

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 –
PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS MISTAS A BASE
DE POLI(INDENO) SULFONADO E PVA RETICULADO COM
OBJETIVO DE APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL
TIPO PEM**

Neiva Löser

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2011

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 –
PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS MISTAS A BASE
DE POLI(INDENO) SULFONADO E PVA RETICULADO COM
OBJETIVO DE APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL
TIPO PEM**

Neiva Löser
Bacharel em Química

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2011

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

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Deyse Elisabeth Ortiz Suman Carpenter
FURB/Departamento de Engenharia de Produção e Design

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

Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana
UFRGS/Escola de Engenharia

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecke
Coordenador do PPGE3M

Sinto a Terra sufocar de tanto calor
A água pura se acabar
E na fonte do prazer não mais rolar
Te ofereço então meu mar de amor
“Coração da Terra” – Roupas Nova

Especialmente aos meus pais Valdir e Edila Löser

Agradeço à professora Madalena, que sempre foi muito mais do que uma orientadora, pela intensa amizade, confiança, carinho que jamais serão esquecidos.

Aos meus pais Valdir e Edila e toda minha família que mesmo longe, sempre me deu muito apoio, me mostrando os melhores exemplos e ensinando valores que carregarei sempre comigo.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), em especial a Laís, Elaine, Ricardo, Bruna, Felipe, assim como meus amigos da Housing, enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram com o trabalho, seja com ensinamentos ou sorrisos.

À Deus, por me dar forças e para vencer as etapas e obstáculos que aparecem pela frente.

A Capes pelo apoio financeiro através do Projeto ProEngenharias.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Esquema de uma célula a combustível do tipo PEMFC..... | 10 |
| Figura 2. Esquema dos componentes de uma célula a combustível do tipo PEMFC unitária. | 10 |
| Figura 3. Estrutura química das membranas comerciais fluoradas..... | 14 |
| Figura 4. Representação da estrutura física da membrana Nafion [®] com baixo (a) e alto teor de água (b) | 15 |
| Figura 5. Estrutura química do mero de polímeros não fluorados antes e após a sulfonação..... | 17 |
| Figura 6. Ilustração da estrutura química e interação entre cadeias na membrana quitosana/PVA/SSA | 18 |
| Figura 7. Ilustração figurativa da reticulação em função da temperatura (a) e teor de SSA na matriz de PVA (b)..... | 19 |
| Figura 8. Desenho ilustrativo da célula porta amostra de EIS..... | 31 |
| Figura 9. Estrutura química do mero de poli(indeno) sulfonado..... | 33 |
| Figura 10. Esquema do mecanismo das reações de obtenção do sulfato de acetila (a) e sulfonação do PInd (b)..... | 33 |
| Figura 11. Espectro de FT-IR do PInd antes (azul) e após a sulfonação (SPInd) (vermelha)..... | 34 |
| Figura 12. Termogramas de TGA do PInd (a) e SPInd (b)..... | 36 |
| Figura 13. Curvas de OIT do PInd (a) e SPInd (b)..... | 37 |
| Figura 14. Curva endotérmica de DSC do PInd (a) e do SPInd (b)..... | 38 |
| Figura 15. Representação da estrutura do mero do PVA (a), GLU (b) e SSA (c) | 39 |
| Figura 16. Espectro de FT-IR das membranas SPInd/PVA20-G5 (a) e SPInd/PVA20-S5 (b)..... | 40 |
| Figura 17. Representação esquemática da formação das semi-IPNs com GLU (a) e SSA (b)..... | 41 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 18. Termogramas de TGA das membranas SPInd/PVA-GLU com 20% (linha preta), 30% (linha vermelha) e 40% (linha azul) de PVA contendo 2,5 (a), 5,0 (b) e 7,5% (c) de GLU..... | 43 |
| Figura 19. Termograma de TGA das membranas com 20% (linha preta), 30% (linha vermelha) e 40% (linha azul) de PVA contendo 2,5 (a), 5,0 (b) e 7,5% (c) de SSA como agente reticulante. | 46 |
| Figura 20. Curva endotérmica de DSC do PVA (a), PVA+GLU (b) e PVA+SSA (c).. | 47 |
| Figura 21. Curvas endotérmicas das membranas SPInd/PVA-GLU com 20 (linha preta), 30 (linha vermelha) e 40% (linha azul) de PVA e 2,5 (a), 5,0 (b) e 7,5% (c) de GLU..... | 48 |
| Figura 22. Curvas endotérmicas de DSC das membranas com 20% (linha preta), 30% (linhas vermelha) e 40% (linha azul) de PVA contendo 2,5 (a), 5,0 (b) e 7,5% (c) de SSA. | 50 |
| Figura 23. Curva de OIT do PVA..... | 51 |
| Figura 24. Gráfico de Nyquist para as membranas com umidade 100% SPInd/PVA-20 e SPInd/PVA-40 reticulados com 5% (○ e ◇) e 10% de GLU (● e ◆), respectivamente. | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Principais tipos de células a combustível (adaptado) | 8 |
| Tabela 2. Características das membranas fluoradas comerciais segundo o fabricante (adaptado) | 14 |
| Tabela 3. Características físico-químicas das membranas não fluoradas da empresa Fumatech® | 17 |
| Tabela 4. Propriedades de algumas membranas utilizadas em FCs. | 19 |
| Tabela 5. Nomenclatura e composição das membranas de poli(indeno) sulfonado e poli(vinil álcool) (SPInd/PVA-AR) | 26 |
| Tabela 6. Temperatura de degradação máxima, perda de massa e resíduo do PInd e SPInd | 36 |
| Tabela 7. Temperatura de degradação máxima, perda de massa e resíduo à 1000°C das membranas SPInd/PVA-G5..... | 44 |
| Tabela 8. Temperatura máxima de degradação, perda de massa e resíduo das membranas SPInd/PVA-S5..... | 45 |
| Tabela 9. Grau de inchamento das membranas SPInd/PVA-AR em função da composição | 52 |
| Tabela 10. Capacidade de troca iônica (IEC) das membranas SPInd/PVA-AR..... | 54 |
| Tabela 11. Módulo das membranas SPInd/PVA-AR à 25 e 80°C | 57 |
| Tabela 12. Resistências e condutividade das membranas SPInd/PVA-AR a 25°C...59 | |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|-------------------|-----------------------------------------------------------|
| δ | condutividade iônica |
| A | área transversal |
| AFC | <i>Alkaline Fuel Cell</i> |
| DCE | 1,2-dicloroetano |
| DMA | <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> |
| DMFC | <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> |
| GLU | Glutaraldeído |
| GPC | Cromatografia de Permeação em Gel |
| IEC | <i>Ion Exchange Capacity</i> (Capacidade de Troca Iônica) |
| EIS | <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> |
| L | espessura |
| m | massa |
| MCFC | <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> |
| MEA | <i>Membrane Electrode Assembly</i> |
| N ₂ | gás nitrogênio |
| OIT | <i>Oxidation Induction Time</i> |
| PAFC | <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> |
| PEM | <i>Proton Exchange Membrane</i> |
| PEMFC | <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> |
| PInd | poli(indeno) |
| PVA | poli(álcool vinílico) |
| R | resistência |
| RRO | reação de redução de oxigênio |
| Semi-IPN | rede de polímeros semi-interpenetrante |
| SO ₃ H | grupo ácido sulfônico |
| SOFC | <i>Solid Oxid Fuel Cell</i> |
| SPEEK | poli(éter éter cetona) sulfonado |
| SPInd | poli(indeno) sulfonado |
| SSA | ácido sulfosuccínico |
| t | tempo |
| T _g | temperatura de transição vítrea |

| | |
|--------------------|---------------------|
| V | volume |
| W_{seco} | peso membrana seca |
| W_u | absorção de água |
| $W_{\text{úmido}}$ | peso membrana úmida |

RESUMO

O estudo sobre membranas alternativas para uso em células a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) tem sido realizado por diferentes grupos de pesquisa em nível mundial. Visto que as membranas comerciais ainda tem alto custo e certas limitações de desempenho nas condições de operação de células e combustível movidas a hidrogênio e a álcool. Este trabalho teve como objetivo avaliar membranas não fluoradas preparadas a partir de poli(indeno) sulfonado e poli(álcool vinílico) (PVA) na forma de rede de polímeros semi-interpenetrantes (semi-IPN), sendo o PVA reticulado com diferentes agentes reticulantes (AR). As composições das membranas foram 80:20, 70:30 e 60:40 de SPInd e PVA, respectivamente, contendo 2,5, 5,0 ou 7,5% de glutaraldeído (GLU) ou ácido sulfosuccínico (SSA) como agentes reticulantes. Os polímeros e membranas obtidas foram avaliadas quanto ao teor de grupos sulfônicos (GS) e caracterizados por espectroscopia de infra-vermelho (FT-IR), termogravimetria (TGA), grau de inchamento em água, capacidade de troca iônica (IEC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e análise dinâmico-mecânica (DMA). Os polímeros foram ainda avaliados em ensaio adaptado de tempo de oxidação induzida (OIT). A capacidade de troca iônica das membranas SPInd/PVA-AR variou na faixa de 1,86 a 2,87 meq.g⁻¹, valor este considerado alto para membranas condutoras. As análises mostraram que as membranas SPInd/PVA-AR foram homogêneas apresentando excelente estabilidade térmica e alto grau de sulfonação (GS). Os valores de condutividade das membranas em temperatura ambiente foram da ordem de 10⁻⁶ S.cm⁻¹, entretanto estas ainda necessitam ter melhor resistência mecânica e menor grau de inchamento para aplicação em células a combustível do tipo PEM.

ABSTRACT

The study on alternative membranes for use in fuel cells PEM (Proton Exchange Membrane) has been conducted by different research groups worldwide. As the commercial membranes still have high cost and performance limitations in certain operating conditions of fuel cells powered by hydrogen and alcohol. This study aimed to evaluate non-fluorinated membranes prepared from poly(indene) and sulfonated poly(vinyl alcohol) (PVA) to form semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN), the PVA crosslinked with different crosslinking agents (AR). The compositions of the membranes were 80:20, 70:30 and 60:40 for SPInd and PVA, respectively, containing 2.5, 5.0 or 7.5% of glutaraldehyde (GLU) or sulfosuccinic acid (SSA) as crosslinking agent. Polymers and membranes were evaluated by infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry analysis (TGA). They were also characterized regarding the content of sulfonic groups (GS), ion exchange capacity (IEC) and water uptake, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and dynamic mechanical analysis (DMA) and oxidative induction time (OIT) adapted method. The ion exchange capacity of membranes SPInd/PVA-AR varied in the range from 1.86 to 2.87 meq g⁻¹ which is substantially higher for conductive membranes. The analysis showed that the membranes were homogeneous and have an excellent heat resistance and high degree of sulfonation (DS). The conductivity values of the membranes at room temperature were the order of 10⁻⁶ S.cm⁻¹, however higher mechanical strength and lower water uptake must be pursued for PEM fuel cells applications.

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|------|
| LISTA DE FIGURAS | VI |
| LISTA DE TABELAS | VIII |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS..... | IX |
| RESUMO..... | XI |
| ABSTRACT | XII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1 Histórico das células a combustível | 4 |
| 2.2 Tipos e características das células a combustível..... | 7 |
| 2.3 Célula a combustível de polímero eletrólito (PEMFC) | 9 |
| 2.4 Membranas trocadoras de prótons..... | 12 |
| 3. OBJETIVOS | 22 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL..... | 23 |
| 4.1 Materiais..... | 23 |
| 4.2 Equipamentos | 23 |
| 4.3 Métodos de preparação..... | 24 |
| 4.3.1 Polimerização do indeno | 24 |
| 4.3.2 Obtenção do polímero eletrólito | 24 |
| 4.3.3 Preparação das membranas | 25 |
| 4.4 Métodos de caracterização | 27 |
| 4.4.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) | 27 |
| 4.4.2 Grau de sulfonação (GS)..... | 27 |
| 4.4.3 Capacidade de troca iônica | 28 |
| 4.4.4 Grau de inchamento em água | 28 |
| 4.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) | 29 |
| 4.4.6 Análise termogravimétrica (TGA) | 30 |
| 4.4.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA) | 30 |
| 4.4.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) | 30 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 32 |
| 5.1 Obtenção do poli(indeno) sulfonado..... | 32 |
| 5.1.1 Características do SPInd em função da composição | 34 |
| 5.1.2 Estabilidade e comportamento térmico do PInd e SPInd | 35 |
| 5.2 Características das membranas SPInd/PVA em função da composição | 39 |
| 5.2.1 Capacidade de absorção de água das membranas SPInd/PVA-AR..... | 52 |
| 5.2.2 Capacidade de troca iônica das membranas SPInd/PVA-AR | 54 |
| 5.3 Comportamento dinâmico-mecânico das membranas SPInd/PVA | 56 |
| 5.4 Avaliação da condutividade iônica das membranas SPInd/PVA..... | 58 |
| 6. CONCLUSÕES | 61 |
| 7. TRABALHOS FUTUROS | 62 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 63 |

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por maior geração de energia elétrica e a inevitável extinção das reservas petrolíferas, aliadas a necessidade de desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, são hoje os principais desafios impostos à sociedade moderna. Atualmente, a energia elétrica advém em sua grande maioria de hidrelétricas que produzem milhares de MW e depende de grandes redes de distribuição de energia. Por outro lado, a energia elétrica produzida por pequenas pilhas e baterias, que acionam equipamentos portáteis de vários tamanhos, não deixa de ser igualmente importante. O aumento da produção e maior uso da energia elétrica ao longo dos tempos propiciou o progresso da humanidade de forma significativa, no entanto, as formas tradicionais de geração de energia tem-se mostrado não ser mais tão viáveis em função do enorme prejuízo causado ao meio ambiente.

A substituição de fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis como o petróleo, gás natural e carvão, não renováveis, por fontes de energia renováveis como biomassa, eólica, solar e células a combustível, consideradas fontes de energia limpa, tem se intensificado progressivamente. A preservação do planeta dependerá do desenvolvimento de formas alternativas de produção de energia limpa e sua aplicação em um futuro próximo.

Dentre as novas tecnologias alternativas para produção de energia amplamente pesquisadas e em desenvolvimento, estão vários tipos de células a combustível, que ganham especial atenção por serem praticamente não poluentes e apresentarem alta eficiência na conversão de energia química em elétrica [1]. Com isso, a quantidade de poluentes lançados ao meio ambiente, como CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados em geral, pelo uso de combustíveis fósseis, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida, podem ser reduzidos [2].

As células a combustível ou *Fuel Cells (FC)* que utilizam membranas polímero eletrólito PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* ou *Polymer*

Electrolyte Membrane Fuel Cell), dentre as demais FC, passaram a ter importância considerável pela grande possibilidade de uso destas em aplicações móveis [3,4]. A célula do tipo PEMFC opera em temperaturas entre 80 e 90°C e é a FC mais promissora como opção alternativa para uso de motores a combustão, devido ao seu fácil acionamento e desligamento, alta eficiência, baixa emissão de poluentes, além de serem também adequadas para aplicações estacionárias [5]. Na célula PEMFC é utilizado como eletrólito uma membrana trocadora de prótons, sendo que aquelas a base de polímero fluorado são as que apresentam características mais satisfatórias, tendo sido mais utilizada comercialmente a membrana Nafion[®], produzida pela empresa americana DupontTM. Apesar da alta eficiência da membrana Nafion[®], esta apresenta algumas limitações significativas como alto custo para uso generalizado em células PEMFC e temperatura de aplicação limitada a no máximo 90°C, acima da qual ocorre uma perda brusca da condutividade iônica devido a desidratação da mesma [6].

Tendo em vista o grande potencial de uso das células PEMFC, o desenvolvimento de novos polímeros e membranas com propriedades adequadas para uso em altas temperaturas tem ganho considerável atenção. Em temperaturas superiores a 100°C, o envenenamento dos eletrodos a base de platina pelo monóxido de carbono, gerado naquelas a base de álcool é minimizado. Atualmente, dentre os principais objetivos relacionados à tecnologia de células PEMFC para uso em temperaturas mais elevadas pode-se destacar a obtenção de membranas com alta condutividade e alta estabilidade térmica e química, propriedades físico-químicas e mecânicas adequadas bem como menor custo [7].

Nos últimos 10 anos, várias membranas polímero eletrólito foram desenvolvidas a partir de polímeros hidrocarbonetos com estrutura em escada contendo anéis aromáticos, estáveis em altas temperaturas [8,9], a partir de polímeros hidrocarbônicos não fluorados em misturas poliméricas [10,11] ou a partir de membranas compósito [12,13].

Neste trabalho a ênfase foi a preparação de membranas a partir da mistura de um polímero eletrólito com estrutura semi-escada estável em altas temperaturas, com um polímero hidrocarboneto termoplástico (poli(vinil álcool)),

utilizado como componente de reforço de forma a viabilizar a confecção de membranas polímero eletrólito com propriedades adequadas ao uso em célula a combustível tipo PEMFC, em temperaturas de 80 a 100°C.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A tecnologia de geração de energia conhecida como “células a combustível”, embora ainda esteja em avaliação a nível de protótipos, já está totalmente estabelecida, devendo se adequar ainda seus componentes e materiais para aplicação em escala comercial principalmente na indústria automobilística. Estas células tem seu fundamento nos conceitos da eletroquímica e servem para produzir eletricidade de maneira eficiente, com praticamente nenhuma emissão de poluentes ou substâncias nocivas ao ambiente. As células a combustível são dispositivos de conversão de energia química em energia elétrica, com modo de operação similar ao das baterias convencionais, tendo como diferença o tipo de combustível e alimentação contínua deste, sendo os combustíveis mais comuns hidrogênio gasoso, metanol e etanol.

A grande vantagem na aplicação das células a combustível residirá sem dúvida alguma nos meios de transporte, o que terá impacto significativo na redução da emissão de poluentes e na preservação do meio ambiente. Dentre os tipos de célula a combustível, aquela baseada no uso de membrana polimérica tem se mostrado mais adequada, pois as principais características que esta célula oferece no uso em um veículo são [14]:

- Conversão direta de energia química em elétrica, livre de combustão,
- Extremamente silenciosas,
- Bom desempenho energético,
- Uso de diferentes combustíveis,
- Flexibilidade de tamanho e portabilidade, e
- Rápida capacidade de carga.

2.1 Histórico das células a combustível

A célula a combustível ou *fuel cell* (FC) foi descoberta em 1839, ao acaso, pelo cientista Willian Grove durante um experimento de eletrólise, na qual utilizava

eletrodos de platina e ácido sulfúrico como eletrólito. Em 1889, Ludwig Mond descreveu o processo de obtenção de níquel (processo Mond) com eletrodos de platina perfurada [15]. Em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald determinou experimentalmente a interconexão de vários componentes de uma célula a combustível: eletrodos, eletrólito, agentes oxidantes e redutores. Em 1896, William W. Jacques desenvolveu a primeira célula de combustível com aplicações práticas e, em 1900, Walther Nernst utilizou zircônio pela primeira vez como eletrólito sólido [4].

A célula de Groove era constituída por 50 monocélulas bidimensionais com eletrodos de platina, sendo que foi observado a necessidade de uma área mais significativa de atuação entre o eletrólito, os gases e os eletrodos. O químico Ludwig Mond (1839-1909) dedicou a maior parte da sua carreira desenvolvendo tecnologias para a indústria química tal como o refinamento de níquel. Em 1889, Mond e seu assistente Carl Langer, descreveram uma experiência com célula a combustível a hidrogênio e oxigênio. A experiência produziu uma corrente elétrica de 6 A, relativa a uma densidade de corrente de 2,8 a 3,5 mA/cm², numa pequena área de eletrodo de 700 cm² produzindo uma tensão de 0,73 V. A célula a combustível de Mond e Langer usava 0,35 g de finos eletrodos de platina porosos e um eletrólito de ácido sulfúrico. Eles observaram haver dificuldades na utilização de eletrólitos líquidos e somente obtinham sucesso utilizando eletrólitos em forma sólida.

O cientista físico-químico Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) contribuiu com muitas das teorias sobre as células a combustível [16]. Mond, Langer e Ostwald acreditavam que o hidrogênio podia tornar-se um combustível comum tal qual o carvão e que o século XX seria o início da chamada Era da Combustão Eletroquímica, onde o ciclo termodinâmico dos motores seria substituído por células a combustível, muito mais eficientes e praticamente livre de poluição.

Devido à corrosão dos eletrodos e outros problemas similares, somente no final dos anos 30 houve um avanço mais significativo, quando Francis Thomas Bacon (1904-1992) produziu a primeira célula a combustível alcalina (AFC), tendo como eletrólito hidróxido de potássio (KOH), ao invés do ácido sulfúrico. Em 1939, ele construiu uma célula com eletrodos de níquel e que operava com pressão de

até 220 atm de hidrogênio à 100°C. Durante a Segunda Guerra Mundial, Bacon trabalhou no desenvolvimento de células usadas em submarinos da marinha inglesa e apresentou uma célula a combustível alcalina com eletrodo de 10 polegadas (25,4 cm) de diâmetro. Nesta célula alcalina, os eletrodos eram de níquel sinterizado, os quais eram mais porosos que os de platina, evidenciando um ganho em área superficial com a vantagem na ocorrência da reação química de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio [4].

Anos mais tarde, o sistema estudado por Bacon serviu como protótipo para as células a combustível utilizadas no programa espacial Apollo e Gemini da NASA, fabricadas pela empresa General Electric Company (GE). Esta empresa começou a desenvolver células a combustível em 1950, tendo sido contratada pela NASA para auxiliar na missão espacial Gemini, em 1962. O sistema desenvolvido que utilizava KOH como eletrólito era de 1 kW e tinha uma carga de platina de 35 mg/Pt/cm² e desempenho de 37 mA/cm² à 0,78 V [17], e foi responsável pela chegada do homem à lua em 1968. A célula AFC utilizava uma membrana polimérica preparada pela polimerização entre ácido fenol sulfônico e formaldeído, sendo mais tarde substituída por poli(ácido estireno-sulfônico), que garantia melhor performance à célula [16]. Comparando com outras fontes de energia na célula a combustível, há melhor densidade de corrente (kWh/kg) com potência específica mais aceitável (kW/kg).

Desde 1966, a membrana Nafion[®] é padrão como eletrólito em células PEM, tendo influenciado o desenvolvimento de pesquisas em polieletrólitos. Da mesma forma, devido a importância da ida do homem a lua, na década de 70, houve um interesse crescente na investigação das células de combustível no mundo todo. O sistema alcalino ou AFC, que alcançou o nível máximo de desenvolvimento durante os programas espaciais, foi sendo aos poucos substituído nas pesquisas sobre FC em nível mundial pelo sistema de membrana polieletrólito (PEMFC) e ácido-fosfórico (PAFC), que era mais indicado para sistemas estacionários de produção de energia elétrica. Em paralelo foram realizados esforços no desenvolvimento de reformadores de hidrocarbonetos [18].

2.2 Tipos e características das células a combustível

Atualmente existem diferentes tipos de células a combustíveis para aplicações móveis e estacionárias, sendo que as mais promissoras tem sido as de óxido sólido (SOFC), que operam em alta temperatura (800°C) para aplicação estacionária, e as de membrana polímero eletrólito, que operam de 80 a 100°C, viável para uso em aplicações móveis.

Os três tipos de células alcalina (AFC), membrana polimérica (PEMFC) e de ácido fosfórico (PAFC) formam o grupo de células de aplicação em baixas temperaturas, enquanto as que operam em temperaturas elevadas, como as células a combustível de Óxido Sólido ou *SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)* e de carbonato fundido ou *MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)* são as de alta temperatura.

As células a combustível Alcalinas (do inglês *AFC - Alkaline Fuel Cell*) utilizam como eletrólito uma solução concentrada de KOH (30-50%) e operam em temperaturas próximas a 80°C. As células a combustível alcalinas são as que apresentam melhor desempenho na conversão de energia, porém, são afetadas pela contaminação com CO₂ atmosférico, que reage com o eletrólito formando carbonatos [19]. Eletrólitos líquidos geralmente apresentam um bom desempenho, mas também um grande desgaste do sistema devido à corrosão das partes metálicas em contato com o eletrólito.

As células com eletrólito sólido do tipo membrana polímero eletrólito (do inglês *PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) operam entre 80°C e 100°C e apresentam em torno de 70% de eficiência na conversão do hidrogênio em energia elétrica, com grau de corrosão menor. Ainda dentro do tipo de células que usam membrana polimérica como eletrólito, existem as chamadas Álcool Direto, do inglês *Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC)* movidas à álcoois, tanto metanol (DMFC) [20,21] quanto etanol (DEFC) [22,23].

Nas denominadas células a combustível de Ácido Fosfórico (do inglês *PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell*), o eletrólito é o ácido fosfórico concentrado (90-100%), sendo que essas células operam em temperaturas entre 160°C e 220°C [24]. A célula MCFC opera em temperaturas entre 550°C e 660°C, tem como eletrólito uma mistura de carbonatos de metais como o de sódio, de lítio e o

de potássio. A célula SOFC tem um óxido como condutor de íons. O material utilizado usualmente é zircônia (ZrO_2), ou um óxido misto contendo 90% de ZrO_2 e 10% de Y_2O_3 (Ítria). As SOFC operam em temperaturas da ordem de 850°C a 1000°C.

A **Tabela 1** apresenta os principais tipos de células a combustível, mostrando o eletrólito, sua faixa de temperatura normal de trabalho, bem como suas vantagens, desvantagens e alguns exemplos de aplicações.

Tabela 1. Principais tipos de células a combustível (adaptado do [25])

| Tipo | Eletrólito | Faixa de temp.(°C) | Vantagens | Desvantagens | Aplicações |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Alcalina AFC | KOH (OH ⁻) | 60 - 90 | Cinética de redução de O ₂ favorável. Alta eficiência | Sensível a CO ₂ , necessita de remoção de água e gases ultrapuros. | Unidades estacionárias, veículos e espaçonaves |
| Membrana PEMFC DAFC | Polímero (H ₃ O ⁺) | 80 - 120 | Alta densidade de potência. Operação flexível, mobilidade. | Custo da membrana e catalisador. Contaminação do catalisador com CO. | Veículos automotores, espaçonaves, unidades estacionárias. |
| Ácido fosfórico PAFC | H ₃ PO ₄ (H ₃ O ⁺) | 160 - 220 | Maior desenvolvimento tecnológico. Tolerância a CO. | Controle da porosidade do eletrodo. Eficiência limitada pela corrosão. Sensível a CO. | Unidades estacionária, geração de calor. |
| Carbonatos fundidos MCFC | Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻) | 650 - 700 | Tolerância a CO/CO ₂ . Eletrodos de Ni. Reforma interna. | Corrosão do cátodo. Interface trifásica de difícil controle. | Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade / calor. |
| Cerâmicas SOFC | ZrO ₂ (O ²⁻) | 800 - 1000 | Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna. | Problemas de materiais. Expansão térmica. | Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade / calor. |

Pelo fato deste trabalho abordar a preparação de membranas polímero eletrólito com o objetivo de aplicação em células tipo PEM, somente este tipo de célula será abordada em maior detalhe nesta revisão bibliográfica.

2.3 Célula a combustível de polímero eletrólito (PEMFC)

Muitos trabalhos tem sido desenvolvidos com foco em célula a combustível com membrana polimérica tipo PEM. Este tipo de célula utiliza uma membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito, que é comprimida entre dois eletrodos porosos eletricamente condutivos. Estes eletrodos são geralmente suportados ou justapostos em papel, tecido ou fibra de carbono formando uma interface entre a camada difusiva de carbono e a membrana sendo na realidade uma camada formada por partículas de carvão ativo contendo um catalisador suportado nestas. O catalisador nada mais é que partículas nanométricas de platina dispostas de modo aleatório na superfície de carvão ativo que catalisa tanto a reação de oxidação do hidrogênio quanto a redução do oxigênio. As células PEMFC são abastecidas normalmente com hidrogênio proveniente da reforma de gás natural ou metano [26].

O esquema básico de funcionamento de uma PEMFC está ilustrado na **Figura 1**. Como pode ser visto, o combustível hidrogênio circula no ânodo da célula, onde sofre oxidação com liberação de elétrons que são desviados através de um circuito elétrico, com formação de uma corrente elétrica. Os prótons formados na reação, por sua vez atravessam a membrana polimérica até o cátodo, onde se combinam com íons oxigênio, formados pela redução do oxigênio e pelos elétrons liberados no ânodo. A combinação de ambos leva a formação de água e liberação de calor. Para que a membrana polímero eletrólito apresente alta condutividade protônica, a célula deve operar entre 80°C e 100°C, para que a membrana mantenha um certo grau de hidratação e o catalisador promova tanto a oxidação do hidrogênio como a redução do oxigênio.

As células PEMFC tem sido atualmente preferencialmente estudadas devido ao seu alto potencial de aplicação em unidades móveis. Existem ainda desafios econômicos e técnicos que precisam ser superados a fim de possibilitar a comercialização deste tipo de célula a combustível. Os dois maiores obstáculos tem sido com relação a reserva natural e custo da platina, que tem maior impacto na relação custo-benefício da célula. Para tal, pesquisas vem sendo realizadas com o intuito de encontrar-se eletrocatalisadores mais eficientes e membranas

alternativas às comercialmente utilizadas e outros materiais de menor custo com desempenho equivalente ou superior aos desenvolvidos até o momento.

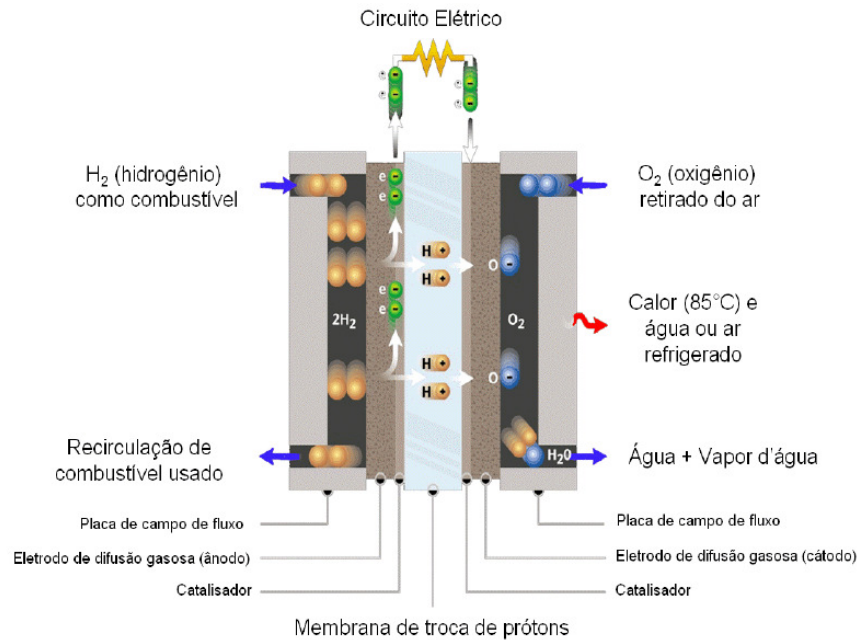


Figura 1. Esquema de uma célula a combustível do tipo PEMFC [27].

A **Figura 2** apresenta um esquema de uma célula a combustível do tipo PEMFC unitária com seus componentes expandidos. Uma célula a combustível é formada pela justaposição de várias células unitárias, conhecido como *stack*.

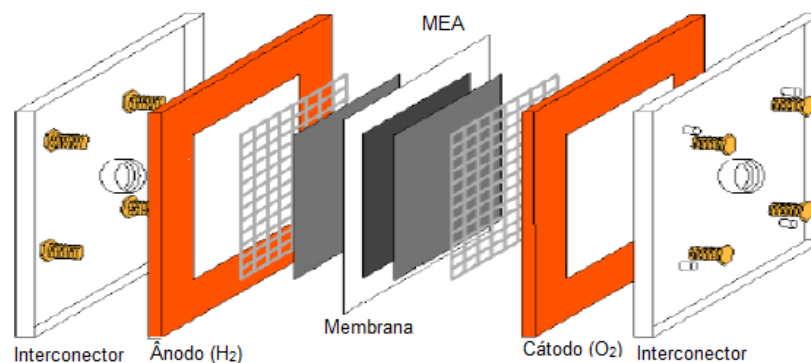


Figura 2. Esquema dos componentes de uma célula a combustível do tipo PEMFC unitária.

O componente principal da célula a combustível de membrana polimérica é o dispositivo eletrodo-membrana-eletrodo, também conhecido como MEA

(*Membrane Electode Assembly*) que consiste do polieletrólito (membrana polimérica) entre dois eletrodos de carbono poroso (camada catalítica) formando um sanduíche eletrodo-membrana-eletrodo. A camada catalítica consiste de carvão ativado, contendo partículas ou agregados do eletrocatalisador normalmente de platina (Pt) ou ligas metálicas. As partículas de carvão ativo contendo o eletrocatalisador suportado em um filme fino do mesmo polímero eletrólito obtido a partir de uma tinta em emulsão do eletrocatalisador/membrana polimérica. A camada catalítica depositada em ambos os lados da membrana polimérica forma o ânodo e o cátodo da célula. Justapostos a ambos encontra-se a camada de difusão gasosa do hidrogênio e oxigênio, respectivamente, que consiste de uma camada de carvão ativo poroso que distribui ambos combustíveis em toda área efetiva da camada catalítica. As laterais da célula são delimitadas pelas placas de distribuição ou circulação de combustíveis.

Como a temperatura de operação da célula PEMFC é cerca de 100°C, se faz necessário o uso de catalisadores de metais nobres como a platina e o rutênio para que se tenha eficiência catalítica, já que a função do catalisador é aumentar a velocidade da reação de formação de água de forma a se atingir elevadas correntes elétricas. Na célula a combustível PEMFC, o hidrogênio introduzido no ânodo (eletrodo negativo) difunde através da camada de difusão gasosa e é adsorvido na superfície do eletrodo, onde a ligação H-H é rompida pela ação da platina, com produção de prótons e elétrons [28]. Caso não houvesse catalisador, a ligação entre os hidrogênios dificilmente seria quebrada e uma quantidade menor de íons H⁺ seria gerada no mesmo intervalo de tempo. Em consequência, uma corrente elétrica muito menor seria produzida.

A platina (Pt) é geralmente utilizada como catalisador devido à sua alta atividade química, alta estabilidade e condutividade elétrica, porém tem alto custo tendo efeito significativo no custo final de uma célula a combustível. Assim, pesquisas tem sido realizadas com o objetivo de se minimizar a quantidade de Pt usada sem perda de eficiência no processo. O catalisador é necessário em células a combustível que operam em baixas temperaturas da ordem de 40°C a 200°C, não havendo necessidade do mesmo nas células que operam em altas temperaturas (600°C a 1000°C), pelo fato de que nestas temperaturas a energia de ativação é significativamente menor [29].

O desempenho de células a combustível PEM é determinado em função das perdas por polarização ou irreversibilidades. Basicamente ocorrem 3 (três) processos distintos de perdas de polarização: Polarização por Ativação, Queda Ôhmica, e Difusão. A Polarização por Ativação está relacionada à limitação cinética das reações de eletrodo, principalmente ao que se refere à lenta reação de redução de oxigênio (RRO) em células de H₂ e O₂. A RRO é considerada a etapa limitante de velocidade dentre as reações de eletrodo, podendo apresentar, em condições normais de operação (~80°C), sobrepotenciais na ordem de 0,3 – 0,4V. A Polarização por Queda Ôhmica ocorre em função das resistências impostas pelos componentes da célula, majoritariamente atribuído ao eletrólito. Tal polarização recebe este nome uma vez que a mesma é governada pela lei de Ohm. A Polarização por Transporte de Massa é resultante do esgotamento dos gases reagentes na interface eletrodo/eletrólito em elevadas densidades de correntes.

Sabe-se que com o aumento da temperatura há um aumento exponencial da velocidade de uma reação química. Por isso há grande interesse em membranas modificadas que permitam um aumento da temperatura de operação da célula com conseqüente elevação da densidade elétrica, bem como redução da quantidade de material nobre necessário para a geração de correntes elétricas elevadas. Assim, além das pesquisas voltadas ao desenvolvimento de camadas catalíticas mais efetivas [30] ou com maior potencial ativo a custos competitivos, pesquisas envolvendo o desenvolvimento de membranas estáveis e eletricamente ativas em temperaturas mais altas tem sido igualmente realizadas [31].

2.4 Membranas trocadoras de prótons

Membranas íon-seletivas podem ser aplicadas em eletrodialise [32], supercapacitores [33], sensores [34], etc., entretanto nos últimos anos estas tem sido estudadas e desenvolvidas visando exclusivamente aplicação em células a combustível.

Os materiais poliméricos utilizados na fabricação de membranas polímero eletrólito para uso em células a combustível PEMFC estão divididos conforme a sua natureza química, sendo classificados como:

- Ionômeros perfluorados, p. e. membrana Nafion[®] [35]
- Polímeros parcialmente fluorados [36],
- Membranas não fluoradas com estrutura principal aromática [37,38],
- Hidrocarbonetos não fluorados [39], e
- Blendas poliméricas ácido-base [40,41].

Dentre estes tipos, atualmente os ionômeros perfluorados são os que apresentam as melhores propriedades para a aplicação como membranas para células a combustível, já utilizadas em protótipos de PEMFC [6,7,31].

As propriedades essenciais para que uma membrana possa ser utilizada como eletrólito em uma célula do tipo PEMFC são [6]:

- Alta condutividade protônica para gerar elevadas correntes com o mínimo de perdas resistivas e condutividade;
- Resistência mecânica e estabilidade dimensional adequada;
- Estabilidade química e eletroquímica nas condições operacionais;
- Impermeável a passagem do combustível e oxigênio;
- Custo de produção compatível com a aplicação pretendida.

Desde 1966, a membrana Nafion, amplamente utilizada em eletrólise, tem sido a membrana mais utilizada como eletrólito em células a combustível PEM, demonstrando excelentes propriedades mecânicas e elétricas [42]. As membranas atualmente disponíveis comercialmente para uso em célula PEMFC são as de ácido perfluorsulfônico (PFSA), fabricadas com os nomes comerciais Nafion[®] pela DuPont, Dow[®] pela Dow Chemical, Flemion[®] pela Asahi Glass e Aciplex[®] pela Asahi Chemicals, [19]. A estrutura química básica do polímero eletrólito precursor para a fabricação dessas membranas comerciais pode ser visualizada na **Figura 3**. A quantidade de repetições dos meros ou unidades repetitivas na estrutura da cadeia polimérica (m, n, x e y) especificam os

diferentes tipos ou *grades* atualmente utilizados para a fabricação das membranas comerciais [43,44].

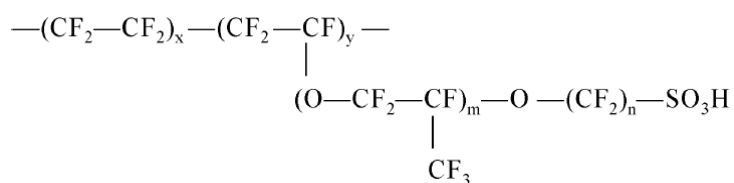


Figura 3. Estrutura química das membranas comerciais fluoradas [43,44].

A membrana Nafion[®] é a mais comercializada atualmente devido a sua alta condutividade, estabilidade mecânica e térmica [45], apesar do seu alto custo (US\$ 600–1200 / m²). A membrana Nafion[®] opera de forma eficaz em temperaturas de 80°C a 100°C e necessita estar hidratada para possibilitar o movimento de prótons através da mesma [46]. A **Tabela 2** mostra os tipos de membranas fluoradas comerciais produzidas e suas características, segundo o fabricante. Os valores de m, n, x e y são relativos a quantidade de repetições destes na estrutura química, conforme pode ser visualizado na **Fig.3**.

Tabela 2. Características das membranas fluoradas comerciais segundo o fabricante (adaptado de [7])

| Fabricante | Nome e tipo | Espessura (µm) |
|------------------------------------------|-------------|----------------|
| DuPont m=1; x=5-13,5; n=2; y=1 | Nafion 120 | 260 |
| | Nafion 117 | 175 |
| | Nafion 115 | 125 |
| | Nafion 112 | 80 |
| Dow Chemicals m=0; n=2; x=3,6-10 | Dow | 125 |
| Asashi Glass m=0,1; n=1-5 | Flemion-T | 120 |
| | Flemion-S | 80 |
| | Flemion-R | 50 |
| Asashi Chemicals m=0; n=2-5; x=1,5-14 | Aciplex-S | 25-100 |

A condução dos íons H⁺ no interior da membrana Nafion[®], é possível devido a fatores estruturais e a forma de condução iônica. O esqueleto do copolímero fluorado é basicamente composto por carbono e flúor, assim como a cadeia polimérica do Teflon[®], não apresentam hidrogênios ligados à carbonos, sendo insolúvel em água e quimicamente estável em várias condições de pH e

temperaturas. Ligados à cadeia fluorada, as ramificações além de carbono e flúor apresentam ligações éter, que flexibilizam as mesmas, e também grupo ácido sulfônico na extremidade. Os grupos ácidos sulfônicos tem afinidade química com a água, armando pontes de hidrogênio. Esses grupos são responsáveis pelo transporte dos íons H^+ livres no interior da membrana e, assim, estes íons são transportados com facilidade na geração de um potencial elétrico durante o funcionamento da célula.

A **Figura 4** apresenta o modelo proposto por Jiao e Li [47] para a estrutura da Nafion[®] em condições de baixa e alta umidade, com representação dos canais ou caminho preferencial de condução de prótons. As membranas a base de ácido perfluorsulfônico apresentam estrutura bifásica, sendo a fase hidrofóbica a fase contínua, responsável pela resistência da membrana, e a fase hidrofílica contendo os grupos sulfônicos a fase dispersa. Essa última fase atua como reservatório de moléculas de água que promovem a dissociação dos prótons dos grupos sulfônicos ácidos, facilitando uma alta mobilidade protônica do ânodo até o cátodo. A hidratação da membrana é o fator chave para um bom desempenho da célula PEMFC. A hidratação da membrana é feita através da umidificação de um ou ambos gases combustíveis.

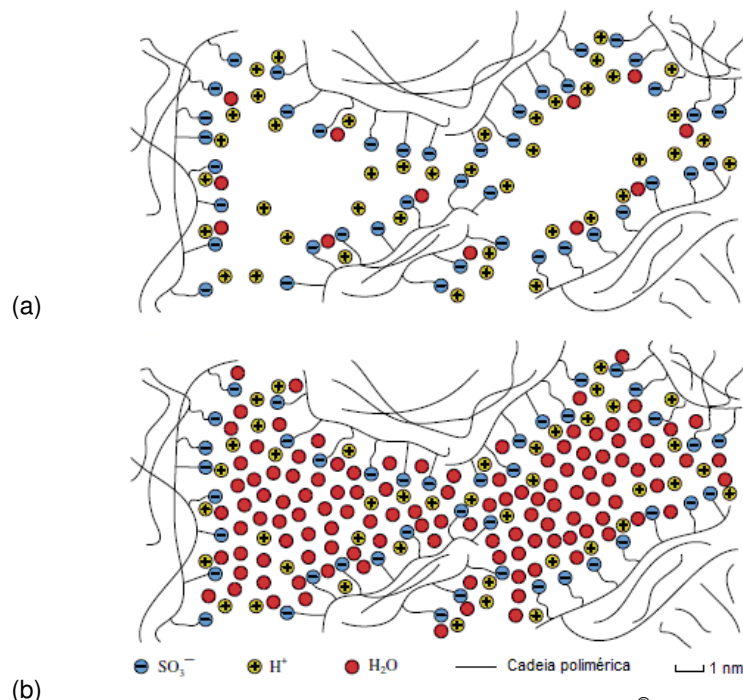


Figura 4. Representação da estrutura física da membrana Nafion[®] com baixo (a) e alto teor de água (b) [47].

O diâmetro do domínio iônico, também chamado de *cluster* aumenta com o grau de hidratação da membrana, ou seja, quanto mais moléculas de água são absorvidas pelo *cluster*, um maior número de grupos sulfônicos são reorientados e acomodados na interface polímero-água, de maneira que a interface polímero-água por grupo sulfônico permanece constante com a variação da hidratação. As membranas comerciais fluoradas apresentam cristalinidade e os cristalitos distribuídos na matriz amorfa atuam como pontos de reticulação e impedem uma maior absorção de água, mantendo as dimensões dos *clusters* aproximadamente constantes [48]. A temperatura de transição vítrea (T_g) da membrana Nafion[®] é de aproximadamente 110 °C [2].

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

A **Figura 5** apresenta exemplos de estrutura da unidade repetitiva de alguns polímeros hidrocarbônicos não fluorados, antes e após a sulfonação polisulfona, do poli (éter éter cetona) e polibenzimidazol, utilizados no desenvolvimento de membranas não fluoradas com estrutura principal aromática para PEMFC. Polímeros contendo anéis aromáticos na cadeia principal são estruturas rígidas e apresentam altos valores de transição vítrea. Exemplos de membranas comerciais a base de polímeros hidrocarbônicos são as membranas produzidas pela empresa Fumatech[®] (Alemanha), cujas características podem ser visualizadas na **Tabela 3**. As membranas E-750 e P-730, são a base de poli(éter éter cetona) sulfonado (sPEEK) e poli(ftalazinona éter cetona) sulfonado (sPPEK), respectivamente [49].

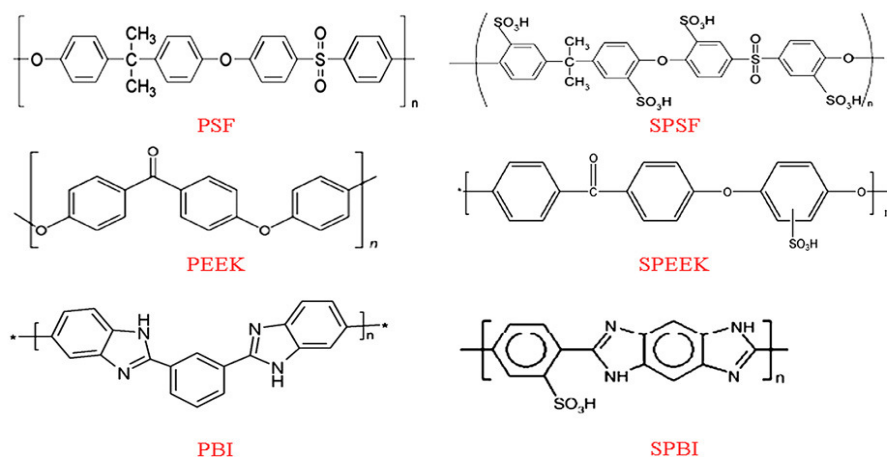


Figura 5. Estrutura química do mero de polímeros não fluorados antes e após a sulfonação [50].

Tabela 3. Características físico-químicas das membranas não fluoradas da empresa Fumatech®.

| Membranas | E-750 | P-730 |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|
| Nomenclatura do polímero | sPEEK Poli (éter éter cetona) sulfonado | sPPEK Poli(ftalazinona éter cetona) |
| Estrutura química do mero | | |
| Inchamento em água (25 °C) | 27 | 15 |
| IEC (meq.g) | 1,35 | 1,42 |
| Condutividade (S.cm ⁻¹) | 1,6x10 ⁻² | 1,6x10 ⁻² |

Com relação a membranas hidrocarbônicas não fluoradas e aromáticas, estas tem sido sulfonadas e preparadas através da mistura de diferentes polímeros utilizados como polieletrólito com polímeros termoplásticos. Witt e colab. [51] avaliaram o comportamento de membranas preparadas a partir da mistura quitosana/PVA, cujos grupos sulfônicos foram inseridos na rede semi-interpenetrante formada pela reação dos polímeros com ácido sulfusuccínico (SSA). A fixação dos grupos sulfônicos nos polímeros precursores ocorreu conforme as diferentes interações como mostrado na ilustração da estrutura química da quitosana na **Figura 6**. A fixação efetiva dos grupos sulfônicos ocorre através de interações intermoleculares do tipo pontes de hidrogênio e pela reação do AR com grupos aminos ou hidroxilas através de ligação covalente.

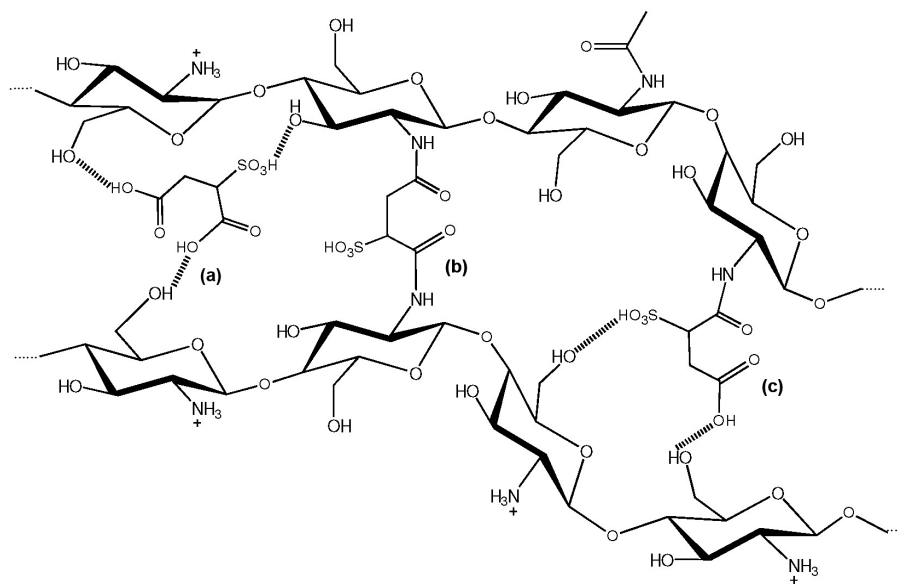


Figura 6. Ilustração da estrutura química e interação entre cadeias na membrana quitosana/PVA/SSA [51].

A **Figura 7** mostra o grau de reticulação do PVA por SSA em membranas preparadas somente com PVA, cujos grupos sulfônicos foram inseridos na membrana devido a reação do SSA com as hidroxilas do PVA, em função do aumento da temperatura e teor de SSA [52]. A condutividade protônica das membranas PVA/SSA em função da quantidade de SSA, medido de 25 a 50°C, respectivamente estiveram na faixa de 10^{-3} a 10^{-2} S.cm⁻¹. A condutividade protônica de todas as membranas aumentou com a temperatura, tal qual esperado. Aparentemente, a condutividade da membrana PVA/SSA foi muito dependente da quantidade de agente de reticulação utilizada, bem como da temperatura aplicada.

Outro tipo de membranas em estudo são aquelas nas quais são adicionados compostos inorgânicos, sendo estas membranas compósitas. Diversos materiais cerâmicos têm sido incorporados em membranas Nafion[®] com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, reduzir a permeabilidade ao combustível. Dentre estes, pode-se destacar: sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), zircônia (ZrO₂) e titânia (TiO₂) [38,53].

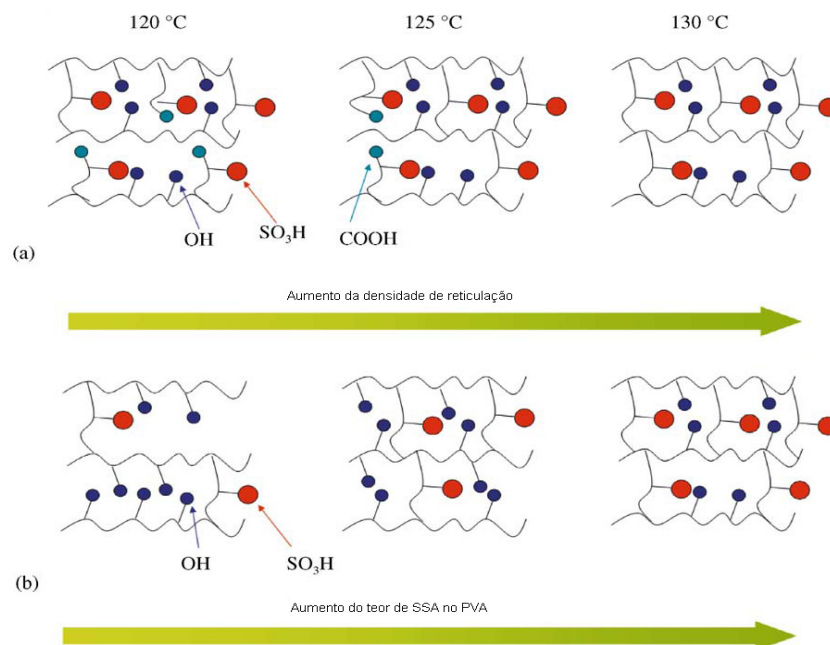


Figura 7. Ilustração figurativa da reticulação em função da temperatura (a) e teor de SSA na matriz de PVA (b) [52].

A **Tabela 4** apresenta valores de algumas propriedades de em membranas não fluoradas desenvolvidas para aplicação em células a combustível.

Tabela 4. Propriedades de algumas membranas utilizadas em FCs.

| Membranas | Sigla | GS ^a (%) | IEC ^b (meq.g) | Inch. (%) ^c | δ (S.cm ⁻¹) ^d | Ref. |
|---------------------------------|--------------|---------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------------|------|
| Poli(éter éter cetona)/PVA | sPEEK/PVA | 70 | 1,59 | 45 | - | [11] |
| Poli(arileno éter cetona) | sPAEK | 60 | 1,35 | 5 | $8,6 \times 10^{-2}$ | [37] |
| Poli(éter éter cetona)+MMT | sPEEK/MMT10% | 56 | 1,70 | 50 | $2,7 \times 10^3$ | [38] |
| Poli(éter sulfona) | sPES | 39 | 1,48 | 20 | $8,0 \times 10^{-2}$ | [54] |
| Poli(estireno-co-acrilonitrila) | PSAN | - | - | 45 | $7,3 \times 10^{-5}$ | [55] |
| Poli(imida) | sPI | - | 2,00 | 53 | $9,1 \times 10^{-2}$ | [56] |

^a Grau de sulfonação, ^b Capacidade de Troca Iônica, ^c Grau de inchamento em água (80°C) e ^d Condutividade iônica a 25°C

Complexos do tipo ácido-base também tem sido considerados como uma alternativa viável para a preparação de membranas que possam manter a alta condutividade em altas temperaturas sem apresentar os efeitos da desidratação. Genericamente, os complexos ácido-base apropriados para uso como membranas em células a combustível envolvem a incorporação de um componente ácido num polímero alcalino a fim de promover a condutividade de prótons.

Membranas produzidas a partir de blendas ácido-base, quando isentas de umidade, apresentam menor fragilidade do que membranas não reticuladas ou reticuladas por ligações covalentes. A menor fragilidade das membranas com reticulação iônica é atribuída à flexibilidade das reticulações iônicas.

A fim de reduzir o grau de inchamento de membranas poliméricas e, ao mesmo tempo, manter a característica de alta condutividade, diversos procedimentos tem sido testados:

- Blendas de membranas com polímeros não modificados, produzindo blendas onde as macromoléculas dos componentes na blenda estão entrelaçados e reticulados fisicamente através das forças de Van der Waals

- Blendas de polímeros capazes de formar pontes de hidrogênio, como por exemplo as poliamidas e poliéterimidas

- Membranas reticuladas através de ligações covalentes

- Blendas de membranas com polímeros contendo grupos básicos, como poli(4-vinilpiridina) e polibenzoimidazol.

Pode ser citado o trabalho referente à funcionalização de polibenzoimidazol (PBI) e poli(éter éter cetona) (PEEK) [11]. O trabalho consistiu de um estudo sobre o progresso da funcionalização desses dois polímeros para melhorar a condutividade de prótons sem perda das propriedades de estabilidade térmica em condições úmidas e estabilidade química tendo em vista a aplicação de membranas para células a combustível, tanto aquelas que usam hidrogênio e oxigênio do ar, quanto as que usam metanol. Os estudos referem-se a complexação do PBI com ácidos, graftização de grupos contendo ácido sulfônico sobre o PBI via substituição nos átomos de nitrogênio e sulfonação direta do PEEK. As conclusões obtidas pelos pesquisadores demonstraram que a funcionalização, independente da forma como ela seja realizada, apresenta uma melhora significativa na condução de prótons nos materiais estudados. Essa melhora foi atribuída ao aumento na densidade de prótons moveis e também ao aumento de absorção de água. Também foi relatado que o grau de sulfonação deve ser controlado porque o aumento da característica hidrofílica do polímero pode produzir um material excessivamente macio e flexível, pode proporcionar inchamento irreversível e pode promover a solubilidade do polímero em água, em

casos extremos. Os resultados de condutividade protônica obtidos no trabalho foram excelentes (maiores que 10^{-2} S.cm⁻¹). Observou-se também que o aumento no grau de sulfonação do PEEK propicia uma maior condutividade, superando inclusive a Nafion, para o grau de sulfonação 56%.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) em estudos com células a combustível PEM fornecem informações microscópicas sobre as membranas aplicadas, que ajuda na otimização da estrutura das mesmas e na seleção das condições ideais de funcionamento. Permitem a modelagem do sistema com um circuito equivalente adequado e, conseqüentemente, obtêm-se os parâmetros do sistema eletroquímico. Além disso, é possível identificar as contribuições individuais de cada componente da célula no desempenho total da FC, tais como de transferência de carga nas interfaces e do transporte de massa, tanto na camada do catalisador quanto na camada difusiva [57,58].

3. OBJETIVOS

Esta dissertação teve como meta a preparação de membranas polieletrólito a partir da mistura de polímero eletrólito a base de poli(indeno) sulfonado e um termoplástico, para possível aplicação em células a combustível do tipo PEMFC. Assim, este trabalho teve como objetivos avaliar o uso de PVA na confecção das membranas mistas com hidrocarboneto não fluorado, bem como o efeito de dois agentes reticulantes para o PVA, com e sem grupos sulfônicos, de forma a tornar este insolúvel em meio aquoso. Para tanto o trabalho foi realizado segundo as seguintes etapas:

- Obtenção do polímero eletrólito por reação de sulfonação de precursor hidrocarboneto não fluorado
- Preparação das membranas de poli(indeno) sulfonado (SPInd) com poli(vinil álcool) (PVA) em diferentes composições.
- Caracterização do SPInd e das membranas deste com o PVA quanto ao desempenho das mesmas.

Para se avaliar o efeito do PVA e grau de reticulação deste no desempenho das membranas SPInd/PVA-AR, foi utilizado SPInd somente com um único teor de sulfonação, assim como o PVA.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados indeno (Sigma Aldrich), cloreto de alumínio (AlCl_3) (Sigma Aldrich) e 1,2-dicloroetano (Synth PA) para obtenção do poli(indeno), bem como anidrido acético (Synth PA), ácido sulfúrico concentrado (Nuclear), etanol (F. Maia 96%) e hidróxido de sódio (Synth), para a obtenção do sulfato de acetila e do polímero eletrólito por sulfonação. Foram utilizados ainda para o preparo das membranas glutaraldeído (25% em água - Nuclear), poli(álcool vinílico) (PVA) de M_w 146.000-186.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Sigma Aldrich) e ácido sulfosuccínico (SSA) solução aquosa 70% (Aldrich). Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nesta dissertação foram:

- Espectrofotômetro de infravermelho FT-IR Perkin Elmer Spectrum 1000
- Balança termogravimétrica (TGA) modelo 2050 marca TA Instruments
- Calorímetro DSC modelo Q20 marca TA Instruments
- Analisador de impedância Autolab PGSTAT 30/FRA 2
- Evaporador rotativo modelo 802 marca Fisatom
- Agitador mecânico modelo RW 20 marca Ika
- Agitador magnético modelo 752A marca Fisatom
- Aparelho de ultrassom modelo T14 marca Thornton
- Analisador dinâmico-mecânico TA Instruments modelo 2980
- Estufa marca Nova Ética

4.3 Métodos de preparação

4.3.1 Polimerização do indeno

O método de polimerização de indeno foi o mesmo já desenvolvido e utilizado no Lapol [59], via mecanismo catiônico com catalisador tricloreto de alumínio (AlCl_3). A polimerização do indeno foi realizada em balão de vidro de 3 bocas equipado com um sistema de refrigeração termostatizado. Inicialmente o balão foi purgado com nitrogênio para remoção do ar, seguido da adição do solvente 1,2-dicloroetano e redução da temperatura do sistema a -20°C . A quantidade do catalisador AlCl_3 foi pesada em um frasco de vidro contendo 1,2-dicloroetano o qual foi mantido à baixa temperatura para minimizar choque térmico quando da adição no balão de reação. Após a estabilização da temperatura do sistema em -20°C sob agitação mecânica de 550 rpm, o monômero foi adicionado ao balão e o sistema é vedado. Após 5 horas de reação foi adicionado uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) no meio reacional para o término da reação. Posteriormente, o produto final foi lavado com o solvente é lavado em hexano para eliminação de impurezas. O produto final foi obtido na forma de um pó branco e inodoro. O poli(indeno) obtido nestas condições apresentou massa molar numérica média (M_n) de $45.680 \text{ g.mol}^{-1}$ e ponderal média (M_w) de $115.600 \text{ g.mol}^{-1}$, determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) em cromatógrafo da Waters no laboratório da PUC/RS.

4.3.2 Obtenção do polímero eletrólito

O polímero eletrólito foi obtido através de reação de sulfonação do poli(indeno) utilizando-se sulfato de acetila realizada em duas etapas, de acordo com o seguinte procedimento:

Primeira etapa - preparo do agente sulfonante (sulfato de acetila): em balão de vidro de 2 bocas imerso em banho de água/cloreto de sódio na temperatura máxima de 0°C e purgado com nitrogênio durante 1 min, foram adicionados 30 mL do solvente 1,2-dicloroetano e 10,5 mL de anidrido acético. Após a

estabilização da mistura a 0°C, foram adicionados lentamente 3,5 mL de ácido sulfúrico no meio reacional, sob agitação magnética durante 20 min. O produto obtido é o sulfato de acetila.

Segunda etapa - sulfonação do poli(indeno): O poli(indeno) (10 g) foi adicionado em balão de 3 bocas equipado com sistema de purga de nitrogênio, seguido pela adição do solvente 1,2-dicloroetano (30 mL). O meio foi agitado com barra magnética até a completa dissolução do poli(indeno). Em seguida, a solução de sulfato de acetila preparada previamente foi adicionada gota-a-gota no meio reacional e este mantido sob agitação durante 2 horas. Para finalizar a reação foi adicionado etanol (15 mL) e a agitação foi mantida por mais 30 minutos. O poli(indeno) sulfonado foi lavado com hexano. O produto obtido poli(indeno) sulfonado (SPInd) foi seco à 60°C em estufa à vácuo, sendo um pó de cor marrom, o qual foi moído com gral e pistilo para obtenção de um pó mais homogêneo e finamente dividido.

4.3.3 Preparação das membranas

As membranas a base do polímero eletrólito e PVA (SPInd/PVA-AR) foram preparadas por vazamento da solução da mistura dos polímeros ou processo *casting*. A solução dos polímeros foi vertida em um molde apropriado e a evaporação do solvente permitiu a obtenção de um filme ou membrana com espessura ao redor de 0,8 mm.

A solução do PVA em água deionizada foi feita sob agitação magnética durante 6 horas à temperatura de 80°C. A solução aquosa de SPInd foi feita à temperatura ambiente, sob agitação magnética. Após resfriamento, a solução de PVA foi resfriada e vertida na de SPInd, sendo então adicionado o agente reticulante (AR), sendo este o glutaraldeído (GLU) ou o ácido sulfosuccínico (SSA).

A solução resultante foi de aproximadamente 80 mL, contendo 0,75 g da mistura ou blenda dos polímeros para obtenção de uma semi-IPN. A solução polimérica foi vertida em placas de Petry de poliestireno, levadas à estufa à

temperatura de 60°C para secagem durante 48 horas. As membranas obtidas apresentaram cor amarelada, sendo transparentes e flexíveis, as quais foram retiradas cuidadosamente da placa para evitar fraturas, sendo armazenadas em dessecador.

A **Tabela 5** apresenta a nomenclatura adotada e composição das membranas SPInd/PVA, sendo que a quantidade de SPInd foi sempre superior a de PVA. A letra após o traço representa a quantidade do agente reticulante (AR), sendo que G a representação para o glutaraldeído (GLU) e S, para ácido sulfosuccínico (SSA), enquanto o número está relacionado à quantidade percentual de PVA adicionado.

Tabela 5. Nomenclatura e composição das membranas de poli(indeno) sulfonado e poli(vinil álcool) (SPInd/PVA-AR)

| Membranas | SPInd/PVA (wt %) | SPInd (mol)* | PVA (mol)* | GLU (mol) | SSA (mol) |
|----------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| SPInd/PVA20-G2 | 80:20 | $5,17 \times 10^{-3}$ | $3,41 \times 10^{-3}$ | $3,75 \times 10^{-5}$ | - |
| SPInd/PVA30-G2 | 70:30 | $4,52 \times 10^{-3}$ | $5,11 \times 10^{-3}$ | $5,62 \times 10^{-5}$ | - |
| SPInd/PVA40-G2 | 60:40 | $3,88 \times 10^{-3}$ | $6,81 \times 10^{-3}$ | $7,50 \times 10^{-5}$ | - |
| SPInd/PVA20-G5 | 80:20 | $5,17 \times 10^{-3}$ | $3,41 \times 10^{-3}$ | $7,50 \times 10^{-5}$ | - |
| SPInd/PVA30-G5 | 70:30 | $4,52 \times 10^{-3}$ | $5,11 \times 10^{-3}$ | $1,12 \times 10^{-5}$ | - |
| SPInd/PVA40-G5 | 60:40 | $3,88 \times 10^{-3}$ | $6,81 \times 10^{-3}$ | $1,50 \times 10^{-4}$ | - |
| SPInd/PVA20-G7 | 80:20 | $5,17 \times 10^{-3}$ | $3,41 \times 10^{-3}$ | $1,12 \times 10^{-5}$ | - |
| SPInd/PVA30-G7 | 70:30 | $4,52 \times 10^{-3}$ | $5,11 \times 10^{-3}$ | $1,68 \times 10^{-4}$ | - |
| SPInd/PVA40-G7 | 60:40 | $3,88 \times 10^{-3}$ | $6,81 \times 10^{-3}$ | $2,25 \times 10^{-4}$ | - |
| SPInd/PVA20-S2 | 80:20 | $5,17 \times 10^{-3}$ | $3,41 \times 10^{-3}$ | - | $1,89 \times 10^{-5}$ |
| SPInd/PVA30-S2 | 70:30 | $4,52 \times 10^{-3}$ | $5,11 \times 10^{-3}$ | - | $2,84 \times 10^{-5}$ |
| SPInd/PVA40-S2 | 60:40 | $3,88 \times 10^{-3}$ | $6,81 \times 10^{-3}$ | - | $3,78 \times 10^{-5}$ |
| SPInd/PVA20-S5 | 80:20 | $5,17 \times 10^{-3}$ | $3,41 \times 10^{-3}$ | - | $3,78 \times 10^{-5}$ |
| SPInd/PVA30-S5 | 70:30 | $4,52 \times 10^{-3}$ | $5,11 \times 10^{-3}$ | - | $5,68 \times 10^{-6}$ |
| SPInd/PVA40-S5 | 60:40 | $3,88 \times 10^{-3}$ | $6,81 \times 10^{-3}$ | - | $7,57 \times 10^{-5}$ |
| SPInd/PVA20-S7 | 80:20 | $5,17 \times 10^{-3}$ | $3,41 \times 10^{-3}$ | - | $5,68 \times 10^{-6}$ |
| SPInd/PVA30-S7 | 70:30 | $4,52 \times 10^{-3}$ | $5,11 \times 10^{-3}$ | - | $8,52 \times 10^{-5}$ |
| SPInd/PVA40-S7 | 60:40 | $3,88 \times 10^{-3}$ | $6,81 \times 10^{-3}$ | - | $1,13 \times 10^{-4}$ |

* mol relativa a unidade repetitiva

4.4 Métodos de caracterização

As membranas foram analisadas segundo as suas características e propriedades necessárias para aplicação como eletrólito em células a combustível, conforme os métodos apresentados a seguir.

4.4.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Espectros de FT-IR dos polímeros PInd e PVA, do polieletrólito SPInd e das membranas foram obtidos em um espectrofotômetro *Perkin Elmer Spectrum* 1000, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando-se pastilha de KBr.

4.4.2 Grau de sulfonação (GS)

O grau de sulfonação (GS) representa o número de grupos sulfônicos por mol de unidade repetitiva ou mero do polímero. Para tal, uma solução do polímero eletrólito é titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) padrão, já que os grupos sulfônicos são ácidos, sendo portanto uma titulação de neutralização.

Para o cálculo da determinação do GS, o volume de NaOH gasto e a massa de SPInd utilizada são substituídos na **Equação 1**.

$$GS = \frac{116 \times M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{m_{(\text{amostra})} - 0,081 \times M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, 116 é a massa molar da unidade repetitiva do PInd ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); M_{NaOH} é a molaridade da solução de hidróxido de sódio ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); V_{NaOH} é o volume gasto na titulação (mL) e 0,081 é a massa molar do grupo SO_3H dividido por 100, para ajuste do volume.

4.4.3 Capacidade de troca iônica

Para a avaliação da capacidade de troca iônica (IEC) das membranas SPInd/PVA-AR um pedaço de filme ou da membrana com área definida foi pesado previamente e a sua imersão em solução de cloreto de sódio (NaCl) por 24 horas à temperatura ambiente. Enquanto na solução ocorre a substituição de igual número de mols do íon H^+ do grupo sulfônico por íons Na^+ , resultando em uma mudança de pH do meio. Após a remoção do filme do meio, a solução ácida pode ser titulada com uma base definindo o valor de IEC.

A quantificação de íons H^+ trocado por íons Na^+ é feita através da titulação da solução ácida obtida com solução padrão de NaOH. O valor de IEC é calculado segundo a **Equação 2**.

$$IEC = \frac{V_{NaOH} (mL) \times M_{NaOH} (mol.L^{-1})}{m_{seca} (g)} \quad Eq. 2$$

Onde, V_{NaOH} é o volume de NaOH gasto na neutralização da solução ácida (mL), M_{NaOH} é a molaridade da solução padrão de NaOH ($mol.L^{-1}$) e m_{seca} é a massa da amostra seca (g).

4.4.4 Grau de inchamento em água

Para a análise do grau de inchamento das membranas foi recortada uma fração da área desta (0,3 g) ou de um filme utilizado como corpo de prova, o qual foi submergido em água à 25°C. Após 24 horas de imersão, o corpo de prova foi retirado e o excesso de água removido com papel, sendo este novamente pesado. O ensaio foi realizado em triplicata.

As massas obtidas na pesagem da amostra seca e úmida e após o tempo de imersão são utilizadas na **Equação 3** para determinação do percentual de inchamento da amostra.

$$\% = \frac{m_{\text{úmida}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde, m_{seca} é a massa do corpo de prova em condições ambiente antes da imersão em água; $m_{\text{úmida}}$ é a massa do corpo de prova após o tempo de imersão estipulado.

O grau de inchamento em água permite avaliar o comportamento da membrana quanto a sua capacidade de solvatação, propriedade esta importante para que haja condutividade protônica necessária para aplicação da mesma em uma célula a combustível.

4.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento térmico dos polímeros precursores, do polímero eletrólito e das membranas (SPInd/PVA-AR) foi analisado em calorímetro da TA Instruments modelo DSC 2910, no intervalo de 20 a 300°C e taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando-se 5 mg de amostra. Foram avaliadas as transições térmicas das amostras bem como eventos térmicos provenientes de transições físicas das mesmas.

A estabilidade termo-oxidativa das membranas a 80°C foi avaliada segundo ensaio de tempo de oxidação induzida, do inglês, *Oxidation Induced Time (OIT)*, adaptado da norma ASTM D3895 [60], utilizando-se taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio (N₂) até a temperatura de 80°C. Nessa temperatura foi feita uma isoterma por 5 min, seguida da mudança de nitrogênio para oxigênio a uma taxa de 50 mL/min, sendo então a amostra mantida a 80°C por 70 min. A norma especifica a temperatura de ensaio em 200°C, sendo que para este trabalho foi utilizado 80°C por ser a faixa de operação média de uma célula da combustível do tipo PEM.

O tempo OIT é uma medida relativa de uma resistência do material à decomposição oxidativa, que está relacionado com o tempo que o material resiste até o início de sua oxidação exotérmica em uma dada temperatura sob atmosfera

de oxigênio, sendo considerado um teste de envelhecimento acelerado. A oxidação do polímero causa o aparecimento de um pico exotérmico [58].

4.4.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das membranas SPInd/PVA-AR (20 mg) foi analisada em uma balança termogravimétrica da *TA Instruments*, modelo TGA 2050, na faixa de temperatura de 25°C a 1000°C, sob taxa de aquecimento de 20°C/min e atmosfera de N₂. foram determinadas as temperaturas relativas a degradação dos componentes, percentual de perda de massa relativa e resíduo.

4.4.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Amostras das membranas na forma de filme foram analisadas em um analisador dinâmico-mecânico da *TA Instruments*, modelo DMA 2980, na faixa de temperatura de 25 a 120°C, sob frequência de 1 Hz e força de 0,01 N. Através deste ensaio foram obtidas informações a respeito das propriedades dinâmico mecânicas das membranas, tais como módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta.

4.4.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), para avaliação da condutividade iônica das membranas SPInd/PVA-AR utilizou-se um analisador Autolab PGSTAT 30/FRA 2 sob a faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻² Hz e amplitude de 10 mV. Amostras das membranas cortadas com área circular de aproximadamente 1,5 cm² e foram colocadas na célula de medição a qual é composta por duas placas de aço inoxidável (SS 304) como eletrodos coletores de corrente suportadas externamente por placas de Teflon[®], conforme o desenho ilustrativo mostrado na **Figura 8**.

A resistência da membrana (R) foi obtida através do gráfico de Nyquist e a condutividade iônica (δ) calculada através da **Equação 4**.

$$\delta = \frac{L}{R \times A} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde, δ é a condutividade iônica, L é a espessura da membrana (mm), R é a resistência do filme (Ω) e A é a área da seção transversal ($1,5 \text{ cm}^2$) do material a ser analisado.

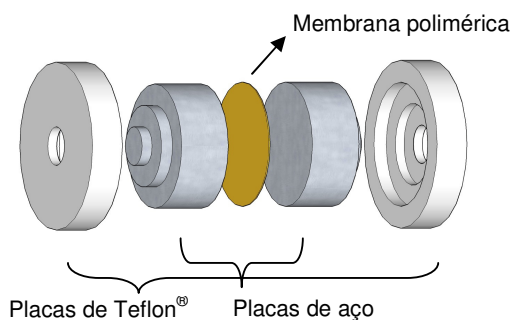


Figura 8. Desenho ilustrativo da célula porta amostra de EIS.

A resistência do sistema é medida especialmente na superfície e é determinada na amostra através de uma pequena corrente aplicada à célula porta-amostra. A amplitude e fase do sinal resultante são medidos em função de uma faixa de frequências. Os gráficos obtidos na análise da amostra, representados no plano complexo são analisados e a condutividade iônica dos materiais é determinada através da intersecção do semicírculo com o eixo real.

A condutividade iônica das membranas foi avaliada por medidas de impedância eletroquímica, onde a resistência foi calculada utilizando o diagrama Nyquist através da diferença entre a intersecção de semicírculo em baixas e altas frequências, onde a resistência é dada em Ohms. Os dados de alta frequência correspondem aos pontos do lado esquerdo e os de baixa frequência aos do lado direito nos diagramas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram preparadas membranas mistas de poli(indeno) sulfonado (SPInd), um hidrocarboneto cíclico não fluorado, com poli(álcool vinílico) (PVA), o qual confere uma maior resistência mecânica por apresentar transição vítrea bem inferior a do SPInd. Tanto o SPInd como o PVA são solúveis em água e para garantir uma maior estabilidade química e térmica da mistura, esta foi obtida na forma de rede de polímeros semi-interpenetrantes (semi-IPN) na qual um dos polímeros é reticulado [61], no caso o PVA. Como agente reticulante (AR) do PVA foram utilizados glutaraldeído (GLU) e ácido sulfosuccínico (SSA). O glutaraldeído reage com quatro hidroxilas do PVA, enquanto o ácido sulfosuccínico reage com apenas duas, o que modifica a concentração de hidroxilas livres na membrana. Outra diferença significativa entre os dois agentes reticulantes é que o SSA apresenta um grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) na sua estrutura, elevando o teor de grupos sulfônicos nas membranas preparadas com o mesmo.

As membranas SPInd/PVA-AR foram analisadas quanto ao teor de grupos SO_3H , grau de inchamento, capacidade de troca iônica, estabilidade térmica e condutividade. Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos com relação a obtenção do polímero eletrólito, suas características e propriedades.

5.1 Obtenção do poli(indeno) sulfonado

O fato do polímero precursor poli(indeno) (PInd) apresentar em sua estrutura um anel aromático o torna suscetível à reação de sulfonação, da mesma forma que os poli(arílenos) em geral. A reação de sulfonação do anel aromático é uma reação de substituição eletrofílica permitindo a inserção de grupos ácido sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) na cadeia do poli(indeno). Polímeros contendo grupos laterais aromáticos apresentam alta temperatura de transição vítrea (T_g) uma vez que estes grupos sendo rígidos e volumosos, dificultam a mobilidade da cadeia polimérica. A temperatura de transição vítrea do PInd, é em torno de 200°C , já que a cadeia principal deste é composta por anéis de cinco carbonos sendo dois deles aromáticos, formando uma estrutura do tipo semi-escada, como mostrado

na **Figura 9**. A introdução de grupos sulfônicos no anel aromático torna o SPInd capaz de formar pontes de hidrogênio, e faz com que sua Tg seja superior a do PInd.

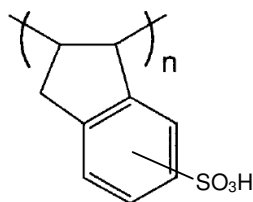


Figura 9. Estrutura química do mero de poli(indeno) sulfonado.

O polímero eletrólito ou SPInd foi obtido por sulfonação do poli(indeno) com sulfato de acetila, com inserção de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) nos anéis aromáticos ligados a cadeia polimérica do PInd. O uso de sulfato de acetila [62,63] como agente sulfonante permite uma distribuição mais homogênea dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ ao longo da macromolécula, sendo uma alternativa mais branda para a funcionalização de polímeros, quando comparado com outros agentes sulfonantes como por exemplo ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorossulfônico. A **Figura 10** apresenta de forma esquemática as reações de obtenção do agente sulfonante e de sulfonação do PInd, cuja reação de sulfonação deve ser imediata a de preparação do agente sulfonante devido à possibilidade de desestabilização do sulfato de acetila em contato com o ar.

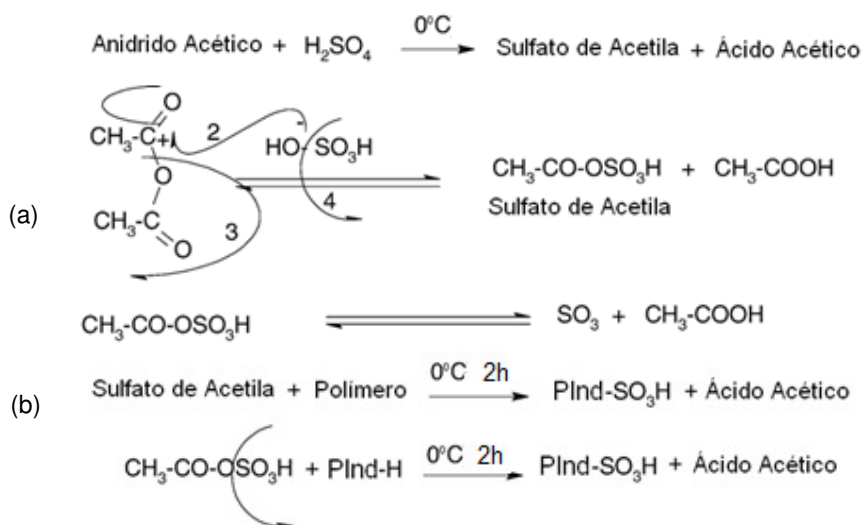


Figura 10. Esquema do mecanismo das reações de obtenção do sulfato de acetila (a) e sulfonação do PInd (b).

Tanto na reação de preparação do sulfato de acetila como na sulfonação do PInd com o mesmo, é gerado ácido acético, sendo o meio reacional altamente ácido. Devido a inserção dos grupos sulfônicos, o SPInd apresenta em solução aquosa pH em torno de 2,0, se apresentando na forma de um pó de cor amarelada.

5.1.1 Características do SPInd em função da composição

O grau de sulfonação médio (GS) da amostra de SPInd utilizada neste trabalho foi em torno de 58%, o que representa 58 mols de grupos SO_3H por cada 100 mols da unidade repetitiva por anéis aromáticos da estrutura polimérica. Este grau de sulfonação torna o SPInd totalmente solúvel em água à temperatura ambiente.

A **Figura 11** mostra os espectros de infravermelho do poli(indeno) antes e após sulfonação (SPInd). Pela comparação das bandas de absorção de ambos é possível acompanhar as modificações na estrutura química do PInd, as quais confirmam uma funcionalização efetiva dos grupos aromáticos.

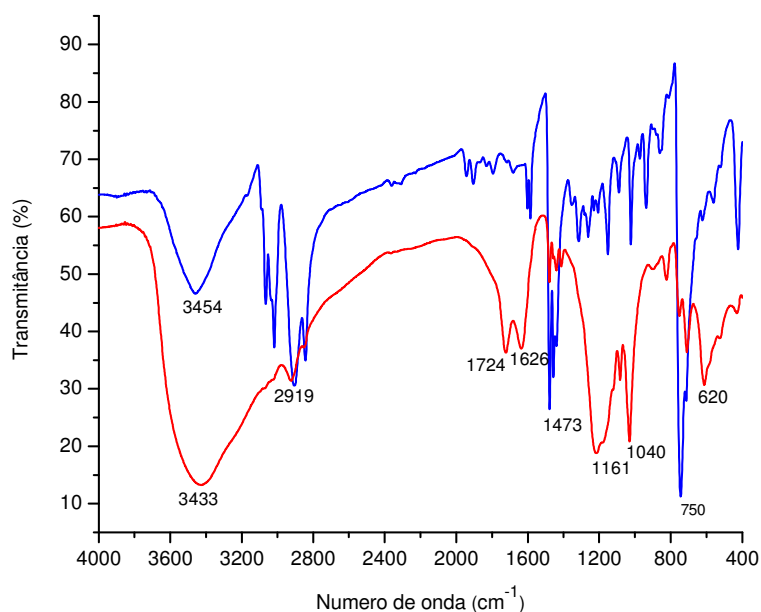


Figura 11. Espectro de FT-IR do PInd antes (azul) e após a sulfonação (SPInd) (vermelha).

O espectro do SPInd mostra picos com forte intensidade por volta de 1040 e [39] 1161 cm^{-1} , atribuídos respectivamente ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações O=S=O dos grupos sulfônicos [64]. O dublete em 1626 e 1724 cm^{-1} também está relacionado à absorção dos grupos sulfônicos [65]. A banda de absorção aproximadamente em 620 cm^{-1} é devido à vibrações do estiramento C-S relativa à ligação química do enxofre dos grupos sulfônicos e um dos carbonos aromáticos [66]. Os picos intensos em 750 e 1473 cm^{-1} no espectro do PInd são atribuídos à deformação angular do C-H de anéis aromáticos, os quais no espectro do SPInd são relativamente menores, devido a substituição de H por grupos sulfônicos. O grupo CH_2 alifático do ciclo ligado a cadeia principal e os grupos $-\text{CH}$ desta apresentam absorção em 2919 cm^{-1} . No espectro do SPInd estes picos não aparecem com boa resolução devido ao abaixamento da linha base e alargamento da banda em torno de 3450 cm^{-1} . Tal fato pode ser devido a alta concentração de interações de grupos hidroxilas de água de hidratação [67,68], bem como sobreposição da banda relativa aos grupos hidroxila da água e o hidrogênio dos grupos sulfônicos [69,70].

5.1.2 Estabilidade e comportamento térmico do PInd e SPInd

A **Figura 12** apresenta o termograma de TGA do PInd e do SPInd. Verifica-se que o PInd tem alta estabilidade térmica, apresentando degradação praticamente completa em torno de 411 °C. Já o SPInd apresenta quatro estágios de perda de massa significativa, sendo o primeiro já no início do aquecimento da amostra, na faixa de 200 °C, na faixa de 300 °C e na faixa de 400 a 1000 °C. Abaixo de 100 °C há perda de massa em torno de 20% que pode ser atribuído a evaporação de água. A **Tabela 6** apresenta as temperaturas máximas de cada evento e respectivo percentual de perda de massa, bem como o resíduo de ambos os polímeros a 1000 °C. A perda de massa em torno de 20% na faixa de 200 °C (267 e 296 °C), pode ser atribuída a decomposição dos grupos sulfônicos, levando-se em consideração a massa teórica deste no SPInd. Uma vez que o GS do polímero em torno de 58% (mol/mol) permite um valor percentual em massa relativo aos grupos sulfônicos em torno de 35%. Pode-se atribuir que os valores de perda de massa em temperaturas na faixa de 200 a 300 °C estão relacionadas

aos grupos sulfônicos [60]. Em função da maior polaridade da cadeia do SPInd e o fato da análise ter sido realizada em N_2 , a pouca quantidade de perda de massa (5,3%) na temperatura de 381°C, próxima aquela de 412°C na qual houve degradação total do PInd. Tal fato é corroborado pela perda de 32,9% de massa na faixa de 450 a 1000°C, além do alto teor de resíduo, em torno de 13%. A troca de atmosfera inerte para oxidante, em outro o ensaio com SPInd, mostrou uma perda de massa de 15,51% a 600°C, devido a combustão mais completa do polímero eletrólito, sendo que neste análise o resíduo foi da ordem de 1%.

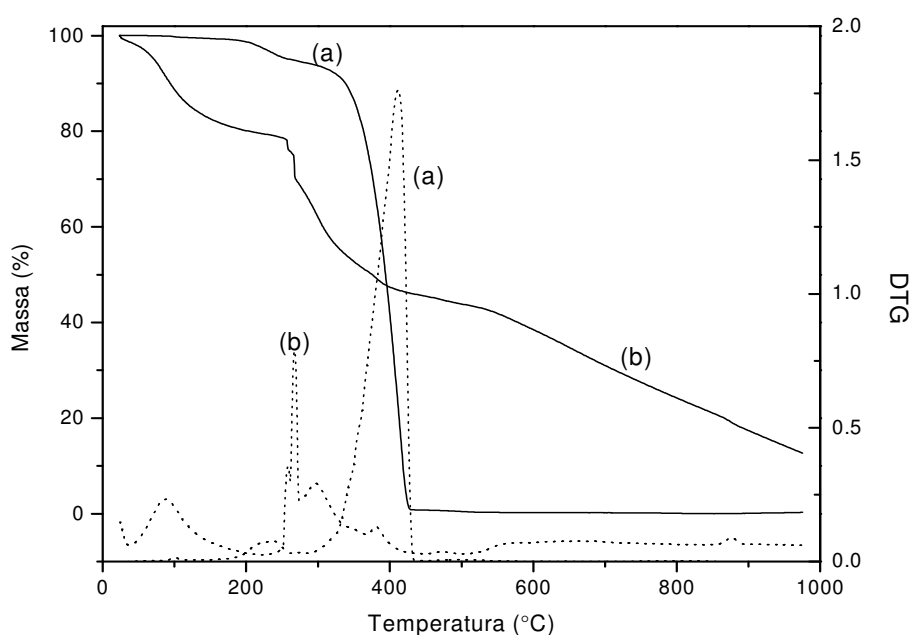


Figura 12. Termogramas de TGA do PInd (a) e SPInd (b)

Tabela 6. Temperatura de degradação máxima, perda de massa e resíduo do PInd e SPInd

| Amostra | Perda máx. (°C) | Perda de Massa (%) | Resíduo (%) |
|---------|-----------------|--------------------|-------------|
| PInd | 234,86 | 4,99 | 0,27 |
| | 411,66 | 94,74 | |
| SPInd | 89,31 | 20,46 | 12,68 |
| | 266,89 | 11,20 | |
| | 296,19 | 17,54 | |
| | 400-1000 | 38,12 | |

Para melhor avaliar a estabilidade do SPInd a 80°C, temperatura esta de operação de uma célula a combustível PEM, este foi avaliado em ensaio similar ao tempo de OIT, conforme condições descritas no item 4.6.5.. A **Figura 13** apresenta o perfil das curvas obtidas nos ensaios de tempo de oxidação induzida (OIT) a 80°C, permanecendo nesta temperatura por 80 min, em cujo período de tempo, não se observou oxidação da amostra, já que nenhum pico exotérmico foi observado, o qual demonstraria a suscetibilidade da amostra à oxidação e degradação. Ambos polímeros apresentaram igual comportamento térmico mantendo-se estáveis a 80°C no período de tempo avaliado. O pico endotérmico inicial se deve ao calor absorvido pela amostra para atingir 80°C [71].

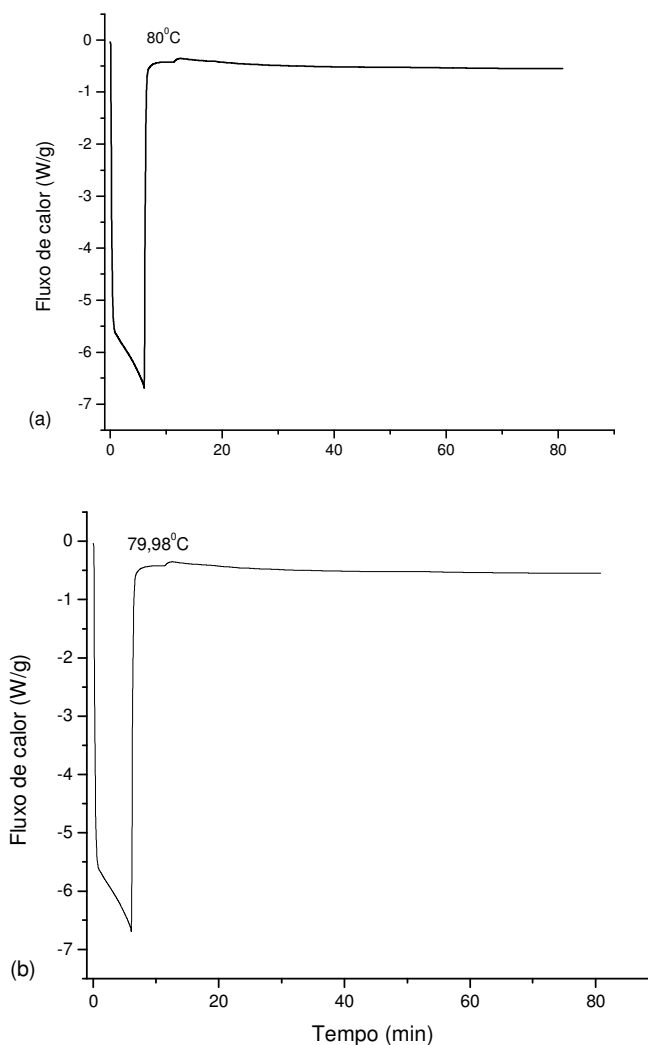


Figura 13. Curvas de OIT do PIInd (a) e SPInd (b).

O polietileno de baixa densidade (PEBD), um polímero com cadeia hidrocarbônica altamente ramificada, apresenta tempo de OIT de $2,19 \times 10^4$ min à temperatura de 95°C , realizado com ensaio de envelhecimento acelerado [72]. Pelo fato dos polímeros PInd e SPInd, terem em sua estrutura química anéis aromáticos, que dão ainda maior estabilidade à oxidação, pode ser inferido que o índice de OIT dos polímeros PInd e SPInd é ainda mais alto que o valor obtido para o polietileno.

O comportamento térmico do PInd e SPInd da temperatura ambiente até 300°C , avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), pode ser observado nos termogramas mostrados na **Figura 14**. Observa-se um pico endotérmico intenso e largo na curva do SPInd, que pode ser atribuído a evaporação de água adsorvida e ligada aos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, em função da alta hidrofiliabilidade do SPInd. Este pico está de acordo com a perda de massa observada na curva termogravimétrica de TGA, devido a evaporação de água adsorvida e ligada aos grupos polares. Em função do calor absorvido na evaporação de água, uma inflexão da linha base relativa a transição vítrea do polímero eletrólito não pode ser observada. Também para o SPInd, em torno de 250°C observa-se um outro evento endotérmico, este devido a degradação de grupos sulfônicos, conforme também já visto no seu termograma de TGA da curva b (**Fig. 12**). Até 300°C não se observa pico endotérmico relativo a degradação do PInd, conforme já observado no termograma de TGA do mesmo (**Fig. 12a**).

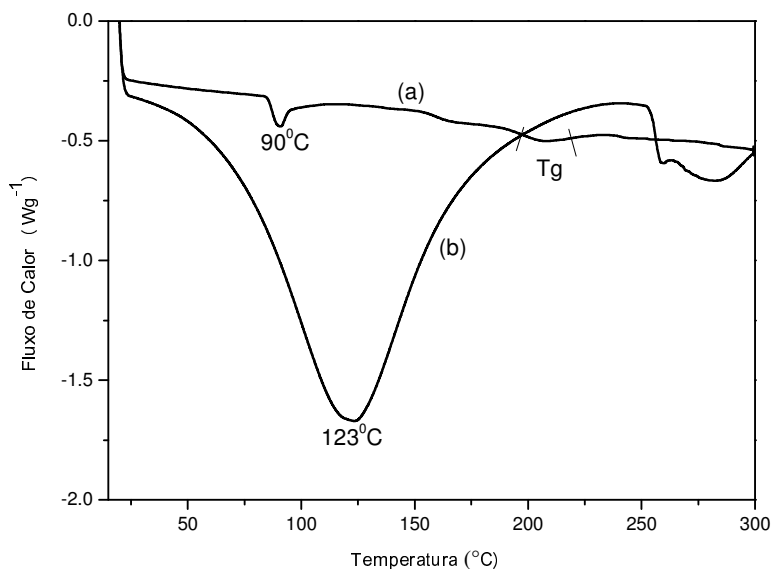


Figura 14. Curva endotérmica de DSC do PInd (a) e do SPInd (b).

5.2 Características das membranas SPInd/PVA em função da composição

Devido ao fato do poli(indeno) sulfonado (SPInd) ser amorfo e apresentar transição vítrea (T_g) superior a 200°C este é um polímero rígido e quebradiço. A mistura deste com poli(álcool vinílico) (PVA) permite a obtenção de uma mistura mais flexível e adequada para preparo de membranas. Segundo alguns autores [21,51] o PVA fornece flexibilidade e resistência a membrana apesar de não fornecer benefícios na condutividade iônica. O PVA é um polímero semi-cristalino e apresenta T_g em torno de 70°C e temperatura de fusão em torno de 230°C [73]. Como o PVA é obtido a partir da hidrólise do acetato de etila, este apresenta grau de hidrólise relativo, tendo portanto grupos acetato residuais. De maneira geral, para grau de hidrólise de 99% pode-se considerar que o PVA apresenta uma hidroxila por unidade repetitiva, o que o torna um polímero solúvel em água.

As membranas obtidas com poli(indeno) sulfonado e PVA (SPInd/PVA-AR) foram preparadas com 20, 30 e 40% de PVA e contendo 2,5, 5,0 e 7,5% de um agente reticulante, GLU ou SSA. A **Figura 15** mostra a estrutura química do mero do PVA, do glutaraldeído (GLU) e do ácido sulfosuccínico (SSA).

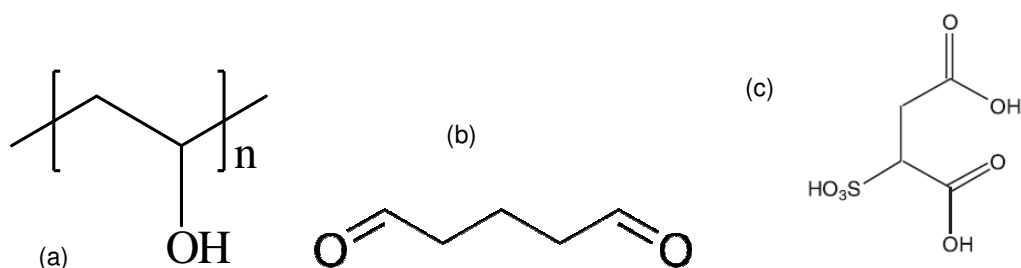


Figura 15. Representação da estrutura do mero do PVA (a), GLU (b) e SSA (c)

A estrutura química das membranas ou da semi-IPN de SPInd/PVA foi avaliada através das principais vibrações no infravermelho das ligações referentes a cada polímero. A **Figura 16** mostra o espectro de FT-IR das membranas de glutaraldeído reticulante e ácido sulfosuccínico, respectivamente SPInd/PVA20-G5 e SPInd/PVA20-S5, contendo 20% de PVA e 5,0% de glutaraldeído e ácido

sulfosuccínico, respectivamente. Verifica-se que não há diferença significativa entre os espectros das membranas uma vez que contém os mesmos precursores.

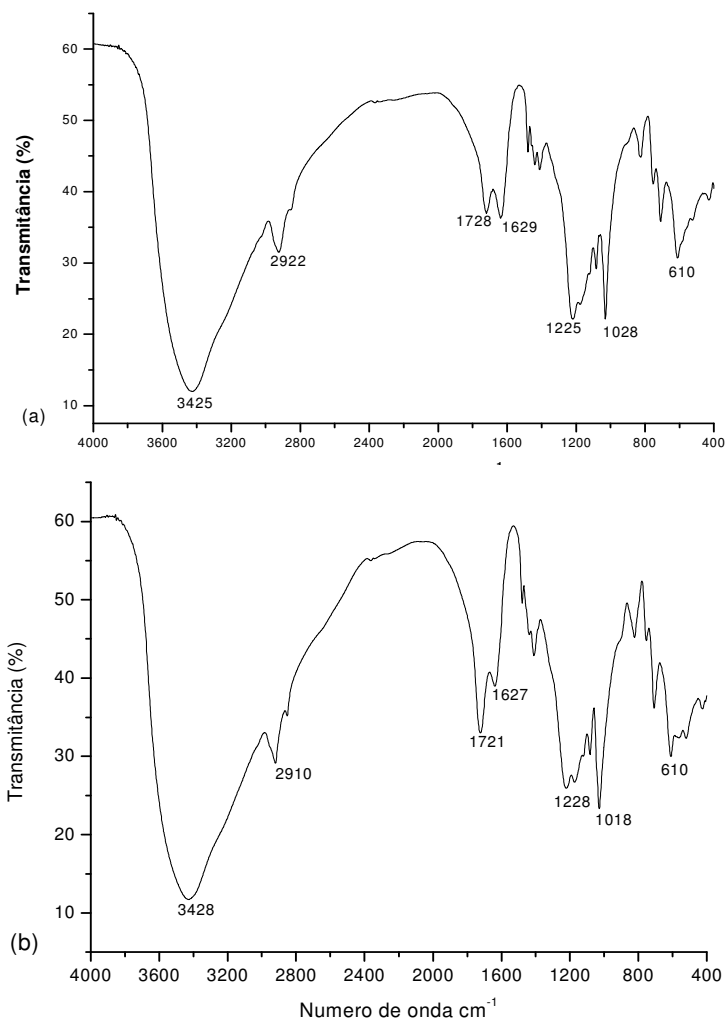


Figura 16. Espectro de FT-IR das membranas SPInd/PVA20-G5 (a) e SPInd/PVA20-S5 (b).

Verifica-se em ambos espectros que a absorção 610 cm⁻¹, relativa a vibração característica da ligação C-S do grupo sulfônico, como já comentado para a **Fig. 11**, são diferentes devido ao fato de que na membrana com ácido sulfosuccínico há dois tipo distintos de grupos -SO₃H, ou seja um ligado a anel aromático e outro a uma sequência carbônica alifática. O estiramento da ligação S=O do grupo sulfônico ocorre em 1020-1225 cm⁻¹ [74], bem como na forma de dublete em torno de 1628 e 1728 cm⁻¹ para ambas as membranas. Sendo a intensidade dos picos diferentes já que SSA apresenta grupos sulfônicos também

ligados à sua estrutura, enquanto o GLU não apresenta. A banda de intensidade mais forte em 1721 cm^{-1} também pode ser devido a sobreposição de picos relacionados aos grupos carbonila da terminação do agente reticulante ligado ao polímero PVA [51,75]. Da mesma forma como observado para o SPInd, as membranas SPInd/PVA apresentam banda relativa aos grupos CH_2 e CH alifáticos ligados a cadeia e os grupos $-\text{CH}$ da cadeia polimérica de ambos polímeros em torno de 2910 a 2922 cm^{-1} , bem como uma forte banda relativa a ligação dos grupos hidroxila em torno de 3425 cm^{-1} , relativamente larga devido a interações do tipo ponte de hidrogênio entre hidroxilas de ambas moléculas obtendo grupos hidroxilas e sulfônicos, além da água adsorvida na membrana.

A **Figura 17** apresenta o modelo esquemático proposto para as reações químicas ocorridas entre as extremidades polares dos agentes reticulantes glutaraldeído e ácido sulfosuccínico com as hidroxilas do PVA, formando as semi-IPN (SPInd/PVA-AR). As linhas vermelhas são as cadeias da macromolécula de SPInd e as linhas pretas, as de PVA, ligadas por ligações covalentes dos agentes reticulantes.

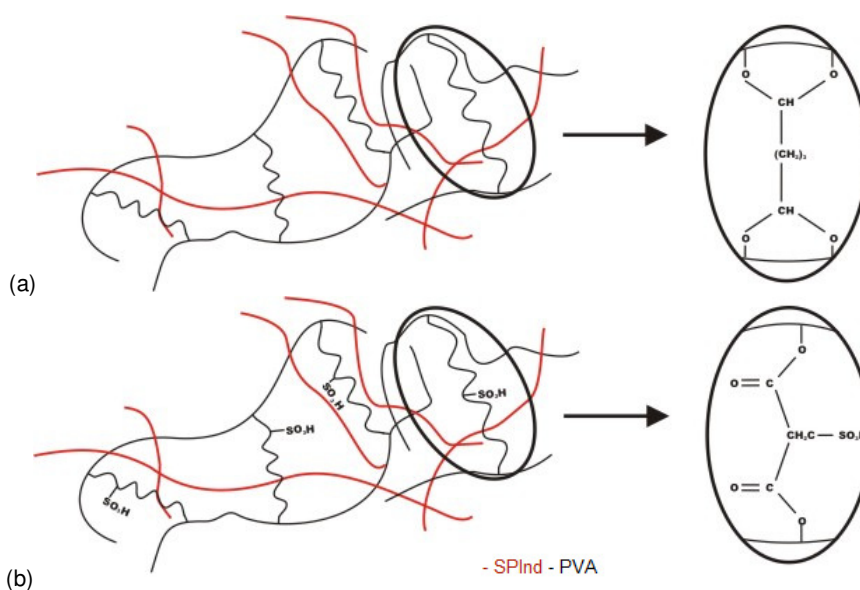


Figura 17. Representação esquemática da formação das semi-IPNs com GLU (a) e SSA (b).

A **Figura 18** apresenta comparativamente as curvas de perda de massa e derivada de nove membranas SPInd/PVA-GLU reticuladas com glutaraldeído. Observa-se que independentemente da composição, todos os termogramas apresentam seis eventos bem caracterizados na curva derivada.

A **Tabela 7** mostra a temperatura de degradação máxima de cada evento e a respectiva perda de massa, bem como resíduo à 1000°C das membranas SPInd/PVA-G5.

A primeira perda de massa pode ser atribuída à evaporação da água adsorvida na fase hidrofílica da membrana. A perda de massa do segundo evento por volta de 160°C foi maior ou mais significativa à medida que o percentual de SPInd diminui nas membranas, bem como a perda em torno de 450°C.

O primeiro evento também é justificado fortemente pelas redes de PVA que podem formar ligações de hidrogênio e fazem com que estas moléculas de água saiam de forma tardia em temperaturas mais elevadas. O segundo evento é referente à degradação de parte de cadeia polimérica do PVA, igualmente observada na análise do PVA puro.

As perdas de massa na faixa de 200 a 300°C, e em torno de 400°C são atribuídas à decomposição dos grupos sulfônicos, as quais já foram relatadas em diversos trabalhos com polímeros sulfonados, sendo maior quanto maior for o percentual de SPInd na composição da membrana [51,76].

Com relação ao SPInd puro verifica-se que o percentual de resíduo a 1000°C nas membranas semi-IPN de SPInd/PVA foi significativamente maior, o que pode ser consequência de um entrelaçamento entre as cadeias do polímero eletrólito e a rede de PVA, além da alta interação entre os grupos sulfônicos e as hidroxilas do PVA. Verifica-se pelo maior percentual de resíduo e número de eventos acima de 400°C que a rede de PVA aumenta a estabilidade do polímero eletrólito SPInd.

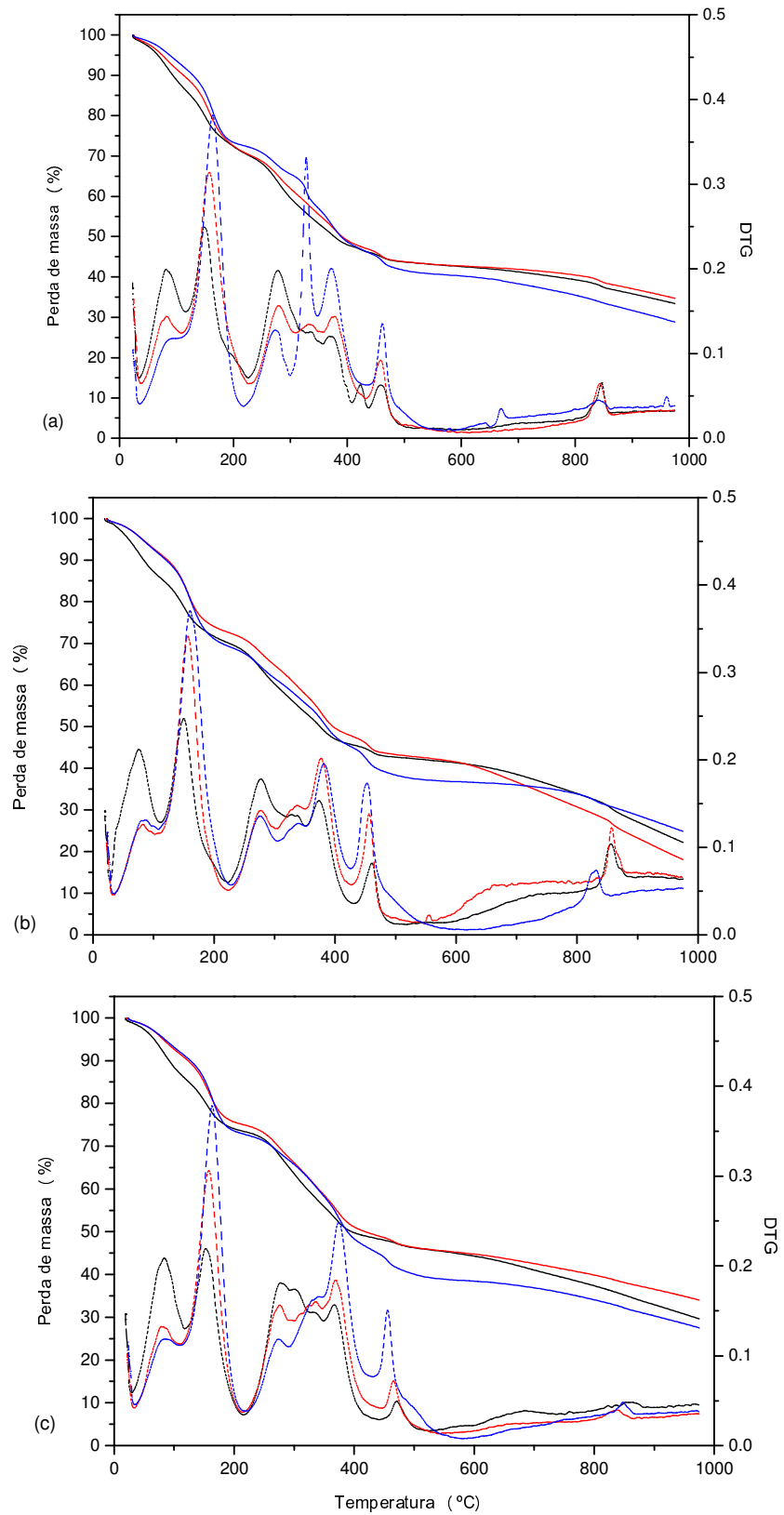


Figura 18. Termogramas de TGA das membranas SPInd/PVA-GLU com 20% (linha preta), 30% (linha vermelha) e 40% (linha azul) de PVA contendo 2,5 (a), 5,0 (b) e 7,5% (c) de GLU.

Tabela 7. Temperatura de degradação máxima, perda de massa e resíduo à 1000°C das membranas SPInd/PVA-G5

| Membranas | Máxima perda (°C) | Perda de Massa (%) | Resíduo (%) |
|----------------|-------------------|--------------------|-------------|
| SPInd/PVA20-G5 | 75,49 | 14,28 | 22,19 |
| | 149,79 | 15,55 | |
| | 277,20 | 12,67 | |
| | 373,15 | 11,94 | |
| | 461,02 | 3,10 | |
| | 856,12 | 20,27 | |
| SPInd/PVA30-G5 | 82,36 | 7,51 | 18,08 |
| | 156,54 | 19,84 | |
| | 277,15 | 8,14 | |
| | 377,38 | 16,71 | |
| | 456,77 | 5,24 | |
| | 857,26 | 24,48 | |
| SPInd/PVA40-G5 | 85,99 | 7,05 | 24,84 |
| | 160,15 | 23,83 | |
| | 276,50 | 7,61 | |
| | 381,75 | 16,18 | |
| | 452,91 | 8,65 | |
| | 831,81 | 11,84 | |

A **Figura 19** apresenta as curvas de perda de massa e derivada das membranas SPInd/PVA-SSA, reticuladas com ácido sulfosuccínico. Verifica-se que as curvas derivadas das membranas com SSA não apresentam diferenças significativas. A primeira perda da massa em temperatura inferior a 100°C é devido à perda de moléculas de água. Este evento também é fortemente justificado pela rede do PVA que pode formar pontes de hidrogênio com moléculas de água, retendo as mesmas que evaporam mais tardiamente em temperaturas mais elevadas.

A perda de massa por volta de 160°C aumentou à medida que a quantidade de SPInd diminui em detrimento do aumento do PVA e quantidade de ácido sulfosuccínico, os quais retém maior quantidade de água, assim como a perda máxima em 450°C. O segundo evento é referente à degradação da rede polimérica do PVA, confirmado pela análise do PVA puro. Verifica-se que o

percentual de resíduo a 1000 °C das membranas SPInd/PVA reticulada com SSA é relativamente superior ao observado para as membranas reticuladas com glutaraldeído (GLU).

A perda de massa entre 270 e 380 °C é relativa à decomposição dos grupos sulfônicos, já relatada em outros diversos trabalhos sobre polímeros sulfonados [68,77] sendo esta perda de massa maior quanto maior for o percentual de SPInd na membrana. Acima de 400 °C inicia a degradação das cadeias poliméricas do SPInd. A **Tabela 8** apresenta a temperatura de degradação e a perda máxima de massa de cada evento, bem como o resíduo das membranas SPInd/PVA-S5 a 1000 °C.

Tabela 8. Temperatura máxima de degradação, perda de massa e resíduo das membranas SPInd/PVA-S5

| Membranas | Máxima perda (°C) | Perda de Massa (%) | Resíduo (%) |
|----------------|-------------------|--------------------|-------------|
| SPInd/PVA20-S5 | 90,42 | 15,64 | 34,70 |
| | 162,43 | 13,18 | |
| | 264,96 | 15,88 | |
| | 321,74 | 7,19 | |
| | 373,16 | 6,23 | |
| | 469,50 | 7,04 | |
| SPInd/PVA30-S5 | 97,49 | 7,71 | 41,75 |
| | 165,58 | 18,96 | |
| | 277,92 | 10,90 | |
| | 327,40 | 6,36 | |
| | 368,53 | 6,63 | |
| | 470,33 | 7,38 | |
| SPInd/PVA40-S5 | 95,90 | 8,08 | 38,73 |
| | 170,66 | 20,51 | |
| | 266,91 | 11,32 | |
| | 323,56 | 5,97 | |
| | 360,56 | 5,19 | |
| | 466,70 | 10,18 | |

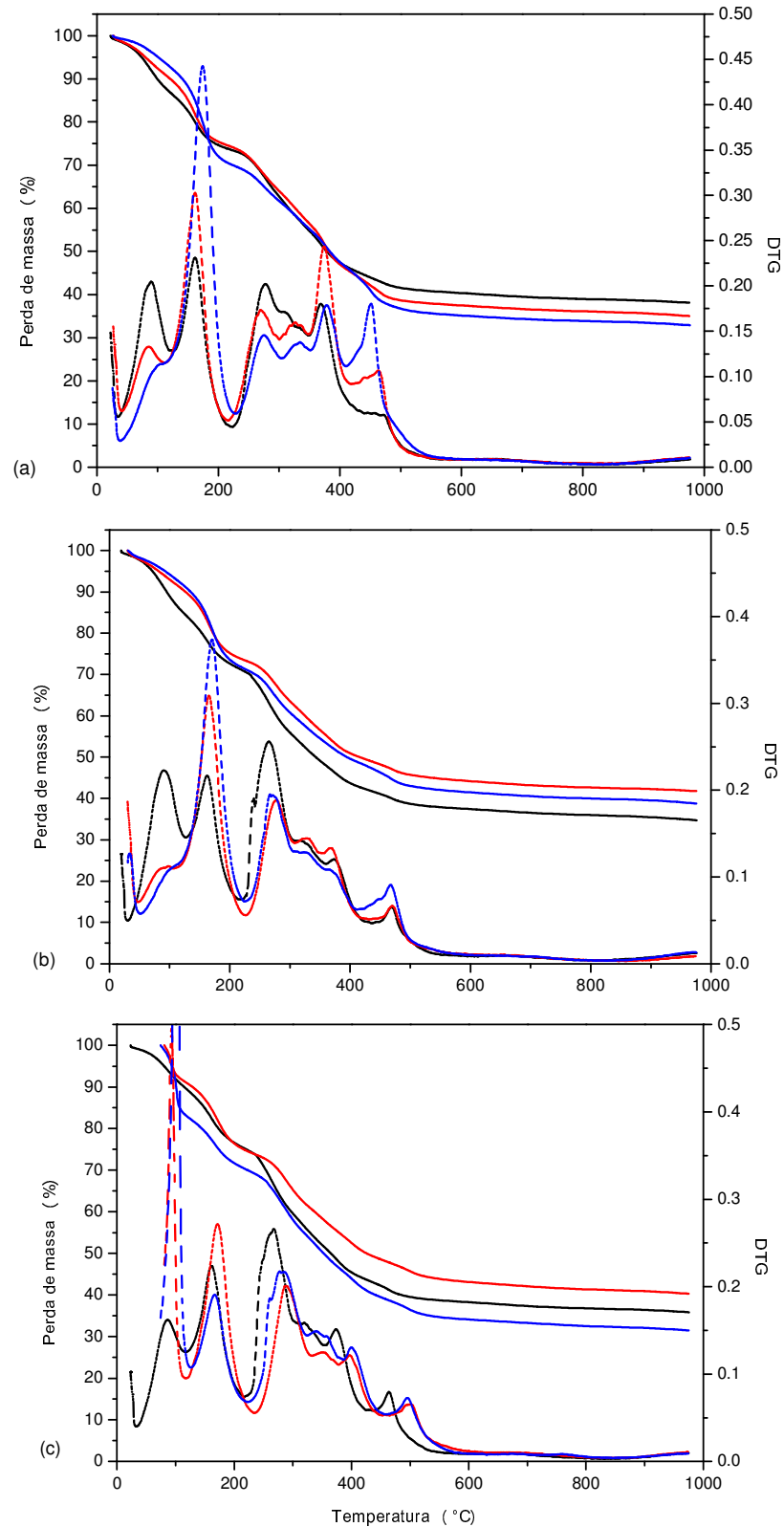


Figura 19. Termograma de TGA das membranas com 20% (linha preta), 30% (linha vermelha) e 40% (linha azul) de PVA contendo 2,5 (a), 5,0 (b) e 7,5% (c) de SSA como agente reticulante.

A **Figura 20** mostra o termograma de DSC da mistura de PVA em pó com uma gota de solução de glutaraldeído e de uma gota de solução preparadas previamente a análise pela adição de 1 gota de solução de agente reticulante em 0,3 mg de PVA. Na curva endotérmica do PVA observa-se um pico em 218°C relativo a fusão da fração cristalina. A curva endotérmica da mistura PVA+GLU apresenta um pico com máximo em torno de 68°C devido a evaporação de água proveniente da solução do glutaraldeído. O pico endotérmico com máximo em 142°C relativo a reação de esterificação entre as hidroxilas do PVA e os grupos aldeído do GLU que levam a reticulação das cadeias do PVA. A curva da mistura PVA+SSA apresenta um pico com máximo em 130°C relativo a reação de esterificação entre os grupos carboxilas do ácido e as hidroxilas do PVA. Este pico se apresenta mais largo devido à maior interação da água com o SSA. Pode-se dizer que a reação de reticulação do PVA pelos agentes de reticulação ocorre aproximadamente na mesma faixa de temperatura. Os resultados mostram que a reticulação do PVA com GLU ocorre na faixa de 100 a 175°C, enquanto com o SSA ocorre na faixa de 75 a 200°C. Neste trabalho, a reticulação do PVA por esterificação deste por ambos agentes reticulantes foi feita a 60°C. Esta temperatura foi escolhida para que haja um processo lento de evaporação da água de modo a não haver formação de bolhas e imperfeições, mantendo a homogeneidade da superfície da membrana.

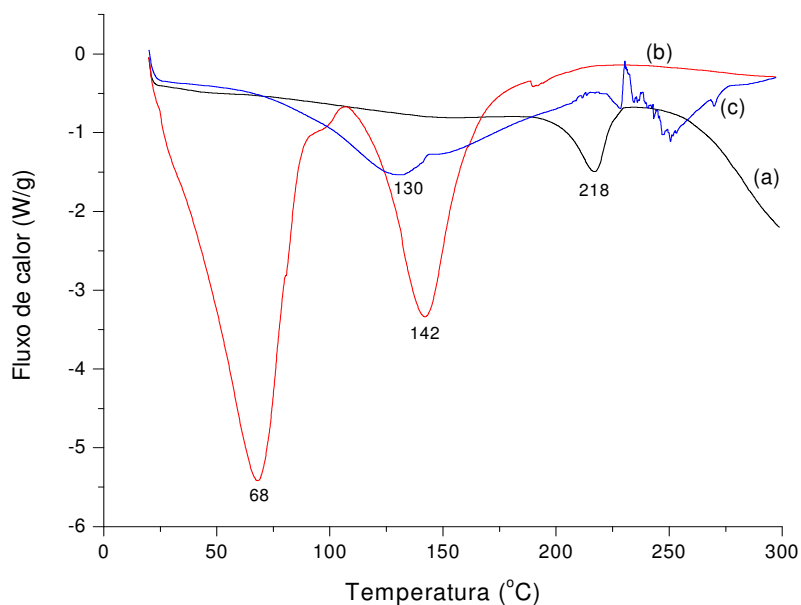


Figura 20. Curva endotérmica de DSC do PVA (a), PVA+GLU (b) e PVA+SSA (c).

A **Figura 21** apresenta as curvas endotérmicas de DSC das membranas SPInd/PVA-GLU contendo 20, 30 e 40% de PVA e 2,5, 5,0, 7,5% de glutaraldeído em relação a massa de PVA adicionada na membrana.

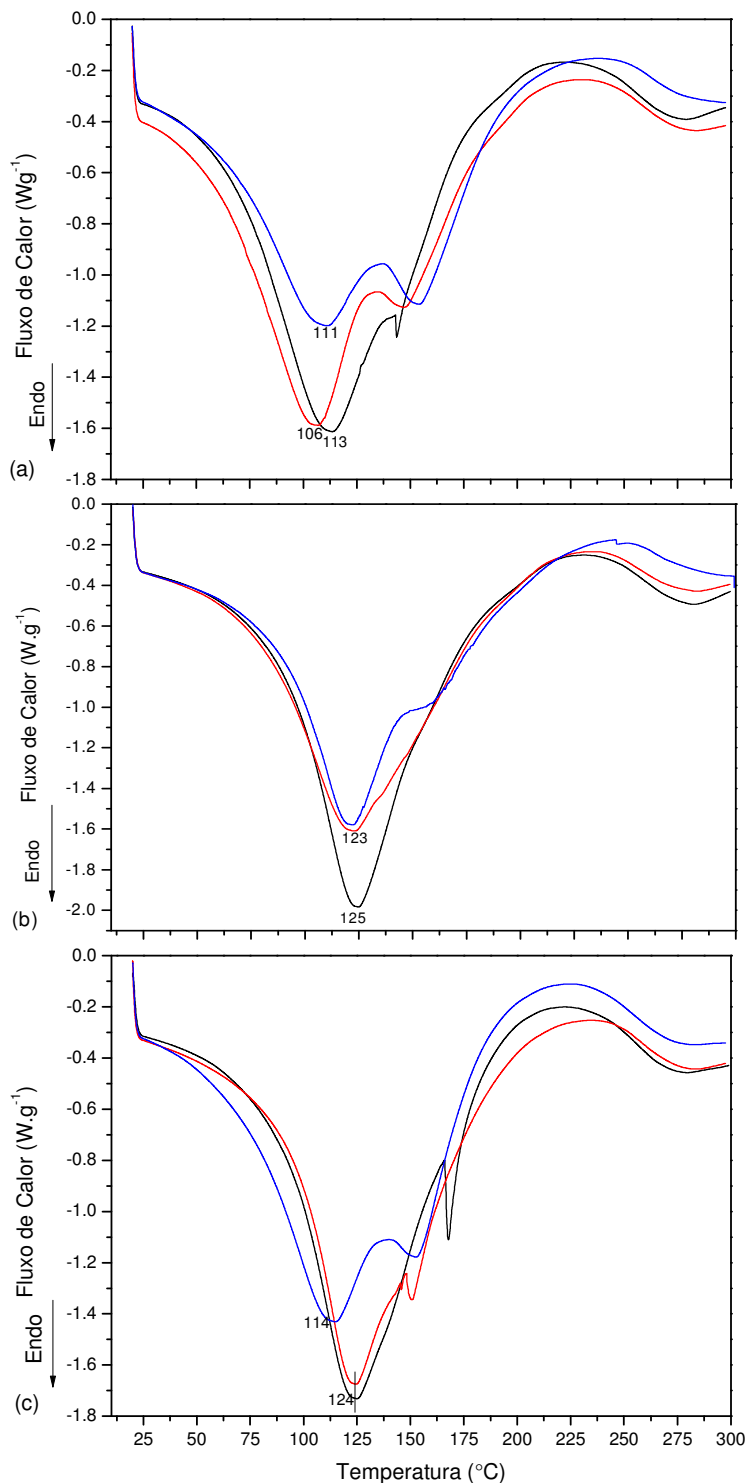


Figura 21. Curvas endotérmicas das membranas SPInd/PVA-GLU com 20 (linha preta), 30 (linha vermelha) e 40% (linha azul) de PVA e 2,5 (a), 5,0 (b) e 7,5% (c) de GLU.

Pode-se observar que as membranas com 2,5 (**Fig.21a**) e 7,5 (**Fig.21c**) apresentaram um comportamento análogo tendo um perfil de curva endotérmica com dois eventos, sendo um deles muito mais preponderante em temperatura inferior ao segundo. O primeiro pico de 106 a 124°C pode ser atribuído a evaporação de água ligada tanto ao SPInd como ao PVA, por ambos apresentarem alta hidrofiliçidade. Observa-se que acima de 250°C há o início do processo de decomposição, referente à degradação dos grupos sulfônicos [78], uma vez que nota-se início de um evento endotérmico. O segundo pico endotérmico menor detectado principalmente nas membranas com 2,5 e 7,5% de GLU ao redor de 150°C pode ser atribuído a cura residual da membrana uma vez que a reação de esterificação das cadeias do PVA na preparação da membrana foi feita a 60°C, num tempo de 48 horas, valor abaixo do necessário segundo dados da análise de DSC (**Fig.20b**).

Conforme já mostrado a temperatura na qual a cura do PVA pelo GLU é máxima é igual a 142°C (**Fig.20b**). Apesar do perfil endotérmico da curva ser bimodal, este variou em função do percentual de PVA presente na membrana. Nas membranas contendo maior teor de PVA o pico de reticulação (2° pico) foi mais significativo. O que está de acordo com o esperado, já que as membranas com maior concentração de OH consomem mais calor e tem maior probabilidade de apresentar grupos hidroxilas não reagidos no final do processo de obtenção da membrana.

Por outro lado, verifica-se que para as membranas contendo 5,0% de GLU, não há o aparecimento de um pico de curva residual para as membranas com menor teor de PVA, somente para aquela com 40% de PVA. Pode-se concluir que uma concentração de 5% de GLU, sendo que a cura deste com o GLU se daria em grande extensão durante a preparação da membrana, observando-se um perfil da curva endotérmica monomodal. A ocorrência de reação de cura residual, presente não seria significativa a ponto de mudar o perfil da curva endotérmica no DSC.

A **Figura 22** mostra igualmente as curvas endotérmicas das membranas SPInd/PVA-AR preparadas com diferentes teores de PVA e ácido sulfosuccínico (SSA).

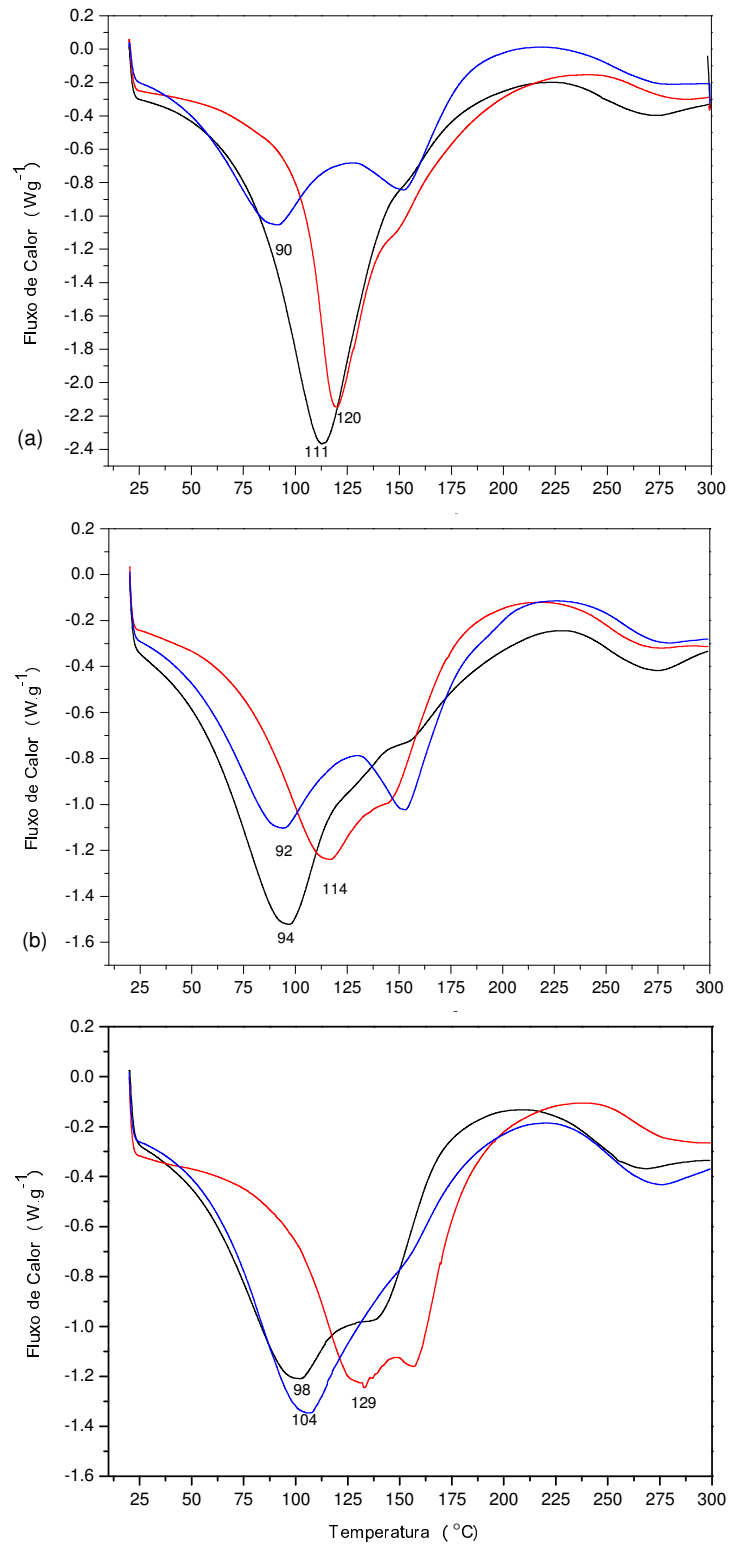


Figura 22. Curvas endotérmicas de DSC das membranas com 20% (linha preta), 30% (linhas vermelha) e 40% (linha azul) de PVA contendo 2,5 (a), 5,0 (b) e 7,5% (c) de SSA.

Para estas membranas também se observa o calor de reação da cura residual relativo ao segundo pico endotérmico ou ombro a direita do primeiro pico endotérmico da evaporação da água da membrana. O pico de cura residual foi mais proeminente nas membranas contendo maior teor de PVA (40%, linha azul), com exceção da membrana contendo maior teor de SSA. Nas membranas com teor de PVA igual a 20% e 30%, quanto maior o teor do agente reticulante, mais definido o pico endotérmico relativo a cura residual.

Tais resultados mostram que a preparação das membranas deve ser superior a até então utilizada de 60°C, devendo ser esta igual ou superior a 100°C e inferior a 120°C para que a reticulação do PVA seja completa. A **Figura 23** apresenta a curva isotérmica do PVA a 80°C após 5 min de aquecimento a partir da temperatura ambiente. Verifica-se que até 80 min de ensaio não houve oxidação da amostra, o que foi observado igualmente para o SPInd (**Fig.13**). A partir disso, pode ser concluído que estes precursores para a síntese da membrana se apresentam estáveis e não tendem a sofrer oxidação em sua aplicação em uma FC.

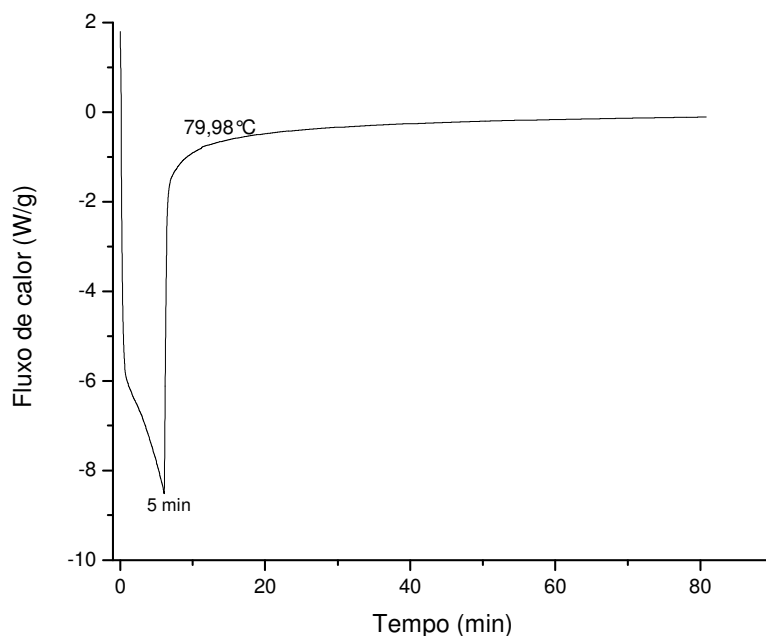


Figura 23. Curva de OIT do PVA.

5.2.1 Capacidade de absorção de água das membranas SPInd/PVA-AR

A capacidade de absorção de água das membranas está diretamente relacionada com o equilíbrio entre a pressão osmótica que conduz a diluição das espécies iônicas, a energia de interface polímero-água e a deformação elástica da rede formada pelo enovelamento das cadeias poliméricas e reticulação do PVA, de maneira a acomodar os grupos iônicos na interface polímero-água [79]. Os dois primeiros fatores estão relacionados à constante de dissociação do grupo sulfônico do polieletrólito e associação dos grupos hidroxilas do PVA [48] e o terceiro a distorção da rede polimérica.

A **Tabela 9** apresenta os valores de grau de inchamento das membranas SPInd/PVA-AR em função da composição após 24 horas de imersão em água a 25°C. Ambos SPInd e PVA são totalmente solúveis em água, no entanto após a formação da semi-IPN (SPInd/PVA-AR), a mistura torna-se insolúvel e capaz de absorver água.

Tabela 9. Grau de inchamento das membranas SPInd/PVA-AR em função da composição

| Membrana | PVA (%) | AR (%) | Grau de inchamento | |
|----------------|---------|--------|--------------------|------------|
| | | | GLU (%) | SSA (%) |
| SPInd/PVA20-AR | 20 | 7,5 | 833 ± 48 | 1561 ± 303 |
| | | 5,0 | 659 ± 75 | 1449 ± 79 |
| | | 2,5 | 805 ± 100 | 1275 ± 53 |
| SPInd/PVA30-AR | 30 | 7,5 | 618 ± 97 | 965 ± 63 |
| | | 5,0 | 552 ± 59 | 1202 ± 123 |
| | | 2,5 | 557 ± 30 | 696 ± 63 |
| SPInd/PVA40-AR | 40 | 7,5 | 566 ± 94 | 593 ± 26 |
| | | 5,0 | 358 ± 17 | 981 ± 102 |
| | | 2,5 | 606 ± 54 | 349 ± 17 |

% em relação a quantidade de PVA

O grau de inchamento afeta não somente a resistência ao transporte iônico, mas também a estabilidade dimensional da membrana. No caso de membranas para uso em células a combustível a 80°C, como a membrana Nafion[®], para condução de prótons, estas devem estar hidratadas de forma a não apresentar resistência ao transporte iônico. A estabilidade e resistência mecânica

da membrana dependem da maior ou menor hidrofobicidade da cadeia polimérica [80]. Assim, deve haver um equilíbrio entre grau de inchamento, resistência e condutividade da membrana para que a mesma apresente um bom desempenho.

Verifica-se que o grau de inchamento das membranas SPInd/PVA-AR varia em função da quantidade relativa dos polímeros e tipo de agente reticulante. O teor de grupos sulfônicos diminui com o aumento da quantidade de PVA na mistura para uma mesma concentração do AR. Tal comportamento se deve ao fato de que quanto mais PVA na mistura, maior é o grau de reticulação da semi-IPN com conseqüente diminuição do volume livre intersticial da rede e portanto da capacidade de inchamento. O grau de inchamento da membrana também varia em função da hidrofiliidade dos grupos $-SO_3^-$ do polímero sulfonado em relação aos grupos $-OH$ do PVA. As membranas contendo GLU apresentam o menor inchamento com 5,0% de AR. Por outro lado, as membranas contendo SSA, que contém um grupo sulfônico que eleva o teor de $-SO_3H$ das mesmas, apresentam maior grau de inchamento. O aumento da absorção de água com o aumento do teor de grupos sulfônicos ou grau de sulfonação em polímeros tem sido relatado em trabalhos na literatura [9,39,81,82]. O aumento da concentração do agente reticulante na membrana apesar de reduzir a concentração de hidroxilas no PVA, já que reage com as mesmas, leva também a uma maior reticulação do polímero com formação de uma rede com maior grau de interligação entre as cadeias o que diminui o volume da mesma a conseqüentemente a capacidade de retenção de água nos retículos. No entanto, esta tendência não causou diferenças significativas no grau de inchamento das membranas com maior (7,5%) ou menor (2,5%) teor de GLU. Por outro lado, as membranas reticuladas com 5,0% de GLU apresentaram o menor grau de inchamento em cuja composição houve um efeito sinérgico quanto a redução do teor de $-OH$ do PVA e grau de reticulação das cadeias, independente da quantidade (se 20, 30 ou 40%) do mesmo na membrana.

Diferentemente nas membranas reticuladas com SSA, aquelas contendo 5,0% de AR apresentaram maior grau de inchamento já que este apesar de se ligar a quatro hidroxilas contribui com um grupo sulfônico a mais na semi-IPN. Por outro lado, o aumento deste nas semi-IPN com maior teor de PVA e portanto de SSA foi contraposto pelo tamanho dos retículos formados não se observando um

aumento do grau de inchamento da membrana significativo em relação as membranas com mesmo teor de GLU, com exceção da composição intermediária.

A alta afinidade do SPInd com a água e a rede de PVA reticulado nas membranas favorecem de uma forma geral redes amplas com excelente capacidade de expansão, o que justifica os valores elevados de grau de inchamento encontrados para as membranas SPInd/PVA-AR.

5.2.2 Capacidade de troca iônica das membranas SPInd/PVA-AR

A capacidade de troca iônica (IEC) das membranas está diretamente relacionada com a quantidade de grupos ácido sulfônicos presentes na matriz polimérica conforme já discutido por Smitha e colab. [62]. A **Tabela 10** apresenta os valores de IEC determinados para todas as membranas e o teor de grupos sulfônicos correspondente.

Tabela 10. Capacidade de troca iônica (IEC) das membranas SPInd/PVA-AR

| Membrana | -SO ₃ H (mol %) | IEC (meq/g) |
|----------------|----------------------------|-------------|
| SPInd | 58 | nd |
| SPInd/PVA20-G7 | 35 | 2,51 ± 0,05 |
| SPInd/PVA20-G5 | 35 | 2,63 ± 0,16 |
| SPInd/PVA20-G2 | 35 | 2,81 ± 0,06 |
| SPInd/PVA30-G7 | 27 | 2,12 ± 0,12 |
| SPInd/PVA30-G5 | 27 | 2,31 ± 0,09 |
| SPInd/PVA30-G2 | 27 | 2,35 ± 0,11 |
| SPInd/PVA40-G7 | 21 | 1,86 ± 0,09 |
| SPInd/PVA40-G5 | 21 | 1,99 ± 0,12 |
| SPInd/PVA40-G2 | 21 | 1,87 ± 0,10 |
| SPInd/PVA20-S7 | 87 | 2,68 ± 0,15 |
| SPInd/PVA20-S5 | 87 | 2,75 ± 0,05 |
| SPInd/PVA20-S2 | 87 | 2,87 ± 0,13 |
| SPInd/PVA30-S7 | 51 | 2,52 ± 0,05 |
| SPInd/PVA30-S5 | 51 | 2,30 ± 0,03 |
| SPInd/PVA30-S2 | 51 | 2,42 ± 0,08 |
| SPInd/PVA40-S7 | 33 | 2,44 ± 0,06 |
| SPInd/PVA40-S5 | 33 | 2,35 ± 0,14 |
| SPInd/PVA40-S2 | 33 | 1,90 ± 0,09 |

* nd = não determinado

O teor de grupo sulfônicos nas membranas foi recalculado a partir do grau de sulfonação (58%) do SPInd e quantidade deste na mistura com PVA. No caso das membranas reticuladas com SSA, que contém um grupo SO_3H por molécula, houve um acréscimo no teor de grupos sulfônicos das membranas SPInd/PVA-SSA, em relação àquelas com GLU. Em termo de grupos SO_3H , as membranas curadas com SSA, contendo 40% de PVA (SPInd/PVA40-SSA) apresentaram teor de SO_3H equivalente ao contendo 20% de PVA (SPInd/PVA20-G7), sendo estes valores iguais a 33 e 35%, respectivamente. Por outro lado, quanto maior o teor de SSA na membrana, maior é o teor de grupos SO_3H e quanto maior o teor de PVA na membrana, menor é o teor de SO_3H nestas.

Observa-se que no caso do GLU, o teor varia em função do teor de PVA, indiferente da concentração do AR. Para uma mesma concentração do agente reticulante, quanto maior o teor de grupos sulfônicos, maior é a capacidade de troca iônica da membrana. Assim o mecanismo de transporte por difusão de cargas nos grupos sulfônicos ácidos é favorecido através de interações intermoleculares. Por outro lado, observa-se que para membranas com mesma quantidade de grupos sulfônicos, quanto maior a concentração do agente reticulante menor foi o valor de IEC da membrana [64,83], o que pode ser atribuído ao maior grau de reticulação da rede de PVA que retém as macromoléculas do polímero polieletrólito.

Tal comportamento pode ser atribuído ao grau de reticulação do polímero ou interligações covalentes da rede formada que confere à membrana um maior ou menor inchamento, com maior ou menor exposição de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ e assim o acesso a estes pelos íons Na^+ da solução de NaCl.

Os valores de IEC das membranas variaram de 1,86 a 2,87 meq/g, sendo superiores a muitos outros relatados na literatura para membranas poliméricas preparadas igualmente com PVA, como por exemplo, blendas de poli(éter-éter-cetona) (PEEK) sulfonado com PVA, cujos valores de IEC foram de ordem de 0,61 a 1,50 meq/g [76]. Sendo que o teor de grupos SO_3H no PEEK era de 70 a 100%. Membranas de poli(estireno sulfonato de sódio) e PVA (PSSA/PVA), de cloreto de poli(vinil piridina) e PVA (PVPCI/PVA) e de brometo de poli(N-etil-4-vinil piridina) e PVA (PEVPBr/PVA) apresentam os valores de IEC iguais a 1,1, 0,6 e

1,0 meq.g⁻¹, respectivamente [84], analisados pelo mesmo método de titulação empregado neste trabalho.

Outras membranas mistas preparadas a base de poli(éter sulfona) sulfonado (SPES) e poli(carbonato) sulfonado (SPC) apresentaram valores de IEC na faixa de 0,63 a 1,79 meq.g⁻¹ [85] e em torno de 0,58 meq.g⁻¹ [64], respectivamente. Segundo Zhang e colab., a membrana transparente de poli(aril-éter-sulfona)-*b*-polibutadieno (SPAES-*b*-PB), com capacidade de troca iônica (IEC) de 0,624 mmol.g⁻¹, apresentou bom resultado se comparado a outras membranas de copolímeros sulfonados em bloco [39], entretanto Haack e colab. [19] encontraram valores de IEC de até 3,14 mmol.g⁻¹ para poliaramidas em multiblocos. O valor de IEC da membrana Nafion[®] 117 é 0,9 meq.g⁻¹ [86].

5.3 Comportamento dinâmico-mecânico das membranas SPInd/PVA

Os polímeros de uma maneira geral, com o aumento da temperatura tendem a relaxar ao máximo as tensões internas existentes e neste processo para um material sólido ou visco-elástico, o módulo de armazenamento E' reflete a resistência do material a uma tensão imposta, normalmente devido ao alinhamento ou orientação das cadeias ou da rede polimérica ou da fração cristalina na direção da força aplicada. Por outro lado, a deformação do material com perda de energia, avaliado pelo módulo de perda E'' , mostra a facilidade de escoamento do material. A temperatura onde estes módulos variam de forma significativa, identificada no ponto máximo da curva de E'/E'' ($\tan \delta$) e identifica a transição vítrea do material. Assim as membranas SPInd/PVA-AR foram analisadas por DMA para avaliação do seu comportamento viscoelástico a 25 e 80 °C, como pode ser visto na **Tabela 11**.

O módulo de armazenamento E' tende a diminuir com o aumento da temperatura no intervalo de 25 a 120 °C, o que demonstra que a membrana não oferece resistência a sua deformação relaxando progressivamente com a elevação da temperatura. Por outro lado, o módulo E'' se mantém relativamente constante, o que demonstra que a amostra não apresenta resistência ao escoamento ou deformação viscosa durante a sua deformação. No intervalo avaliado os valores de $\tan \delta$ foram extremamente baixos e ao redor de 0,12, para

25°C e 0,15 a 80°C, o que demonstra que a deformação da membrana ocorre muito mais por sua deformação viscosa do que elástica.

Tabela 11. Módulo das membranas SPInd/PVA-AR à 25 e 80°C

| Membrana | E' (MPa) | | E'' (MPa) | | tandelta | |
|----------------|----------|------|-----------|------|----------|------|
| | 25°C | 80°C | 25°C | 80°C | 25°C | 80°C |
| SPInd/PVA20-G2 | 69 | 84 | 7 | 10 | 0,10 | 0,12 |
| SPInd/PVA20-G5 | - | 77 | - | 7 | - | 0,09 |
| SPInd/PVA20-G7 | 131 | 137 | 11 | 8 | 0,08 | 0,06 |
| SPInd/PVA20-S2 | 144 | 63 | 18 | 7 | 0,12 | 0,12 |
| SPInd/PVA20-S5 | 372 | 343 | 49 | 41 | 0,13 | 0,12 |
| SPInd/PVA20-S7 | 17 | 27 | 2 | 3 | 0,11 | 0,11 |
| SPInd/PVA30-G2 | 61 | 65 | 6 | 9 | 0,10 | 0,14 |
| SPInd/PVA30-G5 | 66 | 39 | 7 | 4 | 0,11 | 0,10 |
| SPInd/PVA30-G7 | 332 | 133 | 27 | 7 | 0,08 | 0,05 |
| SPInd/PVA30-S2 | 96 | 65 | 10 | 7 | 0,10 | 0,15 |
| SPInd/PVA30-S5 | - | 98 | - | 10 | - | 0,10 |
| SPInd/PVA30-S7 | 119 | 90 | 14 | 7 | 0,12 | 0,08 |
| SPInd/PVA40-G2 | 242 | 147 | 19 | 8 | 0,08 | 0,05 |
| SPInd/PVA40-G5 | 40 | 11 | 5 | 2 | 0,13 | 0,18 |
| SPInd/PVA40-G7 | - | 24 | - | 15 | - | 0,63 |
| SPInd/PVA40-S2 | 34 | 29 | 4 | 5 | 0,12 | 0,17 |
| SPInd/PVA40-S5 | 16 | 41 | 3 | 5 | 0,15 | 0,12 |
| SPInd/PVA40-S7 | 35 | 23 | 8 | 7 | 0,22 | 0,30 |

Apesar dos valores dos módulos E' e E'' a 80°C serem significativamente diferentes entre as diversas membranas, a relação entre eles foi quase que constante e em torno de 1/10 (E''/E'). As diferenças entre os valores de ambos os módulos é uma consequência do grau de reticulação e composição das membranas.

A temperatura de transição vítrea do PVA é em torno de 70°C, no entanto, na membrana este está reticulado, e assim sofre um deslocamento para mais alta temperatura. Assim não foi possível se determinar a Tg das membranas por DMA,

uma vez que esta é superior ao intervalo de temperatura analisado e também porque a membrana acima de 180°C inicia sua decomposição.

As rupturas ocorridas ao final da maioria dos ensaios acima de 100°C podem ser explicadas pela perda de integridade química das amostras devido a absorção de água pelos grupos –OH livres e conseqüente enfraquecimento das forças intermoleculares, devido às membranas estarem com moléculas de água adsorvidas em sua superfície.

5.4 Avaliação da condutividade iônica das membranas SPInd/PVA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido bastante utilizada para revelar mecanismos de transporte de cargas através de membranas e sua interface membrana/eletrodo, na qual uma pequena corrente é aplicada à célula de ensaio e a amplitude e fase do sinal resultante são medidos em função de uma faixa de freqüências [87,88].

A **Tabela 12** mostra os resultados de resistência e condutividade obtidos para as membranas SPInd/PVA-AR a 25°C. As membranas apresentaram maior condutividade quanto maior a quantidade do polieletrólito (SPInd) na mesma, já que este contém os grupos condutores. Observa-se dessa forma, que a condutividade iônica é afetada pela quantidade de agente reticulante adicionada às membranas. O valor da resistência tende a diminuir com a diminuição na quantidade de PVA presente na membrana, uma vez que assim fica permitida uma maior liberdade de movimento de cargas através dos canais de condução, logo maior a condutividade.

A **Figura 24** apresenta um gráfico de Nyquist para membranas SPInd/PVA-20 e SPInd/PVA-40 reticuladas com 5 e 10% de glutaraldeído. Pode ser observado que quanto maior a quantidade de poli(indeno) sulfonado, maior o arco da impedância, portanto maior a resistividade e menor a condutividade. Em relação à quantidade de agente reticulante, pode ser visto que quanto maior a quantidade do glutaraldeído, maior a condutividade iônica da membrana.

Tabela 12. Resistências e condutividade das membranas SPInd/PVA-AR a 25°C

| Membranas | Mol SO ₃ H (%) | R (Ω) | δ (S.cm ⁻¹) |
|----------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|
| SPInd/PVA20-G2 | 35 | 5,09x10 ⁶ | 2,68x10 ⁻⁷ |
| SPInd/PVA30-G2 | 27 | 2,68x10 ⁵ | 7,33x10 ⁻⁶ |
| SPInd/PVA40-G2 | 21 | 5,88x10 ⁶ | 1,86x10 ⁻⁷ |
| SPInd/PVA20-G5 | 35 | 8,37x10 ⁶ | 4,47x10 ⁻⁶ |
| SPInd/PVA30-G5 | 27 | 7,32x10 ⁵ | 1,59x10 ⁻⁶ |
| SPInd/PVA40-G5 | 21 | 1,76x10 ⁷ | 6,17x10 ⁻⁸ |
| SPInd/PVA20-G7 | 35 | 1,11x10 ⁵ | 1,53x10 ⁻⁵ |
| SPInd/PVA30-G7 | 27 | 8,39x10 ⁷ | 1,39x10 ⁻⁸ |
| SPInd/PVA40-G7 | 21 | 6,98x10 ⁶ | 1,62x10 ⁻⁷ |
| SPInd/PVA20-S2 | 87 | 3,03x10 ⁹ | 3,86x10 ⁻¹⁰ |
| SPInd/PVA30-S2 | 51 | 4,51x10 ⁷ | 1,87x10 ⁻⁸ |
| SPInd/PVA40-S2 | 33 | 2,74x10 ⁸ | 3,86x10 ⁻⁹ |
| SPInd/PVA20-S5 | 87 | 3,01x10 ⁸ | 2,74x10 ⁻⁹ |
| SPInd/PVA30-S5 | 51 | 1,07x10 ⁸ | 1,51x10 ⁻⁸ |
| SPInd/PVA40-S5 | 33 | 1,77x10 ⁶ | 6,61x10 ⁻⁷ |
| SPInd/PVA20-S7 | 87 | 2,59x10 ⁸ | 4,23x10 ⁻⁹ |
| SPInd/PVA30-S7 | 51 | 2,37x10 ⁵ | 5,43x10 ⁻⁶ |
| SPInd/PVA40-S7 | 33 | 1,89x10 ⁷ | 5,37x10 ⁻⁸ |

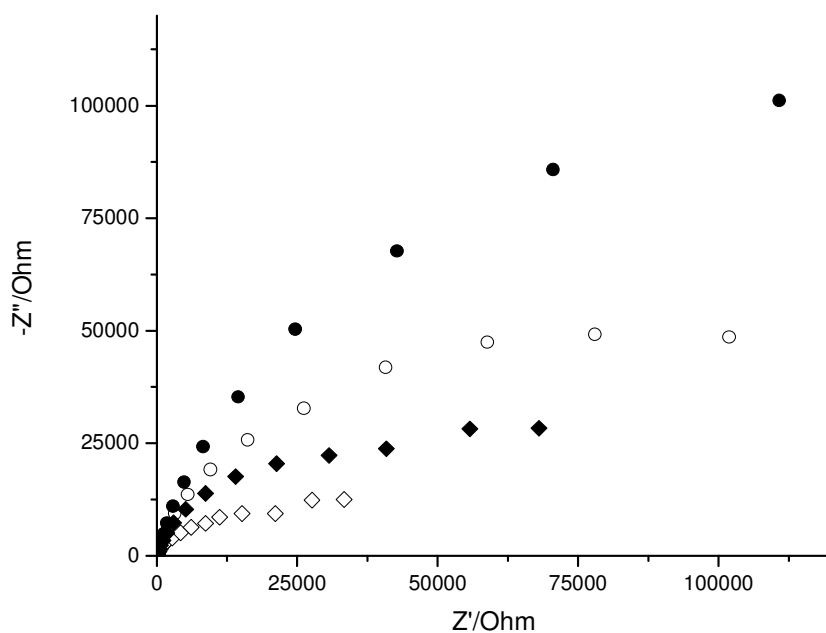


Figura 24. Gráfico de Nyquist para as membranas com umidade 100% SPInd/PVA-20 e SPInd/PVA-40 reticulados com 5% (○ e ◇) e 10% de GLU (● e ◆), respectivamente.

A maioria dos trabalhos de literatura apontam resultados de impedância em meio úmido, onde o mecanismo de transporte é favorecido pelos canais, enquanto essa análise foi realizada à seco e mesmo assim apresentou altos valores de condutividade. À nível molecular, o modelo proposto para a condução de prótons em membranas condutoras diz que a mobilidade de prótons ocorre através de um mecanismo na superfície, onde o transporte é efetuado pelos grupos ácidos iniciando na interface da membrana [61].

A membrana comercial Nafion[®] apresenta condutividade em torno de $2,5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, segundo os ensaios realizados por Kim [89], o qual apresenta também que para as membranas de poli(ácido estireno-sulfônico-co-ácido maleico)/PVA reticuladas com glutaraldeído, valores na faixa de $1 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ até aproximadamente $0,02 \text{ S.cm}^{-1}$ variando-se a temperatura de 25 até 90°C. Sendo que no presente trabalho a temperatura do ensaio foi mantida em 25°C.

6. CONCLUSÕES

O método de sulfonação com sulfato de acetila utilizado mostrou-se muito eficiente para a preparação do polieletrólito a partir de poli(indeno), sendo possível se obter alto grau de sulfonação.

As análises de TGA mostraram que as membranas SPInd/PVA-AR apresentam estabilidade térmica até 200 °C, a partir do que há decomposição de grupos sulfônicos, podendo ser empregadas em temperaturas de 80 °C a 120 °C.

O uso de PVA na formação da semi-IPN foi determinante para a obtenção de membranas mais resistentes, uma vez que este agiu como reforço mecânico através da formação de uma semi-IPN, entretanto pelo fato de ser hidrofílico, as membranas necessitam secagem antes de cada ensaio.

Os resultados de capacidade de troca iônica foram da ordem de outros já reportados na literatura e aqueles de membranas comerciais.

De forma geral, a membrana que apresentou melhor desempenho foi aquela que apresentou em sua composição 80% do polieletrólito e 20% do PVA.

7. TRABALHOS FUTUROS

Diminuir o grau de sulfonação do poli(indeno) e aumentar a temperatura de cura das membranas para aperfeiçoar as propriedades das membranas.

Aprimorar os métodos de obtenção de membranas, utilizando-se outros polímeros e solventes, testando-se em várias temperaturas.

Utilizar copolímeros de indeno de alta massa molar obtido em laboratório, para melhorar as propriedades de flexibilidade na obtenção de membranas.

Utilizar polímeros como elastômeros materiais com grupos condutores iônicos em blenda com PInd para obtenção de novas membranas,.

Estudar novas possibilidades de modificação da cadeia dos polímeros hidrocarbônicos para *grafting* de novos polímeros a fim de obter cadeias maiores e/ou com possibilidade de inserção de grupos condutores.

Avaliar a possibilidade de construir curvas de polarização e observar desempenho das membranas obtidas neste trabalho em célula a combustível do tipo PEM utilizando como combustível hidrogênio ou etanol.

Avaliar a possibilidade da utilização das membranas obtidas neste trabalho em outras aplicações, tal como membrana seletiva de íons.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PEIGHAMBARDOUST S.J., ROWSHANZAMIR, S., AMJADI M.; Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35 p.9349-9384, 2010.

[2] CAMPARIN R.H., MELEIRO, L.A.C., JORGE, R.M.M., CANTÃO, M.P., IMPINNISI, P.R.; Avaliação da eficiência de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico, **Química Nova**, v.30, n.7, p.1523-1528, 2007.

[3] WENDT H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologias de células a combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p.538-546, 2000.

[4] ANDÚJAR, J.M., SEGURA, F., Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.2309-2322, 2009.

[5] WENDT, H., LINARDI, M., ARICÓ, E.M.; Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v.25, n.3, p.470-476, 2002.

[6] SMITHA, B., SRIDHAR S., KHAN A.A.; Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review. **Journal of Membrane Science**, v. 259, p.10-26, 2005.

[7] LI, Q, HE, R., JENSEN, J.O., BJERRUM, N.J.; Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells operating above 100°C. **Chemical Materials**, v.15, n.26, p.4896-4915, 2003.

[8] JAAFAR, J., ISMAIL, A.F., MUSTAFA, I,A, Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application **Materials Science and Engineering A**, v.460-461 p.475-484, 2007.

[9] GUAN, R. ZOU, H., LU, D., GONG, C., LIU, Y.; Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics **European Polymer Journal**, v.41 p.1554-1560, 2005.

[10] KIM, D.S. GUIVER, M.D., NAM, S.Y., YUN, T.I., SEO, M.Y., KIM, S.J., HWANG, H.S., RHIM, J.W.; Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) **Journal of Membrane Science**, v.281, p.156-162, 2006.

-
- [11] KANAKASABAI, P., VIJAY, P., DESHPANDE, A.P., VARUGHESE, S.; Crosslinked poly(vinyl alcohol)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes for fuel cell applications - Surface energy characteristics and proton conductivity **Journal of Power Sources**, v.196 p.946-955, 2011.
- [12] SENGÜL, E., ERDENER, H., AKAY, R.G., YÜCEL, H., BAÇ, N., EROGLU, I.; Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.4645-4652, 2009.
- [13] THOMASSIN, J.M., KOLLAR, J., CALDARELLA, G., GERMAIN, A., JÉRÔME, R., DETREMBLEUR, C., Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications **Journal of Membrane Science**, v.303 p.252-257, 2007.
- [14] Fuel cell handbook, 7th edition, West Virginia, 2004.
- [15] DEARY, I.J., LAWN, M., BRETT, C.E., BARTHOLOMEW, D.J., "Intelligence and Civilisation": A Ludwig Mond lecture delivered at the University of Manchester on 23rd October 1936 by Godfrey H. Thomson. A reprinting with background and commentary, **Intelligence**, v.37 p. 48-61, 2009.
- [16] PERLES, C.E. Desenvolvimento de membranas de Nafion para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC, **Polímeros**, v.18, n.4, p.281-288, 2008.
- [17] WANG Y., CHEN, K.S., MISHLER, J., CHO, S.C., ADROHER, X.C.; A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, **Applied Energy**, v.88 p. 981-1007, 2011.
- [18] BROWN, L.F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.26 p.381-397, 2001.
- [19] HAACK, J.M., TAEGER, A., VOGEL, C., SCHLENSTEDT, K., LENK, W., LEHMAN, D.; Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells, **Separation and Purification Technology**, v.41, p.207-220, 2005.
- [20] YANG, T, Composite membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfated poly(vinyl alcohol) for use in direct methanol fuel cells, **Journal of Membrane Science**, v.342, p.221-226, 2009.
- [21] HIGA, M., SUGITA, M., MAESOWA, S.I., ENDO, N.; Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, **Electrochimica Acta**, v.55, p.1445-1449, 2010.
- [22] ROELOFS, K.S., HIRTH, T., SCHIESTEL, T., Sulfonated poly(ether ether ketone)-based silica nanocomposite membranes for direct ethanol fuel cells, **Journal of Membrane Science**, v.346, p.215-226, 2010.

-
- [23] MAAB, H., NUNES, S.P., Modified SPEEK membranes for direct ethanol fuel cell, **Journal of Power Sources**, v.195, p. 4036-4042, 2010.
- [24] LI, Q., JENSEN, J.O., SAVINELL, R.F., BJERRUM, N.J.; High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, **Progress in Polymer Science**, v.34, p.449-477, 2009.
- [25] LINARDI, M. Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível, São Paulo, Edit. Artliber, 2010.
- [26] JÖRISSEN, L., GOGEL, V., KERRES, J., GARCHE, J.; New membranes for direct methanol fuel cell, **Journal of Power Sources**, v.105, p. 267-273, 2002.
- [27] Figura adaptada do site: <http://www.ballard.com/>. Acessado em outubro de 2010.
- [28] PRATER, K.B., New polymer electrolyte fuel cells: a review of recent developments, **Journal of Power Sources**, v.51, p. 129-144, 1994.
- [29] APARICIO, P.F., LÓPEZ, B.G., CHAPARRO, A.M., DAZA, L.; Physico-chemical study of the degradation of membrane-electrode assemblies in a proton exchange membrane fuel cell stack, **Journal of Power Sources**, v.196, p. 4242-4250, 2011.
- [30] MILLINGTON, B., DU, S., POLLET, B.G.; The effect of materials on proton exchange membrane fuel cell electrode performance, **Journal of Power Sources**, *In Press*, 2010.
- [31] BOSE, S., KULIA, T., NGUYENB, T.X.H., KIM, N.H., LAU, K.T., LEE, J.H.; Polymer membranes for high temperature proton exchange membranes fuel cell: Recent advantages and challenges, **Progress in Polymer Science**, v.36, p.813-843, 2011.
- [32] SATA, T. OGURA, S., KISHIMOTO, F., Properties of composite membranes from ion-exchange membranes and conducting polymers, **Journal of Membrane Science**, v.84, p.259-269, 1993.
- [33] STAITI, P. LUFRANO, F., Design, fabrication and evaluation of a 1.5 F and 5 V prototype of solid-state electrochemical supercapacitor, **Journal of the Electrochemical Society**, v.152, p.617-621, 2005.
- [34] WANG, J. MUSAMEH, M. LIN, Y., Solubilization of carbon nanotubes by Nafion toward the preparation of amperometric biosensors, **Journal of American Chemical Society**, v.125, p.2408-2409, 2003.
- [35] SHAO, Z.G., WANG, X., HSING, I. M.; Composite Nafion/polyvinyl alcohol membranes for the direct methanol fuel cell, **Journal of Membrane Science**, v.210, p.147-153, 2002.

- [36] MOKRINI, A., HUNEALT, M.A., GERARD, P., Partially fluorinated proton exchange membranes based on PVDF–SEBS blends compatibilized with methylmethacrylate block copolymers, **Journal of Membrane Science**, v.283, p.74-83, 2006.
- [37] GUO, M., LIU, B., GUAN, S., LIU, C., QIN, H., JIANG, Z., Novel poly(arylene ether ketone)s containing sulfonic/carboxylic groups: Synthesis and properties, **Journal of Membrane Science**, v.362, p.38-46, 2010.
- [38] CHANG, J.H., PARK, J.H., PARK, G.G., KIM, C.S., PARK, O.O.; Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials, **Journal of Power Sources**, v.124, p.18-25, 2003.
- [39] ZHANG, X., LIU, S., LIU, L., YIN, J.; Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone)-*b*-polybutadiene for proton exchange membrane, **Polymer**, v.46, p.1719-1723, 2005.
- [40] JONES, D.J., ROZIÈRE, J., Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, **Journal of Membrane Science**, v.185, p.41-58, 2001.
- [41] LOBATO, J., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M.A., LINARES, J.J., AGUILAR, J.A.; Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄-doped PBI-based high temperature PEMFC, **Journal of Membrane Science**, v.306, p.47-55, 2007.
- [42] BANERJEE, S. CURTIN, D.E., Nafion[®] perfluorinated membranes in fuel cells, **Journal of Fluorine Chemistry**, v.125, p.1211-1216, 2004.
- [43] 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.
- [44] SOUZY, R., AMEDURI, B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes **Progress in Polymer Science**, v.30, p.644-687, 2005.
- [45] KÖTZ, J., KOSMELLA, S., BEITZ, T., Self-assembled polyelectrolyte systems, **Progress in Polymer Science**, v.26, p.1199-1232, 2001.
- [46] NAGVEKAR, N., TIHMINLIOGLU, F., DANNER, R.P., Coligative properties of polyelectrolyte solutions, **Fluid Phase Equilibra**, v.145, p.15-41, 1998.
- [47] JIAO, K., LI, X., Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, **Progress in Energy and Combustion Science**, v.37, p.221-291, 2011.
- [48] MATOS, B.R, Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos Nafion-TiO₂ para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Autorquia Associada a Universidade de São Paulo (USP).

- [49] KRIVOBOKOV, I.M., GRIBOV, E.N., OKUNEV, A.G, Proton conducting hydrocarbon membranes: Performance evaluation for room temperature direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.56, p.2420-2427, 2011.
- [50] AHMAD, H., KAMARUDIN, S.K., HASRAN, U.A., DAUD, W.R.W.; Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.2160-2175, 2010.
- [51] WITT, M.A., BARRA, G.M.O., BERTOLINO, J.R., PIRES, A.T.N.; Crosslinked chitosan/poly(vinyl alcohol) blends with proton conductivity characteristic, **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.21, n.9, p.1692-1698, 2010.
- [52] RHIM, J.W., PARK, H.B., LEE, C.S., JUN, J.H., KIM, D.S., LEE, Y.M.; Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes, **Journal of Membrane Science**, v.238, p.143-151, 2004.
- [53] ADJEMIAN, K.T., SRINIVANSAN, S., BENZIGER, J., BOCARSLY, A.B.; Investigation of PEMFC operation above 100°C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes, **Journal of Power Sources**, v.109, p.356-364, 2002.
- [54] DAI, H., GUAN, R., LI, C., LIU, J.; Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials, **Solid State Ionics**, v.178, p.339-345, 2007.
- [55] SILVA, A.L.A., TAKASE, I., PEREIRA, R.P., ROCCO, A.M.; Poly(styrene-co-acrylonitrile) based on proton conductive membranes, **European Polymer Journal**, v.44, p.1462-1474, 2006.
- [56] ZHAI, F., GUO, X., FANG, J., XU, H.; Synthesis and properties of novel sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell application, **Journal of Membrane Science**, v.296, p.102-109, 2007.
- [57] YUAN, X., WANG, H., SUN, J.C., ZHANG, J.; AC impedance technique in PEM fuel cells diagnosis – A review, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, p.4365-4380, 2007.
- [58] YUAN, X., SUN, J.C., WANG, H., ZHANG, J.; AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack: Part II: Individual cell impedance, **Journal of Power Sources**, v.161, p.929-937, 2006.
- [59] BRUM, F.J.B., LAUX, F.N., HAACK, M.S., FORTE, M.M.C., Síntese de precursores a base de indeno para produção de polieletrólitos e membranas para uso em célula a combustível In: 19° CBECiMat, 2010, Campos do Jordão/SP.
- [60] Norma ASTM D3895, Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of olyolefins by Differential Scanning Calorimetry, 2007.

- [61] WU, X., HE, G., GU, S., HU, Z., YAO, P.; Novel interpenetrating polymer network sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone)/polyacrylic acid proton exchange membranes for fuel cell, **Journal of Membrane Science**, v.295, p.80-87, 2007.
- [62] SMITHA, B., SRIDHAR, S., KHAN, A.A., Novel interpenetrating polymer network sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone)/polyacrylic acid proton exchange membranes for fuel cell, **Journal of Membrane Science**, v.225, p.63-76, 2003.
- [63] KUCERA, F., JANCAR, J., Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review, **Polymer Engineering and Science**, v.38, p.783-792, 2002.
- [64] 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.
- [65] PINTO, B.P., MARIA, L.C.S., SENA, M.E., Sulfonated poly(ether imide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation, **Materials Letters**, v.61, p.2540-2543, 2007.
- [66] XU, H., CHEN, K., GUO, X. FANG, J. YIN, J.; Synthesis of novel sulfonated polybenzimidazole and preparation of cross-linked membranes for fuel cell application, **Polymer**, v.48, p.5556-5564, 2007.
- [67] BECKER, C.M., Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas. Porto Alegre, 2007.96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, curso de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.
- [68] SILVERSTEIN, M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C, Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley & Sons, 7th edition, 2005.
- [69] RIO, C.D., JURADO, J.R., ACOSTA, J.L., Hybrid membranes based on block co-polymer ionomers and silica gel. Synthesis and characterization, **Polymer**, v.46, p.3975-3985, 2005.
- [70] BARROSO, F.B., VERDEJO, R., LOZANO, A., FIERRO, J.L.G., LOPEZ, M.M.A.; Sulfonation of vulcanized ethylene-propylene-diene terpolymer membranes, **Acta Materialia**, v.56 p.4780-4788, 2008.
- [71] WEON, J., Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe, **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.14-20, 2010.

[72] SACCANI, A., TOSELLI, M., PILATI, F., Improvement of the thermo-oxidative stability of low-density polyethylene films by organic-inorganic hybrid coatings, **Polymer Degradation and Stability**, v.96, p.212-219, 2011.

[73] RHIM, J.W., YEON, C.K., KIM, S.W.; Modification of poly(vinyl alcohol) membranes using sulfur-succinic acid and its application to pervaporation separation of water-alcohol mixtures, **Journal of Applied Polymer Science**, v.68, p.1717-1723, 1998.

[74] XU, T., WOO, J.J., SEO, S.J., MOON, S.H.; In situ polymerization: A novel route for thermally stable proton-conductive membranes, **Journal of Membrane Science**, v.325, p.209-216, 2008.

[75] MANSUR, H.S., SADAHIRA, C.M., SOUZA, A.N., MANSUR, A.A.P.; FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, **Materials Science and Engineering C**, v.28, p.539-548, 2008.

[76] GUAN, R., ZOU, H., LU, D., GONG, C., LIU, Y.; Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics, **European Polymer Journal**, v.41, p.1554-1560, 2005.

[77] CHEN, Y., MENG, Y., WANG, S., TIAN, S., CHEN, Y., HAY, A.S.; Sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane prepared via direct polymerization for PEM fuel cell application, **Journal of Membrane Science**, v.280, p.433-441, 2006.

[78] YANG, C.C., Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC, **Journal of Membrane Science**, v.288, p.51-60, 2007.

[79] GEBEL, G., Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, **Polymer**, v.41, p.5829-5838, 2000.

[80] ALBERTI, G., CASCIOLA, M., MASSINELLI, L., BAUER, B.; Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160°C), **Journal of Membrane Science**, v.185, p.73-81, 2001.

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

[82] HIGASHIHARA, T., MATSUMOTO, K., UEDA, M., Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells, **Polymer**, v.50, p.5341-5357, 2009.

[83] LEE, K.S., JEONG, M.H., LEE, J.S., PIVOVAR, B.S., KIM, Y.S.; Optimizing end-group cross-linkable polymer electrolytes for fuel cell applications, **Journal of Membrane Science**, v.352, p.180-188, 2010.

[84] SILVA, E., LEBRUN, L., MÉTAYER, M., Elaboration of a membrane with bipolar behavior using the semi-interpenetrating polymer networks technique, **Polymer**, v.43, p.5311-5320, 2002.

[85] YANG, T., Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.6772-6779, 2008.

[86] LUFRANO, F., GATTO, I., STAITI, P., ANTONUCCI, V., PASSALCQUA, E.; Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells, **Solid State Ionics**, v.145, p.47-51, 2001.

[87] LISDAT, F. SCHAFFER, D., The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.391, p.1555-1567, 2008.

[88] WU, J., YUAN, X.Z., WANG, H., BLANCO, M., MARTIN, J.J., ZHANG, J.; Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.1735-1746, 2008.

[89] KIM, D.S., GUIVER, M.D., NAM, S.Y., YUN, T.I., SEO, M.Y., KIM, S.J., HWANG, H.S., RHIM, J.W.; Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid), **Journal of Membrane Science**, v.281, p.156-162, 2006.