

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 E CARACTERIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS SULFONADOS À BASE
DE COPOLÍMEROS ESTIRÊNICOS PARA MEMBRANAS POLIMÉRICAS**

Cristiane Miotto Becker

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2007

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 E CARACTERIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS SULFONADOS À BASE
DE COPOLÍMEROS ESTIRÊNICOS PARA MEMBRANAS POLIMÉRICAS**

Cristiane Miotto Becker
Química Industrial

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre 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.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico
Co-Orientador: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a. Denise Scherman Azambuja

Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas

Prof. Dr. Luiz Claudio de Santa-Maria

Prof. Dr.-Ing. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

"Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o mundo pertence a quem se atreve... E a vida é "muito" para ser insignificante".

Charles Chaplin.

AGRADECIMENTOS

*A minha família, pelo
incentivo, pelo carinho e por estarem
sempre ao meu lado.*

Agradecimentos

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

Principalmente aos professores Dr^o Sandro Campos Amico e Dr^a Madalena C. Forte pela dedicação, orientação e idealização deste trabalho.

À Amanda Biagini e Isadora Reis Rodrigues pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, sobre tudo aos colegas da sala 111, Dinha, Eliane e José Manoel, pelo apoio e grande amizade. Às colegas Caroline Pigatto e Cláudia Mendes Mählmann pela colaboração e pela amizade.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da UFRGS, em especial à Prof^a Dr^a Denise Azambuja e a Kátia Castagno, pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Análises do LAPOL, Micheli, Eliane e Álvaro.

Aos meus pais, Auri e Miria, por todo apoio incondicional, por todo incentivo e por estarem sempre ao meu lado.

À Marina e ao Mateus pelo apoio e pela amizade.

Ao CNPq pela bolsa e fomento para realização deste trabalho.

Aos amigos do peito que estiveram e estão comigo em todas as horas.

Trabalhos Publicados

Congressos

- Cristiane Miotto Becker, Maria Madalena de Camargo Forte, Sandro Campos Amico, José Viriato Coelho Vargas; Síntese e caracterização de precursores sulfonados para membranas poliméricas à base de copolímeros estirênicos. 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, Foz do Iguaçu, novembro 2006 (*Trabalho completo*).
- Cristiane Miotto Becker, Amanda Biagini, Maria Madalena de Camargo Forte, Sandro Campos Amico, Denise Scherman Azambuja, José Viriato Coelho Vargas; Proton conducting membranes consisting of sulfonated styrene copolymers with poly(vinyl alcohol) or poly(vinylidene fluoride), Campina Grande, julho 2007 (*Trabalho completo*).

Sumário

Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabelas.....	xiii
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xiv
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Células a combustível.....	4
3.2 Membranas Poliméricas íon-seletivas.....	7
3.2.1 Classificação das membranas poliméricas íon-seletivas.....	10
3.2.2 Funcionalização de polímeros para a obtenção de íonômeros.....	11
3.3 Matrizes poliméricas usadas em membranas poliméricas.....	15
3.4 Mecanismo de condução de íons em membranas poliméricas.....	17
3.5 Caracterização dos precursores poliméricos e das membranas.....	19
3.5.1 Deteminação do grau de sulfonação e capacidade de troca iônica.....	19
3.5.2 Absorção de água e grau de inchamento de membranas poliméricas.....	20
3.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica / corrente alternada.....	22
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1 Materiais.....	30
4.2 Sulfonação da resina estirênica.....	30
4.3 Preparação das membrana.....	32
4.4 Caracterização dos polímeros.....	32
4.4.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	33
4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	33
4.4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	33
4.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	34

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	34
4.4.6 Determinação do grau de sulfonação (DS) e capacidade de troca iônica (IEC).....	35
4.4.7 Teste de inchamento	35
4.4.8 Densidade	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 Características e funcionalização da resina hidrocarbônica	37
5.2 Características e propriedades da resina polieletrólito	46
5.3 Aplicação e avaliação das resinas sulfonadas na forma de filmes	52
5.3.1 Espessura e grau de inchamento dos filmes resina sulfonada / PVDF	61
5.3.2 Morfologia das misturas resina sulfonada / PVDF	63
5.3.3 Avaliação das misturas ou filmes de resina / PVDF como polieletrólito	64
6 CONCLUSÕES	71
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	72
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

Índice de Figuras

Figura 1: Célula a combustível	6
Figura 2: Estruturas de membranas iônicas perfluoradas contendo ácido sulfônico.	10
Figura 3: Reação de sulfonação de molécula aromática.....	13
Figura 4: Mecanismo geral da reação de sulfonação.....	14
Figura 5: Esquema da molécula de PVDF	16
Figura 6: Estrutura química das membranas PVDF grafizadas com PS sulfonado.....	17
Figura 7: Diagrama de Nyquist de resistor de 20 e 200 Ω (a); plano complexo de capacitor 10,8 F (b)	23
Figura 8: Diagrama de Nyquist de um capacitor e resistor (circuitos com resistores de 20 e 200 Ω e capacitor de 10F). (a) associação em série e (b) associação em paralelo ...	26
Figura 9: Eletrólito sólido ideal. (a) Célula eletroquímica; (b) diagrama de Nyquist e (c) circuito equivalente	27
Figura 10: Diagrama de Nyquist teórico para um sistema eletrodo/polímero condutor/solução	28
Figura 11: Esquema do modelo da célula de medida de impedância eletroquímica.....	34
Figura 12: Unidade repetitiva das resinas Unilene B 120 e BS 140	37
Figura 13: Espectros de IV das resinas (a) Unilene B 120 e (b) Unilene BS 140.....	38
Figura 14: TGA da curva da perda de massa (a) e da derivada (b) resina Unilene B 120	39
Figura 15: TGA da curva da perda de massa (a) e da derivada (b) da resina Unilene BS 140	40
Figura 16: DSC da resina Unilene B 120	41
Figura 17: DSC da resina Unilene BS 140	41
Figura 18: Esquema das reações de obtenção (a) do agente sulfonante (sulfato de acetila) e (b) de sulfonação da resina hidrocarbônica.....	42

Figura 19: Espectro de FTIR das resinas hidrocarbônicas (a) não-modificada (B120) e sulfonadas (b) B 21 e (c) B 58.....	43
Figura 20: Espectro de FTIR das resinas hidrocarbônicas (a) não-modificada (B120) e sulfonadas (b) BS 55 e (c) BS 37	44
Figura 21: TGA da curva da perda de massa das amostras BS 12 (a), 25 (b), 55 (b) e 63 (d).....	47
Figura 22: Derivadas de perda de massa das amostras BS 12 (a), 25 (b), 55 (b) e 63 (d)	47
Figura 23: Diagrama de Nyquist da BS 12	50
Figura 24: Diagrama de Nyquist das resinas sulfonadas BS 25 (□), 33 (○) e 55 (Δ).....	51
Figura 25: TGA do PVDF. Curva da perda de massa (a) e derivada (b).....	53
Figura 26: TGA (A) e derivadas de perda de massa (B) dos termogramas das membranas BS 25 por SPSI/PVDF igual a 20 / 80 (a), 40 / 60 (b), 60 / 40 (c) e 20 / 80 (d).....	55
Figura 27: DSC do PVDF	57
Figura 28: DSC da amostra BS 25 / PVDF = 20 / 80.....	57
Figura 29: DSC da amostra BS 25 / PVDF = 40 / 60.....	58
Figura 30: DSC da amostra BS 25 / PVDF = 60 / 40.....	58
Figura 31: DSC da amostra BS 25 / PVDF = 80 / 20.....	59
Figura 32: Percentual de resina sulfonada BS versus grau de inchamento das membranas	62
Figura 33: Micrografias de MEV das misturas resina sulfonada/PVDF 50/50. BS 25 (a), BS 33 (b), BS 37 (c) e BS 55 (d) (aumento de 800x)	64
Figura 34: Diagramas de Nyquist de filmes das misturas BS 25 / PVDF com diferentes concentrações da resina sulfonada, (a) 70 / 30 E (b) 60 / 40	65
Figura 35: Diagrama de Nyquist de filmes das misturas BS 25 / PVDF com diferentes concentrações da resina sulfonada, (a) 50 / 50 E (b) 40 / 60.....	66
Figura 36: Diagrama de Nyquist de filmes das misturas BS 33 / PVDF com diferentes concentrações da resina sulfonada, (a) 70 / 30 E (b) 60 / 40.....	67

Figura 37: Diagrama de Nyquist de filmes das misturas BS 33 / PVDF com diferentes concentrações da resina sulfonada, (a) 50 / 50 E (b) 40 / 60.....68

Índice de Tabelas

Tabela 1: Comparação entre os diversos tipos de células a combustível	6
Tabela 2: Condutividade iônica e absorção de água por sítio ácido variando as condições de umidade	21
Tabela 3: Proporções dos reagentes utilizados na reação de sulfonação e tempo de reação	31
Tabela 4: Temperatura de degradação, perda de massa e resíduo das resinas	39
Tabela 5: Condições da reação de sulfonação, rendimento e grau de sulfonação (DS) das resinas hidrocarbônicas.....	45
Tabela 6: Temperaturas e percentual de perda de massa da resina B 140 com graus de sulfonação de 12%, 25%, 55 e 63%.....	48
Tabela 7: Capacidade de troca iônica (IEC) das resinas hidrocarbônicas sulfonadas ...	49
Tabela 8: Valores de resistência e condutividade das resinas sulfonadas BS 12, BS 25, BS 33 e BS 55, a 25 °C.....	52
Tabela 9: Temperaturas e perda de filmes de BS 25 / PVDF.	56
Tabela 10: Temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c), calor de fusão (ΔH_m°) e cristalinidade do PVDF e das membranas feitas com BS 25	59
Tabela 11: Densidades das series de membranas feitas com BS 25%, BS 33% e BS 37%	60
Tabela 12: Grau de inchamento das membranas confeccionadas com as resinas sulfonadas e matriz polimérica de PVDF	62
Tabela 13: Valores de resistência e condutividade para a série de membranas BS 25%, a 25 °C	69
Tabela 14: Valores de resistência e condutividade para a série de membranas BS 33, a 25°C.....	69

Lista de abreviaturas e símbolos

δ	condutividade iônica
θ	ângulo de fase gerado pela diferença entre a voltagem aplicada e a corrente resultante
ω	freqüência angular
Ω	resistor puro
A	área do eletrodo
AFC	célula a combustível alcalina
BS	poli(butadieno-estireno)
C	capacitância
ca	corrente alternada
CE	circuito equivalente
Cdl	capacitância da dupla camada
C_g	capacitância geométrica do eletrodo
C_p	capacitância em paralelo
CPE	elemento de fase constante
C_s	capacitância em série
DMF	dimetilformamida
DMFC	célula a combustível de metanos
DS	grau de sulfonação
DSC	calorimetria diferencial de varredura
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
f	freqüência
FRA	analisador de resposta de freqüência
FTIR	infravermelho com transformada de Fourier
HIPS	poliestireno de alto impacto
IEC	capacidade de troca iônica
IPN	rede de polímeros interpenetrantes

j	número imaginário
MCFC	célula a combustível de carbonato fundido
MEV	microscopia eletrônica de varredura
PAA	poli(ácido acrílico)
PAFC	célula a combustível de ácido fosfórico
Pan	polianilina
PBI	polibenzilimidazol
PC	policarbonato
PE	polietileno
PEEK	poliéterétercetona
PEK	poliétercetona
PEMFC	célula a combustível de troca de prótons
PI	peso inchado
PP	polipropileno
PP-g-SPS	polipropileno grafitizado com poliestireno sulfonado
PPO	poli(óxido de fenileno)
PS	poliestireno
PS	peso seco
PSAN	poli(estireno-co-acrilonitrila)
PSf	polisulfona
PTFE	politetrafluoretileno
PTFE-g-PSSA	politetrafluoretileno grafitizado com poliestireno ácido
PVA	poli(álcool vinílico)
PVDF	poli(fluoreto de divinilideno)
PVDF-HF	PVDF-co-hexafluoropropileno
PVDF-g-PSSA	poli(fluoreto de divinilideno) grafitizado
R	resistência
R_p	resistência em paralelo
R_s	resistência em série
SEBS	poli(estireno-etileno-co-butileno-estireno)
SOFC	célula a combustível de óxido sólido

SPSI	resina sulfonada
T_a	temperatura ambiente
T_c	temperatura de cristalização
T_g	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
T_m	temperatura de fusão
W_i	fração mássica do polímero i
Z'	parte real da impedância
Z''	parte imaginária da impedância
$ Z $	módulo da impedância

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo obter precursores poliméricos à base de copolímeros estirênicos com diferentes graus de sulfonação para produção de membranas para células a combustível com eletrólito polimérico. A sulfonação dos copolímeros estirênicos foi feita com sulfato de acetila, tendo sido avaliado o efeito da concentração dos grupos polares ácidos incorporados na cadeia macromolecular no desempenho do polieletrólito. Os polímeros obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infra-vermelho, termogravimetria (TGA), grau de sulfonação, capacidade de troca iônica e condutividade. Foram desenvolvidos filmes poliméricos, à partir dos polímeros sulfonados utilizando como matriz o poli(fluorvinilideno) (PVDF), com a finalidade de serem usados como membranas. Estes filmes foram caracterizados quanto às propriedades térmicas (por calorimetria diferencial de varredura - DSC e por termogravimetria - TGA), densidade, grau de inchamento, condutividade iônica e morfologia (por microscopia eletrônica de varredura - MEV). Os resultados mostram que o grau de sulfonação dos polímeros é afetado pela concentração do agente sulfonante e pelo tempo de reação. O grau de sulfonação provoca variações na capacidade de troca iônica e na condutividade dos polímeros sulfonados e das membranas produzidas a partir destes. Os filmes produzidos a partir de blendas feitas com as resinas sulfonadas e a matriz polimérica de PVDF apresentaram uma melhora nas propriedades mecânicas se comparado com as resinas sulfonadas, no entanto, os valores de condutividade apresentados por essas blendas (10^{-5} S.cm⁻¹) ainda são inferiores ao exibidos pelas membranas comercialmente disponíveis (10^{-3} a 10^{-2} S.cm⁻¹).

Abstract

The aim of this work is to obtain polymer precursors based on styrene copolymers with different sulfonation degree, as an alternative material for the production of fuel cell membranes. Acetyl sulfate was used to carry out the sulfonation and the effect of the concentration of the acid polar groups incorporated into the macromolecular chain on the performance of the polyelectrolyte has been studied. The resulting polymers were analysed by Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetry (TGA). The polyelectrolytes were also evaluated regarding their degree of sulfonation, ion exchange capacity (IEC) and ionic conductivity. Polymeric films, i.e. membranes, were produced by blending the sulfonated styrene copolymers with poly(vinylidene fluoride) (PVDF). These films were characterized regarding their thermal properties (with differential scanning calorimetry - DSC and TGA), density, degree of swelling, ionic conductivity (with an electrochemical impedance spectroscopy) and morphology (with an electron scanning microscope). The results show that the degree of sulfonation of the polymers is strongly affected by the conditions of the sulfonation reaction (i.e. sulfonic acid content and reaction time). This will have a direct impact on the ionic exchange capacity and ionic conductivity of the sulfonated polymers and the membranes obtained with them. The films produced with the blends showed more suitable mechanical properties, however the conductivity of the membranes (10^{-5} S.cm⁻¹) were inferior to that of commercially available membranes used in fuel cells (10^{-3} a 10^{-2} S.cm⁻¹).

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de se gerar energia com o mínimo impacto ao meio ambiente tornou-se um dos grandes desafios para a sociedade contemporânea. O desenvolvimento de materiais para aplicações como eletrodo e eletrólito em sistemas geradores de energia vem criando novas oportunidades para o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. Dentro dessa demanda, o estudo dos materiais condutores iônicos sólidos se revestiu de grande relevância. Pesquisas espaciais, biomédicas e a criação de novos dispositivos de memória e computacionais são algumas das áreas que se beneficiaram com o desenvolvimento desses materiais.

Nesse contexto, as células a combustíveis ganham especial atenção pela sua virtual ausência de emissão de poluentes e alta eficiência na conversão de energia química em elétrica. Dentre essas, as células que utilizam membranas trocadoras de prótons como eletrólito PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), são as mais promissoras como alternativa para motores a combustão, além de se mostrarem adequadas para aplicação estacionária, ou seja, em hospitais e condomínios residenciais. Por esses motivos, é crescente o número de investimentos por parte de organismos públicos e, principalmente, privados nesta área. No entanto, esta tecnologia ainda não é produzida em escala comercial devido ao seu elevado custo.

Um dos componentes vitais para o bom desempenho dessas células é uma membrana polimérica de troca iônica que funciona como eletrólito, sendo a membrana Nafion[®] atualmente a mais utilizada, com uma estrutura quimicamente estável e durável que apresenta boa condutividade iônica. No entanto, o alto custo desta membrana (US\$ 700 /m²) e as baixas temperaturas de operação (em torno de 80°C) são alguns dos fatores limitantes para a utilização da Nafion[®] como eletrólito em células a combustível, além da corrida pelo estratégico domínio da tecnologia, o que tem estimulado o desenvolvimento de outras membranas, economicamente mais viáveis.

Resinas hidrocarbônicas, disponíveis comercialmente, podem ser uma alternativa promissora para produção de membranas de menor custo em relação às perfluoradas como a Nafion[®], pois sua estrutura permite a introdução de grupos polares pendentos capazes de aumentar a hidrofiliabilidade e a condutividade da membrana.

A sulfonação de polímeros tem se mostrado uma maneira eficiente e versátil para a obtenção de polímeros polieletrólitos. É possível controlar o grau de sulfonação de um polímero de tal forma a maximizar a condutividade protônica das membranas e sua hidrofiliabilidade, sem que se torne solúvel em água.

Nesse sentido, a primeira parte desta dissertação se propôs a estudar alguns assuntos relevantes para o seu desenvolvimento, tais como: células a combustível, polieletrólitos, membranas de troca iônica e o seu atual estágio de desenvolvimento, além da modificação química de polímeros para a obtenção de polieletrólitos, dando ênfase à técnica de sulfonação e as principais técnicas utilizadas na sua caracterização. Com relação ao procedimento experimental, são apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada ao longo da realização do trabalho, especialmente na sulfonação, sendo também especificados os equipamentos utilizados na caracterização dos polímeros e das membranas. Nos capítulos seguintes, são apresentados os resultados obtidos, e por último, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Obter precursores poliméricos à base de copolímero de estireno e indeno sulfonado e avaliar a possibilidade de uso de tais materiais na produção de membranas para células a combustível.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são os que seguem.

- Realizar a modificação química e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímero de estireno e indeno.
- Obtenção de filmes poliméricos com os polímeros sulfonados visando à obtenção de membranas poliméricas trocadoras de íons.
- Caracterização e avaliação dos filmes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica aborda conceitos, definições, classificações e tipos de polieletrólitos utilizados em membranas poliméricas empregadas como eletrólito em células a combustível. Estão descritos ainda o mecanismo de condução de íons em membranas poliméricas, os tipos de polímeros utilizados, as técnicas e os métodos de análise de polieletrólitos e das membranas poliméricas.

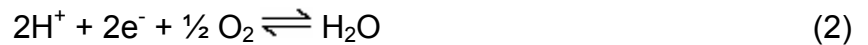
3.1 Células a combustível

Um novo conceito tecnológico de geração de energia surgiu nos últimos anos. As palavras “Células a Combustível”, começam a ser pronunciadas com uma maior frequência, embora esta tecnologia ainda não esteja bem estabelecida e tampouco já tenha um mercado garantido. Para o leigo, estas células servem para produzir eletricidade de uma maneira ecológica e eficiente, praticamente sem a emissão de substâncias nocivas ao meio ambiente. Contudo, o conceito de células a combustível é bem mais abrangente. As células a combustível se constituem de um dispositivo de conversão de energia que convertem energia química diretamente em energia térmica e elétrica, possuindo operação contínua, pela alimentação constante de um combustível, geralmente hidrogênio [1].

A conversão eletroquímica ocorre por meio de duas reações eletroquímicas parciais de transferência de carga em dois eletrodos separados por um eletrólito apropriado. Assim, o hidrogênio é oxidado a próton num eletrodo de difusão gasosa liberando elétrons (ver equação 1):



No eletrodo oposto, oxigênio do ambiente é reduzido, tendo-se então a denominada célula ácida, havendo a formação de água e a produção de calor, além da liberação de elétrons num circuito externo conforme equacionado na reação (2).



A reação global pode ser representada como em (3).



Devido à conversão eletroquímica dos gases hidrogênio e oxigênio em água, células a combustível apresentam diversas vantagens sobre os motores à combustão. As principais delas são a alta eficiência, alta densidade de energia e operação silenciosa. Além disso, a energia elétrica obtida pode ser considerada como oriunda de fontes ambientalmente sustentáveis [2,3].

Células a combustível são uma promissora alternativa para a propulsão de veículos, pois elas utilizam substâncias renováveis, tais como H_2 , como fonte de energia [2]. Vislumbra-se também, um mercado de sistemas de células a combustível para geração de energia, com aplicações localizadas de até alguns MW de potência, como por exemplo, em hospitais, condomínios residenciais, entre outros. Em menor escala, as células a combustível poderão ser utilizadas por exemplo, para alimentar equipamentos eletrônicos ou de comunicação. A Figura 1 mostra um esquema de uma célula de combustível a hidrogênio que utiliza eletrólito sólido.

As células a combustível podem ser de diferentes tipos, sendo que uma classificação usual é feita pela diferenciação do tipo eletrólito usado. Cada tipo de célula apresenta faixa de temperatura de operação e aplicações distintas, entre outras vantagens e desvantagens [3,4] (ver Tabela 1).

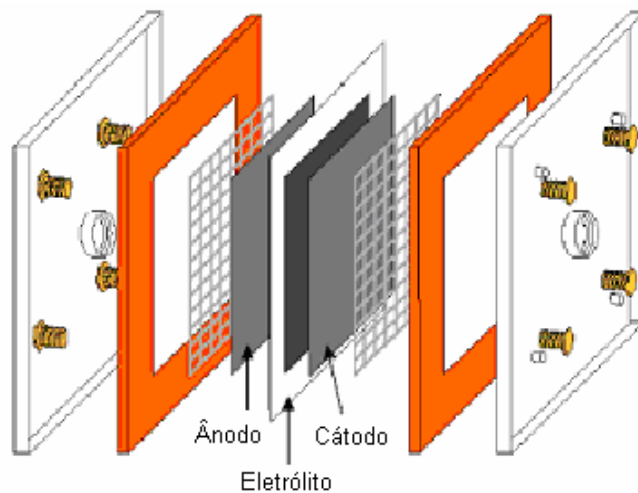


Figura 1 – Esquema de uma célula a combustível expandida

Tabela 1 – Tipos de células a combustível, vantagens, desvantagens e aplicações [5]

Nomenclatura	Eletrolito	T (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PEMFC DMFC	Polímero condutor de prótons	20 - 120	Alta densidade de potência, baixa temperatura, eletrólito sólido	Custo da membrana, contaminação do catalisador com CO, eletrodo de Pt	Veículos, espaçonaves, unidades estacionárias de baixa potência
PAFC	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	160 - 220	Maior desenvolvimento tecnológico, tolerância a CO	Vida útil limitada pela corrosão	Unidades estacionárias
AFC	KOH concentrado	70 - 80	Cinética de redução de oxigênio favorável	Vida útil limitada pela contaminação do eletrólito com CO ₂	Unidades estacionárias e veículos
MCFC	Carbonatos fundidos	550 - 660	Tolerância a CO/CO ₂ , eletrodos à base de Ni, reforma interna	Corrosão do cátodo. Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade/calor
SOFC	ZrO ₂ (zircônia dopado)	850 - 1000	Alta eficiência cinética, reforma interna	Problemas de materiais, expansão térmica	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade/calor

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

As células contendo o polímero eletrólito sólido (PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell) apresentam em torno de 70% de eficiência na conversão do hidrogênio em energia elétrica. Seu estágio tecnológico atual encontra-se em fase de desenvolvimento e testes de campo, com aplicações relacionadas à energia portátil, para transporte terrestre (principalmente automóveis e ônibus) e a unidades estacionárias de geração de energia de baixa potência. A máxima potência atingida por células a combustível deste tipo é de 100 kW. A revisão a seguir foca a célula a combustível do tipo PEMFC, os materiais poliméricos utilizados como membranas de troca de prótons (também chamadas membranas catiônicas), com ênfase das propriedades requeridas e o atual estágio de desenvolvimento destas membranas poliméricas [5].

3.2 Membranas Poliméricas íon-seletivas

Membranas poliméricas apresentam diversas aplicações que estão relacionadas às características inerentes do material utilizado na sua fabricação. Tanto os materiais poliméricos como os procedimentos utilizados na produção das membranas conduzem ao desenvolvimento de materiais com propriedades específicas. Mesmo com o atual desenvolvimento da indústria de polímeros, existem poucos polímeros comerciais que podem ser utilizados eficientemente como membranas nas suas diversas aplicações, havendo a necessidade, na maioria das vezes, de se modificar e/ou de se combinar polímeros para que o material se torne mais adequado ao seu papel como membrana [6].

Entre as formas de se misturar polímeros para a confecção de membranas, destacam-se as blendas, as redes interpenetrantes (IPNs) e a copolimerização. Tais misturas objetivam a formação de polímeros contendo grupos iônicos, denominados ionômeros, que apresentam importância fundamental no desenvolvimento de membranas com características especiais.

Os procedimentos complementares para a produção de membranas poliméricas compreendem geralmente reações de funcionalização dos polímeros, de modo a incluir grupos funcionais que propiciem sua utilização como membrana [7, 8]. As membranas poliméricas estão presentes nas células a combustível de hidrogênio gasoso e metanol líquido, atuando como material condutor de prótons [6, 7]. Para esta aplicação, as principais características desejadas da membrana são:

- Permeabilidade: Facilidade com que os íons atravessam a membrana. É medida pelo transporte iônico;

- Seletividade: Habilidade de deixar passar pela membrana somente cátions (membranas catiônicas) ou somente ânions (membranas aniônicas). Uma membrana catiônica (com grupos $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{HPO}_2\text{N}^-$, $-\text{AsO}_3^{2-}$, $-\text{SeO}_3^-$) por exemplo, deve ser altamente permeável a cátions, mas impermeável a ânions (grupos $-\text{H}_3\text{N}^+$, $-\text{RH}_2\text{N}^+$, R_2HN^+ , $-\text{R}_3\text{N}^+$, $-\text{R}_3\text{P}^+$, $-\text{R}_2\text{S}^+$);

- Boa resistência mecânica e estabilidade dimensional: A membrana deve ser mecanicamente resistente e apresentar um baixo grau de inchamento ou encolhimento em contato com o ambiente e/ou durante o uso;

- Alta estabilidade química: A membrana deve ser estável na faixa de pH de 0 a 14, mesmo que na presença de agentes oxidantes.

Existe certa dificuldade em se maximizar todas as propriedades das membranas de troca iônica, porque os parâmetros que determinam as diferentes propriedades muitas vezes têm efeitos opostos. Por exemplo, um alto grau de reticulação melhora as propriedades mecânicas da membrana, mas também aumenta sua resistência ao transporte de íons. Uma alta concentração de cargas iônicas fixas na matriz da membrana gera uma baixa resistência elétrica, mas, em geral, produz alto grau de inchamento com baixa estabilidade dimensional.

As propriedades das membranas de troca iônica são determinadas por dois parâmetros, a saber, o tipo de matriz polimérica utilizada como base e o tipo e a concentração dos grupos iônicos fixados. A matriz polimérica é responsável por grande parte da estabilidade química, térmica e mecânica da membrana. O tipo e a concentração das cargas iônicas fixadas determinam a seletividade, a permeabilidade e a resistência elétrica, mas também apresentam efeito significativo nas outras propriedades da membrana [9,10].

Os polímeros mais conhecidos atualmente, foram desenvolvidos pela Du Pont nos anos 60, e são elastômeros fluorados, que sulfonados são utilizados na confecção de membranas conhecidas como Nafion[®], usadas em células a combustível e em processos de separação de líquidos e gases [11].

A preparação da membrana Nafion[®] é bastante complexa e exige condições de reação especiais, apresentando estabilidade química e propriedades mecânicas excelentes. No caso das células a combustível, as membranas Nafion[®] constituem um dos poucos materiais comercialmente disponíveis, competindo praticamente apenas com as membranas parcialmente fluoradas produzidas pela companhia Ballard que constituem α,β,β -trifluoroestireno não modificado e modificado com radicais funcionalizados, tanto por sulfonação como por fosfatação [7].

Para outras aplicações, como nos processos de separação, a companhia Dow também produziu um iômero perfluorado, denominado de Dow Membrane[®], que apresenta cadeias poliméricas laterais mais curtas do que a Nafion[®]. A estrutura química da unidade repetitiva dos polímeros das membranas Nafion[®] e Dow Membrane[®] são apresentadas na Figura 2. Estas membranas são preparadas a partir de copolímeros de tetrafluoretileno e perfluoroalquilviniléter sulfonados para introdução de grupos sulfônicos responsáveis pela condução de prótons.

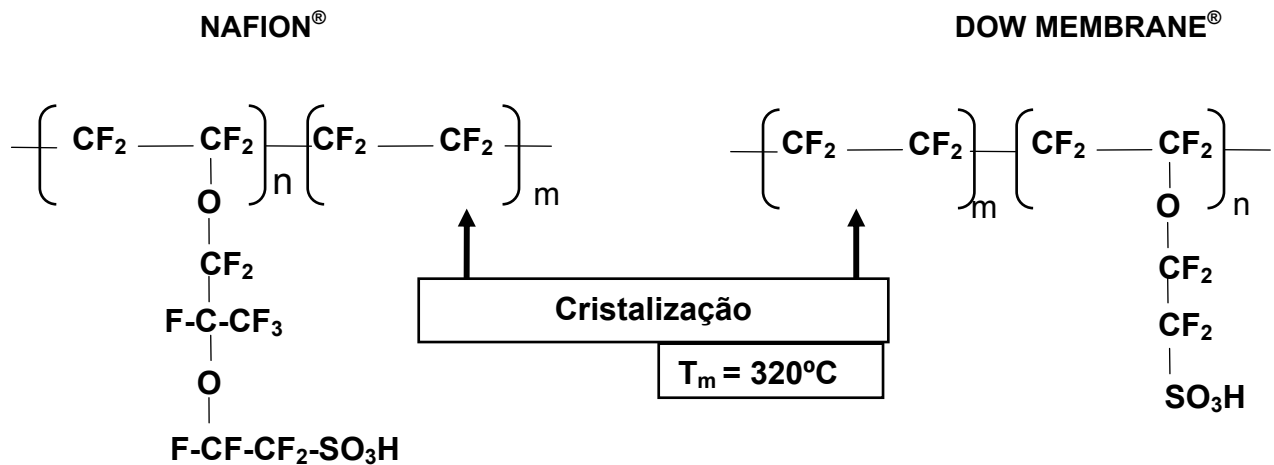


Figura 2 - Estrutura do polímero das membranas perfluoradas Nafion[®] e Dow Membrane[®] contendo ácido sulfônico

3.2.1 Classificação das membranas poliméricas íon-seletivas

Em função de sua composição, as membranas poliméricas íon-seletivas dividem-se em dois grupos, as membranas homogêneas e as heterogêneas [12].

- **Membranas heterogêneas** - São preparadas pela mistura de uma resina de troca iônica, também conhecida como ionômero, com uma matriz polimérica adequada como polietileno, poli(cloreto de vinila) ou polímeros fluorados. Esta mistura pode ser feita pela fusão ou compressão a quente da resina em um filme formando uma matriz polimérica inerte ou pela dissolução das partículas da resina de troca iônica e do polímero em um solvente apropriado, que após sua evaporação propicia a formação de um filme. No entanto, as membranas heterogêneas podem apresentar algumas deficiências em suas propriedades quando comparadas às membranas homogêneas. Para que ocorra transporte iônico através da membrana é necessário que a fase condutora forme um caminho condutor de um lado a outro da membrana. Em uma membrana heterogênea, isso nem sempre ocorre, pois domínios do polímero

polieletrólito podem estar muito disperso na matriz polimérica, dificultando o contato entre os mesmos.

- **Membranas homogêneas** – As membranas íon-seletivas homogêneas podem ser produzidas tanto pela polimerização de monômeros funcionalizados, como pela funcionalização de um polímero. No segundo caso, a introdução de grupos funcionais pode ser feita diretamente no filme polimérico, ou então no polímero sólido, o qual é posteriormente dissolvido em um solvente e processado na forma de filme. Normalmente, apresentam melhores propriedades mecânicas e condutoras do que as heterogêneas, devido a uma melhor distribuição dos grupos funcionais carregados.

3.2.2 Funcionalização de polímeros para a obtenção de ionômeros

Ionômeros compreendem um tipo de polieletrólito que são produzidos pela introdução de grupos iônicos nas cadeias de um polímero apolar, causando efeitos significativos na estrutura desses materiais e, conseqüentemente, afetando suas propriedades. Os ionômeros são empregados em diversas aplicações, incluindo membranas permisseletivas, filmes e embalagens. Em todas as aplicações, as interações dos grupos iônicos e a morfologia resultante são críticas para o estabelecimento de propriedades singulares no material [13].

Os grupos iônicos são introduzidos nas cadeias poliméricas em variadas proporções, uma vez que, dependendo do tipo de grupo iônico introduzido na cadeia polimérica, este pode causar tanto um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, chegando até a suprimir o ponto de amolecimento do material [14], como tornar o polímero solúvel em água, formando um polieletrólito [15]. Os grupos iônicos podem se atrair, apresentando tendência ao agrupamento, propiciando assim a possibilidade de formação reticulações físicas nos ionômeros. Quando um ionômero é submetido a temperaturas mais elevadas, a atração entre os grupos iônicos diminui, e as cadeias poliméricas tornam-se mais livres para se movimentarem [16].

Ionômeros podem ser obtidos pela polimerização de monômeros funcionalizados, ou que possam ser funcionalizados, ou ainda pela funcionalização do polímero. No segundo caso, a introdução dos grupos funcionais pode ser feita diretamente no filme polimérico, ou então no polímero sólido, o qual é posteriormente transformado em filme.

A maioria dos ionômeros contém grupos carboxilato ou sulfônicos ($-\text{HSO}_3$). Aqueles com grupos carboxilato são preparados a partir da copolimerização direta de ácido acrílico ou metacrílico com etileno, estireno ou comonômeros similares, através de copolimerização via radical livre. Aqueles com grupos sulfônicos são obtidos pela funcionalização do polímero através de um reagente de sulfonação. Nesta linha Alverti e colab. [15] prepararam ionômeros a partir do copolímero tribloco de poli(estireno-etileno-co-butileno-estireno) (SEBS), sintetizado através de polimerização aniônica, utilizando o procedimento de sulfonação desenvolvido por Makoski e colaboradores [16].

A sulfonação de polímeros é uma reação de substituição, na qual um grupamento $-\text{HSO}_3$ ataca um composto orgânico através da ligação química do carbono ou, menos freqüentemente, um átomo de nitrogênio do composto orgânico [17]. Geralmente são usados como agentes sulfonantes H_2SO_4 , SO_3 e seus derivados, tais como acil e alquil sulfatos e o ácido clorosulfônico.

As reações de sulfonação são substituições tipicamente eletrofílicas, onde um átomo mais eletronegativo de oxigênio atrai a densidade eletrônica do átomo do enxofre, tornando-se então um centro eletrofílico. Este (centro eletrofílico) pode reagir com elétrons- π deslocalizados do anel aromático na posição do anel onde há maior densidade eletrônica. A sulfonação ocorre mais facilmente na presença de grupos que aumentam a densidade eletrônica do anel aromático, tais como $\text{Cl}\sim$, $\text{NH}_2\sim$, $\text{OH}\sim$ e $\text{SH}\sim$, etc. A Figura 3 mostra um esquema da reação de sulfonação do anel aromático utilizando SO_3H como agente sulfonante.

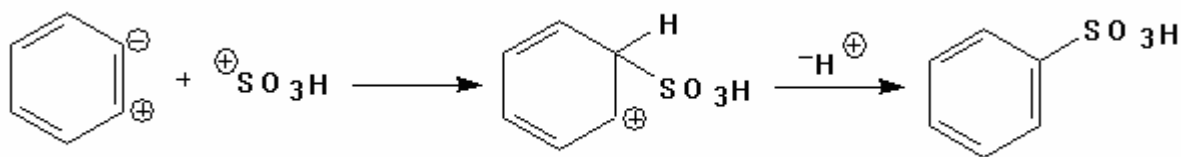


Figura 3 - Reação de sulfonação de molécula aromática

Kucera e Jancar [17] citando Cervinka e colab. propuseram um esquema geral (Figura 4) para descrever o mecanismo da reação de sulfonação e a classificaram como uma reação de substituição eletrofílica de segunda ordem (S_{E2}).

Na primeira etapa, ocorre a formação do complexo- π e presume-se que seja uma reação reversível e rápida entre o agente sulfonante e o anel aromático. Na segunda etapa, assume-se que o complexo- π pode se transformar lentamente em um complexo- σ (íon de Arrhenius). Embora seja um complexo σ , este é um intermediário altamente reativo, e numa terceira etapa, há finalmente a liberação do ligante X^+ . Se X^+ for um próton, então faz-se necessário o uso de uma base B para assegurar sua remoção. Em polímeros, o mecanismo de reação pode sofrer algumas alterações levando-se em consideração os impedimentos estéricos causados pelo tamanho das moléculas e dos grupamentos.

Considerando a estrutura e as propriedades de diversos polímeros hidrocarbônicos, comercialmente disponíveis, pode-se observar que estes são uma alternativa promissora para produção de polieletrólitos via reação de sulfonação. Smitha e colaboradores [18] realizaram um estudo com diferentes polímeros comerciais, tais como poliestireno (PS), policarbonato (PC), polissulfona (PSf) e poli(óxido de fenileno) (PPO), os quais foram sulfonados com agentes sulfonantes do tipo ácido sulfúrico, sulfato de acetila e ácido clorossulfônico. O critério de seleção do reagente foi baseado na compatibilidade e na afinidade química dos polímeros pelo agente sulfonante utilizado. Segundo esse estudo, as melhores combinações de agentes sulfonante-polímero foram: o ácido clorossulfônico para a sulfonação do PPO e

PSf do e o sulfato de acetila para o PS e PC. Todos os polímeros utilizados, exceto o PS, apresentaram grau de substituição ou sulfonação e capacidade de troca iônica teórica semelhantes às membranas comerciais.

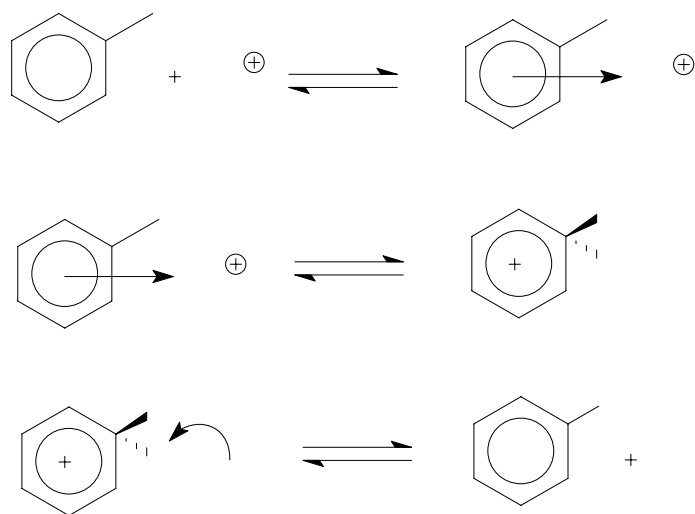


Figura 4 - Mecanismo geral da reação de sulfonação

Bashir e colaboradores [19], funcionalizaram, via sulfonação heterogênea, filmes poliméricos do copolímero em bloco poli(butadieno-estireno) (BS) e polipropileno (PP), sendo este último a matriz polimérica. Nesse caso, um filme da blenda dos polímeros foi imerso em uma solução de ácido clorossulfônico em dicloroetano para a sulfonação.

Outra alternativa, proposta por vários autores, é a sulfonação de filmes de polímeros graftizados, onde os filmes poliméricos são irradiados com radiação γ ou elétrons, sendo em seguida imersos em soluções contendo monômeros, geralmente de estireno, produzindo redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) na matriz polimérica. Estes filmes são então, após esse processo, sulfonados através de imersão em solução de um agente sulfonante. Segundo esse método, Nasef [20] irradiou folhas de

poli(tetrafluoretileno) (PTFE), sobre as quais foi grafitizado o poliestireno, seguido da sulfonação com ácido sulfônico, obtendo-se filmes de PTFE-g-PSSA. Bae e colab. [21] graftizaram filmes de PP com PS, obtendo PP-g-SPS que apresentaram valores de capacidade de troca iônica (IEC) entre 1,5 a 2,9 meq/g, ou seja, valores de IEC semelhantes aos de membranas como a Nafion.

Outros polímeros que vêm sendo utilizados como precursores para obtenção de polieletrólitos são o poli(étercetona) (PEK) e o poli(éterétercetona) (PEEK), pois seus anéis aromáticos são passíveis à introdução de grupamentos SO_3H via reação de sulfonação [25, 26, 27].

3.3 Matrizes poliméricas usadas em membranas polieletrólito

As matrizes poliméricas são responsáveis pela estabilidade e pela resistência mecânica das membranas. Frequentemente, são utilizados como matriz poli(propileno) (PP), poliestireno de alto impacto (HIPS), álcool polivinílico (PVA), polímeros fluorados, tais como, politetrafluoretileno (PTFE)[25], poli(flúoreto de divinilideno) (PVDF) [28, 27, 28] entre outros [29].

O polifluorvinilideno (PVDF) é um polímero termoplástico semicristalino obtido pela homopolimerização de fluoreto de vinilideno ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$). O PVDF apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -34°C e temperatura de fusão (T_m) na faixa de 165 a 189°C , dependendo da fase cristalina presente [26]. Esta fase pode variar de 45 a 60%, dependendo do método de preparação da amostra e da sua história térmica, podendo se cristalizar em, pelo menos, quatro estruturas cristalinas diferentes, dependendo das condições de preparação dos filmes. Quanto a sua estrutura molecular (Figura 5), o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias. Esses dipolos são formados pela diferença de eletronegatividades entre os átomos de flúor e carbono.

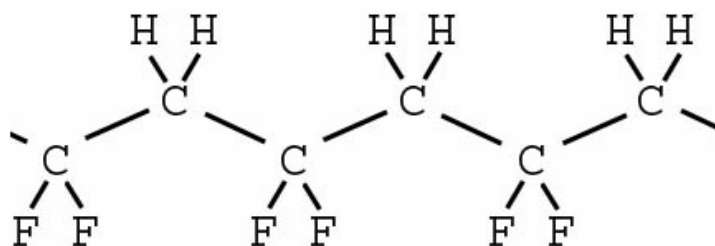


Figura 5 – Representação da molécula de PVDF [25]

Comparativamente aos demais, o PVDF é um polímero de baixo custo para membranas poliméricas, tendo uma estrutura que confere resistência mecânica às membranas. Mokriani e colab. [27] avaliaram as propriedades estruturais e eletroquímicas de membranas à base de PVDF e estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS) compatibilizado com poli(metacrilato de metila – acrilato de butila – acrilato de metila) e grafitezado com ácido sulfônico. Carrière e colab. [28] acompanharam as variações na condutividade protônica de membranas feitas com sílica polimerizada in situ em matriz de PVDF-co-hexafluoropropileno.

O PVDF vem sendo bastante utilizado em membranas grafitizadas, como o estudo realizado por Flint e colab. [30], onde o PVDF foi grafitizado com PSSA. Estas membranas apresentaram desempenho 50% inferior à membrana Nafion em testes em células a combustível. A Figura 6 apresenta a estrutura química das membranas de PVDF- PSSA.

Membranas iônicas de PVDF grafitizadas também foram desenvolvidas por Lehtinen e colab. e [29] Chen e colab. [33] que avaliaram as propriedades eletroquímicas e estruturais de membranas de PVDF grafitizado com poliestireno sulfonado ácido (PVDF-g-PSSA). Horsfall e colab. [35] por sua vez avaliaram membranas de PVDF-g-PSSA contendo Al_2O_3 . Nestes trabalhos, foram obtidos resultados promissores quando comparados com o desempenho das membranas comercialmente disponíveis, em graus de grafitização elevados.

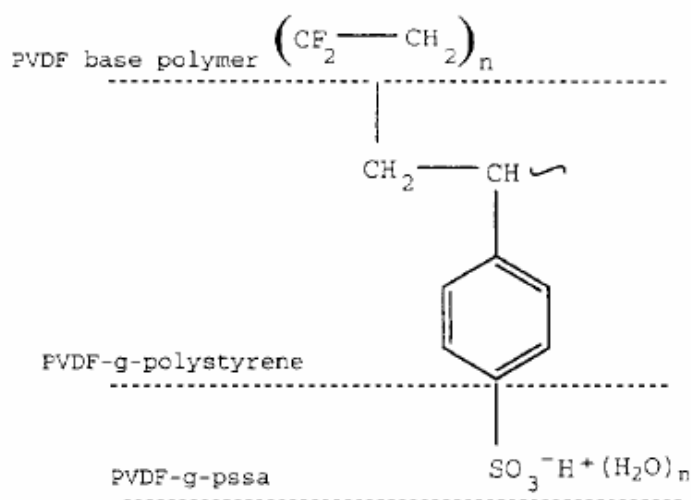


Figura 6 - Estrutura química das membranas PVDF graftizados com PS sulfonadas [30]

3.4 Mecanismos de condução de íons em membranas poliméricas

A condutividade iônica ocorre preferencialmente na fase amorfa, acima da T_g , onde o transporte iônico é induzido pela movimentação local de segmentos da cadeia polimérica criando novos sítios de coordenação em que os íons podem migrar. Por exemplo, estudos de RMN de sistemas como $(\text{POE})_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ onde as fases cristalina e amorfa coexistem acima da T_g mostram que o transporte iônico ocorre na fase amorfa [33].

O transporte iônico em sólidos envolve o deslocamento dos íons entre os sítios adjacentes. A condutividade iônica nos eletrólitos poliméricos ocorre devido à criação de um ambiente favorável devido à movimentação das cadeias de polímero na fase amorfa. O movimento da cadeia pode ser ordenado, decorrente da movimentação de pequenos segmentos da cadeia polimérica, ou aleatório, decorrente da coordenação adjacente dos íons, permitindo assim o deslocamento iônico [34]. A consequência desta dinâmica local é que o volume livre se mantém constante sendo criado e destruído.

Para que o transporte iônico ocorra, o volume livre, ou mais especificamente o sítio de coordenação, deve ser criado pela dinâmica na cadeia adjacente ao sítio já existente [35]. Nesse caso, o íon pode migrar para um novo sítio de coordenação, onde irá permanecer até que a dinâmica ditada pela cadeia disponibilize outro sítio adjacente. Fica claro que a dinâmica da cadeia exerce um papel fundamental no transporte iônico. A movimentação de grupos de átomos é usualmente lenta, limitando a taxa de deslocamento e, conseqüentemente limitando a condutividade iônica [21].

Outro ponto fundamental na teoria de condução iônica é a forma como os íons estão dissociados. Através de análises espectroscópicas, foi determinado que os grupamentos responsáveis pela condutividade podem formar aglomerados iônicos. A presença desses aglomerados está intimamente ligada à concentração de grupos iônicos e ao tipo de matriz polimérica. A mobilidade dos aglomerados é menor que a dos íons livres, diminuindo a condutividade [36, 37].

Uma teoria de agregados iônicos para membranas perfluoradas é apresentada por Gierke e colab. citado por Dalla Costa [10], que propuseram que estas membranas apresentam uma separação de microfases, estrutura heterogênea, uma delas com caráter hidrofílico e outra com caráter hidrofóbico. A fase hidrofóbica contínua é constituída pela matriz polimérica fluorada, no interior da qual se distribuem microdomínios hidrofílicos formados pela agregação de grupamentos sulfonados, em uma configuração denominada micela inversa. Esses microdomínios, chamados de “clusters”, apresentam forma esférica com um diâmetro de 10 Å, formando uma rede de condução iônica na matriz polimérica isolante, ou seja, o transporte iônico nas membranas perfluoradas, como a Nafion® é controlado pela percolação, o que significa que a conectividade dos agregados iônicos é crítica, pois o transporte iônico é feito através desses agregados.

3.5 Caracterização dos precursores poliméricos e das membranas

As técnicas de caracterização de polieletrólitos e das membranas são selecionadas dependendo do tipo da aplicação e da propriedade em estudo. Têm sido utilizadas as mesmas técnicas tradicionalmente empregadas para a caracterização dos sistemas poliméricos em geral, tais como: análises térmicas, espectroscópicas e microscópicas.

As técnicas de análise térmica, como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), têm sido fundamentais na avaliação da estabilidade térmica dos polieletrólitos e das membranas, bem como na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade. Análises espectroscópicas, tais como Infravermelho, Raman, ressonância magnética nuclear (RMN), permitem avaliar a natureza química dos polímeros, bem como acompanhar as reações de funcionalização e obtenção de polieletrólitos. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem sido utilizada para avaliar a morfologia do material observando-se a ocorrência de separação de fases e o tamanho dos domínios formados.

Os polímeros e as membranas que apresentam características de polieletrólitos são normalmente também caracterizados na sua forma sólida com relação a sua capacidade de troca iônica, o seu grau de inchamento e sua condutividade iônica, técnicas descritas a seguir.

3.5.1 Deteminação do grau de sulfonação e capacidade de troca iônica

O grau de sulfonação (DS), dado em percentagem, indica o número de grupos sulfônicos presentes por mol de polímero sulfonado e pode ser obtido via volumetria de neutralização e posterior uso da Equação 4.

$$DS = \frac{0,110 \times M_{(NaOH)} \times V_{(NaOH)}}{W - 0,08 \times M_{(NaOH)} \times V_{(NaOH)}} \times 100\% \quad (4)$$

onde: $M_{(NaOH)}$ é a molaridade da solução padrão de NaOH, $V_{(NaOH)}$ é o volume da solução (ml) necessário para neutralizar o meio, W é a massa da amostra (g) e 110 é a massa molar da unidade monomérica [29, 38].

A capacidade de troca iônica (IEC) indica o número de mili-equivalentes do íon em 1 g de polímero e pode ser calculada a partir do grau de sulfonação. A IEC das resinas sulfonadas foi calculada pela Equação 5, onde 81 é a massa molar do grupo –SO₃H.

$$IEC = \frac{1000 \times DS}{110 + 81 \times DS} \quad (5)$$

3.5.2 Absorção de água e grau de inchamento de membranas poliméricas

Um aspecto extremamente importante a considerar no estudo das interações entre as membranas e os íons por ela transportados, é o efeito do grau de hidratação da membrana. Muitos trabalhos têm estudado o efeito da quantidade de água absorvida pelos diversos tipos de membranas nas suas propriedades condutoras, bem como da influência dos íons na hidratação [21, 29, 38].

A quantidade de água absorvida pela membrana influenciará não só as deformações físicas que esta pode sofrer, mas principalmente a suas propriedades condutoras, as quais são fortemente dependentes deste parâmetro.

A Tabela 2 apresenta a quantidade de água absorvida por sítio ácido em função da umidade relativa e da condutividade iônica da membrana comercial Nafion, segundo Savadogo [38].

Tabela 2 - Absorção de água por sítio ácido e condutividade iônica da membrana Nafion em função da umidade relativa [38]

Umidade Relativa (%)	Absorção de água (H ₂ O/sítio ácido)	Condutividade 25°C (S.cm ⁻¹)
9	1	1,10 x 10 ⁻⁴
31	3	1,40 x 10 ⁻³
58	5	8,00 x 10 ⁻³
81	10	2,10 x 10 ⁻²
100	19	6,20 x 10 ⁻²

Estudo da natureza das forças de interação responsáveis pela absorção da água pelas membranas ionoméricas possibilita prever pelo menos dois fatores que irão determinar a quantidade de água absorvida:

a. O aumento da quantidade de ligações cruzadas no polímero reduz a absorção de água e o grau de inchamento, por reduzir a possibilidade de separação das cadeias;

b. O pK_a dos grupamentos fixos e o número de unidades de grupamentos por volume de membrana irão influenciar a absorção de água, a qual será favorecida por grupamentos fortemente ácidos e em altas concentrações.

Considerando esses dois fatores, Kreuer e colab. [22] fizeram um estudo da relação entre absorção de água e mobilidade protônica em PEEK sulfonado e em membranas feitas com PEEK sulfonado e poli(benzil imidazol) (PBI) como matriz. Foi observado que quanto maior a quantidade de grupos ácidos, ou seja, o grau de sulfonação, maior o volume de água absorvido, o que acarreta também em grande mobilidade iônica nessas membranas. Por outro lado, quando adicionado um polímero básico (PBI), que possibilita a formação de ligações cruzadas (ácido/base), o grau de inchamento (absorção de água) diminui, também ocasionando a diminuição da mobilidade dos íons.

3.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A investigação da condutividade iônica em polieletrólitos pode ser realizada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A técnica proporciona informações sobre diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo. De fato, a espectroscopia de impedância é um método analítico empregado em estudos eletroquímicos bem como em diversos campos da ciência de materiais, como por exemplo, no estudo dos fenômenos de transporte e condutividade através de membranas íon-seletivas [39, 40, 41, 42, 43].

- ***Teoria a.c. análise do plano complexo***

O princípio da técnica consiste em aplicar uma tensão senoidal (volts) em uma célula eletroquímica e, em consequência, uma corrente senoidal irá fluir. A voltagem senoidal e a corrente de resposta podem ser matematicamente expressas por $\Delta E \sin \omega t$ e $\Delta I \sin (\omega t + \theta)$, respectivamente, onde E é a voltagem aplicada; I a corrente; ω a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e t é o tempo.

A impedância é definida pelo plano complexo e a sua magnitude dada pela equação $|Z| = |\Delta E / \Delta I|$. O ângulo de fase θ é a diferença de fase entre a voltagem aplicada e a corrente resultante. A impedância é uma quantidade vetorial, possuindo magnitude e direção. A impedância complexa pode ser descrita tanto pelos escalares $|Z|$ e ângulo θ quanto pelos componentes reais e imaginários no plano complexo.

A impedância eletroquímica de células contendo elementos elétricos como resistência pura, capacitância pura e a combinação desses elementos em série e paralelo pode se constituir num resistor, capacitor ou numa combinação destes, respectivamente. Quando uma célula eletroquímica contém o valor de um resistor puro significa que pode ser expressa matematicamente através da fórmula: $\Delta E / \Delta I = |Z| = R$ e $\theta = 0$.

O diagrama de Nyquist, Figura 7 (a), mostra o plano de impedância complexo de um resistor. A relação entre $|Z|$ e o θ para um resistor puro permanece a mesma para todas as frequências de voltagem. O resistor é um elemento que não depende da frequência.

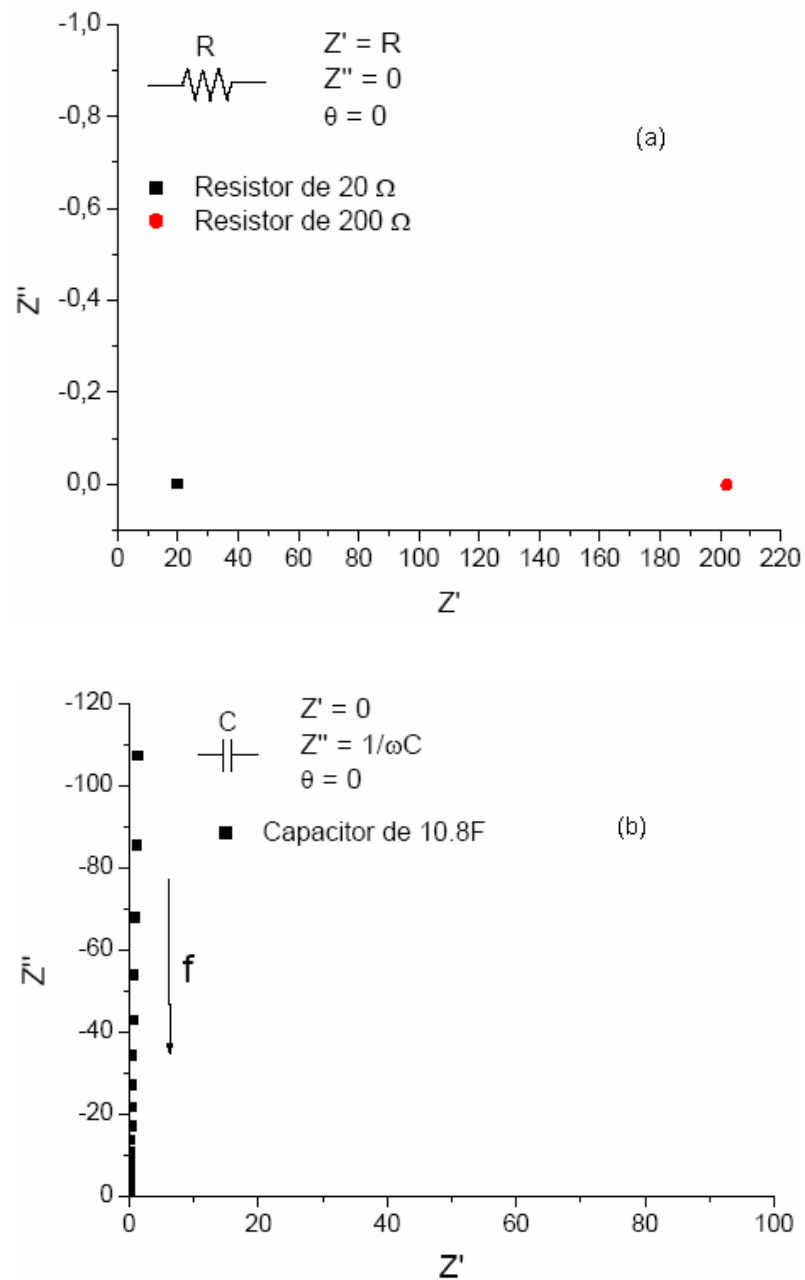


Figura 7 – Diagrama de Nyquist de resistor de 20 e 200 Ω (a); plano complexo de capacitor 10,8 F (b) [39]

Uma célula eletroquímica para eletrólito sólido não contém resistência pura, devendo conter um elemento capacitivo. Quando uma célula eletroquímica contém um capacitor puro, as ondas de voltagem e corrente, numa dada frequência, apresentam ângulo de fase de 90° . Através da aplicação da teoria a.c., a impedância dos elementos elétricos puros podem ser expressos matematicamente através das relações: $Z' = R$ para resistência; $Z'' = 1/j\omega C$ para capacitância e $Z'' = j\omega L$ para indutância, onde $j = \sqrt{-1}$. O valor de Z para um capacitor puro depende do valor da capacitância (C) e do valor da frequência angular (ω). O efeito da mudança de frequência é ilustrado pelo plano de impedância, diagrama de Nyquist [Figura 7(b)].

Células eletroquímicas reais não possuem análogos elétricos isolados, mas combinações de elementos de resistência, capacitância e indutância. Nessa discussão, os elementos eletroquímicos ficarão restritos a resistores e capacitores, embora os indutores freqüentemente estejam presentes nas células reais. Uma célula eletroquímica consiste de um eletrólito sólido e do eletrodo, e pode ser considerada como uma “caixa preta” elétrica. Na análise do plano complexo, a meta é exatamente descobrir quais as combinações de elementos presentes nesta “caixa preta”, através da modelagem dos dados experimentais da variação da frequência usando combinações de resistores e capacitores. Assim, a determinação do circuito equivalente se constitui numa ferramenta fundamental para análise do plano complexo.

- ***Resistor e capacitor em série***

O circuito em série de um capacitor (C_s) e de um resistor (R_s) pode ser descrito matematicamente por: $Z = R_s + 1/j\omega C_s = R_s - j/\omega C_s$, desde que: $Z = Z' - jZ''$, $Z' = R_s$ e $Z'' = 1/\omega C_s$. Através do diagrama de impedância mostrado na Figura 8 (a), é possível obter os valores de Z' e Z'' em diferentes frequências e calcular os valores de R_s e C_s . No gráfico de resposta obtido, todos os pontos formam uma linha vertical paralela ao eixo de y , i.e. Z' .

- ***Resistor e capacitor em paralelo***

No caso de um circuito em paralelo, o gráfico resultante tem a forma de um semicírculo, conforme mostra a Figura 8 (b). Para circuitos em paralelo, a impedância pode ser relacionada à resistência (R_p), à capacitância (C_p) e à frequência angular (ω). Para se obter expressões que permitam calcular os valores de C_p e R_p a partir dos valores de Z' e Z'' do gráfico de impedância, são necessários alguns rearranjos matemáticos.

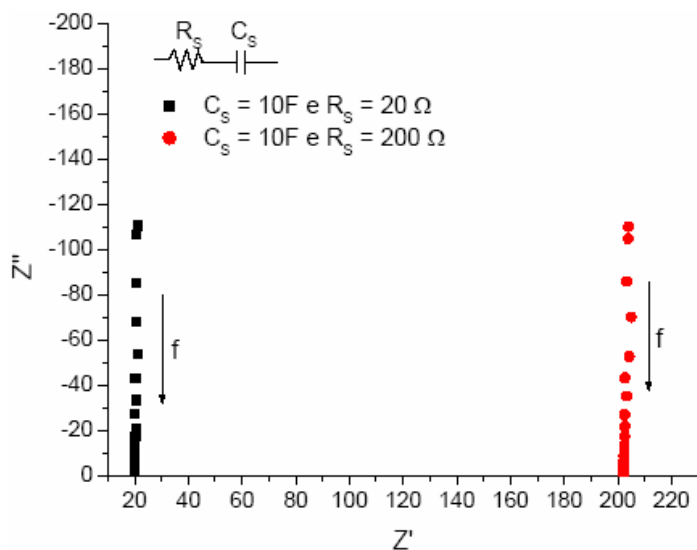
- ***Plano Complexo de um eletrólito sólido ideal***

Embora a interpretação dos dados de impedância não seja trivial, a utilização desta técnica é muito importante para a caracterização de eletrólitos sólidos. O circuito elétrico de referência que simula uma célula eletroquímica ideal é aquele de um resistor e capacitor em paralelo cujo diagrama de impedância, diagrama de Nyquist, foi mostrado na Figura 8(b).

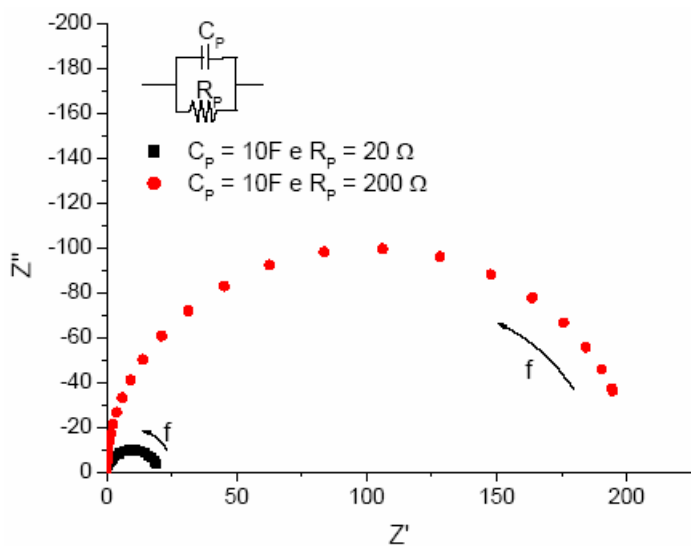
A célula eletroquímica para um eletrólito consiste de um eletrólito sólido colocado entre dois eletrodos. Os eletrodos são feitos de um material que bloqueia a condutividade dos íons e, por isso, o circuito é representado por uma resistência em série com uma resistência e um capacitor em paralelo. A Figura 9 mostra um esquema de célula eletroquímica, diagrama de impedância e o circuito equivalente para um eletrólito sólido ideal.

Os componentes do circuito da Figura 9 (c) podem ser descritos como capacitância referente à dupla camada devido à interface eletrodo/eletrólito (C_{dl}), a resistência (R) do eletrólito sólido e a capacitância geométrica do eletrólito (C_g). O gráfico de impedância no plano complexo é uma combinação entre um semicírculo e uma reta paralela ao eixo imaginário devido ao elemento capacitivo da interface eletrodo/eletrólito associada ao eletrodo. O semicírculo é causado pela combinação em paralelo da resistência com a capacitância geométrica. Na prática, os eletrólitos sólidos

não se comportam idealmente e algumas alterações no circuito devem ser feitas para ajustar o comportamento real da célula eletroquímica ao circuito equivalente,



(a)



(b)

Figura 8: Diagrama de Nyquist de um capacitor e resistor (circuitos com resistores de 20 e 200 Ω e capacitor de 10F). (a) associação em série e (b) associação em paralelo [39]

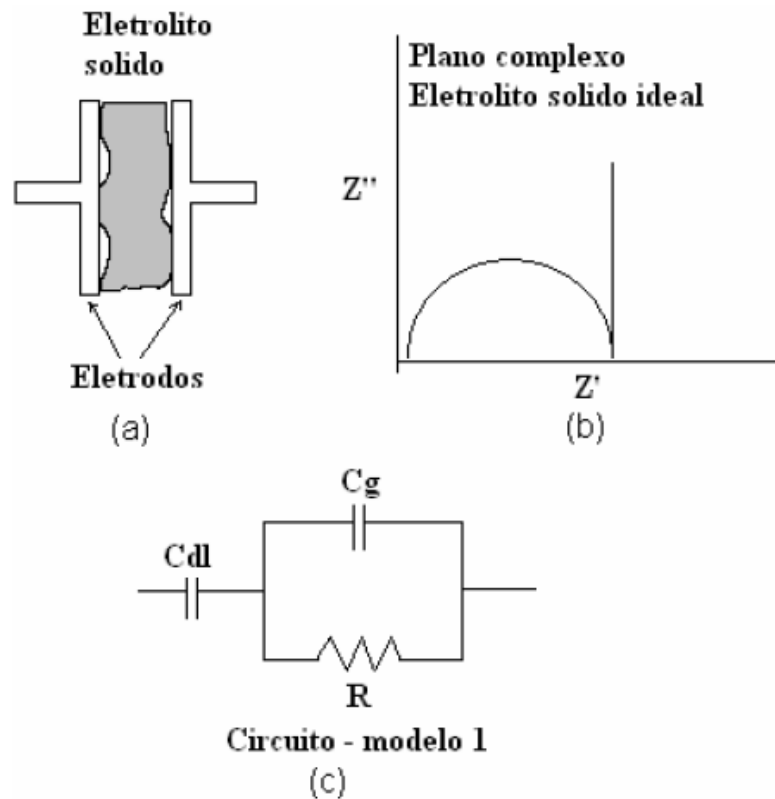


Figura 9 - Eletrólito sólido ideal: (a) Célula eletroquímica; (b) diagrama de Nyquist e (c) circuito equivalente [39]

- ***Aplicação no estudo do transporte iônico em membranas íon-seletivas***

Os fenômenos de transporte iônico e a condutividade através de membranas íon-seletivas podem ser resultado de uma mistura de processos de condução iônica e eletrônica e o valor apresentado é geralmente resultante desses processos. De fato, um grande número de trabalhos podem ser encontrados na literatura [41, 42, 43] nos quais a impedância eletroquímica é a principal ferramenta utilizada para o estudo do transporte iônico em membranas.

Armstrong e colab. (41) propuseram um tratamento matemático para os dados obtidos por EIE para sistemas com eletrodo modificado com polímeros condutores.

Assume-se que a camada polimérica é homogênea, que a eletroneutralidade no interior do filme se mantém exceto nas interfaces, que somente elétrons podem atravessar a interface eletrodo/polímero e que somente ânions podem atravessar a interface polímero/solução. Nesse caso, as seguintes regiões deveriam ser observadas na representação de Nyquist para eletrodo modificado em contato com uma solução eletrolítica (Figura 10). A resposta em altas frequências (região I) consiste na adição à solução eletrolítica (onde pode ser atribuir uma resistência (R) do eletrólito em paralelo a um capacitor (C) do eletrólito) de um semicírculo devido à resistência do polímero (R_p) em paralelo com sua capacitância (C). Conhecendo-se a espessura d do filme, a condutividade δ pode ser calculada através da Equação 6, onde A é a área do eletrodo.

$$R_p = \frac{d}{A\delta} \quad (6)$$

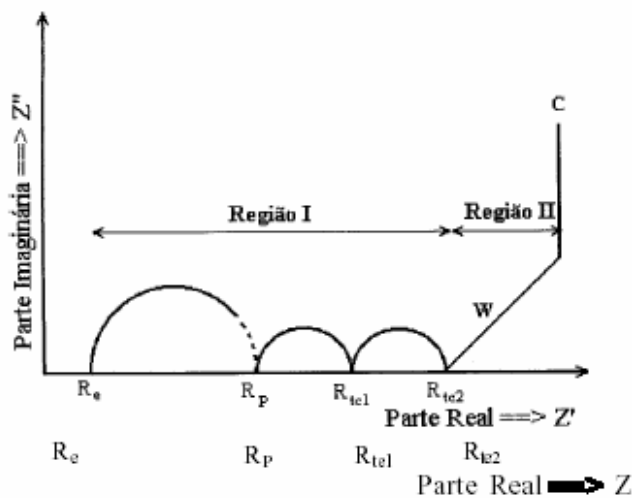


Figura 10 - Diagrama de Nyquist teórico para um sistema eletrodo/ Polímero condutor/solução proposto por Armstrong (41)

Na Figura 10, para frequências um pouco mais baixas dentro da região I, aparecem dois semicírculos de transferência de carga, i.e. R_{tc1} para a transferência de carga na interface eletrodo/polímero e R_{tc2} para transferência aniônica na interface polímero/solução. Se a transferência de carga em uma ou ambas interfaces for muito rápida, o semicírculo não será visualizado. Após as regiões de transferência de carga, existirá geralmente a região de Warburg (W) devida à difusão de íons no polímero.

Este modelo foi utilizado para estudar o comportamento de filmes de politiofeno depositados eletroquimicamente sobre eletrodos de platina em soluções de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio/acetonitrila [41].

Silva e colab. [42] apresentaram um estudo da condutividade de membranas sulfonadas de poli(estireno-co-acrilonitrila) (PSAN-SO₃H) em função do grau de sulfonação. Através do mesmo método utilizado por Armstrong [41] para interpretação dos espectros de impedância, foram obtidos os valores de resistência para cada membrana e calculados os valores de condutividade entre 10^{-8} e 10^{-4} S.cm⁻¹.

Dalla Costa e colab. [43] utilizaram a técnica de impedância com o objetivo de obter informações a cerca dos processos e fenômenos de transporte que regem a condutividade iônica da Nafion. Aparicio e colab. [44] avaliaram as variações na condutividade de membranas híbridas Nafion[®]/SiO₂-P₂O₅-ZrO₂ em função da temperatura e das condições de umidade relativa (RH). Aumentado-se os níveis de RH, as membranas avaliadas apresentaram aumento nos valores de condutividade iônica de 3×10^{-4} para 1×10^{-3} a 80°C e de 5×10^{-5} para 3×10^{-4} a 150°C. Em outro trabalho, Cappadonia e colab. [45] também estudaram o efeito dos níveis de hidratação e da temperatura na condutividade da membrana Nafion. A condutividade da membrana aumenta com a temperatura até 80°C, e a partir dessa temperatura a condutividade diminui pois diminui significativamente o grau de hidratação da membrana. Tanto o trabalho desenvolvido por Aparicio, quanto o de Cappadonia mostram que a condutividade das membranas é fortemente dependente do seu nível de hidratação.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, estão citados os materiais utilizados, o método de sulfonação da resina polimérica e as técnicas utilizadas na caracterização dos polieletrólitos e membranas.

4.1 Materiais

Foram utilizadas duas resinas hidrocarbônicas aromáticas, Unilene B120 e BS140 com massa molar de 800 e 1100 g/mol, respectivamente, gentilmente doadas pela Petroquímica União (SP). Foram utilizados como reagentes ácido sulfúrico (Nuclear 95–98%), 1,2–dicloroetano (Synth, p.a.) e anidrido acético (Synth, p.a.), e fenolftaleína (Nuclear). Álcool metílico (F. Maia, p.a.), álcool etílico (F. Maia, p.a.), hexano (Quimex), dimetilformamida (DMF) (Nuclear e Vetec) e NaOH (Quimex, p.a.) foram usados como recebidos. Na confecção de membranas com as resinas sulfonadas foi utilizado PVDF (Solef 1008) da Solvay.

4.2 Sulfonação da resina estirênica

A sulfonação das resinas hidrocarbônicas foi realizada em balão de vidro de 250 ml de três bocas sob atmosfera de N₂ e agitação mecânica. Como agente sulfonante foi utilizado sulfato de acetila preparado de acordo com o procedimento desenvolvido por Makoswki [18].

O agente sulfonante foi preparado misturando-se uma quantidade fixa de 1,2-dicloroetano (C₂H₄Cl₂) e anidrido acético em um balão volumétrico provido de refrigeração e agitação, sob atmosfera inerte de N₂. À mistura resfriada (T ~ -1°C) foi adicionado lentamente ácido sulfúrico concentrado, as quantidades de C₂H₄Cl₂ e ácido

sulfúrico na reação foram utilizadas na proporção de 3:1. A reação foi mantida sob agitação até a formação de uma solução homogênea e límpida à temperatura ambiente. À resina hidrocarbônica (10 g) dissolvida em 1,2-dicloroetano na temperatura de 60°C foi adicionada uma quantidade estabelecida, conforme Tabela 3, de sulfato de acetila previamente preparado. A mistura reacional foi então mantida a 60°C sob agitação por tempo determinado, conforme Tabela 3, sendo a reação interrompida pela adição de álcool etílico. A mistura foi agitada por 30 minutos e vertida em hexano, para precipitação do produto da reação, seguido de filtração. O produto da reação, de coloração escura, foi obtido na forma de pó.

A Tabela 3 apresenta a proporção molar agente sulfonante/resina hidrocarbônica, o tempo de reação utilizado nas reações de sulfonação e a nomenclatura adotada neste trabalho. Esta nomenclatura teve o objetivo de facilitar a comparação entre as amostras, por isso, os códigos numéricos referem-se ao grau de sulfonação aproximado obtido em cada reação, os quais estão discutidos no Capítulo 5.

Tabela 3 - Proporção agente de sulfonação/resina e tempo de reação

Resina	Amostra	$\frac{\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H (mol)}}{\text{polímero (mol)}}$	Tempo de reação (h)
B 120	B 7	0,4	2,0
B 120	B 11	0,4	3,0
BS 140	BS 12	0,4	3,0
B 120	B 15	0,6	2,5
B 120	B 17	0,6	3,0
B 120	B 19	0,8	2,5
B 120	B 21	0,8	3,0
B 120	B 24	1,0	2,5
BS 140	BS 25	1,0	2,5
B 120	B 29	1,0	3,0
BS 140	BS 33	1,5	2,5
BS 140	BS 37	1,5	3,0
BS 140	BS 45	2,0	2,5
BS 140	BS 55	2,0	3,0
B 120	B 58	2,0	3,0
BS 140	BS 63	3,0	2,5

4.3 Preparação das membranas

As membranas foram preparadas a partir de PVDF, usado como matriz, e da resina sulfonada. Foram preparadas misturas do homopolímero PVDF com as resinas sulfonadas em DMF nas percentagens em peso de PVDF/resina: 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70 e 20/80. A solução foi agitada durante 1 hora, vazada em placas de Petri e colocada em estufa a 70°C por 2 h para evaporação do solvente. Após secos os filmes apresentaram espessuras entre 0,15 e 0,30 mm, medido com um micrômetro.

4.4 Caracterização dos polímeros

As resinas hidrocarbônicas Unilene B120 e B140 foram caracterizadas quanto às suas propriedades químicas e térmicas, por análise de espectroscopia de infravermelho (FT-IR), termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Após a funcionalização da resina polimérica, esta foi caracterizada quanto ao seu grau de sulfonação (DS), conforme Eq. (4), e a sua capacidade de troca iônica (IEC), conforme Eq. (5), e analisada por espectroscopia de FT-IR, termogravimetria (TGA) e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os filmes feitos a partir da resina sulfonada e PVDF foram avaliados quanto ao seu grau de inchamento, densidade e por termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância eletroquímica. Estas técnicas estão descritas a seguir.

4.4.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Foi feita a caracterização das resinas Unilene B 120 e BS 140 e dos precursores poliméricos em um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer spectrum 1000, sendo analisados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Nessa frequência, a radiação infravermelha quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, sendo possível a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura do material e assim acompanhar as modificações nas estruturas químicas dos polímeros. As análises foram feitas em pastilhas de KBr.

4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permite acompanhar a perda de massa que ocorrem em uma amostra devida à elevação da temperatura ou com o tempo de análise. Variações na massa ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, como perda de material por volatilização, decomposição ou vaporização. As análises de TGA foram feitas em um aparelho da TA Instruments modelo 2050, sob atmosfera de N_2 . As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C/min. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg e a calibração do aparelho foi feita com oxalato de cálcio e alumínio.

4.4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As amostras foram analisadas em um calorímetro da TA Instruments modelo DSC 2910, com unidade de controle de temperatura TA 2100. As amostras na forma de filmes (5 mg) acondicionadas em cápsulas de alumínio foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min no intervalo de temperatura de 25 a 250°C.

4.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As análises de impedância foram realizadas em um analisador de resposta de frequência AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2 no intervalo de frequência 10 kHz – 10 mHz e amplitude de voltagem igual a 10 mV. A espessura dos filmes variou de 0,15 a 0,30 mm com área de aproximadamente 1,5 cm². Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente. A condutividade iônica (δ) dos filmes foi calculada conforme a Eq. (7), que relaciona a condutividade iônica (δ), a espessura do filme (l), a resistência do polímero (R) e a área transversal do material analisado (A).

$$\delta = \frac{1}{R} \times \left(\frac{l}{A} \right) \quad (7)$$

Para as medidas de impedância, os filmes poliméricos foram colocados entre dois eletrodos de aço inoxidável (SS304) sobre pressão constante, conforme o esquema simplificado da célula de medida de impedância eletroquímica mostrado na Figura 11.

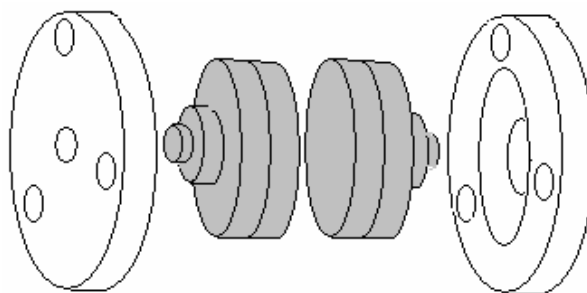


Figura 11 – Esquema do modelo da célula de medida de impedância eletroquímica

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Estudou-se a morfologia das membranas e sua variação com a composição a partir da análise de amostras fraturadas em banho de nitrogênio líquido. O equipamento

utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSN 6060, com as seguintes condições de análise: 10,0 keV e aumento de 800 vezes.

4.4.6 Determinação do grau de sulfonação (DS) e da capacidade de troca iônica (IEC)

O grau de sulfonação (DS), dado em porcentagem, foi determinado através de volumetria de neutralização. Uma quantidade do polímero sulfonado seco (0,3 g) foi dissolvida em álcool metílico, e a quantidade de íons H^+ da amostra foi determinada por titulação com uma solução padrão de NaOH (0,02 M), usando fenoftaleína como indicador.

O grau de sulfonação do polímero foi então calculado através da Eq. (4) (seção 3.5.1) e a capacidade de troca iônica, que indica o número de milli-equivalentes do íon em 1 g de polímero, foi avaliada a partir do grau de sulfonação, usando-se a Eq. (5) (seção 3.5.1).

4.4.7 Teste de inchamento

Os testes de inchamento de filmes da blenda polimérica foram realizados a 25°C. Foi utilizada água deionizada como solvente e as amostras com medidas 2,0 x 1,0 cm, com espessuras variando entre 0,15 e 0,30 mm foram preparados em triplicata. As amostras dos filmes das misturas foram previamente secas em estufa na temperatura de 50°C por 6 hs, pesadas e imersas em água por um período de 24 horas. Após isso, foram removidas do solvente e novamente pesadas.

O grau de inchamento (wt%) das membranas foi calculado através da relação entre o peso da amostra seca (PS) e o peso da amostra inchada (PI) a partir da Equação 8.

$$wt(\%) = \left(\frac{PI - PS}{PS} \right) \times 100 \quad (8)$$

4.4.8 Densidade

A densidade (peso específico) das membranas foi determinada utilizando-se um picnômetro de 25 ml. O método se baseia na determinação da massa e do volume da membrana utilizando-se um líquido de menor densidade. Dividindo-se a massa pelo volume obtém-se a densidade das membranas (norma NBR 11936). Essas medidas foram realizadas na temperatura de 25°C e com água deionizada como solvente ($\rho_{25^\circ\text{C}} = 0,9971$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho foram divididos em três seções. Primeiramente, são apresentados as propriedades químicas e térmicas das resinas hidrocarbônicas utilizadas e sua funcionalização, sendo avaliados as condições e composições específicas dos reagentes na síntese dos precursores poliméricos sulfonados. Em seguida, estão discutidas as características e propriedades das resinas sulfonadas visando seu uso como polieletrólito. Finalmente, são apresentadas as propriedades químicas, térmicas e eletroquímicas dos filmes das resinas sulfonadas em matriz polimérica de PVDF.

5.1 Características e funcionalização da resina hidrocarbônica

A resina hidrocarbônica aromática de petróleo conhecida como resina Unilene é obtida através da copolimerização de uma fração de resinificáveis, composta de estireno, indeno e seus metil derivados cujas unidades repetitivas são mostradas na Figura 12. A copolimerização ocorre na presença de catalisadores do tipo Friedel-Crafts, seguida de neutralização e lavagem com água. Ao final do processo, a resina é purificada, ganhando seu formato de escamas entre 1,5 a 3 cm de cor amarela acastanhada translúcidas. [46].

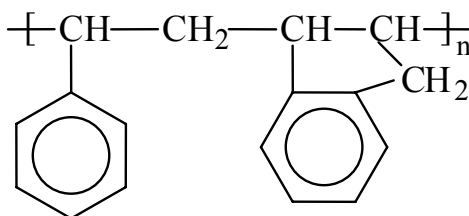


Figura 12 – Unidades repetitivas das resinas Unilene B 120 e BS 140

As resinas hidrocarbônicas são copolímeros aleatórios de estireno e principalmente indeno. São resinas obtidas via radical livre com baixa massa que varia de 800 a 1400 g/mol, por exemplo as resinas B120 e BS140, apresentam M_n igual a 800 e 1100, respectivamente.

A Figura 13 apresenta os espectros de FTIR das resinas B 120 e BS 140 as quais por se diferenciarem unicamente pela massa molar da cadeia polimérica, apresentando portanto espectros semelhantes. Nos dois espectros, observam-se picos em 703 cm^{-1} e 1602 cm^{-1} atribuídos ao estiramento das ligações C-H e C=C do anel benzênico, e picos em 2909 cm^{-1} atribuído às ligações CH_2 . Os picos em 3028 cm^{-1} correspondem às ligações C-H da cadeia polimérica [47].

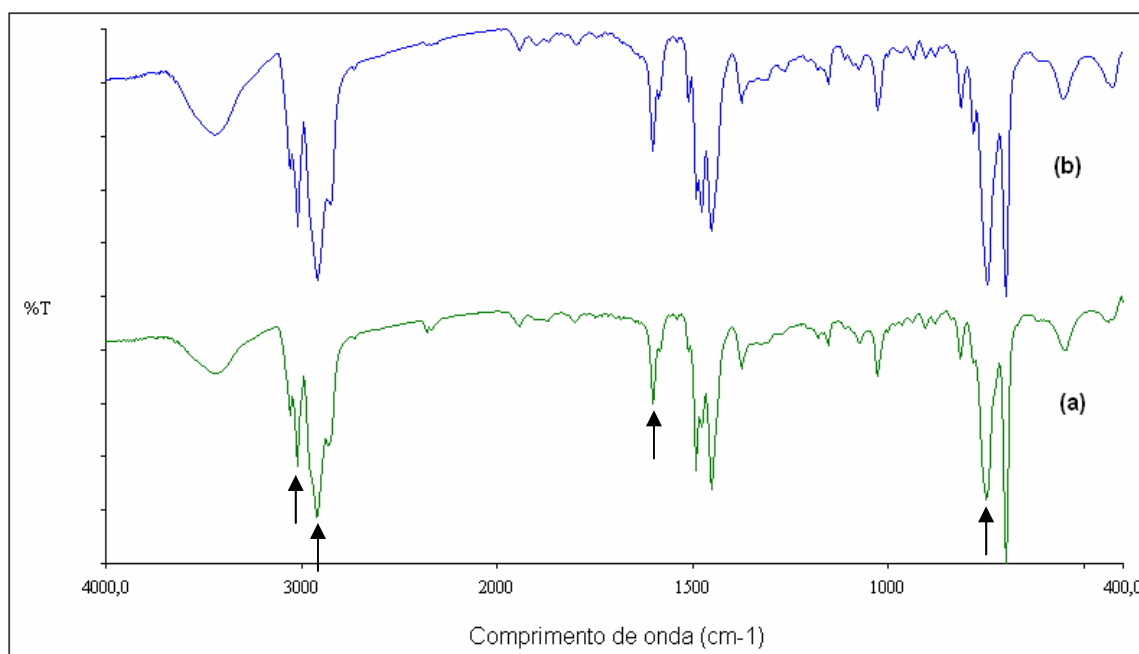


Figura 13 – Espectros de FTIR das resinas (a) Unilene B 120 e (b) Unilene BS 140

Pela análise da estabilidade térmica das resinas através das curvas termogravimétricas mostradas nas Figura 14 e 15, pode-se observar que o início da

degradação das amostras Resinas B 120 e BS 140 ocorre a partir de 200°C com grande perda de massa até 430°C, sendo que esta degradação ocorre em um único estágio. A Tabela 4 mostra os percentuais de perda de massa e resíduo das respectivas amostra de resina Unilene.

Tabela 4 - Temperatura de degradação, perda de massa e resíduo das resinas

Amostra	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Unilene B 120	404,37	99,0
Unilene BS 140	405,71	99,7

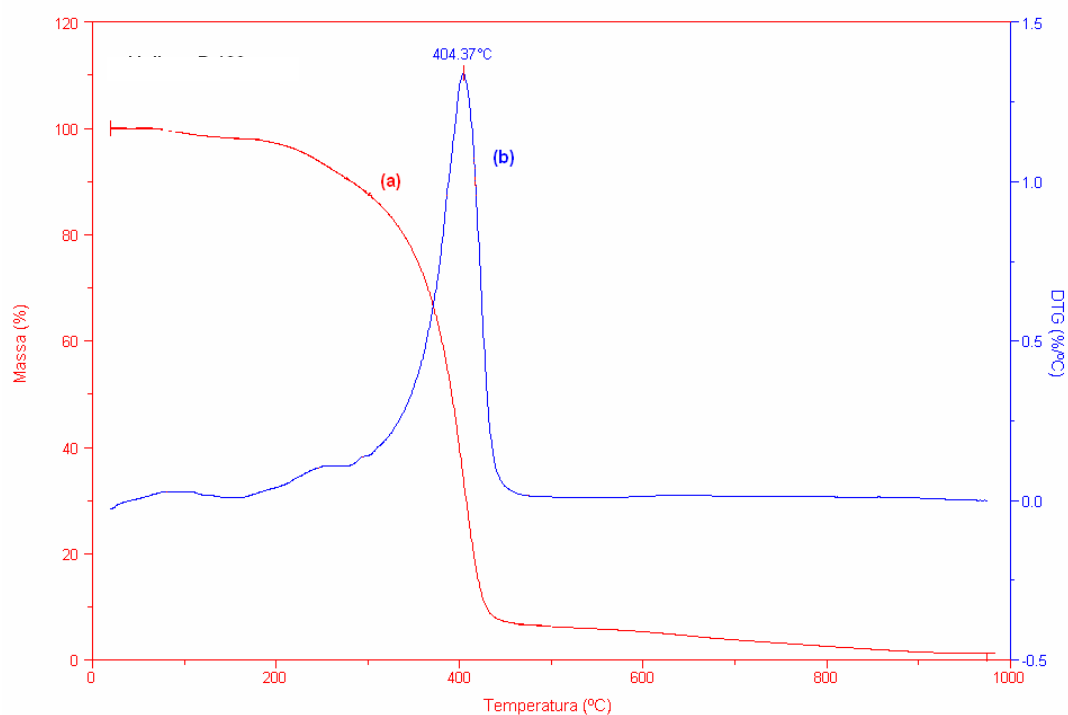


Figura 14 – TGA da curva da perda de massa (a) e da derivada (b) resina Unilene B 120

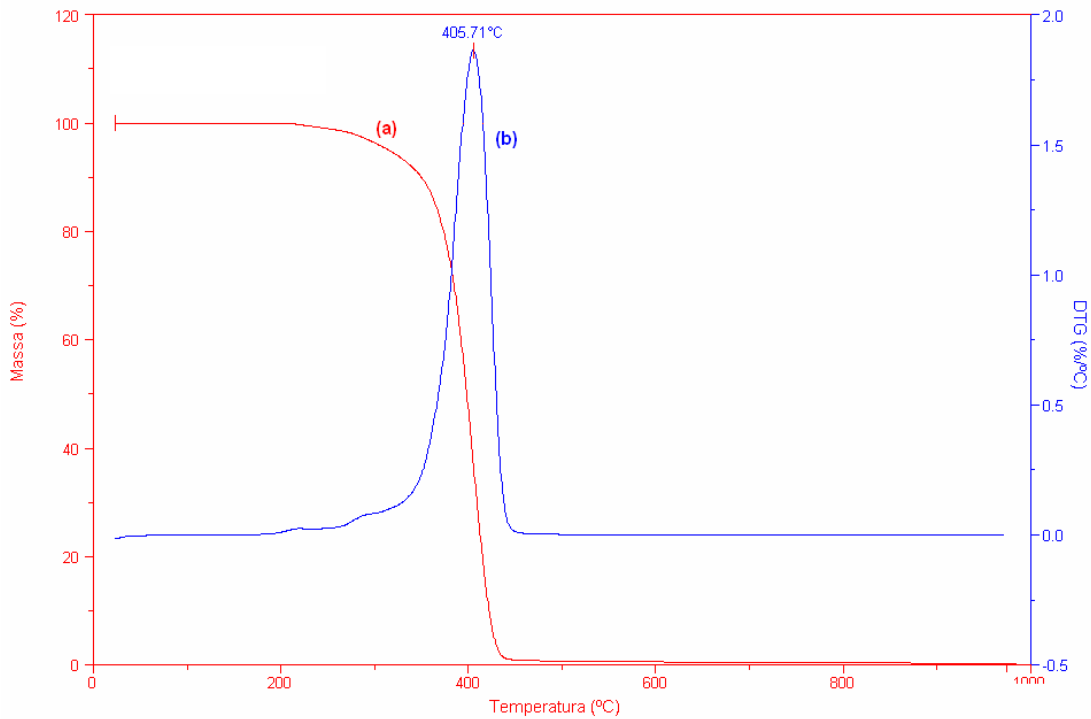


Figura 15 - TGA da curva da perda de massa (a) e da derivada (b) da resina Unilene BS

140

As Figuras 16 e 17 apresentam as curvas de DSC das resinas Unilene B 120 e BS 140, respectivamente, contendo as curvas endotérmicas e exotérmicas. Verifica-se que não há picos de fusão, sendo estas resinas amorfas, apesar de se observar primeiro aquecimento da resina B 120 absorção de calor na região de transição vítrea. As resinas B 120 e BS 140 apresentam T_g em torno de 99°C e 93°C, respectivamente, diferença esta devido à composição química do copolímero.

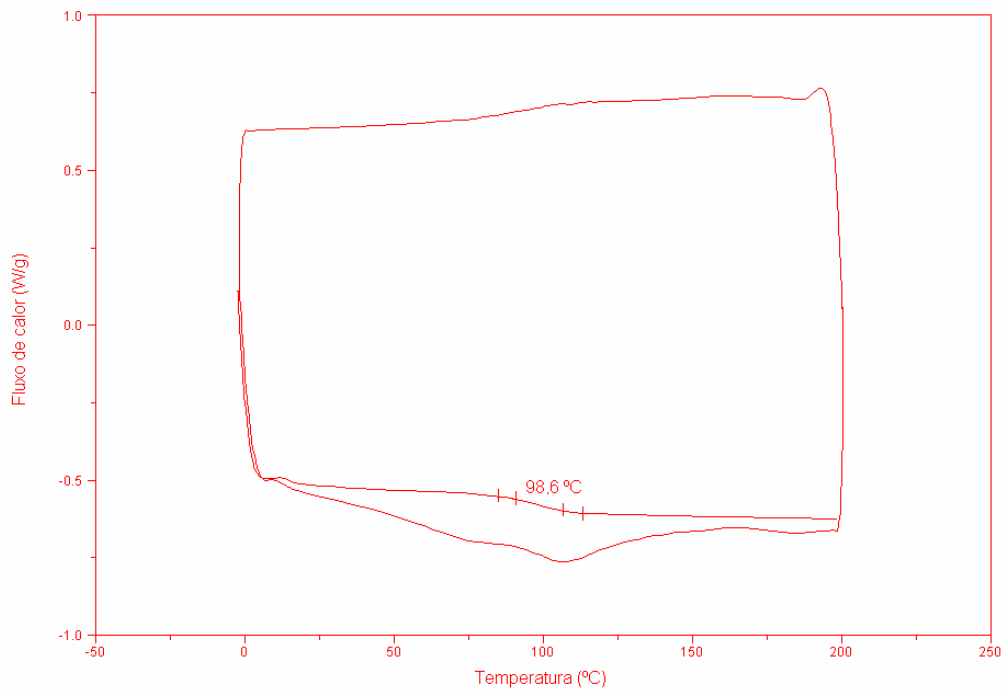


Figura 16 – DSC da resina Unilene B 120

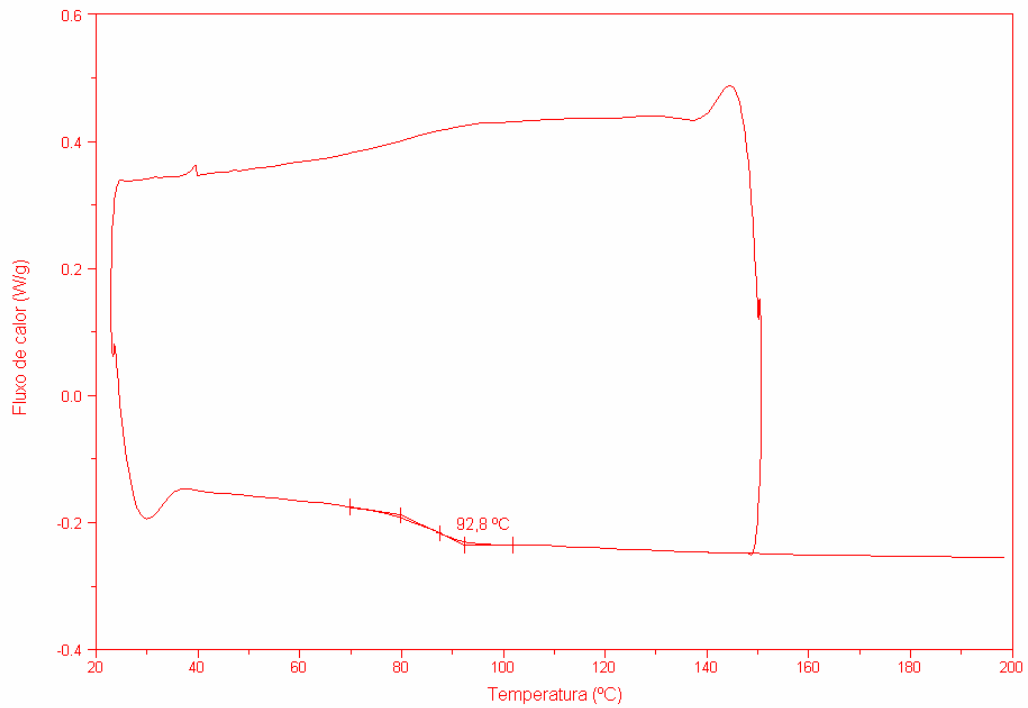


Figura 17 – DSC da resina Unilene BS 140

A funcionalização da resina foi feita através de reação de sulfonação, tendo sido inseridos grupos funcionais HSO₃ nos anéis aromáticos ligados à cadeia polimérica. A Figura 18 mostra um esquema simplificado da reação de obtenção do agente sulfonante e da reação de sulfonação das resinas hidrocarbônicas podendo ocorrer incorporação do grupo HSO₃ no anel benzênico de ambos monômeros [48]. Foi utilizado o sulfato de acetila como agente sulfonante, pois este constitui uma alternativa mais branda para a funcionalização de polímeros com grupamentos HSO₃, quando comparado ao ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorossulfônico [17].

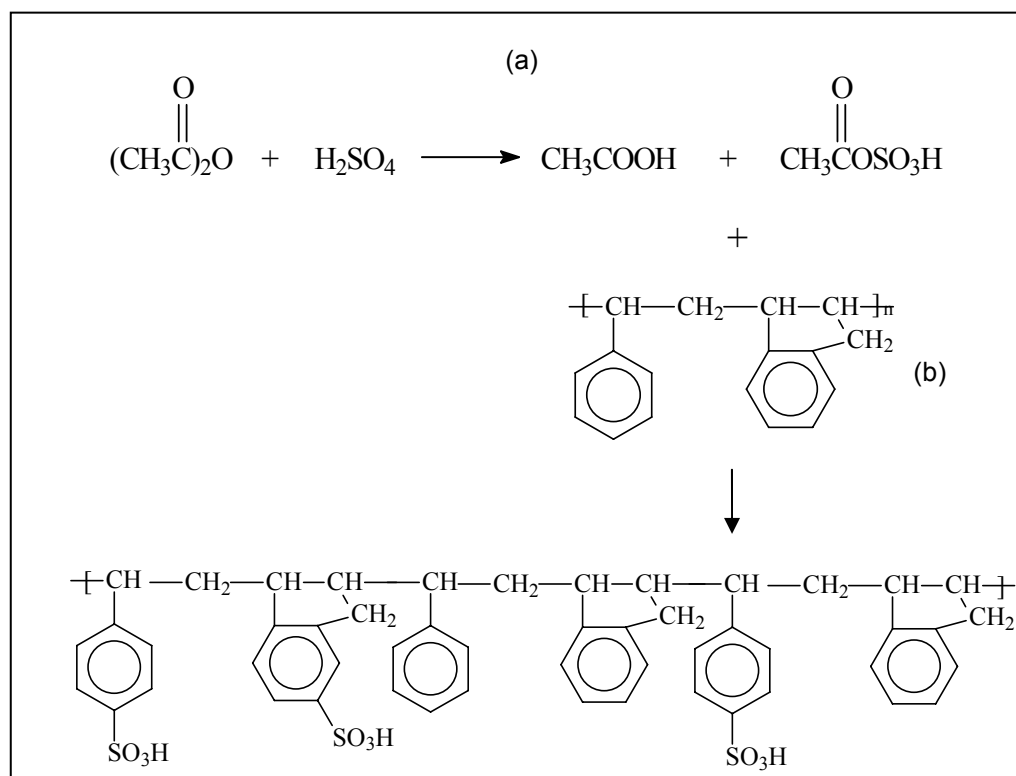


Figura 18 - Esquema das reações de obtenção (a) do agente sulfonante (sulfato de acetila) e (b) de sulfonação da resina hidrocarbônica

A extensão da reação foi acompanhada por FTIR e pela determinação do grau de sulfonação (DS) das resinas. As Figura 19 e Figura 20 mostram os espectros de FTIR da resina B 120 e de duas amostras desta resina sulfonadas (B 21 e B 58) e da resina BS 140 e de duas amostras da resina sulfonada (BS 55 e BS 37), respectivamente, obtidas em diferentes condições de reação. Observa-se que com a sulfonação da resina ocorre uma diminuição da banda em 703 cm^{-1} , referente às ligações C–H dos anéis aromáticos, o que indica que hidrogênios foram substituídos por grupos sulfônicos. Com a sulfonação, há também o aparecimento de uma banda em 610 cm^{-1} , atribuída à ligação do grupo sulfônico em posição para, e outra identificada no espectro entre 1150 e 1185 cm^{-1} , devido às vibrações simétricas das ligações S=O [47].

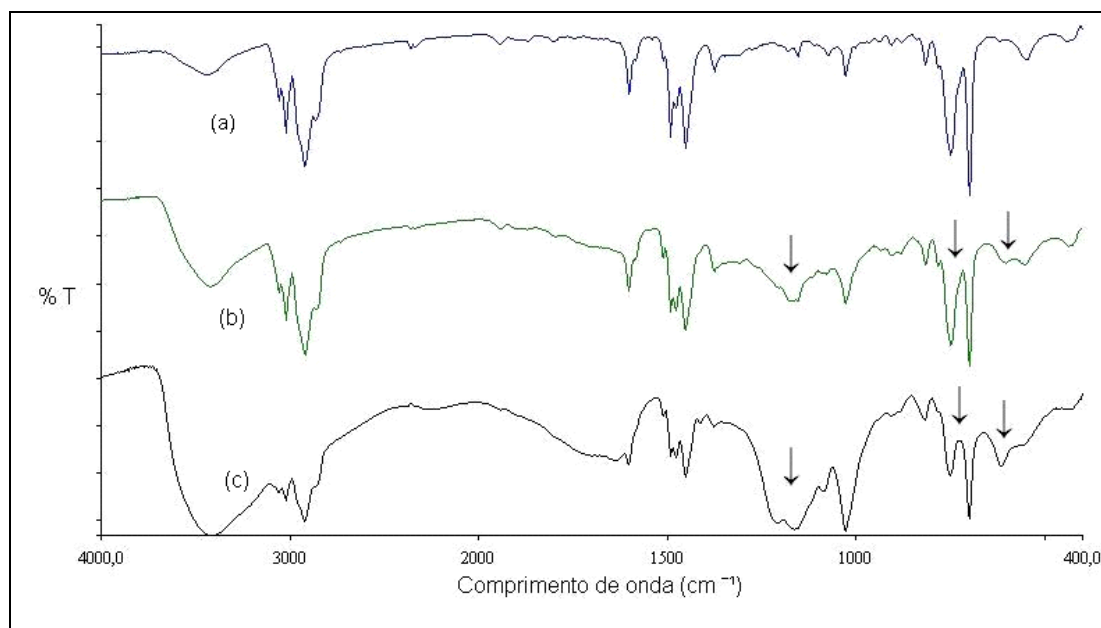


Figura 19 - Espectros de FTIR das resinas hidrocarbônicas (a) não-modificada (B120) e sulfonadas (b) B 21 e (c) B 58

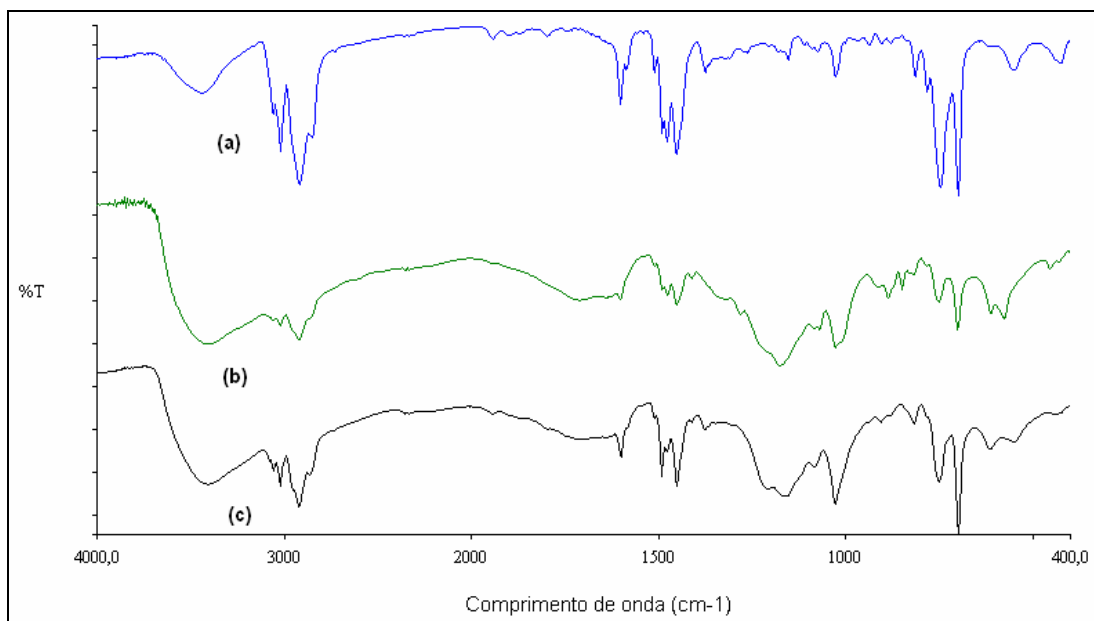


Figura 20 - Espectro de FTIR das resinas hidrocarbônicas (a) não-modificada (BS 140) e sulfonadas (b) BS 55 e (c) BS 37

A incorporação de grupos sulfônicos na resina causou alteração na cor dos polímeros de amarelo castanho translúcido a marrom escuro conforme o grau de sulfonação. Nas referências, constam trabalhos [18, 20] que mencionam a lavagem de polímeros submetidos às reações de sulfonação com água deionizada, no entanto, com o aumento do grau de substituição dos grupos sulfônicos, as amostras tornaram-se mais hidrofílicas dificultando essa lavagem. Em alguns casos, quando o grau de substituição foi bastante alto, acima de 37% de sulfonação, as resinas sulfonadas tiveram que ser reprecipitadas e lavadas com solvente de menor polaridade, nestes casos, foi utilizado o álcool metílico P.A. para tal finalidade.

As resinas B120 e BS140 foram sulfonadas em diferentes condições de tempo e temperatura, fatores que influenciaram na eficiência da reação e o grau de funcionalização do polímero. A Tabela 5 mostra as condições de reação que foram variadas neste estudo, o rendimento da reação e o grau de sulfonação (DS) da resina.

Pode-se notar que quanto maior o tempo de reação, maior o grau de sulfonação da resina. No entanto, o grau de sulfonação se mostrou mais sensível a variações na concentração do agente sulfonante, aumentando acentuadamente com o aumento deste, de em torno de 10 a 50%.

Tabela 5 – Condições da reação de sulfonação, rendimento e grau de sulfonação (DS) das resinas hidrocarbônicas

Resina	Amostra	$\frac{\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H (mol)}}{\text{polímero (mol)}}$	Tempo de reação (h)	Rendimento (%)	Grau de sulfonação (mol %)
B 120	B 7	0,4	2,0	89,6	7,2
B 120	B 11	0,4	3,0	86,0	11,9
BS 140	BS 12	0,4	3,0	80,2	12,3
B 120	B 15	0,6	2,5	84,2	15,0
B 120	B 17	0,6	3,0	79,9	16,9
B 120	B 19	0,8	2,5	75,0	18,6
B 120	B 21	0,8	3,0	75,6	20,9
B 120	B 24	1,0	2,5	73,0	24,3
BS 140	BS 25	1,0	2,5	69,4	25,3
B 120	B 29	1,0	3,0	71,8	28,9
BS 140	BS 33	1,5	2,5	70,0	33,2
BS 140	BS 37	1,5	3,0	65,8	37,0
BS 140	BS 45	2,0	2,5	67,0	45,0
BS 140	BS 55	2,0	3,0	65,4	55,6
B 120	B 58	2,0	3,0	65,0	58,4
BS 140	BS 63	3,0	2,5	45,2	63,0

Devido à solubilidade, pode-se observar que a massa de produto recuperado (i.e. o rendimento) diminuiu à medida que o grau de sulfonação aumentou, possivelmente devido à dificuldade de recuperação do produto do meio reacional. Quanto maior o grau de sulfonação da resina, maior a sua hidrofiliicidade. Assim o produto foi precipitado em hexano. Para altos graus de sulfonação como nas reações BS 45, B 58, BS 55 e BS 63, o produto precipitado chegou a ser totalmente solúvel em água. Nesse caso, como

mencionado acima, foi utilizado álcool metílico para lavar os produtos da reação. Nas reações nas quais foram obtidos graus de sulfonação inferiores a 20% verificou-se que as resinas continuaram sendo bastante hidrofóbicas sendo de fácil recuperação e lavagem, porém obteve-se uma baixa incorporação de grupos sulfônicos. Assim, o grau de sulfonação da resina pode ser controlado eficientemente através da variação na concentração dos reagentes (razão entre agente sulfonante e resina) e/ou do tempo de reação.

5.2 Características e propriedades da resina polieletrólito

A estabilidade térmica das diferentes resinas após a sulfonação pode ser comparativamente avaliada através das curvas de TGA de algumas amostras com diferentes graus de sulfonação, mostradas na Figura 21, e pela derivada da perda de massa, na Figura 22. As curvas de perda de massa das amostras das amostras BS 12, BS 25, BS 55 e BS 63 foram significativamente diferentes. Os valores de temperatura e percentuais de perda de massa destas amostras podem ser melhor visualizados na Tabela 6.

Todas as amostras apresentaram perda de massa a partir de 80°C. Com o aumento do grau de sulfonação, essa perda aumenta significativamente, o que pode ser justificado devido ao aumento da hidrofiliabilidade da resina e a tendência das amostras em absorver água do ambiente, que poderá posteriormente ser confirmado pela análise do grau de inchamento. Devido a isso, a perda de massa a 80°C pode ser atribuída à evaporação da água absorvida pela amostra.

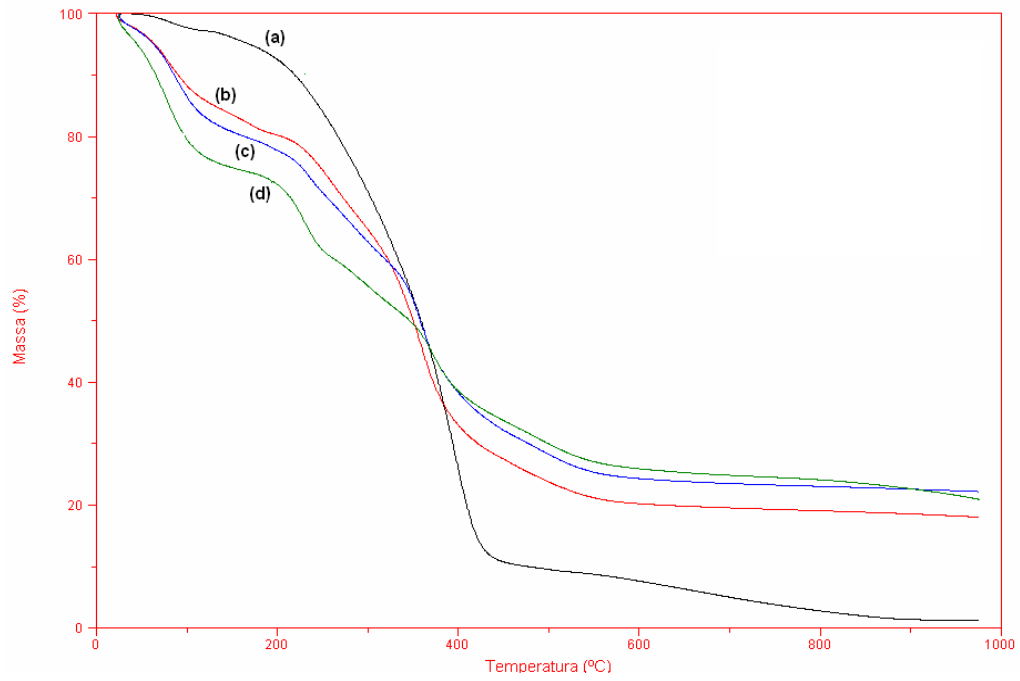


Figura 21 - TGA das amostras BS 12 (a), 25 (b), 55 (c) e 63 (d)

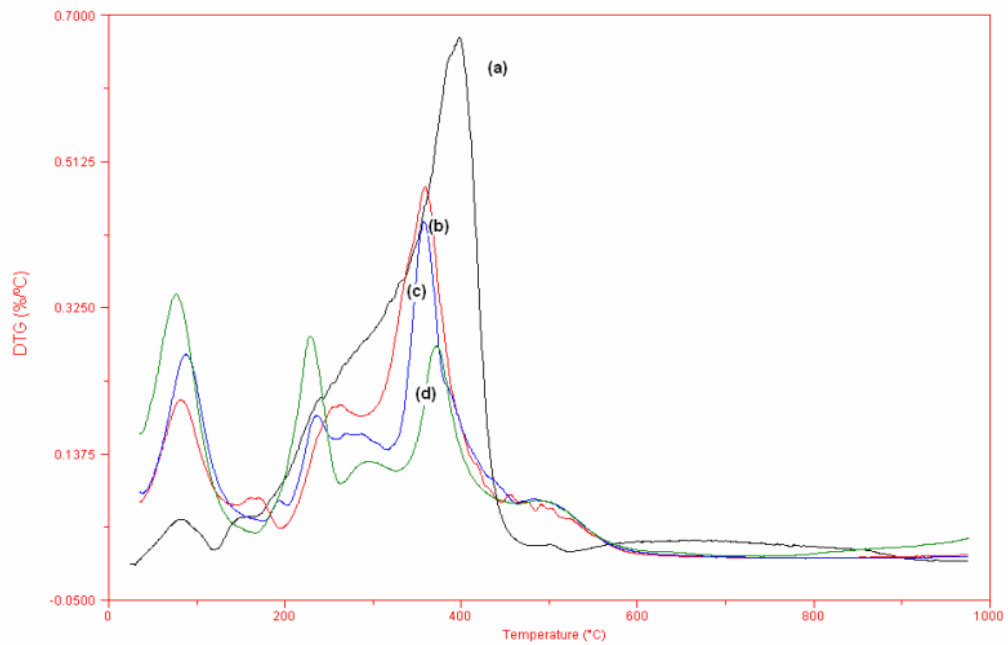


Figura 22 - Derivadas de perda de massa das amostras BS 12 (a), 25 (b), 55 (c) e 63 (d)

Tabela 6 - Temperaturas e percentual de perda de massa da resinas B 140 com graus de sulfonação de 12, 25, 55 e 63%

Amostra	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa acumulada (%)	Resíduo (%)
BS 12	82,6	2,8	2,8	1,3
	144	2,1	4,9	
	264	8,3	13,2	
	396	76,7	89,9	
	475-975	8,8	98,7	
BS 25	81,4	16,0	16,0	18,4
	161,5	3,3	19,3	
	263,7	12,9	32,2	
	358,7	39,5	71,7	
	454-975	9,9	81,6	
BS 55	87,5	20,5	20,5	22,4
	193,7	1,8	22,3	
	269,7	17,2	39,5	
	357,7	29,2	68,7	
	482-975	8,9	77,6	
BS 63	76,9	25,7	25,7	22,0
	261	20,0	25,7	
	371,8	25,9	71,6	
	484-975	6,43	78,0	

As perdas de massa próximo a 260°C podem ser atribuídas à decomposição dos grupos sulfônicos [19], e esta é maior quanto maior o percentual de sulfonação ou o aumento do grau de substituição na amostra. Verifica-se que a estabilidade térmica das resinas diminui com a introdução de grupos sulfônicos nos anéis aromáticos, sendo que antes da sulfonação, a perda de massa referente à degradação da cadeia polimérica só ocorre em torno de 400°C. A resina com um grau de sulfonação de 55% apresenta essa degradação próxima a 360°C. Um aumento da estabilidade da resina poderá ser favorecida por uma reticulação das cadeias macromoleculares ou a utilização da resina na forma de rede de polímero interpenetrante. Verifica-se também que há uma diferença significativa no resíduo das amostras após 900°C, entre a resina havendo um aumento de 1,3 em BS 12 para 22,4% em BS 63.

A capacidade de troca iônica (IEC) 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, tanto maior serão os valores de IEC. A Tabela 7 apresenta os valores de IEC (meq/g) a 25°C observa-se que o IEC aumenta com o grau de sulfonação da resina, variando de 1,0 a 3,6 meq/g para um grau de sulfonação de 12 a 58%, respectivamente, sendo esses valores similares aos dados obtidos na literatura [18, 27].

A impedância eletroquímica é uma técnica muito importante na caracterização de eletrólitos poliméricos sólidos, principalmente para a determinação da condutividade iônica destes materiais. Foram realizadas medidas com as amostras BS 12, BS 25, BS 33 e BS 55 para se avaliar a relação entre o grau de sulfonação e a condutividade, à temperatura ambiente.

Tabela 7– Capacidade de troca iônica (IEC) das resinas hidrocarbônicas sulfonadas

Amostra	Grau de sulfonação (mol %)	IEC (meq/g)
BS 12	11,9	0,99
B 17	16,9	1,34
B 19	18,6	1,52
B 21	20,9	1,65
BS 25	24,6	1,90
B 29	28,9	2,15
BS 33	33,2	2,41
BS 37	37,0	2,64
BS 45	45,0	3,03
BS 55	55,6	3,55
B 58	58,4	3,69

A determinação da condutividade iônica está relacionada com a determinação da resistência do eletrólito sólido (R), conforme a Equação 7 apresentada e discutida no item 4.4.4. Foram propostos circuitos equivalentes para descrever os diagramas de Nyquist obtidos para os eletrólitos sólidos. Partindo-se do modelo ideal para esses

eletrólitos, foi testada uma série de circuitos equivalentes descritos na literatura [40, 41, 42] a fim de se obter uma simulação mais adequada que descrevesse o sistema contendo a resina sulfonada.

As Figura 23 e 24 apresentam diagramas de Nyquist que mostram a variação da impedância com o grau de sulfonação das resinas. Nesses digramas, o diâmetro do semi-círculo formado nas altas freqüências fornece a resistência do eletrólito sólido. A amostra que apresentou maior resistência foi a resina BS 12 e sua ordem de grandeza não permitiu que os diagramas de impedância das demais resinas pudessem ser adicionados ao mesmo gráfico.

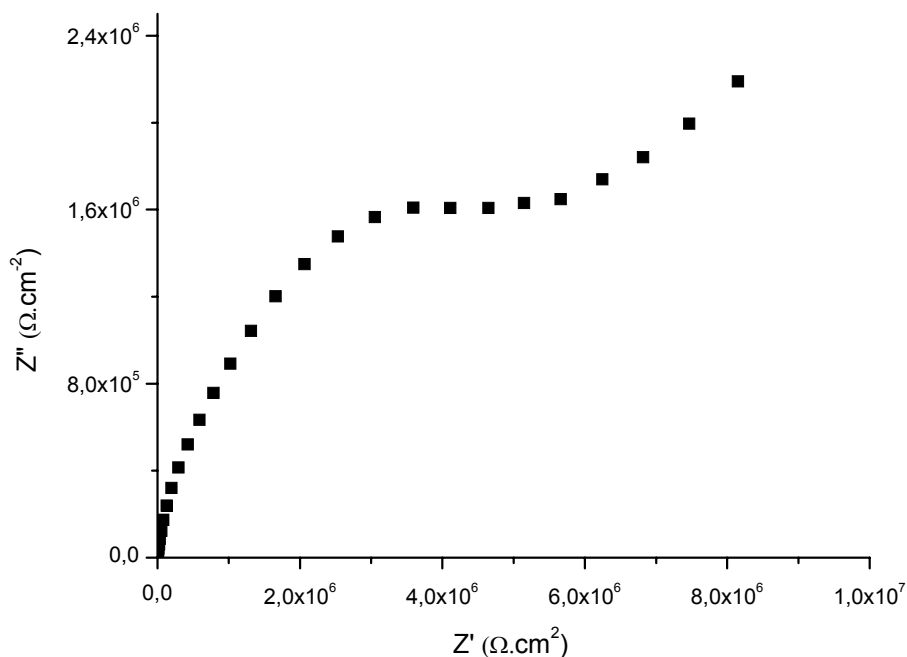


Figura 23 - Diagrama de Nyquist da BS 12.

Como pode ser visto na Figura 24, a amostra que apresenta menor resistência, ou seja, maior condutividade iônica é a resina resina BS 25, com grau de sulfonação de

25%. Nesta, o diâmetro do semi-círculo é menor que o diâmetro das curvas apresentadas pelas resinas BS 33 e BS 55, o que evidencia que há uma diminuição na condutividade das resinas sulfonadas com o aumento do grau de sulfonação a partir de 25%.

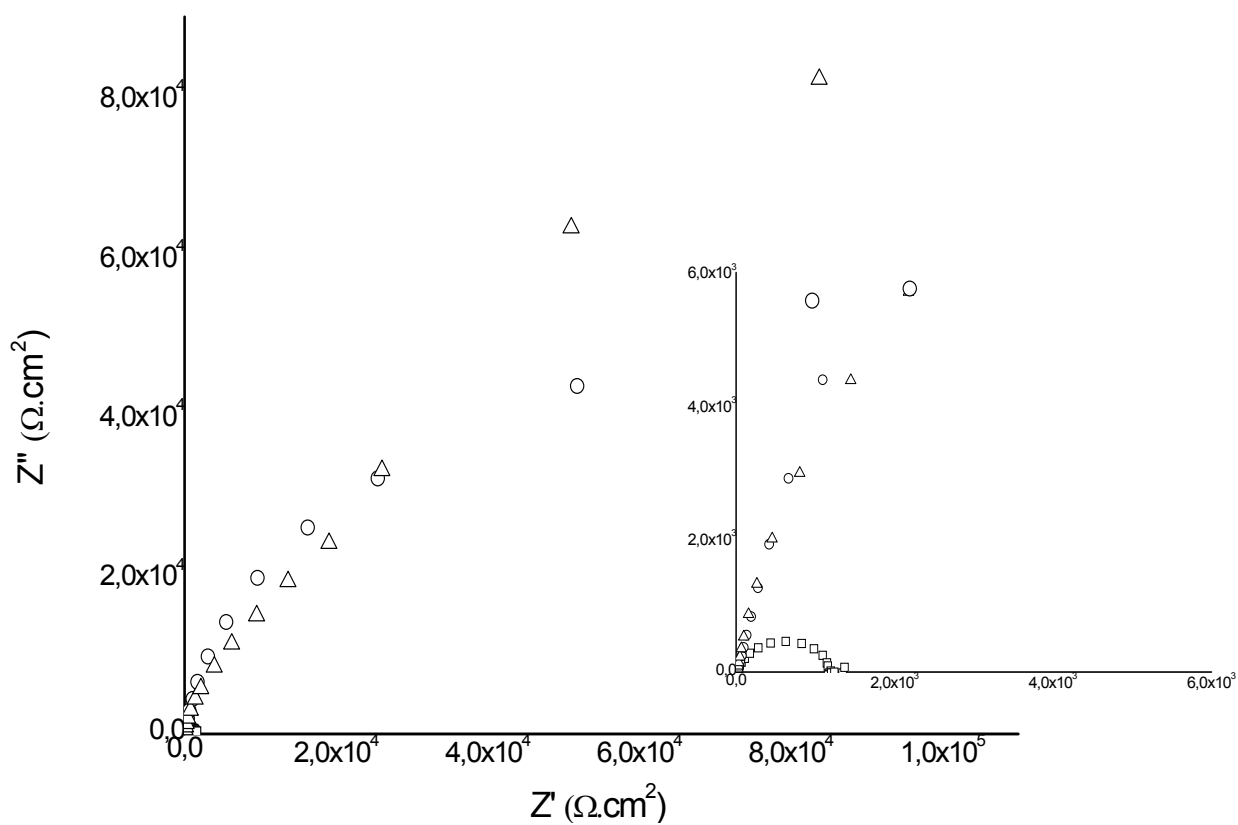


Figura 24 - Diagrama de Nyquist das resinas sulfonadas BS 25 (\square), BS 33 (\circ) e BS 55 (Δ), com “zoom” na região inicial do gráfico

A Tabela 8 mostra os valores de resistência e de condutividade dos polieletrólitos avaliados. Para a resina com grau de sulfonação de 12% obteve-se um valor de resistência de 7,36 M Ω e com o aumento do grau de substituição para 25% a resistência passa a ser de 1,225 k Ω , ou seja, com o aumento do número de grupamentos HSO₃, há uma expressiva diminuição da resistência, i.e, a introdução destes grupos, acarreta em aumento na condutividade destes materiais. Pelos dados apresentados na Tabela 8,

pode-se constatar que o maior valor de condutividade dos sistemas avaliados ocorre em 25% de grau de sulfonação, a partir desse valor, o aumento do número de grupos HSO₃ provoca aumento da resistência, ou seja, diminui a condutividade. Segundo alguns autores [35, 37], esse fenômeno do aumento da condutividade iônica até um limite de saturação dos íons no polímero e posterior diminuição gradativa, é explicado pela formação de aglomerados de íons, nos quais a mobilidade é menor do que em íons livres, diminuindo assim a condutividade.

Tabela 8 – Valores de resistência e condutividade das resinas sulfonadas BS 12, BS 25, BS 33 e BS 55, a 25°C

Amostra	Resistências (kΩ)	δ (S.cm ⁻¹)
BS 12	7368	$4,78 \times 10^{-19}$
BS 25	1,23	$3,02 \times 10^{-5}$
BS 33	81,22	$8,46 \times 10^{-6}$
BS 55	150,03	$8,36 \times 10^{-9}$

5.3 Aplicação e avaliação das resinas sulfonadas na forma de filmes

As resinas sulfonadas formam filmes finos quebradiços através do vazamento da solução destas, também chamado de “casting”, em placas de petri. Estas resinas apresentam baixa massa molar e portanto não permitem a obtenção de filmes com boa resistência mecânica. Para minimizar esta dificuldade, estas resinas foram utilizadas em mistura com PVDF, um polímero termoplástico com boa resistência mecânica. A escolha deste polímero se deu devido a sua baixa T_g, em torno de -35°C, a sua baixa reatividade química e cristalinidade, com fusão em torno de 170°C. A mistura das resinas com PVDF visa à aplicação destas como membranas polieletrólitos. Assim o PVDF atua como uma matriz polimérica e confere resistência mecânica ao filme da blenda resina/PVDF.

A matriz polimérica, ou o PVDF, foi caracterizado quanto a sua estabilidade térmica para posterior comparação com os filmes das misturas. A Figura 25 mostra a curva de TGA do PVDF, que apresenta degradação térmica em um único estágio e em torno de 480°C.

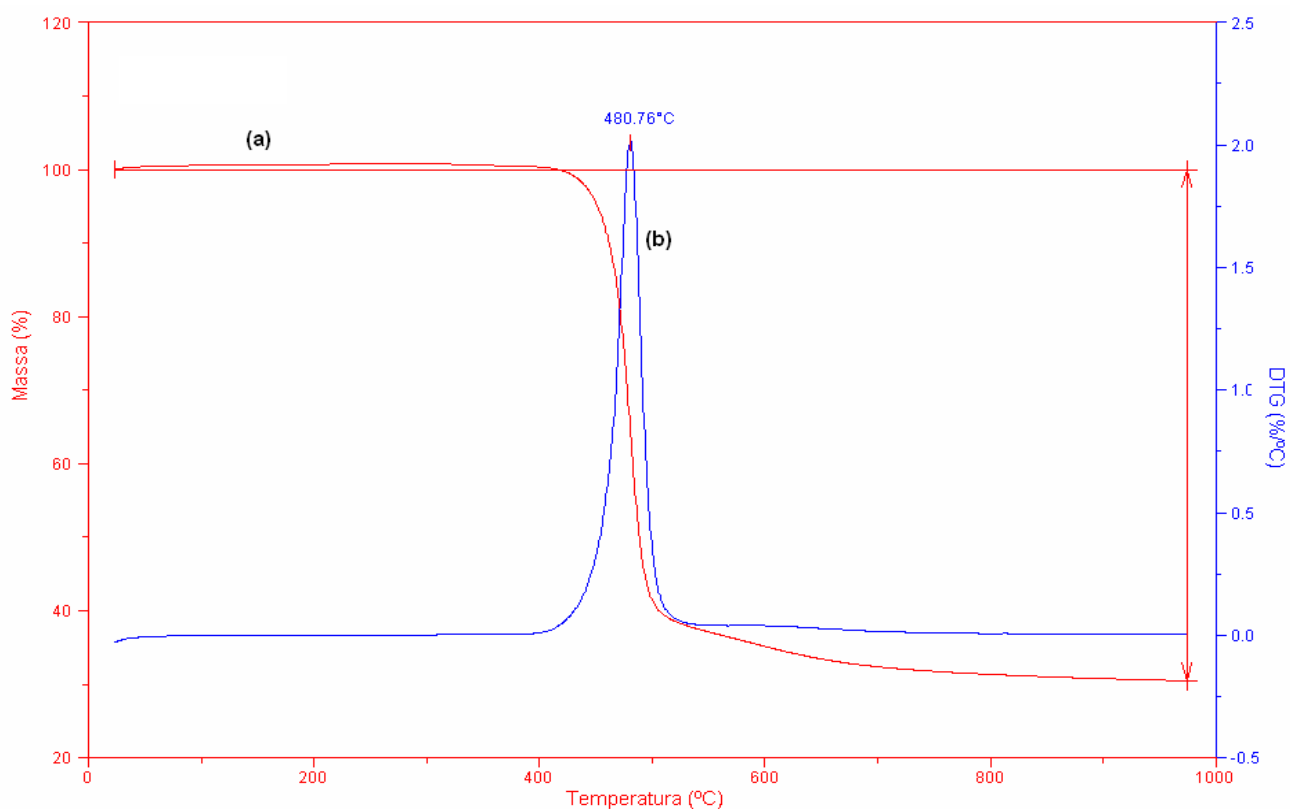


Figura 25 - TGA do PVDF: Curva da perda de massa (a) e derivada (b)

Inicialmente, os filmes de resina/PVDF, preparados de acordo com o procedimento experimental 4.3, foram secos em estufa na temperatura de 40°C. No entanto, as membranas confeccionadas, após secarem, ficavam com aspecto quebradiço e a alta concentração de resina comprometia a integridade física destas, mostrando múltiplas trincas antes mesmo de serem retiradas das placas de petri. Isso

pode ser atribuído ao fato de que a evaporação lenta das mistura ou filmes com PVDF, um polímero semicristalino, favorece a sua cristalização pelo rearranjo das cadeias poliméricas de modo a formar cristalitos, que tornam o filme mais quebradiço. A partir daí, os filmes passaram a ser preparados a 70°C. Nesta temperatura, observou-se que os filmes confeccionados apresentaram melhor aparência e resistência. No entanto, altas concentrações de resina (resina / PVDF = 80 / 20) produziram filmes quebradiços e apesar da rápida evaporação do solvente não se obteve um bom filme.

Filmes com diferentes razões resina / PVDF, foram confeccionados com as resinas polieletrólito BS 25, BS 33 e BS 37. Filmes com a resina BS 55, com alto grau de sulfonação, não puderam ser obtidos adequadamente por esta rota devido à má dispersão da resina na matriz de PVDF devido às diferenças de afinidade química entre a resina sulfonada e a matriz polimérica e o solvente. O grande número de sítios polares ácidos tornou a resina sulfonada altamente hidrofílica, sendo que a matriz de PVDF é hidrofóbica.

Os resultados de TGA da série de membranas feitas com o BS 25% estão mostradas nas curvas de perda de massa [Figura 26(a)] e nas curvas da derivada da perda de massa [Figura 26(b)]. Nas curvas da derivada mostram os picos característicos da matriz polimérica e estes diminuem de intensidade à medida que é aumentada a quantidade de PVDF na mistura resina/PVDF.

De fato, observa-se que a mistura com maior teor de PVDF apresenta uma estabilidade térmica maior, e o contrário é observado para a mistura com menor teor de PVDF na Figura 26 (a).

A Tabela 9, com as temperaturas e as respectivas perdas de massa dos filmes de resina sulfonada / PVDF, mostra que independentemente da proporção da mistura, o valor do resíduo foi praticamente igual, o que mostra que há uma forte interação entre os polímeros.

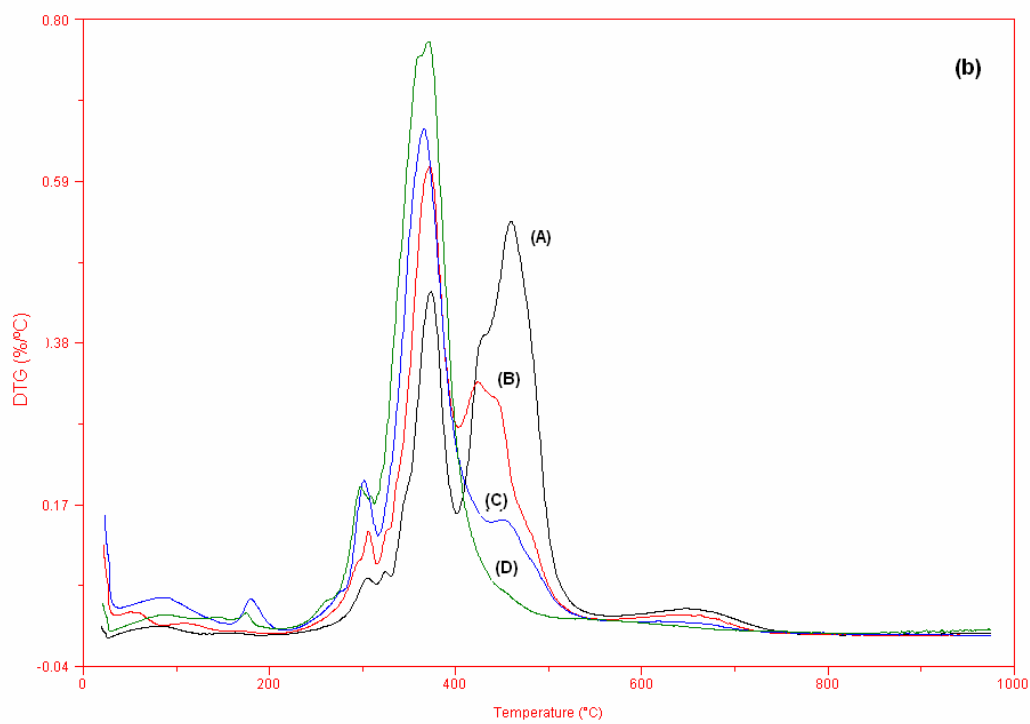
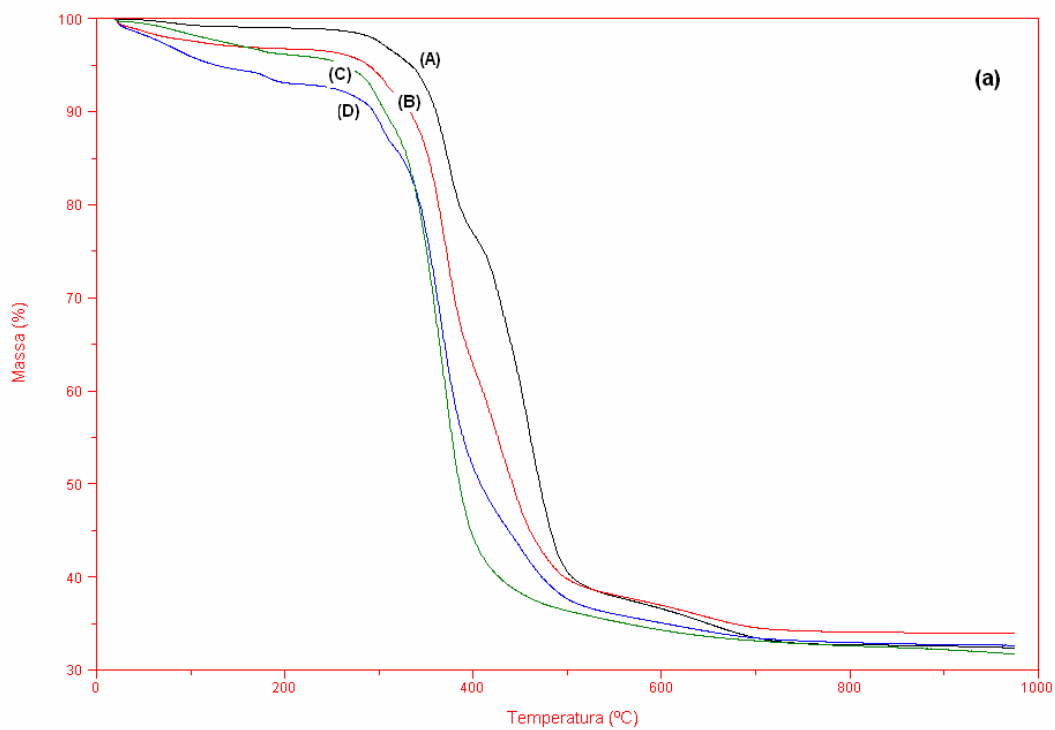


Figura 26 – Curvas de TGA (a) e derivadas de perda de massa (b) dos termogramas das membranas BS 25 por BS 25/PVDF igual a 20 / 80 (A), 40 / 60 (B), 60 / 40 (C) e 20 / 80 (D)

Tabela 9 - Temperaturas e perda de filmes de BS 25 / PVDF

Amostra BS 25 / PVDF	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa acumulada (%)	Resíduo (%)
20 BS / 80 PVDF	77,9	1,0	1,0	32,6
	305,3	3,5	4,5	
	373,3	18,5	23,0	
	460,2	39,5	62,5	
	648-975	4,9	67,4	
40 BS / 60 PVDF	80,5	3,2	3,2	34,2
	306,2	4,6	7,8	
	372,3	30,2	38,0	
	424,0	23,9	61,9	
	648-975	3,9	65,8	
60 BS / 40 PVDF	88,5	5,6	5,6	33,2
	179,7	1,4	7,0	
	301,7	6,8	13,8	
	365,6	43,2	57,0	
	617,8-975	9,8	66,8	
20 BS / 80 PVDF	86,3	2,9	2,9	31,8
	174,9	1,0	3,9	
	297,6	7,3	11,2	
	371,0-975	57,0	68,2	

As Figura 27-31 mostram a curva de DSC do PVDF puro e da suas misturas, nas quais se observam as temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c) e o calor envolvido em cada evento. Observa-se que a resina sulfonada afeta a cristalização do PVDF, uma vez que o calor envolvido na cristalização e na fusão diminui com o aumento de BS 25 na mistura.

Assumindo que o calor de fusão (ΔH_m°) do PVDF 100% cristalino é igual a 104,5 J/g [27], pode-se calcular a cristalinidade do PVDF e da série de misturas com BS 25 através da área do pico de fusão. A Tabela 10 apresenta os valores de temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c), calor de fusão (ΔH_m°) e cristalinidade do PVDF e das membranas.

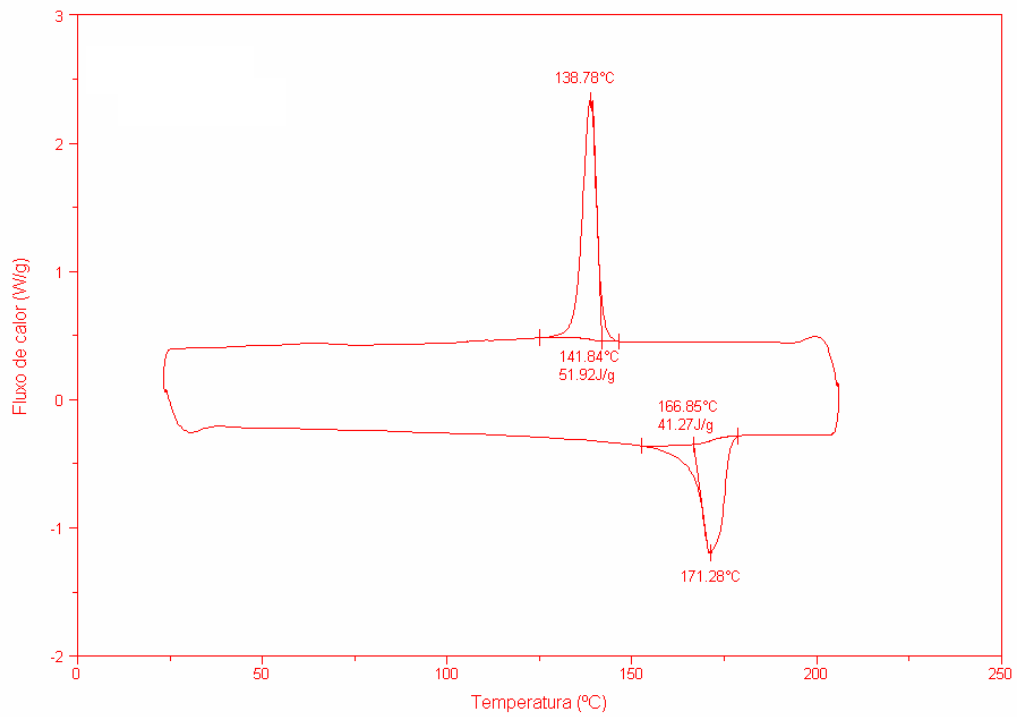


Figura 27 – DSC do PVDF

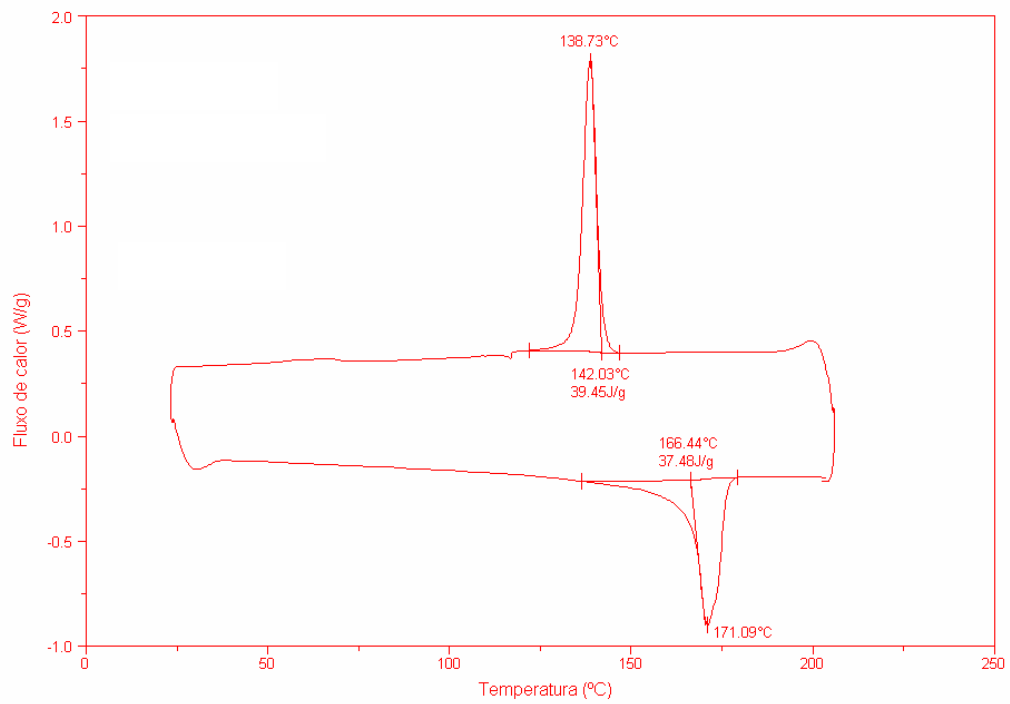


Figura 28 - DSC da amostra BS 25 / PVDF = 20 / 80

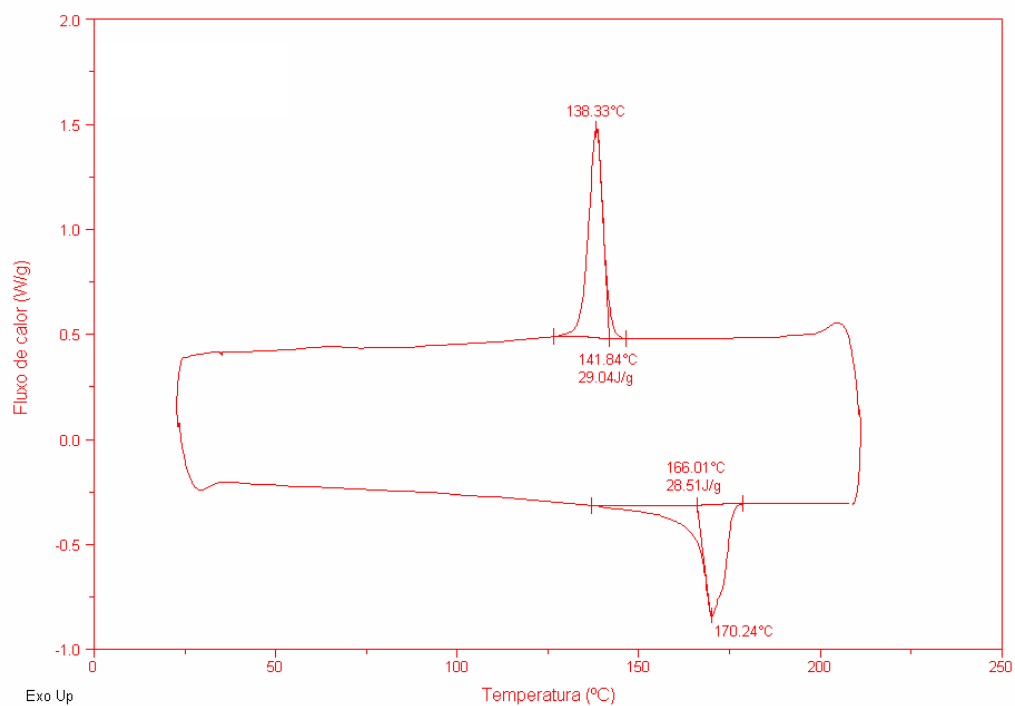


Figura 29 - DSC da amostra BS 25 / PVDF = 40 / 60

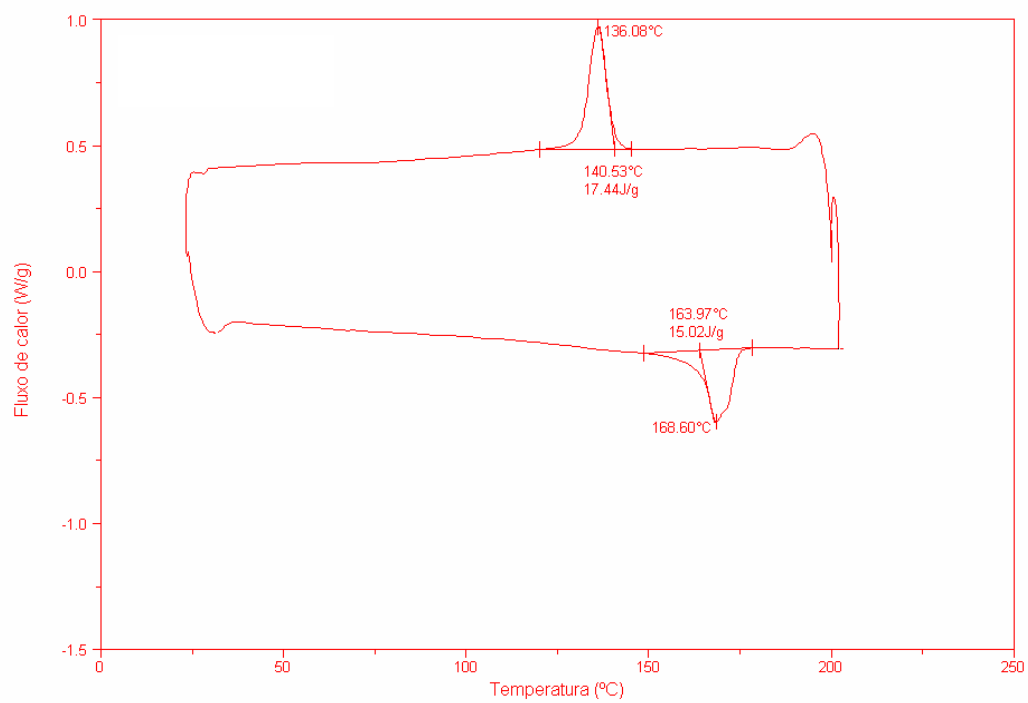


Figura 30 - DSC da amostra BS 25 / PVDF = 60 / 40

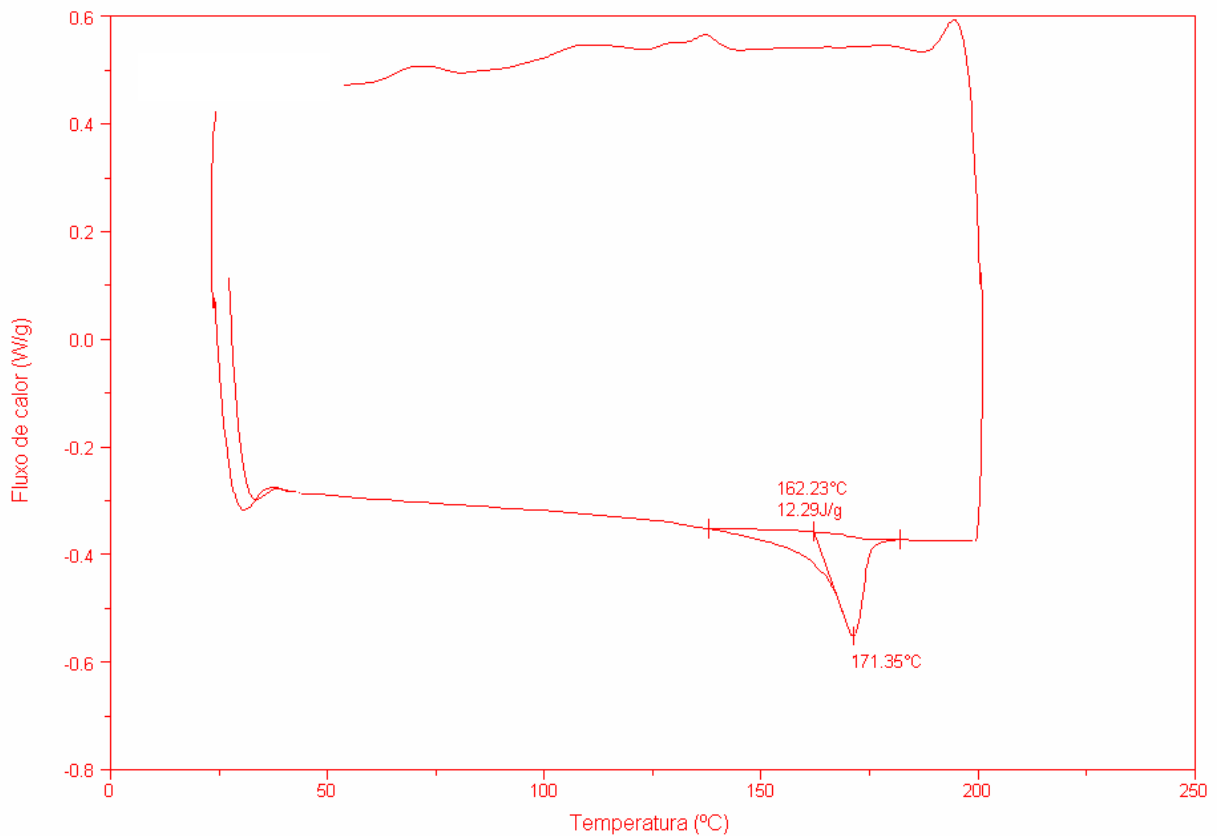


Figura 31 - DSC da amostra BS 25 / PVDF = 80 / 20

Tabela 10 - Temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), calor de fusão (H_m°) e cristalinidade do PVDF e das membranas feitas com BS 25

Amostra	Razão (p/p) BS 25 / PVDF	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cristalinidade (%)
PVDF	0 / 100	138,8	171,3	48,52	46,4
BS 25-20	20 / 80	138,7	171,1	37,48	44,8
BS 25-40	40 / 60	138,3	170,3	28,51	45,5
BS 25-60	60 / 40	136,1	168,6	15,02	35,5
BS 25-80	80 / 20	-	171,4	12,29	58,8

O PVDF é um polímero de baixa cristalinidade e as temperaturas de suas transições térmicas não são prontamente influenciadas pela adição de resina. No entanto, este pode ter efeito significativo na cristalinidade, diminuindo a resistência

mecânica das membranas quando a concentração de resina sulfonada for alta, como por exemplo, na proporção de BS 25 / PVDF de 80 /20.

Foram feitas medidas de densidade da série de filmes feitos com as resinas sulfonadas BS 25, BS 33 e BS 37, cujos valores são mostrados na Tabela 11. A densidade das membranas ou dos filmes é significativamente alterada com a variação na composição da mistura BS / PVDF. O PVDF possui densidade de 1,77 g/cm³ e com a adição de resina na matriz de PVDF a densidade das membranas diminui já que esta possui menor densidade.

A densidade das membranas também diminui como o aumento do grau de sulfonação da resina, isso pode ser explicado, pois a presença de grupos sulfônicos nas cadeias poliméricas da resina faz com que estas fiquem mais afastadas umas das outras, aumentando o volume ocupado pelas mesmas e diminuindo a densidade. Outra explicação é que com o aumento do grau de sulfonação há uma diminuição da afinidade da resina polimérica pela matriz de PVDF e, com isso, um menor empacotamento ou entrelaçamento, aumentando a distância entre as cadeias dos dois componentes, diminuindo assim a densidade da membrana.

Tabela 11 – Densidades (g/cm³) das séries de membranas feitas com BS 25, BS 33 e BS 37

Razão BS/PVDF	Densidade (g/cm ³)		
	BS 25	BS 33	BS 37
20 / 80	1,68	1,67	1,68
30 / 70	1,52	1,32	1,30
40 / 60	1,39	1,26	1,27
50 / 50	0,98	0,93	0,86
60 / 40	0,91	0,84	0,82
70 / 30	0,89	0,76	0,68
80 / 20	0,75	-	-
100 / 0	0,73	0,65	0,65

Os filmes BS 33 / PVDF e BS 37 / PVDF na proporção de 80 / 20 tiveram sua integridade comprometida, apresentando múltiplas fissuras e, impossibilitando a determinação da densidade desses filmes.

5.3.1 - Grau de inchamento dos filmes resina / PVDF

A capacidade de absorção de água de uma membrana influencia não somente sua estabilidade dimensional, como também sua seletividade e resistência ao transporte iônico. Assim, a estabilidade dimensional de uma membrana será tanto maior, quanto menor for a afinidade do polímero pela água. No entanto, lembra-se aqui que quanto maior for a afinidade do polímero pela água, menor será a resistência ao transporte de íons [39, 47, 49, 50].

Os filmes resina / PVDF foram avaliados com relação ao seu grau de inchamento como pode ser visto na Tabela 12 para os filmes com as resinas sulfonadas BS 25, BS 33 e BS 37.

A Figura 32 mostra a variação do grau de inchamento com o aumento do percentual das resinas sulfonadas nos filmes.

Os filmes da série BS 37 apresentou maior grau de inchamento, devido à maior hidrofilicidade da resina em consequência do seu maior grau de sulfonação. Tal característica pode facilitar o transporte iônico, se o filme for utilizado como membrana uma vez que os íons responsáveis pela condutividade iônica, ou seja, pela migração, estão solvatados. Nas três séries de membranas, à medida que se diminui a quantidade de resina, ou seja, quando a proporção de PVDF é maior, diminui o grau de inchamento devido ao caráter hidrofóbico da matriz polimérica de PVDF. A este tipo de material pode-se aplicar um modelo onde os grupamentos HSO_3 formam sítios hidrofílicos chamados de “clusters” ligados por canais na matriz polimérica hidrofóbica, por onde ocorre o transporte de íons [47,50].

Tabela 12 – Grau de inchamento dos filmes confeccionadas com BS e matriz polimérica de PVDF

Razão BS /PVDF	BS 25	BS 33	BS 37
	Grau de inchamento (%)	Grau de inchamento (%)	Grau de inchamento (%)
20 / 80	4,1 ± 0,9	3,8 ± 0,5	4,1 ± 1,3
30 / 70	8,2 ± 2,2	10,2 ± 2,2	20,0 ± 3,6
40 / 60	28,9 ± 3,2	30,4 ± 5,3	33,2 ± 7,2
50 / 50	42,1 ± 4,5	50,3 ± 8,3	98,2 ± 9,6
60 / 40	72,3 ± 4,3	87,8 ± 9,4	120 ± 10,2
70 / 30	78,8 ± 6,2	91,0 ± 10,6	N/D
80 / 20	232 ± 10,3	292 ± 16,7	402 ± 32,2

N/D: não determinado

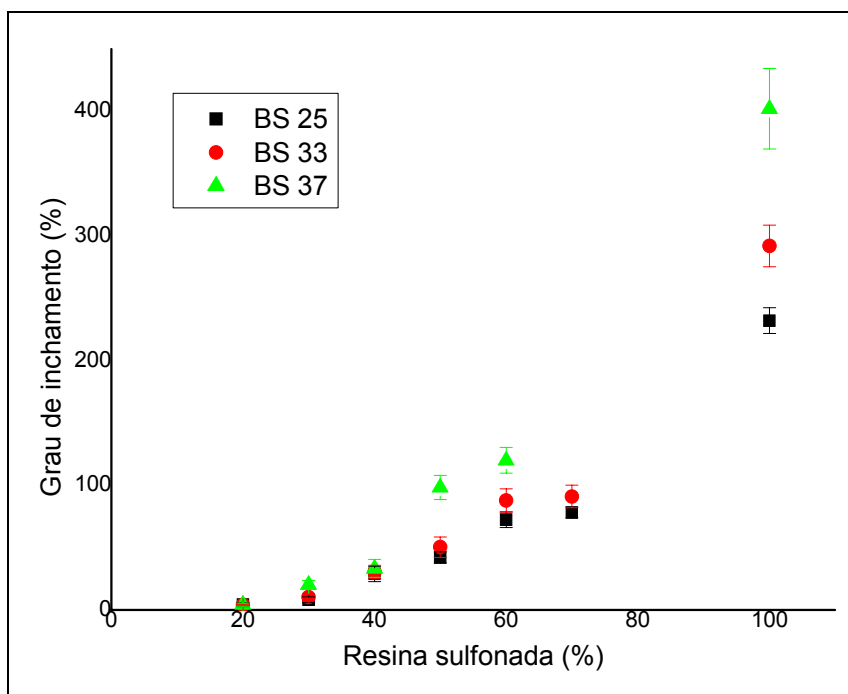


Figura 32 – Percentual de resina sulfonada BS versus grau de inchamento das membranas .

5.3.2 Morfologia das blendas resina sulfonada / PVDF

Para aplicações como membrana condutora de íons, é essencial que haja uma fase contínua no material, e que o polímero responsável pela condução de íons esteja totalmente disperso na matriz polimérica não condutora, talvez formando uma única fase que possibilite a comunicação entre os grupos condutores iônicos (HSO_3) por toda a extensão do filme possibilitando a percolação dos íons que serão transportados através da membrana [34, 35].

A Figura 33 apresenta as micrografias de MEV da superfície da fratura criogênica dos filmes preparados com razão em peso de resina sulfonada / PVDF de 50/50 para as resinas sulfonadas BS 25, BS 33, BS 37 e BS 55 com aumento de 800 vezes. Pela análise da morfologia da superfície fraturada dos filmes das misturas resina / PVDF é possível verificar que o aumento no grau de sulfonação das resinas diminui a sua afinidade com a matriz polimérica o que leva ao aparecimento de domínios de resina sulfonada bem definidos e dispersos no PVDF. Não se percebem diferenças consideráveis na morfologia entre as amostras A e B, nem domínios dispersos definidos. A amostra C, no entanto, apresenta um certo número de poros, que pode ter sido ocasionado pelo aumento da hidrofiliçidade da resina sulfonada. Na amostra D, verifica-se claramente a separação de fase entre os dois componentes da mistura evidenciando a falta de afinidade entre ambos.

Com base nas micrografias dos filmes pode-se afirmar que o filme A e o filme B apresentam uma fase contínua que pode facilitar a condução de íons através da membrana. Já o filme C, embora apresente um grande número de poros, estes podem atuar como canais facilitando o transporte dos íons na membrana quando hidratada [51]. O filme D não apresenta uma morfologia favorável ao transporte iônico.

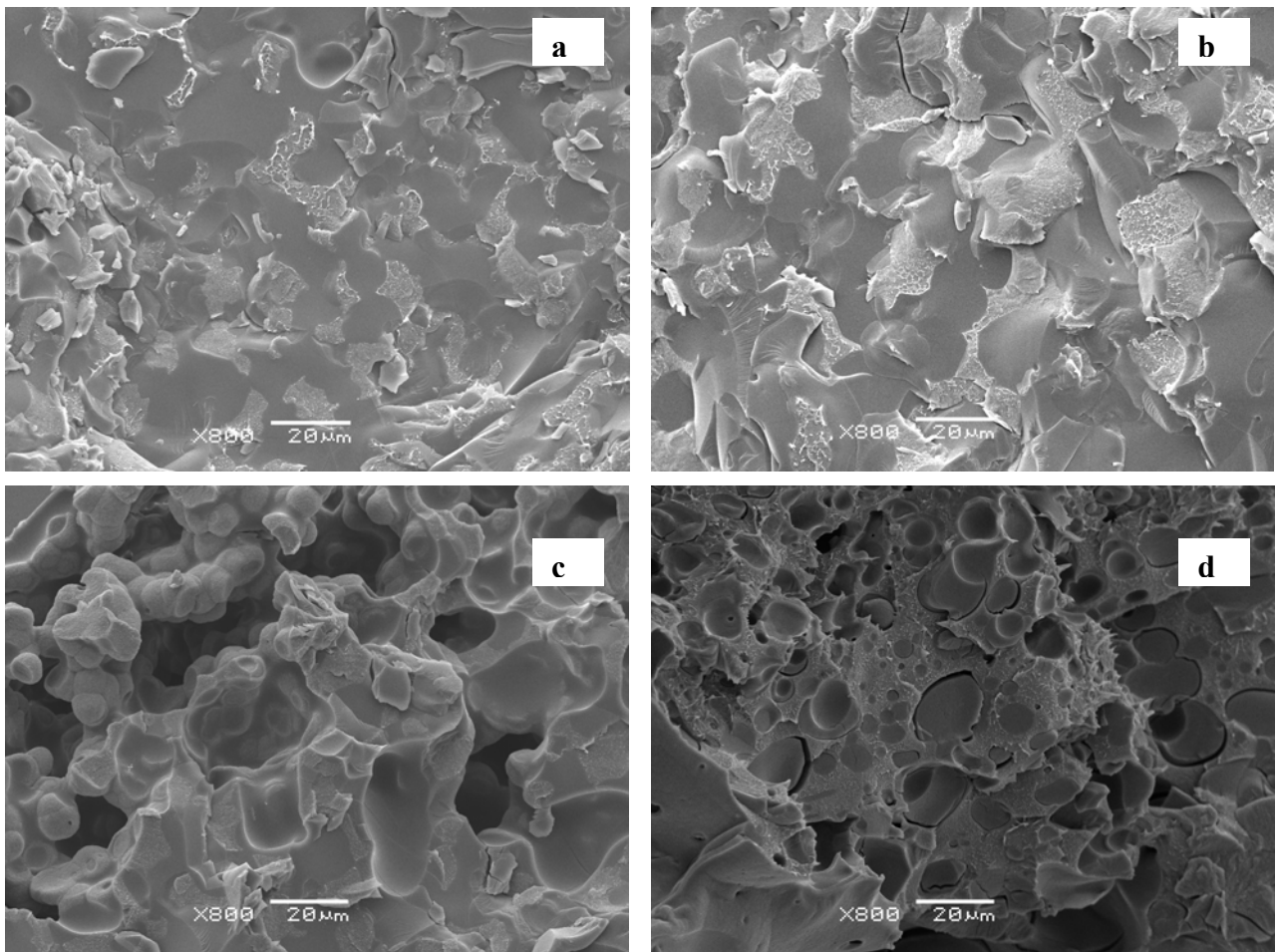


Figura 33 – Micrografias de MEV das misturas resina/PVDF 50/50. BS 25 (a), BS 33 (b), BS 37 (c) e BS 55 (d) (aumento de 800x)

5.3.3 Avaliação das misturas ou filmes de resina sulfonada / PVDF como polieletrólito

Da mesma forma como realizado para as resinas sulfonadas, os filmes confeccionados com os polieletrólitos que apresentaram maiores valores de condutividade, i.e, BS 25 e BS 33, foram avaliados por medidas de impedância. A determinação da resistência das membranas foi avaliada através do diagrama de Nyquist, e a condutividade iônica calculada através da mesma Equação (7), já descrita e usada para as resinas sulfonadas.

As Figuras 34 e 35 apresentam os diagramas de Nyquist que mostram a variação da impedância para as séries de filmes feitos com as resinas sulfonadas BS 25 e as Figuras 36 e 37 mostram os diagramas de Nyquist para a série de filmes feitos com BS 33.

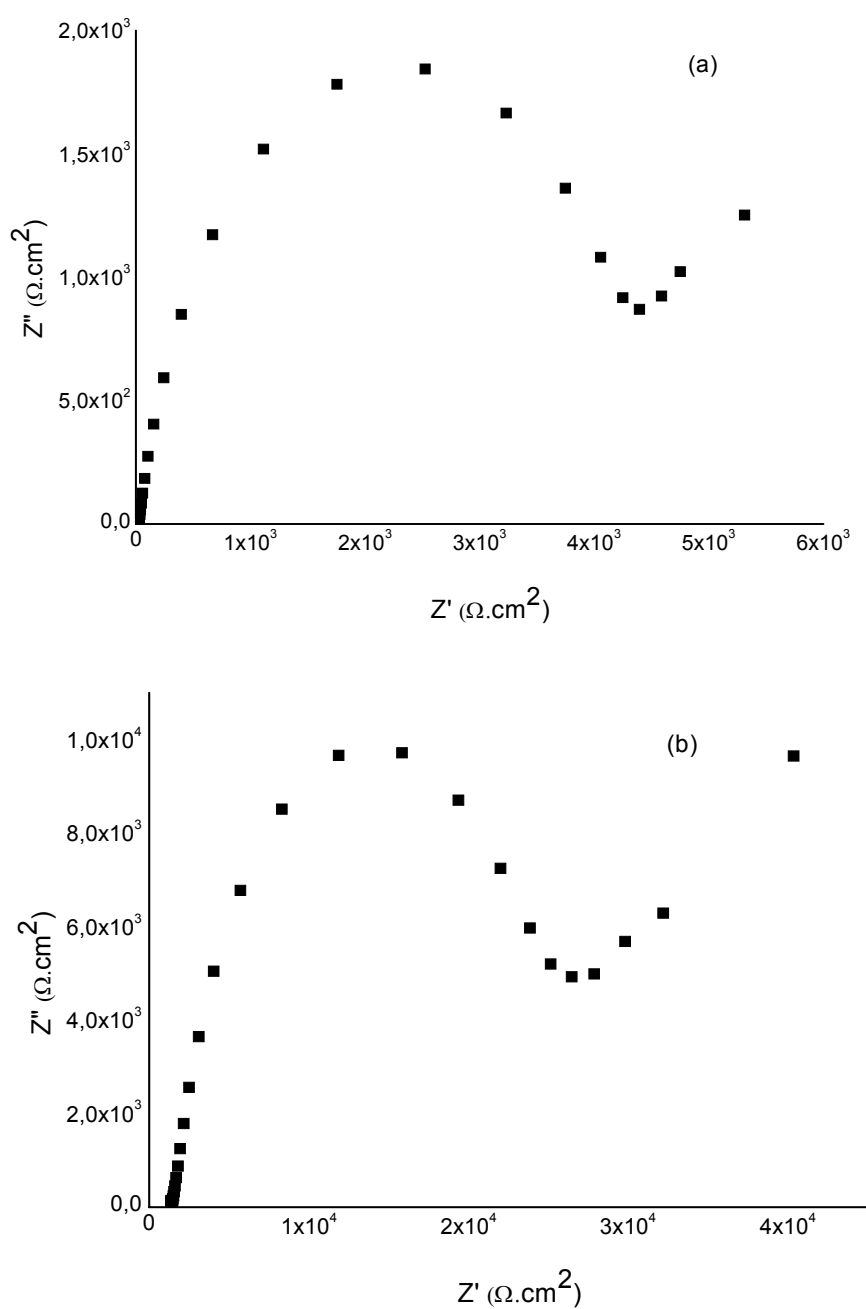


Figura 34 - Diagramas de Nyquist de filmes das misturas BS 25 / PVDF com diferentes concentrações da resina sulfonada, (a) 70 / 30 e (b) 60 / 40.

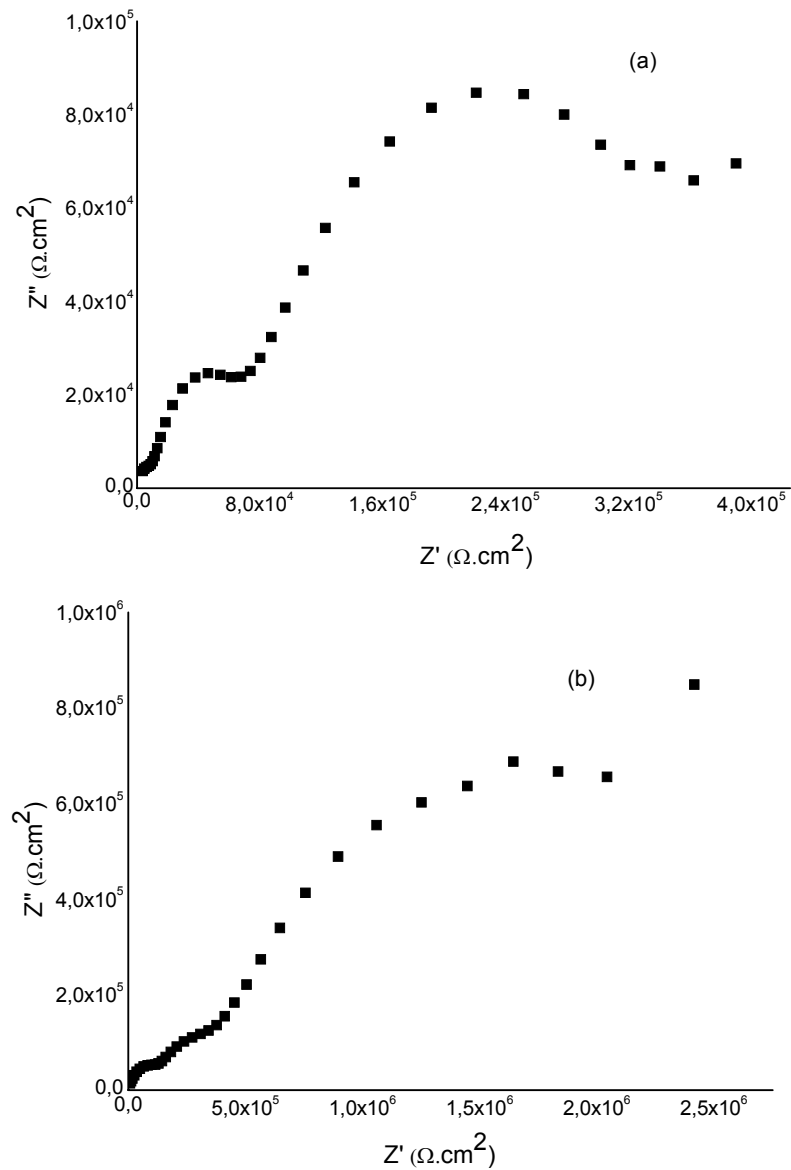


Figura 35 - Diagramas de Nyquist de filmes das misturas BS 25 / PVDF com diferentes concentrações da resina sulfonada, (a) 50 / 50 e (b) 40 / 60.

O aumento na razão de PVDF nos filmes provoca um aumento na resistência, que pode ser observado pelos diagramas de Nyquist da Figuras 34 e 35, pois raio do semicírculo formado em altas frequências aumenta significativamente. O plano

complexo das blendas com razão de BS 25 / PVDF de 50 / 50 e 40 / 50 mostra a presença de mais de um semicírculo que pode ser devido à transferência de carga nos dois matérias componentes (BS 25 e PVDF) dos filmes.

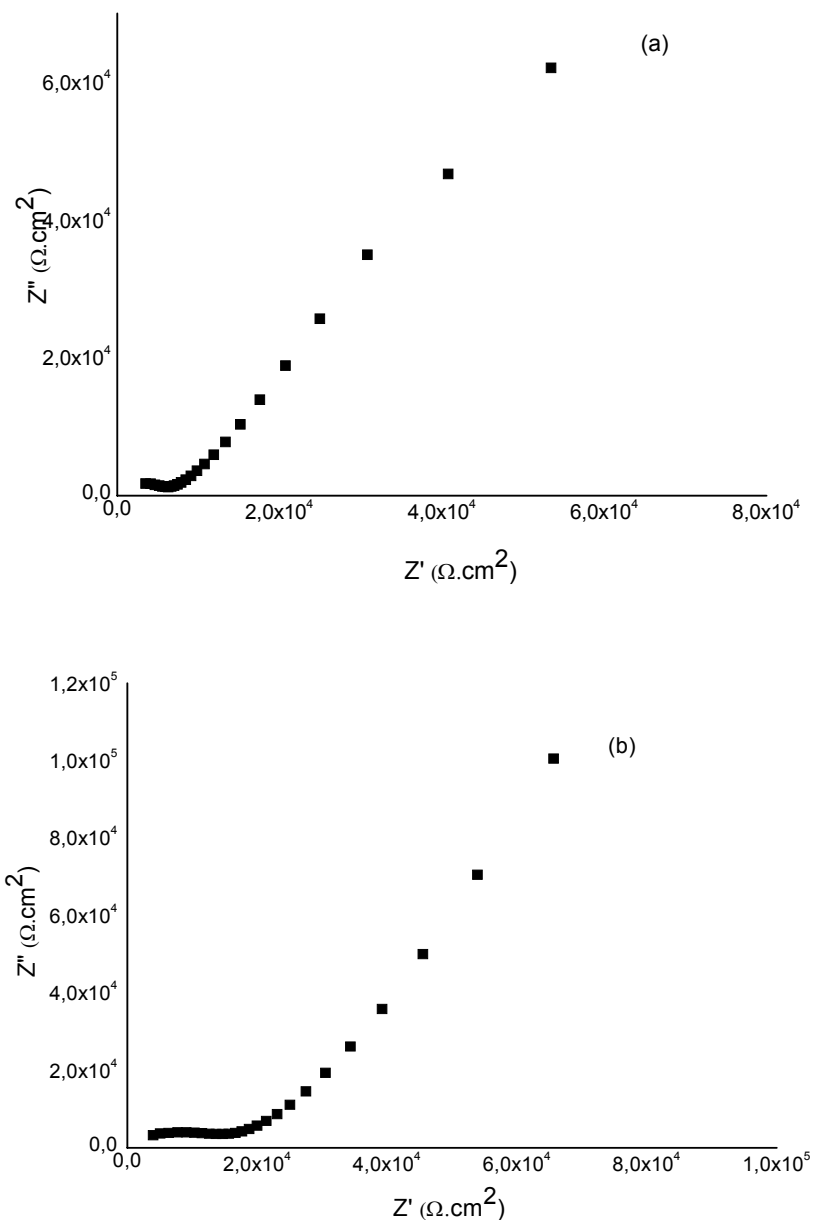


Figura 36 - Diagramas de Nyquist de filmes das misturas BS 33 / PVDF com diferentes concentrações da resina sulfonada, (a) 70 / 30 e (b) 60 / 40.

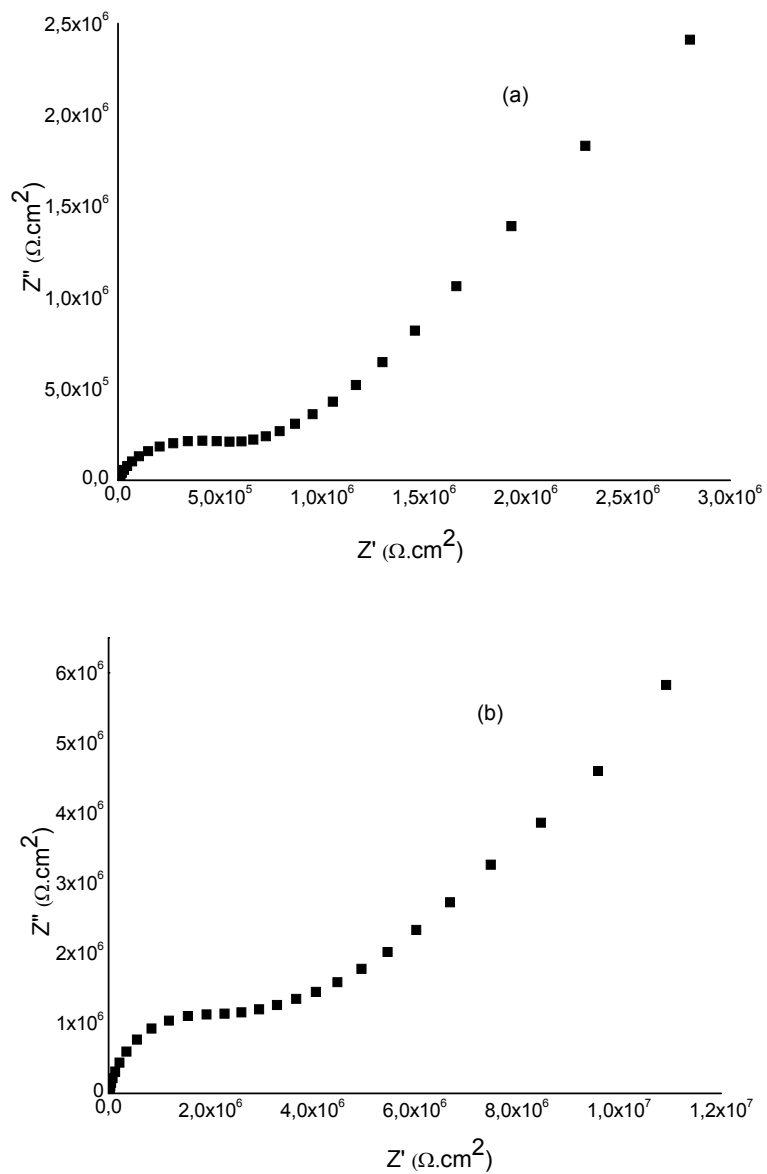


Figura 37 - Diagramas de Nyquist de filmes das misturas BS 33 / PVDF com diferentes concentrações da resina sulfonada, (a) 50 / 50 e (b) 40 / 60.

Os diagramas de Nyquist das misturas BS 33 / PVDF (Figura 36 e 37) mostram também um aumento da resistência quando a razão de PVDF nos filmes aumenta, pois o raio do semicírculo aumenta bastante. Nas misturas feitas com razões de BS 33 / PVDF de 70/30 e 60/40, os diagramas mostram um semicírculo a baixas frequências

referentes à transferência de carga no polieletrólito que é predominante na mistura. Após as regiões de transferência de carga, há uma região de Warburg devido à difusão de íons no polieletrólito. Quando a razão de BS 33 se torna menor, ou seja, quando há maior razão de PVDF na blenda se observa a existência de mais de um semicírculo que pode ser atribuído às transferências de cargas nas interfaces de possíveis domínios dos polímeros existentes na mistura. Nestes filmes, pode não haver concentração de BS 33 suficiente, que torne possível condução dos íons através dos grupamentos HSO_3 , que são os responsáveis pela condutividade iônica do material.

As Tabelas 13 e 14 mostram os valores de resistência calculados para as séries de filmes das misturas feitas com BS 25 e BS 33, respectivamente.

Tabela 13 – Valores de resistência e condutividade para a série de membranas BS 25, a 25°C

Razão (p/p) BS 25/PVDF	Resistência ($\text{k}\Omega$)	δ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
70 / 30	1,3	$6,50 \times 10^{-5}$
60 / 40	3,5	$9,48 \times 10^{-6}$
50 / 50	45,1	$5,63 \times 10^{-6}$
40 / 60	403	$3,51 \times 10^{-9}$

Tabela 14 – Valores de resistência e condutividade para a série de membranas BS 33, a 25°C

Razão (p/p) BS 33/PVDF	Resistência ($\text{k}\Omega$)	δ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
70 / 30	11,3	$4,32 \times 10^{-6}$
60 / 40	34,9	$2,03 \times 10^{-6}$
50 / 50	74,0	$3,28 \times 10^{-7}$
40 / 60	490	$8,30 \times 10^{-9}$

Os valores de condutividade obtidos dos filmes de misturas são inferiores à condutividade apresentada pela resinas sulfonada (BS 25 = $3,02 \times 10^{-5}$ e BS 33 = $8,46 \times 10^{-6}$), isto mostra que a presença de PVDF nas misturas afeta a condutividade dos filmes e, por consequência, a eficiência destes como membranas.

Os resultados de condutividade, como um todo, ainda são bastante inferiores àqueles apresentados pelas membranas comercialmente disponíveis, como a Nafion[®], que são da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} S.cm⁻¹ [38].

6 CONCLUSÕES

A rota de sulfonação adotada para a funcionalização das resinas hidrocarbônicas mostrou-se eficiente para a síntese de polieletrólitos, no entanto essas resinas, por possuírem baixo peso molecular, não possibilitam a formação de filme. A utilização de PVDF como matriz polimérica apesar de desfavorecer ou diminuir a condutividade dos filmes/membranas melhoram a resistência mecânica destes. Esta dificuldade poderia ser contornada com uma reticulação das cadeias macromoleculares ou a utilização da resina na forma de rede de polímero interpenetrante que pudesse favorecer uma maior estabilidade da resina sulfonada.

As propriedades como grau de sulfonação, capacidade de troca iônica e condutividade, por exemplo, das resinas sulfonadas variaram conforme as condições utilizadas na reação de sulfonação, ou seja, estas propriedades podem ser otimizadas conforme necessário ajustando-se os parâmetros de sulfonação.

Testes de impedância eletroquímica demonstraram que a sulfonação confere capacidade de troca iônica às resinas funcionalizadas. No entanto, os resultados de condutividade iônica obtidos para as resinas e filmes destas ainda estão abaixo daqueles apresentados pelas membranas comercialmente disponíveis, empregadas em células a combustível.

A utilização de PVDF mostrou-se uma boa alternativa como matriz polimérica, pois confere boas propriedades mecânicas às membranas confeccionadas, no entanto decresce a condutividade destas.

O trabalho até então desenvolvido corresponde a um estágio preliminar no esforço de se desenvolver membranas de troca iônica que possam vir a ser utilizadas como eletrólito polimérico em células a combustível, com ênfase em sua funcionalização e na obtenção de filmes que não percam suas propriedades condutoras, ao mesmo tempo que apresentem boas propriedades mecânicas.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Sintetizar o copolímero de estireno e indeno com maior massa molar visando conferir maior resistência mecânica a esses materiais possibilitando a obtenção de filmes.

Empregar um agente de reticulação para as cadeias poliméricas para a obtenção de redes com a finalidade de conferir maior resistência mecânica aos filmes formados sem a ajuda de matriz polimérica.

Estudar o efeito da temperatura na condutividade iônica dos polieletrólitos e das membranas poliméricas.

Avaliar novos polímeros que possam ser utilizados como matrizes poliméricas na obtenção de membranas condutoras iônicas.

Avaliar a aplicabilidade das membranas em um protótipo experimental de uma célula a combustível.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de Células a Combustível, **Quim. Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
2. ADALBÓ, R.; Célula Combustível a Hidrogênio, Editora Artliber, São Paulo, 2004.
3. WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M.; Células de Combustível de Baixa Potência para Aplicações Estacionárias, **Quim. Nova**, v. 25, p. 470-476, 2002.
4. 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.
5. Tabela Adaptada da página eletrônica da ELECTROCELL (<http://www.electrocell.com.br>), acesso em outubro de 2005.
6. JÖRISSEN, L., et al. New Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, **Journal of Power Sources**, v.105, p. 267-273, 2002.
7. KERRES, J. A. Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells, **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 3-27, 2001.
8. SAHIN NOBLE, R. D.; STERN, S.A. Membrane Separations Technology Principles and Applications, Elsevier, 1995.
9. LOH, I. H., MOODY, R. A. HUANG, J. C. Electrically Conductive Membranes: Synthesis and Applications, **Journal of Membrane Science**, v. 50, p. 30-49, 1990.
10. DALLA COSTA, R. F., Porto Alegre, 2000. 126p. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da UFRGS.

11. MEIER-HAACK, J.; et al., Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells, **Separation and Purification Technology**, v. 41, p. 207-220, 2005.
12. EINSLA, B. R.; et al., Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cellsII. Membrane properties and fuel cell performance, **Journal of Membrane Science**, v. 255, p. 141-148, 2005.
13. CELSO, F.; et al. Obtenção de redes poliméricas interpenetrantes sulfonadas e avaliação do potencial de utilização como membranas íon-seletivo. In, 4° CITEM, Florianópolis, 2003. **Anais**, p. 50-56, 2003.
14. GUAN, R., et al. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1554-1560, 2005.
15. ALBERTI, G.; et al. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cell (110-160°C). **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 73-81, 2002.
16. MAKOWSKI, H. S.; LUNDBERG, R. D.; *US pat.* 3.870.841, 1975.
17. KUCERA, F.; JANCAR, J., Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, p. 783-792, 2002.
18. 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.
19. BASHIR, H.; LINARES, A.; ACOSTA, J.L.; Heterogeneous sulfonation of blend systems based on hydrogenated poly(butadiene-styrene) block copolymer.

- Electrical and structural characterization, **Solid State Ionics**, v.139, p. 189-196, 2001.
20. NASEF, M. M., Structural investigation of polystyrene grafted and sulfonated poly(tetrafluoroethylene) membranes, **European Polymer Journal**, v. 38, p. 87-95, 2002.
21. BAE, B., KIM, D., Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 220, p. 75-87, 2003.
22. KREUER, K. D., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 29-39, 2001.
23. NAGARALE, R. K., et al., Sulfonate poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane. **Journal of Membrane Science**, *in press*.
24. MUTHU LAKSHMI, R. S. T., et al., Sulphonated poly(ether ether ketone) copolymers: Synthesis, characterization and membrane properties. **Journal of Membrane Science**, v.261, p. 27-35, 2005.
25. DROBNY, J. G., Technology of Fluoropolymers, CCR Press, 2001.
26. HORSFALL, J. A.; LOVELL, K. V. Synthesis and characterisation of sulfonic acid-containing ion exchange membranes based on hydrocarbon and fluorocarbon polymers. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1671-1682, 2002.
27. MOKRINI, A., et al., Partially fluorinated proton exchange membranes based on PVDF-SEBS blends compatibilized with methylmethacrylate block copolymers. **European Polymer Journal**, v. 283, p. 74-83, 2006.

28. CARRIÈRE, D., et al., Enhanced connectivity in hybrid polymers. **Solid State Ionics**, v. 145, p. 141-147, 2001.
29. LEHTINEN, T., et al., Electrochemical characterization of PVDF-based proton conducting membranes for fuel. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 1881-1890, 1998.
30. FLINT, S. D., SLADE, R. C. T. Investigation of Radiation-Grafted PVDF-g-Polystyrene-Sulfonic-Acid Ion Exchange Membranes for Use in Hydrogen Oxygen Fuel Cells. **Solid State Ionics**, v. 97, p. 299-307, 1997.
31. CHEN, C., HONG, L., Proton-conducting membrane composed of sulphonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and (vinylidene fluoride). **Solid State Ionics**, v. 146, p. 377-385, 2002.
32. HORSFALL, J. A.; LOVELL, K. V. Comparison of Fuel Cell Performance of Selected Fluoropolymer and Hydrocarbon Based Grafted Copolymers Incorporating Acrylic Acid and Styrene Sulfonic Acid. **Polymers for advanced technologies**, v. 13, p. 381-390, 2002.
33. HSU, W. Y., GIERKE, T. D. Ion Transport and Clustering in Nafion[®] Perfluorinated Membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 13, p. 307-326, 1983.
34. EIKERLING, M., et al. Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes, **Journal of Physics and Chemistry B**, v. 105, p. 3646-3662, 2001.
35. RUGDE, A., et al., Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, **Journal of Power Sources**, v. 47, p. 89-107, 1994.
36. CUNHA, F., Porto Alegre, 2005. 200p. Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para aplicação como eletrólito polimérico (Tese de

Doutorado em Engenharia) Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da UFRGS.

37. SANGEETHA, D., Conductivity and solvent uptake of proton exchange membrane based on polystyrene(ethylene-butylene) polystyrene triblock polymer. **European Polymer Journal**, v. 41, p 2644-2652, 2005.
38. 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.
39. NEAT R.J., Leicester Polytechnic, Leicester, 1988, p. 220.
40. GIROTTO, E. M., DE PAOLI, M. A., Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Quim. Nova**, v. 22, p. 358-368, 1999.
41. ARMSTRONG, R. D., et al., Impedance characteristics of conducting polythiophene filmes, **Journal Electroanal. Chem.**, v. 364, p. 103-109, 1994.
42. SILVA, A. L. A., et al., Avaliação da condutividade de membranas sulfonadas de poli(estireno-co-acrilonitrila). In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Águas de Lindóia, **Anais**, 2007.
43. DALLA COSTA, R. F., et al., Electrochemical study of the interaction between trivalent chromium ions and Nafion perfluorosulfonated membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 215, p. 115-128, 2003.
44. APARICIO, M., et al., Characterization of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ Sol-Gel/Nafion Composite Membranas, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 1055-1059, 2003.

45. CAPPADONIA, M. et al., Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content. **Solid State Ionics**, v. 77, p. 65-69, 1995.
46. Resinas Unilene Indústria de adesivos, Boletim Técnico da Petroquímica União S.A., disponível na página www.pqu.com.br. Acesso em novembro de 2005.
47. AMADO, F. R., Porto Alegre, 2006. 141 p., Produção e Aplicação de Membranas com Polímeros Convencionais e Polianilina para Uso em Eletrodialise no Tratamento de Efluentes Industriais, (Tese de Doutorado em Engenharia) Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da UFRGS.
48. ELABD, Y. A.; NAPADENSKY, E. Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities. **Polymer**, v. 45, p. 3037-3043, 2004.
49. ALBERTI, G., et al., Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cell (110-160°C). **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 73-81, 2002.
50. RAMANI, V., et al., Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation. **Journal of Membrane Science**, v. 232, p. 31-44, 2004.
51. CHOI, P., et al. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 152, p. 84-89, 2005.