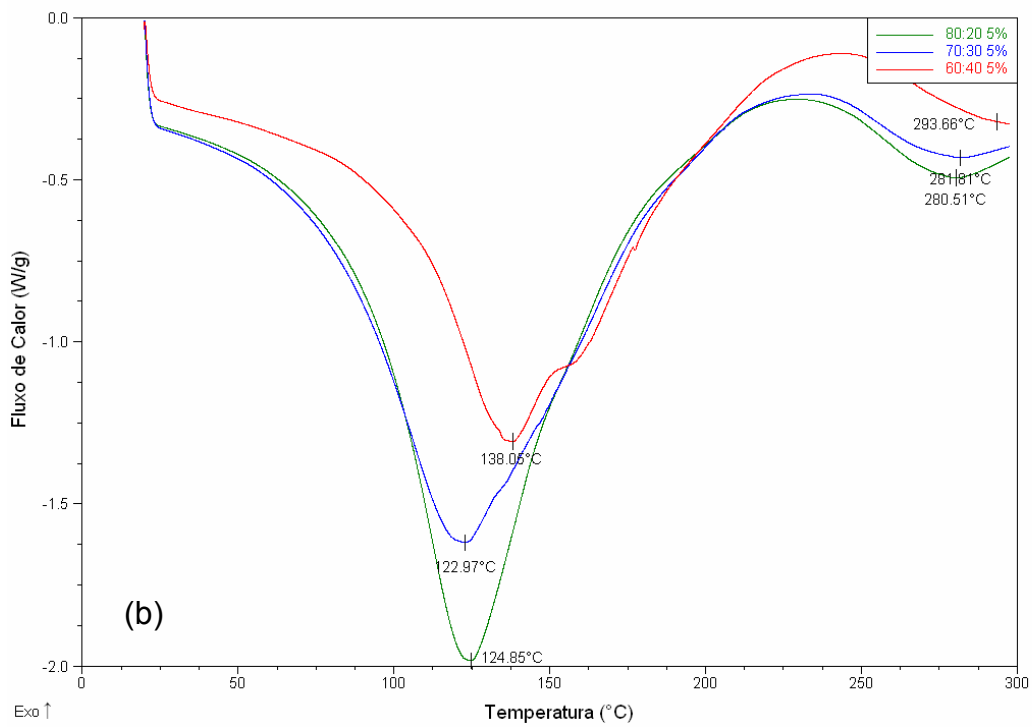


Figura 11. Termogramas com a variação composicional das membranas SPInd/PVA-GLU, (a) 2,5% GLU; (b) 5% GLU; (c) 7,5% GLU.

Através destes resultados podemos observar um comportamento análogo entre os termogramas (a), (b) e (c) em que é visto um pico endotérmico largo e

único, atribuído a evaporação da água existente tanto no SPInd como no PVA. Assim como pode ser observado em temperaturas próximas a 280°C o início de um processo de decomposição, referente à degradação dos grupos sulfônicos. Estes resultados já eram esperados tendo como base o estudo das curvas de DSC dos precursores das membranas vistos na **Figura 10**. Porém outra característica apresentada nas curvas de DSC para as membranas foi à presença de um pico endotérmico estreito evidenciado principalmente nas membranas com 2,5% e 7,5% de GLU nas proximidades de 150°C. Este resultado dentre os termogramas de DSC é proveniente da reação de reticulação do GLU a qual apresenta grande atividade reacional nesta faixa de temperatura, este efeito pode ser melhor observado através do termograma representado na **Figura 12** em que foi analisada a mistura física entre PVA puro e GLU.

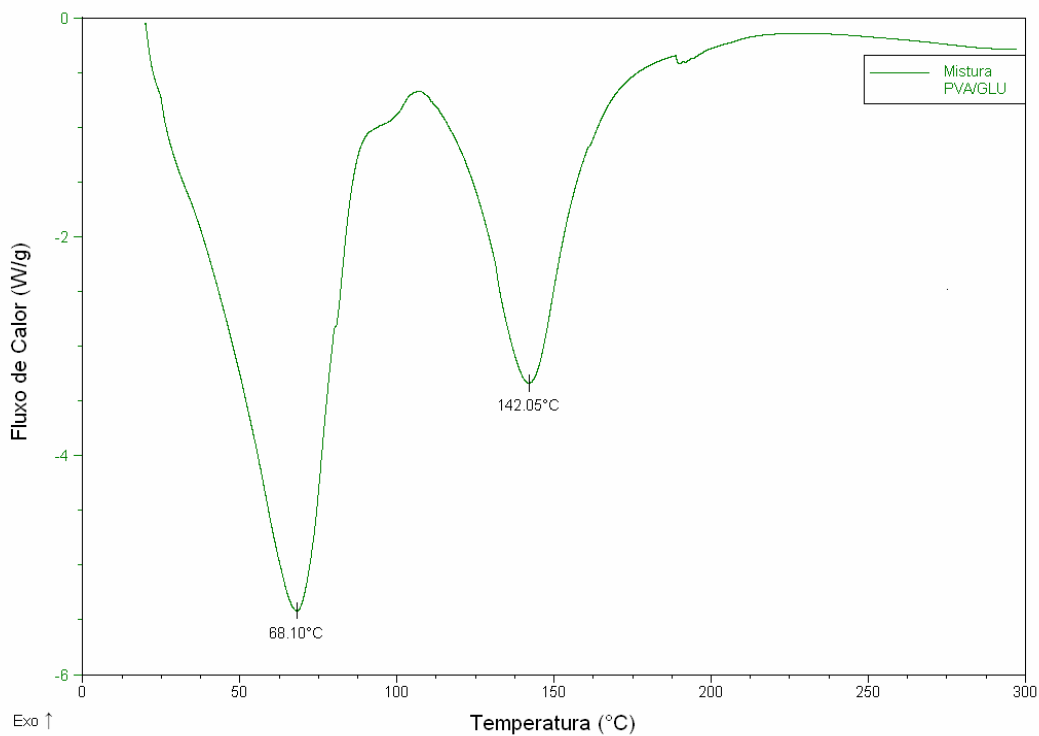


Figura 12. Termograma da mistura PVA/GLU.

Como resultado desta análise tem-se a evaporação de água originária do glutaraldeído (GLU - 25% em água) em torno de 68°C e em 142°C a temperatura de reação de reticulação do GLU com o PVA, a qual também foi evidenciada nos termogramas de DSC das membranas, no entanto em menor escala.

A diferença deste resultado entre as curvas de DSC das membranas pode ser justificada por possíveis alterações ocorridas durante a preparação das amostras, já que as membranas não foram todas produzidas em um único processo.

5.5 Análise de Condutividade

A condutividade iônica foi avaliada por medidas de impedância eletroquímica, onde a resistência foi calculada através do diagrama Nyquist como a diferença entre a intersecção de semicírculo em baixas e altas frequências, a resistência é dada em Ohms. A condutividade foi calculado de acordo com a **Equação 8**. A **Tabela 7** mostra os resultados de resistência e condutividade obtidos para as membranas SPInd/PVA-GLU.

Tabela 7. Resistência e condutividade das membranas SPInd/PVA-GLU

Membranas	R (Ω)	$\bar{\sigma}$ ($S.cm^{-1}$)
SPInd/PVA 80-2,5	$1,5 \times 10^5$	$3,6 \times 10^{-6}$
SPInd/PVA 70-2,5	$5,6 \times 10^6$	$9,5 \times 10^{-7}$
SPInd/PVA 60-2,5	$3,3 \times 10^6$	$1,5 \times 10^{-7}$
SPInd/PVA 80-5	$1,3 \times 10^5$	$5,2 \times 10^{-6}$
SPInd/PVA 70-5	$5,6 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{-6}$
SPInd/PVA 60-5	$2,7 \times 10^6$	$1,7 \times 10^{-7}$
SPInd/PVA 80-7,5	$2,9 \times 10^5$	$1,5 \times 10^{-6}$
SPInd/PVA 70-7,5	$6,1 \times 10^6$	$8,9 \times 10^{-7}$
SPInd/PVA 60-7,5	$1,2 \times 10^6$	$3,2 \times 10^{-7}$

As membranas SPInd/PVA 80 apresentaram melhor condutividade em comparação com as demais, conforme esperado, isso devido a maior quantidade do polímero eletrólito SPInd e independente da quantidade de reticulante. O valor da resistência decai com a diminuição na quantidade de PVA, uma vez que assim é permitida uma maior liberdade de movimento de cargas na membrana. Entretanto, as membranas SPInd/PVA-GLU não apresentaram um desempenho de condutividade equivalente as membranas comercialmente disponíveis que são da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} $S.cm^{-1}$ [25].

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização deste trabalho é possível considerar o polímero SPInd como um promissor material polieletrólito no intuito de desenvolver membranas trocadoras de íons a medida que é incorporado por outros materiais para a produção destas. Neste estudo foi utilizado PVA para tal finalidade e alterações composicionais SPInd/PVA provocam variações nas propriedades e desempenho das membranas.

O método de sulfonação utilizado para a funcionalização do PInd se mostrou eficiente na síntese do polieletrólito SPInd apresentando um grau de sulfonação elevado de 58%, funcionalização esta, confirmada por análises de IV. A capacidade de troca iônica das membranas SPInd/PVA-GLU mostrou bons resultados indicando um alto teor de grupos ácidos presentes no polímero funcionalizado, assim como bons resultados foram obtidos para as propriedades térmicas das membranas que resistiram a elevadas temperaturas, acima das temperaturas de funcionamento para uma PEMFC, antes de iniciar processo de decomposição.

Em contra partida o grau de inchamento das membranas ocorreu de forma excessiva apresentando altos valores, este resultado não altera as propriedades de condução iônica das membranas, mas ocasiona problemas na utilização destas em células a combustível devido à instabilidade dimensional e também ao possível acúmulo de água no cátodo da célula, dificultando a difusão do O_2 .

As análises de impedância eletroquímica mostraram que a sulfonação atribui capacidade de troca iônica ao SPInd. No entanto, para as membranas estudadas as condutividades iônicas obtidas ainda estão abaixo daquelas apresentadas pelas membranas comercialmente disponíveis empregadas em células a combustível, como a membrana Nafion[®].

Este trabalho realizado corresponde a uma etapa preliminar na tentativa de se desenvolver membranas de troca iônica que possam ser utilizadas como eletrólito polimérico em PEMFC, utilizando o polímero funcionalizado SPInd combinado a outros materiais para obtenção de membranas que não percam suas propriedades condutoras, ao mesmo tempo que apresentem boas propriedades químicas e térmicas.

REFERÊNCIAS

- [1] PEIGHAMBARDOUST, S.J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9349-9384, 2010.
- [2]. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
- [3] Tabela Adaptada da página eletrônica da ELECTROCELL. Disponível em: <<http://www.electrocell.com.br>>. Acesso em: 15 set. 2010.
- [4] LI, Qingfeng *et al.* Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4896-4915, 2003.
- [5] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A. Solid Polymer electrolyte membranes for fuel cell applications: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 295, p. 10-26, 2005.
- [6] PERES, B.; SANTA MARIA, L. C.; SENA, M. Sulfonated poly(ether imide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation. **Materials Letters**, v. 61 p. 2540-2543, 2007.
- [7] CERFONTAIN, H.; TELDER, A. *apud* KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: a review. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, p. 783-792, 2002.
- [8] KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: a review. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, p. 783-792, 2002.
- [9] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 225, p. 63-76, 2003.
- [10] MAKOWSKI, H. S.; LUNDBERG, R. D.; *US pat.* 3.870.841, 1975.

[11] Skoog, Douglas A. *et al.* **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

[12] ZADOWZINSKI, T.; DAVEY, J.; VALERIO, J.; GOTTESFELD, S. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton conducting polymer electrolytes, **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 297–302, 1995.

[13] DAMOS, F.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores; **Química Nova**, v. 27 p. 970-979, 2004.

[14] XIAOZI, Y. *et al.* AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis: a review, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 4365 – 4380, 2007.

[15] ZHANG, X.; LIU, S.; LIU, L.; YIN, J. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone)-b-polybutadiene for proton exchange membrane. **Polymer**, v. 46, p. 1719–1723, 2005.

[16] RODRIGUES, G.; ASSUNÇÃO, R.; MARQUES, F.; CORRENTE, N.; MEIRELES, C.; CERQUEIRA, D.; LANDIM, A. Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno, **Química Nova**, v. 31, p. 2004-2008, 2008.

[17] XU, H.; CHEN, K.; GUO, X.; FANG, J.; YIN, J. Synthesis of novel sulfonated polybenzimidazole and preparation of cross-linked membranes for fuel cell application. **Polymer**, v. 48, p. 5556, 2007.

[18] R. M. Silverstein; G. C. Bassler; T. C. Morrill. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1991.

[19] MEIER-HAACK, J. *et al.* Sulfonated poly(ether sulfone)s for fuel cells by solvent-free polymerization. **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, p. 2083, 2007.

[20] LEE, K.S. *et al.* Optimizing end-group cross-linkable polymer electrolytes for fuel cell applications, **Journal of Membrane Science**, v. 352, p. 180-188, 2010.

[21] YANG, T. Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications, **International journal of hydrogen energy**, v. 33 p. 6772-6779 2008.

[22] DAI, H. *et al.* Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials, **Solid State Ionics**, v. 178, p. 339-345, 2007.

[23] RIKUKAUA, M.; SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1463-1502 2000.

[24] NAGARALE, R. K.; GOHIL, G. S.; SHAHI, V. K. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 280, p. 389-396, 2006.

[25] SAVADOGO, O. Emerging membranes for electrochemical systems Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) applications. **Journal of Power Sources**, v. 127, p. 135-161, 2004.