UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Lyzed Arelis Toloza Blanco

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS EPOXÍDICOS SULFONADOS PARA MEMBRANAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do titulo de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Ana Maria Rocco, DSc

Robson Pacheco Pereira, DSc

Rio de Janeiro, Brasil

Abril, 2011

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS EPOXÍDICOS SULFONADOS PARA MEMBRANAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM

Lyzed Arelis Toloza Blanco

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do titulo de Mestre em Ciências.

Aprovada em

_____

Ana Maria Rocco, DSc

_____

Robson Pacheco Pereira, DSc

_____

Ailton Souza Gomes, PhD

_____

Maria Jose de O.C Guimarães, DSc

_____

Elizabeth Roditi Lachter, DSc

Toloza, Lyzed Arelis
Síntese e caracterização de polímeros epoxídicos sulfonados para membranas de células a combustível do tipo PEM/Lyzed Toloza Blanco.
-2011. 107f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciências)– Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadora: Ana Maria Rocco
Co-orientador: Robson Pacheco Pereira

1. Células a Combustível. 2. Membranas Poliméricas. 3. Condutividade.
I. Rocco, Ana Maria. (orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química – Programa de Pós- Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Titulo.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos aqueles que não desistiram em cumprir seus sonhos, especialmente a meus seres queridos que sempre inculcaram em mim persistência.

AGRADECIMIENTOS

Quero agradecer primeiramente ao dono da vida, por ter me deixado viver esta magnífica experiência de vida e ter colocado em meu caminho as pessoas certas para concluir esta etapa de formação acadêmica.

Valoro imensamente a dedicação dos meus orientadores no desenvolvimento do presente trabalho, pela confiança e valiosa amizade. A todos os integrantes do Grupo de Materiais Condutores e Energia e o constante apoio dos estudantes do Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio da Escola de Química.

Especial agradecimento ao pessoal técnico do Laboratório de Análise Elementar CHNS-O da PUC e ao Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química pelo apoio com os espectros de FTIR.

Ao incondicional e permanente amor da minha família, o meu núcleo Ana Blanco, Stivel Toloza e Álvaro Toloza meus grandes pilares para confrontar os retos na vida. Sempre levarei presente as pessoas que brindaram para mim carinho, amizade e conselhos para viver na sociedade brasileira em especial à família Cerqueira Lima, a os meus amigos colombianos e estrangeiros que alegraram e deram profundo sentido a toda esta vivência (Yareni, Ury, Patrícia, Evorah, Julian, Gabriel, Sandra, Juan, Martin, Johana, Adriana, Mary, Luz Dary, Alfredo, Gina, Pablo, Andrés, Marines, Laura, Ricardo, Kevin, Alejandra, Maria, Alejandro, Ana).

Ao CNPq e à Rede de Células a Combustível (MCT) pela bolsa concedida.

EPÍGRAFE

Lo más importante es no dejar de interrogarse. La curiosidad tiene su propia razón de existir. Uno no puede evitar asombrarse cuando contempla los misterios de la eternidad, de la vida, de la maravillosa estructura de la realidad. Es suficiente si uno trata simplemente de comprender un poco de este misterio cada día. No hay que perder jamás la sagrada curiosidad.

Albert Einstein.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Esquema de uma célula a combustível tipo PEM	6
Figura 2.2.	Estrutura molecular do Nafion	11
Figura 2.3.	Diagrama esquemático da nanoestrutura do Nafion	11
Figura 2.4.	Anel epoxídico	20
Figura 2.5	Estrutura do poli(bisfenol A-*co*-epicloridrina)	20
Figura 2.6.	Fórmula estrutural DDS	23
Figura 2.7.	Formula Estrutural do PEI	23
Figura 2.8.	Mecanismo descrevendo a sulfonação de benzeno com H_2SO_4	24
Figura 2.9.	Tipos de vibrações	26
Figura 2.10.	Plano Z da Impedância visto como um vetor	28
Figura 2.11.	Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino redox	29
Figura 2.12.	Modelo Condução Veicular	
Figura 2.13.	Diagrama esquemático de uma termobalança	34
Figura 2.14.	Interação dos elétrons com a amostra	35
Figura 3.1.	Estruturas moleculares dos reagentes DGEBA (a), PEI (b) e DDS (c)	36
Figura 3.2.	Reações (a) de formação do agente sulfonante e (b) da sulfonação do anel aromático	39
Figura 3.3.	Esquema de Célula utilizada nas medidas de impedância eletroquímica	43
Figura 4.1.	Macrografias das membranas IPN_{38} e IPN_{41}	44
Figura 4.2.	Espectros FTIR do DGEBA e PEI	45
Figura 4.3.	Espectro FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{41} na região entre 4000 e 400 cm^{-1}	47
Figura 4.4.	Espectro FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{41} na região entre 1675 e 450 cm^{-1}	48
Figura 4.5.	Espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H, na região entre 4000 e 2800 cm^{-1}	51

Figura 4.6.	Espectros FTIR das membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H, na região entre 4000 e 2800 cm^{-1}	52
Figura 4.7.	Espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H, na região entre 1800 e 1300 cm^{-1}	54
Figura 4.8.	Espectros FTIR das membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H, na região entre 1800 e 1300 cm^{-1}	55
Figura 4.9.	Espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H, na região entre 1400 e 1000 cm^{-1}	57
Figura 4.10.	Espectros FTIR das membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H, na região entre 1400 e 1000 cm^{-1}	58
Figura 4.11.	Espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H, na região entre 900 e 400 cm^{-1}	60
Figura 4.12.	Espectros FTIR das membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H, na região entre 900 e 400 cm^{-1}	61
Figura 4.13.	Concentração de grupos sulfônicos em função do grau de sulfonação nominal	64
Figura 4.14.	Curvas de TG para as membranas IPN_{38} e IPN_{38}–SO_3H	68
Figura 4.15.	Curvas de DTG para as membranas IPN_{38} e IPN_{38}–SO_3H	68
Figura 4.16.	Curvas de TG para as membranas IPN_{41} e IPN_{41}–SO_3H	70
Figura 4.17.	Curvas de DTG para as membranas IPN_{41} e IPN_{41}–SO_3H	70
Figura 4.18.	Imagem MEV da membrana IPN_{38} em diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 5000x	74
Figura 4.19.	Imagem MEV da membrana IPN_{41} em diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 5000x.	75
Figura 4.20.	Imagem MEV da membrana IPN_{38}–SO_3H em diferentes graus de sulfonação (500x)	76
Figura 4.21.	Imagem MEV da membrana IPN_{41}–SO_3H em diferentes graus de sulfonação (500x)	77
Figura 4.22.	Espectros EIS da membrana IPN_{38}-SO_3H (1:4) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b)	78
Figura 4.23.	Espectros EIS da membrana IPN_{38}-SO_3H (1:2) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do	79

	espectro na região de altas frequências (b)	
Figura 4.24.	Espectros EIS da membrana IPN_{38}-SO_3H (1:1) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b)	79
Figura 4.25.	Espectros EIS da membrana IPN_{38}-SO_3H (2:1) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b)	80
Figura 4.26.	Espectros EIS da membrana IPN_{41}-SO_3H (1:4) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b)	80
Figura 4.27.	Espectros EIS da membrana IPN_{41}-SO_3H (1:2) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b)	81
Figura 4.28.	Espectros EIS da membrana IPN_{41}-SO_3H (1:1) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b).	81
Figura 4.29.	Espectros EIS da membrana IPN_{41}-SO_3H (2:1) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b)	82
Figura 4.30.	Dependência da condutividade com a temperatura para as membranas IPN_{38}–SO_3H	85
Figura 4.31.	Dependência da condutividade com a temperatura para as membranas IPN_{41}–SO_3H	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.	Tipos de Células a combustível	8
Tabela 2.2.	Principais vantagens e desvantagens das células a combustível	9
Tabela 2.3.	Aminas utilizadas como agentes de cura comercial	22
Tabela 3.1.	Propriedades físico-químicas selecionadas dos reagentes DGEBA e PEI	37
Tabela 3.2.	Composição das membranas (IPN) estudadas	37
Tabela 3.3.	Quantidades de reagentes do agente sulfonante para cada composição	38
Tabela 3.4.	Modos vibracionais utilizados nos cálculos semi-quantitativos de concentração de grupos sulfônicos	40
Tabela 4.1.	Atribuições de modos vibracionais selecionados para DGEBA e PEI.	46
Tabela 4.2.	Atribuições de modos vibracionais selecionados para as membranas IPN_{38} e IPN_{41}.	48
Tabela 4.3.	Razões $I_{\nu(S-O)}/I_{\nu(C-F)}$ e $I_{\nu(S-O)}/I_{\nu(C-H)}$ para o Nafion e membranas IPN_{38}–SO_3H, respectivamente, e valores de concentração de grupos sulfônicos.	62
Tabela 4.4.	Resultados de análise elementar para as membranas IPN_{38}-SO_3H.	63
Tabela 4.5.	Resultados de análise elementar para as membranas IPN_{41}-SO_3H.	63
Tabela 4.6.	Absorção de H_2O para as membranas IPN_{38} e IPN_{38}–SO_3H.	66
Tabela 4.7.	Absorção de H_2O para as membranas IPN_{41} e IPN_{41}–SO_3H.	66
Tabela 4.8.	Etapas de termodecomposição, temperaturas características e valores de perda de massa para as membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H	69
Tabela 4.9.	Etapas de termodecomposição, temperaturas características e valores de perda de massa para as	71

membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H

Tabela 4.10. Etapas de decomposição nas membranas IPN-SO_3H 73

Tabela 4.11. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) obtidos para membranas IPN_{38}-SO_3H em função da temperatura e do grau de sulfonação 83

Tabela 4.12. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) obtidos para membranas IPN_{41}-SO_3H em função da temperatura e do grau de sulfonação 83

Tabela 4.13. Valores de E_a, Log(A_0) e condutividade máxima para as membranas IPN-SO_3H 87

Tabela A1. Atribuições nos espectros FTIR da IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H (cm^{-1}) 106

RESUMO

TOLOZA, Lyzed Arelis. Síntese e Caracterização de polímeros epoxídicos sulfonados para membranas de células a combustível tipo PEM. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Membranas condutoras protônicas são empregadas em células a combustível de membrana polimérica (PEMFC). Essas membranas devem apresentar estabilidade química, eletroquímica e mecânica, além de condutividade protônica adequada para esta aplicação. Atualmente, a membrana comercial Nafion é a mais empregada em PEMFC, porém, tem sua condutividade diminuída pela desidratação em temperaturas superiores a 80 ^{o}C. Visando substituir membranas comerciais como o Nafion, desenvolvendo outros sistemas com propriedades otimizadas à aplicação em PEMFC, vários trabalhos têm sido reportados sobre membranas baseadas em blendas, copolímeros, compósitos, nanocompósitos e redes interpenetrantes poliméricas (IPN e semi-IPN).

No presente trabalho, foram sulfonadas e caracterizadas membranas baseadas em semi-IPN, referidas simplesmente como IPN (membranas não sulfonadas) e IPN-SO_3H (membranas sulfonadas). Para a obtenção das semi-IPN, partiu-se do DGEBA (diglicidil éter do bisfenol A) e da PEI (polietilenoimina) utilizando como agente de cura para a reticulação do DGEBA o reagente DDS (diamino difenil sulfona). Para a obtenção das membranas IPN-SO_3H, foram empregadas quatro diferentes razões molares entre o agente sulfonante e o número de grupos aromáticos no sistema: 1:4; 1:2; 1:1 e 2:1 em membranas contendo 38 e 41 % em massa de PEI. As membranas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Adicionalmente, foram também realizados ensaios de absorção de água e análise elementar, além de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fotomacrografias das amostras.

Os resultados obtidos por FTIR confirmaram a presença de grupos sulfônicos ligados covalentemente à cadeia, enquanto as alterações na estrutura química oriundas dos diferentes graus de sulfonação foram também detectados. A estabilidade térmica das membranas IPN–SO_3H, determinada por TG, foi de

aproximadamente 230 ^{o}C, superior àquela reportada para outros sistemas descritos na literatura. A condutividade dos sistemas estudados foi da ordem de 10^{-5} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, para membranas IPN_{38}-SO_3H e 10^{-4} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, para membranas IPN_{41}-SO_3H. Em ambos os sistemas, foi detectado um comportamento de Arrhenius da condutividade protônica com a temperatura, na faixa estudada.

Os resultados indicam que as membranas IPN–SO_3H estudadas no presente trabalho constituem um sistema promissor para aplicação como membranas em PEMFC em trabalhos futuros. Para tanto, propõe-se a alteração da composição das IPN sulfonadas de modo a elevar a condutividade protônica, bem como a otimização de algumas propriedades estudadas.

Palavras-chave: Redes Interpenetrantes Poliméricas, Células a Combustível.

ABSTRACT

TOLOZA, Lyzed Arelis. Síntese e Caracterização de polímeros epoxídicos sulfonados para membranas de células a combustível tipo PEM. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Proton conductive membranes are main components in Fuel Cell devices, generally, in PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). In order to be suitable for application, these membranes should exhibit chemical, electrochemical and mechanical stability, as well as adequate proton conductivity. Until now, the Nafion commercial membranes are the most used in PEMFC, however, its conductivity decreases at temperatures higher than 80 ^{o}C, due to dehydration. Aiming to develop optimized membranes suitable for application in order to replace Nafion in PEMFC, different works have been reported about blends, copolymers, composites, nanocomposites and interpenetrating polymer networks (IPN and semi-IPN).

In the present work, membranes based on semi-IPN (referred simply as IPN) were sulfonated (thus forming the IPN-SO_3H membranes) and characterized. To obtain the semi-IPN membranes, DGEBA (diglycidil ether of bisphenol A) and PEI (polyethyleneimine) were used, along with DDS (diamine diphenyl sulfone) as curing agent. IPN-SO_3H membranes were obtained using different sulfonation degrees (the ratio between the sulfonating agent and the aromatic groups in the system), of 1:4; 1:2; 1:1 and 2:1, in membranes containing 38 and 41 %wt PEI. The membranes were characterized by infrared vibrational spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Additionally, water absorption essays and elemental analysis were performed, as well as scanning electron microscopy (SEM) and fotomacrographs of the samples.

FTIR results confirm the presence of sulfonic groups covalently bonded to the chain, while changes in the chemical structure were also detected. The thermal stability of IPN–SO_3H membranes, determined by TG, was approximately 230 ^{o}C, superior to those reported for other systems described in the literature. The conductivity obtained was in the order of 10^{-5} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, for IPN_{38}-SO_3H membranes

and 10^{-4} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, for IPN_{41}-SO_3H membranes. In both systems, an Arrhenius behavior was detected for the proton conductivity with the temperature, in the range studied.

The results indicate that IPN–SO_3H membranes studied in the present work constitute a promising system for their application in PEMFC in future works. In order to do so, compositional change of the sulfonic membranes is proposed, aiming to increase the proton conductivity, as well as optimize other properties already studied.

Keywords: Interpenetrating Polymer Networks, Fuel Cells.

LISTA ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

%	Porcentagem
$\%_{m/m}$	Porcentagem massa por massa
A	Área Geométrica do eletrodo
AFC	Célula a Combustível Alcalina
CAS RN	Nº de registro no Chemical Abstract
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana de Troca Iônica
C_d	Capacitância da dupla camada
C_L	Capacitância limite
d	Espessura do filme
D	Coeficiente de Difusão
δ	Deformação Angular
f	Variação da freqüência
ν	Modo vibracional
Δm	Perda de massa
dm/dT	Razão de perda de massa
IPN	Rede Interpenetrante Polimérica
Semi-IPN	Rede Semi-Interpenetrante Polimérica
PEI	Polietilenoimina
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	1a Derivada da Análise Termogravimétrica
T_{max}	Temperatura máxima
E_a	Energia de Ativação
μm	Micrometro
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ESP	Eletrólitos Sólidos Poliméricos
f	Frequência
FTIR	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho
g	Grama
kW	Kilowatt
Hz	Hertz
RC	Resistor - Capacitor
L	Espessura da membrana
cm^2	Centímetro quadrado
mg	Miligrama
mL	Mililitro
M_W	Massa molar ponderada
DDS	Dimetil difeniil Sulfona
$n_{Ag.\ Sulf.}$	nº de moles de agente sulfonante

ε	Constante dielétrica
Un. arb	Unidade Arbitraria
ppm	Partes por milhão
DGEBA	Bisfenol A diglicidil éter
S-PEEK	Poli éter - éter cetona sulfonada
R	Constante dos gases
R_e	Resistência do conjunto eletrólito + eletrodo
R_L	Resistência limite
R_p	Resistência do polímero
R_{tc}	Resistência de transferência de carga
σ	Condutividade
$S_{\%}$	Porcentagem de absorção de água
T_{fin}	Temperatura final de decomposição
ASTM	American Society for Testing and Materials
K	Graus Kelvin
T_{ini}	Temperatura inicial de decomposição
$\Omega^{-1}cm^{-1}$	Unidades de siemens
W_D	Massa da amostra após secagem
W_S	Massa da amostra umidificada
Z’	Resistência (parte real)
Z”	Reatância (parte imaginária)

ÍNDICE

1.	**Introdução**	1
1.1.	Introdução Geral	1
1.2.	Objetivo	3
2.	**Revisão Bibliográfica**	4
2.1.	Estado da Arte em Energia Limpa	4
2.2.	Células a Combustível	6
2.3.	Membranas Poliméricas Condutoras Protônicas	10
2.4.	Redes Interpenetrantes Poliméricas (IPN)	14
2.4.1.	Tipos de IPN	14
2.4.2	Desenvolvimento de membranas condutoras protônicas baseadas em IPN	16
2.5.	Resinas Epoxídicas	20
2.5.1.	Aplicações de resinas epoxídicas	20
2.5.2.	Agentes de cura para resinas epoxídicas DiaminodifenilSulfona (DDS): agente de cura	21
2.6.	Agente de Cura - DDS (DiaminodifenilSulfona)	23
2.7.	polietilenoimina (PEI)	23
2.8.	Reações de sulfonação	24
2.9.	Técnicas de Caracterização empregadas neste trabalho e princípios básicos ligados ao transporte de prótons em membranas poliméricas hidratadas	25
2.9.1.	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)	25
2.9.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	27
2.9.2.1.	Diagrama de Nyquist	28
2.9.2.2.	Mecanismos de Condução Protônica	31
2.9.3.	Análise Termogravimétrica (TG)	32
2.9.3.1	Termobalanças	33
2.9.4.	Termogravimetria derivada (DTG)	34
2.9.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35

3.	Materiais e Obtenção das Membranas	36
3.1.	Reagentes	36
3.1.1.	Síntese das membranas IPN	37
3.1.2.	Membranas IPN: composições	37
3.1.3.	Preparação do agente sulfonante	38
3.1.4.	Sulfonação das membranas IPN	38
3.2.	Caracterização das Membranas	39
3.2.1.	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	39
3.2.2.	Análise Quantitativa dos espectros FTIR	40
3.2.3.	Análise Elementar	41
3.2.4.	Teor de Absorção de H_2O	42
3.2.5.	Termogravimetria (TG)	42
3.2.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.2.7.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	43
4.	**Resultados e Discussão**	44
4.1.	Macrografias: Membranas IPN_{38} e IPN_{41}	44
4.2.	FTIR: Membranas IPN_{38} e IPN_{41}	45
4.2.1.	FTIR: Membranas sulfonadas	50
4.2.2	Análise semi- quantitativa dos espectros FTIR empregando a intensidade dos picos de absorbância	62
4.3.	Análise Elementar	63
4.4.	Absorção de Água	65
4.5.	Análise térmica: TG e DTG	67
4.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
4.7.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	78
4.8.	Dependência da condutividade com a temperatura	85
5.	**Conclusões**	90
6.	**Perspectivas Futuras**	93
7.	**Referências**	94

APÊNDICE A − Resumo das bandas de absorção dos espectros FTIR da IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H (cm^{-1}) 106

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Introdução Geral*

O aumento no consumo do petróleo e seus derivados e a atual problemática das alterações climáticas, tem incentivado os pesquisadores a desenvolver materiais e dispositivos para a conversão de energia, como dispositivos fotovoltaicos e células a combustível. Estes dispositivos podem ser empregados em aplicações móveis, estacionárias e portáteis. Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em elétrica, sendo que os componentes principais dos mesmos são o catodo o eletrólito e o anodo. A otimização de materiais para eletrólitos de aplicação em células a combustível é necessária para substituir as membranas comerciais mais utilizadas, como o Nafion da Dupont, o qual diminui a condutividade de prótons quando perde água e tem início de degradação a baixas temperaturas.

Diferentes eletrólitos poliméricos para células a combustível têm sido desenvolvidos e testados em função do combustível usado. Entre as células já desenvolvidas estão as células a combustível alcalinas (AFC), células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC), células a combustível de Acido fosfórico (PAFC), células a combustível de carbonato fundido (MCFC), células a combustível de óxido sólido (SOFC) e as células a combustível de metanol direito (DMFC) [1].

As principais características das PEMFC incluem a operação a baixas temperaturas, alta densidade de carga, facilidade de produção em larga escala e baixo custo comparado com as outras células a combustível, em especial as SOFC. Um dos setores de maior interesse de aplicação das PEMFC (leves e de temperatura baixa de operação) é a indústria automotiva, em especial na fabricação

de carros elétricos. Com essa tecnologia de veículos diminui a dependência dos combustíveis fósseis e há redução da emissão de gases e da poluição sonora.

Companhias como General Motors, Honda, Hyundai, Daimler e Toyota já anunciaram a intenção de comercializar veículos baseados em células a combustível até 2015 [2].

A membrana polimérica é componente chave na PEMFC e na DMFC, tendo que apresentar alta condutividade, estabilidade química, eletroquímica e mecânica. A membrana Nafion é a mais usada em protótipos PEMFC. Esta exibe uma diminuição da condutividade para temperaturas de operação maiores a 80 ^{o}C, em decorrência da desidratação. Fabricantes de PEMFC indicam a sua utilização a temperaturas menores que 70 ^{o}C. Outras membranas baseadas em copolímeros perfluorados com cadeias laterais funcionalizadas com ácido sulfônico para dispositivos PEMFC são comercializadas por outros fabricantes como a Asahi Glass e Solvay entre outras.

Estas membranas exibem alta condutividade protônica, estabilidade química e mecânica para células a combustível operando abaixo de 90 ^{o}C. Recentemente, o desenvolvimento de membranas condutoras protônicas está baseado na síntese de novos polímeros [3], nas modificações químicas de polímeros comerciais [4], na formulação de nanocompositos [5] com Nafion e em blendas poliméricas [6].

O conhecimento dos mecanismos de transporte dos prótons nas membranas e o conhecimento da nanoestrutura da membrana polimérica são importantes para estabelecer a arquitetura molecular e a nanoestrutura de eletrólitos poliméricos otimizados [7, 8]. A otimização das membranas poliméricas requer um entendimento da base molecular de condução protônica e também um conhecimento dos processos de transporte de carga entre as interfaces dos componentes destes dispositivos [8,].

A meta principal deste trabalho de tese é obter membranas sulfonadas de uma semi-IPN anteriormente obtida. Na redação desta tese usa-se apenas IPN-SO_3H para nomeá-las para efeito de simplificação de texto.

Partiu-se da semi-IPN sintetizadas no trabalho de doutorado de Loureiro [9], que trabalhou simultaneamente ao desenvolvimento do trabalho de dissertação aqui apresentado. Trabalhou-se com as membranas IPN que continham 38 e 41% em PEI já que para composições menores as propriedades mecânicas das membranas produzidas até o início deste trabalho não haviam sido satisfatórias.

1.2. Objetivo

O objetivo geral do presente trabalho foi realizar um estudo prospectivo da obtenção de uma membrana polimérica sulfonada, partindo-se de uma rede polimérica semi interpenetrante (semi-IPN) anteriormente sintetizada.

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- Sulfonar as membranas semi-IPN sintetizadas em um trabalho de doutorado em andamento, a partir do DGEBA (diglicidil éter do bisfenol A) e a PEI (polietilenoimina), usando como agente de cura o DDS (diamino difenil sulfona).

- Caracterizar as membranas sulfonadas, estudando-as por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), análise elementar de enxofre, Análise Termogravimétrica (TG), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

- Atenção especial é dada à técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho como ferramenta para detectar a inserção de grupos sulfônicos na matriz, e assim avaliar a possibilidade de uma análise semi-quantitativa do grau de sulfonação do polímero para comparação com os dados obtidos por análise elementar.

CAPÍTULO 2

2. Revisão da Literatura

2.1. *Estado da arte da produção de energia limpa*

O aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera de 270 ppm dos tempos pré-industriais, para 390 ppm atualmente, resultou, dentre outros efeitos, no aquecimento global [10], como uma consequência do crescimento industrial e da crescente demanda mundial de energia do último século, onde os sistemas produtivos são baseados em tecnologias que utilizam, principalmente, combustíveis fósseis como fonte de energia. Tornou-se constante a preocupação em obter meios de conversão de energia autosustentáveis que privilegiem tecnologias mais eficientes e capazes de causar baixo impacto ambiental. Neste contexto, o princípio de células a combustível, descoberto por William Grove [11, 12], passou a ter fundamental importância na geração eficiente de energia elétrica de baixo impacto ambiental.

Com o grande desenvolvimento na área de materiais dos últimos anos, esta tecnologia, associada à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As células a combustível representam, já em médio prazo, uma alternativa tanto para motores a combustão (unidades móveis), como para geradores de energia de médio porte (100 kW) até plantas da ordem de até alguns MW de potência (unidades estacionárias) [13].

A grande e principal vantagem desta tecnologia é a baixa emissão de poluentes, associada a uma alta eficiência. Este aspecto pode garantir às células a combustível um lugar de destaque num planejamento econômico-ambiental na matriz energética mundial [14, 15] e sulamericana. O estudo e desenvolvimento de células a combustível associam outras áreas de conhecimento, como, por exemplo, a produção de hidrogênio (combustível da célula) a partir da reforma de combustíveis fósseis (gás natural, metanol), reforma de combustíveis renováveis

(etanol, biomassa) e eletrólise da água, utilizando a eletricidade proveniente de diferentes fontes de energia, tais como: energia nuclear; fotovoltaica, hidrelétrica e planta de gás natural. Dentre os processos citados, a obtenção de hidrogênio a partir do etanol e da energia hidrelétrica são considerados estratégicos por alguns gestores para o Brasil [16]. Entretanto, um ciclo envolvendo apenas energia limpa como energia fotovoltaica empregada na eletrólise da água na geração do hidrogênio energético seria o mais viável em termos ambientais. Na Islândia, por exemplo, a energia geotérmica é empregada na produção de hidrogênio por eletrólise e este é utilizado em células a combustível de carros elétricos que circulam na capital do país, gerando uma situação de plena sustentabilidade e emprego de recursos naturais (energia geotérmica e água).

A geração estacionária de energia elétrica com tecnologia de células a combustível é também perfeitamente adequada ás premissas do setor elétrico de geração distribuída de energia associada ao conceito de eficiência energética, redução de perdas por transmissão de energia, crescente utilização de combustíveis renováveis e a redução de impacto ambiental.

No Brasil, atualmente, dentro do panorama de implantação de sistemas de geração distribuída de energia, uma das áreas mais promissoras para aplicações de Células a combustível é a de sistemas para produção de energia elétrica de 5 kW a 200 kW para atender especialmente cargas essenciais, isto é, consumidores que necessitam de suprimento de energia elétrica com alto grau de confiabilidade ou para reforçar técnica e economicamente uma rede de distribuição existente.

Dentro deste conceito, a conversão distribuída de energia permite a co-geração de eletricidade e calor e a socialização da energia, uma vez que permite a conversão distribuída de energia em locais isolados nos quais as redes de transmissão de plantas de outro tipo de conversão são inexistentes. O maior mercado consumidor é formado por empresas de telecomunicações, bancos, centros de pesquisa, hospitais, aeroportos, dentre outros, onde a interrupção do fornecimento da energia convertida em plantas estacionárias (hidrelétricas, usinas nucleares, usinas eólicas, termoelétricas) em caso de *blackout,* é extremamente prejudicial. Para essas finalidades as células a combustível de eletrólito polimérico e

de ácido fosfórico são atualmente as melhores opções, embora a célula de ácido fosfórico tenha atingido um grau de estagnação em termos de desenvolvimento.

2.2. Células a Combustível

Célula a combustível constitui-se numa forma limpa, silenciosa e eficiente de geração de energia a partir de combustíveis como hidrogênio, gás natural, etanol ou outros hidrocarbonetos. Trata-se de um dispositivo eletroquímico - que consiste, essencialmente, de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito - em que um combustível e um agente oxidante reagem (intermediados pelo processo de condução iônica no eletrólito), convertendo diretamente a energia eletroquímica da reação em energia elétrica e térmica como mostrado na Figura 2.1.

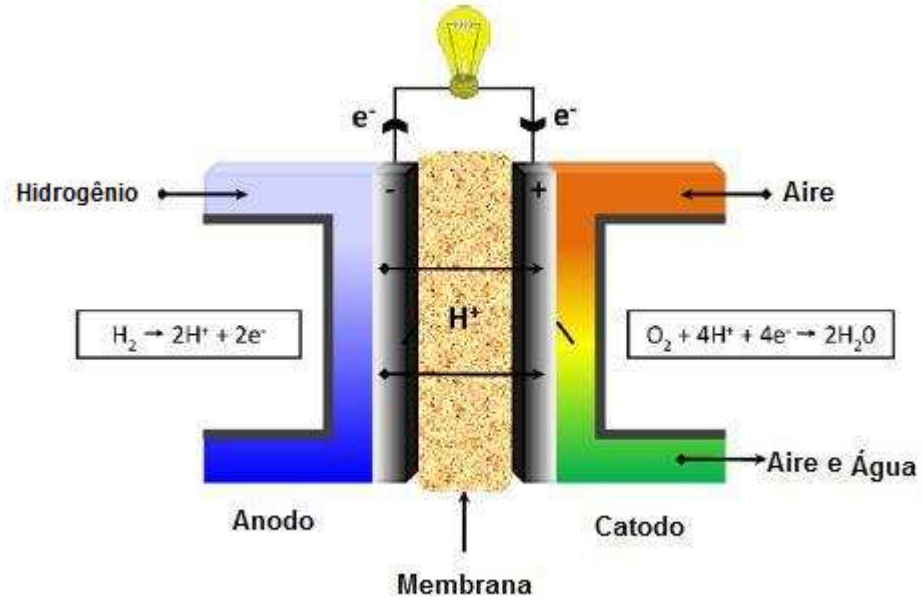


Figura 2.1. Esquema de uma célula a combustível PEMFC [17].

O combustível, fornecido ao anodo, é oxidado, e o agente oxidante (comumente ar ou oxigênio puro), fornecido ao catodo, é reduzido. Os elétrons liberados na reação anódica passam por um circuito externo, constituindo um fluxo de corrente elétrica; os íons produzidos no anodo são conduzidos, através do eletrólito, para o catodo, onde ocorre a redução catódica com a consequente formação de água [18]. O dispositivo é capaz de operar continuamente, de forma análoga a uma bateria, em função da alimentação ininterrupta do combustível e do

agente oxidante como visto na Figura 2.1, onde o gás hidrogênio tem a ligação química quebrada cataliticamente no anodo formando os prótons que, na presença de H_2O, formam íons hidrônio (H_3O^+), liberando elétrons de acordo com a reação 2.1:

$$H_2 + 2\ H_2O \rightarrow\ 2\ H_3O^+ + 2e^- \qquad \text{Reação 2.1}$$

Os elétrons liberados pela oxidação de hidrogênio são conduzidos através de um circuito elétrico externo até o catodo, originando uma corrente elétrica contínua. Os prótons produzidos na reação anódica são transferidos para o catodo através do eletrólito, onde são combinados com o oxigênio formando água de acordo com a reação 2.2:

$$\tfrac{1}{2}\ O_2 + 2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad \text{Reação 2.2}$$

A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita de acordo com a reação 2.3:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \text{Reação 2.3}$$

Existem vários tipos de células a combustível em desenvolvimento, sendo classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e a sua temperatura de operação, conforme mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Tipos de Células a Combustível [19].

Tipo de CC	Tipo de Eletrólito	Temperatura de Operação (ºC)	Problemas	Aplicações
Alcalina (AFC)	Solução Aquosa de KOH	60 – 120	Envenenamento de CO_2	Veículos elétricos, usos militares e espaciais
Membrana de Troca de Próton (PEMFC)	Membrana Polimérica	60 – 120	Umidificação dos gases reacionais	Veículos elétricos, usos militares e espaciais
Ácido Fosfórico (PAFC)	H_3PO_4 concentrado	160 – 220	Eletrodos sensíveis a CO	Sistemas de regeneração (>180ºC)
Carbonato Fundido (MCFC)	Mistura de Carbonatos Fundidos (Li_2CO_3/K_2CO_3)	600 – 650	Necessidade de reciclagem de CO_2	Sistema de regeneração e dispersão (>600ºC)
Óxido Sólido (SOFC)	Sólido Cerâmico ($ZrO_2(Y_2O_3)$)	900 – 1000	Necessidade de células cerâmicas	Sistemas de regeneração e/ou dispersão (>1000ºC)

As células a combustível apresentam um conjunto de vantagens potenciais, muito embora também possam ser apontadas algumas desvantagens relacionadas às incertezas inerentes à introdução de novas tecnologias, o que torna evidente a necessidade de uma atitude pró-ativa por parte das empresas do setor elétrico em relação a esta tecnologia. A Tabela 2.2 apresenta as principais vantagens e desvantagens das células a combustível.

Tabela 2.2. Principais vantagens e desvantagens das células a combustível [20].

Vantagens	Desvantagens
Perspectiva de alta eficiência e confiabilidade	Vida Útil limitada
Excelente desempenho em cargas parciais	Eficiência elétrica decrescente ao longo da vida útil
Ausência ou baixas emissões de poluentes	Investimento inicial ainda muito elevado
Expectativa de intervalos elevados entre falhas	Poucas unidades de demonstração
Modularidade e operação remota possíveis	Poucos provedores da tecnologia
Flexibilidade de utilização de combustíveis	Tecnologia pouco divulgada para geração estacionária
silenciosas pela ausência de partes móveis	Requer infra-estrutura de suprimento de combustíveis

Do grupo de células a combustível de baixa temperatura (até 200 °C) as células de membrana polimérica condutora protônica, ou seja, a do tipo PEMFC ("*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*"), parecem ser as mais indicadas para veículos devido à baixa temperatura de operação, ao fato de permitir partidas rápidas e imediata resposta sob demanda de potência, à combinação de alta densidade de potência com alta eficiência na conversão de energia e também por ser compacta e leve.

Empresas, como a "*Ballard Power Systems*", desenvolveram módulos de células PEM com elevada potência e eficiência, comparáveis com motores a combustão interna de mesmo peso e volume, que têm sido testados em ônibus nas cidades de Chicago e Vancouver [21].

As células de ácido fosfórico (PAFC) são as únicas que já possuem módulos comerciais, produzidas pela UTC, para produção de energia elétrica estacionária na ordem de 200 kW. Os inconvenientes relacionados às células de baixa temperatura são os elevados custos vinculados ao polímero utilizado como eletrólito e do eletrocatalisador de platina utilizado nos eletrodos da célula PEM e a sensibilidade a CO_2 da célula alcalina (AFC). No grupo de células de alta temperatura, as células de carbonatos fundidos (MCFC) e cerâmicas (SOFC), são adequadas para

aplicações estacionárias, mas ainda persistem problemas relacionados com os materiais utilizados nas altas temperaturas de operação.

2.3. Membranas Poliméricas Condutoras Protônicas

A membrana polimérica condutora protônica é um dos elementos fundamentais da célula, devendo apresentar algumas características, como por exemplo: estabilidade eletroquímica e química (por longos períodos) em um ambiente extremamente oxidante; alta condutividade dos íons. Várias das membranas utilizadas hoje sofrem degradação térmica e química a temperaturas relativamente baixas, o que limita a temperatura e o tempo de uso, assim como aumentam o custo operacional. Além das propriedades mencionadas, o desenvolvimento de novas membranas visa atingir os seguintes objetivos:

- Operação de PEMFC em temperatura acima de 120 ºC, pois nessa temperatura o envenenamento do catalisador por CO é reduzido e a cinética de oxidação é melhorada, com significativo aumento da eficiência da célula;
- Os riscos ambientais inerentes aos processos de materiais podem favorecer o uso de membranas protonadas em lugar de membranas fluoradas [22], principalmente na produção em larga escala;
- A produção em larga escala não será suficiente para reduzir o custo de fabricação da membrana. A fabricação de membranas para aplicação em PEMFC deve ser realizada através de um processo de obtenção viável, econômico e seguro.

O Nafion® é uma das membranas mais utilizadas em PEMFC, possui condutividade de 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a temperatura ambiente. Em nível macroscópico, membranas de Nafion® são convenientes por apresentarem uma durabilidade satisfatória e facilidade de processamento. Microscopicamente, a água é seletivamente incorporada aos domínios hidrofílicos, facilitando a condutividade protônica por solvatação dos fragmentos, inchamento dos poros hidrofílicos e formação de caminhos contínuos (nanocanais) de condução através da membrana [23].

O Nafion® possui a arquitetura molecular de um copolímero, sendo caracterizado por uma cadeia hidrofóbica principal de tetrafluoroetileno e cadeias laterais curtas, igualmente espaçadas, de perfluorovinil éter, cada uma terminada por um grupo sulfônico fortemente hidrofílico. A estrutura molecular do Nafion® e um diagrama esquemático da sua nanoestrutura [7] estão representadas nas Figuras 2.2 e 2.3.

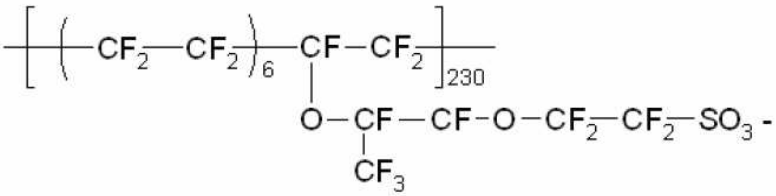


Figura 2.2. Estrutura molecular do Nafion.

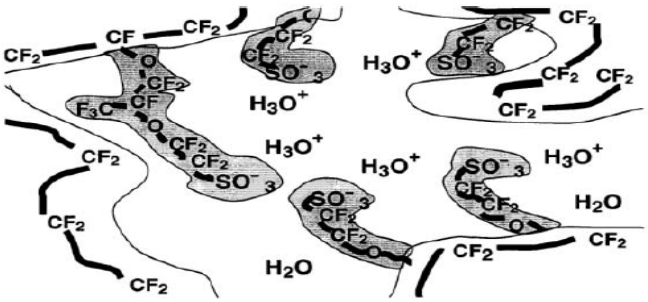


Figura 2.3. Diagrama esquemático da nanoestrutura do Nafion.

A resistência mecânica das membranas de Nafion® é consequência das interações entre as cadeias perfluoradas. Para sua aplicação como condutor protônico, a membrana porosa contém cerca de 20 % de H_2O formando a camada de hidratação ao redor dos grupos aniônicos do ácido sulfônico covalentemente ligado. A condutividade é atribuída à mobilidade de prótons hidratados (H_3O^+) como portadores de carga. Para a passagem de carga através da membrana, uma microestrutura percolada do tipo esponja fornece os canais de transporte (50 nm aproximadamente). Cerca de 10 a 20 % de intumescimento da membrana ocorre depois da absorção da água. Deste modo, o H_3O^+ gerado no anodo da célula a combustível se desloca até o catodo, possibilitando a sua reação com o oxigênio.

O alto custo do Nafion®, assim como o seu fraco desempenho a altas temperaturas, gera o interesse no estudo da sua modificação. Dentre as alternativas, uma delas consiste na incorporação de sólidos inorgânicos higroscópicos à matriz do Nafion®, visando aumentar sua temperatura de operação, como proposto em alguns trabalhos [24]. Baglio e colaboradores [25] prepararam com sucesso duas membranas compósitas incluindo duas zeólitas naturais, a chabazita e a clinoptilotita, à matriz do Nafion®. Observaram um aumento de condutividade protônica e a retenção de água no eletrólito em temperaturas de operação da célula de 150 °C. Nestes trabalhos, os sólidos inorgânicos incorporados à matriz polimérica possuem tanto condução protônica quanto propriedades higroscópicas à temperatura de operação [26].

Considerando as desvantagens envolvidas na aplicação de membranas perfluoradas, há também vários estudos de novas membranas protônicas, as quais podem ser usadas em substituição ao Nafion® em CC, principalmente em carros elétricos. Para aplicação em CC compactas e leves, deve-se obter uma membrana com as seguintes características:

- Condutividade protônica elevada (da ordem de $10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$);
- Estabilidade térmica, na faixa de temperatura de 50 a 170 ºC, pois acima de 100 ºC o índice de envenenamento do catalisador por CO é diminuído [27];
- Suficiente retenção de água acima de 100 ºC;
- Baixa permeabilidade a H_2 e O_2;
- Estabilidade ao ataque de radicais;
- Baixo custo;
- Durabilidade por, pelo menos, 10 anos.

Dentre os polímeros mais utilizados estão os polieletrólitos parcialmente fluorados, membranas de polieletrólitos *graftizados*, polieletrólitos não-fluorados, com cadeias poliméricas aromáticas parcialmente sulfonadas, polieletrólitos com ligações cruzadas iônicas [28], complexos poliméricos com ácidos inorgânicos, nanocompósitos orgânicos/inorgânicos e compostos poliméricos com heteropoliácidos (HPA) [29]. De todos os sistemas poliméricos que empregam a

água como carreador de prótons a maioria utiliza como fonte de prótons o grupo sulfônico. Poucos estudos são encontrados com sistemas baseados no ácido vinil fosfônico [30].

Os complexos poliméricos com ácidos inorgânicos utilizam ácidos fortes como o fosfórico e o sulfúrico como fontes de próton, e os polímeros descritos na literatura são o polibenzimidazol (PBI), poli(óxido de etileno) (PEO) [31, 32] poliacrilamida (PAM), poli(álcool vinílico) (PVA) [33], dentre outros polímeros [34, 35, 36, 37, 38].

Ênfase tem sido dada ao desenvolvimento de membranas para operação a temperaturas acima de 100 ^{o}C. Várias abordagens têm sido descritas, como a funcionalizalização de polímeros aromáticos de alta estabilidade com grupos sulfônico, a incorporação de sólidos inorgânicos nas membranas e a complexação de condutores protônicos com baixa pressão de vapor como o ácido fosfônico ou imidazola com diferentes matrizes poliméricas [39].

Dentre os sistemas que apresentam a proposta de eliminar a água, o mais estudado é o polibenzimidazol, como anteriormente mencionado. Poucos trabalhos na literatura utilizam polímeros nitrílicos. Um dos mais recentes é o de Martinelli e colaboradores [40], que utilizaram o sistema poli(flúor vinilideno) poli(acrilonitrila)/Al_2O_3, dopado com H_2SO_4. Os autores observaram que a poliacrilonitrila e o Al_2O_3 aumentaram a hidrofilicidade da matriz polimérica e a absorção de ácido, assim como melhoraram as propriedades morfológicas da matriz.

Poucos trabalhos envolvendo grupos nitrílicos foram encontrados para sistemas umidificados, como o de Schmeisser e colaboradores [41]. Nesse trabalho foi realizada a sulfonação do poli(éter éter cetona), PEEK, e posterior mistura de polímeros, incluindo a poliacrilonitrila, de modo a introduzir sítios básicos para coordenação de prótons. São encontrados ainda, poucos trabalhos utilizando poliacrilonitrila em blendas para eletrólitos sólidos de condução de Li^+ como os trabalhos de Panero e colaboradores [42] e Rajendran e colaboradores.[43]. Um outro trabalho é o de Dos Anjos [44], onde foram sulfonados copolímeros de acrilonitrila obtendo-se altos teores de absorção de água e valores de condutividade similares ao Nafion®.

2.4. Redes Poliméricas Interpenetrantes (IPN)

De acordo com a definição IUPAC, uma rede de polímero interpenetrante (IPN, *interpenetrating polymer networks*) é "*Um polímero composto por dois ou mais retículos os quais são no mínimo parcialmente intercalados em uma escala molecular mas não covalentemente ligados um ao outro e não podem ser separados a menos que ligações químicas sejam quebradas. Uma mistura de dois ou mais retículos pré formados não é uma IPN*" [45].

2.4.1. Tipos de IPN

Definições de IPNs

As diferenças nos métodos de síntese, na morfologia e na termodinâmica, etc, devem ser usadas como base para classificação de IPN. Segundo Sperling [46], IPNs produzidas por diferentes métodos devem ser diferenciadas da seguinte forma:

(i) IPN Sequenciais, onde o retículo do polímero I é preparado primeiramente. O retículo I é inchado com o monômero II e o agente reticulante é então polimerizado *in situ*. Dessa forma, na síntese sequencial, a síntese de um retículo segue a síntese do outro.

(ii) IPN Simultâneas, onde os monômeros e os agentes reticulantes para a síntese de ambos os retículos são misturados juntos. As reações são realizadas simultaneamente. É importante que a reação de reticulação proceda através de diferentes mecanismos para evitar interação química entre macromoléculas dos dois retículos.

Normalmente, os mecanismos de reação empregados são o poliadição e polimerização radicalar, sendo muito rara a utilização da polimerização aniônica [47].

Nos mecanismos (i) e (ii), a transferência de cadeia via polimerização deve tomar lugar e IPN graftizadas devem ser formadas [48]. Esses dois tipos de IPN são os principais desde que eles caracterizam o princípio verdadeiro da síntese. Outros

tipos de IPN, considerados por Sperling, são (i) IPN gradientes, (ii) IPN látex e (iii) IPN termoplásticas, (iv) Semi-IPN.

(i) IPN Gradiente são caracterizadas pela existência de um gradiente em escala macroscópica, de composição e/ou densidade de ligações cruzadas, o qual é o resultado de um inchamento fora do equilíbrio do retículo preparado previamente e são um caso especial de IPN sequenciais. São formados pelo inchamento do primeiro retículo polimérico pelo segundo monômero da mistura, seguido por rápida polimerização antes que o equilíbrio difusional tome lugar.

(ii) IPN Latex são formadas a partir da mistura de dois retículos, frequentemente exibindo uma estrutura núcleo (*core*) e uma casca (*Shell*). A reticulação ocorre em nível de duas partículas de látex. Os polímeros são feitos via polimerização por emulsão, cada partícula constituindo uma micro-IPN. Frequentemente, um monômero e agente reticulante são polimerizados, seguido pela adição de um segundo monômero e agente reticulante, o qual é também polimerizado. Dependendo da velocidade de adição relativa do monômero para a de polimerização, vários graus de interpenetração e/ou de morfologias caroço/casca podem ser obtidas.

(iii) IPN termoplásticas são materiais que utilizam mais ligações cruzadas físicas que químicas. Dessa forma, esses materiais podem ser sintetizados com propriedades de fluidez a altas temperaturas. Podem ainda ser considerados híbridos entre blendas poliméricas e IPN. Tais ligações cruzadas devem envolver copolímeros em bloco, ionômeros, e gerar materiais semicristalinos.

(iv) Semi-IPN são compostas de um polímero com ligações cruzadas e um polímero linear. Se a síntese é sequencial, a terminologia IPN semi-I e IPN semi-II refere-se a ter o primeiro ou o segundo polímero com ligações cruzadas, respectivamente.

(v) IPN-Homo são materiais que consistem de dois retículos substancialmente preparados pelo mesmo polímero com ligações cruzadas.

2.4.2. Desenvolvimento de membranas condutoras protônicas baseadas em IPN.

Todos os casos de estudo de novas membranas abordados anteriormente apresentam vantagens e desvantagens e a maioria dos sistemas condutores protônicos exibe baixos valores de condutividade para baixos graus de hidratação. As membranas dopadas com ácidos inorgânicos mostram uma alta condutividade tanto em sistemas hidratados como secos.

Uma das vantagens de células do tipo PEMFC e DMFC operadas acima de 100 ^{o}C está ligada aos fenômenos de transporte melhorados nesta faixa de temperatura, a outra à diminuição do envenenamento do catalisador por CO. Porém, para operar nessa faixa de temperatura deve-se aumentar a estabilidade térmica dos materiais empregados e há a necessidade de manter a pressão da alimentação do sistema para garantir o conteúdo de água necessária na membrana de modo a viabilizar a condução protônica pela dissociação dos grupos ácidos sulfônicos.

Vários artigos de revisão foram publicados envolvendo membranas não fluoradas [49, 50], membranas para DMFC [51], ionômeros [52, 53, 54] e outros aspectos de membranas poliméricas [55]. Entretanto, nenhum artigo de revisão anterior ao ano de 2011 foi encontrado relatando o emprego de IPN. Recentemente, Chikh e colaboradores publicaram um trabalho onde é feita uma revisão da aplicação de semi-IPN como membranas poliméricas [17]. Segundo esses autores, a maior dificuldade é localizar membranas baseadas em semi-IPN e, por outro lado, descartar as que são assim denominadas, porém, de acordo com os passos da metodologia de síntese descrita, na verdade, não o são.

No presente trabalho, já foi mencionada a definição IUPAC de uma IPN. A definição IUPAC de semi-IPN é *"Um polímero compreendendo um ou mais retículos e um ou mais polímeros lineares ou ramificados caracterizados pela penetração em*

escala molecular de pelo menos um dos retículos por pelo menos uma das macromoléculas lineares ou ramificadas.”.

Poder-se-ia acrescentar a essa definição o seguinte: “*Retículos poliméricos de uma semi-IPN podem ser distinguidos do retículo de uma IPN pois seu constituinte polimérico linear ou ramificado pode, em princípio, ser separado do retículo polimérico constituinte sem quebrar ligações químicas”*. O polímero linear pode normalmente ser extraído com solvente apropriado [51].

Semi-IPN têm mostrado um excelente potencial de desenvolvimento, além de suas características fundamentais de síntese e parâmetros físico-químicos que governam sua morfologia. Eles são dotados de estabilidade dimensional de longo termo, mas também exibem propriedades não usuais de resistência ao envelhecimento químico ou físico, as quais seriam propriedades desejadas para membranas de condução protônica para células à combustível, as quais operam em ambientes ácidos e oxidantes.

Um número pequeno de estudos foi dedicado à aplicação de semi-IPN como membranas para células à combustível. A maioria dos estudos foram dedicados à DMFC e poucos deles são baseados em membranas para PEMFC. Entretanto, nos últimos sete anos um número maior de trabalhos dedicados a essas aplicações tem sido realizado [51]. O número de publicações reportadas encontra-se igualmente dividido entre patentes e artigos.

O interesse nas semi-IPN como membranas para células à combustível permanece nas propriedades intrínsecas desses materiais. Suas ligações cruzadas são tidas como sendo potencialmente úteis para contornar inconvenientes surgidos em matrizes poliméricas com polímeros lineares:

- Ligações cruzadas que tornam qualquer polímero insolúvel em todos os solventes dificultando a dissolução dos polímeros ou perda de massa da membrana durante a operação da célula.
- Ligações cruzadas diminuem o intumescimento da membrana, reduzindo a extensão de sua degradação física durante o seu funcionamento na célula.

- Materiais reticulados não fluem, o que auxilia na otimização de seu desempenho.

Certa similaridade entre essas estruturas poliméricas pode advir da comparação da morfologia do Nafion® declarada pelos seus fabricantes, na qual tem sido identificada como uma estrutura composta por fases separadas de uma matriz hidrofóbica e *clusters* iônicos hidrofílicos interconectados, chamados canais iônicos [56, 57]. Nestes sistemas, a condutividade ocorre através dos canais iônicos formados pela separação das micro- e nanofases entre os sítios hidrofílicos trocadores de prótons e os domínios hidrofóbicos [54, 58]. Várias semi-IPN de natureza química e faixa de composição variável mostram uma morfologia de fase co-contínua. Inúmeros trabalhos incluindo análise morfológica por microscopias eletrônicas de transmissão reportam estruturas similares em termos de morfologia co-contínua e faixa de domínio de fase tanto para o Nafion® quanto para IPN.

Foi mencionado anteriormente que em uma arquitetura semi-IPN, um dos polímeros deve ser linear ou ramificado. Essa associação do tipo polímero linear e polímero reticulado tem várias vantagens sobre as IPN. Primeiramente, em semi-IPN não é necessário que um polímero linear seja funcionalizado; portanto, a disponibilidade de escolha dos materiais iniciais é grande. Em segundo lugar, somente uma reação química (a ligação cruzada do segundo polímero) tem que ser realizada de modo a obter-se o material final. Este último fato reduz consideravelmente a ocorrência de reações secundárias indesejadas entre os dois componentes: reações secundárias como copolimerização e graftização. Entretanto, a arquitetura da semi-IPN também tem alguns inconvenientes: por definição um polímero linear pode ser extraído de um material sob condições que tem que ser determinadas e evitadas. Entretanto, a extensão do domínio de fase rico no polímero é micrométrico, o que leva a um grau de separação de fase que pode se prejudicial ao comportamento da condutividade.

Semi-IPN podem ser elaboradas para a aplicação contendo um polieletrólito que não necessariamente precisa ser o par reticulado. Polieletrólitos contendo grupos sulfônicos são particularmente interessantes em função de sua alta condutividade em solventes aquosos [59].

Vários sistemas semi-IPN contendo Nafion® foram estudados e reportados no artigo de revisão de Chikh e colaboradores [17]. Entretanto, a condutividade protônica desses sistemas é geralmente diminuída em comparação ao Nafion® em função da alteração da nanoestrutura em canais. Quanto à permeabilidade a metanol dessas membranas, ela é comparável ou menor do que a observada para o Nafion®. Os resultados relatados mostram que o aprisionamento do Nafion® em uma arquitetura polimérica do tipo semi-IPN não melhora as propriedades desejadas de forma significativa. A combinação deste com um par em um retículo leva a um aumento (retículo polieletrólito) ou a um decréscimo (retículo hidrofóbico) da Capacidade de Troca Iônica (CTI) do material resultante comparado ao Nafion®.

O poliestireno sulfônico tem sido usado linear ou com ligações cruzadas como um polieletrólito em arquiteturas semi-IPNs com polímeros hidrofóbicos. Em função do segundo polímero e das composições foram encontradas membranas flexíveis e mostradas condutividades na faixa entre 5 e 8×10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 23 ^{o}C [17].

A poli(2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfônico) (PAMPS) apresenta alta condutividade protônica devido à presença de grupos ácido sulfônico, com maior condutividade do que o Nafion® uma vez que funciona melhor a níveis mais baixos de hidratação [60], o que a torna atraente para ser empregada e estudada em arquiteturas poliméricas do tipo IPN. Outra classe de polímero empregado em uma série de semi-IPN é baseada na poliimida sulfonada [61]. A condutividade protônica permanece entre 0,021 e 0,031 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ quando a poliimida sulfonada aumenta para cerca de 40 a 80 % em massa. Poliimidas sulfonadas têm sido obtidas com retículos epóxi através de sínteses *in situ* de semi-IPN [62]. O valor de CTI para um desses sistemas aumentou de 0,82 a 1,15 mequiv/g quando a proporção do retículo epóxi foi aumentada de 20 a 50 % em massa. A condutividade permaneceu da ordem de 9,4 $m\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 25 ^{o}C, menor que a do Nafion®.

2.5. Resinas Epoxídicas

Resinas epoxídicas são definidas como macromoléculas obtidas a partir de monômeros que contém pelo menos dois anéis epoxídicos (Figura 2.4).

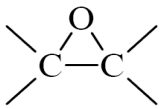


Figura 2.4. Anel epoxídico.

As resinas epoxídicas são facilmente convertidas em materiais termorrígidos através de reação de cura com uma variedade de compostos químicos (agentes de cura). O poli(bisfenol A-*co*-epicloroidrina) tem sua estrutura representada na Figura 2.5.

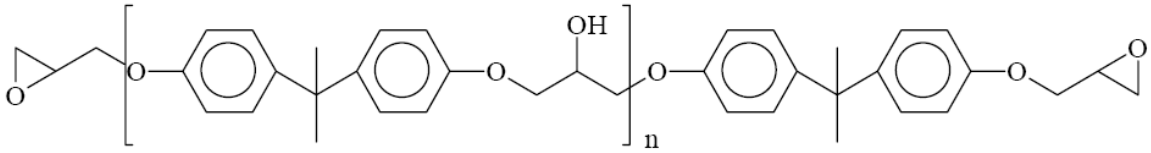


Figura 2.5. Estrutura do poli(bisfenol A-*co*-epicloridrina).

2.5.1. Aplicações das resinas epoxídicas

Resinas epoxídicas são usadas para impregnação (resinas fundidas), revestimentos superficiais, matrizes para compósitos e adesivos. Estudos de misturas contendo polímeros condutores dispersos em uma matriz termorrígida, como resinas epoxídicas têm como vantagem o possível desenvolvimento de materiais com propriedades condutoras, que podem ser aplicados em revestimentos capazes de dissipar cargas de natureza eletrostática, revestimentos anticorrosivos, adesivos condutores, entre outras aplicações. Alguns trabalhos encontrados na literatura utilizam a mistura física entre polipirrol e resina epoxídica [63, 64].

Revestimento à base de polianilina com resina epoxídica, com propriedades anticorrosivas, foi também desenvolvido a partir de mistura em solução envolvendo a polianilina dopada com ácido canforssulfônico e resina epoxídica [65].

2.5.2. Agentes de cura para resinas epoxídicas

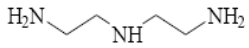
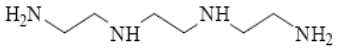
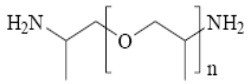
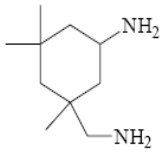
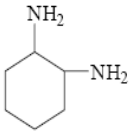
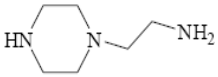
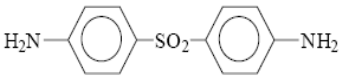
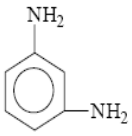
As resinas epoxídicas podem ser curadas com diferentes agentes de cura, também chamados de endurecedores, inclusive com ácidos de Lewis, conforme as necessidades de cura e produto final. Os principais produtos usados pela indústria são:

a) aminas alifáticas;
b) aminas ciclo alifáticas;
c) aminas aromáticas; entre outras.

A cura de resinas epoxídicas com aminas alifáticas é muito mais rápida quando comparada com aminas aromáticas. A diferença na velocidade de reação é dada pela reatividade que pode ser relacionada ao efeito de impedimento estérico [66].

Algumas estruturas de aminas usadas como agente de cura comercial de resinas epoxídicas são mostradas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Aminas utilizadas como agentes de cura comercial [67]

Estrutura	Nome
Alifáticas	
	dietilenotriamina (DETA)
	trietilenotetramina (TETA)
	poli(oxipropilenodiamina)
Ciclo alifáticas	
	isoforonadiamina (IPDA)
	1,2-diaminociclohexano (DAC)
	N, aminoetilpiperazina (AEP)
Aromáticas	
	4,4'-diaminodifenilmetano (DDM)
	4,4' diaminodifenilsulfono (DDS)
	m-fenilenodiamina

2.6. Agente de Cura - DDS (DiaminodifenilSulfona)

A amina aromática DDS, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 2.6, é usada como agente de cura, pois o sistema epoxídico curado apresenta uma boa estabilidade química, elétrica, excelente resistência à hidrólise e boa estabilidade térmica. Tais propriedades são desejáveis em um sistema de membrana condutora protônica.

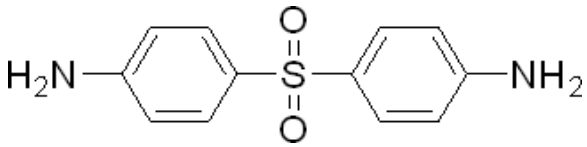


Figura 2.6. Fórmula estrutural DDS.

Existem na literatura vários trabalhos envolvendo sistemas epoxidicos com alguns outros agentes de cura, como é o caso de estudo do desempenho de uma resina epoxídica comercial, curada com trietilenotetramina (TETA) [66].

2.7. Polietilenoimina (PEI)

Na semi-IPN empregada na reação de sulfonação objeto deste estudo, o termoplástico PEI (polietilenoimina), cuja formula estrutural é mostrada na Figura 2.7, é empregado como polímero não reticulado na semi-IPN.

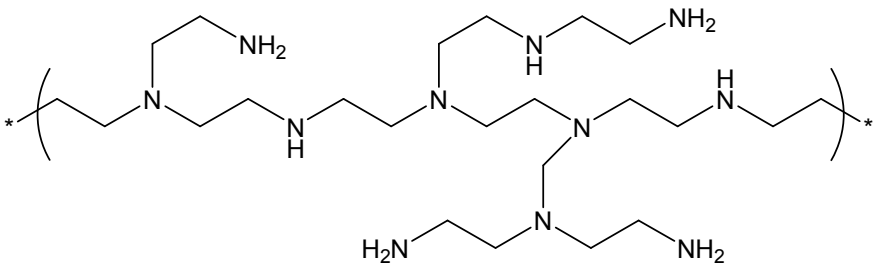


Figura 2.7. Fórmula Estrutural da PEI.

A PEI é frequentemente utilizada como esqueleto de moléculas funcionais devido a sua estrutura ramificada, alta solubilidade em água e fácil modificação de seus grupos amino por meio de reações de alquilação, acilação ou formação de grupos imino [68].

2.8. Reações de Sulfonação

A sulfonação aromática pode ser definida como a inserção de um grupo sulfônico ($-SO_3H$), ou o sal correspondente, ou ainda grupos halogeno-sulfônicos ($-SO_2Cl$) em um composto orgânico aromático [69, 70].

Os principais agentes sulfonantes conhecidos são o trióxido de enxofre (SO_3), o ácido sulfúrico concentrado e os derivados clorosulfônicos (ácidos, cloretos de sulfonila, entre outros). Esses reagentes (especialmente os dois primeiros), por sua natureza extremamente polar, podem comprometer o grau de sulfonação de uma reação caso estejam em um meio aquoso, devido à sua grande afinidade com a água. A maior parte dos compostos sulfonados são produzidos a partir do tratamento direto dos compostos aromáticos com um desses agentes.

As reações de sulfonação aromática, por possuírem natureza eletrofílica, ocorrem em duas etapas.

(i) Ataque do eletrófilo (SO_3) ao composto aromático (etapa lenta), formando um intermediário iônico;
(ii) Remoção do próton (etapa rápida), formando o produto de substituição.

A Figura 2.8 ilustra um exemplo de uma reação de substituição aromática por meio de um agente sulfonante.

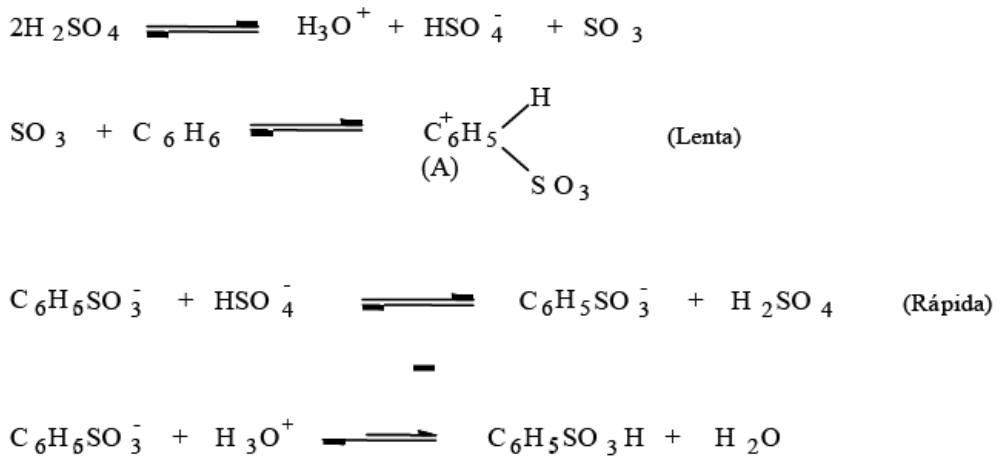


Figura 2.8. Mecanismo descrevendo a sulfonação de benzeno com H_2SO_4 [71].

O composto intermediário (A) formado é eletricamente neutro, o que diferencia a reação de sulfonação aromática das reações de nitração e halogenação. Sendo assim, a segunda etapa da sulfonação ocorre de forma mais lenta, além de denotar a característica de reversibilidade da reação.

2.9. Técnicas de Caracterização empregadas neste trabalho e princípios básicos ligados ao transporte de prótons em membranas poliméricas hidratadas.

Neste item será apresentado um pequeno resumo do princípio das técnicas empregadas nas caracterizações das membranas estudadas neste trabalho. Após a apresentação dos princípios básicos da técnica de impedância eletroquímica serão discutidos resumidamente os mecanismos de transporte protônico associados a membranas condutoras protônicas poliméricas hidratadas.

2.9.1. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia FTIR estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria onde as transições são situadas na região do infravermelho. A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional.

Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como ocorrendo no plano ou fora do plano. Os diferentes tipos de vibração são mostrados na Figura 2.9:

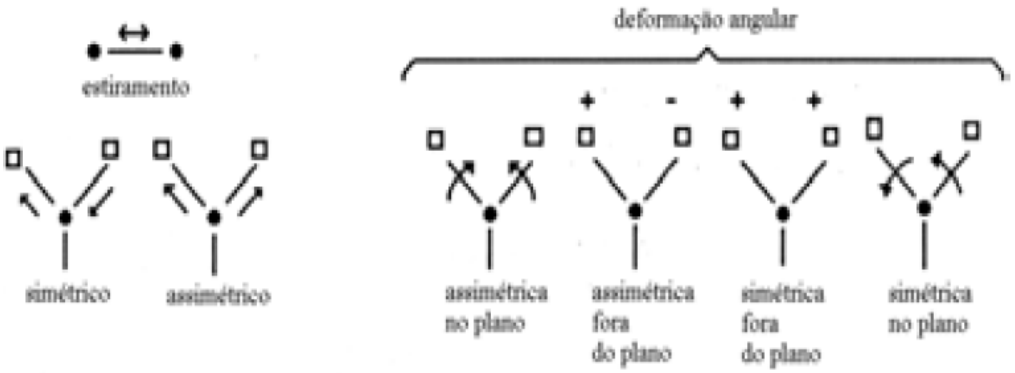


Figura 2.9. Tipos de vibrações [72].

O espectro vibracional no infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos e também na caracterização de interações específicas entre cadeias de distintos polímeros, através da análise do número de onda, deslocamento do mesmo e modificação do formato das bandas ou picos.

Uma outra importante aplicação do infravermelho, mas ainda bem menos utilizada, é a análise semi-quantitativa de misturas de compostos. Como a intensidade de uma banda de absorção é proporcional à concentração do componente que causou esta banda, a quantidade de um composto presente em uma amostra pode ser determinada através de uma curva de calibração [73] construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou Absorbância (A) e estão correlacionadas pela lei de Lambert. Lambert estudou a influência da concentração de soluções coloridas sobre a transmissão de luz, concluindo que a intensidade da radiação transmitida decresce exponencialmente quando a concentração do meio aumenta aritmeticamente, desde que a espessura do meio seja mantida constante.

Assim, a lei de *Beer-Lambert*, também conhecida como lei de *Beer* ou lei de *Beer-Lambert-Bouguer* é uma relação empírica que associa a absorção de luz com as propriedades do material atravessado pela radiação. Podendo-se expressar a absorbância em termos da transmitância, sabendo que a transmitância é a razão

entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide, assim a Absorbância é o logaritmo do inverso da transmitância (Equação 2.1).

$$Abs = \log\left(\frac{1}{T}\right) \qquad \text{Equação 2.1}$$

2.9.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Como os sistemas reais estão sujeitos a fenômenos de polarização, o uso de corrente contínua para medida direta da resistência não é indicado e por isso aplica-se a técnica de impedância eletroquímica.

O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de freqüência ω, gerando assim uma corrente alternada provocada por um potencial $E\sin(\omega t)$ que, de acordo com a lei de Ohm, origina a impedância: $Z = [\Delta E \sin(\omega t)]/R$ [74]. A espectroscopia de impedância consiste em determinar a impedância de um sistema em função da frequência, medindo-se a corrente como resposta ao potencial oscilante. A impedância é uma grandeza vetorial e pode ser representada por um número complexo [75].

Podem ser analisados vários sistemas, como por exemplo, eletrodos modificados com filmes poliméricos eletroativos, soluções contendo líquidos imiscíveis, eletrodos íon-seletivos, eletrodos modificados com filmes finos de óxidos inorgânicos etc. A técnica proporciona informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo.

A técnica de impedância eletroquímica é capaz de acessar informações sobre processos de relaxação em uma faixa extensa de ordens de grandeza temporais desde μHz até unidades de GHz, permitindo a avaliação de processos nas interfaces e de transporte de carga em diferentes sistemas. A impedância eletroquímica é geralmente medida aplicando-se um potencial oscilatório de frequência variável e

amplitude constante (e pequena) a uma célula. A resposta do sistema será uma corrente, também com comportamento oscilatório, a qual pode ser tratada como uma soma de funções seno (uma série de Fourier). As pequenas perturbações impostas ao sistema garantem que a sua resposta será pseudo-linear em cada ponto, neste caso, esta terá a mesma forma da perturbação imposta, mas encontrar-se-á deslocada por um certo ângulo de fase como mostrado na Figura 2.15:

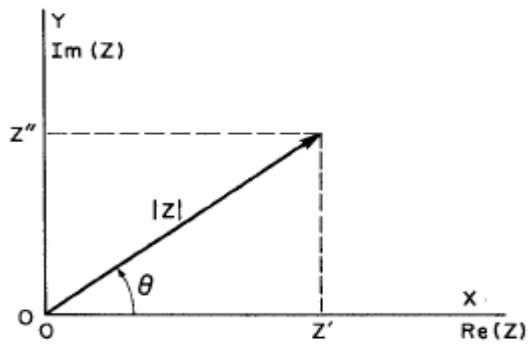


Figura 2.10. Plano Z da Impedância visto como um vetor.

2.9.2.1 Diagrama de Nyquist

Uma forma conveniente de representar o comportamento da impedância em circuitos "RC" é levando em conta os componentes imaginários (-Z") *versus* os reais (Z'), mostrando a frequência característica $\omega = 1/RC$, sendo este procedimento o utilizado para estudar a constante dielétrica dos materiais [76].

Se os experimentos forem executados em uma ampla faixa de frequência, é possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética de transferência eletrônica, na região de altas frequências ($\omega > 10^4 Hz$), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ($\omega < 10^{-1} Hz$), ilustrado na Figura 2.11.

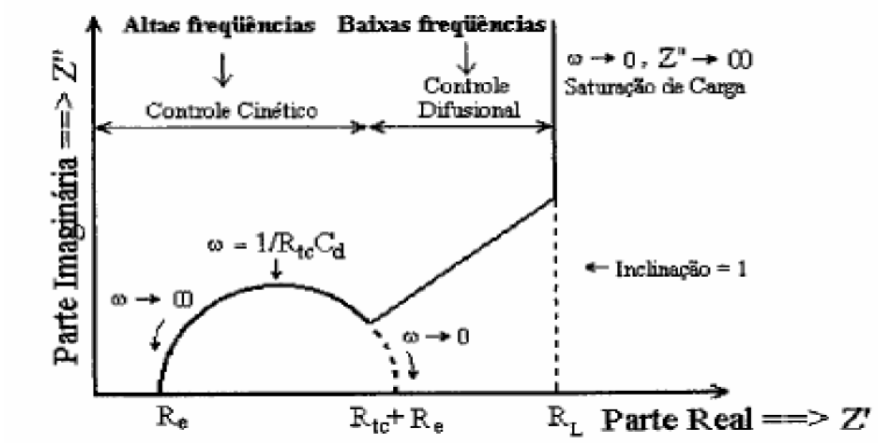


Figura 2.11. Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino redox.

Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma reta em médias e baixas frequências. Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo, a partir do qual é possível obter os valores de R_e, R_{tc} e C_d.

• R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo e pode ser obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real. Na segunda interseção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de $R_e + R_{tc}$.

• R_{tc} é a resistência de transferência de carga associada à interface eletrodoo/eletrólito.

• C_d é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface e pode ser obtida através da Equação 2.2:

$$C_d = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot R_{tc}} \qquad \text{Equação 2.2}$$

A frequência de relaxação (*f*) é a frequência na qual ocorre o máximo do semicírculo.

Como pode ser observado no diagrama de Nyquist da Figura 2.11, a região de baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é geralmente igual a 1 e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas,

adquirindo um comportamento puramente capacitivo, que é representado no diagrama e impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real. Pode-se, assim, calcular R_L e C_L, que são a resistência limite e a capacitância limite, respectivamente, associadas ao coeficiente de difusão (D) das espécies dentro da membrana, através da Equação 2.3, onde *L* é a espessura da membrana:

$$R_L C_L = \frac{L^2}{3D} \qquad \text{Equação 2.3}$$

A interseção dessa reta vertical com o eixo real fornece o valor correspondente à soma de $R_e + R_{tc} + R_L$ permitindo a determinação de R_L. O valor de C_L pode ser calculado através de um gráfico da parte imaginária da impedância em função do inverso da frequência angular ($2\pi f$). Na região de saturação de carga, C_L é independente da frequência e é definido pela Equação 2.4:

$$Z'' = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C_L} \qquad \text{Equação 2.4}$$

Dessa forma, C_L é igual ao inverso do coeficiente angular da reta formada e voltando à Equação 2.3 pode-se calcular o coeficiente de difusão das espécies (D). A resposta em altas frequências (região I) consiste na adição à solução eletrolítica (onde se atribui uma resistência R_e em paralelo a um capacitor C_e) de um semicírculo devido à resistência do polímero R_p em paralelo com sua capacitância geométrica, C_g. Conhecendo-se a espessura *L* do filme, a condutividade σ pode ser calculada através da Equação 2.5, onde A é a área geométrica do eletrodo.

$$R_p = \frac{L}{A \cdot \sigma} \qquad \text{Equação 2.5}$$

Se o valor da resistência é conhecido pode-se calcular o valor da condutividade a partir da equação 2.6:

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \qquad \text{Equação 2.6}$$

2.9.2.2 Mecanismos de Condução Protônica

Com base nos estudos de impedância eletroquímica em membranas, associados a outros estudos espectroscópicos e estruturais, considerando-se o comportamento hidrofílico da membrana, com a formação de canais preenchidos com moléculas de água, atribui-se o mecanismo de transporte iônico e molecular à difusão pelo meio aquoso. Com isso, considera-se que a difusão de prótons ocorre através de canais pelos mesmos mecanismos pelos quais ocorre em água. Portanto, a condutividade é dependente das interações entre o próton e moléculas de água, e é normalmente explicada através de dois mecanismos [77, 78, 79, 80]:

(i) difusão estrutural (mecanismo de Grotthuss) e
(ii) difusão veicular.

Mesmo que em condições extremas de hidratação da membrana prevaleça um dos dois mecanismos, ambos competem pelo transporte de água em toda a faixa de hidratação, com grau de contribuição variável em função da hidratação da membrana. No entanto, vale também ressaltar que qualquer alteração na dinâmica das moléculas de água acarretará numa alteração da mobilidade protônica, independente do modelo de transporte.

O modelo de Grotthuss, também conhecido como “difusão estrutural”, é um modelo largamente empregado para justificar a mobilidade do próton em meio aquoso. Nesse mecanismo, a condutividade ocorre pela transição entre duas estruturas denominadas íons Eigen e Zundel, sendo o próton transportado através da formação e quebra de ligações hidrogênio, migrando através de estruturas de *clusters* de água em equilíbrio $[(H_3O^+)(H_2O)_n]$. A formação e quebra dessas ligações promove o deslocamento do centro de simetria desses complexos no espaço e, consequentemente, o centro da região com excesso protônico. Devido à redução da constante dielétrica (ε) dos domínios de hidratação dos grupos protônicos, o excesso de prótons é mais estável no centro dos canais do que na região interfacial [81, 82].

À medida que a membrana é desidratada, a fase hidrofílica torna-se menor e o número de interações água-água é reduzido, as ligações hidrogênio são enfraquecidas, desfavorecendo a difusão estrutural. Portanto, a redução no conteúdo de água promove uma redução na contribuição do mecanismo de difusão estrutural na condutividade protônica.

O segundo mecanismo responsável pela difusão protônica é conhecido como difusão veicular e ocorre pelo transporte do próton por um "veículo", que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo como visto na Figura 2.12. No caso do próton em meio aquoso, os portadores são moléculas de água, que possuem um alto valor de coeficiente de difusão (D = 2,25 10^{-5} cm^2/s) [83].

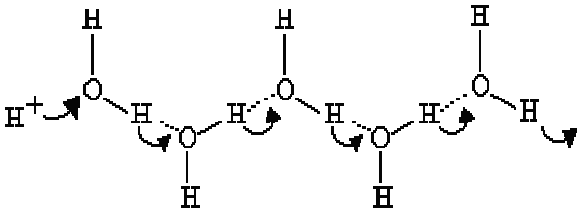


Figura 2.12: Modelo de difusão veicular

As moléculas de água, ao se difundirem, carregam consigo os prótons que estão solvatando. Simulações mostram que, com a desidratação parcial da membrana, o mecanismo de difusão protônica desloca-se da difusão estrutural para a difusão veicular. Resumindo, na presença de água em altos graus de hidratação há a predominância da difusão estrutural, em baixos graus de difusão prevalece geralmente o mecanismo de difusão veicular [84] e em casos limites da membrana desidratada, o mecanismo de *hopping*, onde o próton seria deslocado de sítio a sítio de coordenação, grupos básicos da estrutura polimérica, e não mais através da presença de água.

2.9.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria é o método termoanalítico qualitativo e quantitativo no qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura, em

atmosfera específica. A Análise Termogravimétrica (*TG*) fornece seus resultados na forma de curvas, as quais contêm informações a respeito do parâmetro medido. As curvas geradas podem ser derivadas para melhor registrar as perdas de massa. Em outras palavras, a *DTG* é a razão da perda de massa (*dm/dT*) contra o tempo.

2.9.3.1 Termobalanças

As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, a medida em que ela é aquecida ou resfriada. As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura, permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo.

Os componentes fundamentais das termobalanças são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. Uma termobalança consiste de:

1. Uma balança sensível e precisa;
2. Um forno com controlador de atmosfera e temperatura associado;
3. Uma estação de tratamento de dados e qualquer outro periférico.

O registro de massa na termobalança se dá da seguinte forma: a amostra é colocada em um cadinho (platina, tungstênio, níquel, alumínio, quartzo, alumina, grafite, escolhido de acordo com a natureza da amostra) e é aquecida da forma previamente programada. Sob a ação do calor e da atmosfera gasosa utilizada, o material pode desidratar, degradar e/ou oxidar, provocando variações na sua massa. Esta variação de massa desloca o braço da balança e gradualmente permite passar o feixe de luz (Figura 2.13). A intensidade do feixe de luz sob a fotocélula é detectada pelo computador que registra em um gráfico a massa em função da temperatura ou tempo.

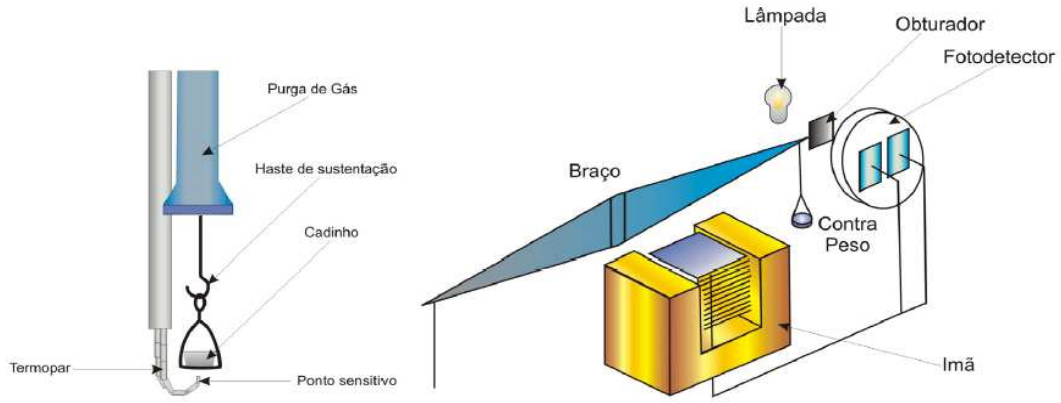


Figura 2.13. Diagrama esquemático de uma termobalança. [44]

2.9.4. Termogravimetria derivada (DTG)

Na termogravimetria, a massa da amostra (m), é continuamente registrada em função da temperatura (T) e do tempo (t). Portanto, nas curvas TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, portanto, neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Vantagens da Termogravimetria Derivada.

1- As curvas DTG indicam com exatidão, as temperaturas correspondentes ao inicio de cada processo e em que a velocidade de reação é máxima;
2- Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG;
3- As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas.

2.9.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é amplamente utilizado na investigação da microestrutura superficial de materiais como metais, polímeros, vidros, cerâmicos, celulósicos e alimentos. Pode ser associado a um EDS, nesta situação tornando-se possível realizar análise química elementar na amostra [85].

No MEV a região analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons e como resultado da sua interação com a amostra, uma série de radiações é emitida como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, elétrons Auger, fótons etc., como mostrado na Figura 2.14.

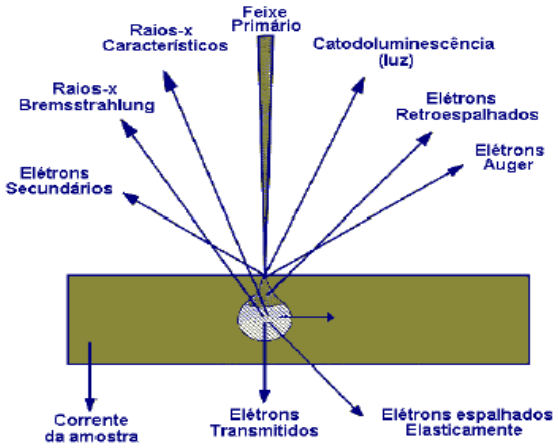


Figura 2.14. Interação dos elétrons com a amostra [85].

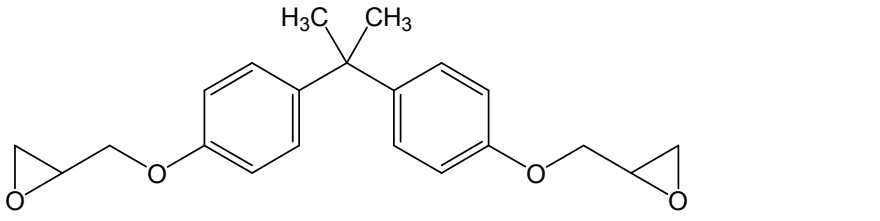
Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (SE) e os retroespalhados (BSE). À medida que a amostra é varrida pelos elétrons primários, os SE vão sofrendo modificações de acordo com as variações na topologia. Os SE fornecem uma imagem de topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os BSE fornecem a imagem característica da variação da composição do material. Os raios-X característicos propiciam informações qualitativas e quantitativas da composição elementar da amostra analisada. Neste trabalho, imagens MEV são empregadas apenas no estudo da morfologia das membranas poliméricas para a análise em nível micrométrico.

CAPÍTULO 3

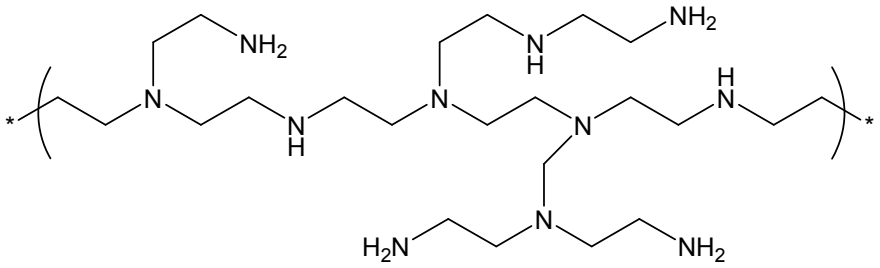
3. Materiais e Obtenção das Membranas

3.1 Reagentes

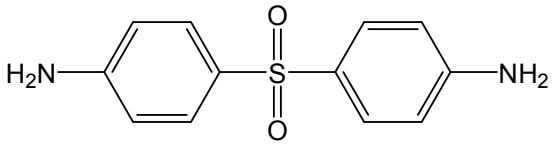
Para a síntese das IPN, foi utilizada a polietilenoimina (PEI) e o monômero diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), ambos fornecidos pela Sigma-Aldrich. Como agente de reticulação, foi utilizado o 4,4′-diaminodifenil sulfona (DDS, Fluka) e como solvente, etanol P.A. (VETEC, destilado e estocado sob peneira molecular de 4 Å). As estruturas moleculares dos reagentes DGEBA, PEI, DDS encontram-se representadas na Figura 3.1 e propriedades físico-químicas selecionadas são listadas na Tabela 3.1.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.1. Estruturas moleculares dos reagentes DGEBA (a), PEI (b) e DDS (c).

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas selecionadas dos reagentes DGEBA e PEI.

Propriedade	***DGEBA***	***PEI***
CAS RN*	80-05-7	9002-98-6
Fórmula Molecular/Estrutural (Monômero)	$(CH_3)_2C(C_6H_4OCH_2CHOCH_2)_2$	$(C_{23}N_{11}H_{57})n$
M_w	228,29	750.000
Composição	> 97%	50 $\%_{m/m}$ em H_2O
Aspecto físico	Líquido viscoso	Solução
Densidade (g/mL)- 25° C	1,12	1,08

* CAS RN – Número de Registro no Chemical Abstract

3.1.1 Síntese das membranas IPN

A síntese das membranas foi desenvolvida no trabalho de Doutorado de Felipe A. M. Loureiro [10] e consiste na polimerização do DGEBA em presença de PEI, sob aquecimento (130º C) por uma hora. Após este tempo, é adicionado o agente de cura (DDS) e a temperatura é elevada para 180º C. A solução resultante é depositada em placas de Petry de Teflon e estocadas em dessecador para a retirada de solvente até peso constante.

3.1.2 Membranas IPN: composições

Foram estudadas as membranas IPN com 38% e 41% em conteúdo de PEI no sistema epoxídico cuja nomenclatura e composição é descrita na Tabela 3.2

Tabela 3.2. Composição das membranas (IPN) estudadas.

Amostra	***DGEBA (%)***	***PEI (%)***	***-SO_3H***
IPN_{38}	62	38	Não
IPN_{41}	59	41	Não
IPN_{38}-SO_3H	62	38	Sim
IPN_{41}-SO_3H	59	41	Sim

3.1.3 Preparação do agente sulfonante

Foi preparado um banho de gelo com diclorometano em um Bécher, para resfriamento da solução de síntese. Em um balão de fundo redondo acondicionado no banho de gelo, adicionou-se anidrido acético e, após 10 minutos, adicionou-se lentamente H_2SO_4 nas quantidades descritas na Tabela 3.3, sob agitação constante.

Tabela 3.3. Quantidades de reagentes do agente sulfonante para cada composição.

Razão* $n_{Ag.Sulf.}:n_{arom}$	**Peso do filme (g)**	**Volume de H_2SO_4 (mL)**	**Volume de Anidrido Acético (mL)**
1:4	0,7280	0,162	0,285
1:2	0,6752	0,324	0,569
1:1	1,6845	0,648	1,139
2:1	1,0142	1,296	2,278

* número de moles do agente sulfonante e de grupos aromáticos

No presente trabalho, são estudadas quatro razões de sulfonação nominal (agente sulfonante:estireno, $n_{Ag.Sulf.}:n_{arom}$), visando avaliar a influência do grau de sulfonação nas propriedades finais da membrana condutora protônica.

3.1.4 Sulfonação das membranas IPN

O procedimento adotado para a sulfonação foi adaptado de Elabd e colaboradores [86]. Foram sulfonadas as membranas contendo 38% e 41% PEI, usando como agente sulfonante o acetil sulfato, o qual é obtido pela reação entre o ácido sulfúrico e o anidrido acético, tendo como produto ácido acético. Esta reação produz ácido sulfônico substituído no anel aromático do polímero como ilustrado na Figura 3.2. Foram realizadas as formulações segundo a estequiometria do sistema epoxídico baseadas na massa de resina epóxi usada na síntese para calcular os valores do volume dos reagentes para obter o reagente sulfonante, como mostrado na Tabela 3.3.

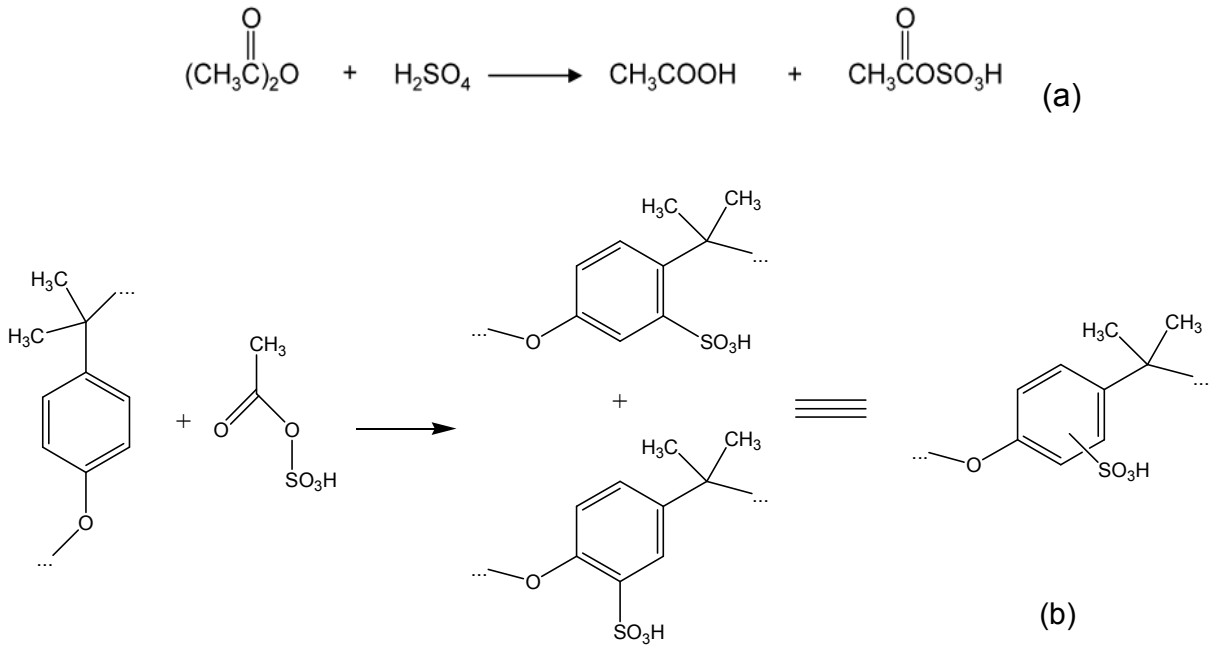


Figura 3.2. Reações (a) de formação do agente sulfonante e (b) da sulfonação do anel aromático.

Em um balão de fundo redondo, foi adicionada uma membrana IPN (IPN_{38} ou IPN_{41}) em 30 mL de etanol. A seguir, a solução foi colocada sob refluxo, a 60 ºC, sob agitação, quando foi adicionado o agente sulfonante. Após 6 h, logo a membrana IPN-SO_3H insolúvel foi lavada de três a cinco vezes com água deionizada e estocada sob vácuo para secagem.

3.2 Caracterização das Membranas

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H foram estudadas por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), utilizando pastilha de KBr com 1% em massa do sistema sob análise como suporte, em um espectrômetro Nicolet Magna-IR 760 com resolução de 1 cm^{-1} na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} e 128 varreduras.

3.2.2 Análise Quantitativa dos espectros FTIR

Para avaliação semi-quantitativa da sulfonação, as intensidades dos picos relacionados ao grupo $–SO_3H$ nos espectros FTIR foram comparadas às intensidades dos picos equivalentes no espectro FTIR de membranas Nafion. Utilizando a razão das intensidades dos picos S-O ($I_{\nu(S-O)}$) e C-X ($I_{\nu(C-X)}$) no espectro do Nafion [87] como referência (X=F para o Nafion e X=H para as membranas IPN-SO_3H) e relacionando-os com a concentração de grupos -SO_3H no Nafion e nas membranas IPN-SO_3H, foram estabelecidas as seguintes relações:

$$\frac{I_{\nu(S-O)}}{I_{\nu(C-F)}} = f_a[-SO_3H]_{Nafion} \qquad \text{Equação 3.1}$$

$$\frac{I_{\nu(S-O)}}{I_{\nu(C-H)}} = f_b[-SO_3H]_{IPN-SO_3H} \qquad \text{Equação 3.2}$$

Onde f_a e f_b são fatores relacionados à absortividade molar dos modos envolvidos. Os picos considerados para os cálculos encontram-se listados na Tabela 3.4, a seguir.

Tabela 3.4. Modos vibracionais utilizados nos cálculos semi-quantitativos de concentração de grupos sulfônicos.

Membrana	Modo	Número de onda (cm^{-1})
Nafion	$\tilde{\nu}_{(S-O)}$	639
	$\tilde{\nu}_{(C-F)}$	984
IPN_{38}-SO_3H	$\tilde{\nu}_{(S-O)}$	616 – 618
	$\tilde{\nu}_{(C-H)}$	829 – 832
IPN_{41}-SO_3H	$\tilde{\nu}_{(S-O)}$	617
	$\tilde{\nu}_{(C-H)}$	832

A linha base para as bandas trabalhadas em todos os espectros foi traçada utilizando-se metodologia já estabelecida para este tipo de análise. A partir da

relação entre as intensidades dos picos, correlacionadas às respectivas concentrações de grupos sulfônicos, foram estimados os valores de concentração destes grupos por unidade de massa da membrana, como descrito a seguir:

$$[-SO_3H]_{IPN-SO_3H} = [-SO_3H]_{Nafion} \times \frac{I_{\nu(C-H)}}{I_{\nu(S-O)}} \times \frac{f_a}{f_b} \qquad \text{Equação 3.3}$$

Na presente abordagem, estimou-se como unitária a razão entre os fatores de absortividade, o que deu origem à relação:

$$[-SO_3H]_{IPN-SO_3H} = [-SO_3H]_{Nafion} \times \frac{I_{\nu(C-H)}}{I_{\nu(S-O)}} \qquad \text{Equação 3.4}$$

A qual foi utilizada nos cálculos semi-quantitativos de concentração de grupos sulfônicos nas membranas IPN-SO_3H, considerando-se Nafion como padrão. Para o Nafion, vale a relação de um mol do polímero para um mol de grupos sulfônicos [88], a qual foi utilizada no presente estudo como referência. Para a avaliação dos espectros e determinação das intensidades relativas, foi utilizado o *software* Origin 5.0 [89].

3.2.3 Análise Elementar

Ensaios de Análise Elementar foram realizados em um equipamento Thermo Electron Corporation Modelo: Flash EA 1112 Series, utilizando procedimento baseado na Norma ASTM 5291, o qual consiste em uma pirólise rápida sob corrente de gás para determinação dos elementos de interesse.

No presente trabalho, foram determinadas as quantidades de enxofre, pois é de interesse estudar a efetividade de inserção de grupos sulfônicos logo após que a membrana IPN for sulfonada.

3.2.4 Teor de Absorção de H_2O

As membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H foram imersas em água em uma placa de Petry sob temperatura ambiente (~25 ^oC) por 24 h e, após esse tempo, foram removidas, secas em papel filtro (para a retirada do excesso de água não adsorvida), pesadas, secas sob vácuo a 80 ^oC e pesadas novamente. O processo foi repetido até peso constante. O teor de absorção de água foi calculado pela Equação 3.5:

$$S_{\%} = \frac{(W_S - W_0)}{W_0} \times 100 \qquad \text{Equação 3.5}$$

Onde W_S é a massa da membrana umidificada e W_0 a massa da membrana após secagem.

3.2.5 Termogravimetria (TG)

As membranas IPN_{38} e IPN_{41} após secagem, foram analisadas por TG no modo dinâmico, da temperatura ambiente (25 ºC) até 800 ºC, sob uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min e atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). Para todas as análises, utilizou-se um equipamento TA Instruments SDT-Q600.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV foram obtidas usando um microscópio Hitachi TM1000, localizado no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LabTecH) na Escola de Química da UFRJ. O equipamento utiliza uma voltagem de aceleração de 15 kV, um detector de elétrons retroespalhados (BSE) com uma ampliação de 20-10.000x (zoom óptico) e 4x (zoom digital) [90]. As imagens MEV foram obtidas diretamente das membranas IPN_{38} e IPN_{41}, bem como para as membranas sulfonadas.

3.2.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A condutividade (σ) foi calculada utilizando-se a Equação 3.6, a partir dos valores de resistência (R) obtidos dos espectros de impedância eletroquímica. Estes foram realizados na faixa de frequência entre 1 MHz e 10 mHz em um equipamento Autolab PGSTAT30/FRA. Foram utilizados eletrodos bloqueantes de aço inox de área 0,707 cm^2 e filmes das amostras montados entre estes na célula como mostrado na Figura 3.3. Todas as amostras foram analisadas em triplicata, apresentando-se o valor médio de σ e o desvio calculado das medidas.

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \qquad \text{Equação 3.6}$$

Na equação anterior, (L) é a espessura da membrana, (A) é a área do eletrodo e R a resistência, obtida pela simulação de um arco de círculo na região de altas frequências no espectro EIS, na representação de Nyquist [91].

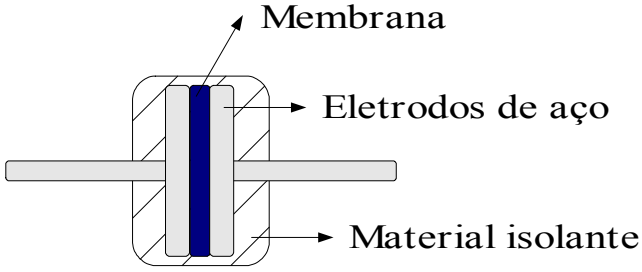


Figura 3.3. Esquema de Célula utilizada nas medidas de impedância eletroquímica.

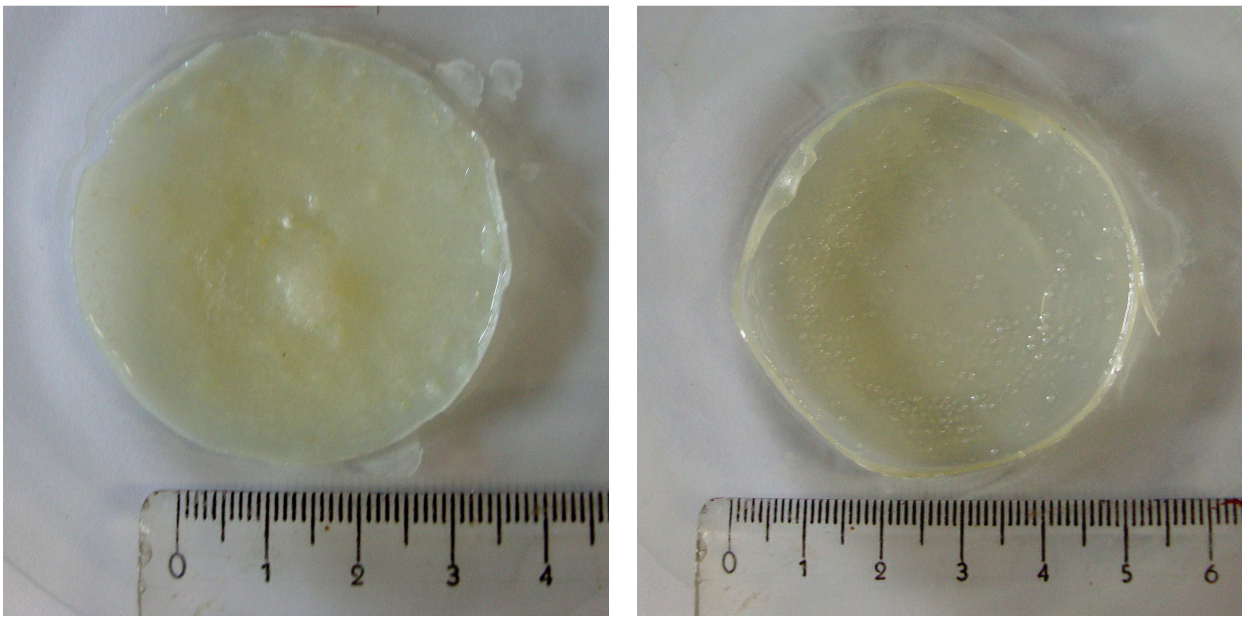
As membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H foram imersas em água durante 24 horas para posterior análise EIS em cinco temperaturas diferentes: ambiente (~25), 30, 40, 60 e 80 ^oC. A avaliação do comportamento da condutividade com a temperatura foi realizada sob 100% de umidade relativa para todas as amostras estudadas no presente trabalho.

CAPÍTULO 4

4. Resultados e Discussão

4.1 Macrografias: Membranas IPN_{38} e IPN_{41}

Membranas IPN contendo 38 e 41 % PEI, de aproximadamente 19,6 cm^2, foram obtidas como descrito e apresentaram homogeneidade macroscópica, como evidenciado pelas macrografias mostradas a seguir:



IPN_{38} IPN_{41}

Figura 4.1. Macrografias das membranas IPN_{38} e IPN_{41}.

A membrana contendo maior conteúdo em PEI apresentou uma maior transparência, logo após a secagem a membrana, a qual exibiu também maior flexibilidade, indicando um efeito da PEI também sobre as propriedades mecânicas das membranas. Todas as membranas obtidas apresentaram boa estabilidade dimensional, característica imprescindível para a sua aplicação tecnológica.

4.2 FTIR: Membranas IPN_{38} e IPN_{41}

Os espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{41} foram comparados ao espectro do DGEBA descrito na literatura [66], para avaliação das mudanças na estrutura molecular do sistema com a polimerização e com a presença de diferentes quantidades da PEI. Foram analisados detalhadamente os espectros das membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H para os graus de sulfonação estudados (1:4; 1:2; 1:1 e 2:1) e comparados aos das membranas IPN_{38} e IPN_{41}. Na Figura 4.2 encontram-se os espectros FTIR do DGEBA e da PEI, evidenciando alguns dos modos vibracionais mais relevantes, cujas atribuições encontram-se listadas na Tabela 4.1.

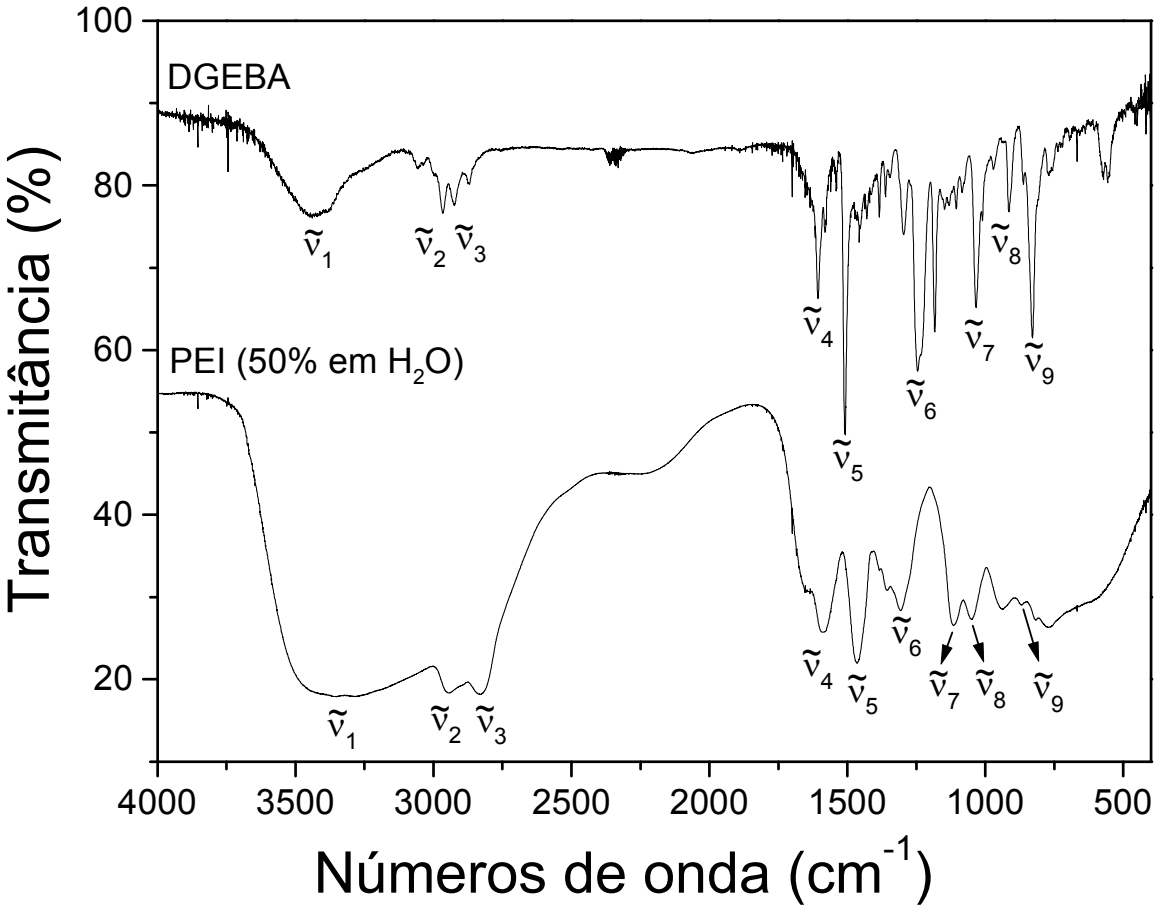


Figura 4.2. Espectros FTIR do DGEBA e PEI.

Tabela 4.1. Atribuições de modos vibracionais selecionados para DGEBA e PEI.

DGEBA	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade relativa*	Atribuição
$\tilde{\nu}_1$	3437	m	ν(OH) (água de hidratação)
$\tilde{\nu}_2$	2967	m	ν(C-H) alifático (estiramento)
$\tilde{\nu}_3$	2925	m	
$\tilde{\nu}_4$	1607	ms	ν(C=C) aromático, para- substituído (estiramento)
$\tilde{\nu}_5$	1509	s	
$\tilde{\nu}_6$	1245	s	$\nu_{simétrico}$ (epóxi) + $\nu_{assimétrico}$ (C-O-C)
$\tilde{\nu}_7$	1034	s	δ(C-H) aromático, para- substituído + $\nu_{simétrico}$ (C-O-C) (éter)
$\tilde{\nu}_8$	914	m	$\nu_{assimétrico}$ ( ) (característico de grupos epóxi)
$\tilde{\nu}_9$	829	s	γ(C-H) aromático, para- substituído + $\gamma(CH_2)$ (epóxi)

PEI	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade relativa*	Atribuição
$\tilde{\nu}_1$	3417 – 3250	s	ν(OH) (água)
$\tilde{\nu}_2$	2951	m	$\nu_{assimétrico}$ (C-H) (estiramento)
$\tilde{\nu}_3$	2826	m	$\nu_{simétrico}$(C-H) (estiramento)
$\tilde{\nu}_4$	1592	s	$\delta(NH_2)$ (flexão)
$\tilde{\nu}_5$	1463	s	$\delta(CH_2)$ (flexão)
$\tilde{\nu}_6$	1306	m	$\nu_{simétrico}$ (CH_2) (modos combinados de flexão e rotação)
$\tilde{\nu}_7$	1116	m	
$\tilde{\nu}_8$	1045	m	$\nu_{simétrico}$ (C-N) + $\nu_{simétrico}$ (CH_2)
$\tilde{\nu}_9$	870	w	$\delta_{simétrico}$ (CH_2CH_3) (rotação angular no plano)

* s = forte (*strong*); m = médio (*medium*); w = fraco (*weak*)

As atribuições dos modos vibracionais para o DGEBA foram estudadas anteriormente por Cherdoud e colaboradores [92]. Na Tabela 4.1 encontram-se listados alguns dos modos mais representativos para o DGEBA, dentre as quais a deformação axial do grupo epóxi $\nu_{assimétrico}$(C-O-C) em 1245 cm^{-1}, e $\nu_{simétrico}$ (C-O-C) em 1031cm^{-1}, a qual permite avaliar as alterações na estrutura molecular do DGEBA com a formação das membranas IPN_{38} e IPN_{41}.

Os modos vibracionais da PEI foram reportados por Sanchez e colaboradores [93] e, em seu trabalho, analisaram as principais atribuições no espectro da PEI, as quais foram utilizadas para compor a Tabela 4.1. Pode-se observar, em particular, a presença de vibrações de deformação angular de grupos amina ($\delta(NH_2)$, 1592 cm^{-1}), característicos do sistema e importantes na avaliação dos espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{41}.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 encontram-se os espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{41}, mostrando alguns modos vibracionais relevantes, cujas atribuições encontram-se listadas na Tabela 4.2.

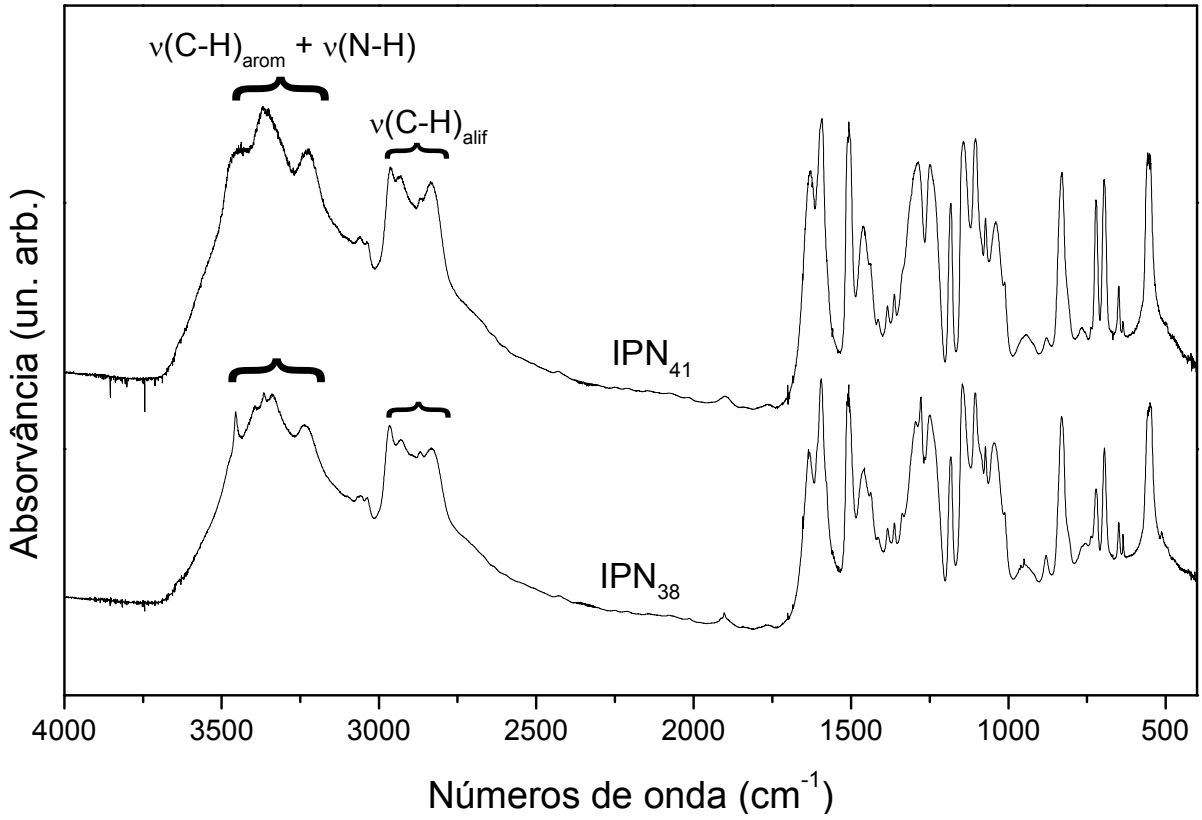


Figura 4.3. Espectro FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{41} na região entre 4000 e 400 cm^{-1}.

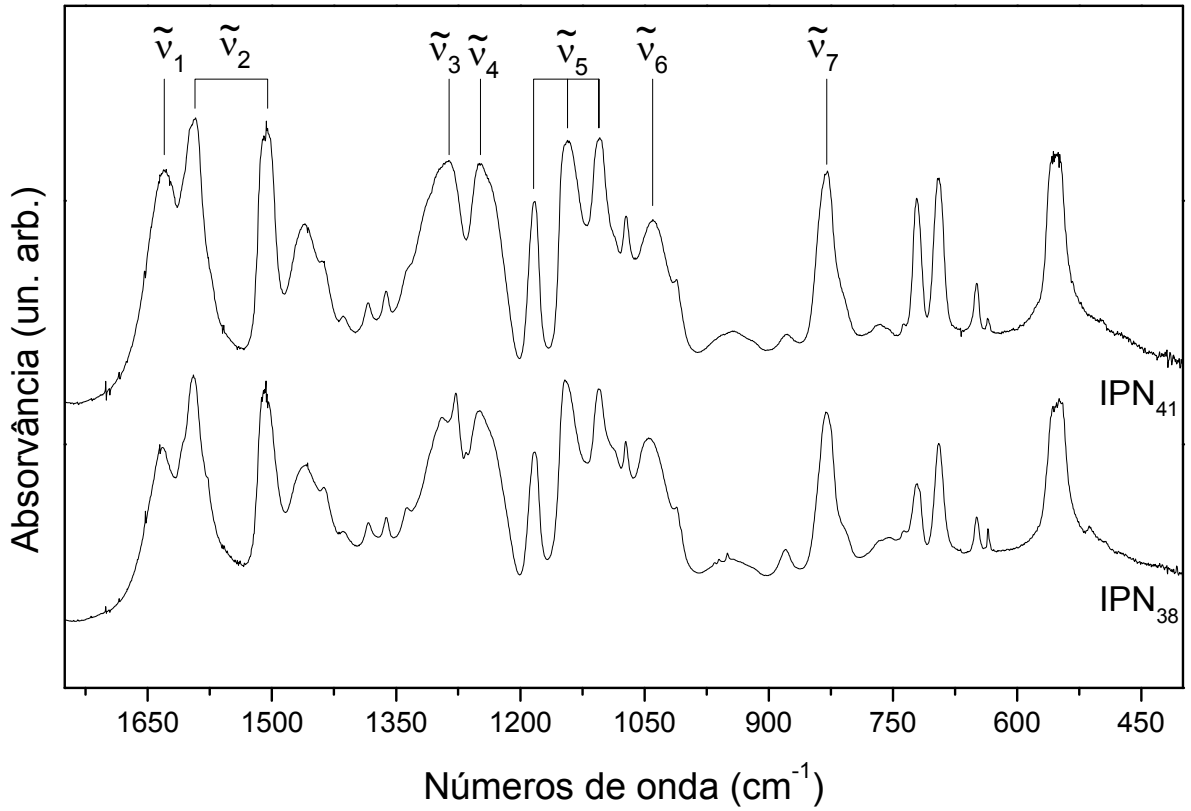


Figura 4.4. Espectro FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{41} na região entre 1675 e 450 cm^{-1}.

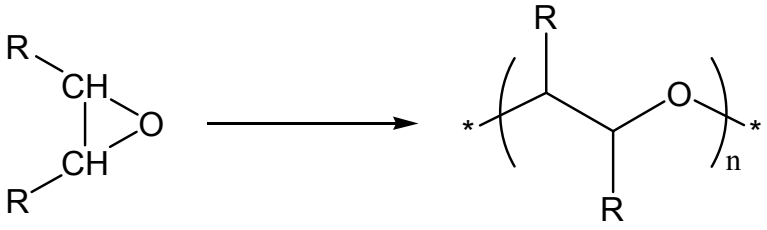
Tabela 4.2. Atribuições de modos vibracionais selecionados para as membranas IPN_{38} e IPN_{41}.

	IPN_{38}		**IPN_{41}**		
Modo	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	$I_{(rel)}$ *	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	$I_{(rel)}$ *	**Atribuição**
$\tilde{\nu}_1$	1633	s	1630	s	$\delta_{simétrico}$ (N-H) (angular, no plano)
$\tilde{\nu}_2$	1593	s	1593	s	ν(C=C) aromático, para- substituído (estiramento)
	1508	s	1505	s	
$\tilde{\nu}_3$	1278	m	1286	m	ν(C-N) (estiramento)
$\tilde{\nu}_4$	1249	m	1248	m	$\nu_{assimétrico}$ (C-O-C) (éter)
$\tilde{\nu}_5$	1183	s	1184	s	$\nu(CH_2)$ (modos combinados de estiramento, flexão e rotação)
	1145	s	1143	s	
	1105	s	1105	s	
$\tilde{\nu}_6$	1044	m	1040	m	$\nu_{simétrico}$ (C-O-C) (éter)
$\tilde{\nu}_7$	831	s	830	s	γ(C-H) aromático, para- substituído + $\delta_{simétrica}$ (N-H) (fora do plano)

* s = forte (*strong*); m = médio (*medium*); w = fraco (*weak*)

Comparando os espectros e atribuições dos componentes DGEBA e PEI com aqueles das membranas IPN_{38} e IPN_{41}, pode-se observar que alguns modos permanecem praticamente inalterados, em especial ν(C-H), $\nu_{simétrico}(CH_2)$ e $\delta_{simétrico}(CH_2CH_3)$, os quais correspondem a grupos que não são diretamente afetados pela formação da IPN [72]

O modo $\tilde{\nu}_8$ (DGEBA), correspondente ao estiramento $\nu_{assimétrico}$ ( ), não está presente nos espectros das membranas IPN_{38} ou IPN_{41}, evidenciando a reação de abertura do anel epóxi para a formação da IPN. Este modo tem sido utilizado para o acompanhamento da reação de polimerização do DGEBA [92] e, no presente trabalho, confirma a abertura do anel e a reação do DGEBA. Em decorrência da abertura do anel epóxi, ocorre a formação de grupos éter, como mostrado na Reação 4.1 a seguir:



Reação 4.1

Com o aumento da concentração de grupos éter no sistema, os modos vibracionais relativos a este grupo ($\nu_{simétrico}$ (C-O-C)) apresentam um aumento em sua intensidade relativa, como observado nos espectros da Figura 4.4 ($\tilde{\nu}_6$ em IPN_{38} e IPN_{41}). A formação das ligações éter (com a polimerização do DGEBA) não somente altera a estrutura molecular do sistema, dando origem às IPN, mas também gera uma nanoestrutura [66], a qual pode permitir alcançar uma matriz com propriedades otimizadas para aplicação em PEMFC.

Os modos que apresentaram deslocamento nas IPN_{38} e IPN_{41} comparados aos espectros e atribuições dos componentes DGEBA e PEI são aqueles relacionados aos grupos ν(C=C) aromático para-substituído, e $\nu_{simétrico}$(C-N). Nos dois casos, os deslocamentos foram observados para maiores números de onda, indicando alterações no ambiente químico em torno destes grupos. Na membrana

IPN_{38}, estes modos apresentaram deslocamentos ligeiramente maiores do que os observados para a membrana IPN_{41}, como visto na Tabela 4.2.

As alterações observadas nos espectros FTIR, incluindo o surgimento e o desaparecimento de picos, bem como deslocamentos de alguns outros, sugerem a polimerização do DGEBA em presença do PEI, formando uma IPN. Com isto, ocorrem alterações na nanoestrutura da membrana, em especial, a restrição de mobilidade segmental, com consequente influência em modos vibracionais específicos do PEI.

4.2.1 FTIR: Membranas sulfonadas

A técnica de FTIR tem sido considerada uma importante ferramenta, a qual permite estudar interações especificas em sistemas poliméricos complexos, como blendas, compósitos (e nanocompósitos) e, no presente trabalho, membranas baseadas em IPN. O conhecimento destas interações é muito útil para analisar o comportamento da condutividade nas IPN sulfonadas, que atuam como membranas de condução protônica [94].

A Figura 4.5 mostra os espectros FTIR na região entre 4000 e 2800 cm^{-1} para as membranas IPN_{38}-SO_3H e a Figura 4.6 para as membranas IPN_{41}-SO_3H em diferentes graus de sulfonação. As interações específicas no presente sistema, bem como alterações na estrutura molecular e nanoestrutura, serão avaliadas a partir das alterações no formato e deslocamento de bandas nos espectros vibracionais das membranas em função do grau de sulfonação.

Nas Figuras 4.5 e 4.6, são observadas bandas associadas ao grupo hidroxila, devido à presença de água nas membranas e também de grupos ácidos (-SO_2OH). Comparando-se a alteração na intensidade relativa da banda ν(OH) (entre 3456 cm^{-1} e 3447 cm^{-1}) em função do grau de sulfonação para as membranas IPN_{38} e IPN_{41}, observa-se um aumento mais pronunciado na série de amostras com maior conteúdo de PEI.

Esta banda larga é, em geral, atribuída a grupos ácidos hidratados e é uma consequência da hidrofilicidade do material obtido. A banda é formada por diferentes contribuições espectroscópicas, listadas nos espectros. Além da contribuição principal, a banda apresenta ombros, atribuídos a grupos ligados (ligação hidrogênio), com diferentes intensidades e agrupados entre 3338 e 3362 cm^{-1}. Comparando as duas séries de membranas sulfonadas, pode-se dizer que aquela baseada na membrana IPN_{41} tem um maior caráter hidrofílico.

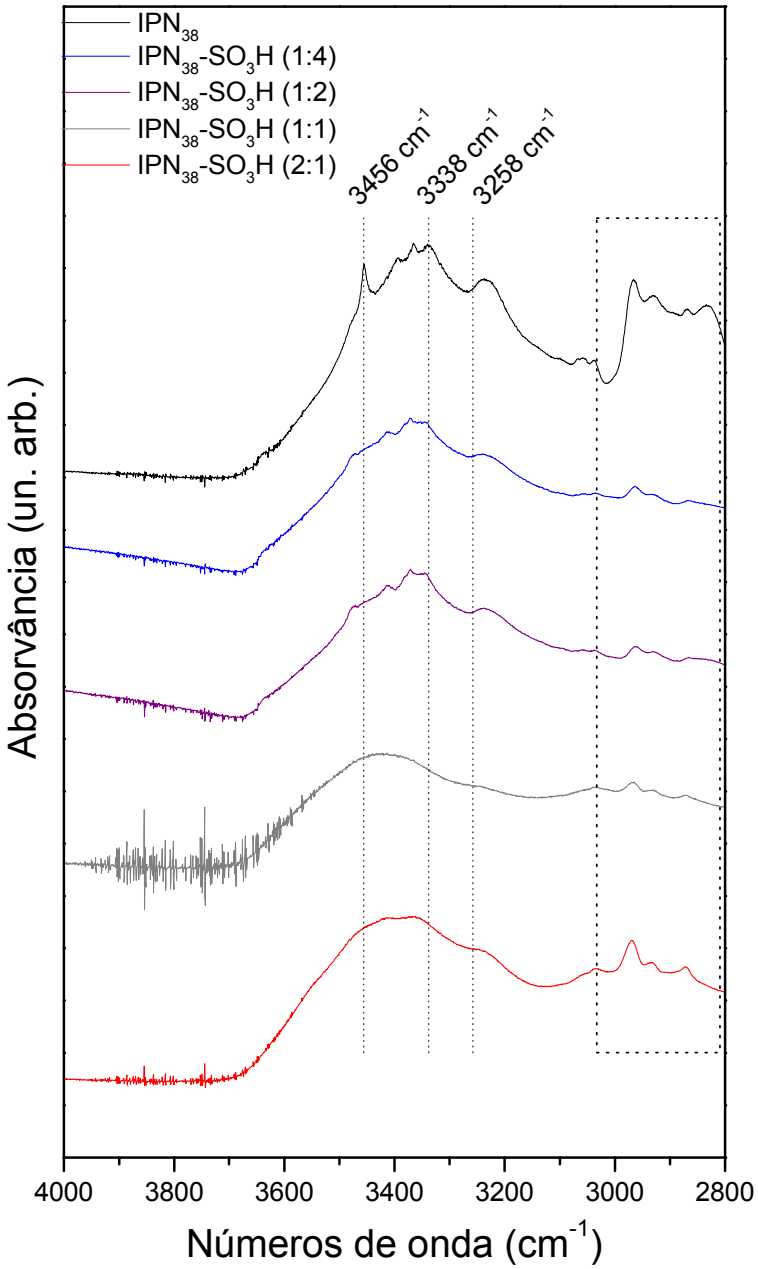


Figura 4.5. Espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H, na região entre 4000 e 2800 cm^{-1}.

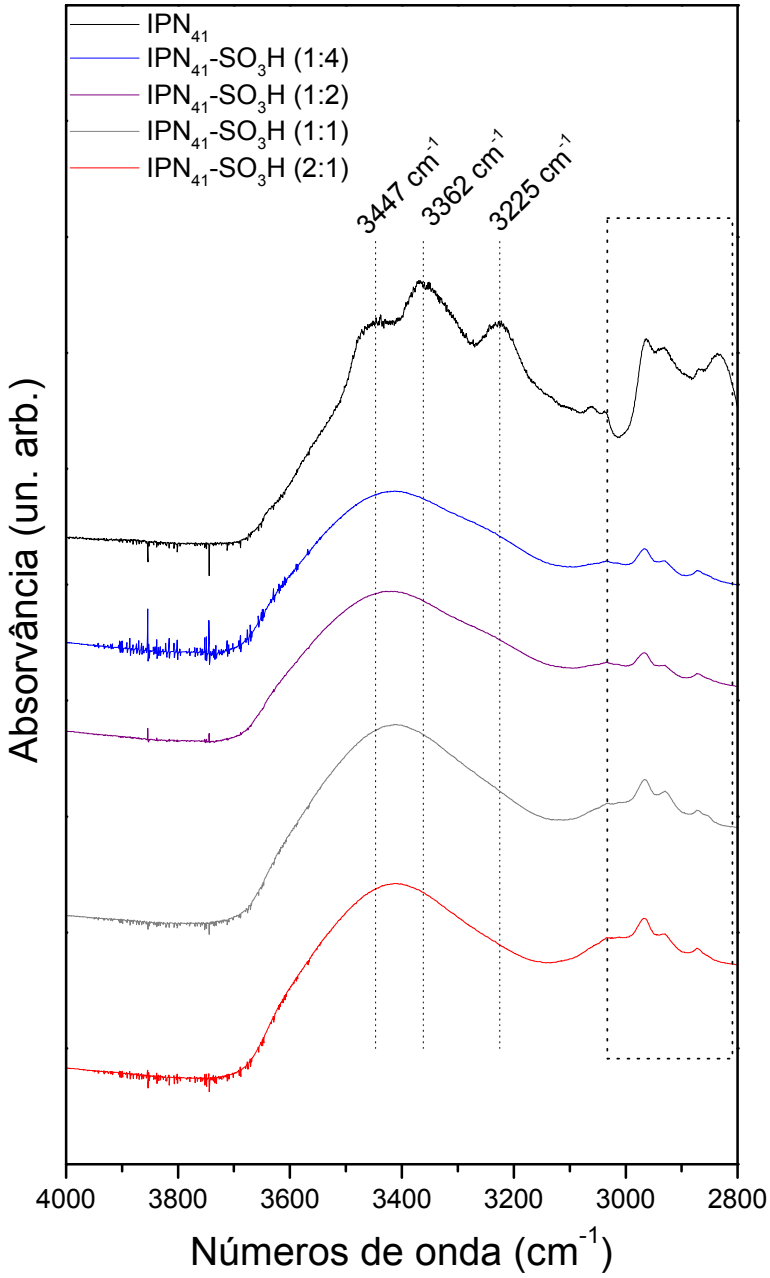


Figura 4.6. Espectros FTIR das membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H, na região entre 4000 e 2800 cm^{-1}.

O número de onda para as contribuições de menor intensidade na região do estiramento ν(OH) localiza-se em torno de 3258 cm^{-1} na IPN_{38}-SO_3H e em 3225 para a IPN_{41}-SO_3H, evidenciando, segundo Iwamoto e colaboradores [95], a presença de íons hidrônio (H_3O^+), oriundos da dissociação dos grupos sulfônicos, como mostrado na Reação 4.2:

$$IPN\text{-}SO_3H + n\ H_2O \rightleftharpoons IPN\text{-}SO_3^-(H_3O^+)(H_2O)_{n-1} \qquad \text{Reação 4.2}$$

Na Figura 4.5, pode-se atribuir as deformações axiais assimétricas do grupo N-H (amina primária) participando de ligação hidrogênio à contribuição em 3338 cm^{-1} e na Figura 4.6, com máximo em 3362 cm^{-1}. Estas contribuições são devidas à presença de aminas primárias da PEI na IPN.

Os picos referentes às deformações axiais de C-H aromático atribuídos ao anel aromático estão presentes nos espectros FTIR das membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H aparecendo com maior intensidade para a membrana IPN_{38}-SO_3H, em 2968 cm^{-1} na região marcada na Figura 4.5,este pico apresenta um aumento progressivo de intensidade com o grau de sulfonação. Comparativamente, na Figura 4.6 no espectro da membrana IPN_{41}-SO_3H, o mesmo aumento não é tão pronunciado e o pico apresenta um máximo em 2950 cm^{-1}.

Os espectros vibracionais na região entre 1800 e 1300 cm^{-1} para as membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H são mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8 respectivamente.

Nestes dois conjuntos de espectros, podem ser observadas, de forma geral, alterações nas intensidades dos picos relacionadas ao aumento do grau de sulfonação, o qual induz mudanças estruturais além de induzir um comportamento mais hidrofílico às membranas. Nesta região localizam-se, particularmente, modos vibracionais relacionados ao anel aromático (ν(C=C)) e a alguns grupos presentes na PEI.

Nas Figuras 4.7 e 4.8, o aparecimento das bandas com máximo em 1635 e 1630 cm^{-1}, respectivamente, é atribuído à presença de hidrônio (H_3O^+) no sistema, como indicado anteriormente em trabalho de Iwamoto e colaboradores [95].
Naquele trabalho, os autores encontraram bandas em 3370 e 3130 cm^{-1}, associadas a contribuições espectroscópicas do grupo sulfônico em 1628 cm^{-1}, presentes de uma maneira semelhante nos espectros das membranas aqui estudadas.

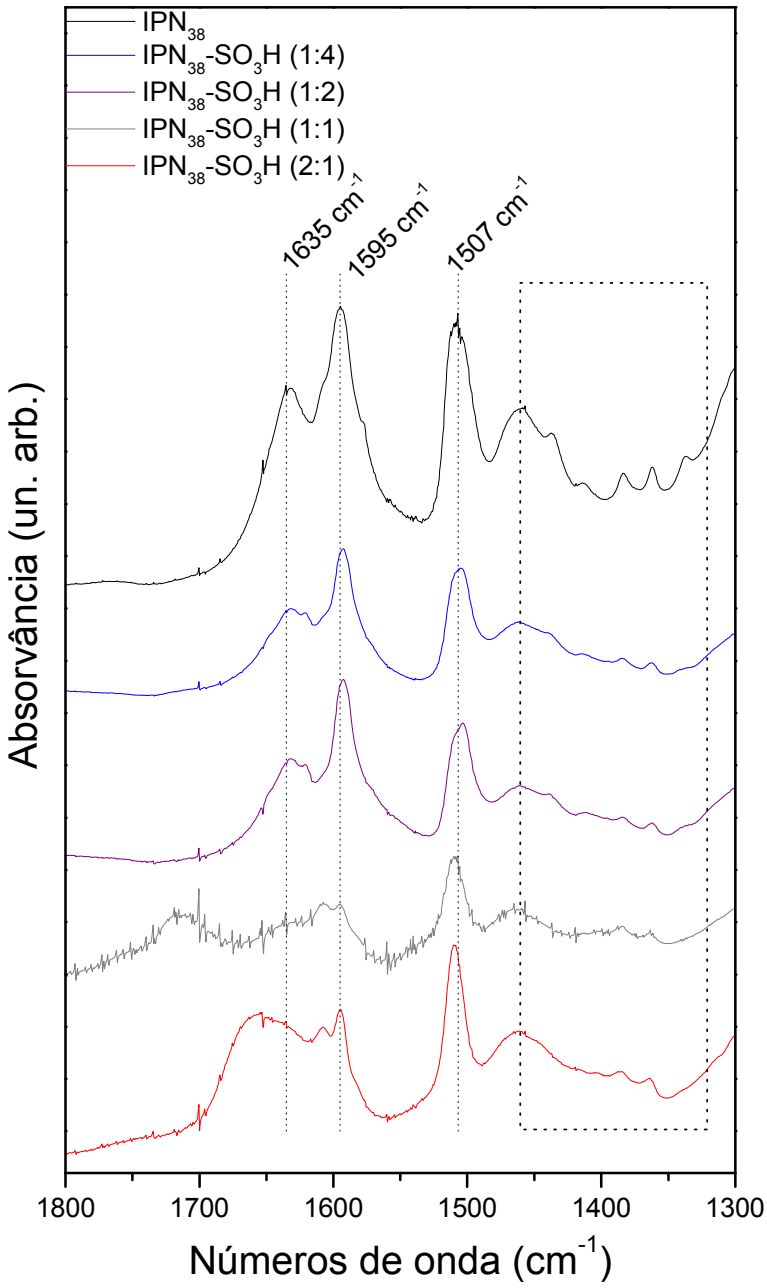


Figura 4.7. Espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H, na região entre 1800 e 1300 cm^{-1}.

Ainda na região entre 1800 e 1300 cm^{-1}, observa-se o pico referente à deformação angular da ligação N-H (simétrica, no plano) [72], reportada, em geral, próxima a 1617 cm^{-1}. Nos espectros das membranas IPN_{38} e IPN_{41}, este modo apresenta-se em 1633 e 1630, respectivamente.

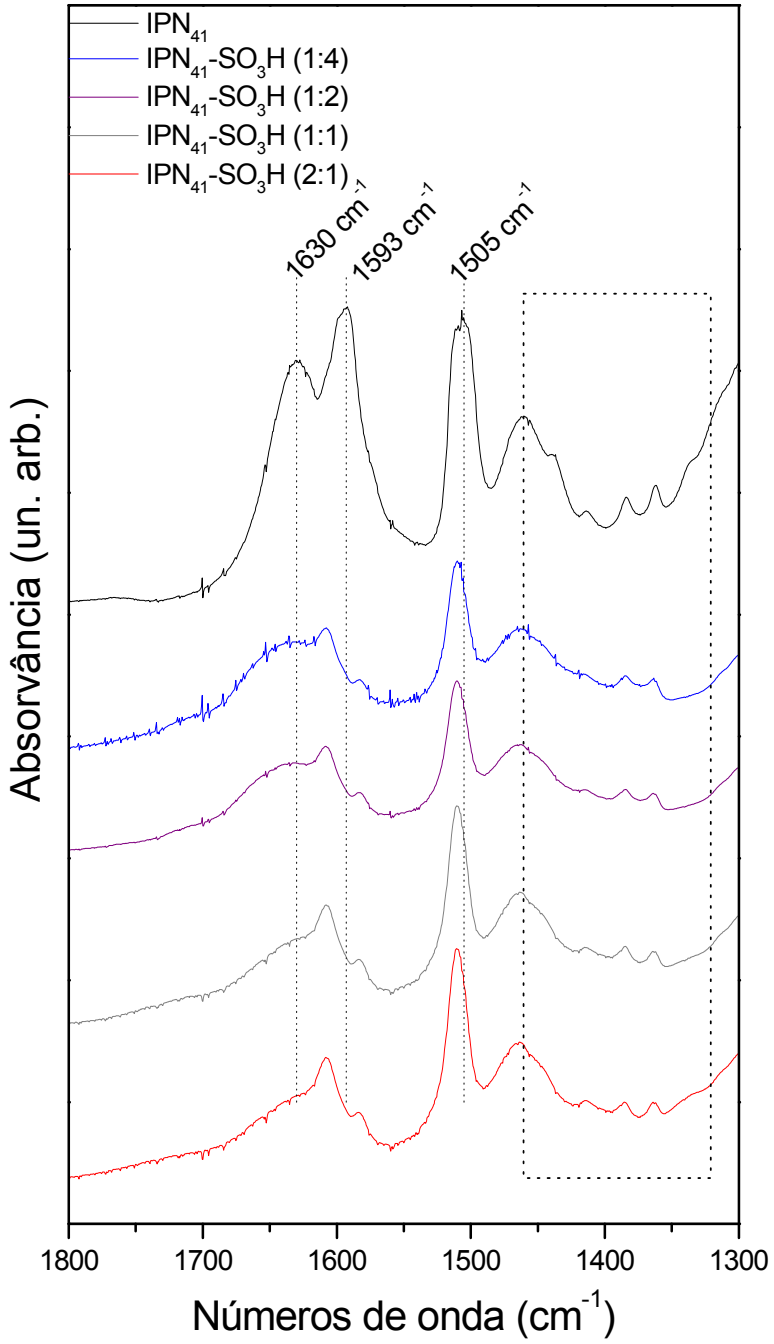


Figura 4.8. Espectros FTIR das membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H, na região entre 1800 e 1300 cm^{-1}.

Para membranas sulfonadas (IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H), estes picos (deformação angular da ligação N-H) deslocam-se para menores números de onda, próximos a 1608 cm^{-1}. Este comportamento evidencia a alteração na rigidez do sistema com a formação da IPN e posterior sulfonação, a qual influencia toda a estrutura da membrana.

Na região mostrada nas Figuras 4.7 e 4.8, não há alteração significativa nas intensidades relativas para cada uma das séries de membranas sulfonadas. Nota-se, no entanto, que os sistemas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H apresentam espectros com características diferentes, evidenciando a influência da concentração de PEI na estrutura das membranas.

Os picos no espectro FTIR da membrana IPN_{38}-SO_3H em 1595 e 1507 cm^{-1} e da membrana IPN_{41}-SO_3H em 1593 e 1505 cm^{-1}, são atribuídos aos modos vibracionais de estiramento ν(C=C) (aromático, para substituído). Adicionalmente, são observados picos entre 1498 e 1365 cm^{-1}, atribuídos a alguns modos vibracionais do grupo metileno, os quais não sofrem alterações significativas com a sulfonação. Os espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{41}, juntamente às membranas sulfonadas, na região entre 1400 e 1000 cm^{-1}, são mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente.

Percebe-se na Figura 4.9 uma contribuição no espectro das membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H com um máximo em 1183 cm^{-1}, atribuída a vibrações axiais do grupo metileno. As alterações na intensidade relativa deste modo indicam que a sulfonação nos anéis aromáticos causou uma modificação também na estrutura alifática do DGEBA e, possivelmente, também do PEI, devido, neste caso, a interações intermoleculares.

Na Figura 4.10 (membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H), este mesmo pico apresenta um máximo em 1184 cm^{-1}, mostrando também um comportamento de alteração nas intensidades relativas com o grau de sulfonação. Evidentemente, apesar do comportamento semelhante desta contribuição em particular, as membranas apresentam um comportamento diferenciado, mesmo possuindo concentrações de PEI em valores próximos.

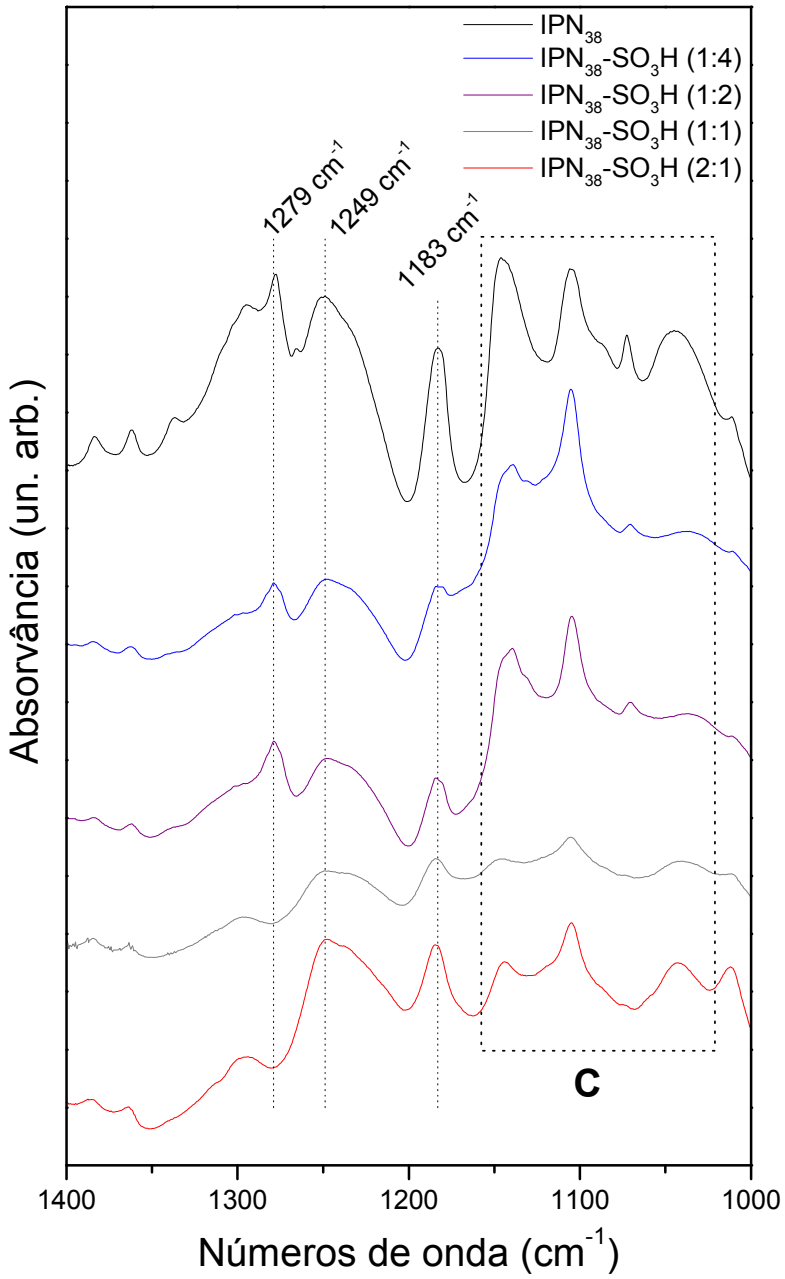


Figura 4.9. Espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H, na região entre 1400 e 1000 cm^{-1}.

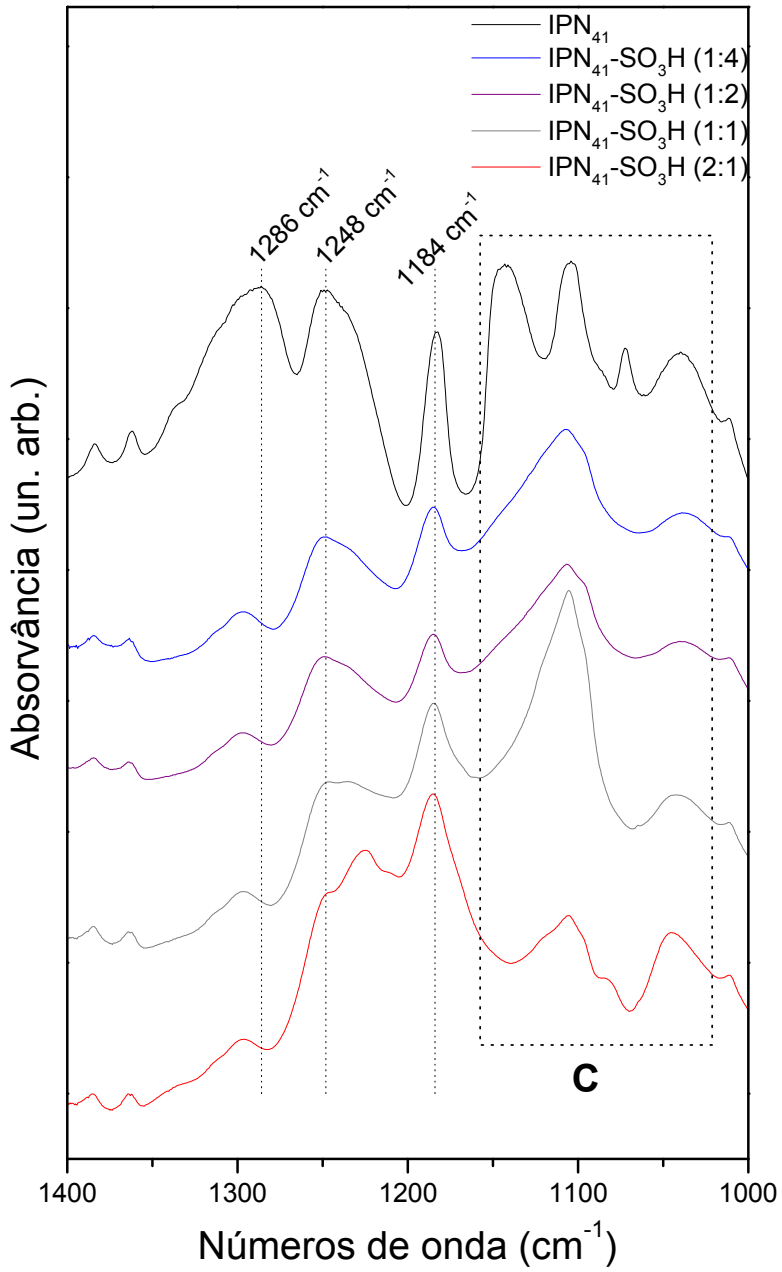


Figura 4.10. Espectros FTIR das membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H, na região entre 1400 e 1000 cm^{-1}.

De acordo com Atorngutjawat e colaboradores [96], verifica-se a presença de bandas associadas a estiramentos assimétricos (onde o próton se coordena com apenas um átomo de oxigênio) e simétrico (onde o próton se coordena com os três átomos de oxigênio presentes no grupo sulfônico) do grupo sulfônico. No presente trabalho, estas bandas foram detectadas em 1249 cm^{-1} para a série de membranas IPN_{38}-SO_3H e em 1248 cm^{-1} para a série de membranas IPN_{41}-SO_3H, como evidenciado nas Figuras 4.9 e 4.10. Essa região tem sido utilizada para a confirmação da presença de grupos sulfônicos ligados covalentemente a anéis

aromáticos e apresenta-se como uma banda normalmente larga devida às diferentes contribuições moleculares originadas pela sulfonação e também pelo comportamento de dissociação do grupo ácido [97].

As bandas na região **C** nas Figuras 4.9 (1141 – 1040 cm^{-1}) e 4.10 e (1105 – 1012 cm^{-1}) na Figura 4.10 são atribuídas a modos vibracionais relacionados aos grupos éter no sistema. Há também nesta região contribuições envolvendo o grupo sulfônico protonado ($-SO_3H$) e ionizado ($-SO_3^-$) [44]. Assim como outros modos já discutidos, esta região também apresenta alterações significativas com o grau de sulfonação do sistema.

As aminas presentes na membrana produzem uma absorção forte associada à deformação axial da ligação C-N com máximo em 1279 cm^{-1} para IPN_{38}-SO_3H (Figura 4.9) e 1286 cm^{-1} para IPN_{41}-SO_3H (Figura 4.10). Este pico apresenta uma diminuição gradual com o aumento do grau de sulfonação, apresentando-se mais intenso para a IPN com maior concentração de PEI.

Os espectros FTIR na região entre 900 e 400 cm^{-1}, para as membranas IPN_{38} e IPN_{41}, acompanhando as amostras sulfonadas, são mostrados na Figura 4.11 e 4.12, respectivamente. Nesta região, as membranas apresentam um pico intenso devido à deformação angular fora do plano do grupo N-H com máximo em 831 cm^{-1} para a IPN_{38}–SO_3H e em 830 cm^{-1} para a IPN_{41}-SO_3H. O duplete com máximos em 722 e 694 cm^{-1} para a membrana IPN_{38} e 721 e 695 cm^{-1} para a membrana IPN_{41} é atribuído aos modos de deformação angular fora do plano do grupo C-H (aromático). Estes picos apresentam uma diminuição significativa em sua intensidade relativa para a série de membranas IPN_{38}–SO_3H, corroborando com as observações anteriores sobre a inserção covalente do grupo sulfônico nos anéis aromáticos. Para a série de membranas IPN_{41}–SO_3H, este duplete não é detectável, sugerindo uma maior efetividade da reação de sulfonação, a qual impediria, em princípio, a presença destes modos no anel. Observa-se ainda, bandas na região entre 544 e 553 cm^{-1}, atribuídas à deformação fora do plano do anel aromático, as quais são mais fortemente afetadas pela sulfonação na série IPN_{41}–SO_3H.

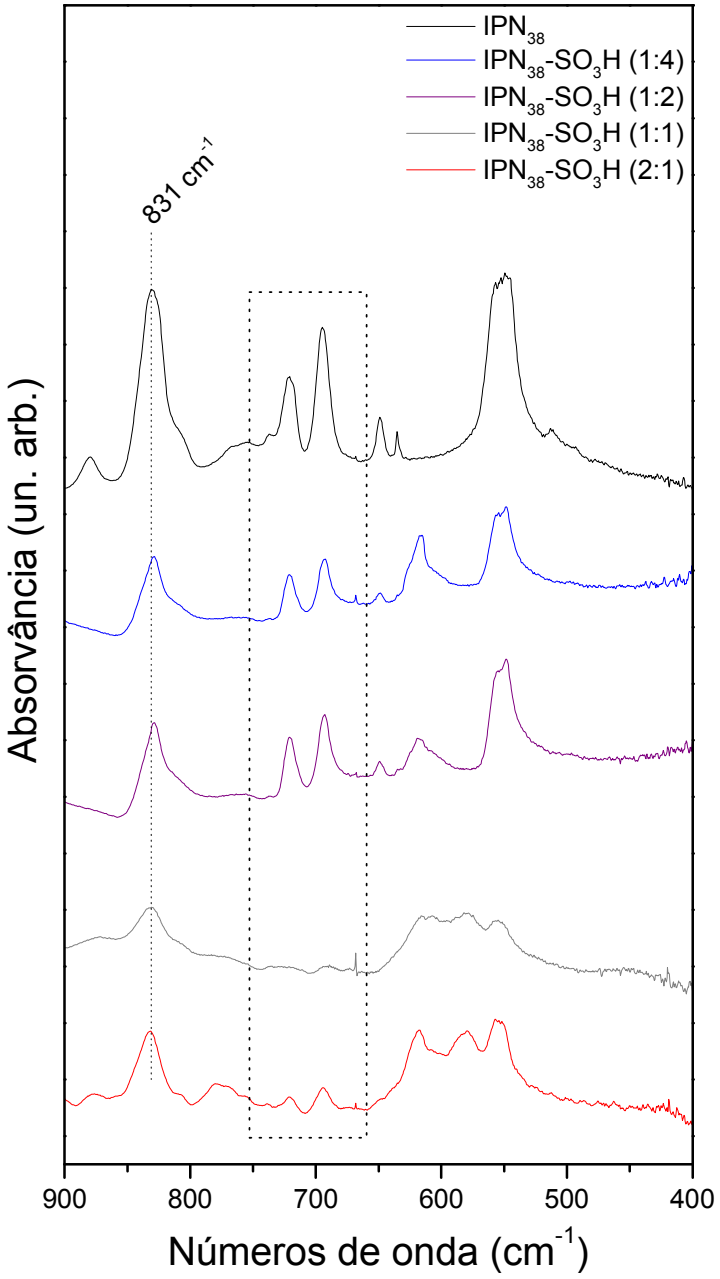


Figura 4.11. Espectros FTIR das membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H, na região entre 900 e 400 cm^{-1}.

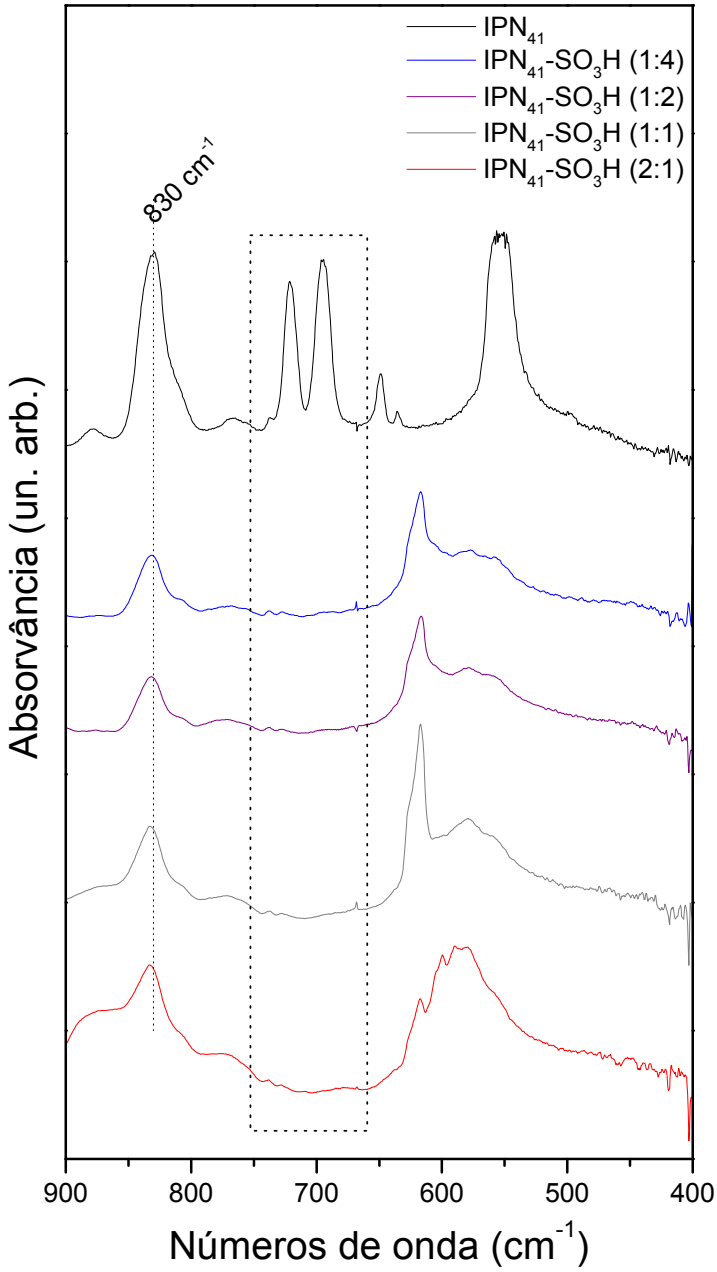


Figura 4.12. Espectros FTIR das membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H, na região entre 900 e 400 cm^{-1}.

A partir da avaliação dos espectros FTIR para as duas séries de membranas, pode-se confirmar a formação das duas IPN com concentrações diferentes de PEI, bem como confirmar a sulfonação (covalente) de ambos os sistemas. Os espectros indicaram ainda que a membrana IPN_{41} apresentou uma sulfonação mais efetiva e que os grupos sulfônicos apresentam-se em equilíbrio entre a forma associada e dissociada. Uma listagem dos modos vibracionais das membranas IPN-SO_3H encontra-se no apêndice A.

4.2.2 Análise semi - quantitativa dos espectros FTIR empregando a intensidade dos picos de absorbância

A Tabela 4.3 lista os valores das razões das intensidades dos picos ν(S-O) e ν(C-X), bem como as concentrações de grupos sulfônicos no Nafion e nas membranas IPN-SO_3H.

Tabela 4.3. Razões $I_{\nu(S\text{-}O)}/I_{\nu(C\text{-}F)}$ e $I_{\nu(S\text{-}O)}/I_{\nu(C\text{-}H)}$ para o Nafion e membranas IPN_{38}–SO_3H, respectivamente, e valores de concentração de grupos sulfônicos.

Membrana	$\frac{I_{\nu(S-O)}}{I_{\nu(C-X)}}$	$[-SO_3H]$ (mol/g)
Nafion	0,6	~ 10^{-6}
IPN_{38}-SO_3H (1:4)	0,38	$6{,}33 \times 10^{-7}$
IPN_{38}-SO_3H (1:2)	0,40	$6{,}67 \times 10^{-7}$
IPN_{38}-SO_3H (1:1)	0,69	$1{,}15 \times 10^{-6}$
IPN_{38}-SO_3H (2:1)	0,53	$8{,}83 \times 10^{-7}$
IPN_{41}-SO_3H (1:4)	2,85	$4{,}75 \times 10^{-6}$
IPN_{41}-SO_3H (1:2)	2,00	$3{,}33 \times 10^{-6}$
IPN_{41}-SO_3H (1:1)	2,63	$4{,}38 \times 10^{-6}$
IPN_{41}-SO_3H (2:1)	1,73	$2{,}88 \times 10^{-6}$

Pode-se perceber, a partir dos valores listados na Tabela 4.3, dois comportamentos distintos em relação às séries de amostras IPN-SO_3H, dependendo da concentração de PEI no sistema. De forma geral, as membranas IPN_{38}-SO_3H apresentam menores concentrações de grupos sulfônicos que o Nafion, exceto para a membrana IPN_{38}-SO_3H (1:1), a qual resultou em um valor próximo ao do Nafion ($1{,}15 \times 10^{-6}$ mol/g –SO_3H). As membranas IPN_{41}-SO_3H, por sua vez, exibiram concentrações mais elevadas, de três a cinco vezes maiores que a concentração de grupos ácidos no Nafion, aproximadamente. Estes valores encontraram-se entre 2,88 e $4{,}75 \times 10^{-6}$ mol/g –SO_3H, corroborando, novamente, com a interpretação de que a sulfonação foi mais efetiva na série de membranas IPN_{41}-SO_3H.

Apesar de não apresentarem valores linearmente crescentes, as concentrações de $–SO_3H$ nas membranas IPN-SO_3H exibiram uma tendência de aumento com o grau de sulfonação nominal (reacional), mostrando que o grau de sulfonação efetivo (real) aumenta à medida que a proporção entre o número de moles do agente sulfonante e o número de moles dos grupos aromáticos no sistema aumenta (a razão de sulfonação).

4.3 Análise Elementar

Os resultados da análise elementar encontram-se listados nas Tabelas 4.4 e 4.5, para as membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H, respectivamente. Devido à insolubilidade das membranas IPN-SO_3H, o método de análise elementar pode ser considerado mais apropriado para estimar o conteúdo de enxofre e, consequentemente, a concentração de grupos sulfônicos nas membranas.

Tabela 4.4 Resultados de análise elementar para as membranas IPN_{38}-SO_3H.

Membranas	% m/m enxofre	Enxofre (mg)	Moles de enxofre	[-SO_3H] (mol/g_{IPN})
IPN_{38}-SO_3H (1:4)	5,20	$1,33 \times 10^{-01}$	$4,16 \times 10^{-06}$	$1,63 \times 10^{-03}$
IPN_{38}-SO_3H (1:2)	5,42	$1,31 \times 10^{-01}$	$4,10 \times 10^{-06}$	$1,69 \times 10^{-03}$
IPN_{38}-SO_3H (1:1)	6,96	$1,40 \times 10^{-01}$	$4,37 \times 10^{-06}$	$2,18 \times 10^{-03}$
IPN_{38}-SO_3H (2:1)	6,97	$2,05 \times 10^{-01}$	$6,40 \times 10^{-06}$	$2,18 \times 10^{-03}$

Tabela 4.5 Resultados de análise elementar para as membranas IPN_{41}-SO_3H.

Membranas	% m/m enxofre	Enxofre (mg)	Moles de enxofre	[-SO_3H] (mol/g_{IPN})
IPN_{41}-SO_3H (1:4)	6,01	$3,61 \times 10^{-01}$	$1,13 \times 10^{-05}$	$1,88 \times 10^{-03}$
IPN_{41}-SO_3H (1:2)	7,07	$5,00 \times 10^{-01}$	$1,56 \times 10^{-05}$	$2,21 \times 10^{-03}$
IPN_{41}-SO_3H (1:1)	8,56	$7,33 \times 10^{-01}$	$2,29 \times 10^{-05}$	$2,68 \times 10^{-03}$
IPN_{41}-SO_3H (2:1)	8,74	$7,64 \times 10^{-01}$	$2,39 \times 10^{-05}$	$2,73 \times 10^{-03}$

A análise elementar indicou que todas as membranas IPN-SO_3H apresentaram valores de concentração de grupos sulfônicos na ordem de 10^{-3} mol/g. Estes valores apresentam um aumento com uma tendência mais definida, comparando-se com a abordagem semi-quantitativa a partir dos espectros FTIR.

Em geral, as membranas IPN_{41}-SO_3H apresentaram maiores concentrações de grupos sulfônicos, mais uma vez em concordância com as observações anteriores. Estes valores de concentração sugerem que as membranas apresentam um teor relativamente elevado de grupos protogênicos, o que vai influenciar nas propriedades destas membranas, em particular, na condutividade protônica.

Na Figura 4.13 encontra-se a dependência da concentração de grupos sulfônicos com o grau de sulfonação nominal, calculado pela abordagem espectroscópica e por análise elementar.

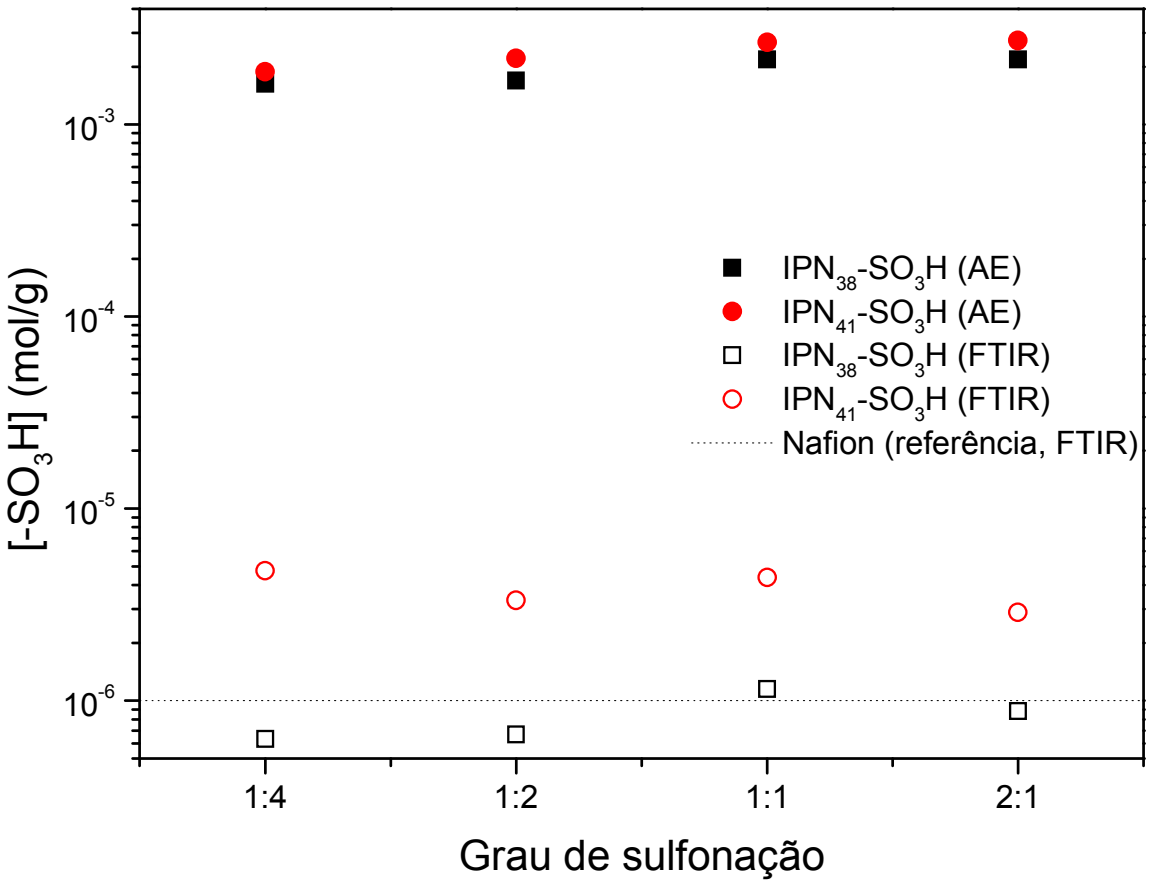


Figura 4.13. Concentração de grupos sulfônicos em função do grau de sulfonação nominal.

A pesar da diferença nas ordens de magnitude dos valores de concentração estimados por ambos os métodos, pode-se perceber algumas similaridades, em especial a maior concentração de grupos $–SO_3H$ nas membranas contendo maior concentração de PEI. Devido à maior precisão da técnica de análise elementar, os valores estimados apresentaram uma variação mais coerente com o grau de

sulfonação nominal, sendo também da ordem de 10^3 vezes aqueles encontrados pela abordagem por FTIR. Por sua vez, a abordagem utilizando as intensidades dos picos FTIR depende fortemente do padrão utilizado como referência (o próprio Nafion) e, consequentemente, foram encontrados valores de concentração próximos aos da referência (10^{-6} mol/g).

4.4 Absorção de Água

Polímeros epoxídicos apresentam excelentes propriedades em respeito à absorção da água e, por isso, são de grande interesse em aplicações onde estes sistemas poliméricos apresentam-se sob condições de volume controlado [98]. As propriedades das membranas para utilização como eletrólitos poliméricos condutores de prótons, em especial a capacidade de absorção de água e o comportamento hidrofílico destas, são características muito desejáveis e de extrema importância para o desempenho de uma célula a combustível do tipo PEMFC [99]. O fluxo de água através da membrana afeta o desempenho da célula, principalmente de três maneiras:

i. Desidratando regiões da membrana do lado do catodo e afetando a condutividade protônica através da membrana (gradiente de hidratação);

ii. Promovendo o acúmulo de água no catodo da célula, dificultando a difusão do O_2 até o catalisador;

iii. Minimizando os efeitos negativos do fluxo eletro-osmótico pela difusão de retorno de água do catodo para o anodo.

As porcentagens de absorção de água para as membranas IPN_{38}, IPN_{38}-SO_3H, IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H estão listadas nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6. Absorção de água para as membranas IPN_{38} e IPN_{38}–SO_3H.

Membrana	massa úmida (g)	massa seca (g)	% Absorção H_2O
IPN_{38}	0,0286±0,0016	0,0230±0,0012	19,58±0,18
IPN_{38}–SO_3H (1:4)	0,0410± 0,0212	0,0314±0,0164	23,41±0,28
IPN_{38}–SO_3H (1:2)	0,0603±0,0078	0,0443±0,0057	26,53±0,11
IPN_{38}–SO_3H (1:1)	0,1105±0,0891	0,0760±0,0623	31,22±0,59
IPN_{38}–SO_3H (2:1)	0,0601±0,0013	0,0401±0,0004	33,27±0,72

Tabela 4.7. Absorção de água para as membranas IPN_{41} e IPN_{41}–SO_3H.

Membrana	massa úmida (g)	massa seca (g)	% Absorção H_2O
IPN_{41}	0,1360±0,0141	0,1080±0,0120	20,58±0,54
IPN_{41}–SO_3H (1:4)	0,1245±0,0144	0,0938±0,0113	24,65±0,39
IPN_{41}–SO_3H (1:2)	0,0954±0,0045	0,0644±0,0020	32,49±0,66
IPN_{41}–SO_3H (1:1)	0,2789±0,0110	0,1732±0,0064	37,89±0,17
IPN_{41}–SO_3H (2:1)	0,1842±0,0071	0,0984±0,0024	46,57±0,77

As membranas estudadas apresentaram absorção de água entre 19 e 46 %, cujos teores de absorção aumentaram com o grau de sulfonação. Como a concentração de PEI nas duas séries de membranas tem valores próximos, foi detectada apenas uma pequena diferença no teor de absorção de água para as membranas não sulfonadas. Em geral, a série de membranas IPN_{41}-SO_3H apresentou uma maior absorção de água, muito provavelmente devido a uma mais efetiva sulfonação deste sistema em relação àquele contendo menor concentração de PEI. As membranas IPN-SO_3H apresentam maiores porcentagens de absorção de água comparadas com as membranas IPN_{38} e IPN_{41}. Este comportamento demonstra a importância da inserção dos grupos sulfônicos no aumento da absorção de água, sendo um fator importante para a aplicação destas membranas em PEMFC.

Os resultados de absorção de água são comparáveis a valores reportados na literatura para membranas Nafion-117 [83]. De fato, os valores obtidos para as membranas IPN-SO_3H (entre 23 e 46%) são superiores àqueles descritos para o Nafion (21,2%), um resultado extremamente promissor para a futura aplicação da membrana em PEMFC. A absorção de água em diferentes teores também acarreta mudanças estruturais e dinâmicas na membrana, seja em estado estacionário ou sob condições de fluxo. Essas mudanças são significativas mesmo

quando o teor de água absorvido pela membrana é mínimo e ocorre um aumento no transporte iônico de forma geral [100]. Assim, a estrutura e o tamanho dos domínios hidrofílicos têm consequências diretas nas propriedades de transporte dos prótons dentro das membranas.

4.5 Análise térmica: TG e DTG

A estabilidade térmica das membranas for avaliada por termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG, correspondendo à curva da primeira derivada em relação à temperatura), buscando verificar o perfil de degradação dos materiais e a resistência térmica das membranas obtidas no presente trabalho.

A TG permite avaliar a estabilidade térmica das membranas sob atmosfera de nitrogênio e foi realizada para as membranas IPN_{38}, IPN_{41}, IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H. As curvas de TG e DTG são mostradas nas Figuras 4.14 e 4.15 para as membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H, respectivamente. Os valores de temperatura inicial de decomposição (T_{ini}), temperatura máxima do processo (T_{max}) e temperatura final (T_{fin}) foram obtidas a partir das curvas de TG e DTG, assim como a variação de massa (Δm) para cada etapa descrita. Cada temperatura de início de decomposição (para cada etapa) foi considerada a partir da variação de 2% na massa da amostra ($T_{ini} = T_{2\%}$).

A membrana IPN_{38} apresenta decomposição térmica em duas etapas nitidamente separáveis, das quais a primeira corresponde à eliminação de água do sistema. Da mesma forma, as membranas IPN_{38}-SO_3H também apresentam esta etapa inicial e, nesta série de amostras, as temperaturas de início de perda de água encontram-se abaixo de 100 ^oC. Apesar de iniciar-se em temperaturas inferiores à 100 ^oC, as membranas IPN_{38}-SO_3H apresentam retenção de água até temperaturas próximas a 200 ^oC, definindo uma faixa de temperatura suficientemente ampla para a sua aplicação em PEMFC no estado hidratado. A decomposição das membranas (excluindo-se a eliminação de água) inicia-se entre aproximadamente 238 e 258 ^oC, para diferentes graus de sulfonação. A etapa final de decomposição é responsável pela eliminação da massa residual nas amostras e, para esta série de membranas, ocorre, em geral, na faixa de temperatura entre 440 e 680 ^oC.

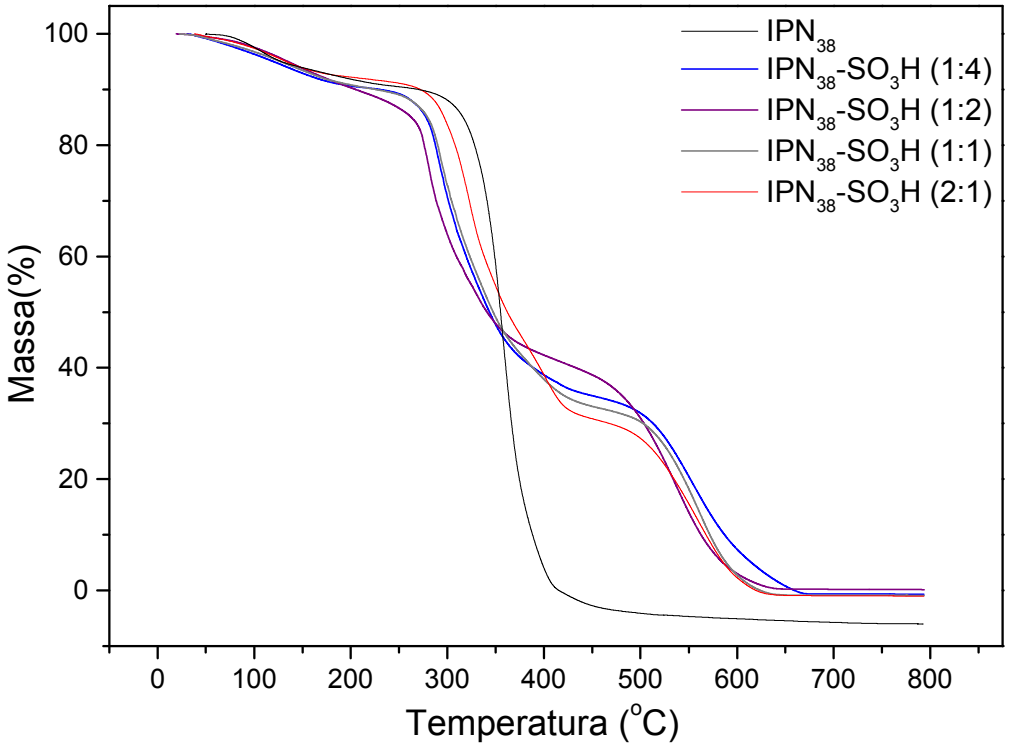


Figura 4.14. Curvas de TG para as membranas IPN_{38} e IPN_{38}–SO_3H.

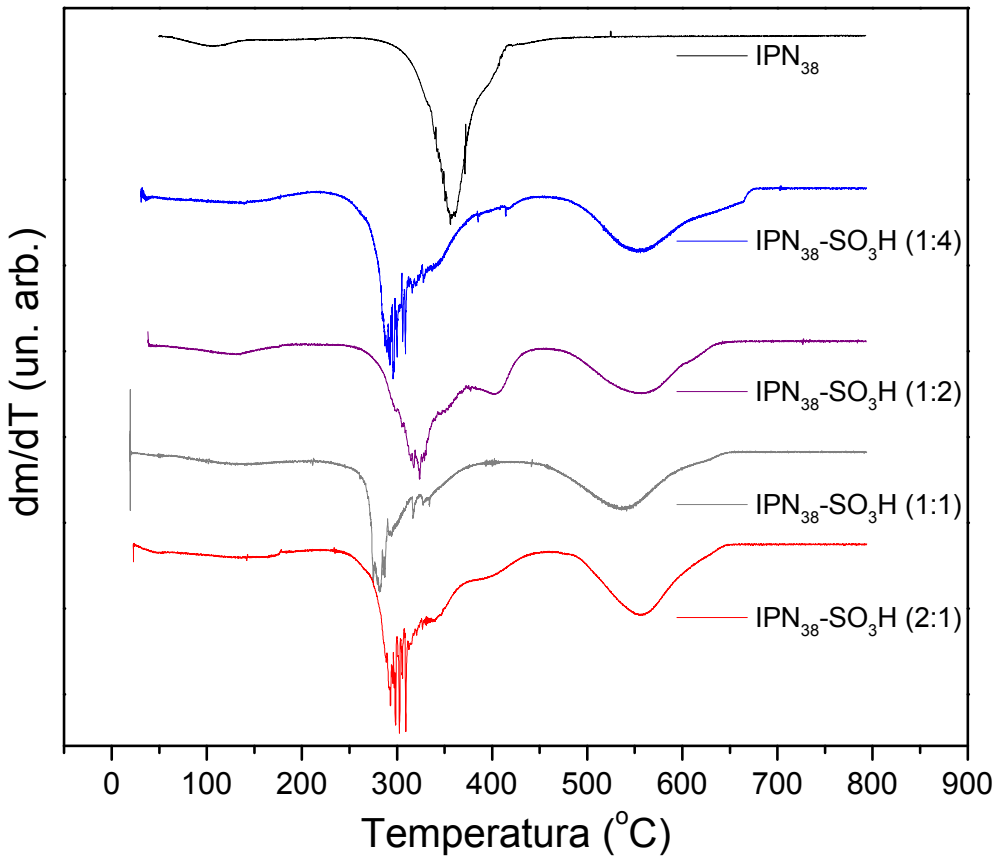


Figura 4.15. Curvas de DTG para as membranas IPN_{38} e IPN_{38}–SO_3H.

Tabela 4.8. Etapas de termodecomposição, temperaturas características e valores de perda de massa para as membranas IPN_{38} e IPN_{38}-SO_3H.

IPN_{38}	**T_{ini} (°C) ***	**T_{max} (°C) *,#**	**T_{fin} (°C) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	63	106	142	7
Etapa 2	279	356	514	92
			Massa residual (%)	1
IPN_{38}-SO_3H (1:4)	**T_{ini} (°C) ***	**T_{max} (°C) *,#**	**T_{fin} (°C) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	74	137	208	10
Etapa 2	245	295 / 336	442	76
Etapa 3	489	553	680	14
			Massa residual (%)	0
IPN_{38}-SO_3H (1:2)	**T_{ini} (°C) ***	**T_{max} (°C) *,#**	**T_{fin} (°C) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	94	132	183	9
Etapa 2	258	322 / 403	427	42
Etapa 3	443	550	647	49
			Massa residual (%)	0
IPN_{38}-SO_3H (1:1)	**T_{ini} (°C) ***	**T_{max} (°C) *,#**	**T_{fin} (°C) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	75	134	207	10
Etapa 2	249	281 / 325	409	53
Etapa 3	454	536	650	47
			Massa residual (%)	0
IPN_{38}-SO_3H (2:1)	**T_{ini} (°C) ***	**T_{max} (°C) *,#**	**T_{fin} (°C) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	100	154	197	8
Etapa 2	238	300 / 391	446	61
Etapa 3	478	557	648	31
			Massa residual (%)	0

* Precisão de ±0,001 °C
# T_{max} obtida a partir das curvas DTG

As curvas de TG e DTG são mostradas nas Figuras 4.16 e 4.17 para as membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H, respectivamente.

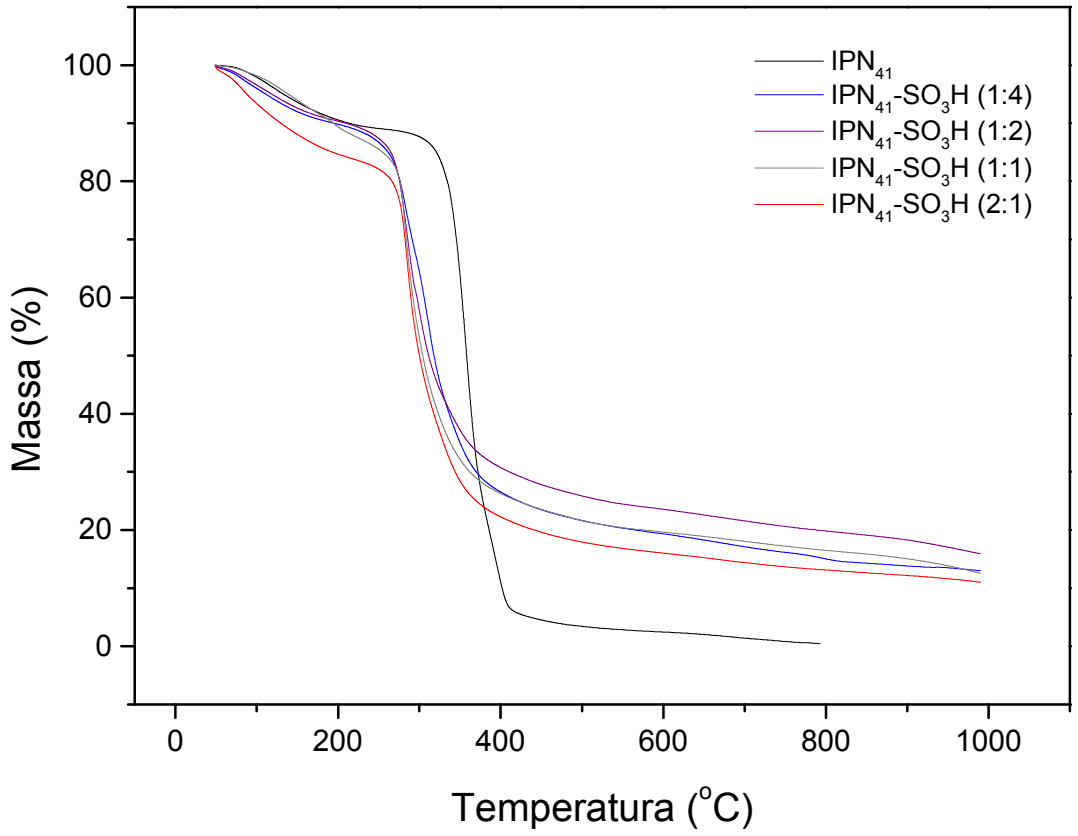


Figura 4.16. Curvas de TG para as membranas IPN_{41} e IPN_{41}–SO_3H.

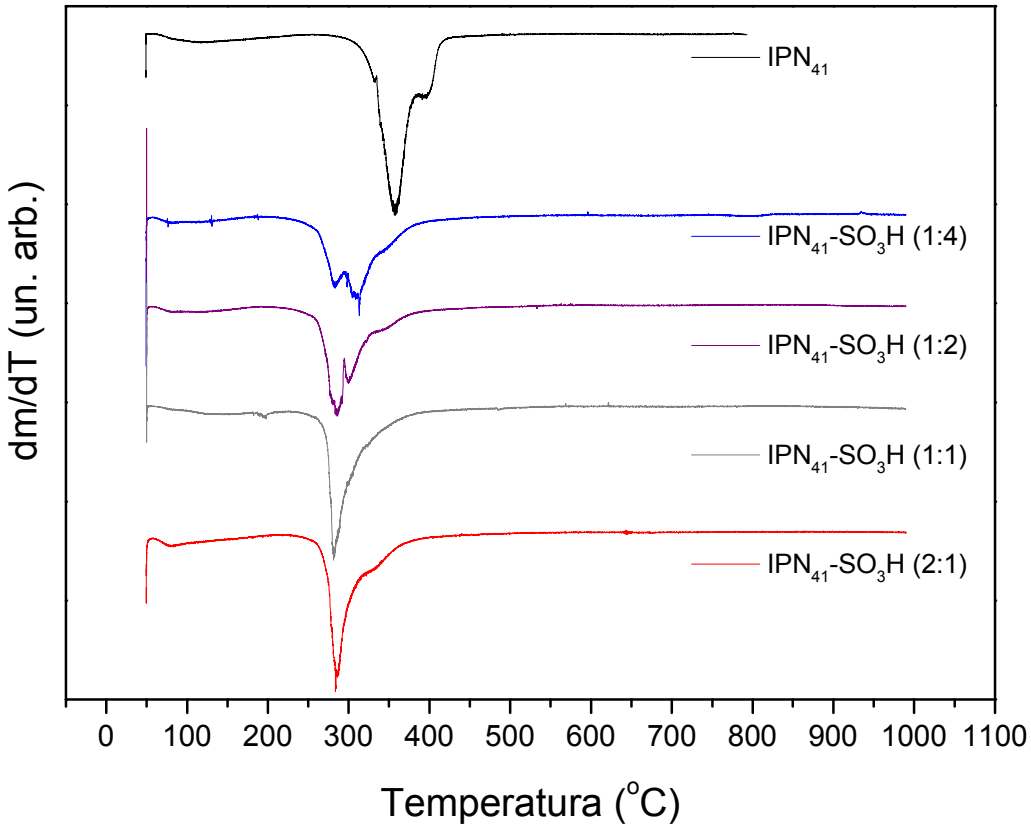


Figura 4.17. Curvas de DTG para as membranas IPN_{41} e IPN_{41}–SO_3H.

Tabela 4.9. Etapas de termodecomposição, temperaturas características e valores de perda de massa para as membranas IPN_{41} e IPN_{41}-SO_3H.

IPN_{41}	**T_{ini} (^oC) ***	**T_{max} (^oC) *,#**	**T_{fin} (^oC) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	75	108	222	11
Etapa 2	333	357 / 400	425	87
			Massa residual (%)	2
IPN_{41}-SO_3H (1:4)	**T_{ini} (^oC) ***	**T_{max} (^oC) *,#**	**T_{fin} (^oC) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	78	109	229	12
Etapa 2	233	282 / 311	435	64
Etapa 3	435	--	--	11
			Massa residual (%)	13
IPN_{41}-SO_3H (1:2)	**T_{ini} (^oC) ***	**T_{max} (^oC) *,#**	**T_{fin} (^oC) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	82	119	226	11
Etapa 2	227	286 / 301	392	61
Etapa 3	392	--	--	22
			Massa residual (%)	16
IPN_{41}-SO_3H (1:1)	**T_{ini} (^oC) ***	**T_{max} (^oC) *,#**	**T_{fin} (^oC) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	97	133	221	12
Etapa 2	252	282 / 323	399	63
Etapa 3	399	--	--	12
			Massa residual (%)	13
IPN_{41}-SO_3H (2:1)	**T_{ini} (^oC) ***	**T_{max} (^oC) *,#**	**T_{fin} (^oC) ***	**Δm (%)**
Etapa 1	66	81	224	17
Etapa 2	236	285 / 329	402	65
Etapa 3	402	--	--	7
			Massa residual (%)	11

* Precisão de ±0,001 ^oC
\# T_{max} obtida a partir das curvas DTG

De forma geral, as membranas IPN_{41}-SO_3H apresentam a primeira etapa associada à eliminação de água ocorrendo entre 66 e 229 ^oC indicando, assim como para a série de membranas IPN_{38}-SO_3H, um comportamento de retenção de água até altas temperaturas. O início da decomposição (marcado por T_{ini}) foi detectado entre 227 e 252 ^oC, o qual pode ser considerado como uma estabilidade térmica adequada para aplicação destas membranas em PEMFC.

As duas séries de membranas apresentam uma tendência de aumento da massa de água eliminada até 200 ^{o}C com o grau de sulfonação, evidenciando uma maior hidrofilicidade com o aumento do número de grupos sulfônicos no sistema. É importante ainda destacar que estas amostras foram secas (em dessecador) previamente à análise por TG, indicando que as quantidades de água retida nas membranas correspondem a uma situação de equilíbrio sob condições de baixa umidade. Estruturalmente, estas moléculas de água se encontram ligadas a grupos sulfônicos, formando *clusters* em domínios hidratados sob duas formas preferenciais, como descrito por FTIR:

$IPN\text{-}SO_3H(H_2O)_n$ forma hidratada associada

$IPN\text{-}SO_3^-(H_2O)_{n-1}(H_3O^+)$ forma hidratada dissociada

Estes *clusters* são nucleados por grupos sulfônicos, os quais também atuam como grupos protogênicos no sistema.

A segunda etapa de decomposição das membranas $IPN_{38}\text{-}SO_3H$ e $IPN_{41}\text{-}SO_3H$ evidenciou dois processos parcialmente concomitantes, os quais foram agrupados em uma única etapa (Etapa 2). Estes dois processos correspondem a duas temperaturas de máximo na curva DTG, como listado nas Tabelas 4.8 e 4.9. Um destes dois processos está associado à reação de dessulfonação, a qual ocorre entre 200 e 400 ^{o}C [101] e é comum a polímeros sulfonados. O outro processo nesta faixa de temperatura é a degradação das cadeias poliméricas, levando à completa eliminação de massa (como na série $IPN_{38}\text{-}SO_3H$) ou à formação de uma massa residual, correspondente a estruturas amorfas de carbono e nitrogênio (série $IPN_{41}\text{-}SO_3H$). Perdas de massa similares são observadas na literatura para outros polímeros sulfonados até cerca de 250 ^{o}C como observado por Schmeisser e colaboradores, que sulfonaram e estudaram a estabilidade térmica de S-PEEK [41].

Enquanto as membranas $IPN_{38}\text{-}SO_3H$ apresentam a terceira etapa de decomposição levando completa eliminação de massa das amostras, a série $IPN_{41}\text{-}SO_3H$ exibe esta mesma etapa mais contínua, estendendo-se desde o final da etapa anterior até o limite de temperatura estudado. Nestas amostras, detectou-se a permanência de uma massa residual entre 11 e 16 % (da massa original) a 1000 ^{o}C.

Nas membranas IPN_{38}-SO_3H, a terceira etapa de decomposição inicia-se em temperaturas superiores a 443 ^oC e apresenta um máximo próximo a 550 ^oC de forma sistemática, independente do grau de sulfonação, indicando que se trata de um processo de decomposição das cadeias principais que compõem a membrana. Em geral, membranas sulfonadas tendem a apresentar uma diminuição da temperatura de decomposição com o grau de sulfonação.

No presente trabalho, as membranas IPN-SO_3H apresentaram temperaturas de decomposição (após a etapa de desidratação) próximas a 250 ^oC, enquanto as membranas IPN_{38} e IPN_{41} tiveram seu processo de decomposição térmica iniciado em 279 e 333 ^oC, respectivamente. Apesar da diminuição da temperatura de decomposição com a sulfonação (como esperado para este tipo de sistema), os valores obtidos ainda se encontram em uma faixa de temperatura superior àquela usualmente empregada em dispositivos PEMFC, entre 60 e 120 ^oC [79].

De uma forma geral, percebe-se uma diminuição da estabilidade térmica, à medida que aumenta o grau de sulfonação. Perdas de massa de até 35% ocorrem para as amostras IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H em temperaturas inferiores a 350 ^oC. Em temperaturas próximas a 250 ^oC, o processo de decomposição da PEI possivelmente ocorre simultaneamente a outros processos de decomposição, já que este polímero apresenta uma faixa de decomposição entre 270 e 280 ^oC aproximadamente, enquanto que os homopolímeros do DGEBA usualmente sofrem decomposição entre 350 e 400 ^oC [102]. Segundo alguns autores, ainda para temperaturas maiores, pode ocorrer a eliminação de grupos sulfônicos na faixa entre 300 e 400 ^oC, como no trabalho de Jiang e colaboradores [103] ou como ocorre em membranas de Nafion [104]. Uma análise quantitativa das etapas de decomposição pode ser realizada a partir da observação dos valores listados nas Tabelas 4.8 e 4.9. As etapas de decomposição podem ser resumidas no quadro abaixo (Tabela 4.10.):

Tabela 4.10. Etapas de decomposição nas membranas IPN-SO_3H.

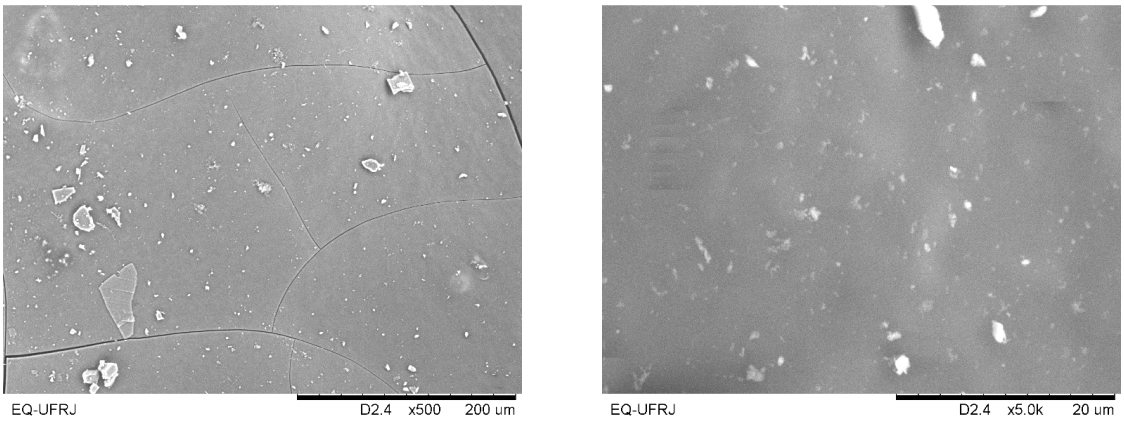
	T < 230 ^oC	230 ^oC < T < 440 ^oC	T > 440 ^oC
Processos	Desidratação	Dessulfonação e degradação das cadeias	Decomposição dos produtos

De acordo com os dados obtidos, ocorre uma inversão na estabilidade térmica das membranas com a sulfonação. Enquanto a membrana IPN_{41} apresenta maior estabilidade térmica que a IPN_{38}, as membranas sulfonadas IPN_{41}-SO_3H apresentam maior estabilidade que as da série IPN_{38}-SO_3H, em graus de sulfonação equivalentes.

De forma geral, não pode se afirmar que em cada uma das etapas de decomposição os processos ocorram isoladamente nestas faixas de temperatura, podendo, no entanto haver superposição de eventos térmicos e termoquímicos, gerando uma faixa de comportamento nos intervalos de temperatura estudados.

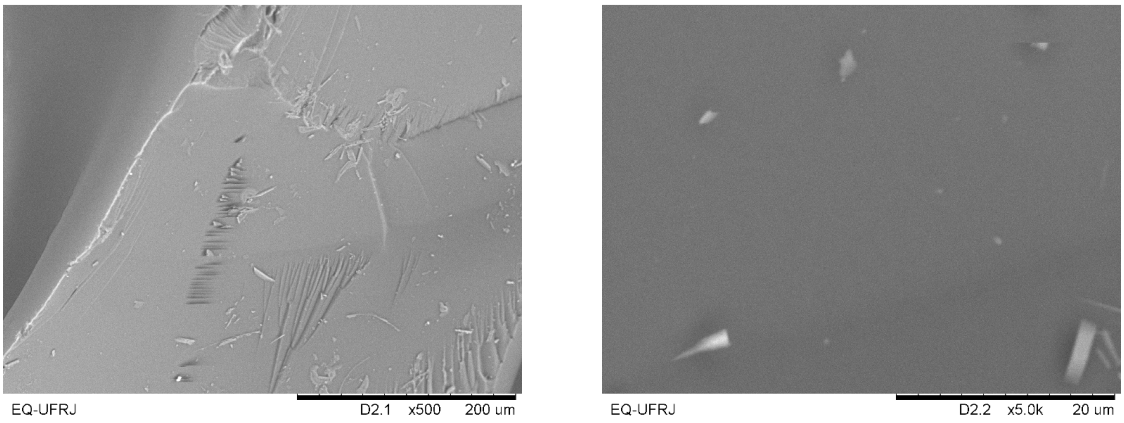
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido uma importante ferramenta para a análise das modificações morfológicas causadas pela sulfonação das membranas IPN. Na Figura 4.18 mostram-se as imagens MEV para a membrana IPN_{38} e na Figura 4.19 para a IPN_{41}, em duas diferentes ampliações: 500x e 5000x.



(a) (b)

Figura 4.18. Imagem MEV da membrana IPN_{38} em diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 5000x.



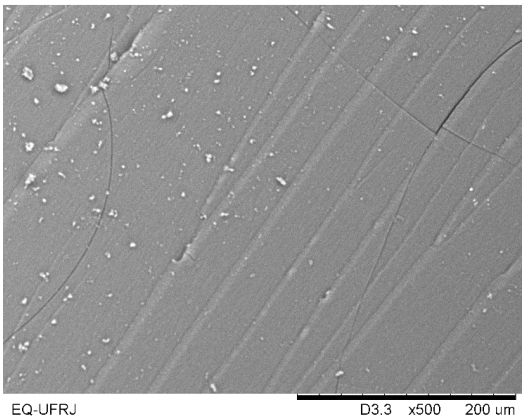
(a) (b)

Figura 4.19. Imagem MEV da membrana IPN_{41} em diferentes ampliações: (a) 500x; (b) 5000x.

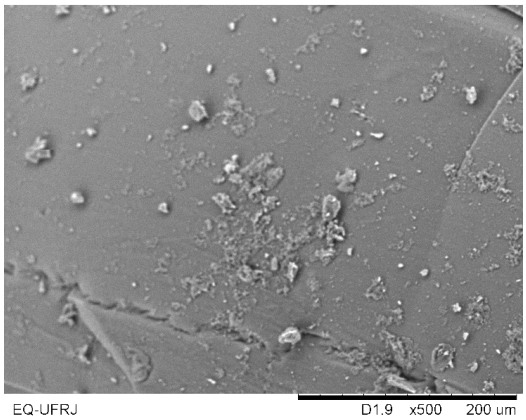
O estudo por MEV foi usado para observar a morfologia das membranas e verificar a homogeneidade do material. As membranas IPN_{38} e IPN_{41} apresentaram uma superfície compacta e contínua, com boa homogeneidade ao longo das amostras e em diferentes graus de ampliação. Devido à concentração de PEI em ambas as amostras ser próxima, foram observadas morfologias semelhantes, as quais evidenciam uma estrutura contínua e sem porosidade na escala observada. São ainda detectadas algumas irregularidades na superfície, provavelmente causadas por efeitos mecânicos durante a evaporação do solvente para formação das membranas.

Nas Figuras 4.20 e 4.21 são mostradas as imagens MEV das membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H numa ampliação de 500x. As imagens das membranas IPN_{38}-SO_3H revelam uma morfologia superficial levemente dependente do grau de sulfonação da amostra. Em comparação à membrana IPN_{38}, a superfície das membranas IPN_{38}-SO_3H (1:4) e IPN_{38}-SO_3H (1:2) não apresentou alterações significativas, exceto pela formação de algumas regiões com maior irregularidade. A membrana IPN_{38}-SO_3H (1:4), particularmente, exibiu uma morfologia indistinta da observada para a membrana original.

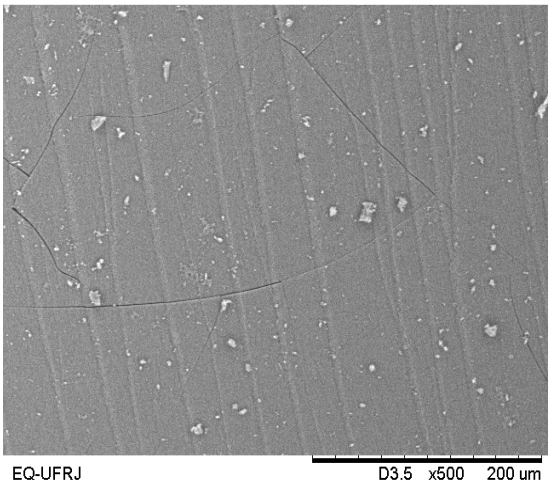
A morfologia da membrana IPN_{38}-SO_3H (1:2) exibiu algumas formações destacadas sobre a superfície, distribuídas de forma homogênea pela membrana.



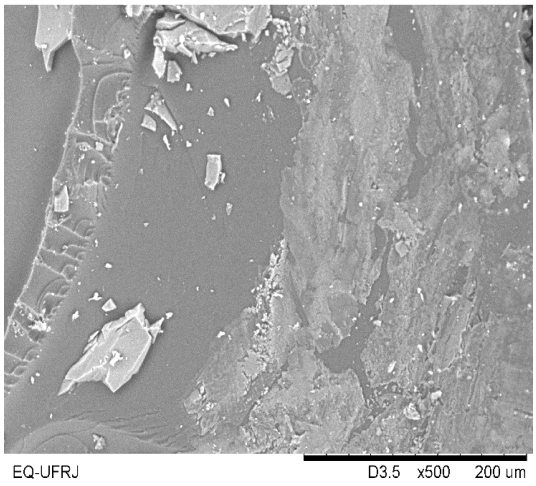
IPN_{38}-SO_3H (1:4)



IPN_{38}-SO_3H (1:2)



IPN_{38}-SO_3H (1:1)

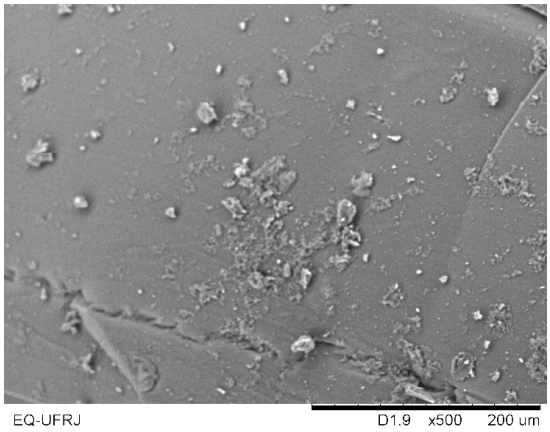


IPN_{38}-SO_3H (2:1)

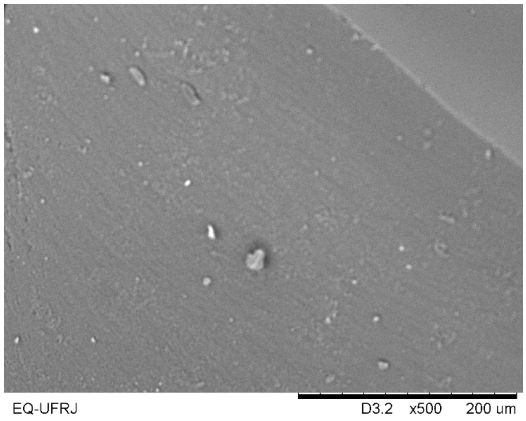
Figura 4.20. Imagem MEV da membrana IPN_{38}–SO_3H em diferentes graus de sulfonação (500x).

A morfologia das membranas IPN_{38}-SO_3H apresenta somente alterações sutis em função do grau de sulfonação, evidenciando a manutenção da estrutura superficial nos sistemas IPN_{38}-SO_3H (1:4), IPN_{38}-SO_3H (1:2) e IPN_{38}-SO_3H (1:1). A imagem MEV da membrana IPN_{38}-SO_3H (2:1), com o maior grau de sulfonação da série, no entanto, mostra formações diferentes, as quais podem ser associadas, provavelmente, ao efeito oxidante do agente de sulfonação em alta concentração, o qual atua mais efetivamente sobre a superfície da membrana que no seu interior (*bulk*). A importância da caracterização da morfologia de membranas poliméricas tem sido discutida em diversos trabalhos sobre sistemas epoxídicos, dentre os quais IPN e blendas [99].

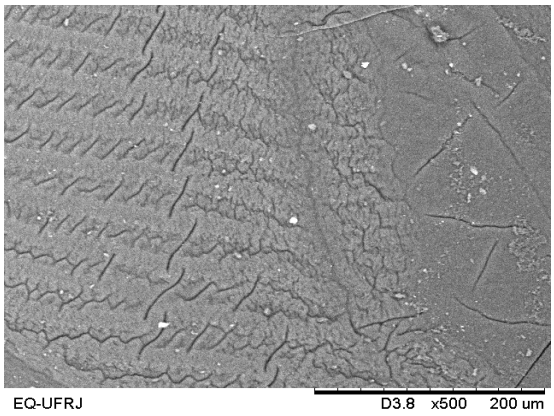
A partir das imagens MEV obtidas, não há evidência de separação de fases no sistema para os graus de sulfonação estudados.



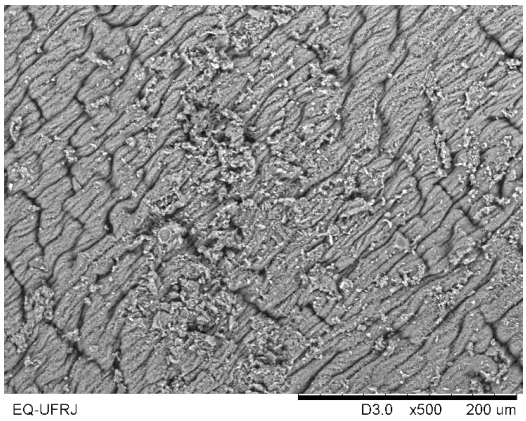
IPN_{41}-SO_3H (1:4)



IPN_{41}-SO_3H (1:2)



IPN_{41}-SO_3H (1:1)



IPN_{41}-SO_3H (2:1)

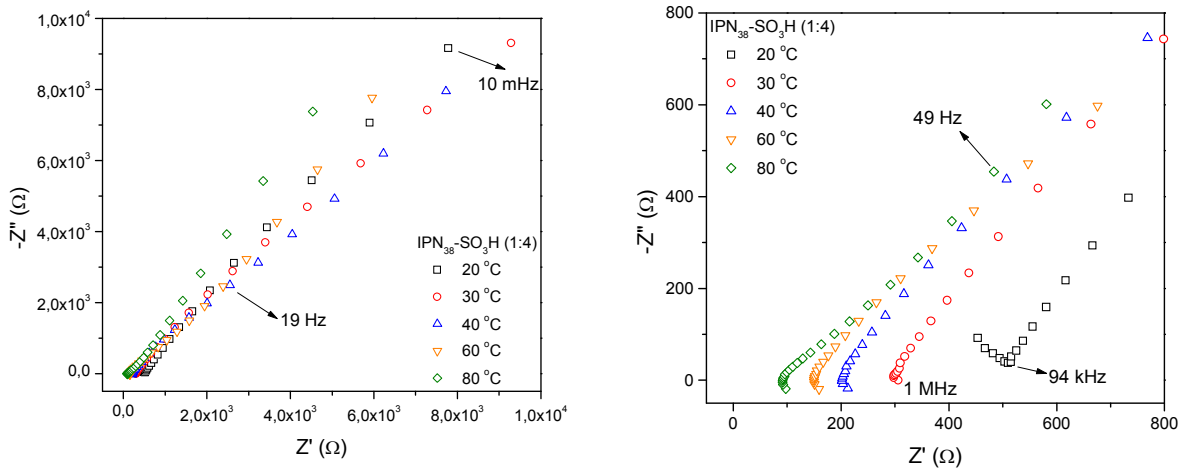
Figura 4.21. Imagem MEV da membrana IPN_{41}–SO_3H em diferentes graus de sulfonação (500x).

A morfologia das membranas IPN_{41}-SO_3H (1:4) e IPN_{41}-SO_3H (1:2) apresenta-se semelhante àquela observada para as membranas IPN_{41}. Estas amostras, em particular, exibem uma morfologia compacta e contínua, a qual não persiste em maiores graus de sulfonação. Para estes (graus de sulfonação 1:1 e 2:1), as membranas apresentam uma morfologia menos homogênea, com irregularidades periodicamente distribuídas pela superfície. Estas irregularidades foram medidas e apresentaram, para a membrana IPN_{41}-SO_3H (1:1), um valor médio (linear) de 35±8,8 μm, enquanto para a membrana com grau de sulfonação 2:1 este valor foi de 739±154 μm. A presença destas formações evidencia o efeito oxidante mais pronunciado do agente de sulfonação em maiores concentrações, o qual atua de forma uniforme pela superfície. Apesar destas irregularidades, considera-se que este efeito não se propague até o *bulk* das membranas, dada a pequena penetração superficial observada. Em especial para a membrana IPN_{41}-SO_3H (1:1), a superfície

apresenta, ainda, homogeneidade e regularidade suficiente para sua aplicação em PEMFC. Outros sistemas descritos na literatura, nos quais são detectadas morfologias co-contínuas em membranas baseadas em semi-IPN [17], utilizam a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) na detecção de formações da ordem de alguns nanômetros, enquanto no presente trabalho, as membranas IPN-SO_3H foram estudadas observando-se, no máximo, estruturas de 20 μm. Nesta ampliação, as membranas apresentaram boa homogeneidade e regularidade, como já discutido.

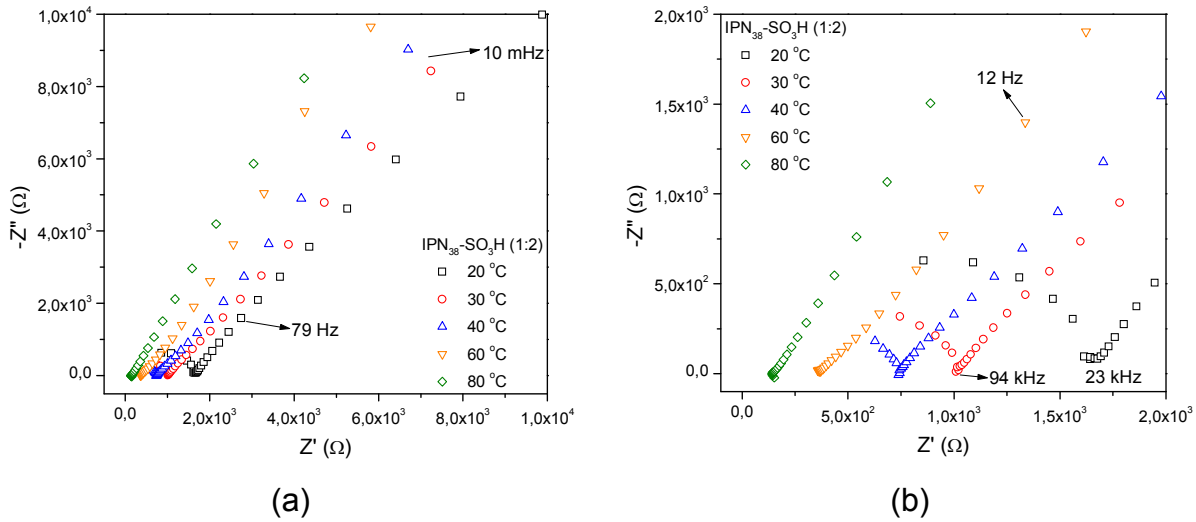
4.7Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os espectros de impedância eletroquímica das membranas IPN_{38}-SO_3H em diferentes temperaturas e graus de sulfonação encontram-se representados nas Figuras 4.22 a 4.25. Para a obtenção dos espectros, as membranas foram previamente pesadas e imersas durante 24 h em água deionizada.



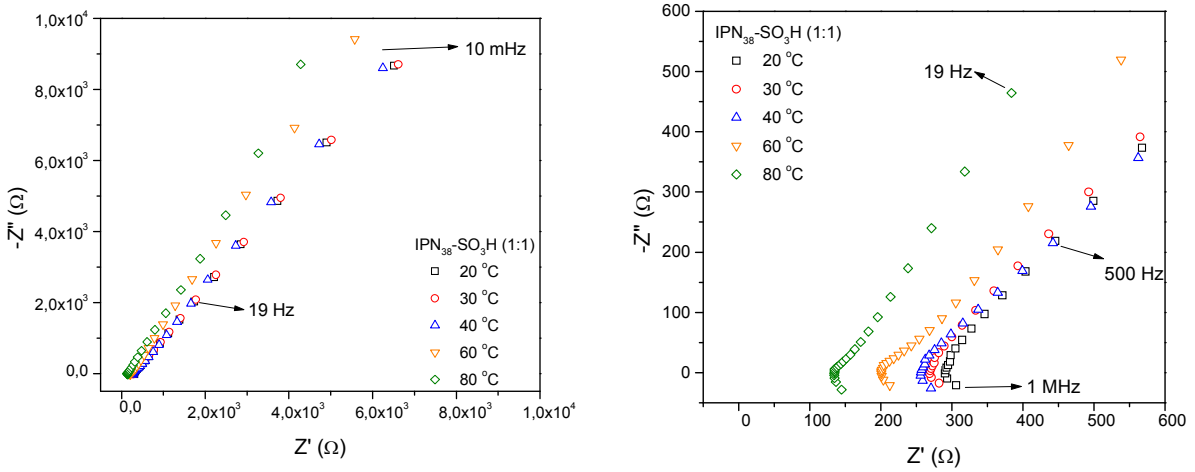
(a) (b)

Figura 4.22. Espectros EIS da membrana IPN_{38}-SO_3H (1:4) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b).



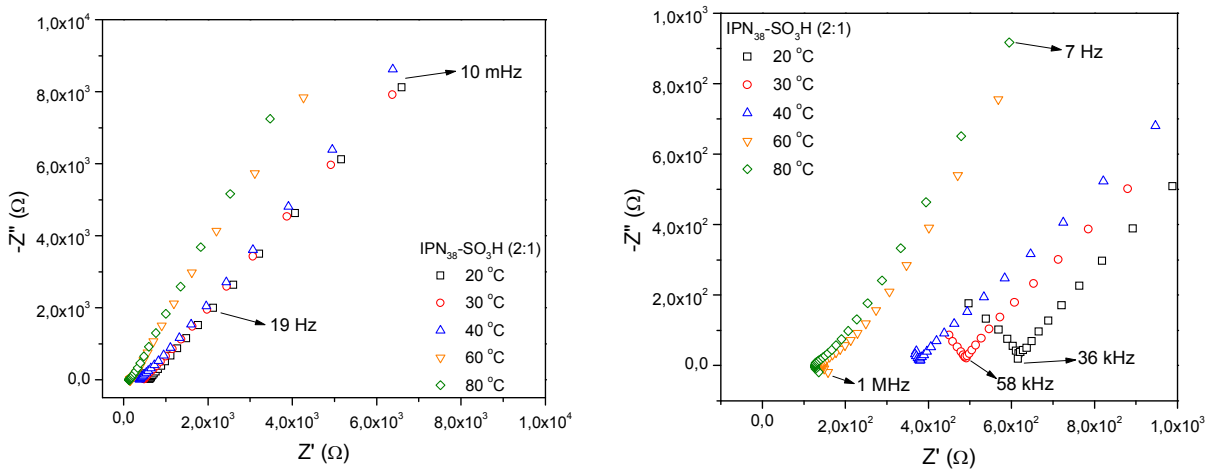
(a) (b)

Figura 4.23. Espectros EIS da membrana IPN_{38}-SO_3H (1:2) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b).



(a) (b)

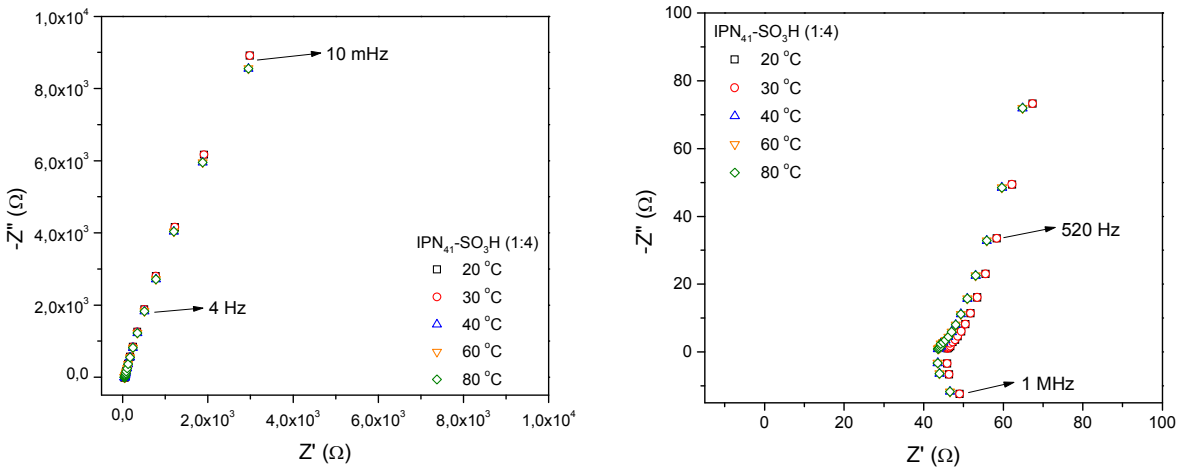
Figura 4.24. Espectros EIS da membrana IPN_{38}-SO_3H (1:1) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b).



(a) (b)

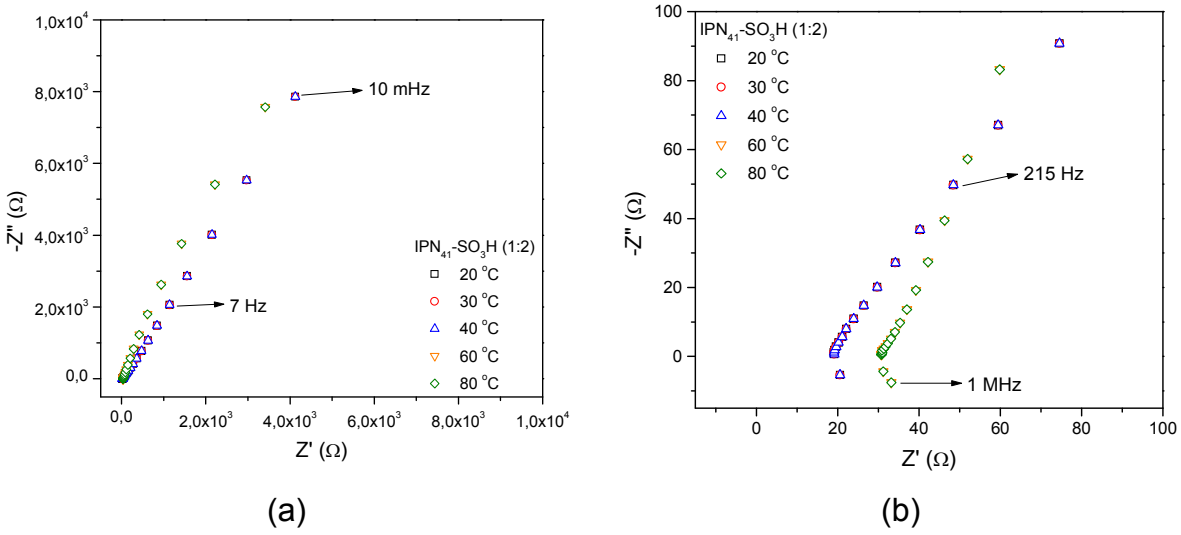
Figura 4.25. Espectros EIS da membrana IPN_{38}-SO_3H (2:1) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b).

Os espectros de impedância eletroquímica das membranas IPN_{41}-SO_3H em diferentes temperaturas e graus de sulfonação encontram-se representados nas Figuras 4.26 a 4.29.



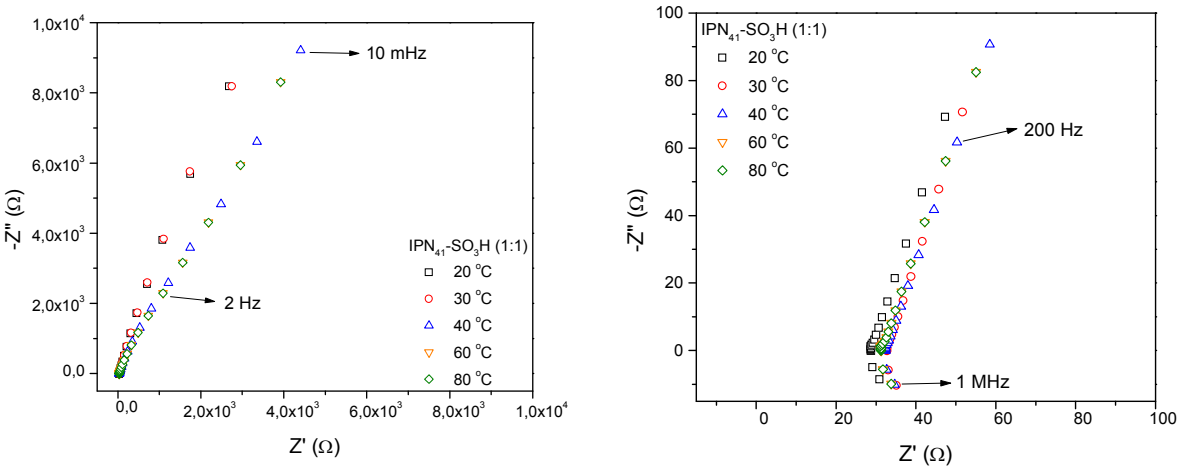
(a) (b)

Figura 4.26. Espectros EIS da membrana IPN_{41}-SO_3H (1:4) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b).



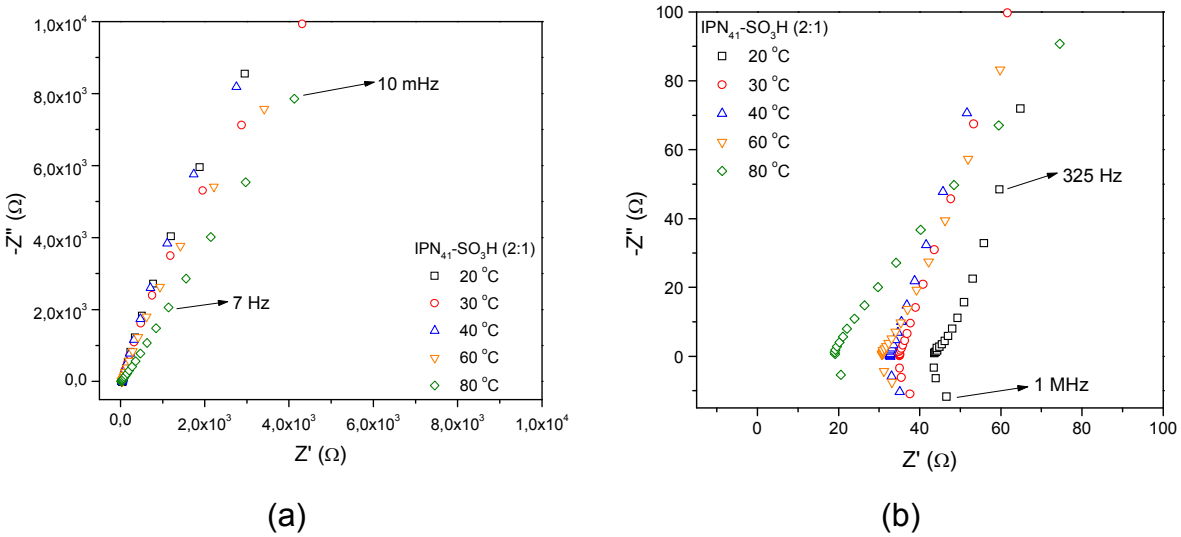
(a) (b)

Figura 4.27. Espectros EIS da membrana IPN_{41}-SO_3H (1:2) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b).



(a) (b)

Figura 4.28. Espectros EIS da membrana IPN_{41}-SO_3H (1:1) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b).



(a) (b)

Figura 4.29. Espectros EIS da membrana IPN_{41}-SO_3H (2:1) em diferentes temperaturas e graus de sulfonação (a) e detalhe do espectro na região de altas frequências (b).

Observa-se nos espectros EIS o comportamento característico de sistemas condutores iônicos, com um arco de círculo na região de altas frequências, associado à resistência ao transporte de carga e uma reta na região de frequências intermediárias e baixas, que é influenciada per efeitos capacitivos nas interfaces membrana/eletrodo.

Comportamento similar nos espectros de impedância é observado em matrizes poliméricas condutoras de lítio, como o sistema poli(óxido de etileno)/poli(metil vinil éter-*co*-ácido maleico)/$LiClO_4$, [105]. A utilização de eletrodos bloqueantes (de aço) para a obtenção dos espectros de impedância resulta em um fenômeno de polarização no interior da membrana, uma vez que não há fonte ou drenagem de íons, contribuindo com a capacitância na região de baixas frequências. Os valores de condutividade protônica (σ) foram calculados utilizando a equação:

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \qquad \text{Equação 4.1}$$

onde *R* é a resistência obtida a partir da intersecção do arco de círculo (ou de sua extrapolação) no eixo real do espectro na representação de Nyquist, *L* é a espessura da amostra (sem aplicação de pressão) e *A* é a área (0,707 cm^2).

Utilizando a Equação 4.1, foram calculados os valores de condutividade para cada membrana em diferentes temperaturas, os quais encontram-se listados nas Tabelas 4.11 e 4.12. Os valores listados representam uma média de três medidas, acompanhados dos respectivos desvios.

Tabela 4.11. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) obtidos para membranas IPN_{38}-SO_3H em função da temperatura e do grau de sulfonação.

Temperatura	IPN_{38}-SO_3H (1:4)	IPN_{38}-SO_3H (1:2)	IPN_{38}-SO_3H (1:1)	IPN_{38}-SO_3H (2:1)
25 ºC	$(2,41\pm0,02)\times10^{-05}$	$(8,77\pm0,53)\times10^{-06}$	$(3,83\pm1,08)\times10^{-05}$	$(1,87\pm0,82)\times10^{-05}$
30 ºC	$(3,72\pm0,41)\times10^{-05}$	$(1,13\pm0,02)\times10^{-05}$	$(3,67\pm0,36)\times10^{-05}$	$(2,50\pm0,18)\times10^{-05}$
40 ºC	$(5,46\pm0,48)\times10^{-05}$	$(9,17\pm1,07)\times10^{-06}$	$(3,42\pm0,12)\times10^{-05}$	$(3,58\pm0,09)\times10^{-05}$
60 ºC	$(4,73\pm1,73)\times10^{-05}$	$(3,10\pm0,53)\times10^{-05}$	$(4,88\pm1,29)\times10^{-05}$	$(7,24\pm0,92)\times10^{-05}$
80 ºC	$(1,71\pm1,33)\times10^{-05}$	$(6,69\pm1,23)\times10^{-05}$	$(8,01\pm0,06)\times10^{-05}$	$(1,02\pm0,04)\times10^{-04}$

Tabela 4.12. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) obtidos para membranas IPN_{41}-SO_3H em função da temperatura e do grau de sulfonação.

Temperatura	IPN_{41}-SO_3H (1:4)	IPN_{41}-SO_3H (1:2)	IPN_{41}-SO_3H (1:1)	IPN_{41}-SO_3H (2:1)
25 ºC	$(4,00\pm0,49)\times10^{-04}$	$(5,07\pm1,27)\times10^{-04}$	$(4,26\pm0,58)\times10^{-04}$	$(3,53\pm0,67)\times10^{-04}$
30 ºC	$(4,05\pm0,34)\times10^{-04}$	$(5,23\pm0,39)\times10^{-04}$	$(4,35\pm0,22)\times10^{-04}$	$(4,01\pm1,44)\times10^{-04}$
40 ºC	$(4,76\pm0,35)\times10^{-04}$	$(5,89\pm0,38)\times10^{-04}$	$(4,94\pm0,63)\times10^{-04}$	$(4,53\pm0,59)\times10^{-04}$
60 ºC	$(7,27\pm1,68)\times10^{-04}$	$(6,89\pm2,29)\times10^{-04}$	$(5,59\pm0,67)\times10^{-04}$	$(5,34\pm1,11)\times10^{-04}$
80 ºC	$(7,72\pm1,04)\times10^{-04}$	$(7,34\pm1,62)\times10^{-04}$	$(5,48\pm0,08)\times10^{-04}$	$(6,97\pm1,81)\times10^{-04}$

As membranas IPN_{38}-SO_3H apresentaram valores de condutividade da ordem de 10^{-5} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, enquanto, para as membranas IPN_{41}-SO_3H, estes valores foram da ordem de 10^{-4} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Em ambas as séries de membranas, a condutividade apresenta uma tendência de aumento tanto com a temperatura quanto com o grau de sulfonação, no entanto, para o sistema IPN_{38}-SO_3H, detecta-se uma dependência menos evidente de σ com estes parâmetros.

Todas as membranas IPN_{38}-SO_3H apresentaram aumento da condutividade com a temperatura, evidenciando a ocorrência de um processo termicamente

ativado. Comparando-se uma mesma temperatura, amostras com diferentes graus de sulfonação não exibem uma tendência tão evidente de aumento. Este fato se deve, provavelmente, a um efeito limitante na concentração de grupos $–SO_3H$ presentes na membrana, os quais atuam como grupos protogênicos, fornecendo prótons dissociáveis para o transporte de carga através da membrana.

Os desvios obtidos para os valores de condutividade calculados a partir das análises em triplicata, apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12, apresentaram uma tendência de aumento com o grau de sulfonação e a temperatura. Isto se dá provavelmente devido à redução da ordem local, ao movimento Browniano das espécies moleculares e iônicas e ao aumento do grau de dissociação do ácido sulfônico [106] com a temperatura. Percentualmente, no entanto, estes desvios não impedem uma apreciação da tendência de aumento da condutividade com a temperatura para todas as amostras estudadas.

Valores máximos de condutividade foram obtidos para a membrana IPN_{38}-SO_3H (2:1) a 80 ^oC, de $(1,02\pm0,04)\times10^{-04}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ e, para a membrana IPN_{41}-SO_3H (1:4) a 80 ^oC, de $(7,72\pm1,04)\times10^{-04}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Considerando-se os desvios nas respectivas medidas, pode-se afirmar que as membranas da série IPN_{41}-SO_3H apresentaram um valor de condutividade média a 80 ^oC de aproximadamente $(6,88\pm1,68)\times10^{-04}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$, com pouca variação entre os diferentes graus de sulfonação. Estes valores, mesmo sendo inferiores a alguns relatados para outras membranas descritas na literatura, podem ainda ser otimizados a partir de modificações estruturais na IPN base, da avaliação de outros graus de sulfonação (utilizando o mesmo método empregado no presente trabalho), ou ainda a utilização de outros métodos de sulfonação.

As membranas desenvolvidas no presente trabalho são baseadas em grupos sulfônicos, assim como o Nafion, o S-PEEK e outros materiais. No entanto, dada às diferenças estruturais entre as membranas IPN-SO_3H e os outros sistemas mencionados, os valores de condutividade não podem ser diretamente comparados, sem as devidas ressalvas. Comparando-se os sistemas desenvolvidos no presente trabalho com outras IPN, os valores de condutividade encontram-se em uma faixa da

mesma ordem de grandeza, podendo ainda ser otimizados, como já mencionado. Uma das principais vantagens das membranas IPN-SO_3H sobre outros sistemas é a retenção de água até altas temperaturas, associada à alta estabilidade térmica so sistema. Comparativamente, o Nafion, em temperaturas acima de 100 ^oC, tem sua condutividade diminuída a menos que 10^{-6} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ devido, principalmente, à desidratação das membranas [83].

4.8 Dependência da condutividade com a temperatura

A dependência da condutividade com a temperatura para as membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H foi avaliada utilizando-se o modelo de Arrhenius, como mostrado nas Figuras 4.30 e 4.31.

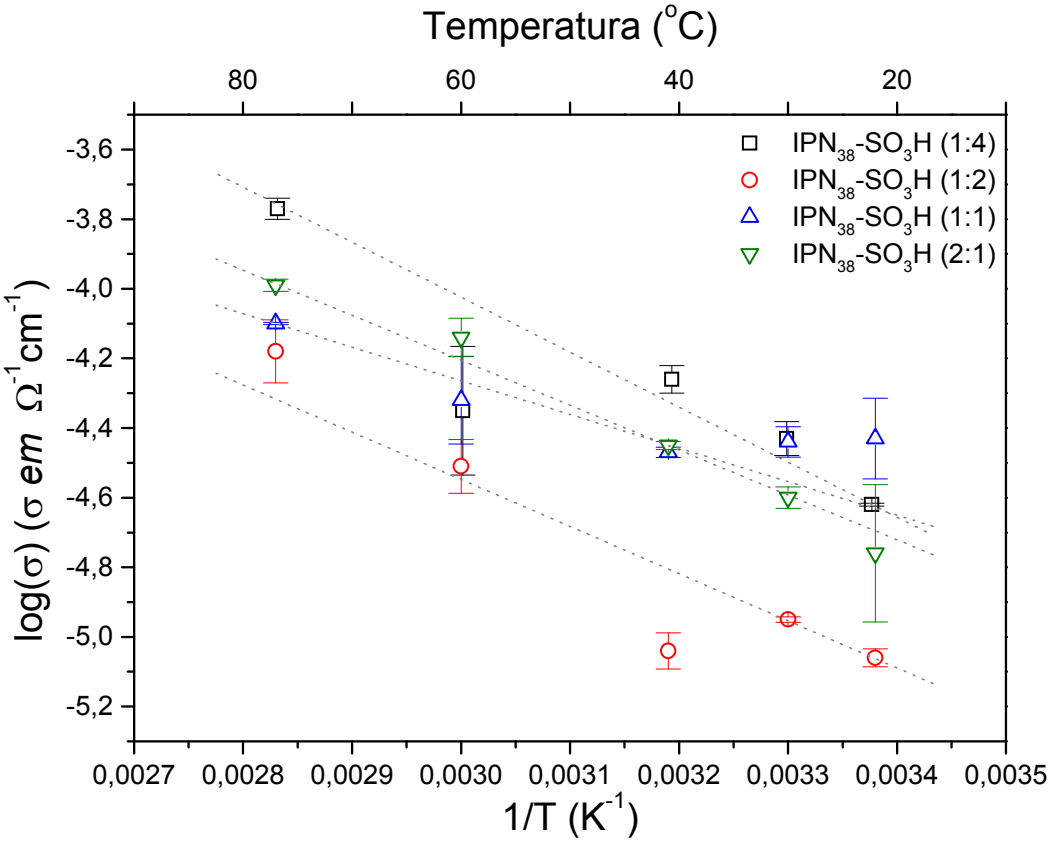


Figura 4.30. Dependência da condutividade com a temperatura para as membranas IPN_{38}–SO_3H.

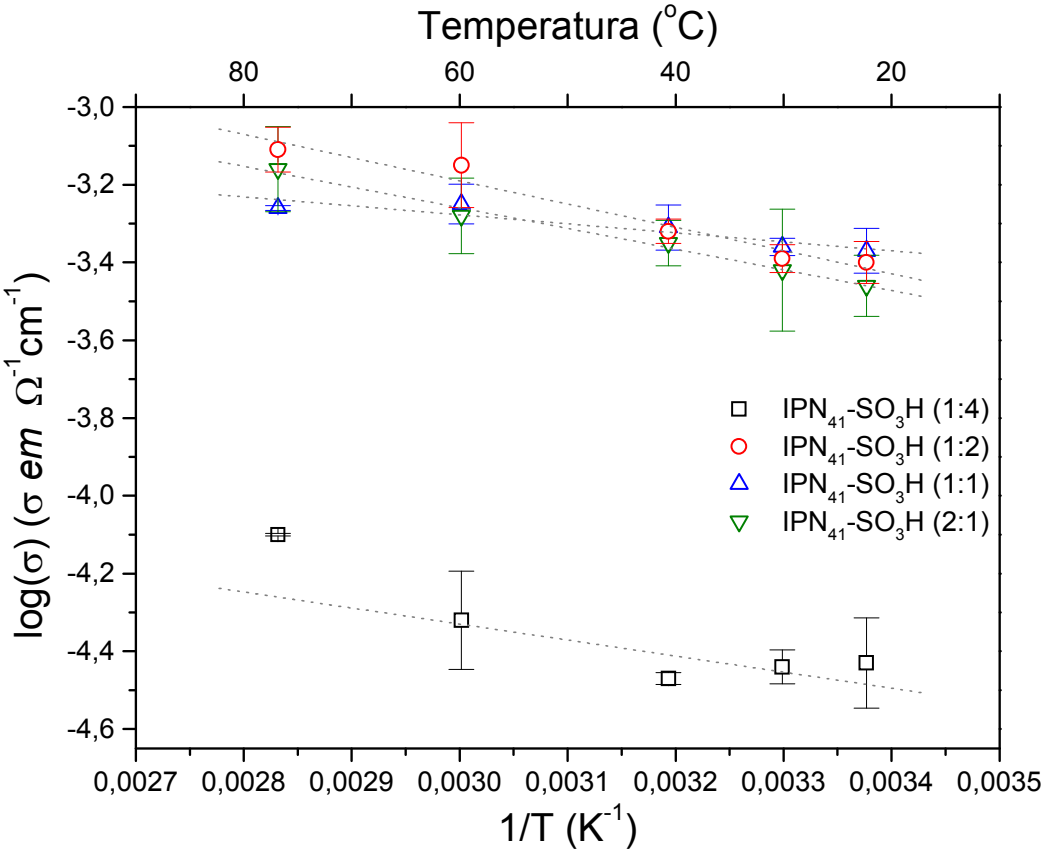


Figura 4.31. Dependência da condutividade com a temperatura para as membranas IPN_{41}–SO_3H.

O modelo de Arrhenius relaciona a dependência de uma variável (por exemplo, a condutividade) com o inverso da temperatura, através da equação:

$$\log(\sigma) = \log(A_0) - \frac{E_a}{R \cdot T} \qquad \text{Equação 4.2}$$

Onde (A_0) é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, *R* a constante dos gases e *T* a temperatura absoluta. A energia de ativação, no modelo de Arrhenius, está relacionada a diferentes fenômenos, dentre os quais, relaxações moleculares, difusão de espécies moleculares e transporte de carga (transporte iônico). Portanto, para a adequada interpretação dos valores de E_a no presente trabalho, estes serão considerados como valores de energia de ativação aparente para o transporte de íons. A partir dos gráficos de Arrhenius, os valores de E_a e $\log(A_0)$ foram calculados utilizando-se a equação 4.2 e encontram-se listados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Valores de Ea. Log(A_0) e condutividade máxima para as membranas IPN-SO_3H.

Membrana	E_a (kJ/mol)	Log(A_0)	σ_{max} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$, 80 °C)
IPN_{38}-SO_3H (1:4)	13,16 ± 0,90	0,71	$(1,70 \pm 1,33)\times10^{-5}$
IPN_{38}-SO_3H (1:2)	11,26 ± 0,37	0,48	$(6,69 \pm 1,23)\times10^{-5}$
IPN_{38}-SO_3H (1:1)	8,02 ± 0,77	1,37	$(8,01 \pm 1,29)\times10^{-5}$
IPN_{38}-SO_3H (2:1)	10,73 ± 0,38	0,33	$(1,02 \pm 1,96)\times10^{-4}$
IPN_{41}-SO_3H (1:4)	3,42 ± 0,28	3,09	$(6,71 \pm 1,04)\times10^{-4}$
IPN_{41}-SO_3H (1:2)	4,96 ± 0,07	1,39	$(7,33 \pm 1,62)\times10^{-4}$
IPN_{41}-SO_3H (1:1)	1,92 ± 0,05	2,58	$(5,47 \pm 7,59)\times10^{-4}$
IPN_{41}-SO_3H (2:1)	4,42 ± 0,03	1,66	$(6,97 \pm 1,81)\times10^{-4}$

Os valores de E_a calculados para as membranas IPN-SO_3H encontram-se entre 8,02 e 13,16 kJ/mol para a IPN_{38}-SO_3H e entre 1,92 e 4,96 kJ/mol para a membrana da IPN_{41}-SO_3H. Esta diferença entre os valores obtidos reflete efeitos estruturais decorrentes da composição das membranas, a qual influencia, dentre outros aspectos, na absorção de água e na rigidez do sistema.

Uma interpretação moderna do mecanismo de condução tipo “Grotthus”, também chamado difusão estrutural, prevê a deslocalização de carga em domínios hidratados, nos quais o íon hidrônio apresenta uma fórmula estrutural $[(H_3O^+)(H_2O)_n]$ e o transporte de carga se dá pelo rearranjo (rápido) destas estruturas, favorecendo uma baixa energia de ativação [107] O mecanismo veicular, por sua vez, é descrito como o transporte de uma espécie iônica (em geral, um próton), associado a uma espécie molecular (B:), formando uma estrutura $B{:}H^+$, a qual se desloca pela membrana. Em sistemas onde a água é a espécie B:, há uma forte influência do equilíbrio entre as estruturas formadas por interações intermoleculares (dipolo-dipolo e íon-dipolo) e a dissociação de grupos ácidos na membrana. Já no mecanismo de *hopping*, ocorre a transferência da espécie iônica entre sítios básicos adjacentes, e é comumente empregado para descrever a condução de íons lítio em eletrólitos sólidos poliméricos secos [108].

O valor da Energia de ativação permite inferir o tipo de mecanismo de condução protônica nas membranas, baseando-se nas diferenças de barreira energética em diferentes casos. Em geral, associa-se valores de E_a menores que

10 kJ/mol a mecanismos de condução tipo “Grotthus”, enquanto valores maiores que 10 kJ/mol são normalmente associados a mecanismos de condução veicular. Considerando-se os mecanismos estrutural e veicular, é importante salientar que ambos podem ocorrer simultaneamente em um sistema, podendo um dos dois predominar enquanto comportamento preferencial. Isto ocorre devido à presença de nanodomínios estruturalmente distintos no *bulk* da membrana, os quais exibem diferentes comportamentos e propriedades locais.

No presente estudo, as membranas IPN apresentam dois comportamentos distintos em relação ao mecanismo de condução protônica, utilizando como critério os valores de energia de ativação. As membranas IPN_{38}-SO_3H apresentam valores de E_a que indicam uma predominância do mecanismo veicular no processo de condução, enquanto os valores de E_a para as membranas IPN_{41}-SO_3H indicam um mecanismo tipo estrutural. Os dois mecanismos associados nas membranas estudadas no presente trabalho são essencialmente dependentes da nanoestrutura do material [109, 110] e da estrutura local decorrente das interações específicas no sistema.

Sob o ponto de vista da aplicação das membranas em PEMFC, visando evitar problemas de diminuição de condutividade ocasionados pela desidratação a altas temperaturas, é preferível que os sistemas apresentem condutividade regida tanto pelo mecanismo veicular [23], quanto pelo mecanismo estrutural. Desta forma, independentemente das condições de hidratação, pode-se alcançar valores de condutividade adequados para a operação do dispositivo no qual a membrana encontra-se aplicada. É necessário ressaltar que embora a contribuição de cada mecanismo varie em função da condição de hidratação da membrana, ambos os mecanismos (veicular e estrutural) são reprimidos sob condições extremas de desidratação da membrana, nas quais o mecanismo de *hopping* pode ainda permitir a condução iônica.

Embora, em condições de alto grau de hidratação da membrana, a difusão estrutural seja o mecanismo predominante, estudos indicam que, em presença de campos elétricos fortes, os íons hidratados são direcionados ao catodo, favorecendo, nesse caso, a predominância do mecanismo de difusão veicular. Sob

condições de baixo grau de hidratação, pode ocorrer uma diminuição da concentração de prótons dissociados [$–SO_3^-$ + H_3O^+], inibindo o efeito descrito [111, 112].

Os valores de Log(A_0) estão associados ao número de portadores de carga no sistema, refletindo o número de grupos protogênicos (-SO_3H), bem como sua disponibilidade para dissociar-se e gerar íons hidrônio livres. Sistematicamente, os valores de Log(A_0) são menores para as membranas IPN_{38}-SO_3H, o que evidencia uma menor concentração de grupos sulfônicos nesta série de amostras, mas também uma menor disponibilidade de íons hidrônio livres. Por outro lado, apesar dos maiores valores de Log(A_0) obtidos para membranas IPN_{41}-SO_3H, estes não exibem uma relação linear com o grau de sulfonação, mas são coerentes com as análises de FTIR e Análise Elementar, que evidenciam uma maior concentração de grupos sulfônicos nas membranas IPN_{41}-SO_3H. Além da concentração de grupos sulfônicos, contribuem ainda para o maior valor de Log(A_0) nas membranas IPN_{41}-SO_3H uma maior absorção de água em relação à série de membranas IPN_{38}-SO_3H.

Comparando-se as membranas desenvolvidas no presente trabalho com outros sistemas descritos na literatura, pode-se destacar o polibenzimidazol (PBI), para o qual foi proposta a aplicação anidra, onde a estrutura molecular independe da presença de água e utiliza grupos coordenantes imobilizados na cadeia polimérica.

CAPÍTULO 5

5. Conclusões

- Os sistemas epoxídicos apresentam facilidade da polimerização, além uma boa estabilidade térmica e a possibilidade de ser facilmente transformados em condutores protônicos a partir de reações de sulfonação, incluindo grupos ácidos fortes covalentemente, visando sua aplicação em Células a Combustível do tipo PEM.

- Evidenciou-se a reação de abertura do anel epóxi para a formação da IPN, dada a ausência de modos vibracionais característicos dos grupos epóxi nos espectros das membranas IPN_{38} e IPN_{41}

- As alterações observadas nos espectros FTIR, incluindo o surgimento e o desaparecimento de picos, bem como deslocamentos de alguns outros, sugerem a polimerização do DGEBA em presença do PEI, formando uma IPN.

- Os sistemas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H apresentam espectros com características diferentes, evidenciando a influência da concentração de PEI na estrutura das membranas.

- Confirmou-se presença de grupos sulfônicos ligados covalentemente a anéis aromáticos a partir da análise dos espectros das membranas IPN-SO_3H. Estas bandas foram detectadas em 1249 cm^{-1} para a série de membranas IPN_{38}-SO_3H e em 1248 cm^{-1} para a série de membranas IPN_{41}-SO_3H, devido às diferentes contribuições moleculares originadas pela sulfonação e também pelo comportamento de dissociação do grupo ácido.

- As concentrações de $–SO_3H$ nas membranas IPN-SO_3H exibiram uma tendência de aumento com o grau de sulfonação nominal (reacional), mostrando que o grau de sulfonação efetivo (real) aumenta à medida que a proporção entre o

número de moles do agente sulfonante e o número de moles dos grupos aromáticos no sistema aumenta (o grau de sulfonação).

- A partir da interpretação da análise semi-quantitativa dos espectros FTIR, associada à análise elementar, pode-se concluir que a sulfonação foi mais efetiva na série de membranas IPN_{41}-SO_3H em comparação à série IPN_{38}-SO_3H.

- As membranas estudadas apresentaram absorção de água entre 19 e 46 %, cujos teores de absorção aumentaram com o grau de sulfonação. As membranas IPN-SO_3H apresentam maiores porcentagens de absorção de água comparadas com as membranas IPN_{38} e IPN_{41} e mesmo com o Nafion.

- As temperaturas de início de perda de água para a IPN_{38}-SO_3H encontram-se abaixo de 100 ^oC, entretanto, as membranas apresentam retenção de água até temperaturas próximas a 200 ^oC, definindo uma faixa de temperatura suficientemente ampla para a sua aplicação em PEMFC no estado hidratado. Adicionalmente, as duas séries de membranas apresentam uma tendência de aumento da massa de água retida até 200 ^oC com o aumento do grau de sulfonação, evidenciando uma maior hidrofilicidade com o aumento do número de grupos sulfônicos no sistema.

- A segunda etapa de decomposição das membranas IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H evidenciou dois processos parcialmente concomitantes, sendo um destes associado à reação de dessulfonação, ocorrendo entre 230 e 400 ^oC. O outro processo nesta faixa de temperatura é a degradação das cadeias poliméricas, levando à completa eliminação de massa (como na série IPN_{38}-SO_3H) ou à formação de uma massa residual, correspondente a estruturas amorfas de carbono e nitrogênio nas IPN_{41}-SO_3H.

- Apesar da diminuição da temperatura de decomposição com a sulfonação, a estabilidade térmica observada se encontra em uma faixa de temperatura superior àquela usualmente empregada em dispositivos PEMFC, entre 60 e 120 ^oC.

- As membranas IPN_{38} e IPN_{41} apresentaram uma morfologia compacta e contínua, com boa homogeneidade em toda a superfície. Com a sulfonação das membranas, nota-se uma mudança sutil na sua morfologia, que é mais acentuada para os maiores graus de sulfonação.

- Os valores de condutividade apresentaram uma tendência de aumento com o grau de sulfonação e a temperatura, alcançando valores máximos de condutividade para a membrana IPN_{38}-SO_3H (2:1) a 80 ^oC, de $(1,02\pm0,04)\times10^{-04}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ e, para a membrana IPN_{41}-SO_3H (1:4) a 80 ^oC, de $(7,72\pm1,04)\times10^{-04}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$.

- Os valores de E_a calculados para as membranas IPN-SO_3H encontram-se entre 8,02 e 13,16 kJ/mol para a IPN_{38}-SO_3H e entre 1,92 e 4,96 kJ/mol para a membrana da IPN_{41}-SO_3H. Utilizando estes valores como critério para a descrição do mecanismo de condução, pode-se inferir que as membranas IPN_{38}-SO_3H apresentam um mecanismo predominantemente veicular e as membranas IPN_{41}-SO_3H apresentam um mecanismo predominantemente estrutural.

- As membranas desenvolvidas apresentaram boas características, dentre as quais uma boa estabilidade térmica, boa absorção de água e a possibilidade de otimização da condutividade. Com a continuação do presente estudo, planeja-se a aplicação das membranas (após otimização) em células a combustível do tipo PEM.

CAPÍTULO 6

6. Perspectivas futuras

- Está prevista, em trabalho futuro, a sulfonação das Semi-IPN com maiores concentrações de PEI, alterando também as razões de sulfonação, visando obter membranas com propriedades otimizadas.

- As propriedades mecânicas das Semi-IPN poderão ser estudadas utilizando as técnicas de DMA (Análise Dinâmico-Mecânica), e TMA (Análise Termomecânica).

- O estudo da nanoestrutura das membranas está previsto para uma etapa posterior deste trabalho, envolvendo a análise dos sistemas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e SAXS (Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo, *Small Angle X-ray Scattering*).

- Serão realizados testes de permeabilidade (a gases e combustível) nas membranas, visando avaliar seu comportamento sob condições de operação em uma célula a combustível.

- Após as otimizações e caracterizações adicionais das Semi-IPN sulfonadas (análise dinâmico-mecânica, determinação da nanoestrutura, ensaios de permeabilidade), pretende-se testar aquelas que apresentem as melhores características (inclusive maiores valores de condutividade) em protótipos de Células a Combustível tipo PEM.

CAPÍTULO 7

7. Referências

[1] CARRETE, L.; FRIEDRICH, K. A. Principles, types, fuels, and applications. **Fuel Cells**, v. 1, p. 5, 2001.

[2] WANG, K. S.; MISHLER, J. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, p. 891, 2011.

[3] SHANG, X.Y.; LI, X.H. Synthesis and characterization of sulfonated fluorene-containing poly(arylene ether ketone) for high temperature proton exchange membrane . **Polymer**, v.47, p. 3807, 2006.

[4] HICKNER, M. A.; GHASSEMI, Y.S. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) **.Chemical .Review**, v. 104, p. 4587, 2004.

[5] REN, S.Z.; SUN, C.N. Organic silica/Nafion® composite membrane for direct methanol fuel cells . **Membrane. Science**, v. 282, p. 450, 2006.

[6] KERRES, J.A. Membranes in Fuel Cells. **Membrane Science**, v. 185, p. 3, 2001.

[7] HAUBOLD,T.H.; VAD,T.H. Nano structure of NAFION: a SAXS study. **Electrochimica. Acta**, v. 46, p. 1559, 2001.

[8] PADISSON, S.J.; ELLIO, J.A. The nature of proton transport in fully hydrated Nafion®. **Physical chemistry chemical**, v. 109, p. 7583, 2005.

[9] LOUREIRO, F.; ROCCO, A.M.; PEREIRA, R., New Proton Conductive Membranes Based on Acid-Doped Interpenetrating Polymer Networks. Grupo de Materiais condutores e energia, **Escola de Química, UFRJ** ;Submetido.

[10] TONIOLO, J.C.; CARNEIRO, C. Processos geológicos de fixação do carbono na terra e aquecimento global. Terra e Didatica, v. 6, p. 31-56, 2010.

[11] LINDEN, D., Handbook of Batteries and fuel Cells. New York, N.Y.: **McGraw-Hill Book Company**, 1984.1491 p.

[12] WENDT, H.; GÖTZ, M. Brennstoffzellentechnik. **Chemie in unserer Zeit,** v. 6, p. 301-309, 1997.

[13] WENDT, H.; ROHLAND, B. Electricity generation by fuel cells. **Kerntechnik**, p. 161-166, 1991.

[14]. WILLIAMS, R.H. The clean machine. **Technology Review**, p. 20-30, abr.1994.

[15] CLEANER, C. Fuel cell engines for vehicles .**Automotive Engineering Review**, out. 1994 ; fev. 1997; jun.1997.

[16] NEGRO, M.L.M. Mass production of hydrogen in Brazil. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO, set. 17-19, 2003, Itajubá,MG.

[17] CHIKH, L.; DELHORBE,V.; FICHET,O. (Semi-) Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes. **Journal of membrane science**, v. 368, p. 1-17, 2011.

[18] CARRETTE, L.; FRIEDRICH K. A**.** Fuel Cells - Fundamentals and Applications, Fuel Cells, v. 1, Num. 1, 2001.

[19] KORDESCH, K. V.; SIMADER, G. V. Fuel Cells and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 191 – 207, 1995

[20] SERRA, E. T.; FURTADO, J. G. M.; SOARES, G. F. W. ; NETO, A. C. Células a Combustível: Uma Alternativa para Geração de Energia e sua Inserção no Mercado Brasileiro. 1a ed. Rio de Janeiro: **CRESESB/CEPEL**, p. 10, 2005

[21]. APPLEBY, J. A. The Electrochemical engine for vehicles. **Scientific American**, jul.1999

[22] BASTOS, M. G. A. Polímeros termoresistentes modificados com inserção de grupos iônicos para o preparo de membranas seletivas de íons. Dissertação (Doutorado) - **COPPE**, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

[23]. ZAWODZINSKI,T.A.;DEROUIN,C.;SHERMAN,R.J.; **Journal of. Electrochemical Society**, v. 140, p. 1041-1047, 1993.

[24] TRICOLI, V.; NANNETTI, F. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2625 – 2630, 2003.

[25] BAGLIOA, V.; DI BLASIA, A.; ARICÒA, A. S.; ANTONUCCIA, V.; ANTONUCCIB, P.L. ; NANNETTIC, F.; TRICOLIC, V. **Electrochimica Acta**, v. 50, p.5181 – 5188, 2005.

[26] LIBBY, B.; SMYRL , W.H. **Electrochemical Solid State Letters***,* v.4, p. A197 - A199, 2001.

[27] POLRTARZEWSKI, Z.; WIECZOREK, W.; PRZYLUSKI, J.; ANTONUCCI, V. **Solid State Ionics**; v. 119, p. 301 – 304, 1999.

[28] JIANG, R.; KUNZ, H.R.; FENTON, J.M. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 5596 – 5605, 2006.

[29] QINGFENG, L.; HJULER, H.A.; BJERRRUM, N. J. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4219 - 4226, 2000.

[30] PEREIRA, R. P.; FELISBERTI, M. I.; ROCCO, A. M. **Polymer**, v. 47, p.1414-1422, 2006.

[31] REDDY, M. J.; KUMAR, J. S.; RAO, U. V. S.; CHU, P. P. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 253 – 256 , 2006.

[32] YUAN, F.; CHEN, H. Z.; YANG, H. Y.; LI, H.Y.; WANG, M. **Material Chemistry and Physics**, v. 89, p. 390 – 394, 2005.

[33] FLORJANCZYK, Z.; ZYGADLO-MONIKOWSKA, E.; ROGALSKA-JON´SKA, E.; KROK, F.; DYGAS, J. R.; MISZTAL-FARAJ, B. **Solid State Ionics**, v. 152, p. 227 – 234, 2000.

[34] WU, G. M.; LIN, S. J.; YANG, C. C. **Journal of Membrane Science**, v. 275, p. 127 – 133, 2006.

[35] YAMADA, M.; HONNA, I. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2837 – 2841, 2005.

[36] CHEN, S.; KRISHMAN, L.; SRINIVASAN, S.; BENZIGER, J.; BOCARSLY, A.B. **Journal of Membrane Science**, v. 243, p. 327 – 333, 2004.

[37] SIVAKUMAR, M.; SUBADEVI, R.; RAJENDRAN, S.; WU, N.-L.; LEE, J.-Y. **Materials Chemistry ans Physics**, v. 97, p. 330 – 336, 2006.

[38] NIITANI, T; SHIMADA, M.; KAWAMURA, K.; KANAMURA, K. **Journal of Power Sources**, v. 146, p. 386 – 390, 2005.

[39] LI, Q; HE, R; JENSEN, J.O; BJERRUM, N.J. **Chemical Materials**, v. 15, p. 4896 – 4915, 2003.

[40] MARTINELLI A.; NAVARRA M.A.; MATIC A.; PANERO, S.; JACOBSSON, P.; BÖRJESSON, I.; SCROSATI, B. **Electrochimica Acta,** v. 50 , p. 3992-3997, 2005.

[41] SCHMEISSER J, HOLDCROFT S., YU J., NGO T., MCLEAN G. **Chemical Materials**, v. 17, p. 387-394, 2005.

[42] PANERO, S.; SCROSATI, B. **Journal Of Power Sources**, v. 90, p. 13-19, 2000.

[43] RAJENDRAN, S; MAHENDRAN, O; KANNAN, R. **Fuel,** v. 81,p.1077-1081, 2002.

[44]. ANJOS, A. L.; Membranas Condutoras Protônicas baseadas em copolímeros de acrilonitrila: Caracterização espectroscópica, térmica e eletroquímica. Dissertação (Mestrado em Química Analítica),**Instituto de Química**, UFRJ,Rio de Janeiro, p. 122, 2007.

[45] JENKINS, A. D.; KRATOCHVFL, P.; STEPTO, R.F.T.; SUTER, U.W. **Pure Appl. Chem**, v. 68, p. 2305, 1996.

[46] SPERLING, L. H IN: KLEMPNER D, SPERLING L. H, UTRACKI L. A . Interpenetrating polymer networks. **Adv Chem Ser**, v. 239, American Chemical Society, Washington, D. C, p 3, 1994.

[47] LIPATOVA TE, SHILOV VV, BAZILEVSKAYA NP, LIPATOV Y. S.; APUD LIPATOVA Y. S, ALEKESEEVA T. T. Phase-Separeted Interpenetrating Polymer Networks. **Springer-Verlag**, Berlin Heidelberg, p. 19, 2007.

[48] BAUER, B. J, BRIBER RM, DICKENS, B (1994) IN: KLEMPNER D, SPERLING L. H, UTRACKI L. A. Interpenetrating polymer networks. **Adv Chem Ser**, v. 239, American Chemical Society, Washington, D. C, p 179.

[49] RIKUKAWA, M.; SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, **Prog. Polym. Sci,** v. 25, p.1463–1502, 2000.

[50] ROZIÈRE, J.; JONES, D. J. Non-fluorinated polymer materials for proton Exchange membrane fuel cells. **Annu. Rev. Mater**. **Res**, v. 33, p. 503, 2003.

[51] NEBURCHILOV, V.; MARTIN, J.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, **J. Power Sources**, v. 169, p. 221, 2007.

[52] IOJOIU, C.; CHABERT, F.; MARECHAL, M.; KISSI, N.; GUINDET, J.; SANCHEZ, Y. From polymer chemistry to membrane elaboration: a global approach of fuel cell polymeric electrolytes. **J. Power Sources**, v. 153, p. 198, 2006.

[53] JONES, J.; ROZIÈRE, J. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. **J. Membr. Sci**. v. 185, p. 41, 2001.

[54] KREUER, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, **J. Membr. Sci**. 185 (2001) 29–39.

[55] JAGUR-GRODZINSKI, J. Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies. **Polym. Adv. Technol**, v.18, p. 785–799, 2007.

[56] RAVIKUMAR, M. K.; SHUKLA, A. K. Effect of methanol crossover in a liquid-feed polymer-electrolyte direct methanol fuel cell. **J. Electrochem. Soc**, v. 143, p. 2601, 1996.

[57] KÜVER, A,; VIELSTICH, W. Investigation of methanol crossover and single electrode performance duringPEMDMFCoperation: a study using a solid polymer electrolyte membrane fuel cell system. **J. Power Sources**, v. 74, p. 211.1998.

[58] KREUER, K. D.; WEPPNER, W.; RABENAU, A. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors, Angew. **Chem. Int**. Ed. Engl, v. 21, p. 208–209,1982.

[59] HASA, J.; ILAVSKY, M.; DUSEK, K. Deformational, swelling and potentiometric behavior of ionized poly(methacrylic acid) gels. I. Theory. **J. Polym. Sci**., Polym. Phys. Ed, v. 13, p. 253,1975.

[60] KARLSSON, L. E.; WESSLEN, B.; JANNASCH, P. Water absorption and proton conductivity of sulfonated acrylamide copolymers. **Electrochim. Acta,** v. 47, p. 3269–3275, 2002.

[61] LEE, S.; JANG, W.; CHOI, S.; THARANIKKARASU, K.; SHUL, Y.; HAN, H. Sulfonated polyimide and PEG diacrylate based semiIPN membranes for fuel cells. **J. Appl. Polym. Sci**, v. 104, p. 2965–2972, 2007.

[62] LEE, C. H.; WANG, Y. Synthesis and characterization of epoxy-based semi-IPN sulfonated polyimides proton exchange membranes for DMFC applications, **J. Polym. Sci.: Part A**, v. 46, p. 2262–2276, 2008.

[63] CASSIGNOL, C.; CAVARERO, M.; BOUDET, A; RICARD, A. Pseudothermoset blends of poly (methyl methacrylate) and polypyrrole morphological, thermal, and conductivity studies **Polym.** v. 40, p. 1139, 1999.

[64] FOURNIER, J.; BOITEUX, G.; SEYTRE, G.; MARICHY, G. Effects of polymer matrix and processing on the conductivity of polymer blends – **Synth. Met**. v. 84, p. 839, 1997.

[65] AMARAL, T. P.; BARRA, G. M.; SOARES, B. G., Estudo das propriedades de Compósitos de polianilina e Resina Epoxídica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 3, p. 149-157, 2001.

[66]. SOUZA, D. Propriedades de materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/ TETA modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais), Departamento de Física e Química, **UNESP**, Ilha Solteira, SP. 126 p. 2006.

[67] PIRES, G. Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas. Dissertação (mestrado ciência dos materiais), **UESP**, SP.2006.

[68] LAMBERMONT. T.; HANNEKE, M. L. Linear Poly(ethylene imine)s by Acidic Hydrolysis of Poly(2-oxazoline)s: Kinetic Screening, Thermal Properties, and Temperature-Induced Solubility Transitions. **Macromolecules**, v. 22, p. 927-933, 2010.

[69] SOLOMONS, G.; FRYHLE, C.; Organic Chemistry; 7a ed.; **John Wiley & Sons**; 2000. 881p.

[70] MORRISON, R.T.; BOYD, R.N.; Organic Chemistry; 6a ed.; **Prentice Hall**; Elgewood Cliffs; New Jersey, 1992. 560p.

[71] SIMIELLI, R.E.; Termoplásticos de Engenharia; **Ed. AbPol**; São Paulo; 1994.

[72] SILVERSTEIN, R. M., WELBSTER, F. X. Spectrometric Identification of Organic Compounds. **Jonh Wiley and Sons**, New York, 1996.

[73] PUC-Rio.Intensidade da banda (Espectroscopia no Infravermelho *versus* concentração). Apostila Publicada pelo departamento de Química da **PUC-Rio**, Rio de Janeiro. 2009.

[74] GIROTTO E. M., DE PAOLI, M. A., Transporte de Massa em Polímeros Intrinsecamente condutores: Importância, Técnicas e Modelos Teóricos. **Química Nova**. v.22, n.3, p.358-368, 1999.

[75] BRUCE, P. G., Electrical Measurements on Polymer Electrolytes. In MACCALLUM, J. R., VINCENT, C. A. Polymer Electrolyte Reviews 1, London, **Elsevier Applied Science Publishers Ltd**, v.2, p. 237. 1987.

[76]. EJCHEL,L., Estudo de blendas de poli(oxido de etileno) e poli(bisfenol-A-co-epicloridrina) com potenciais aplicações como matrizes para eletrólitos sólidos poliméricos.Dissertação(Mestrado em Química Inorgânica, **Instituto de Química**,UFRJ,Rio de Janeiro,1999.

[77] ACRES, G.J.K.; HARDS, G.A.; Electrocatalysts for fuel cells .**Catalysis Today**, V. 38, p. 393 – 408, 1997.

[78] GIERKE, T.D.; HSU, W.Y., Perfluorinated Ionomer Membranes;,ACS Symposium Series Nº 180; **American Chemical Society**; Washington, DC; 1982, 283p.

[79] AMPHLETT, J.C.; BAURMET,R. M., A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Electrochemical Society**, v. 142, p. 1-8, 1995.

[80] VISHNYAKOV,A.; NEIMARK, A.V., Molecular Dynamics Simulation of Microstructure and Molecular Mobilities in Swollen Nafion Membranes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 105, p. 9586-9594, 2001.

[81] KREUER,K. D., On the development of proton conducting materials for technological applications. **Solid State Ionics**, v. 97, p. 1-15, 1997.

[82] SAVIENELL, R.F.; YEAGER, E.; TRABAJO DE LOS PROFESORESSS : Intermolecular interactions and formation of the hydration sphere in phosphonic acid

model systems as an approach to the description of vinyl phosphonic acid based .**Journal of Electrochemical Society**, v. 141, p.140-146, 1994.

[83] PERLES,C.J. Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion® para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC. Instituto de Química, UNICAMP. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 4, p. 281-288, 2008.

[84] WANG, Y.; KAWANO, Y.; TGA and time-dependent FTIR study of dehydrating Nafion-Na membrane. **Macromoléculas**, v. 36, p. 1138-1146, 2003.

[85] CURTIO,B.M., Microanalise elementar de Materiais: Aplicações do sistema MEV-EDX.**Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens**. v. 22. n. 1. Jan/fev/mar-2010.

[86] ELABD, Y.A.; NAPADENSKY, E.; Sulfonation and characterization of poly (styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities. **Polymer**; 45(2004); 3037 – 3043.

[87] LIANG, Z.; CHENA, W.; LIU, J. FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 233, p. 39-44, 2004.

[88]. TIWARI, S. K; NEMA, S. K; AGARWAL, Y. K. Thermolytic degradation behavior of inorganic ion-exchanger incorporated Nafion-117.**Thermochimica Acta**, v. 317, p. 175-182, 1998.

[89] Microcal™ Origin ™ Versão 5,0. Microcal Software, **Inc. Northampton**, MA 01060 USA, 1991-1995.

[90] HITACHI High Technologies Corporation. **Catalogue Tabletop Microscope TM-1000**, Tokyo. Japon. 2005.8p.

[91] ARSOUKO, J.E.; McDONALD, R. J. Impedance Spectroscopy Theory Experiment and Applications, 2nd ed. **Wiley-Interscience**. New Yersey, 2005.

[92] CHERDOUD-CHIHANI, M.; MOUZALI, M. J. Study of crosslinking acid copolymer/DGEBA systems by FTIR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 2033-2051, 2003.

[93] SANCHEZ-CORTES, R.M.; BERENGUEL, A.; MADEJÓN, M. Adsorption of polyethyleneimine on silver nanoparticles and its interaction with a plasmid DNA: A surface-enhanced Raman scattering study. **Biomacromolecules**. v. 3, p. 655-660, 2002.

[94] ROCCO, A. M.; MOREIRA, D. P.; PEREIRA, R. P. Specific interactions in blends of poly (ethylene oxide) and poly (bisphenol A-co-epichlorohydrin): FTIR and thermal study. **European Journal of Polymer**, v. 39, p. 1925-1934, 2003.

[95] IWAMOTO, R.; OGURO, K.; SATO, M.; ISEKI, Y. Water in perfluorinated sulfonic acid nafion membranes, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 6973-6979, 2002.

[96] ATORNGUTJAWAT, P.; RUNT, J.; Dynamics of Sulfonated Polystyrene Ionomers Using Broadband Dielectric Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 40, p. 991-996, 2007.

[97] LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G. The handbook of Infrared and Raman Characteristic frequencies of Organic Molecules. **New York: Academic Press**. 1991.

[98] LI, L.;LIU, M. Morphology effect on water sorption behavior in a thermoplastic modified epoxy resin system. **Polymer**, v. 45, p. 2837-2842, 2004.

[99] OKAZAKI, Y.; NAGAOKA, S.; KAWAKAMI, H. Proton-Conductive Membranes Based on Blends of Polyimides. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, v. 45, p. 1325–1332, 2007.

[100] PADDISON, C. J. Anhydrous proton-conducting polymers. **Annual Review Material Resolutions**, v. 33**,** p**.** 289 – 319, 2003.

[101] KRISHNAN, P.; PARK, J. S.; YANG, T. H.; LEE, W. Y.; KIM, C. S. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 163, p. 2-8, 2006.

[102] PARK, S. J.; LEE, R. J.; Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites. **Journal of Material Science Letter**, v. 20, p. 773. 2001.

[103] JIANG, D. D.; YAO, Q.; MCKINNEY, M. A.; WILKIE, C. A. TGA/FTIR studies on the thermal degradation of some polymeric sulfonic and phosphonic acids and their sodium salts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 423, 1999.

[104] Sun, L; Thrasher, J.S. Studies of the thermal behavior of Nafion® membranes treated with aluminum (III). **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 43-49, 2005.

[105] ROCCO A.M.; FONSECA, C.P.; PEREIRA, R.P. A polymeric solid electrolyte based on a binary blend of poly (ethylene oxide), poly (methyl vinyl ether-maleic acid) and $LiClO_4$.**Polymer**, v. 43, p. 3601-3609. 2002.

[106] PACHECO, P. R. Estudo teórico-experiemental de blendas poliméricas nanoestruturadas e sua aplicação como matriz hospedeira em eletrólitos sólidos. Dissertação (Doutorado Química), **Instituto de Química**, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

[107] KREUER, K. D.; PADDISON, S. J.; SPOHR, E.; SCHUSTER, M. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. **Chemical Reviews,** v. 104, p. 4637, 2004.

[108] ROCCO A.; CARIAS, A.; PACHECO, R. Polymer electrolytes based on a ternary miscible blend of poly(ethylene oxide), poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) and poly(vinyl ethyl ether), **Polymer**, v. 51, p. 5151-5164, 2010.

[109] LOUREIRO, F. A. M.; VIOL, J. B.; PEREIRA, R. P.; MOTA, C. J. A.; ROCCO, A. M. Matrizes poliméricas compósitas nafion(r)/zeólita y nanométrica condutoras protônicas para aplicação em células a combustível. **Polymer**. 2007, Submetido.

[110] EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A. A.; KUZNETSOV, A. M.; ULSTRUP, J.; WALBRAN, S. Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 3646-3662, 2001.

[111] REN, X.M.; GOTTESFELD, S.J. Electro-osmotic drag of water in poly (perfluorosulfonic acid) membranes. **Electrochemical Society**, v. 148, p. 87- 93(A), 2001.

[112] ISE, M.; KREUER, K. D.; MAIER, J. Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study. **Solid State Ionics**, v. 125, p.213-223 1999.

APÊNDICE A– Resumo das bandas de absorção dos Espectros FTIR da IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H (cm^{-1}).

Tabela A1: Atribuições nos espectros FTIR da IPN_{38}-SO_3H e IPN_{41}-SO_3H (cm^{-1}).

Atribuição	Membrana IPN							
	IPN $_{38}$-SO_3H 1:4	IPN $_{41}$-SO_3H 1:4	IPN $_{38}$-SO_3H 1:2	IPN $_{41}$-SO_3H 1:2	IPN $_{38}$-SO_3H 1:1	IPN $_{41}$-SO_3H 1:1	IPN $_{38}$-SO_3H 2:1	IPN $_{41}$-SO_3H 2:1
ν O–H (Água de hidratação)	3408	3409	3431	3409	3445	3416	3420	3416
$\nu_{assimétrico}$ (N-H)	3359	3383	3372	3383	3372	3396	3359	3396
$-H_3O^+$	3261	3261	3238	3247	3225	3254	3250	3254
ν (C-H) aromático	2957	2964	2957	2964	2957	2968	2970	2968
$\delta_{simétrico}$ (N-H) no plano	1631	1629	1631	1629	1645	1615	1631	1609
ν (C=C) estiramentos	1595/ 1497	1593/ 1504	1584/ 1497	1592/ 1502	1522/ 1477	1590/ 1504	1511/ 1486	1591/ 1504
ν (C-N)	1279	1292	1279	1292	1279	1294	1279	1292
$\nu_{assimétrico}^{-}$ (SO_3H)	1255	1251	1255	1245	1243	1245	1243	1245
ν (CH_2)	1170	1184	1193	1184	1182	1184	1182	1197

ν (C-O-C)	1134/ 1109	1110/ 1042	1146/ 1109	1103/ 1035	1134/ 1036	1110/ 1042	1146/ 1109	1110/ 1042
γ(C-H) aromático, para-substituído + $\delta_{simétrica}$ (N-H) (fora do plano)	841	834	841	826	831	840	830	826
ν (S-O)	616	617	618	617	616	617	617	617
δ C–H (anel aromático) fora do plano monosubstituido	546	576	549	559	554	577	554	581