



**Estudo de Membranas Condutoras Protônicas  
baseadas em Redes Semi-Interpenetrantes  
Poliméricas com o Poli (estireno-*co*-álcool  
alílico)**

**Evelyn Serrano de Marins Capistrano  
Gullit Diego Cardoso dos Anjos**

**Projeto Final de Curso**

**Orientadores:**

**Prof<sup>ª</sup>. Ana Maria Rocco, D.Sc.**

**Prof. Robson Pacheco Pereira, D.Sc.**

**Julho de 2012**

**ESTUDO DE MEMBRANAS CONDUTORAS PROTÔNICAS  
BASEADAS EM REDES SEMI-INTERPENETRANTES  
POLIMÉRICAS COM O POLI (ESTIRENO-CO-ÁLCOOL  
ALÍLICO)**

*Evelyn Serrano de Marins Capistrano*

*Gullit Diego Cardoso dos Anjos*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

  
Prof. Adney Luís Anjos da Silva, D.Sc.

  
Jacqueline Costa Marrero, M Sc..

  
Profa. Mariana de Mattos V. M. Souza, D.Sc.

Orientado por:

  
Profa. Ana Maria Rocco, D.Sc.

  
Prof. Robson Pacheco Pereira, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2012



Capistrano, Evelyn Serrano de Marins; Anjos, Gullit Diego Cardoso dos.

Estudo de Membranas Condutoras Protônicas baseadas Redes Semi-Interpenetrantes com o Poli(estireno-*co*-álcool alílico)/ Evelyn Serrano de Marins Capistrano e Gullit Diego Cardoso dos Anjos.

Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2012

xiii, 101 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Ana Maria Rocco e Robson Pacheco Pereira.

1. Membranas. 2. Semi-IPN. 3. Célula a Combustível. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/ EQ). 5. Ana Maria Rocco e Robson Pacheco Pereira. I. Título.

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”*

Isaac Newton

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradecemos a Deus por estar presente em todos os momentos nos dando forças para seguir em frente mediante às dificuldades e desafios, pelas oportunidades que nos proporcionou e pelas pessoas maravilhosas que colocou em nosso caminho ao longo dessa jornada.

Agradecemos aos nossos familiares, avós, tios, primas e irmãos, que amamos e amaremos sempre e que estiveram ao nosso lado, incentivando, apoiando e torcendo pela nossa vitória em cada momento de nossas vidas. Em especial a mãe Marta, pai Darcy, as avós Marinete e Maria e mãe Vanderlea, exemplos de honestidade, dedicação, bondade e caráter. Esta vitória é de vocês também.

Outro agradecimento especial vai para nossos irmãos: Estelina, Eduardo, Geana e Michel, pela amizade, carinho e apoio durante toda esta caminhada.

Eu Gullit, gostaria de agradecer ao meu amigo irmão Rodolfo pela amizade e companheirismo durante o período difícil em minha vida. Obrigado por ser fazer presente quando eu mais precisava.

Agradecemos às queridas amigas Cris e Melinda, por tornarem nossos dias mais divertidos e pelos conselhos e palavras de conforto nos momentos de desânimo. Agradecemos também à Isis pela amizade e toda ajuda na parte experimental do projeto. A todos os amigos adquiridos durante a graduação, Carol, Monique (Chu), Aline, Jacob e Gabi, muito obrigado por todos os ensinamentos, conversas e momentos de descontração. Estamos honrados por ser amigos de vocês.

Aos nossos orientadores Professores Ana Maria Rocco e Robson Pacheco por todos os ensinamentos e pela paciência.

Agradecemos também a todos os integrantes do Grupo de Materiais Condutores e Energia – GMCE EQ/UFRJ pelo companheirismo e ensinamento.

Agradecemos ao Professor Adney pela ajuda nas análises de MEV e no tratamento de dados das análises de Impedância, Laboratório de Análises (628) do IQ/UFRJ pela realização nas análises de FTIR e ao Laboratório de Hidrogênio da EQ/UFRJ pelas análises de MEV.

Enfim, agradecemos a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste Projeto Final. Aos familiares e amigos, o nosso muito obrigado pelo apoio, incentivo e carinho.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Químico Industrial.

## **ESTUDO DE MEMBRANAS CONDUTORAS PROTÔNICAS BASEADAS EM REDES SEMI-INTERPENETRANTES POLIMÉRICAS COM O POLI (ESTIRENO-CO-ÁLCOOL ALÍLICO)**

Evelyn Serrano de Marins Capistrano

Gullit Diego Cardoso dos Anjos

Julho, 2012

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Ana Maria Rocco, D. Sc.

Prof. Robson Pacheco Pereira, D. Sc.

No presente trabalho, foram sulfonadas e caracterizadas membranas de poli(estireno-co-álcool alílico), PSAA, utilizando razões molares entre o agente sulfonante e o polímero de 2:1; 1:1; 1:2; 1:4; 1:6; 1:8 e 1:10. Os resultados obtidos por Espectroscopia no Infravermelho, 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 detectadas. A condutividade dos sistemas estudados foi da ordem de  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Em algumas composições foi detectado um comportamento de Arrhenius da condutividade protônica com a temperatura, na faixa estudada.

Algumas composições do polímero apresentaram-se hidrossolúveis. Nesse sentido, procedeu-se a inserção do PSAA no meio reacional de reticulação do DGEBA (diglicidil eter do bisfenol A) com DDS (diamino difenil sulfona), obtendo-se sistemas poliméricos do tipo Semi-IPN. Para a obtenção das membranas semi-IPN, foram empregadas diferentes porcentagens em massa de PSAA, 50%, 47%, 44%, 41%, 38%, 33%, 29%, 23%, 17% e 9%, mantendo-se a razão molar DGEBA:DDS de 1:1. As caracterizações por FTIR confirmaram a formação da semi-IPN pelo desaparecimento ou diminuição da intensidade da banda (em diferentes composições) atribuída ao grupo epóxi do DGEBA em  $916 \text{ cm}^{-1}$ . A caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIS, permitiu cálculos de condutividade das membranas dopadas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  da ordem de  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Nas composições 44 e 41 % o comportamento da condutividade com a temperatura foi modelada por Arrhenius e a energia de ativação indica mecanismo de condução por Difusão Estrutural ou Grotthuss.

Os resultados indicam que as membranas de semi-IPN estudadas no presente trabalho constituem um sistema promissor para aplicação em PEMFC em trabalhos futuros. Para tanto, propõe-se a sulfonação das membranas de Semi-IPN ou a sua dopagem com ácido fosfórico de maior concentração, de modo a elevar a condutividade protônica.

## LISTA DE ABREVIACÕES E UNIDADES

PEMFC	<i>Célula a Combustível de membranas trocadoras de próton</i>
CC	<i>Células a Combustível</i>
IPN	<i>Redes Interpenetrantes poliméricas</i>
Semi-IPN	<i>Redes Semi-Interpenetrantes poliméricas</i>
DGEBA	<i>Diglicidil éter de bisfenol A</i>
PSAA	<i>Poli( estireno-co- álcool alílico)</i>
DDS	<i>4,4-diaminodifenilsulfona</i>
SOFC	<i>Célula a Combustível de Óxido Sólido</i>
PAFC	<i>Célula a Combustível de Ácido Fosfórico</i>
AFC	<i>Célula a Combustível Alcalina</i>
MCFC	<i>Célula a Combustível de Carbonato Fundido</i>
DMFC	<i>Células a Combustível de Metanol Direto</i>
UTC	<i>United Technology Corporation</i>
FTIR	<i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier</i>
EIS	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>
g	<i>Grama</i>
mg	<i>Miligrama</i>
L	<i>Espessura da membrana</i>
mL	<i>Mililitro</i>
HPA	<i>Hetropoliácidos</i>
PBI	<i>Polibenzimidazol</i>
PEO	<i>Poli( óxido de etileno)</i>
PAM	<i>Poliacrilamida</i>
PVA	<i>Poli( álcool vinílico)</i>
PEEK	<i>Poli( éter éter cetona)</i>
TETA	<i>Trietilenotetramina</i>
IUPAC	<i>União Internacional de Química Pura e Aplicada</i>
°C	<i>Graus Celsius</i>
kW	<i>Kilowatt</i>
T <sub>g</sub>	<i>Temperatura de Transição Vítrea</i>
μHz	<i>Microhertz</i>
GHz	<i>Gigahertz</i>
R <sub>e</sub>	<i>Resistência do eletólito+eletrodo</i>
R <sub>tc</sub>	<i>Resistência de transferência de carga</i>
C <sub>d</sub>	<i>Capacitância de Dupla Camada</i>
D	<i>Coeficiente de Difusão</i>
C <sub>L</sub>	<i>Capacitância Limite</i>
R <sub>L</sub>	<i>Resistência Limite</i>
ω	<i>Frequência</i>
f	<i>Frequência Máxima do semi-círculo</i>
σ	<i>Condutividade</i>
A	<i>Área do Eletrodo</i>

MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
PSAA-SO <sub>3</sub> H	<i>Poli(estireno-co-álcool alílico) sulfonado</i>
E <sub>a</sub>	<i>Energia de Ativação</i>
R	<i>Constante Universal dos Gases</i>
T	<i>Temperatura Absoluta</i>
kJ.mol <sup>-1</sup>	<i>KiloJoule por mol</i>
K	<i>Kelvin</i>
MET	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>
M <sub>w</sub>	<i>Massa Molar Ponderal</i>
E	<i>Constante Dielétrica</i>
Z'	<i>Resistência (parte real)</i>
Z''	<i>Resistência (parte imaginária)</i>

# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Células a Combustível (CC) .....	5
3.1.1. Membranas poliméricas trocadoras de íons para células a combustível....	9
3.2. Redes Interpenetrantes Poliméricas (IPN) .....	12
3.2.1. Síntese de IPN .....	15
3.2.2. Aplicações de IPN como membranas condutoras protônicas .....	17
3.3. Resinas Epoxídicas .....	20
3.3.1. Características e Aplicações das Resinas Epoxídicas .....	22
3.3.2. Agentes de Cura para Resinas Epóxi .....	24
3.3.3. Agente de Cura - DDS (Diaminodifenilsulfona) .....	26
3.3.4. Reação química de resina epoxídica .....	27
3.4. Reação de Sulfonação .....	28
3.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	29
3.5.1. A Representação de Nyquist .....	31
3.6. Mecanismos de Condução Protônica .....	34
3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
3.8. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) .....	37
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	41
4.1. Sulfonação do PSAA .....	41
4.1.1. Materiais e Métodos.....	41
4.1.2. Obtenção das Membranas .....	43
4.2. Síntese da Semi-IPN .....	44
4.2.1. Materiais e Métodos.....	44

4.3.	Caracterização .....	46
4.3.1.	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) .....	46
4.3.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	46
4.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.3.4.	Análise de intumescimento .....	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1.	Análise dos resultados obtidos pela sulfonação do PSAA.....	48
5.1.1.	Espectroscopia no Infravermelho.....	48
5.1.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	54
5.2.	Análises dos resultados obtidos na síntese da semi-IPN.....	59
5.2.1.	Espectroscopia no Infravermelho.....	60
5.2.1.1.	Tempo de reação de 8 horas.....	60
5.2.1.2.	Tempo de reação de 3 horas.....	65
5.2.2.	Análise Macrográfica das Membranas Obtidas .....	66
5.2.3.	Análise de Intumescimento .....	68
5.2.4.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	69
5.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas de semi-IPN .....	78
6.	CONCLUSÕES E PRINCIPAIS RESULTADOS OBSERVADOS .....	86
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Diagrama esquemático de uma célula a combustível do tipo PEMFC.....	5
<b>Figura 2</b> - Estrutura molecular do Nafion® 117. ....	10
<b>Figura 3</b> - Esquemático da nanoestrutura do Nafion® 117.....	10
<b>Figura 4</b> - Rede de polímeros interpenetrantes (— polímero A; — polímero B).....	13
<b>Figura 5</b> - Combinações de dois polímeros. ....	14
<b>Figura 6</b> - Esquema da rota de obtenção de IPN .....	16
<b>Figura 7</b> - Número de publicações envolvendo IPN em função do ano de publicação.....	18
<b>Figura 8</b> - Anel epoxídico.....	20
<b>Figura 9</b> - Resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). ....	22
<b>Figura 10</b> - Determinação do equivalente por meio de titulação.....	23
<b>Figura 11</b> - Reação iniciada por agente de cura catalítico.....	25
<b>Figura 12</b> - Reação iniciada por agente de cura não catalítico. ....	25
<b>Figura 13</b> - Fórmula estrutural do DDS.....	26
<b>Figura 14</b> - Reações catalítica e autocatalítica da reação entre uma resina epóxida e aminas.....	27
<b>Figura 15</b> - Mecanismo descrevendo a sulfonação de benzeno com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	29
<b>Figura 16</b> - Plano Z da Impedância visto como um vetor. ....	30
<b>Figura 17</b> - Diagrama de Nyquist ideal. ....	31
<b>Figura 18</b> - Diagrama de Nyquist teórico para um sistema eletrodo/polímero condutor/solução proposto por Jhonson. ....	33
<b>Figura 19</b> - Modelo de difusão estrutural. ....	34
<b>Figura 20</b> - Interação dos elétrons com a amostra.....	36
<b>Figura 21</b> - Espectro eletromagnético e a excitação molecular.....	37
<b>Figura 22</b> - Tipos de vibrações. ....	38
<b>Figura 23</b> - Espectrofotômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier. ....	39
<b>Figura 24</b> - Esquema de absorção da radiação infravermelha.....	40
<b>Figura 25</b> - Fórmula Estrutural do PSAA.....	41
<b>Figura 26</b> - Reação para síntese do agente de sulfonação (acetil sulfato) e de sulfonação do estireno presente na estrutura do PSAA. ....	42
<b>Figura 27</b> - Fluxograma do procedimento experimental para sulfonação.....	43
<b>Figura 28</b> - Fluxograma do procedimento experimental para síntese de semi-IPN. ....	45
<b>Figura 29</b> - Esquema da célula utilizada nas medidas de impedância eletroquímica.....	46

<b>Figura 30</b> - Espectros FTIR dos polímeros PSAA e PSAA-SO <sub>3</sub> H na região entre 4000 e 400 cm <sup>-1</sup> .....	48
<b>Figura 31</b> - Espectros FTIR dos polímeros PSAA e PSAA-SO <sub>3</sub> H na região entre 2000 e 1000 cm <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figura 32</b> - Reação de oxidação do PSAA. ....	50
<b>Figura 33</b> - Espectros FTIR dos polímeros PSAA e PSAA-SO <sub>3</sub> H na região entre 4000 e 3000 cm <sup>-1</sup> .....	51
<b>Figura 34</b> - Decomposição das bandas em funções Gaussianas. ....	52
<b>Figura 35</b> - Frações espectroscópicas dos grupos álcool e ácido sulfônico em função do grau de sulfonação do polímero.....	53
<b>Figura 36</b> - Reação de Sulfonação do PSAA.....	53
<b>Figura 37</b> - Reação global de sulfonação do PSAA. ....	54
<b>Figura 38</b> - Espectros EIS de membranas PSAA-SO <sub>3</sub> H (1:2) nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências. ....	54
<b>Figura 39</b> - Espectros EIS de membranas PSAA-SO <sub>3</sub> H (1:1) nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências. ....	55
<b>Figura 40</b> - Espectros EIS de membranas PSAA-SO <sub>3</sub> H (2:1) nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências. ....	55
<b>Figura 41</b> - Gráfico de Arrhenius (log σ vs 1/T) para membranas PSAA-SO <sub>3</sub> H (1:2) (membrana previamente imersa em água por 24h). ....	57
<b>Figura 42</b> - Dependência da condutividade com a temperatura (no modelo de Arrhenius) para as membranas PSAA-SO <sub>3</sub> H (previamente imersas em água por 12h). ....	58
<b>Figura 43</b> - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 8 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 4000 e 400 cm <sup>-1</sup> .....	60
<b>Figura 44</b> - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 8 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 1000 e 500 cm <sup>-1</sup> .....	62
<b>Figura 45</b> - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 8 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 1700 e 1000 cm <sup>-1</sup> .....	63
<b>Figura 46</b> - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 8 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 4000 e 2600 cm <sup>-1</sup> .....	64
<b>Figura 47</b> - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 3 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 4000 e 400 cm <sup>-1</sup> .....	65

<b>Figura 48</b> - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 3 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 1000 e 500 cm <sup>-1</sup> .....	66
<b>Figura 49</b> - Macrografias das membranas .....	67
<b>Figura 50</b> - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 17% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.....	70
<b>Figura 51</b> - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 23% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.....	70
<b>Figura 52</b> - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 29% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.....	71
<b>Figura 53</b> - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 33% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.....	71
<b>Figura 54</b> - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 41% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.....	72
<b>Figura 55</b> - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 44% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.....	72
<b>Figura 56</b> - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 47% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.....	73
<b>Figura 57</b> - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 50% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.....	73
<b>Figura 58</b> - Dependência da condutividade com a temperatura para as membranas de semi-IPN.....	76
<b>Figura 59</b> - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 17% de PSAA em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 80x; (c) 100x e (d) 500x.....	79
<b>Figura 60</b> - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 29% de PSAA em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 80x; (c) 100x e (d) 500x.....	80
<b>Figura 61</b> - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 33% de PSAA em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 80x; (c) 100x e (d) 500x.....	81
<b>Figura 62</b> - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 38% de PSAA em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 100x; (c) 250x e (d) 500x.....	82
<b>Figura 63</b> - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 47% de PSAA em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 100x; (c) 250x e (d) 500x.....	83
<b>Figura 64</b> - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 50% de PSAA em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 100x; (c) 250x e (d) 500x.....	84

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Tipos de células a combustível.....	7
<b>Tabela 2</b> - Estrutura dos monômeros epóxi mais utilizados.....	21
<b>Tabela 3</b> - Algumas propriedades da resina DEGBA.....	23
<b>Tabela 4</b> - Aminas utilizadas como agentes de cura comercial.....	24
<b>Tabela 5</b> - Vantagens, desvantagens e aplicações para resinas epóxi curadas com aminas e agente catalítico.....	26
<b>Tabela 6</b> - Quantidades de reagentes para a síntese do agente sulfonante para cada razão molar.....	42
<b>Tabela 7</b> - Valores mássicos empregados na reação de formação da semi-IPN com DGEBA e PSAA.....	44
<b>Tabela 8</b> - Frações espectroscópicas $\nu(\text{OH})$ associadas aos grupos álcool e ácido.....	52
<b>Tabela 9</b> - Valores de $E_a$ , $\log(A_0)$ e condutividade máxima para as membranas PSAA-SO <sub>3</sub> H (membranas imersas por 12h em água).....	58
<b>Tabela 10</b> - Resultados dos cálculos do teste de intumescimento.....	69
<b>Tabela 11</b> - Valores de condutividade obtidos para membranas de semi-IPN em função da temperatura, para elevados graus de PSAA.....	74
<b>Tabela 12</b> - Valores de condutividade obtidos para membranas de semi-IPN em função da temperatura, para graus moderados de PSAA.....	74
<b>Tabela 13</b> - Valores de condutividade obtidos para membranas de semi-IPN em função da temperatura, para 17% de PSAA.....	75
<b>Tabela 14</b> - Valores de $E_a$ , $\log(A_0)$ e condutividade máxima para as membranas de semi-IPN.....	77

# 1. INTRODUÇÃO

A nossa sociedade busca novas fontes de energia, devido à alta instabilidade do preço do petróleo aliado à baixa disponibilidade dessa matéria-prima, de fontes fósseis, e ainda a crescente preocupação mundial com a questão da preservação ambiental e redução das emissões dos gases de efeito estufa. Dessa forma, pesquisas sobre combustíveis de fontes renováveis e não poluentes se intensificaram nos últimos anos. As energias solar, eólica e hidrelétrica, dentre outras, estão sendo cada vez mais utilizadas. Porém, uma das alternativas mais atraentes envolvendo dispositivos são as Células a Combustível (CC), onde o hidrogênio, um vetor energético para converter energia limpa e abundante, pode ser utilizado como combustível (SILVEIRA *et al.*, 2009). Podem ser empregados como combustível também, o metanol, etanol e em algumas configurações de CC, o gás natural, o que é conveniente para o Brasil, que possui programa avançado de produção dos combustíveis renováveis. A crescente demanda por novas tecnologias de conversão de energia compatíveis com o cenário atual, juntamente com o avanço da nanotecnologia, tornou o estudo das CC uma das áreas de pesquisa mais ativas e promissoras em conversão de energia.

As CC são dispositivos eletroquímicos de conversão de energia, onde o hidrogênio ou ainda o metanol ou o etanol são oxidados, liberando  $H^+$ , o qual reage com o oxigênio do ar ou oxigênio puro, gerando energia elétrica (SMITHA, SRIDHAR e KHAN, 2005). Adicionalmente são gerados calor e água como subprodutos que podem ser reutilizados. O combustível (hidrogênio) pode ser obtido a partir de recursos naturais renováveis, como a biomassa e, também, da eletrólise da água empregando energia limpa gerada por células fotovoltaicas (energia solar), energia eólica, hidroelétrica ou energia geotérmica. Pode também ser gerado pela reforma catalítica de combustíveis fósseis.

As CC reúnem várias vantagens, como sua alta eficiência, baixíssima geração de poluentes mesmo ao considerar-se toda a cadeia de produção do hidrogênio empregando-se fontes de conversão de energia limpa. Além disso, são silenciosas, compactas e de fácil manutenção.

As várias aplicações possíveis das CC abrem o leque de interesse para outros setores produtivos. Por estas razões, vislumbra-se um mercado para sistemas de células a combustível para conversão de energia, com aplicações estacionárias (hospitais, supermercados, *shoppings*, condomínios residenciais, repartições públicas, bancos, centros de

informação e transmissão de dados), móveis (automóveis, veículos em geral) e portáteis (*notebook*, celulares).

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 ácido fosfórico (PAFC), células a combustível de carbonato fundido (MCFC), células a combustível de óxido sólido (SOFC) e enfim as células a combustível de metanol direto (DMFC) (CARRETE e FRIEDRICH, 2001).

Dentre as tecnologias de CC, a célula a combustível de membrana polimérica, a PEMFC, é a mais promissora, pois esta opera em baixas temperaturas, entre 50 e 120 °C, é eficiente, de rápido e fácil acionamento e desligamento.

A comercialização em larga escala das CC ainda pode demorar alguns anos, em função do alto custo da energia convertida, quando comparada a combustíveis fósseis. Entretanto, considerando as políticas mais rigorosas com relação às alterações climáticas, que estão sendo implementadas nos últimos anos por diversos países, ela se tornará mais competitiva.

Para a diminuição dos custos das CC, seria necessário ainda encontrar novos materiais de patente nacional com propriedades adequadas para emprego nesses dispositivos, em especial materiais de eletrodo (nanoeletrocatalisadores, suportes de catalisadores) e eletrólitos (membranas poliméricas condutoras de prótons). A membrana mais utilizada em CC é o Nafion® (Dupont), que possui condutividade de  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente e que tem custo elevado, dificultando os avanços na sua comercialização, além de limitar as condições de temperatura de operação da CC na faixa entre 50 e 125 °C (CARRETE e FRIEDRICH, 2001). Portanto, a busca de uma membrana substituta com maior estabilidade térmica, química, eletroquímica e alta condutividade é um dos pontos principais para a diminuição dos custos de fabricação desses dispositivos no Brasil. Muitos trabalhos encontram-se na literatura versando a respeito de compósitos e nanocompósitos baseados no Nafion®, o que não elimina a dependência desse polímero.

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 otimizadas (HAUBOLD e VAD, 2001; PADISSON e ELLIO, 2005).

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 (PADISSON e ELLIO, 2005).

Muitos trabalhos, que procuram aperfeiçoar membranas poliméricas para uso em células a combustível, envolvem a sulfonação de polímeros comerciais e outros empregam polímeros básicos, dentre eles o poliimidazol e o polibenzimidazol (SOUZY e AMEDURI, 2005).

A partir destes polímeros básicos, são formulados complexos com ácidos fortes (em especial,  $H_3PO_4$ ), que atuam como fonte de prótons para o transporte de carga na membrana (CHUANG, HSU e YANG, 2008).

Sínteses de Redes Interpenetrantes Poliméricas (IPN) para emprego em membranas têm sido propostas ultimamente motivadas, em especial, à possibilidade de controle do volume livre e à estabilidade dimensional, mecânica e química associada a esses polímeros (MOSZCZYNSK *et al.*, 2007).

Em função de sua estrutura, vislumbra-se que alguns sistemas IPN possam atender a requisitos essenciais de membranas poliméricas condutoras protônicas, tais como:

- Alta condutividade iônica (e isolamento eletrônico) em condições de funcionamento da célula, dependendo dos polímeros empregados.
- Estabilidade química e mecânica em temperaturas elevadas e em ambientes oxidantes e redutores.
- Boa resistência mecânica e não sofrer perda de estabilidade dimensional com o intumescimento.
- Baixa permeabilidade de combustível, o qual deve permanecer no anodo.
- Bom contato com as interfaces dos eletrodos (anodo e catodo).
- Baixo custo.

No presente projeto, pretende-se desenvolver e empregar membranas condutoras protônicas nanoestruturadas baseadas em sistemas de polímeros sulfonados e Semi-IPN para aplicação em Células a Combustível do tipo PEM (PEMFC), para obter membranas otimizadas que possam ser operadas sob condições anodras ou em presença de água e minimizar os danos ocorridos normalmente com as membranas durante a operação das células.

## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é obter membranas condutoras protônicas sulfonadas a partir do copolímero poli(estireno-*co*-álcool alílico),  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_x[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})]_y$ , (PSAA), visando membranas com capacidade de coordenação de prótons também com os grupos álcool. Para tanto, os polímeros serão sulfonados em reações com diferentes razões molares de agente sulfonante: estireno. Posteriormente serão obtidas membranas, por *casting*, e estas serão caracterizadas por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho, FTIR, e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIS, após imersão em água.

Pretende-se também sintetizar redes semi-IPN, sendo que as matrizes poliméricas reticuladas serão obtidas a partir de reações de cura em solução com controle de temperatura, entre o diglicidil éter do bisfenol A, (DGEBA), e o agente de cura 4,4- diaminodifenilsulfona (DDS), em presença do PSAA. Deverão ser obtidas diferentes composições da semi-IPN e as membranas serão caracterizadas morfológica, espectroscópica e eletroquimicamente.

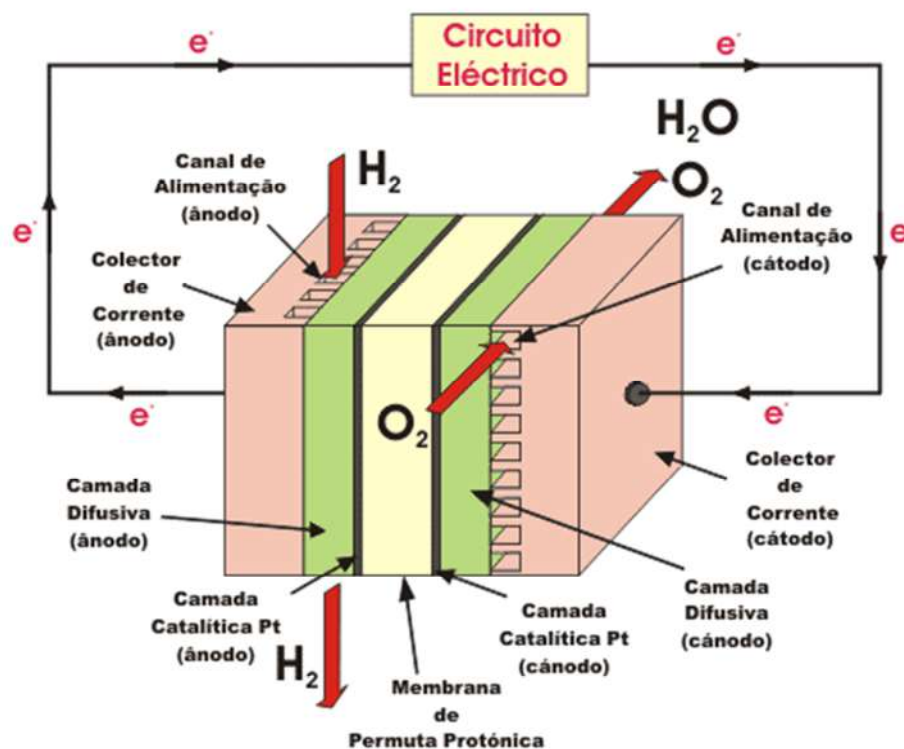


### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como principal objetivo apresentar conceitos relevantes a este trabalho, bem como a apresentação das técnicas de caracterização que serão realizadas.

#### 3.1. Células a Combustível (CC)

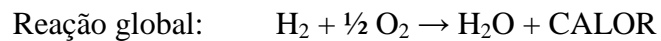
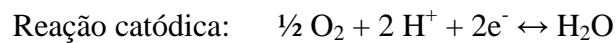
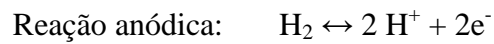
O conceito de célula a combustível constitui uma forma limpa, silenciosa e eficiente de conversão de energia a partir de combustíveis como hidrogênio, gás natural, etanol ou outros hidrocarbonetos. Trata-se de um sistema eletroquímico que converte energia química em energia elétrica através da oxidação de um combustível. Esse tipo de conversão de energia gera produtos que não são danosos à população e ao meio ambiente, logo não contribuem para o efeito estufa. A célula a combustível consiste, essencialmente, de dois eletrodos (ânodo e cátodo) 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 1.



**Figura 1** - Diagrama esquemático de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

(KORDESCH *et al.*, 1996)

A célula a combustível é um dispositivo capaz de operar continuamente, de forma análoga a uma bateria, em função da alimentação ininterrupta do combustível e do agente oxidante. O combustível, no caso o hidrogênio, é alimentado no anodo da célula, onde sofre oxidação no catalisador de platina (camada difusiva/catalítica), havendo a produção de dois elétrons e dois prótons,  $H^+$  (reação anódica). Os elétrons liberados na reação anódica passam por um circuito externo, constituindo um fluxo de corrente elétrica e os íons produzidos no anodo são conduzidos, através do eletrólito, para o catodo. No catodo, o oxigênio reage com os prótons  $H^+$  transportados através do eletrólito e com os elétrons provenientes do circuito elétrico (reação catódica). A reação global é acompanhada da liberação de calor e formação de água (CARRETTE e FRIEDRICH, 2001).



Vários tipos de células a combustível são desenvolvidos, sendo classificadas de acordo com o tipo de eletrólito que utilizam para efetuar o transporte dos íons liberados no anodo para o catodo, e por sua temperatura de operação, conforme mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Tipos de células a combustível (WENDT, GÖTZ e LINARDI, 1999).

<b>Tipo</b>	<b>Eletrólito (espécie transportada)</b>	<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Aplicações</b>
Alcalina (AFC)	KOH (OH <sup>-</sup> )	60-90	-Alta eficiência (83% teórica)	-Sensível a CO <sub>2</sub> -Gases ultra puros, sem reforma do combustível	-Espaçonaves -Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Membrana Polimérica (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	60-120	-Operação flexível -Altas densidades	-Custo da membrana, potência e eficiência -Contaminação do catalisador com CO	-Veículos automotores e catalisador -Espaçonaves -Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> concentrado (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160-200	-Maior desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo -Sensibilidade a CO -Eficiência limitada pela corrosão	-Unidades Estacionárias -Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )	650-700	-Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> -Eletrodos a base de Ni	-Problemas de materiais -Necessidade da reciclagem de CO <sub>2</sub> -Interface trifásico de difícil controle	-Cogeração eletricidade/calor -Unidades Estacionárias de algumas centenas de kW
Cerâmicas (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>-2</sup> )	800-900	-Alta eficiência (cinética favorável) -A reforma do combustível pode ser feita na célula	-Problemas de materiais -Expansão térmica -Necessidade de pré-reforma	-Cogeração eletricidade/calor -Unidades Estacionárias de 10 a algumas centenas de kW

Historicamente, a primeira célula a combustível funcional somente foi construída na década de 30, por Bacon, que operava a 200°C, sob pressão, utilizando eletrólito alcalino. Nos anos 50, Broers e Ketelaar, na Holanda, realizaram experimentos com células a carbonato fundido. Mais tarde, Broers desenvolveu, na NASA, a primeira célula a membrana

polimérica, que, entretanto, devido à instabilidade da membrana, não correspondeu às expectativas (WENDT, GÖTZ e LINARDI, 1999).

Em seguida, foram desenvolvidas as células alcalinas, como uma parte do programa espacial norte-americano. Entretanto, estas células são muito custosas, não sendo assim viável a sua utilização para aplicações terrestres. Somente no final dos anos 60 teve início o desenvolvimento das células a ácido fosfórico, PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), pela firma United Technology Corporation (UTC), fato que representou um significativo progresso tecnológico. As células de ácido fosfórico (PAFC) são as únicas que já possuem módulos comerciais em maior escala, 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 tipo PEM e a sensibilidade a CO<sub>2</sub> da célula alcalina (AFC) (WENDT, GÖTZ e LINARDI, 1999).

As células de alta temperatura de operação (MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell, e SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) apresentam algumas vantagens em relação a outros tipos de CC, como facilidade de gerenciamento do eletrólito (SOFC) e a não necessidade do uso de metais nobres como catalisadores. Também possuem maiores valores de eficiência teórica de conversão, e têm uma alta capacidade de coprodução eletricidade/calor. A elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações e permite a reforma do combustível na própria célula (WENDT, GÖTZ e LINARDI, 1999).

Tecnologicamente, a utilização da concepção destas células encontra algumas limitações quanto à seleção e processamento dos materiais envolvidos. Este fato deve-se, principalmente, às altas temperaturas utilizadas, que favorecem processos de corrosão, tensões térmicas, fadiga dos distintos componentes, entre outros (WENDT, GÖTZ e LINARDI, 1999).

Dentre as tecnologias de CC, a PEMFC (Proton Exchange Membran Fuel Cell), é a mais promissora como alternativa para motores a combustão, por serem robustas e de fácil acionamento e desligamento, além das vantagens inerentes como alta eficiência com baixa emissão de poluentes. Devido à baixa temperatura de operação, e, mesmo utilizando-se ar como alimentação do catodo, tem-se emissão zero para NO<sub>x</sub>. Estas células também se aplicam a unidades estacionárias. O fator determinante para a sua entrada no mercado é, ainda, o seu custo (WENDT, GÖTZ e LINARDI, 1999).

### ***3.1.1. Membranas poliméricas trocadoras de íons para células a combustível***

As células que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito são conhecidas desde os tempos iniciais das pesquisas espaciais. Entretanto, somente com a introdução da membrana Nafion®, mais resistente quimicamente, obteve-se sucesso em relação ao desempenho em longo prazo. Esta membrana de ionômero perfluorado foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise cloro/soda e é composta por um polímero perfluorado de tetrafluorpolietileno, onde, num de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado (grupo ionogênico) (WENDT, GÖTZ e LINARDI, 1999).

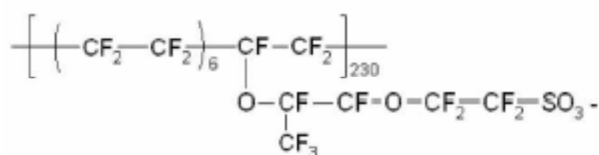
Membranas poliméricas trocadoras de íons para células a combustível devem reunir algumas características e pode-se citar a estabilidade eletroquímica e química (por longos períodos) em um ambiente extremamente oxidante, além de alta condutividade dos íons.

A maioria das membranas utilizadas na atualidade sofre degradação térmica e química a temperaturas relativamente baixas, isso limita a temperatura e o tempo de operação da membrana, assim como aumenta o custo de operação da célula combustível. Além das propriedades mencionadas, o desenvolvimento de novas membranas almeja atingir alguns objetivos como:

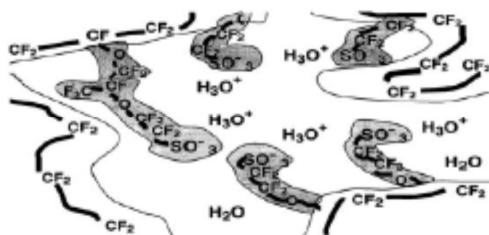
- Attingir temperatura de operação da PEMFC (célula a combustível de membrana polimérica) acima de 120 °C, pois nessa temperatura o envenenamento do catalisador por CO é minimizado e a cinética de oxidação é otimizada, com significativo aumento da eficiência da célula;
- Substituir membranas fluoradas por membranas protonadas, devido a minimizar os riscos ambientais inerentes aos processos de materiais em caso de produção em larga escala (BASTOS, 2005).

A seleção do eletrólito é de extrema importância, visto que este deve permitir somente a transferência de íons do anodo para o catodo, ou vice-versa (CAPPADONIA, 2000). Se os elétrons ou outras substâncias transferirem-se através do eletrólito do anodo para o catodo, ou vice-versa, o desempenho global da célula fica seriamente afetado. Por sua vez, de maneira a obter o funcionamento mais eficiente possível de uma célula a combustível, os eletrodos devem ter elevadas áreas de contato e o eletrólito deve ter uma espessura reduzida (LARMINIE, 2002).

O principal polímero utilizado como membrana condutora de íons é o Nafion® 117. Este 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® 117 e um diagrama esquemático da sua nanoestrutura (HAUBOLD; VAD, 2001) estão representados na Figura 2 e na Figura 3.



**Figura 2** - Estrutura molecular do Nafion® 117.



**Figura 3** - Esquemático da nanoestrutura do Nafion® 117.

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<sub>2</sub>O 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<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) 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<sub>3</sub>O<sup>+</sup> gerado no anodo da CC se desloca até o catodo, possibilitando a sua reação com o oxigênio.

Devido ao fato do Nafion® ter um alto custo, bem como o seu fraco desempenho a altas temperaturas, gerou-se o interesse no estudo da sua modificação. Dentre as alternativas, uma das mais bem aceitas foi a de incorporar sólidos inorgânicos higroscópicos à matriz do

Nafion®, com o objetivo de aumentar sua temperatura de operação, como proposto em alguns trabalhos (TRICOLI e NANNETTI, 2003).

Alguns pesquisadores conseguiram preparar com sucesso duas membranas compósitas incluindo duas zeólitas naturais, a chabazita e a clinoptilotita, na matriz do Nafion®. Com isso, foi observado um aumento significativo de condutividade protônica e de retenção de água no eletrólito em temperaturas de operação da célula em torno de 150 °C (BAGLIO *et al.*, 2005).

Vale salientar que nestes trabalhos, os sólidos inorgânicos incorporados à matriz polimérica possuem tanto condução protônica quanto propriedades higroscópicas na temperatura de operação (LIBBY e SMYRL, 2001).

Conhecidas as desvantagens envolvidas na aplicação de membranas perfluoradas, houve a necessidade de encontrar novos tipos de membranas, as quais poderiam ser usadas em substituição ao Nafion® em CC. Assim, uma nova gama de membranas foi desenvolvida, sendo conhecidas com membranas protônicas, principalmente para serem utilizadas 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  $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );
- Estabilidade térmica, na faixa de temperatura de 50 a 170 °C, pois acima de 100 °C o índice de envenenamento do catalisador por CO é diminuído (POLRTARZEWSKI *et al.*, 1999);
- Suficiente retenção de água acima de 100 °C;
- Baixa permeabilidade a H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>;
- 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 (JIANG, KUNZ e FENTON, 2006), complexos poliméricos com ácidos inorgânicos, nanocompósitos orgânicos/inorgânicos e compostos poliméricos com heteropoliácidos (HPA) (QINGFENG, HJULER e BJERRRUM, 2000). De todos os sistemas poliméricos que

empregam a água como carreador de prótons, a maioria utiliza como fonte de prótons o grupo sulfônico.

Os complexos poliméricos com ácidos inorgânicos utilizam ácidos fortes como o fosfórico e o sulfúrico como fontes de prótons, pode-se citar alguns polímeros descritos na literatura, o polibenzimidazol (PBI), o poli(óxido de etileno) (PEO), (REDDY *et al.*, 2006) (YUAN *et al.*, 2005), a poliacrilamida (PAM), o poli(álcool vinílico) (PVA) (FLORJANCZYK *et al.*, 2000), por exemplo.

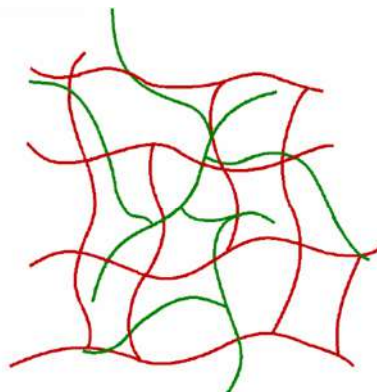
Uma característica das membranas que tem sido enfatizada é o desenvolvimento destas para operação a temperaturas acima de 100 °C. Diversas abordagens experimentais têm sido descritas, tais como a funcionalização de polímeros aromáticos de alta estabilidade com grupos sulfônicos, a incorporação de sólidos inorgânicos nas membranas e a complexação de condutores protônicos com baixa pressão de vapor como o ácido fosfônico ou imidazola com diferentes matrizes poliméricas (LI *et al.*, 2003).

Com o intuito de evitar o problema de diminuição da condutividade ocasionado pela desidratação a altas temperaturas, estudam-se sistemas cuja condutividade seja regida pelo mecanismo de Grotthuss, o qual independe da presença de água e utiliza grupos coordenantes imobilizados na cadeia polimérica. Dentre estes sistemas, temos o estudo com o polibenzimidazol.

### 3.2. Redes Interpenetrantes Poliméricas (IPN)

Redes interpenetrantes poliméricas (IPN) é o nome dado à combinação de dois ou mais polímeros em forma de rede, no qual pelo menos um polímero é sintetizado ou reticulado na presença do outro. Diferente do que ocorre na polimerização, na obtenção de IPN não existe a introdução de ligações covalentes entre os polímeros, ou seja, um monômero genérico A reage apenas com outras moléculas deste monômero, e o monômero B reage apenas com moléculas de B. Deste modo, da mesma forma que as misturas mecânicas ou blendas, e os copolímeros, as IPN representam uma terceira opção pela qual é possível combinar fisicamente dois polímeros diferentes. A Figura 4 apresenta um esquema da conformação de uma IPN formada por dois polímeros reticulados (ABRAHAM, 1993; CUNHA, 2005).





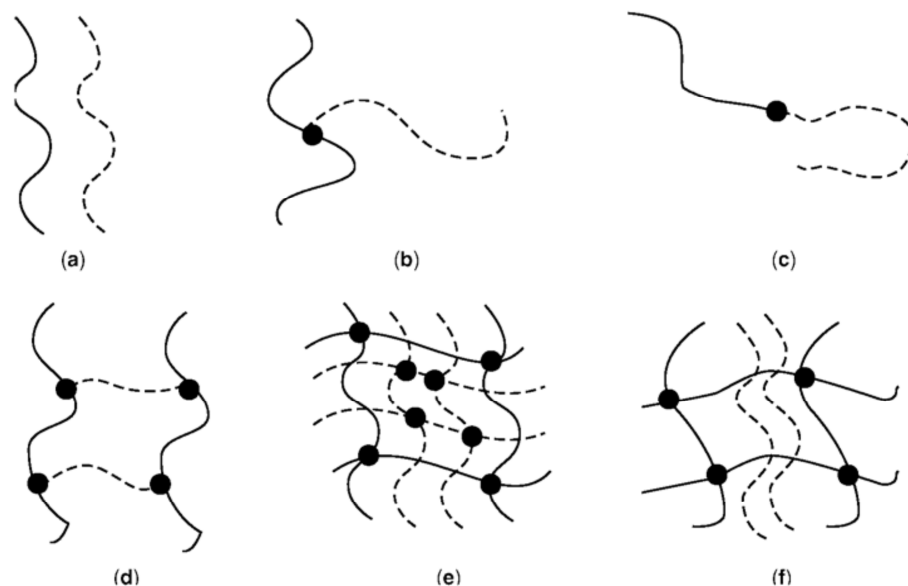
**Figura 4** - Rede de polímeros interpenetrantes (— polímero A; — polímero B).

De acordo com a definição IUPAC, uma rede de polímero interpenetrante (IPN, *interpenetrating polymer networks*) corresponde a “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” (JENKINS *et al.*, 1996).

A combinação de dois ou mais polímeros é uma maneira de se obter materiais com propriedades diferenciadas ou específicas visando uma determinada aplicação. As propriedades individuais dos polímeros tais como, processabilidade, flexibilidade, resistência à tensão e ao impacto e resistência química, podem ser modificadas conforme a necessidade. As propriedades físicas de uma IPN, bem como o seu desempenho, dependem das propriedades dos polímeros originais, da forma como são combinados e das suas proporções relativas na mistura (FRISH *et al.*, 1974; CUNHA, 2005).

A mistura mecânica ou blenda tem sido a forma mais tradicional de combinação física de dois ou mais polímeros através da mistura destes no estado fundido, em solução ou em dispersão. Nas blendas, assim como nas IPN, não existe ligação química entre os polímeros combinados, já no caso da copolimerização, existem ligações covalentes entre os dois ou mais tipos de monômeros (CUNHA, 2005). O desenvolvimento de IPN foi uma das áreas de misturas poliméricas que mais cresceu nas últimas três décadas, pois há várias aplicações e uma variedade de tecnologias para IPN para as quais blendas não são adequadas.

Na Figura 5 estão ilustrados os modelos de estrutura de IPN e materiais poliméricos relacionados. As linhas sólidas e pontilhadas indicam o polímero 1 e o polímero 2, respectivamente; os pontos indicam ligações cruzadas (*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*).



**Figura 5** - Combinações de dois polímeros, representados por linhas sólidas e tracejadas, respectivamente. Os pontos representam ligações covalentes. (a) blenda polimérica; (b) copolímero graftizado; (c) copolímero em bloco; (d) copolímero AB com ligações cruzada (e) polímero de rede interpenetrante de dois polímeros com ligações cruzadas; (f) polímero de retículo semi-interpenetrante.

(Encyclopedia of Polym. Scien. and Techn.)

Na Figura 5, a estrutura (a) indica uma blenda polimérica, onde os dois polímeros são misturados, mas não são ligados quimicamente em nenhum ponto. A estrutura (b) indica um copolímero graftizado, onde o polímero 2 é ligado ao longo da lateral da cadeia do polímero 1. A estrutura (c) indica um copolímero em bloco, onde os polímeros 1 e 2 são ligados cauda a cauda. As estruturas (a), (b) e (c) são todas termoplásticas, nas quais, não havendo ligações cruzadas, elas fluem se aquecidas acima da temperatura de transição vítrea e/ou temperaturas de fusão.

A estrutura (d), ilustrada na Figura 5, ilustra um copolímero em ligação cruzada AB e, neste caso, polímeros 1 e 2 são ligados um ao outro. A estrutura (e) indica uma IPN, algumas vezes chamada uma IPN plena, onde ambos os polímeros possuem ligações cruzadas. Já a estrutura (f) ilustra uma semi-IPN, onde apenas um polímero possui ligações cruzadas. Essas três últimas estruturas são termofixas, porque no mínimo o retículo de um polímero se estende por todo o material e, desta forma, eles não têm fluidez no aquecimento.

### 3.2.1. Síntese de IPN

As redes de polímeros interpenetrantes podem ser classificadas em diferentes categorias conforme o procedimento utilizado na sua síntese e a estrutura física da rede: (i) IPN sequencial ou IPN simultânea, dependendo das etapas de síntese; (ii) e semi-IPN ou pseudo-IPN, de acordo com a estrutura dos polímeros que formam a rede (SCROSATI *et al.*, 2001).

As IPN podem ser obtidas por duas formas diferentes: reticulação simultânea (SIN) ou reticulação sequencial (SIPN) de dois diferentes sistemas poliméricos (KIM *et al.*, 1986; SPERLING, 1997).

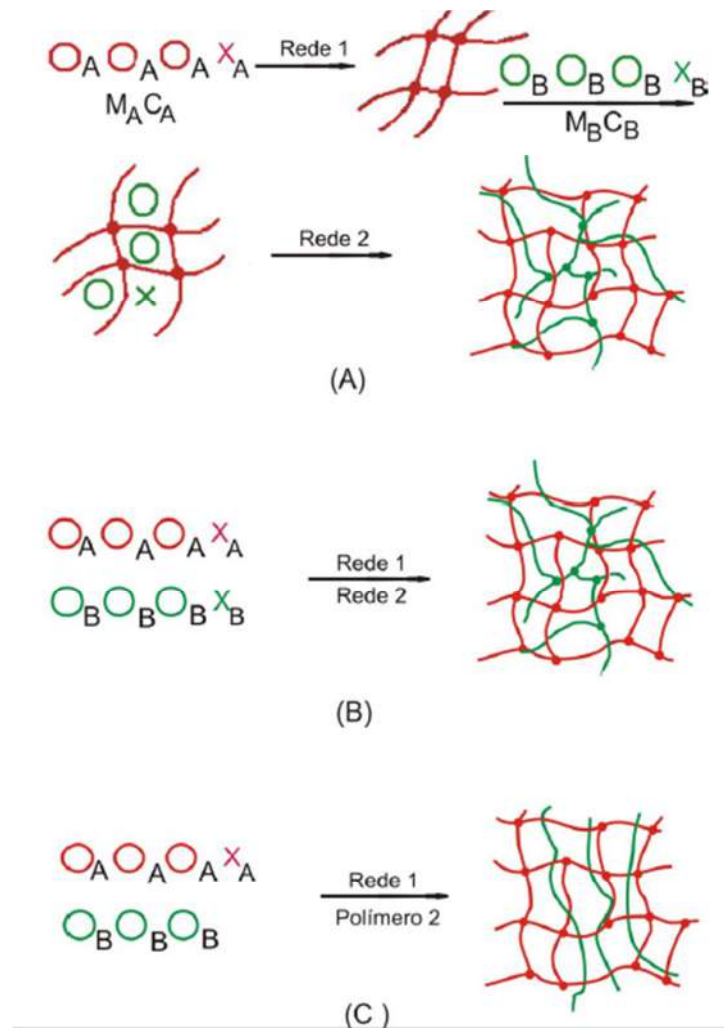
Uma IPN do tipo SIN, também conhecida como IPN simultânea, é alcançada quando os monômeros, os agentes reticulantes e os catalisadores para a síntese de ambos os retículos são misturados juntos. Desta forma, as IPN são obtidas pela polimerização simultânea dos monômeros A e B ou pré-polímeros lineares dos dois tipos de monômeros com os seus respectivos agentes de reticulação e catalisadores, em polimerização em massa, solução ou suspensão. Os monômeros individuais são polimerizados *via* radical livre ou por etapa, sendo importante que o tipo de mecanismo de reação para obtenção dos polímeros seja diferente, de forma que não haja possibilidade das macromoléculas reagirem entre si (CHAKRABARTY, 1996; CUNHA, 2005).

Uma IPN sequencial (SIPN) é produzida pela mistura reagente de um polímero reticulado e os reagentes para o outro sistema reticulante. Desta forma, na síntese sequencial é combinado um monômero A, um agente de reticulação e um iniciador para formar uma rede A. A rede A se expande ou incha na presença do monômero B e do seu agente reticulante. O monômero B é então polimerizado *in situ* formando a rede B interpenetrada na rede A. Assim, na síntese sequencial, a síntese de um retículo segue a síntese do outro (CHAKRABARTY, 1996; CUNHA, 2005).

As Semi-IPN e Pseudo-IPN são compostas de um polímero com ligações cruzadas e um polímero linear, ou seja, são formadas por retículos poliméricos interpenetrantes nos quais um dos polímeros não é reticulado. No entanto, diferenciam-se pelo fato da Semi-IPN ser formada sequencialmente, enquanto a Pseudo-IPN ocorre de forma simultânea (CHAKRABARTY, 1996).

Assim, semi-IPN e pseudo-IPN diferem de IPN no sentido de serem compostas por um polímero linear aprisionado com o retículo do outro polímero e, além disso, seu constituinte polimérico linear ou ramificado pode, em princípio, ser separado do retículo polimérico constituinte sem quebrar ligações químicas, através da extração com solvente apropriado (IOJOIU, 2006).

A Figura 6 mostra esquematicamente as metodologias de síntese de IPN sequencial e simultânea (CUNHA, 2005).



**Figura 6** - Esquema da rota de obtenção de IPN: (A) sequencial (— rede 1; — rede 2); (B) simultânea (— rede 1; — rede 2); (C) pseudo-IPN (— rede 1; — polímero linear 2). O: Monômero A; O: Monômero B; M: monômero; C: catalisador; X: agente de reticulação (CUNHA, 2005).

### 3.2.2. *Aplicações de IPN como membranas condutoras protônicas*

A utilização das IPN tem sido bastante diversificada devido à possibilidade de combinar dois ou mais polímeros com obtenção de propriedades específicas para uma determinada aplicação em áreas distintas (CUNHA, 2005). Uma aplicação importante das IPN é como resina ou membrana trocadora de íons, na qual os seus componentes são ionicamente carregados. Neste caso, as resinas trocadoras devem formar pelos menos uma rede reticulada e macroporosa (ABRAHAM, 1993).

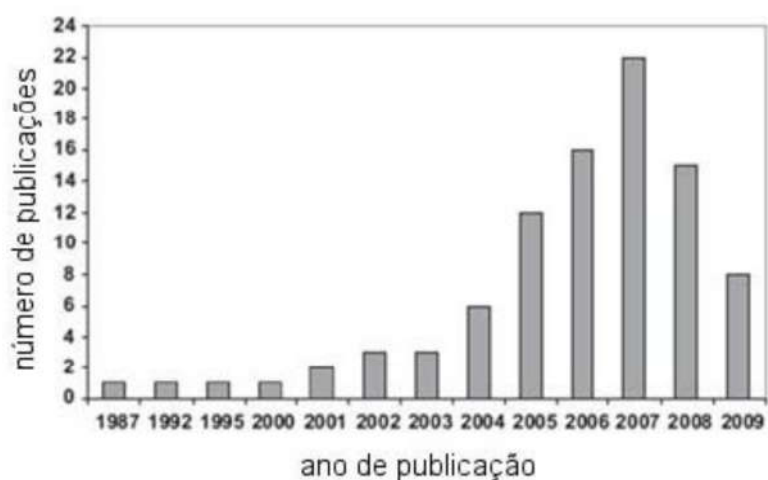
Todos os estudos de novas membranas abordados anteriormente apresentam vantagens e desvantagens e a maioria dos sistemas condutores protônicos exibe baixos valores de condutividade para baixos graus de hidratação. As membranas dopadas com ácidos inorgânicos mostram uma alta condutividade tanto em sistemas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

Uma das vantagens de células do tipo PEMFC e DMFC, operadas acima de 100 °C, está ligada aos fenômenos de transporte melhorados nesta faixa de temperatura, a outra a 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, membranas para DMFC, ionômeros e outros aspectos de membranas poliméricas (RIKUKAWA e SANUI, 2000; ROZIÈRE e JONES, 2003; NEBURCHILOV *et al.*, 2007). Entretanto, nenhum artigo de revisão anterior ao ano de 2011 foi encontrado relatando o emprego de IPN. Recentemente, Chikh e colaboradores (2011) publicaram um trabalho onde foi realizada uma revisão da aplicação de semi-IPN como membranas poliméricas. 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.

Semi-IPN têm mostrado um excelente potencial de desenvolvimento, além de suas características fundamentais de síntese e parâmetros físico-químicos que governam sua morfologia. Elas são dotadas de estabilidade dimensional de longo termo, mas também exibem propriedades não usuais de resistência ao envelhecimento químico ou físico.

Um número pequeno de estudos foi dedicado à aplicação de semi-IPN como membranas para células a combustível. A maioria deles foi dedicada a 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. Na Figura 7 mostra-se o resultado de uma busca por número de publicações/patentes contendo simultaneamente os termos “IPN” e “célula a combustível” em função do ano de publicação (CHIKH *et al.*, 2011). O número de publicações reportadas encontra-se igualmente dividido entre patentes e publicações jornalísticas.



**Figura 7** - Número de publicações envolvendo IPN em função do ano de publicação. (CHIKH *et al.*, 2011)

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

- (i) Ligações cruzadas tornam qualquer polímero insolúvel em todos os solventes, dificultando a dissolução dos polímeros ou perda de massa da membrana durante a operação da célula;
- (ii) Ligações cruzadas diminuem o intumescimento da membrana, reduzindo a extensão de sua degradação física durante o seu funcionamento na célula.
- (iii) Materiais reticulados não fluem, o que auxilia na otimização de seu desempenho, mesmo em trabalhos estáticos.

Certa similaridade entre essas estruturas poliméricas pode advir da comparação da morfologia do Nafion® declarada pelos seus fabricantes, na qual esta tem sido identificada como uma estrutura composta por fases separadas de uma matriz hidrofóbica e *clusters* iônicos hidrofílicos interconectados, chamados canais iônicos (RAVIKUMAR e SHUKLA, 1996; KÜVER e VIELSTICH, 1998). Nesses 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 (KREUER *et al.*, 1982; KREUER, 2001). 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 reportam estruturas similares em termos de morfologia co-contínua e faixa de domínio de fase tanto para o Nafion® quanto para a IPN.

Em uma arquitetura semi-IPN, um dos polímeros é linear. Essa associação do tipo polímero linear/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, como copolimerização e grafitação. 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.

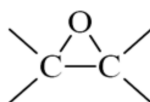
Semi-IPN podem ser elaboradas para a aplicação contendo um polieletrólito que não necessariamente precisa ser o par reticulado. Polieletrólitos contendo grupos de ácido sulfônico são particularmente interessantes em função de sua alta condutividade em solventes aquosos (HASA, 1975).

Vários sistemas semi-IPN baseados no Nafion® foram estudados e reportados por Chikh e colaboradores (2001). Entretanto, a condutividade protônica desses sistemas é geralmente menor que a do 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® (CHIKH, DELHORBE e FICHET, 2001).

### 3.3. Resinas Epoxídicas

As resinas epoxídicas, ou simplesmente resinas epóxi, são definidas como macromoléculas obtidas a partir de monômeros que contêm pelos menos dois anéis epoxídicos (Figura 8), além de outros grupos funcionais. As resinas epoxídicas são facilmente convertidas em materiais termorrígidos através de reação de cura com uma variedade de compostos químicos, denominados agentes de cura.



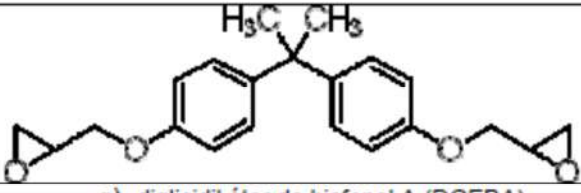
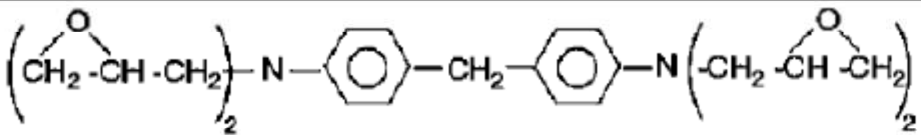
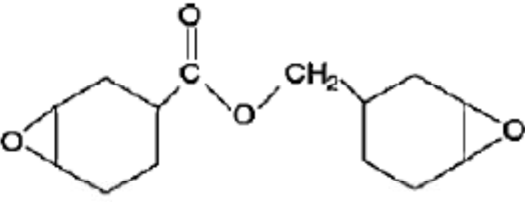
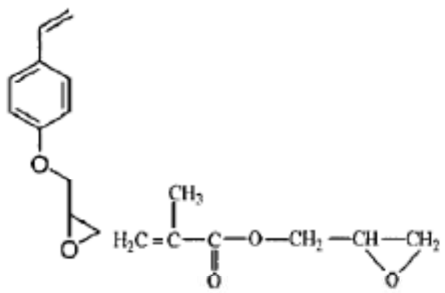
**Figura 8** - Anel epoxídico.

O grupo epoxídico é altamente reativo devido à facilidade com que ocorre a abertura do anel, por estar altamente tensionado. Isto porque os ângulos das ligações no anel epoxídico são de  $61,5^\circ$ , consideravelmente menor que o ângulo de  $109,5^\circ$  de um carbono tetraédrico ou do ângulo de  $110^\circ$  das ligações do oxigênio nos éteres de cadeia aberta (D' ALMEIDA e MONTEIRO, 1998).

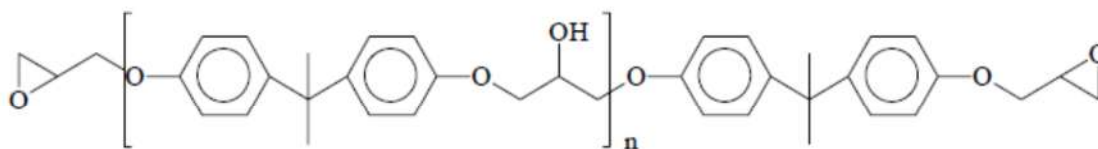
Um dos monômeros epoxídicos mais utilizados é obtido através da reação de bisfenol A [2,2-bis (4'-hidroxifenil)propano] e epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano), formando a resina diglicidil éter de bisfenol A. No entanto, esta reação é dependente da estequiometria dos reagentes, podendo resultar em outros monômeros, como ilustrado na Tabela 2.



**Tabela 2** - Estrutura dos monômeros epóxi mais utilizados


a) diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

b) <i>N,N,N,N'</i> - tetraglicidil 4,4'- methileno dianilina (TGMDA)

c) 3,4-epoxicicloexano metil-3',4'-epoxicicloexano

d) <i>p</i> -glicidil oxiestireno (GOS) e glicidil metacrilato (GMA)

A Figura 9 ilustra a estrutura da resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA. O  $n$  é determinado pela razão entre os reagentes e, dependendo de seu valor, a resina pode variar de líquida a sólida. Quanto mais próximo de 1 for esta razão, maior será o peso molecular do produto e maior sua viscosidade (viscosidade aumenta com  $n$ ). Com  $n \leq 1$  teremos resinas líquidas e  $n > 1$  resinas semi-sólidas e sólidas. A distribuição do peso molecular altera as propriedades da resina depois de curada, no estado termorrígido (MORALES, 1990).



**Figura 9** - Resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

As propriedades e o comportamento de materiais de resinas epoxídicas são resultantes da formação de ligações cruzadas durante a cura, transformando a resina epoxídica em um sistema tridimensional e infusível.

As resinas podem ser classificadas através da taxa molar dos reagentes (peso molecular da resina dividido pelo n° de anéis epoxídicos), onde a taxa molar dos reagentes é utilizada para cálculo estequiométrico de proporção entre resina e agente de cura, ou seu peso equivalente em anel epoxídico (PIRES, 2006).

### ***3.3.1. Características e Aplicações das Resinas Epoxídicas***

A característica mais conhecida das resinas epoxídicas é a sua excepcional adesão às mais variadas superfícies. Essa característica contribui para sua excelente adesão com contração desprezível durante o processo de cura.

As principais aplicações de resinas epoxídicas são como revestimentos superficiais, como impregnantes, adesivos e matrizes de materiais compósitos. Apesar do grande número de aplicações, estas apresentam características de baixa resistência à propagação de trincas (MORALES, 1990).

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 (CASSIGNOL *et al.*, 1999; FOURNIER *et al.*, 1997).

Sistemas epoxídicos, quando curados, possuem um principal defeito, são significativamente quebradiços, os quais apresentam baixa resistência à fratura. Isto tem limitado a sua aplicação em campos que necessitam de materiais de alto impacto e resistentes à fratura, tal como matrizes para compósitos e revestimentos. Consequentemente, nas últimas

décadas, muita atenção foi dada para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas das resinas epoxídicas, especialmente fazendo-as mais resistentes (PEARSON e YEE, 1990). Pela modificação das resinas epoxídicas com flexibilizantes, plastificantes, cargas inertes e outros aditivos, propriedades adesivas específicas podem ser intensificadas a fim de reforçar ou melhorar a seu desempenho (BARCIA *et al.*, 2003; D'ALMEIDA e MONTEIRO, 1998).

As resinas epoxídicas podem ser caracterizadas também pela sua viscosidade, ponto de fusão, cor, número de hidrogênio, porcentagem de insaturação e distribuição de peso molecular. Como a viscosidade da resina epoxídica é um parâmetro fundamental, a temperatura define as condições de processamento.

A quantificação da resina epoxídica é expressa em termos de peso equivalente epóxi (ou equivalente epóxi) e pode ser definido como a quantidade de resina epoxídica (em gramas) que contém um anel epoxídico (um equivalente grama de epoxídico). A análise de espectros no infravermelho ou a titulação com um grupo HX (Figura 10) podem ser usadas para determinação desse parâmetro (MORALES, 1990).



**Figura 10** - Determinação do equivalente por meio de titulação.

Tratando-se de resinas líquidas, a viscosidade é altamente dependente da temperatura. No caso específico do DGEBA, a variação de poucos graus pode produzir diferenças significativas nas características de processamento. Algumas propriedades da resina epoxídica são listadas na Tabela 3 (MORALES, 1990).

**Tabela 3** - Algumas propriedades da resina DEGBA.  
(MORALES, 1990)

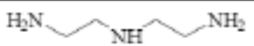
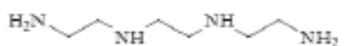
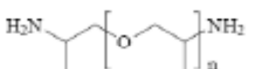
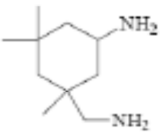
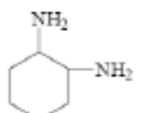


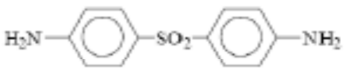
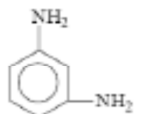
Peso Molecular Médio	Equivalente Epóxi	Faixa de Viscosidade (mPA.s) 25°C
340	172 – 178	4000 – 6000
350	178 – 186	6500 – 9500
370	186 – 192	11000 – 15000

### 3.3.2. Agentes de Cura para Resinas Epóxi

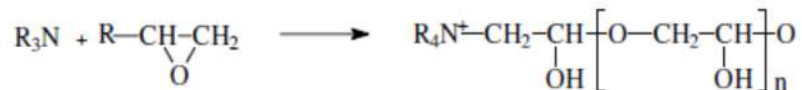
As resinas epoxídicas podem ser curadas com diferentes agentes de cura, também chamados de endurecedores, inclusive com ácidos de Lewis, conforme as necessidades de cura e produto final. Os principais produtos usados pela indústria são aminas alifáticas, aminas ciclo-alifáticas, aminas aromáticas, entre 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 (SOUZA, 2006). Algumas estruturas de aminas usadas como agente de cura comercial de resinas epoxídicas são mostradas na Tabela 4.

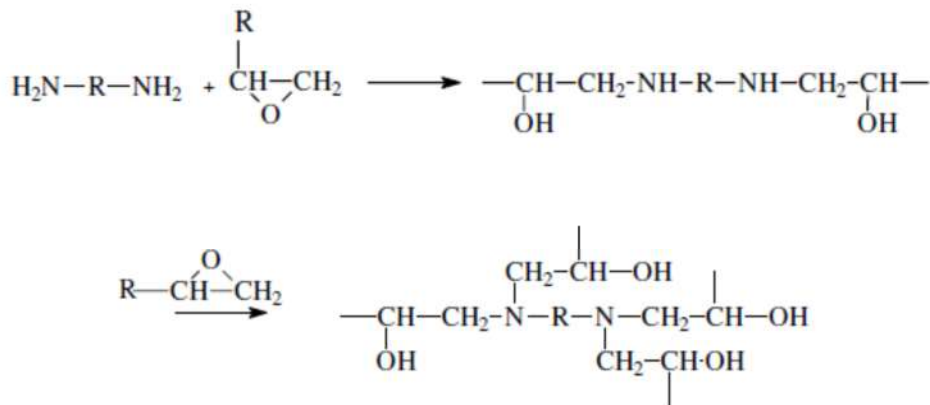
**Tabela 4** - Aminas utilizadas como agentes de cura comercial.  
(PIRES, 2006)

Estrutura	Nome
<b>Alifáticas</b>	
	dietilenotriamina (DETA)
	trietilenotetramina (TETA)
	poli(oxipropilendiamina)
<b>Ciclo alifáticas</b>	
	isoforonadiazina (IPDA)
	1,2-diaminociclohexano (DAC)
	N, aminoetilpiperazina (AEP)
<b>Aromáticas</b>	
	4,4'-diaminodifenilmetano (DDM)
	4,4' diaminodifenilsulfono (DDS)
	m-fenilenodiazina

Os agentes de cura podem ser catalíticos ou autocatalíticos. O catalítico funciona como um iniciador da homopolimerização da resina epoxídica (Figura 11), já o autocatalítico atua como um monômero no processo de polimerização (Figura 12). O agente de cura pode reagir com os anéis epoxídicos e grupos hidroxila pendentes na cadeia da resina, por mecanismo aniônico ou catiônico. Na Tabela 5 estão dispostas vantagens, desvantagens e algumas aplicações para as resinas epóxi curadas com aminas e agentes catalíticos.



**Figura 11** - Reação iniciada por agente de cura catalítico.



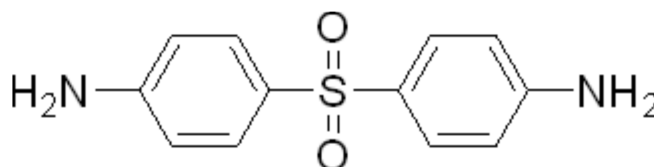
**Figura 12** - Reação iniciada por agente de cura não catalítico.

**Tabela 5** - Vantagens, desvantagens e aplicações para resinas epóxi curadas com aminas e agente catalítico. (LEE e WANG, 2008)

Tipo de amina	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Aminas alifáticas	Baixa viscosidade cura à temperatura ambiente, incolor.	Vida útil pequena, moderadamente tóxica, alta absorção de umidade.	Adesivos, pequenos vazamentos, encapsulante elétrico, uso na engenharia civil.
Aminas aromáticas	Bom desempenho às temperaturas elevadas, boa resistência térmica, longa vida útil, baixa absorção de umidade	Incompatibilidade com resinas epóxi, longos ciclos de curas a altas temperaturas, tóxicas.	Compósitos de alto desempenho e revestimentos, adesivos, filamentos espiralados, encapsulante elétrico
Catalítico	Resistência a altas temperaturas, vida útil muito longa.	Longos ciclos de cura a altas temperaturas, quebradiços.	Revestimentos em pó, adesivos, encapsulante elétrico.

### 3.3.3. Agente de Cura - DDS (*Diaminodifenilsulfona*)

A amina aromática DDS, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 13, 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 13** - Fórmula estrutural do DDS.

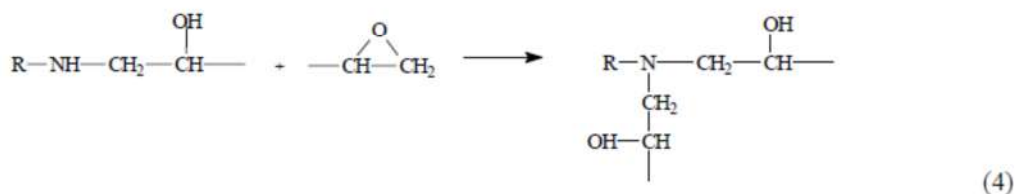
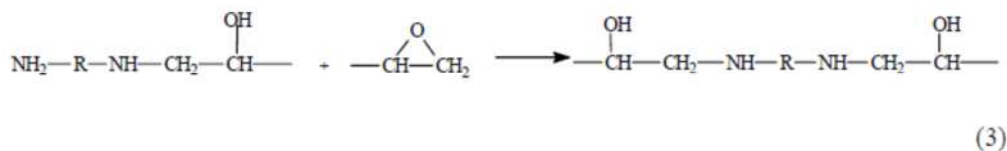
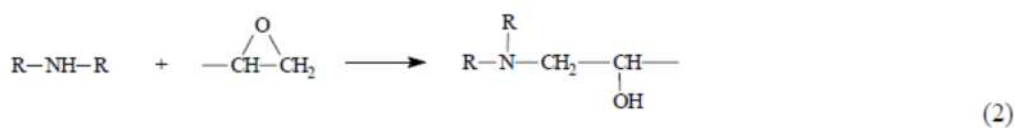
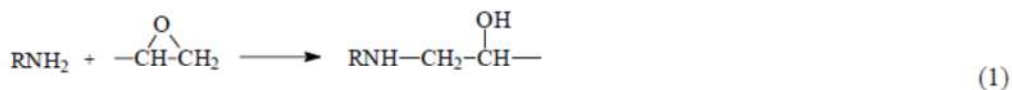
Existem na literatura vários trabalhos envolvendo sistemas epoxídicos com alguns outros agentes de cura, como é o caso de estudo do desempenho de uma resina epoxídica comercial, curada com trietilenotetramina (TETA) (SOUZA, 2006).

### 3.3.4. Reação química de resina epoxídica

A conversão das resinas epoxídicas em polímeros termorrígidos pode ocorrer de diferentes maneiras. Os grupos epoxídicos podem reagir uns com os outros, através de um agente catalítico, produzindo homopolímeros, ou reagir com átomos de hidrogênios ativos de outras moléculas para produzir um copolímero, contendo meros originados do agente de cura e das moléculas da resina epoxídica. Durante a cura, pode ocorrer uma ou ambas as reações.

O anel epoxídico é susceptível ao ataque de reagentes químicos de diferentes estruturas moleculares. Os grupos mais importantes presentes nas moléculas de agentes de cura auto catalíticas são aqueles que possuem átomos de hidrogênio ativo: fenóis, álcoois, tióis, amins primárias e secundárias e ácidos carboxílicos. As curas por catálise são iniciadas por ácidos de Lewis, como o triaeto de boro e por bases de Lewis, como as amins terciárias.

O mecanismo de reação do sistema composto por uma resina epoxídica do tipo éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA) e diaminas tem sido extensivamente estudado por diferentes grupos de pesquisadores. O mecanismo de reação deste sistema químico é bem conhecido e foram propostos dois mecanismos, um não catalítico (reações 1 e 2) e outro auto catalítico (reações 3 e 4) (PIRES, 2006).



**Figura 14** - Reações catalítica e autocatalítica da reação entre uma resina epóxida e amins.

A extensão da reação depende da reatividade da amina, temperatura de reação e da razão entre os equivalentes molares do grupo epoxídico e da amina. As reações (1) e (2) ocorrem sob condições normais de cura. A reação (3) é uma reação de esterificação que pode não obedecer às condições de estequiometria molar. No entanto, sabe-se que nestas reações ocorrem simultaneamente ambos os mecanismos (PIRES, 2006).

A reação também pode ser caracterizada pela gelificação e a vitrificação. Enquanto, por um lado, a gelificação ocorre quando o grau de reticulação alcança um determinado valor, dependendo da funcionalidade, da estequiometria e da reatividade entre os grupos funcionais, por outro lado a vitrificação ocorre quando a temperatura de cura é inferior à temperatura vítrea ( $T_g$ ) máxima do sistema totalmente curado. Ou seja, durante a cura isotérmica, à medida que aumenta a temperatura de reticulação, aumenta a  $T_g$  até igualar-se à temperatura de cura, e a partir deste instante a  $T_g$  aumenta lentamente já que o composto se encontra em estado vítreo (DENQ *et al.*, 1999; GARCIA e GALEGO, 2000)

### 3.4. Reação 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 ( $-SO_2X$ ) em um composto orgânico aromático (MORRISON e BOYD, 1992; SOLOMONS e FRYHLE, 2000).

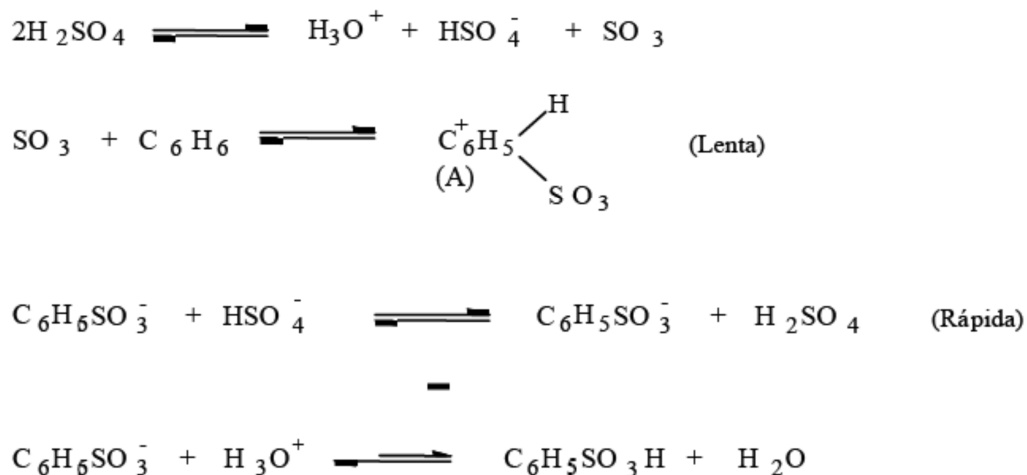
Os principais agentes sulfonantes conhecidos são o trióxido de enxofre ( $SO_3$ ), o ácido sulfúrico concentrado e os derivados clorosulfônicos (ácidos cloretos de sulfonila, entre outros). Esses reagentes (especialmente os dois primeiros), por sua natureza extremamente polar, podem comprometer o grau de sulfonação de uma reação caso estejam em um meio aquoso, devido a sua reatividade com a água. A maior parte dos compostos sulfonados é produzida 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 15 ilustra um exemplo de uma reação de substituição aromática por meio de um agente sulfonante.



**Figura 15** - Mecanismo descrevendo a sulfonação de benzeno com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
(SIMIELLI, 1994)

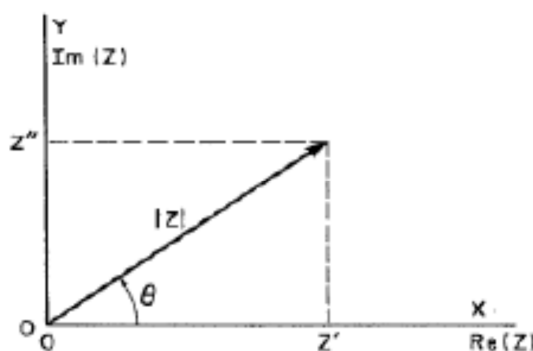
O composto intermediário (A) formado é eletricamente neutro, o que diferencia a reação de sulfonação aromática das reações de nitração e halogenação. Sendo assim, a segunda etapa da sulfonação ocorre de forma mais lenta, além de denotar a característica de reversibilidade da reação.

### 3.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIS, é um método de análise que vem sendo muito utilizado para caracterização de sistemas eletroquímicos, pois permite medidas relativamente rápidas e em diferentes materiais. A EIS permite a determinação da condutividade iônica de membranas condutoras protônicas e, além disso, fornece um grande conjunto de informações sobre o sistema em estudo, como as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo. (NICOTERA *et al.*, 2006). Através da EIS podem ser analisados diversos sistemas, tais como eletrodos modificados com filmes poliméricos eletroativos, soluções contendo líquidos

imiscíveis, eletrodos íon-seletivos, eletrodos modificados com filmes finos de óxidos inorgânicos, entre outros.

A técnica baseia-se na aplicação de uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência  $\omega$  variável, gerando uma corrente provocada por um potencial  $E.\text{sen}(\omega t)$  que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância  $Z=[\Delta E.\text{sen}(\omega t)]/R$  (GIROTTO, 1999). A análise consiste em determinar a impedância de um sistema em função da frequência, medindo a corrente como resposta ao potencial oscilante. A resposta do sistema será, então, uma corrente 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, ela terá a mesma forma da perturbação imposta, mas estará deslocada por certo ângulo de fase como mostrado na Figura 16. Sendo assim, a impedância é considerada uma grandeza vetorial e pode ser representada por um número complexo (BRUCE, 1987).



**Figura 16** - Plano Z da Impedância visto como um vetor.  
(BRUCE, 1987)

A Impedância Eletroquímica é capaz de acessar informações sobre processos de relaxação em uma faixa extensa de ordens de grandeza temporais desde  $\mu\text{Hz}$  até unidades de  $\text{GHz}$ , permitindo a avaliação de processos nas interfaces e de transporte de carga em diferentes sistemas.

### 3.5.1. A Representação de Nyquist

Um dos modos mais utilizados para apresentar as medidas de impedância é a Representação de Nyquist. Através desta representação é possível observar os valores da parte imaginária da impedância  $Z''$ , correspondente a valores de reatâncias indutiva e capacitiva, em função dos valores da parte real  $Z'$ , correspondente a valores de resistência (GIROTTI, 1999).

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), conforme ilustrado na Figura 17 (ARMSTRONG *et al.*, 1994).

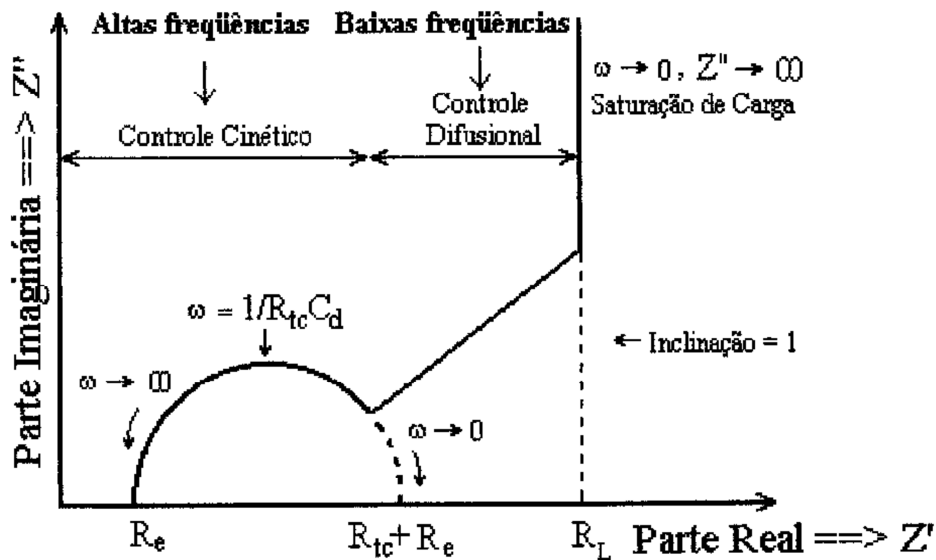


Figura 17 - Diagrama de Nyquist ideal.  
(GIROTTI, 1999)

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  $C_d$ . O  $R_e$  corresponde à resistência do eletrólito mais 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  $R_e + R_{tc}$ , sendo  $R_{tc}$  a

resistência de transferência de carga associada à interface eletrodo/eletrólito e  $C_d$  a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface (SKINNER e HALL, 1994). O valor de  $C_d$  pode ser obtido através da Equação 1, onde  $f$  refere-se à frequência na qual ocorre o máximo do semicírculo (GIROTTI, 1999).

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

Analisando a Representação de Nyquist, pode-se observar que 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 por uma reta vertical em relação ao eixo real. Desta forma, a resistência limite ( $R_L$ ) e a capacitância limite ( $C_L$ ), associadas ao coeficiente de difusão ( $D$ ) das espécies dentro da membrana, podem ser calculadas através da Equação 2, onde  $L$  é a espessura do filme (GIROTTI, 1999).

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

A interseção da 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 3. Assim,  $C_L$  é igual ao inverso do coeficiente angular da reta formada e voltando à Equação 2 pode-se calcular o coeficiente de difusão das espécies,  $D$ .

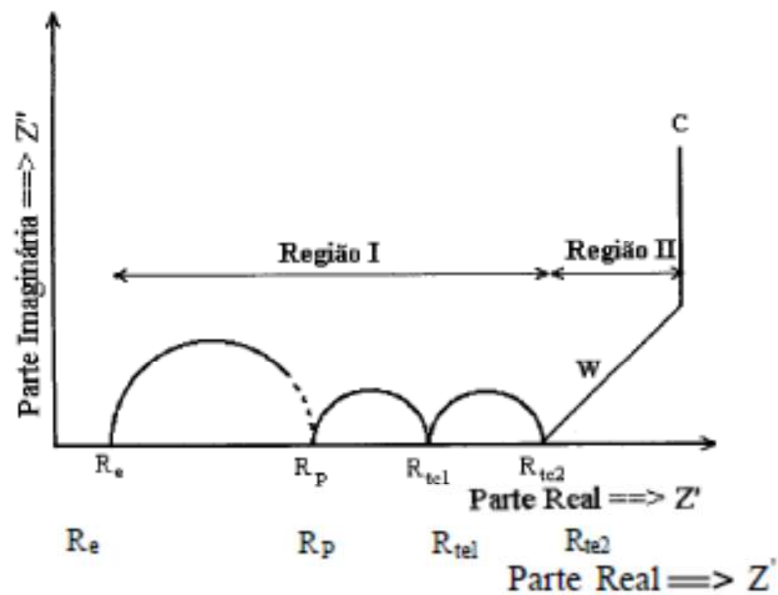
$$Z'' = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C_L} \quad \text{Equação 3}$$

A resposta em altas frequências 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  $L$  da membrana, a condutividade  $\sigma$  pode ser calculada através da Equação 4, onde  $A$  é a área geométrica do eletrodo (GIROTTI, 1999).

$$R_P = \frac{L}{A \cdot \sigma} \quad \text{Equação 4}$$

Como ilustrado na Figura 18, para frequências um pouco mais baixas dentro da região I, aparecem dois semicírculos de transferência de carga, ou seja,  $R_{tc1}$  para a transferência de carga na interface eletrodo/polímero e  $R_{tc2}$  para transferência aniônica na interface polímero/solução. Se a transferência de carga em uma ou ambas destas interfaces for muito rápida, o semicírculo não será visualizado. Também, se as constantes de tempo das reações de troca forem iguais, estes semicírculos poderão se sobrepôr e formar um único semicírculo (GIROTTI, 1999; ARMSTRONG *et al.*, 1994).



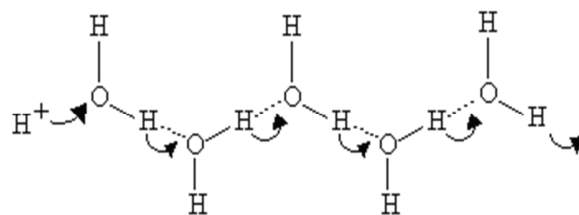
**Figura 18** - Diagrama de Nyquist teórico para um sistema eletrodo/polímero condutor/solução proposto por Jhonson. (ARMSTRONG *et al.*, 1994)

### 3.6. Mecanismos de Condução Protônica

Em diversos estudos de impedância eletroquímica em membranas, considera-se o comportamento hidrofílico da membrana, com a formação de canais preenchidos com moléculas de água, e atribui-se o mecanismo de transporte iônico e molecular à difusão pelo meio aquoso. Desta forma, em células a combustível os prótons originados no anodo são transportados ao catodo através de canais pelos mesmos mecanismos pelos quais ocorre em água. Esse transporte pode ser explicado através de dois mecanismos: o mecanismo de Grotthuss e mecanismo veicular (ACRES e HARDS, 1997; VISHNYAKOV, 2001; KREUER, 1996).

Os processos de transporte protônico podem ser influenciados pelo gerenciamento de água nas células a combustível quando estas estão em operação, uma vez que os mecanismos de transporte de prótons são fortemente dependentes de transportadores de água. Desta forma, a condutividade é dependente das interações entre o próton e moléculas de água (GIERKE e HSU, 1982; NEVES *et al.*, 1997).

O mecanismo de Grotthuss, conhecido como difusão estrutural, é um modelo largamente empregado para justificar a mobilidade do próton em meio aquoso. Nesse mecanismo, os prótons são transportados através da formação e quebra de ligações hidrogênio com as moléculas de água, migrando através de estruturas de *clusters* de água em equilíbrio  $[(H_3O^+)(H_2O)_n]$ , como ilustrado na Figura 19. A formação e quebra dessas ligações promove o deslocamento do centro de simetria desses complexos no espaço e, conseqüentemente, o centro da região com excesso protônico. Devido à redução da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) dos domínios de hidratação dos grupos protônicos, o excesso de prótons é mais estável no centro dos canais do que na região interfacial (KREUER, 1997; SAVIENEL e YEAGER, 1994). De uma forma simplificada, este fenômeno pode ser visualizado como se os prótons fossem transportados de uma molécula de água para outra com concomitante reorganização das moléculas de água vizinhas (EIKERLING *et al.*, 2001).



**Figura 19** - Modelo de difusão estrutural.

No mecanismo veicular, a difusão protônica ocorre por um arraste eletro-osmótico similar ao processo de difusão molecular, ou seja, o transporte do próton ocorre por um “veículo” que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo (PERLES, 2008). Dessa forma, o íon é transportado junto com a água presente no eletrólito, utilizando-a como um veículo transportador do anodo ao catodo por gradientes de concentração iônica. (KREUER, 1997; ZAWODZINSKI, 1995).

Durante o funcionamento das células, à medida que a membrana é desidratada, a fase hidrofílica torna-se menor, o número de interações água-água é reduzido e as ligações hidrogênio são enfraquecidas, desfavorecendo a difusão estrutural. Desta forma, a redução no conteúdo de água promove uma redução na contribuição do mecanismo de difusão estrutural na condutividade protônica e o mecanismo de difusão protônica desloca-se da difusão estrutural para a 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.

Em resumo, 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 (WANG e KAWANO, 2003). Em casos limites da membrana desidratada, na ausência de umidade, é descrito um mecanismo não veicular (*hopping*), onde o próton desloca-se entre sítios de coordenação, grupos básicos da estrutura polimérica, e não mais através da presença de água (YAMADA e HONMA, 2003).

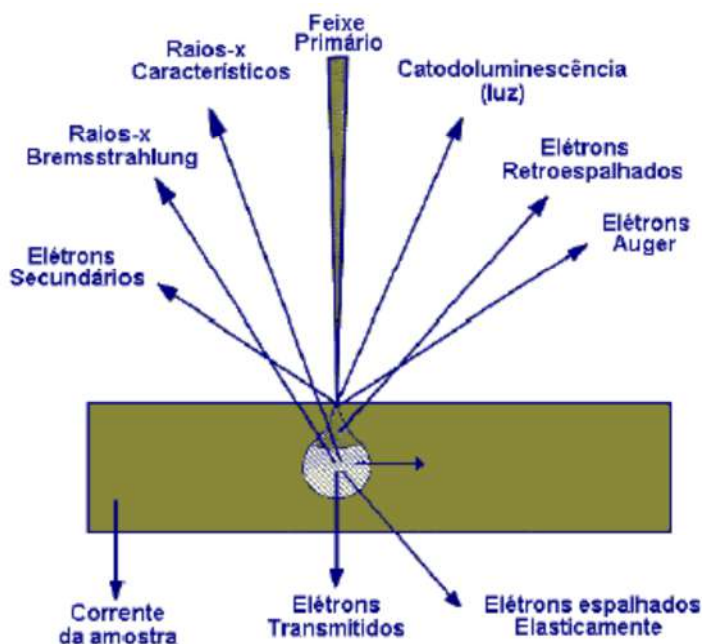
### 3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento amplamente utilizado na investigação da microestrutura superficial de metais, polímeros, vidros, cerâmicas e alimentos (CURTIO, 2010). Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido informações bastante detalhadas das características microestruturais, cuja observação só é possível através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Através do MEV é possível observar uma superfície rugosa através do contraste de relevo, as diferentes fases na região estudada e estimar o tamanho das mesmas, além disso,

permite observar e caracterizar materiais heterogêneos de origem orgânica e inorgânica (TOMIYAMA, 2003).

Na varredura da superfície de uma amostra, um fino feixe de elétrons é irradiado sobre a região a ser analisada, conforme ilustrado na Figura 20. Como resultado da interação do feixe com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger e fótons. Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações características sobre a amostra, como topografia da superfície, composição e planos cristalográficos. Em medidas de caracterização para a microeletrônica, existe um conjunto de métodos que oferecem alta resolução e alta precisão e são baseados fundamentalmente na interação da matéria com os elétrons incidentes e a emissão de ondas ou partículas (SANTOS, 2003).



**Figura 20** - Interação dos elétrons com a amostra.  
(CURTIO, 2010)

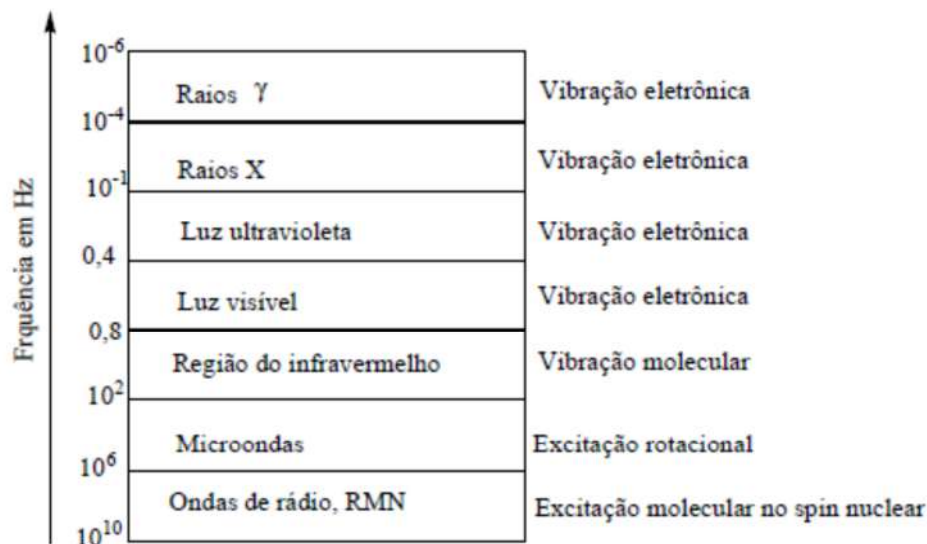
Para cada tipo de radiação utilizada, podem-se obter diferentes informações sobre a superfície da amostra, como, morfologia, formato das partículas e textura do material (COSTA *et al.*, 1989). Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons varre a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis



pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição do material.

### 3.8. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a análise dos níveis de energia dos átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (Figura 21). Desta forma, a Espectroscopia Vibracional no Infravermelho estuda a interação da radiação com a matéria, onde as transições são situadas na região do infravermelho.



**Figura 21** - Espectro eletromagnético e a excitação molecular.

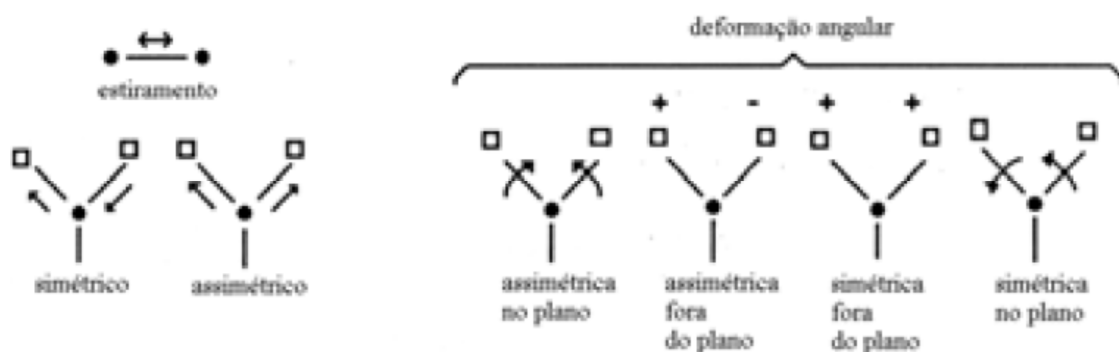
(SILVERSTEIN e WELBSTER, 1996)

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de

energia da molécula (níveis vibracionais). Sendo assim, a FTIR fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos vibrem com maior rapidez e amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. Desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro.

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. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais.

As vibrações moleculares podem ocorrer de diversos modos, sendo classificadas como deformação axial (ou estiramento) ou deformação angular, podendo ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano. Os diferentes tipos de vibração são mostrados na Figura 22.

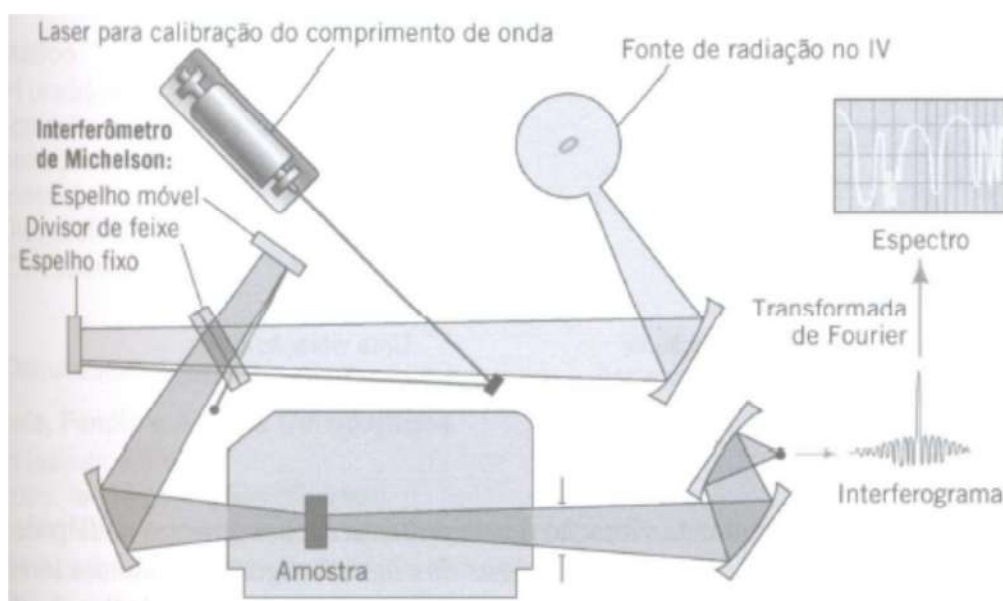


**Figura 22** - Tipos de vibrações.  
(SILVERSTEIN e WELBSTER, 1996)

O espectro vibracional infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, o FTIR tem extensa

aplicação na identificação dos compostos. Outra importante aplicação do infravermelho é a análise 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 (intensidade da banda *versus* concentração) construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão. No entanto, quanto mais complexa é a amostra, ou seja, quanto maior o número de interferentes presentes, mais difícil se torna a construção de uma calibração univariada confiável, sendo necessário utilizar cálculos mais elaborados, que permitam a utilização de vários comprimentos de onda para determinação de uma única propriedade, obtendo-se, assim, uma calibração multivariada (CAMPOS, 2009).

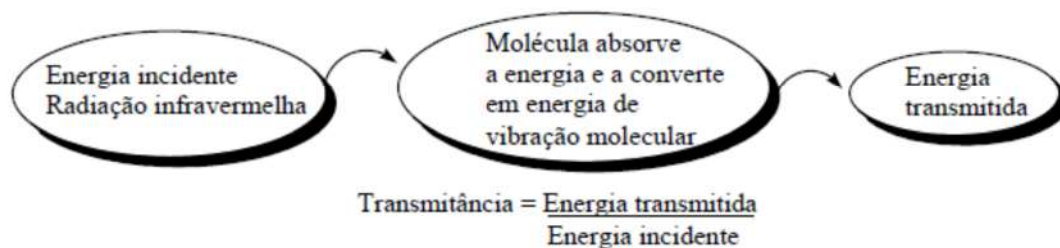
A radiação no infravermelho atravessa a amostra a ser analisada e a radiação transmitida é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrômetro registra o resultado na forma de uma banda de absorção. Um espectrômetro de grande sensibilidade é o espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), que emprega um interferômetro de Michelson (Figura 23). O interferômetro tem a finalidade de dividir o feixe da radiação da fonte de infravermelho de tal forma que ele reflita simultaneamente a partir de um espelho em movimento e de um espelho fixo. Os feixes refletidos voltam a se combinar e passam através da amostra para o detector e são reproduzidos na forma de um gráfico de tempo contra a intensidade do sinal denominado de interferograma.



**Figura 23** - Espectrofotômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier.

(SILVERSTEIN e WELBSTER, 1996)

A radiação infravermelha quando absorvida por um composto, converte-se em energia de vibração molecular (Figura 24). O espectro reflete os movimentos vibracionais que aparecem em forma de bandas, cuja intensidade é medida pela transmitância (T) ou pela absorvância (A), diretamente relacionadas com a Lei de Lambert.



**Figura 24** - Esquema de absorção da radiação infravermelha.

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.

Desta forma, a Lei de Beer-Lambert, também conhecida como Lei de Beer, é uma relação empírica que associa a absorção de luz com as propriedades do material atravessado pela radiação. Pode-se expressar a absorvância 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 absorvância é o logaritmo do inverso da transmitância, conforme indicado na Equação 5.

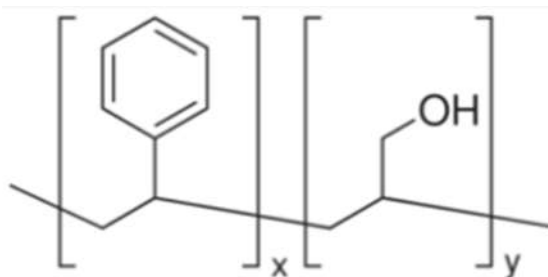
$$Abs = \log \left( \frac{1}{T} \right) \quad \text{Equação 5}$$

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Sulfonação do PSAA

#### 4.1.1. *Materiais e Métodos*

Foram utilizados poli(estireno-*co*-álcool alílico) (PSAA,  $M_w \sim 2.200$  g/mol, 40 mol% álcool alílico), anidrido acético e ácido sulfúrico, todos adquiridos da Aldrich Chem. Co. e utilizados como recebidos. O clorofórmio (Aldrich, Chem. Co.) foi utilizado como solvente após destilação e estocagem em contato com peneira molecular de 4 Å.

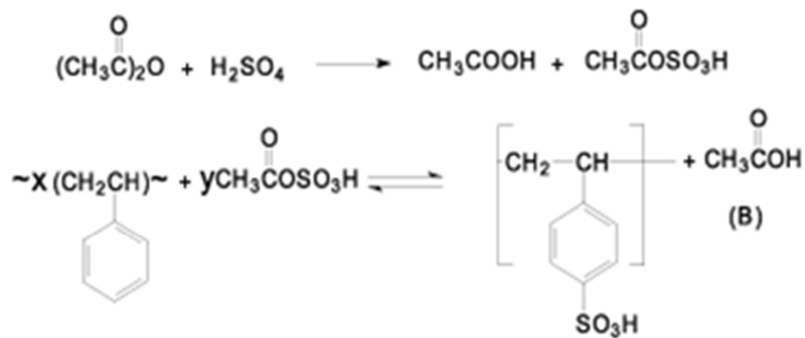


**Figura 25** – Fórmula Estrutural do PSAA

O procedimento de obtenção do polímero sulfonado foi adaptado do procedimento de Elabd e colaboradores (ELABD e NAPADENSKY; 2004). Em um balão de fundo redondo bitubular foi adicionada uma solução 10% do polímero em clorofórmio (1 g do polímero para 10 mL do solvente). A seguir, a solução foi colocada em refluxo, à 40°C, sob agitação, com adição do agente sulfonante. Após 4 h, a reação foi interrompida mediante a adição de 10 mL de metanol.

A preparação do agente sulfonante foi feita da seguinte forma: em um recipiente adequado, foram adicionados 20 mL de clorofórmio em banho de gelo por cerca de 10 minutos. Após esse tempo, adicionou-se anidrido acético e ácido sulfúrico com agitação constante, lentamente e, este último, após 10 minutos da adição do anidrido. O anidrido acético é adicionado em excesso na proporção de 2 moles para 1 mol de ácido.

As quantidades de ácido sulfúrico e anidrido acético utilizadas para as diversas razões molares estão listadas na Tabela 6.



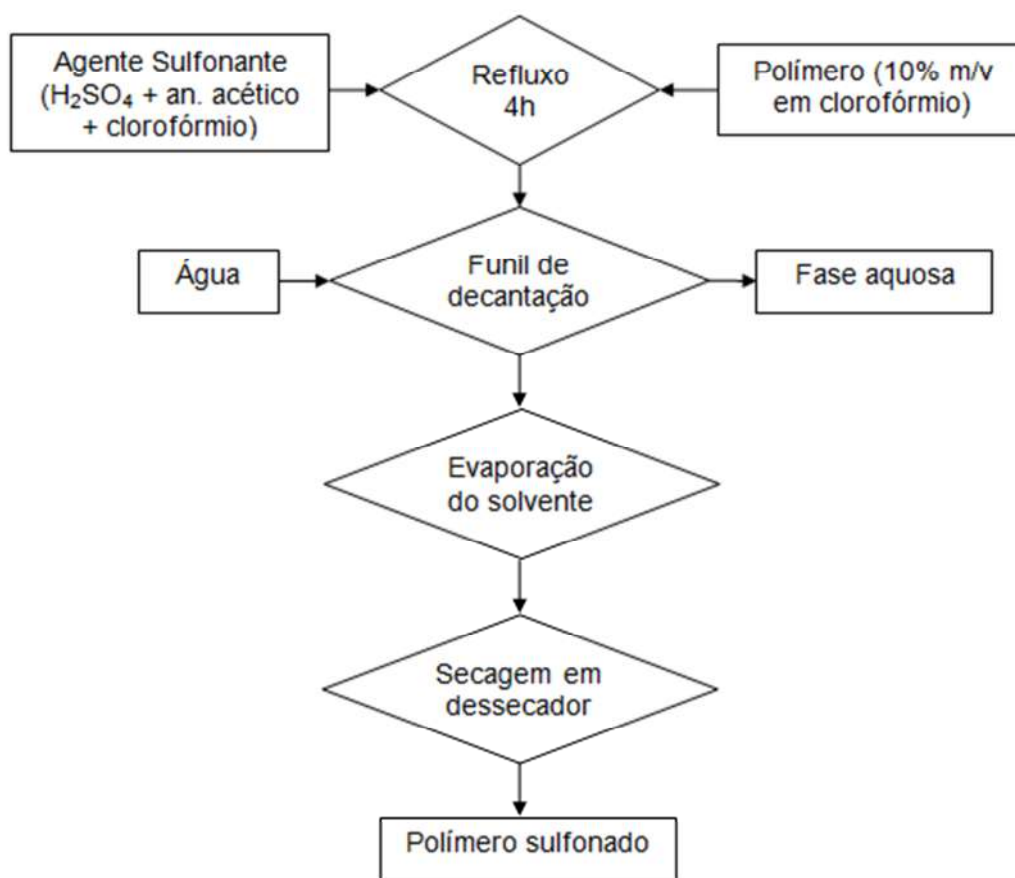
**Figura 26** - Reação para síntese do agente de sulfonação (acetil sulfato) e de sulfonação do estireno presente na estrutura do PSAA.

**Tabela 6** - Quantidades de reagentes para a síntese do agente sulfonante para cada razão molar.

Razão $n_{\text{Ag.Sulf.}}:n_{\text{PSAA}}$	Massa de PSAA (g)	Volume de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (mL)	Volume de Anidrido Acético (mL)
<b>2:1</b>	1,0	0,614	2,178
<b>1:1</b>	1,0	0,307	1,089
<b>1:2</b>	1,0	0,153	0,544
<b>1:4</b>	1,0	0,077	0,272
<b>1:6</b>	1,0	0,051	0,181
<b>1:8</b>	1,0	0,038	0,136
<b>1:10</b>	1,0	0,031	0,109

Após 15 minutos, adicionou-se o agente sulfonante, acetil sulfato, e colocou-se em refluxo durante 4 horas com temperatura do banho controlada a 60°C. Após este tempo, verteu-se a solução em um béquer com água destilada e separaram-se as duas fases formadas com um funil de decantação. A solução orgânica foi transferida para um balão e levada a um roto-evaporador para eliminação de parte do solvente. Esta solução foi depositada em uma placa de Petri e seca sob vácuo.

Na Figura 27 encontra-se o fluxograma representando o procedimento experimental.



**Figura 27** - Fluxograma do procedimento experimental para sulfonação.

#### **4.1.2. Obtenção das Membranas**

Para a obtenção das membranas para análise de impedância, o polímero foi solubilizado em clorofórmio e deixado em refluxo durante 4 h a uma temperatura de 60°C, sendo então a solução depositada diretamente no eletrodo, formando assim um filme. Estes filmes foram imersos em água Milli-Q durante 24 e 12h para a realização das análises de impedância.

## 4.2. Síntese da Semi-IPN

### 4.2.1. Materiais e Métodos

A matriz polimérica reticulada foi obtida a partir de reações de cura em solução com controle de temperatura, do diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) com o agente de cura 4,4-diaminodifenilsulfona (DDS), na presença do poli(estireno-*co*-álcool alílico) (PSAA).

Foram utilizados poli(estireno-*co*-álcool alílico) (PSAA, Mw ~ 2.200 g/mol, 40 mol% AA), diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub> , 340,1 g/mol) e o 4,4-diaminodifenilsulfona (DDS, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> , 248 g/mol ), todos adquiridos da Aldrich Chem. Co. e utilizados como recebidos. O Etanol (Aldrich, Chem. Co.) foi utilizado como solvente após destilação e estocagem em contato com peneira molecular de 4 Å.

Visando manter a razão molar de 1:1 entre DGEBA e DDS, mantiveram-se as massas destes reagentes constantes e iguais a 0,5 g e 0,3647 g, respectivamente, variando-se somente a massa de PSAA nas reações. As proporções mássicas utilizadas são listadas na Tabela 7. As porcentagens de PSAA foram calculadas com base na massa de DGEBA e DDS, que foram mantidas constantes para todas as amostras, totalizando 0,8647g.

**Tabela 7** - Valores mássicos empregados na reação de formação da semi-IPN com DGEBA e PSAA.

Concentração de PSAA (%)	Massa de PSAA (g)	Massa de DGEBA (g)	Massa de DDS (g)	Massa Total (g)
50	0,4324	0,5000	0,3647	1,2971
47	0,4064	0,5000	0,3647	1,2711
44	0,3805	0,5000	0,3647	1,2452
41	0,3545	0,5000	0,3647	1,2192
38	0,3286	0,5000	0,3647	1,1933
33	0,2854	0,5000	0,3647	1,1501
29	0,2508	0,5000	0,3647	1,1155
23	0,1989	0,5000	0,3647	1,0636
17	0,1470	0,5000	0,3647	1,0117
9	0,0778	0,5000	0,3647	0,9425

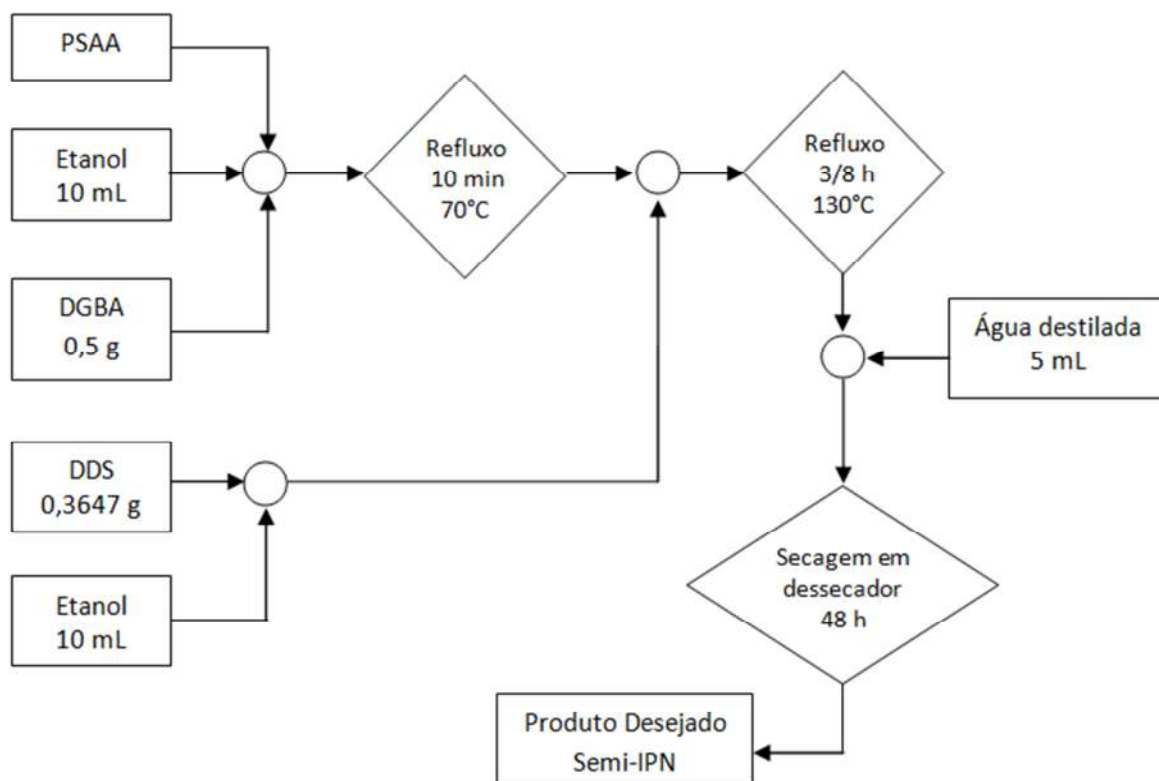
Na síntese das semi-IPN foram adicionados DGEBA e PSAA a um balão de fundo redondo contendo 10 mL de etanol. Como somente o DGEBA dissolve em temperatura ambiente, o sistema é aquecido a 70 °C e mantido por 10 minutos nesta temperatura, para que



a solubilização se complete sob agitação constante, até a formação de uma solução homogênea e transparente. Após a solubilização dos dois polímeros em etanol, adicionou-se a solução de DDS e o sistema foi aquecido a 130 °C em refluxo sob agitação constante.

O agente de cura (DDS) foi solubilizado (em um recipiente à parte) em 10 mL de etanol sob agitação constante a aproximadamente 70 °C. A solução de DDS foi adicionada após a dissolução do DGEBA e PSAA e a solução resultante foi aquecida a 130 °C por 3 ou 8 horas sob agitação constante. Após este tempo, observa-se turbidez da solução resultante, a qual foi depositada em placas de Petri de Teflon. Estas foram levadas ao dessecador e sob vácuo, para a completa evaporação do solvente até peso constante das amostras. Após a completa secagem das membranas, estas foram retiradas da placa e mantidas em dessecador para a posterior caracterização.

Na Figura 28 encontra-se o fluxograma representando o procedimento experimental.



**Figura 28** - Fluxograma do procedimento experimental para síntese de semi-IPN.

### 4.3. Caracterização

#### 4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As amostras de PSAA sulfonadas e as membranas semi-IPN foram estudadas por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), utilizando um espectrômetro Nicolet Magna-IR 760 na faixa de 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  e 128 varreduras, com uso de pastilhas de KBr como suporte.

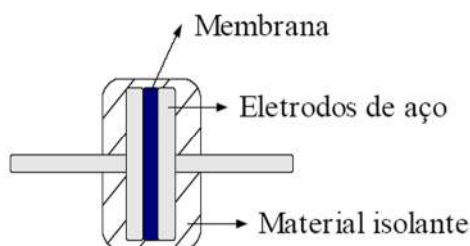
#### 4.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A condutividade ( $\sigma$ ) foi calculada utilizando a Equação 6, a partir dos valores de resistência (R) obtidos pelos espectros de impedância eletroquímica através da simulação de um semicírculo na região de altas frequências, espessura da membrana (L) e área do eletrodo (A).

$$\sigma = \frac{L}{AR}$$

Equação 6

As análises foram realizadas na faixa de frequência entre 1 MHz e 10 mHz em um equipamento Autolab PGSTAT30/FRA, utilizando eletrodos bloqueantes de aço inox de área 0,707  $\text{cm}^2$ . As membranas foram colocadas entre os eletrodos na célula, como mostrado na Figura 29. Todas as amostras foram analisadas em triplicata, apresentando-se o valor de condutividade média e o desvio padrão das medidas.



**Figura 29** - Esquema da célula utilizada nas medidas de impedância eletroquímica.

As membranas de PSAA-SO<sub>3</sub>H foram imersas em água por 12 e 24 horas para posterior análise de EIS em quatro temperaturas diferentes: 30, 40, 60 e 80°C. Já as membranas semi-IPN foram dopadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 5% por 24 horas para posterior análise nas temperaturas: ambiente (~25°C), 40, 50, 60 e 80°C.

A avaliação do comportamento da condutividade com a temperatura foi realizada sob 100% de umidade relativa para todas as amostras.

#### ***4.3.3. 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 com uma ampliação de 40, 80, 100 e 500x. As imagens MEV foram obtidas diretamente das membranas semi-IPN sintetizadas.

#### ***4.3.4. Análise de intumescimento***

Para o estudo da estabilidade química das membranas semi-IPN foram realizadas testes de intumescimento em metanol. Foram pesadas massas iniciais de cada membrana, as quais foram imersas em metanol a temperatura ambiente (~25°C) por 24 horas.

Após esse tempo, as amostras foram removidas do meio, secas em papel de filtro para a retirada do excesso de metanol não adsorvido, pesadas, secas sob vácuo à 80 °C e pesadas novamente. O processo foi repetido inúmeras vezes até peso constante. A absorção em metanol (S%) foi calculada pela Equação 7, onde W<sub>S</sub> é a massa da membrana umidificada e W<sub>0</sub> a massa da membrana após secagem.

$$S_{\%} = \frac{(W_S - W_0) \times 100}{W_0}$$

**Equação 7**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Análise dos resultados obtidos pela sulfonação do PSAA

#### 5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 30 encontram-se os espectros FTIR dos polímeros PSAA e PSAA-SO<sub>3</sub>H na região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.

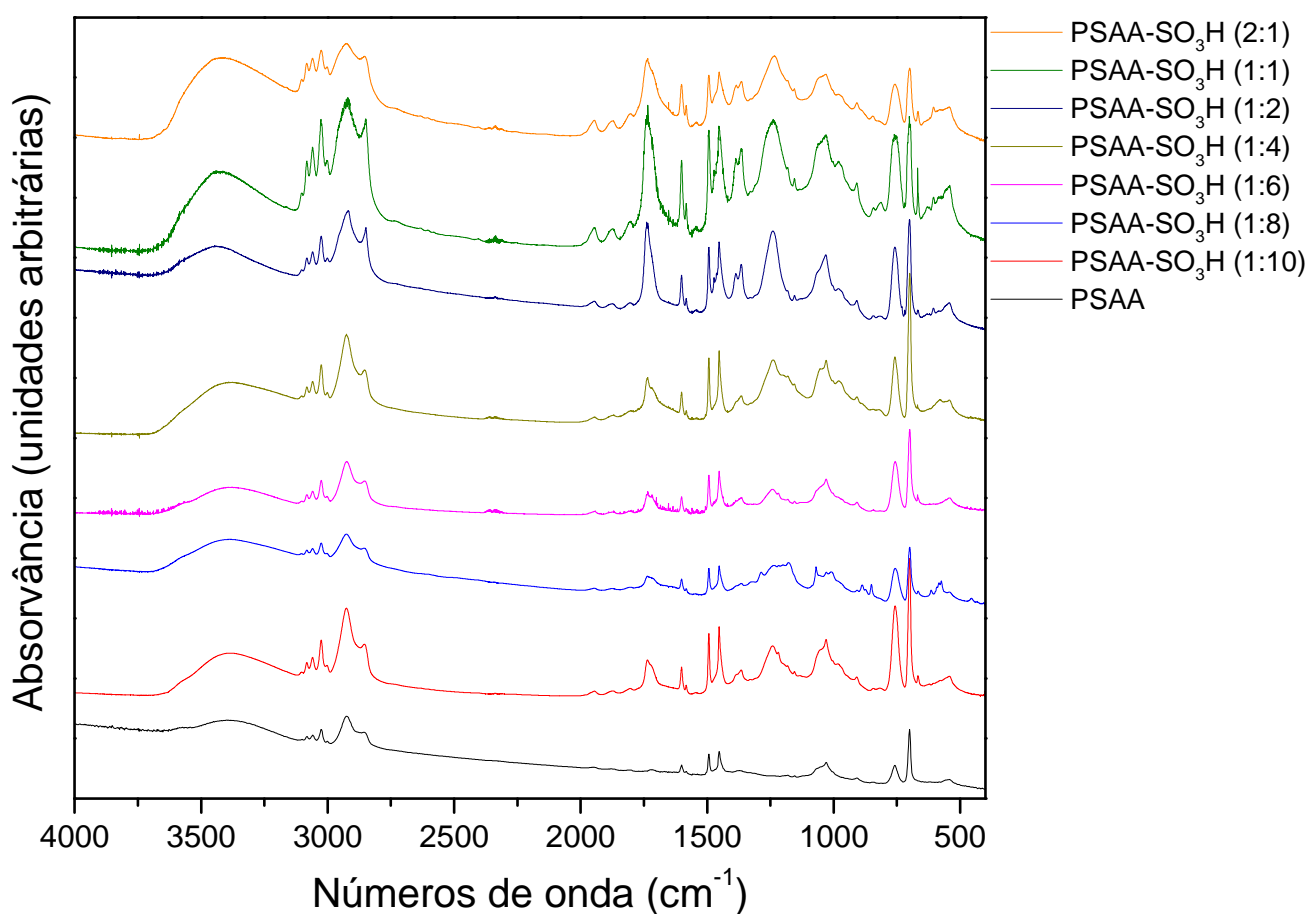
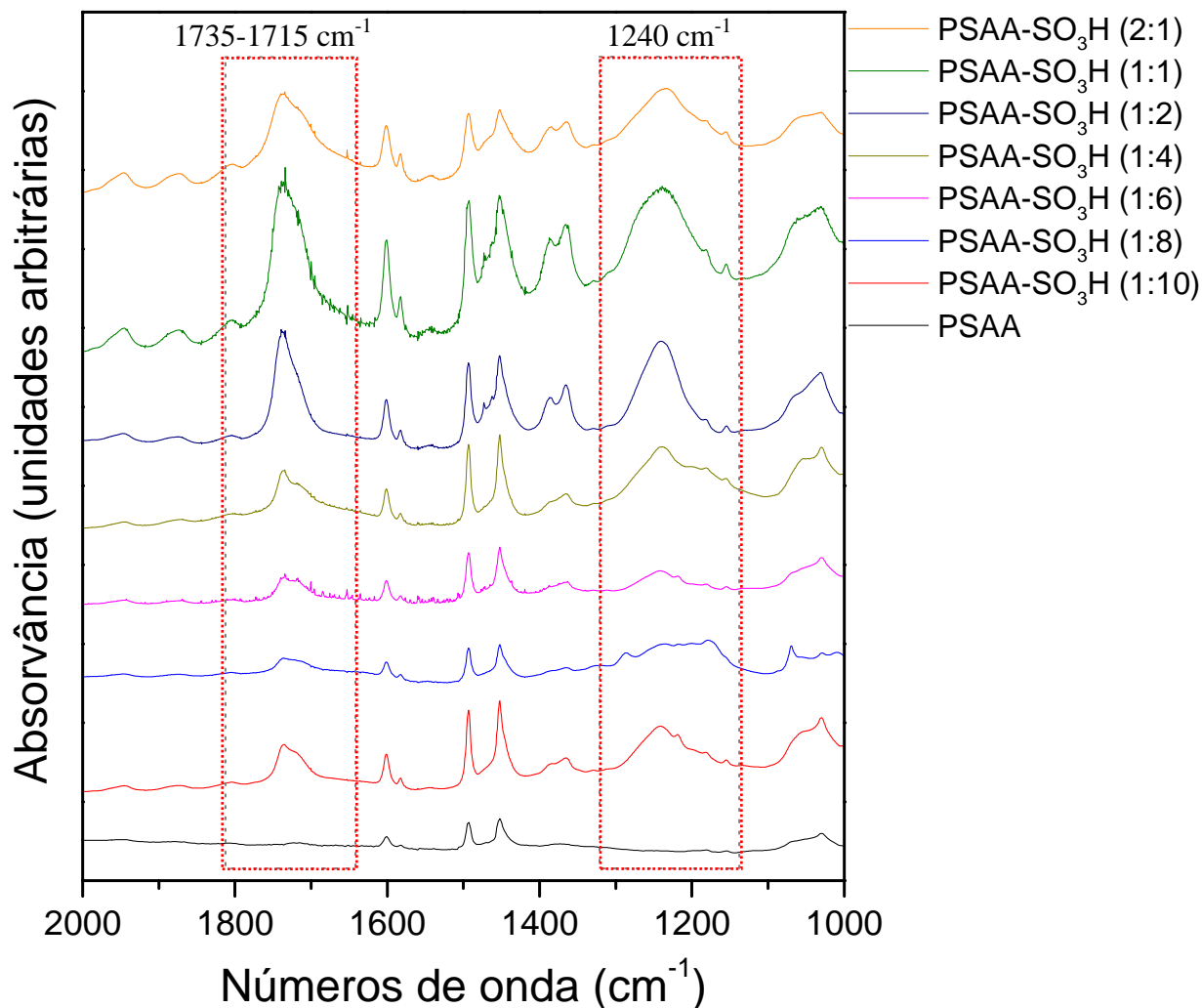


Figura 30 - Espectros FTIR dos polímeros PSAA e PSAA-SO<sub>3</sub>H na região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.

A partir dos espectros FTIR pode-se perceber a presença de modos vibracionais nas regiões características de grupos sulfônicos, em particular, próximo a 3430 e 1240 cm<sup>-1</sup>. Adicionalmente, observa-se nos espectros dos polímeros PSAA-SO<sub>3</sub>H bandas do polímero original (PSAA), sugerindo que a integridade química da cadeia polimérica é mantida durante

a sulfonação. Bandas envolvendo estiramentos C-C ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ), C=C (aromático,  $\sim 3030\text{ cm}^{-1}$ ) e C-H ( $2818\text{ cm}^{-1}$ ,  $2928\text{ cm}^{-1}$ ) são observadas inalteradas após a sulfonação.

Na Figura 31 estão representados os espectros FTIR dos polímeros PSAA e PSAA-SO<sub>3</sub>H na região entre  $2000$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

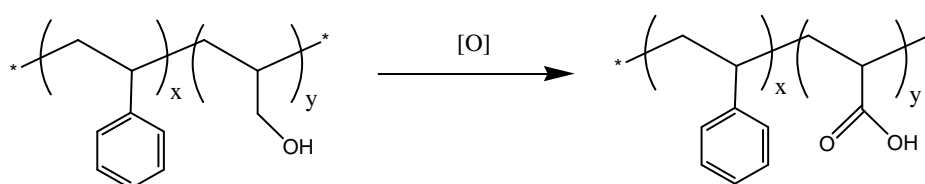


**Figura 31** - Espectros FTIR dos polímeros PSAA e PSAA-SO<sub>3</sub>H na região entre  $2000$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

O acompanhamento da sulfonação nos grupos aromáticos (estireno) pode ser realizado a partir da observação da banda centrada em  $1240\text{ cm}^{-1}$ , como observado na Figura 31. Esta banda contém contribuições do grupo ácido sulfônico ligado às unidades estireno, sendo formado, essencialmente pelas suas formas neutra ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) e ionizada ( $-\text{SO}_3^-$ ). Desta forma, observamos o aumento da intensidade da banda em torno de  $1240\text{ cm}^{-1}$  com o grau de sulfonação, conforme o esperado. De acordo com outros autores, contribuições centradas em

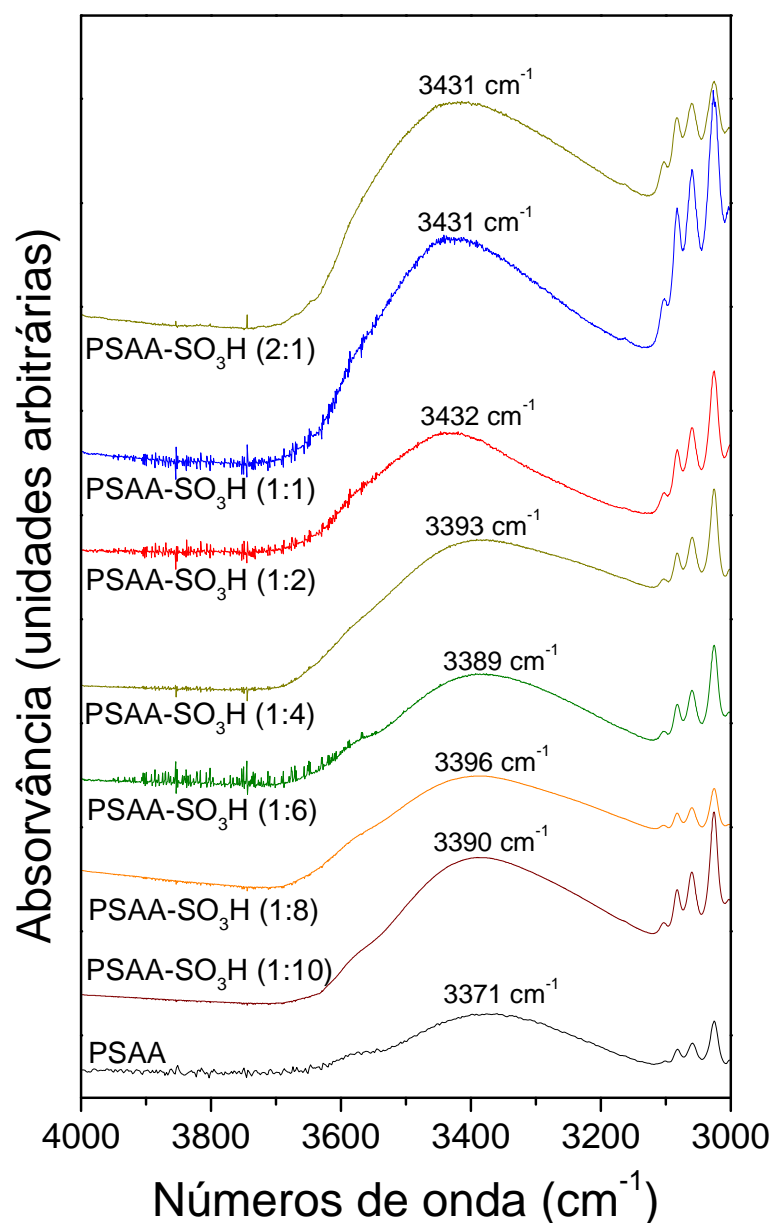
1200 e 1042  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, aos modos de estiramento assimétrico e simétrico envolvendo ligações enxofre-oxigênio nos grupos sulfônicos (ATORNGITJAWAT e RUNT, 2007).

Adicionalmente, as membranas sulfonadas (PSAA- $\text{SO}_3\text{H}$ ) apresentam uma banda contendo duas contribuições com máximos em 1735 e 1715  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente. Estas contribuições podem ser resultantes da ação oxidante do agente de sulfonação, a qual pode induzir a formação de grupos carboxílicos a partir dos grupos álcool, como evidenciado pela reação representada na Figura 32.



**Figura 32** - Reação de oxidação do PSAA.

Os espectros vibracionais dos polímeros PSAA e PSAA- $\text{SO}_3\text{H}$  entre 4000 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se representados na Figura 33. Observa-se que o espectro do PSAA apresenta uma contribuição na região entre 3000 e 3900  $\text{cm}^{-1}$ , associada a modos vibracionais  $\nu(\text{OH})$  característicos de grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Como consequência, o máximo da banda sofre um deslocamento em função do grau de sulfonação do polímero.



**Figura 33** - Espectros FTIR dos polímeros PSAA e PSAA-SO<sub>3</sub>H na região entre 4000 e 3000 cm<sup>-1</sup>.

Aplicando-se um procedimento de decomposição das bandas referentes ao estiramento OH ( $\nu$  (OH)) em funções Gaussianas para as razões que sofreram um maior deslocamento do pico com o grau de sulfonação (2:1, 1:1 e 1:2), foram obtidas contribuições espectroscópicas associadas aos grupos álcool e ácido, listadas na Tabela 8 e representadas na Figura 34 e na Figura 35.

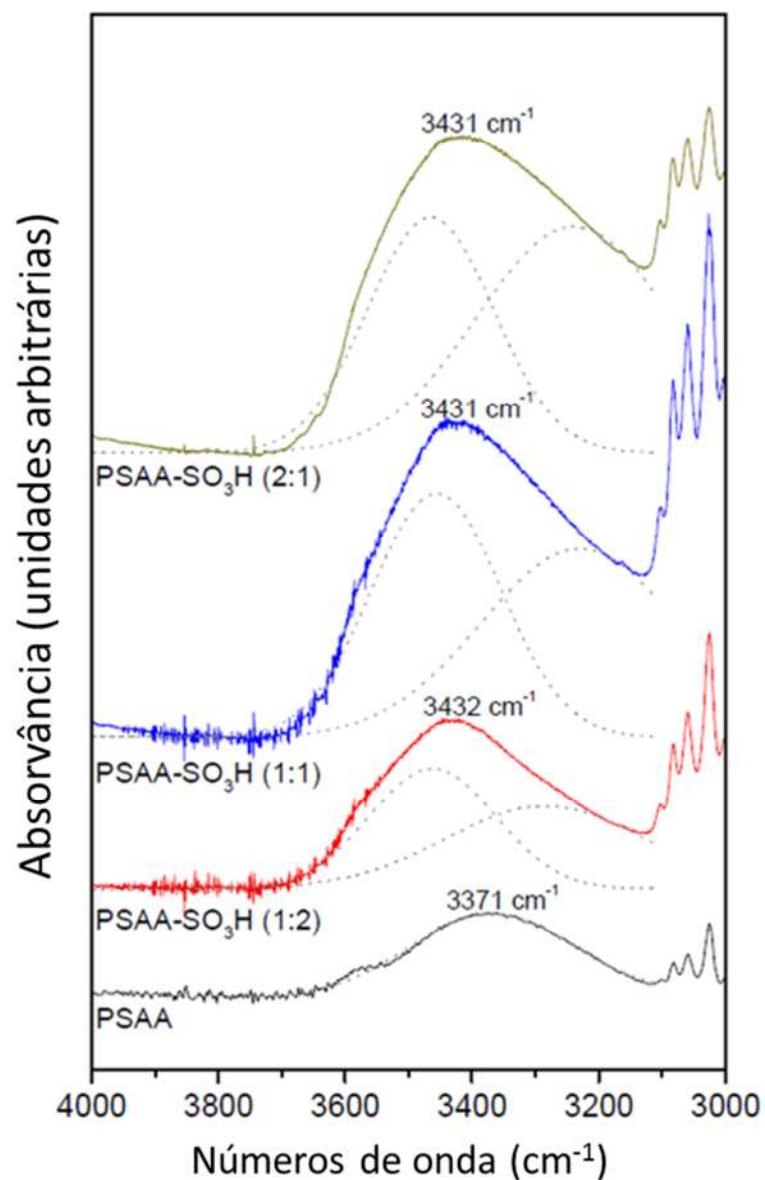
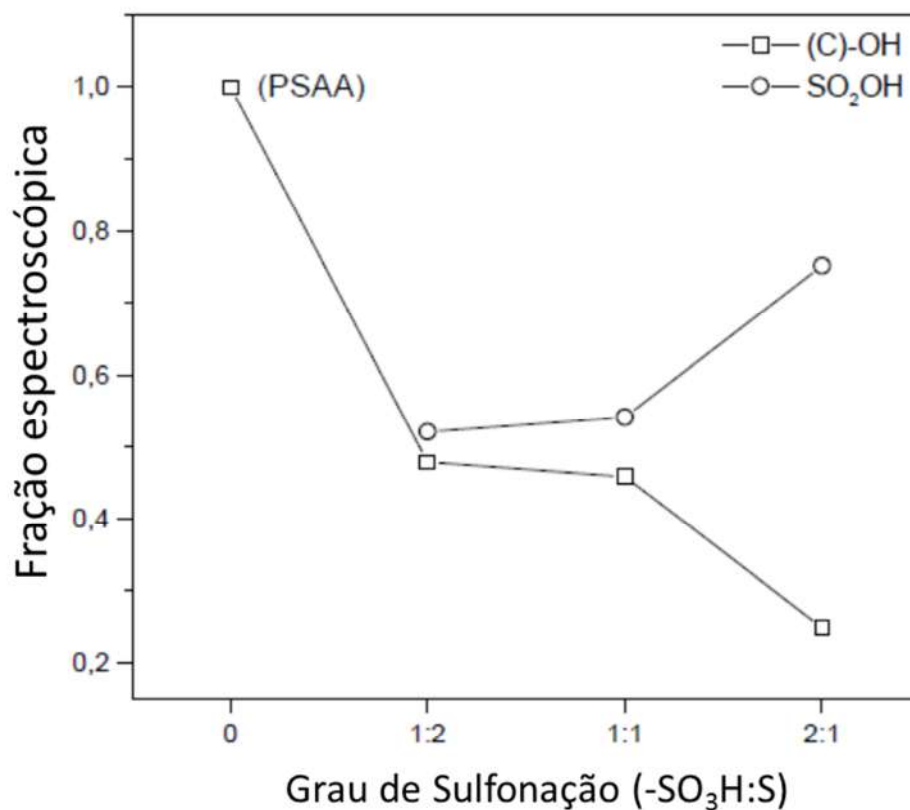


Figura 34 - Decomposição das bandas em funções Gaussianas.

Tabela 8 - Frações espectroscópicas  $\nu(\text{OH})$  associadas aos grupos álcool e ácido.

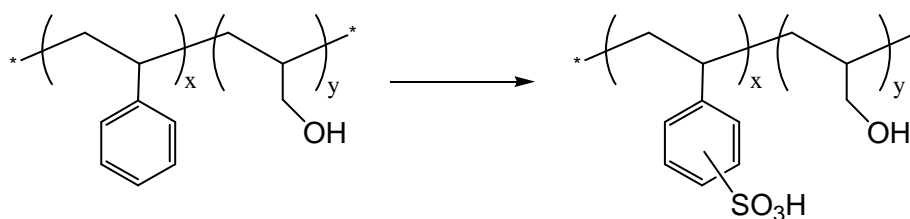
Amostra	C-OH		-SO <sub>3</sub> H	
	Máximo (cm <sup>-1</sup> )	Fração espectroscópica	Máximo (cm <sup>-1</sup> )	Fração espectroscópica
PSAA	3370,3	1,00	-	-
PSAA- SO <sub>3</sub> H (1:2)	3462,3	0,48	3284,4	0,52
PSAA- SO <sub>3</sub> H (1:1)	3456,0	0,46	3230,3	0,54
PSAA- SO <sub>3</sub> H (2:1)	3465,5	0,25	3239,2	0,75





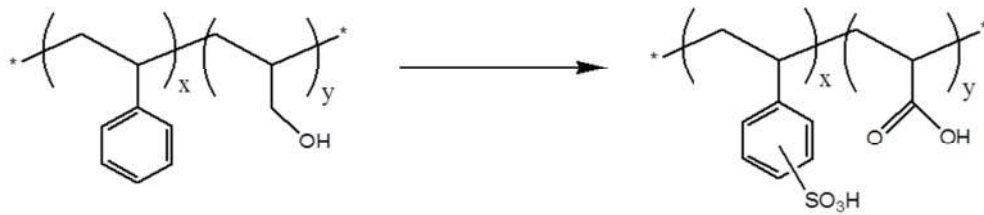
**Figura 35** - Frações espectroscópicas dos grupos álcool e ácido sulfônico em função do grau de sulfonação do polímero.

A partir dos espectros FTIR, pode-se propor que a sulfonação ocorre segundo a reação representada pela Figura 36.



**Figura 36** - Reação de Sulfonação do PSAA.

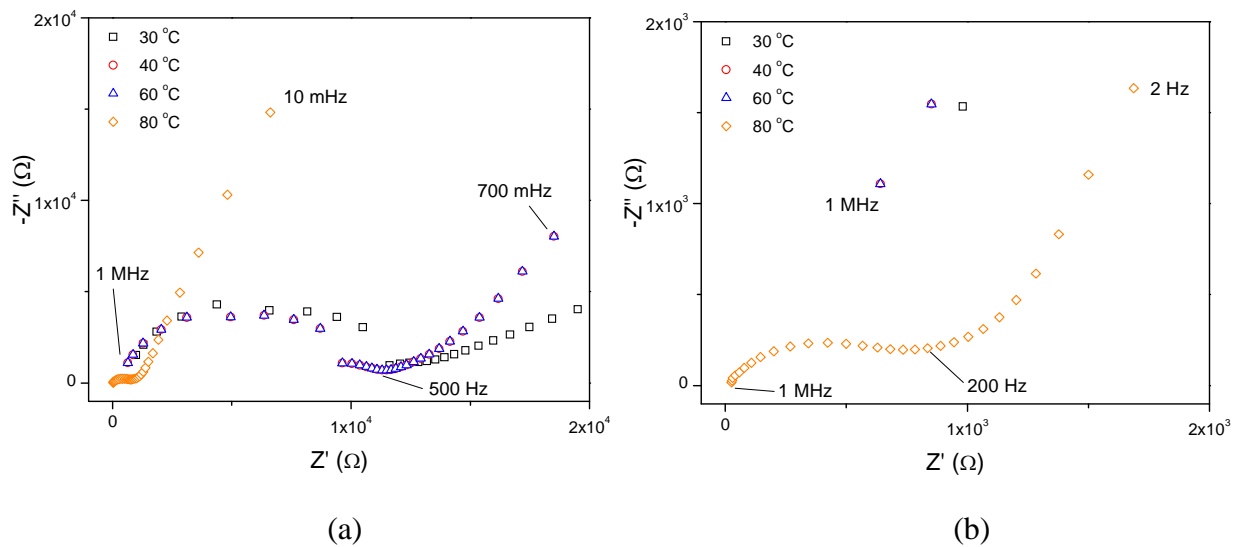
Considerando-se que ocorrem, simultaneamente, a oxidação dos grupos  $\text{-OH}$  e a sulfonação dos grupos estireno, a reação global com a ação do agente sulfonante pode ser representada pela Figura 37.



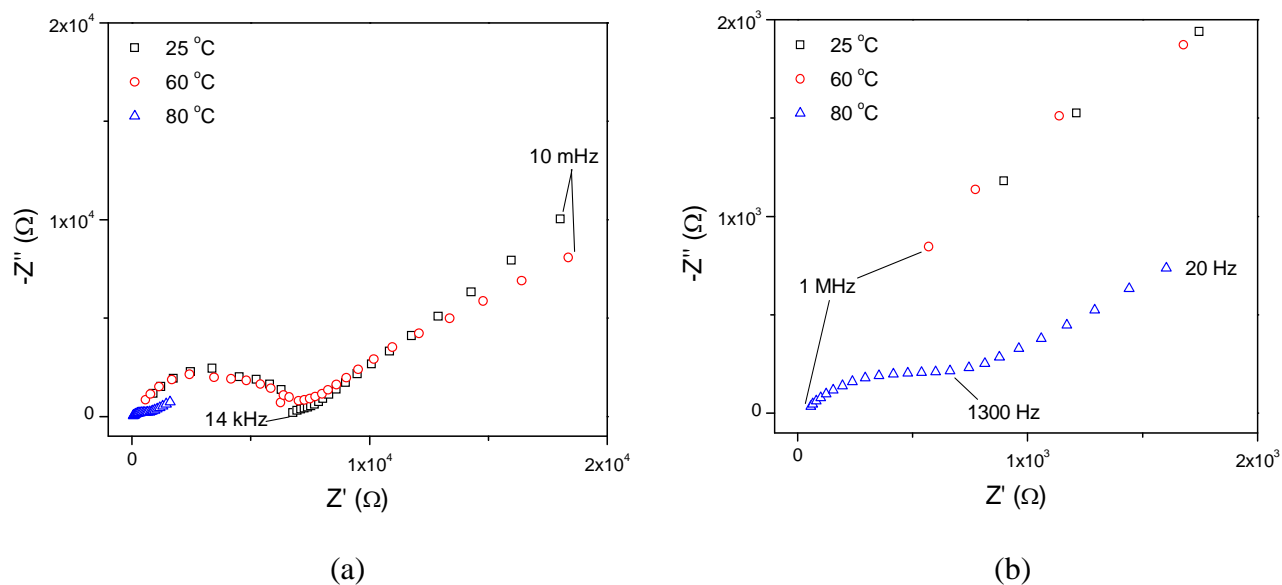
**Figura 37** - Reação global de sulfonação do PSAA.

### 5.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

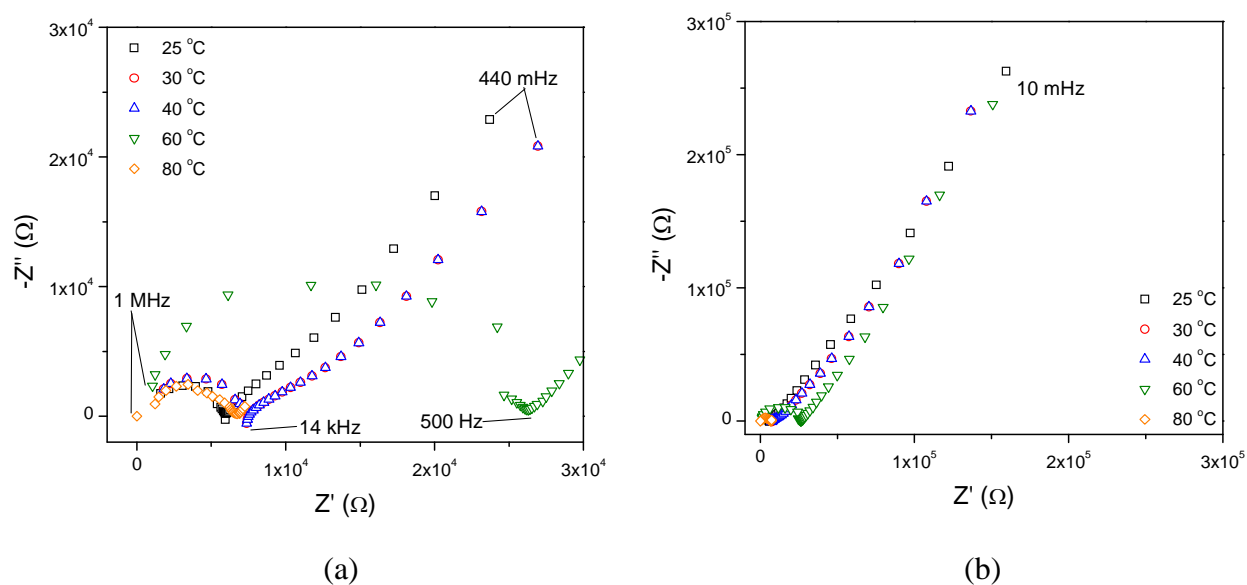
Na Figura 38, Figura 39 e Figura 40 encontram-se representativamente os espectros de impedância eletroquímica na representação de Nyquist para membranas PSAA-SO<sub>3</sub>H em diferentes graus de sulfonação e previamente imersas em água por 24 h.



**Figura 38** - Espectros EIS de membranas PSAA-SO<sub>3</sub>H (1:2) nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.



**Figura 39** - Espectros EIS de membranas PSAA-SO<sub>3</sub>H (1:1) nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.

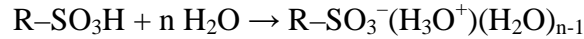


**Figura 40** - Espectros EIS de membranas PSAA-SO<sub>3</sub>H (2:1) nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.

Todos os espectros obtidos para as amostras PSAA-SO<sub>3</sub>H em todas as composições estudadas apresentaram um comportamento capacitivo-resistivo, evidenciado pela presença de um semicírculo na região de altas frequências e uma reta na região de frequências intermediárias e baixas. No presente sistema, o semicírculo está associado à resistência ao

transporte de prótons, enquanto a reta está associada a fenômenos de polarização no interior da membrana e nas interfaces entre a membrana e os eletrodos.

A presença de grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) na membrana hidratada dá, provavelmente, origem a *clusters* do tipo  $-\text{SO}_3^-(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ , como descrito a seguir:



Nestes *clusters*, os grupos sulfônicos dissociados dão origem a íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e, conseqüentemente, ao transporte iônico.

Como descrito anteriormente, os valores de condutividade ( $\sigma$ ) foram calculados a partir da Equação 6.

$$\sigma = \frac{L}{AR}$$

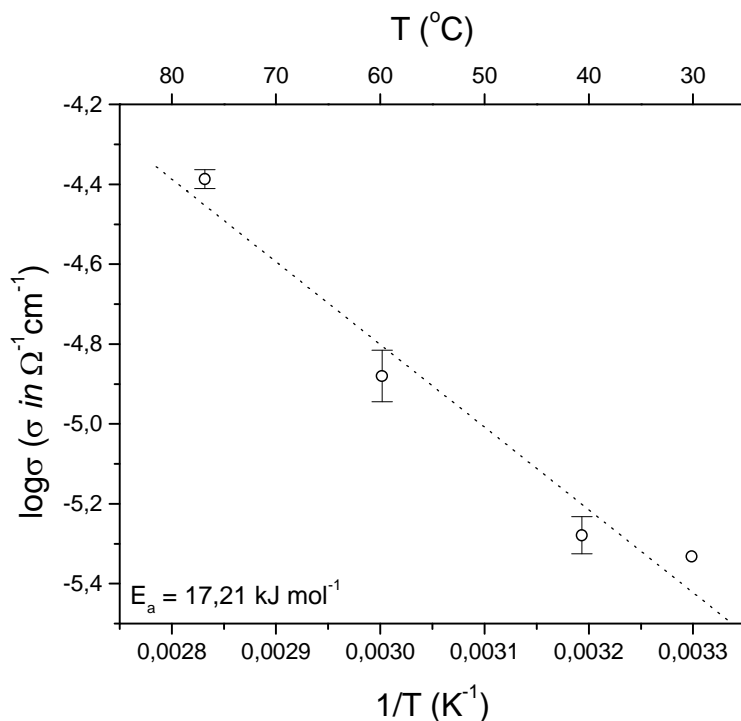
Onde  $R$  é a resistência,  $L$  é a espessura e  $A$  é a área da membrana ( $0,707 \text{ cm}^2$ ). A dependência da condutividade com a temperatura foi estudada adicionalmente, neste período, para as membranas PSAA- $\text{SO}_3\text{H}$  obtidas nos menores graus de sulfonação 1:6; 1:2 e 1:1, empregando-se o modelo de Arrhenius, o qual prevê uma relação entre o logaritmo da condutividade e o inverso da temperatura, como explicitado na Equação 8.

$$\log(\sigma) = \log(A_0) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Equação 8}$$

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 Figura 41 mostra a relação entre a condutividade e a temperatura para a membrana PSAA- $\text{SO}_3\text{H}$  (1:2) imersa em água por 24h, evidenciando um comportamento seguindo o modelo de Arrhenius, o qual descreve processos termicamente ativados e, no presente

sistema, a condução protônica. Para as outras razões molares, não foi observado um comportamento da condutividade com a temperatura seguindo o modelo de Arrhenius.

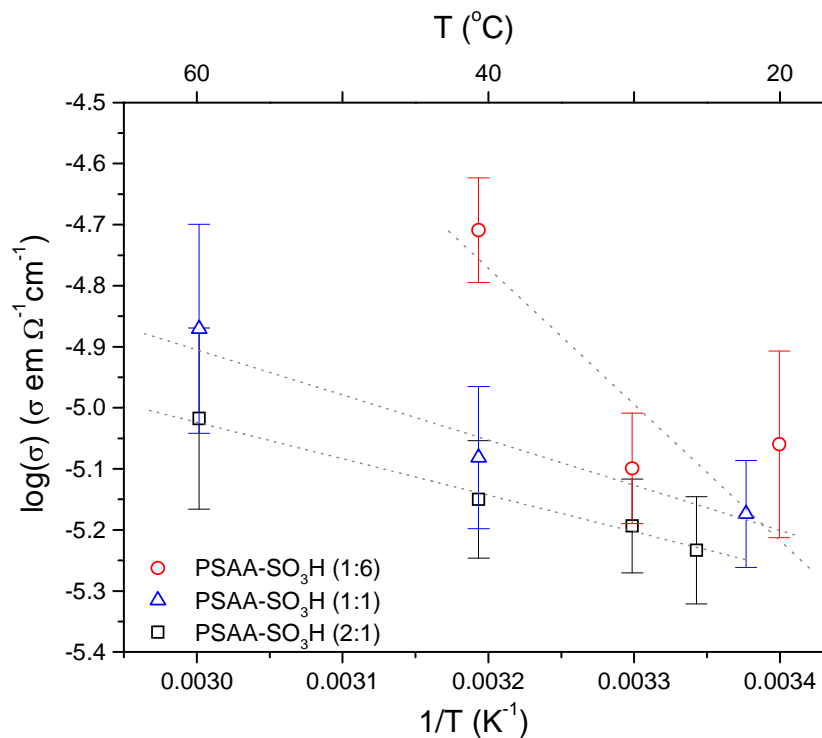


**Figura 41** - Gráfico de Arrhenius ( $\log \sigma$  vs  $1/T$ ) para membranas PSAA-SO<sub>3</sub>H (1:2) (membrana previamente imersa em água por 24h).

O valor máximo de condutividade para a membrana PSAA-SO<sub>3</sub>H (1:2) imersa em água por 24 h foi de aproximadamente  $4,1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  em temperaturas próximas a 80 °C.

Na Figura 42 encontram-se os gráficos de Arrhenius para as membranas com graus de sulfonação 1:6; 1:1 e 2:1 imersas em água por 12 h (previamente à medição dos espectros EIS). Para as outras razões molares, não foi observado um comportamento da condutividade com a temperatura seguindo o modelo de Arrhenius.

A partir dos gráficos de Arrhenius, os valores de  $E_a$  e  $\log(A_0)$  foram calculados e encontram-se listados na Tabela 9, juntamente com os valores de condutividade máxima, para as amostras imersas em água por 12 horas.



**Figura 42** - Dependência da condutividade com a temperatura (no modelo de Arrhenius) para as membranas PSAA-SO<sub>3</sub>H (previamente imersas em água por 12h).

**Tabela 9** - Valores de  $E_a$ ,  $\log(A_0)$  e condutividade máxima para as membranas PSAA-SO<sub>3</sub>H (membranas imersas por 12h em água).

Membrana	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\log(A_0)$	$\sigma_{\text{máx}}$ (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
PSAA-SO <sub>3</sub> H (1:6)	18,55±1,09	2,37±0,43	(1,98±0,41)×10 <sup>-5</sup>
PSAA-SO <sub>3</sub> H (1:1)	6,15±1,48	-2,68±0,58	(1,45±0,57)×10 <sup>-5</sup>
PSAA-SO <sub>3</sub> H (2:1)	4,97±0,47	-3,23±0,19	(1,01±0,35)×10 <sup>-5</sup>

Os valores de  $E_a$  apresentaram uma relação coerente com o grau de sulfonação das amostras estudadas, diminuindo à medida que o grau de sulfonação aumenta. A amostra PSAA-SO<sub>3</sub>H (1:6) apresentou  $E_a = 18,55$  kJ.mol<sup>-1</sup>, indicando um mecanismo de condução protônica predominantemente veicular, enquanto as membranas PSAA-SO<sub>3</sub>H com graus de sulfonação 1:1 e 2:1 apresentaram  $E_a < 10$  kJ.mol<sup>-1</sup>, sugerindo um mecanismo predominantemente estrutural (KREUER *et al.*, 2004).

Uma interpretação moderna do mecanismo de condução tipo “Grotthuss”, também chamado difusão estrutural, prevê a deslocalização de carga em domínios hidratados, nos quais o íon hidrônio apresenta uma fórmula estrutural [(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] e o transporte de carga

se dá pelo rearranjo (rápido) destas estruturas, favorecendo uma baixa energia de ativação. 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.

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 estrutural, 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.

As membranas apresentam dois comportamentos distintos em relação ao mecanismo de condução protônica, utilizando como critério os valores de energia de ativação. As membranas PSAA-SO<sub>3</sub>H (1:6) 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 com graus de sulfonação maiores indicam um mecanismo tipo estrutural. Os dois mecanismos associados nas membranas estudadas no presente trabalho são essencialmente dependentes da nanoestrutura do material e da estrutura local decorrente das interações específicas no sistema (EIKERLING e KORNYSHEV, 2001).

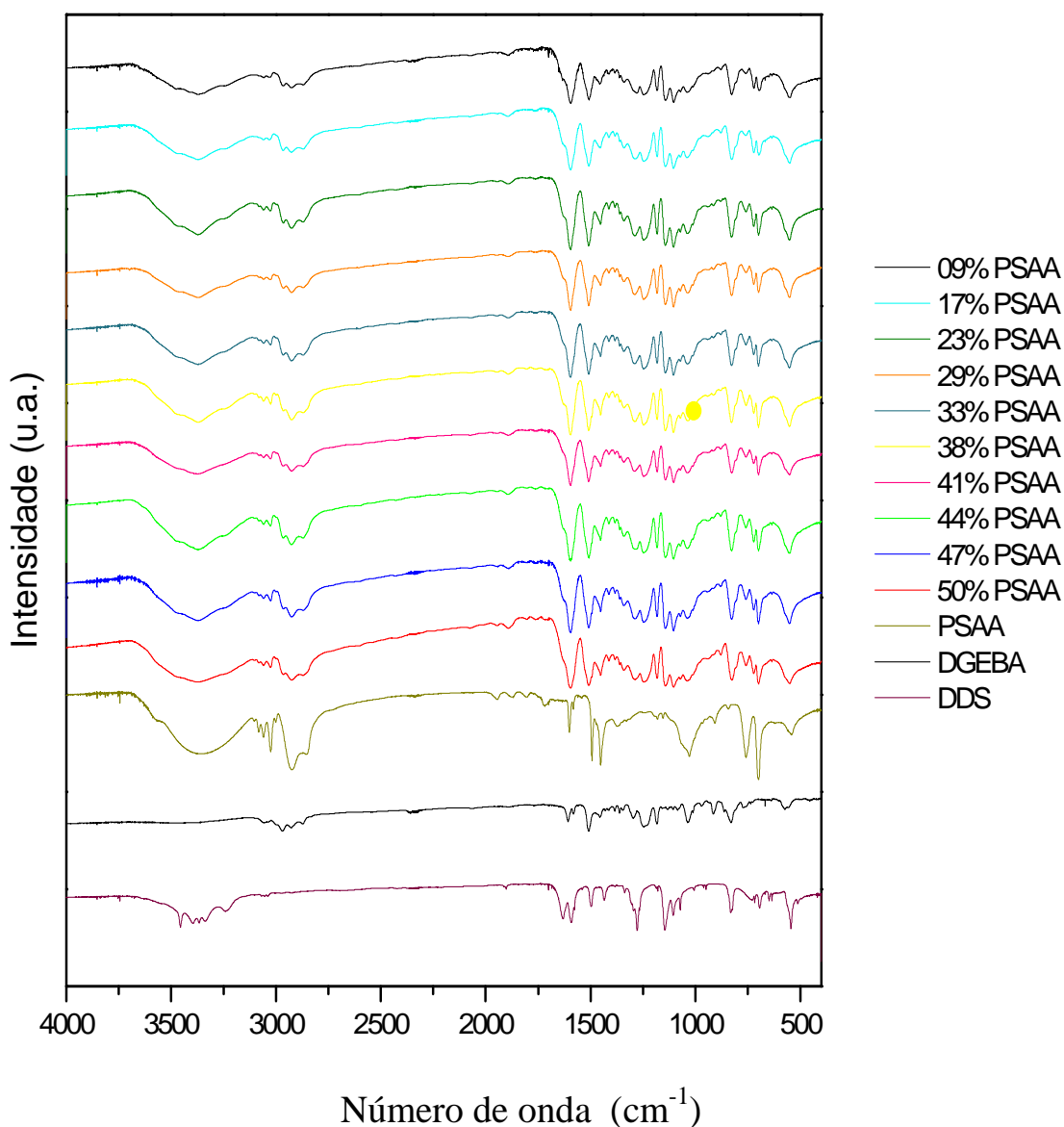
## 5.2. Análises dos resultados obtidos na síntese da semi-IPN

As reações de síntese das membranas de semi-IPN foram realizadas em dois tempos de reações diferentes, 8 e 3 horas, para verificar a influência do tempo na abertura do anel epóxi do DGEBA para a formação da semi-IPN.

### 5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

#### 5.2.1.1. Tempo de reação de 8 horas.

Na Figura 43 encontram-se os espectros FTIR das amostras obtidas em diferentes composições do polímero PSAA e dos reagentes DGEBA e DDS na região espectral entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  para todas as razões mássicas empregadas.



**Figura 43** - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 8 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .



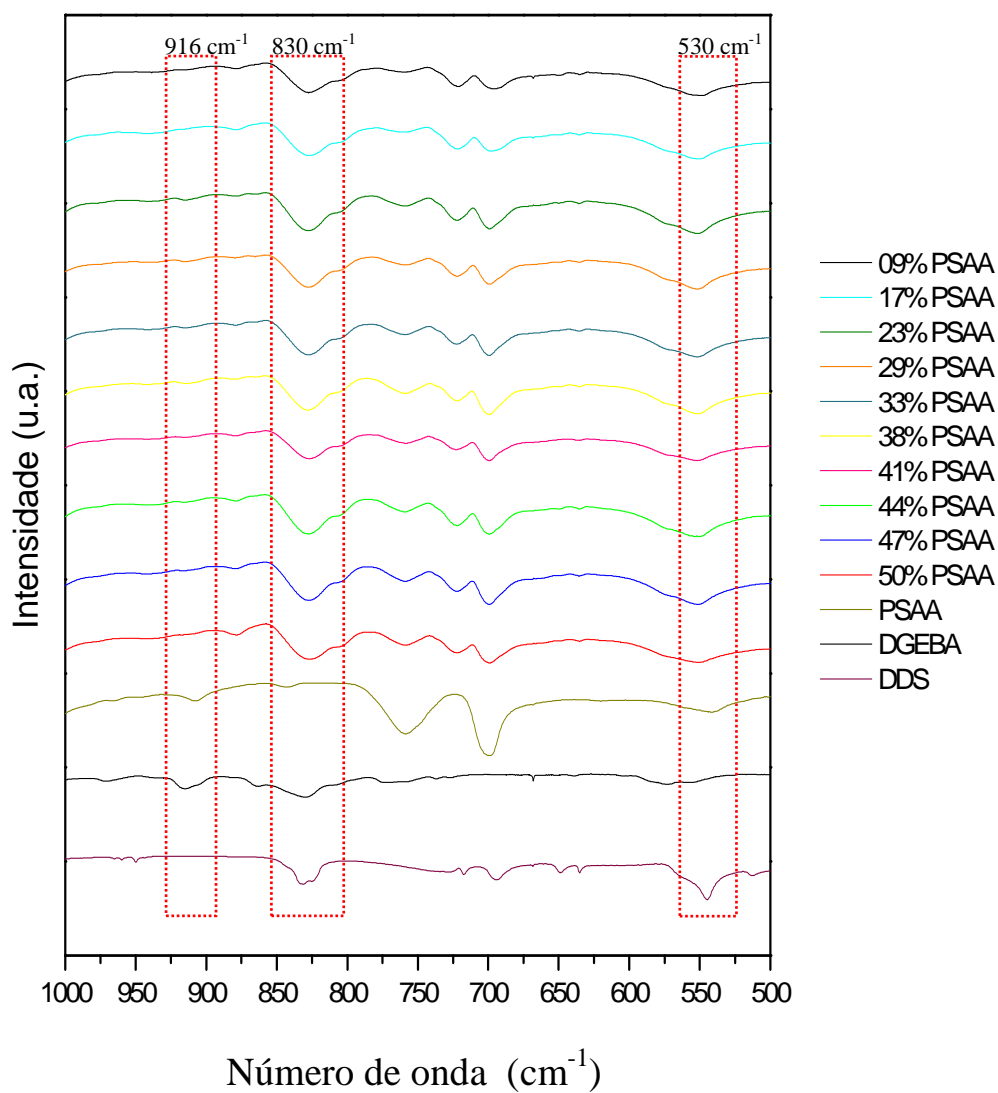
Para todas as amostras foram observadas algumas contribuições de picos característicos do DGEBA e o PSAA, no entanto, são detectados também novos picos bem como o aparecimento de alguns modos vibracionais, os quais serão discutidos a seguir.

No espectro de FTIR do DGEBA são observados a presença de grupos aromáticos, éter e epóxi. A presença de grupos epóxi nos espectros é inferida através de duas bandas características, uma banda muito fraca relativa ao estiramento da ligação C-H do anel epóxi ( $3056\text{ cm}^{-1}$ ) e uma banda forte relativa ao estiramento do anel epóxi em  $916\text{ cm}^{-1}$ . A substituição 1,4 do anel aromático (anel para substituído) é detectada a partir do pico com máximo em  $830\text{ cm}^{-1}$  (NIKOLIC *et al.*, 2010). Adicionalmente, observa-se nos espectros das membranas semi-IPN bandas do polímero original (PSAA), sugerindo que a integridade química da cadeia polimérica é mantida durante a síntese. Em particular, bandas envolvendo estiramentos C-C ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ), C=C (aromático,  $\sim 3030\text{ cm}^{-1}$ ) e C-H ( $2818\text{ cm}^{-1}$ ,  $2928\text{ cm}^{-1}$ ) são observadas inalteradas após a síntese.

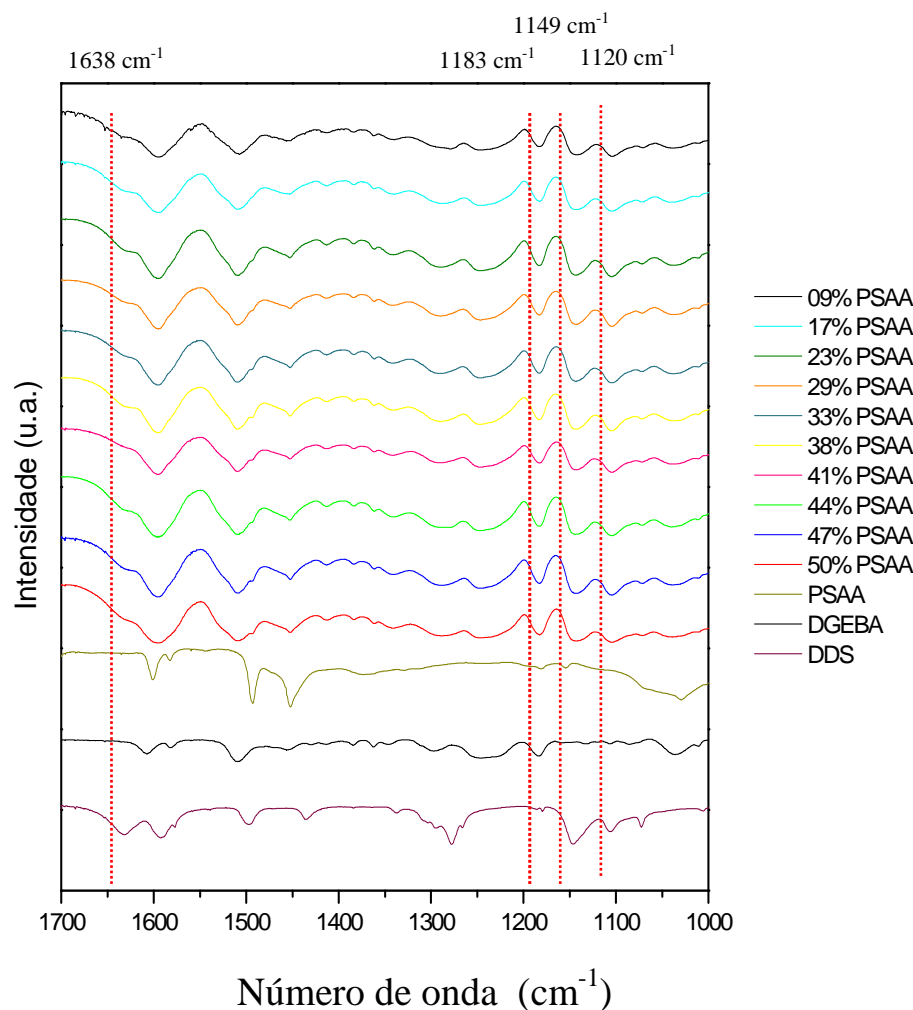
Os espectros FTIR do DGEBA, do PSAA e das membranas na região entre 1000 e  $500\text{ cm}^{-1}$  são mostrados na Figura 44, na região entre  $1700$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , na Figura 45, e entre  $4000$  e  $2600\text{ cm}^{-1}$ , Figura 46.

O desaparecimento ou uma diminuição da intensidade da banda em  $916\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo vibracional assimétrico do anel epóxi (ZHANG *et al.*, 2006) é evidenciado para todas as amostras.

O modo de vibração N-H é detectado em  $530\text{ cm}^{-1}$ , como observado na Figura 44. Esta banda está presente nos espectros de todas as membranas.



**Figura 44** - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 8 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 1000 e 500 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 45** - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 8 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 1700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

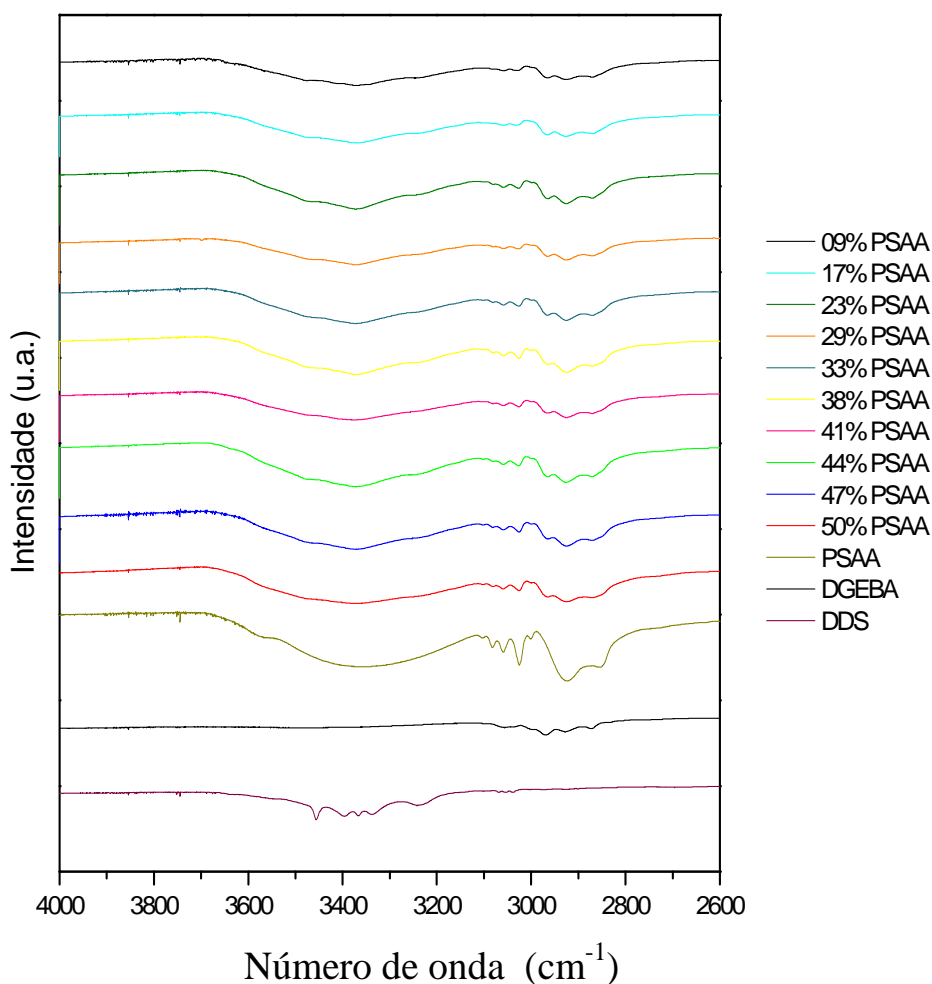
Concomitantemente, a intensidade relativa das bandas correspondentes a vibrações do grupo éter ( $1183 \text{ cm}^{-1}$ ) apresenta uma tendência de aumento para as concentrações maiores de PSAA, pois pode ocorrer um efeito de eterificação quando ocorre a abertura do anel epóxi, porém, este efeito é negligenciado por muitos autores (SANCHEZ-CORTES *et al.*, 2002).

Quando ocorre a cura da resina epóxi, ocorrem outras alterações na estrutura da membrana, sendo a mais evidente, o desaparecimento da banda do anel epóxi. Adicionalmente, ocorre a formação de grupos álcool, detectada através de estiramentos do grupo hidroxila fora do plano em  $1638 \text{ cm}^{-1}$  (SANCHEZ-CORTES *et al.*, 2002).

Nos espectros das membranas semi-IPN, esta banda fica sobreposta à outra contribuição, originada por modos vibracionais do DDS. A ausência de bandas do anel epóxi e a presença de modos associados a grupos O-H confirma a conversão do grupo epóxi no DGEBA com a formação de uma estrutura macromolecular envolvendo as unidades bisfenol

A. Uma evidência da formação do polímero reticulado é a presença de grupos sulfona ( $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ), oriundos do agente de cura ( $1149\text{ cm}^{-1}$ ) e o aparecimento de uma banda associada ao modo angular da ligação N-H, situada em  $530\text{ cm}^{-1}$ .

Na Figura 44 é notada a diminuição de intensidade do pico do anel epóxi a  $916\text{ cm}^{-1}$  ou a supressão do mesmo e a banda  $530\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo N-H. Na Figura 45 são visualizadas as bandas em  $1120$ ,  $1149$  e  $1183\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos grupos C-O-C,  $\text{SO}_2$  e C-N, respectivamente. A contribuição atribuída ao estiramento da ligação de grupos O-H é observada a  $1638\text{ cm}^{-1}$  como um ombro do pico a  $1608\text{ cm}^{-1}$  atribuído à vibração C=C do anel aromático substituído na posição 1-4 (ZHANG *et al.*, 2006). Essa formação de grupos O-H é provavelmente decorrente da quebra do anel epóxi.

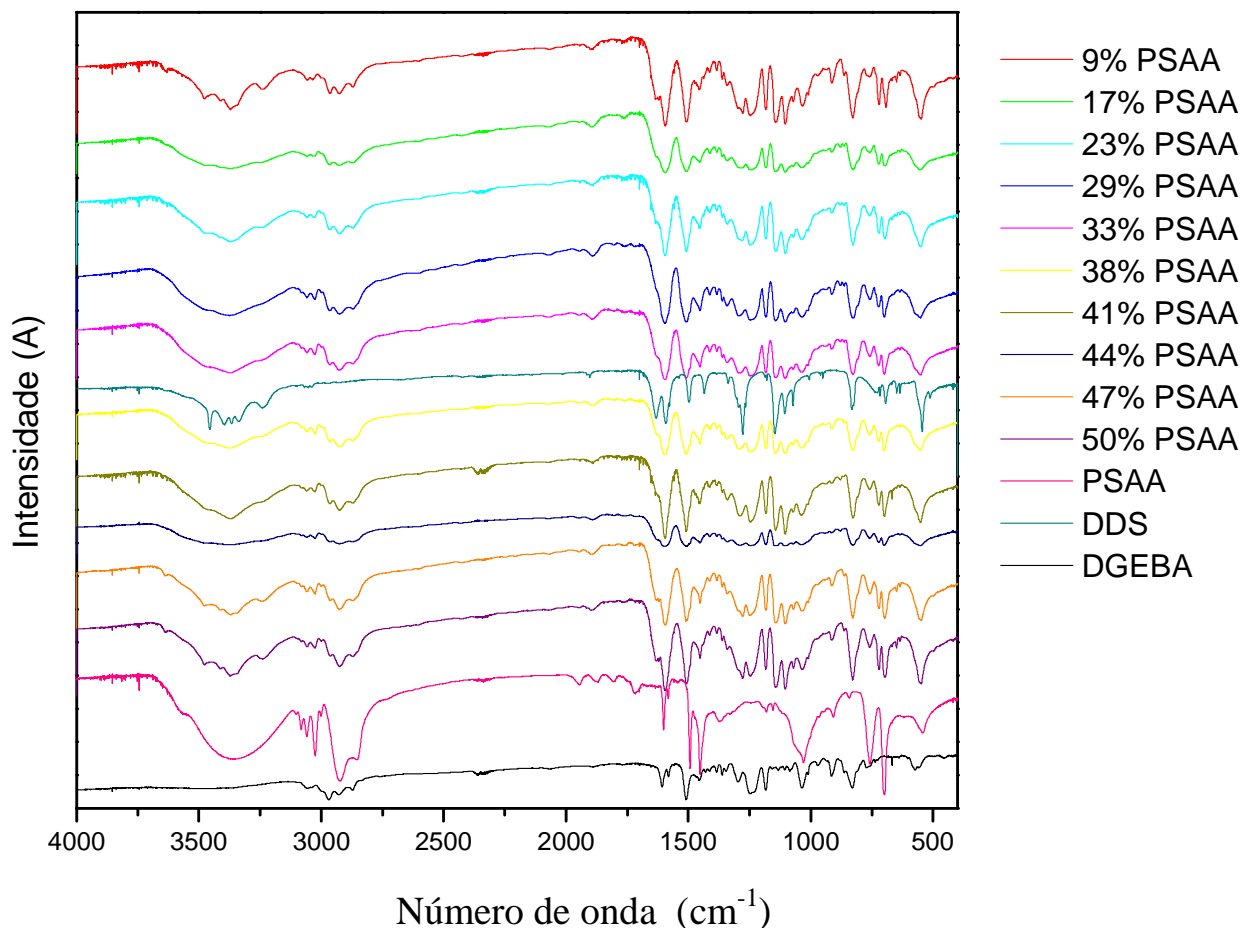


**Figura 46** - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 8 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre  $4000$  e  $2600\text{ cm}^{-1}$ .

Na região espectroscópica entre 4000 e 2600  $\text{cm}^{-1}$ , mostrada na Figura 46, observa-se o surgimento da banda característica do modo vibracional do estiramento O-H do álcool entre 3600 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que a presença dessa banda induz um aumento de intensidade em toda a região. Esse aumento de intensidade das bandas, de acordo com Rajic e colaboradores, deve-se à intensa formação de ligações cruzadas através da abertura do anel epóxi (NIKOLIC *et al.*, 2010).

#### 5.2.1.2. Tempo de reação de 3 horas.

Foram feitas reações de síntese das membranas semi-IPN com tempo de reação de 3 horas e a caracterização por FTIR é mostrada na Figura 47.

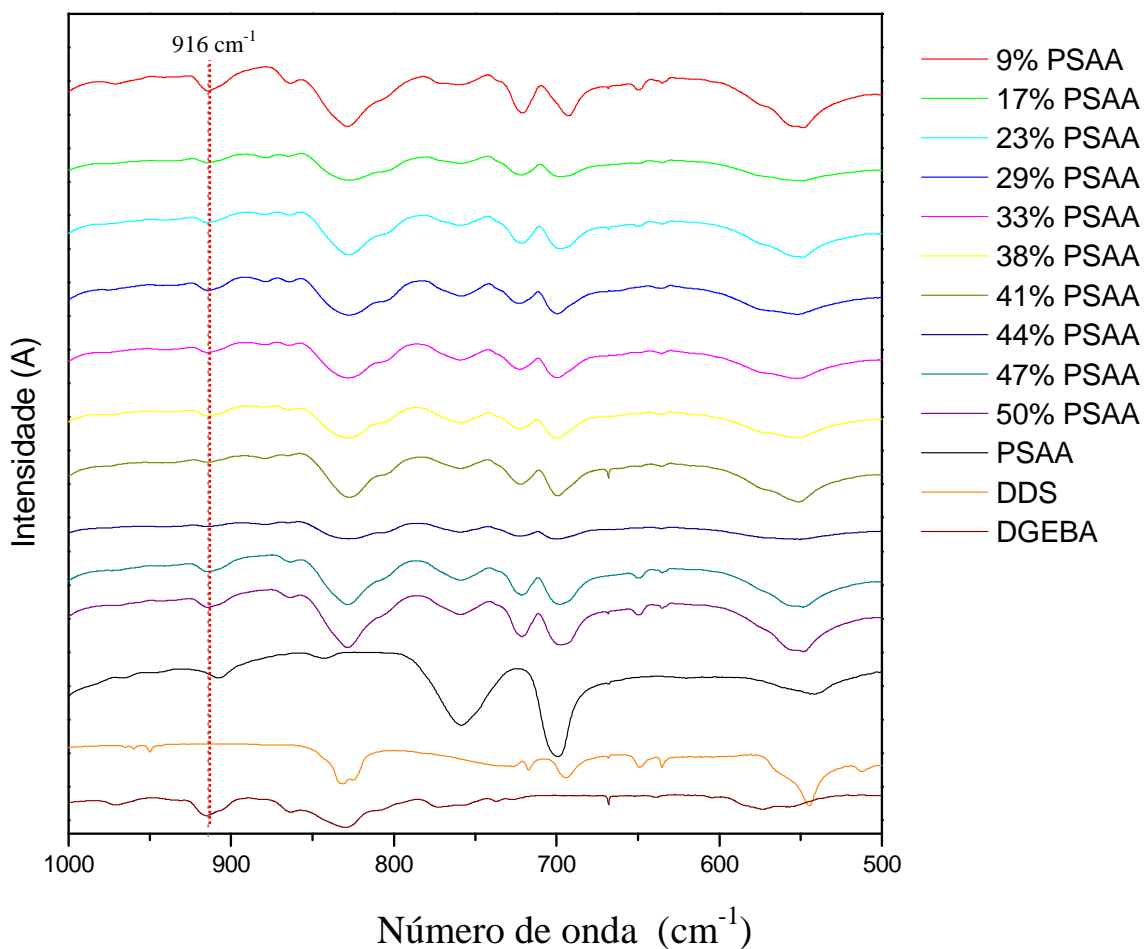


**Figura 47** - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 3 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Quando se compara com os FTIR das amostras de tempo de reação de 8 horas pode-se verificar que não houve o desaparecimento da banda em 916  $\text{cm}^{-1}$  como acontece nestas

amostras, mas uma diminuição da intensidade da mesma. Esta diminuição pode ser observada em detalhe na Figura 48 que traz a região espectral compreendida entre 1000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ . Este pico é atribuído ao modo vibracional assimétrico do anel epóxi.

O não desaparecimento por completo desta banda mostra que a reação de abertura do anel não foi bem sucedida como o foi nas reações com tempo de reação de 8 horas. Mostra-se assim a influência do tempo de reação para completa abertura do anel epóxi.



**Figura 48** - Espectros FTIR das membranas semi-IPN (tempo de reação 3 horas), PSAA e das substâncias DGEBA e DDS na região entre 1000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.2. Análise Macrográfica das Membranas Obtidas

As fotomicrografias das membranas obtidas a partir do depósito do meio reacional em placas de *Petri* são mostradas na Figura 49.



(a)



(b)



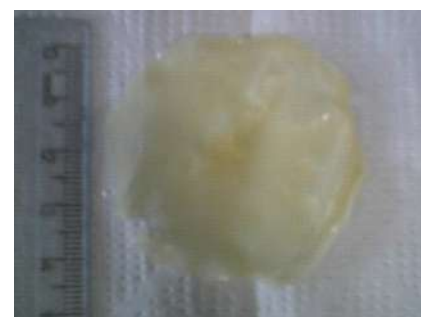
(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(j)



(k)

**Figura 49** - Macrografias das membranas obtidas: (a) DGEBA/DDS razão 1:1; (b) Semi-IPN 50% PSAA; (c) Semi-IPN 47% PSAA; (d) Semi-IPN 44% PSAA; (e) Semi-IPN 41% PSAA; (f) Semi-IPN 38% PSAA; (g) Semi-IPN 33% PSAA; (h) Semi-IPN 29% PSAA; (i) Semi-IPN 23% PSAA; (j) Semi-IPN 17% PSAA e (k) Semi-IPN 9% PSAA

Analisando a macrografia do DGEBA/DDS, na proporção 1:1, observamos uma estrutura bastante rígida. Ao adicionar o PSAA no meio de reticulação do DGEBA com DDS, obtemos membranas semi-IPN que apresentam homogeneidade macroscópica e são mais flexíveis, características importantes para aplicação em células a combustível.

### ***5.2.3. Análise de Intumescimento***

Polímeros epoxídicos apresentam excelentes propriedades em respeito a absorção de água e, por isso, são de grande interesse em aplicações onde estes sistemas poliméricos apresentam-se sob condições de volume controlado (LI e LIU, 2004).

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 desejáveis e de extrema importância para o desempenho de uma célula a combustível do tipo PEMFC (OKAZAKI, NAGAOKA e KAWAKAMI, 2007).

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<sub>2</sub> até o catalisador;
- iii. Minimizando os efeitos negativos do fluxo eletro-osmótico pela difusão de retorno de água do catodo para o anodo.

Os resultados dos testes de intumescimento das membranas em metanol são mostrados na Tabela 10.



**Tabela 10** - Resultados dos cálculos do teste de intumescimento.

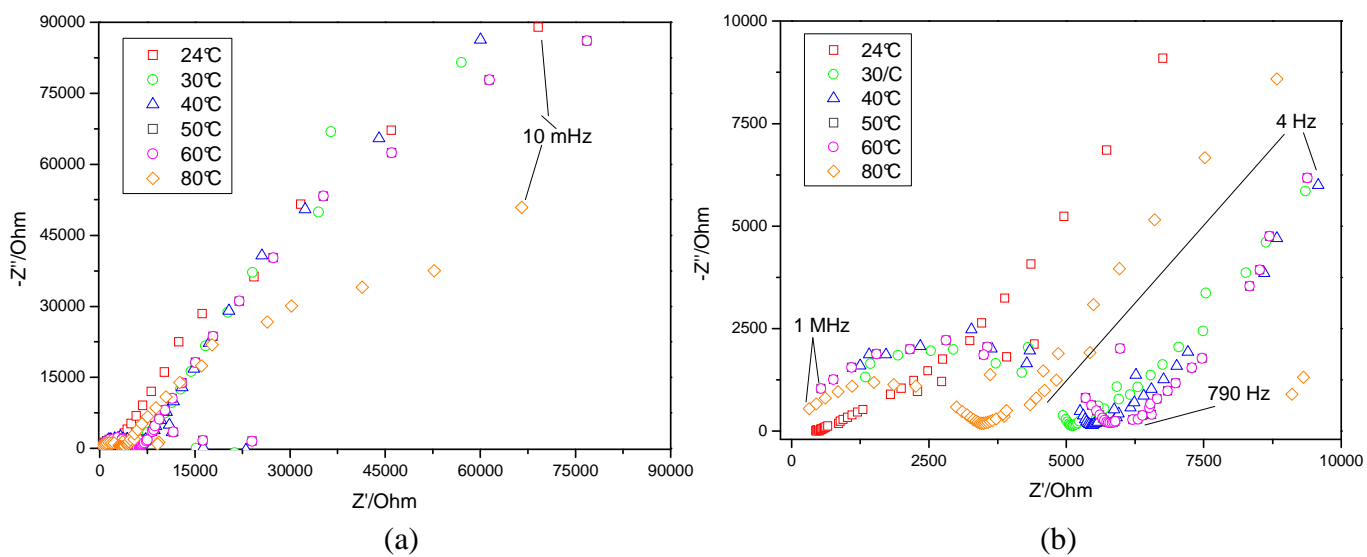
Semi-IPN	METANOL		
	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	% intumescimento
50% PSAA	0,1153	0,2302	100
47% PSAA	0,0552	0,1830	232
44% PSAA	0,0938	0,3141	235
41% PSAA	0,0454	0,1655	264
38% PSAA	0,0783	0,1853	137
33% PSAA	0,0729	0,1490	104
29% PSAA	0,0600	0,1626	171
23% PSAA	0,0609	0,1295	113
17% PSAA	0,0661	0,1256	90
9% PSAA	0,0841	0,2131	153

Os dados na Tabela 10, indicam que a membrana apresenta valores de intumescimento significativo em metanol em todas as composições.

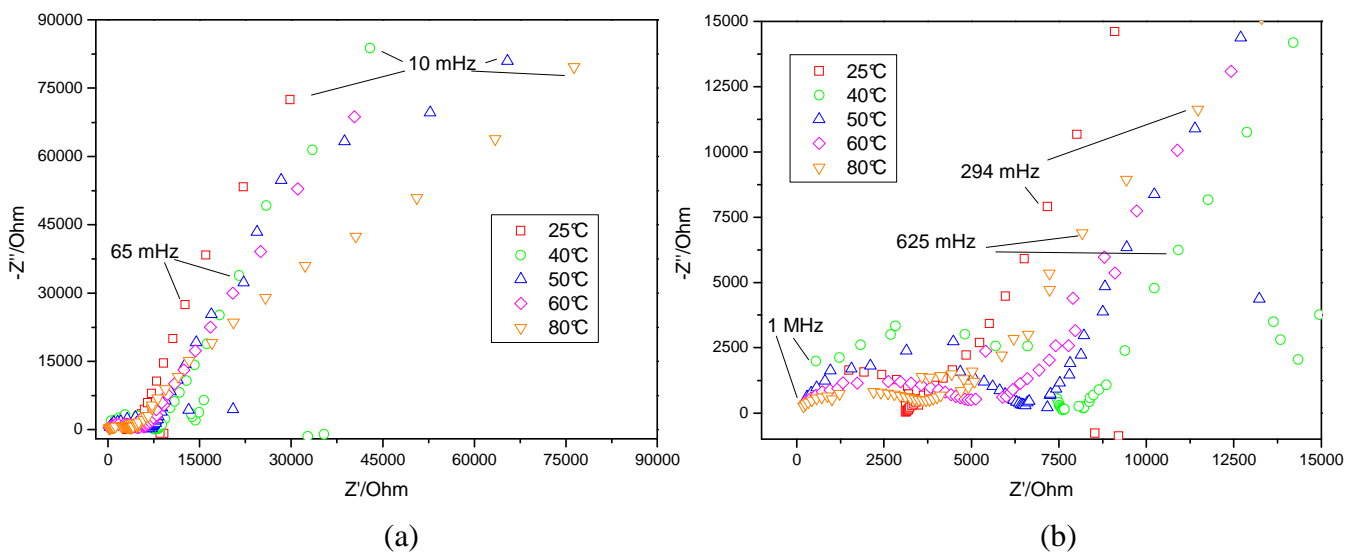
A análise de intumescimento em metanol foi realizada com o objetivo de avaliar a possibilidade da aplicação das membranas semi-IPN em células a combustível que utilizem o metanol como combustível. Como os valores obtidos foram bem altos, percebe-se que tal aplicação não seria possível. No entanto, existe um grande potencial dessas membranas para uso em células que tenham o hidrogênio como combustível.

#### ***5.2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica***

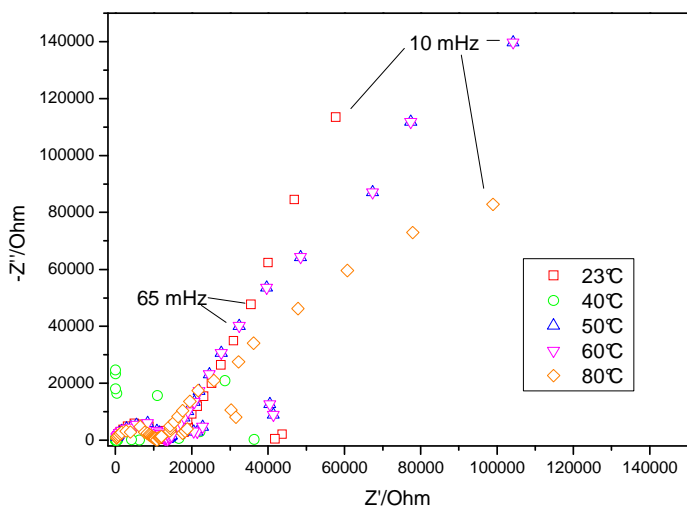
Na Figura 50 a Figura 57, encontram-se os espectros de impedância eletroquímica na representação de Nyquist das semi-IPN de distintos graus de PSAA, após imersão em ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) por 24 horas.



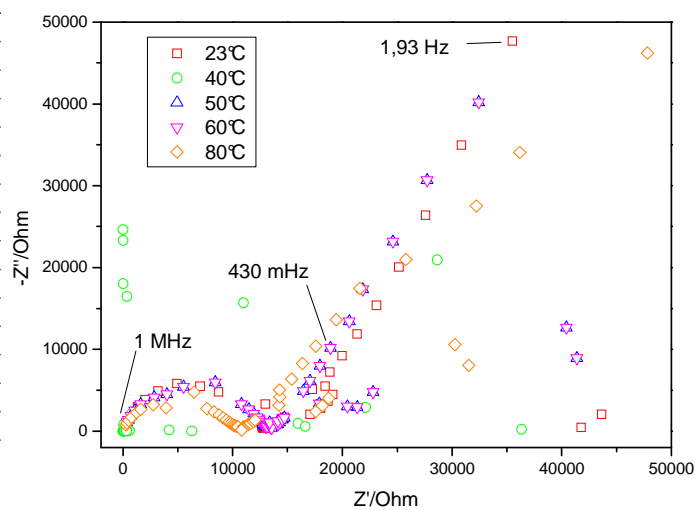
**Figura 50** - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 17% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.



**Figura 51** - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 23% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.

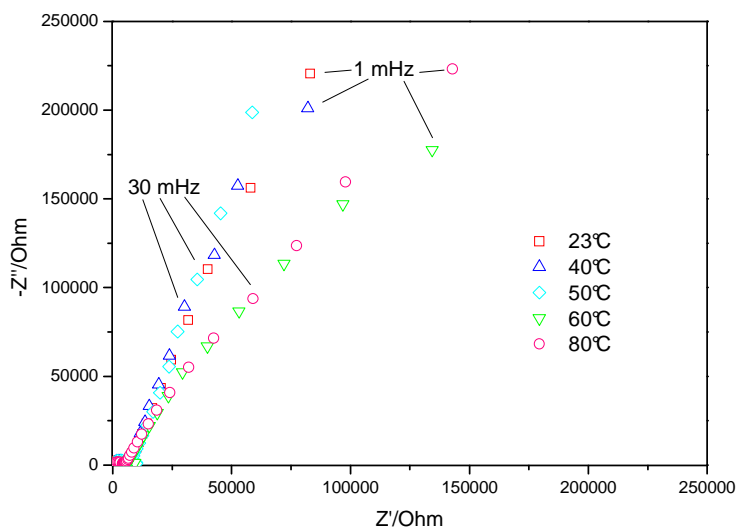


(a)

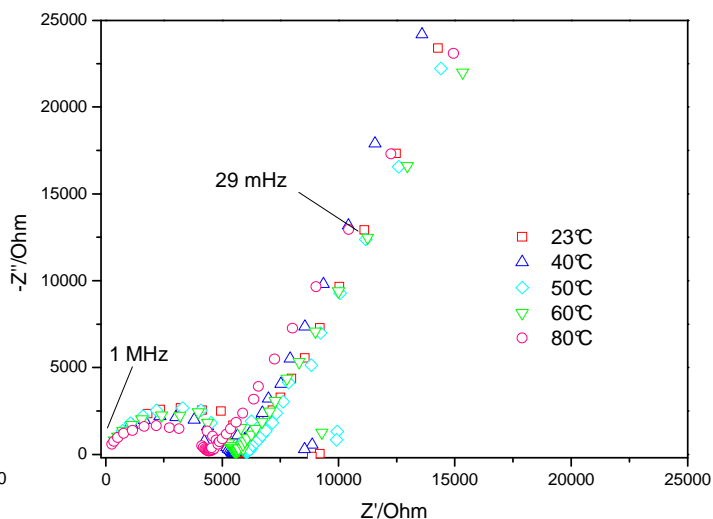


(b)

**Figura 52** - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 29% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências

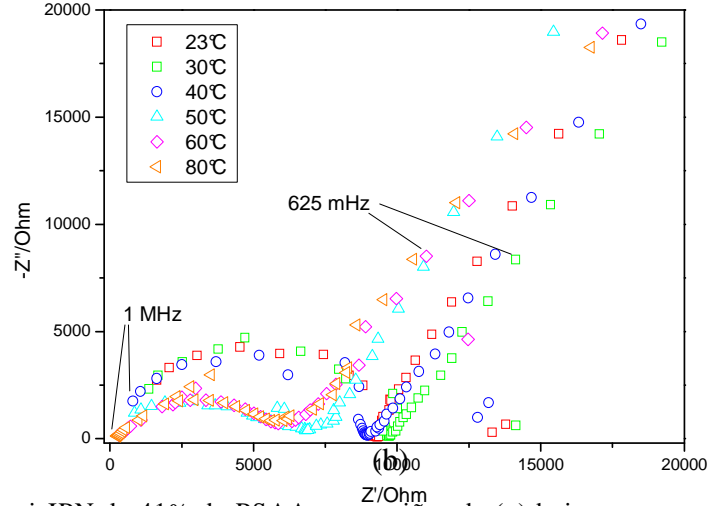
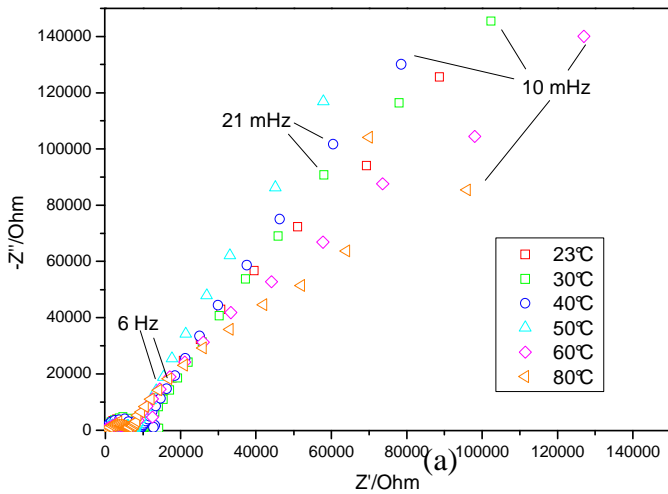


(a)

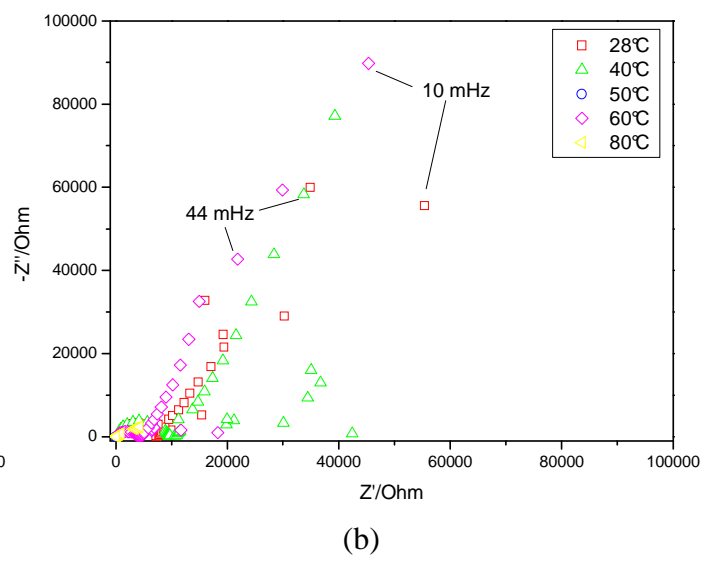
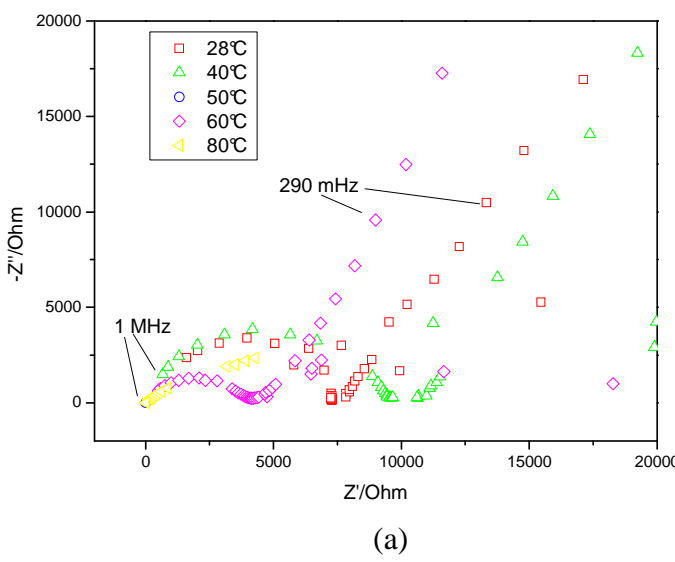


(b)

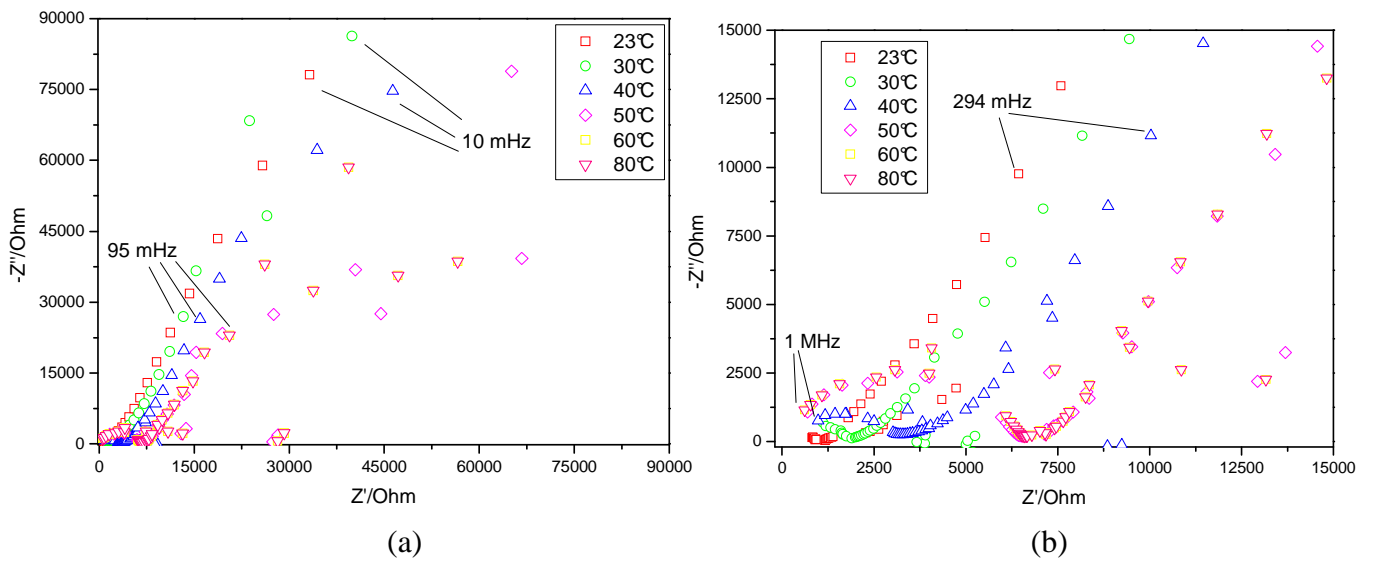
**Figura 53** - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 33% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.



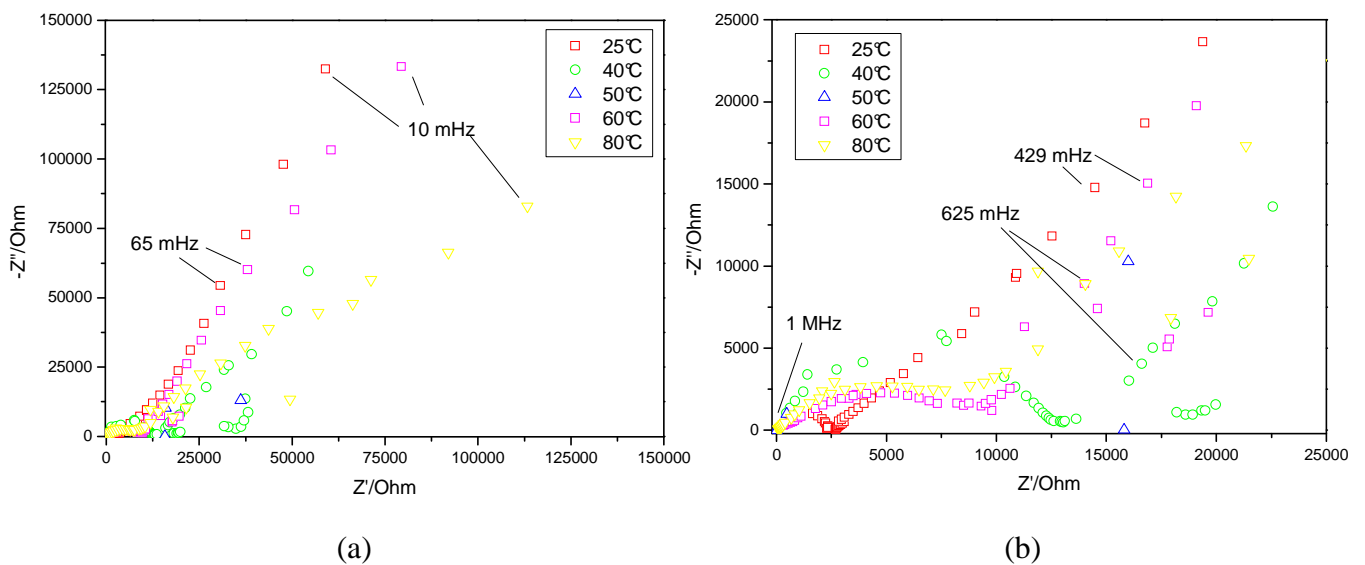
**Figura 54** - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 41% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.



**Figura 55** - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 44% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.



**Figura 56** - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 47% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.



**Figura 57** - Espectros EIS de membranas de semi-IPN de 50% de PSAA nas regiões de (a) baixas e (b) altas frequências.

É observado 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 por efeitos capacitivos nas interfaces membrana/eletrodo.

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 ( $\sigma$ ) foram calculados utilizando a Equação 6, mostrada anteriormente.

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R}$$

Utilizando a Equação 6, foram calculados os valores de condutividade para cada membrana em diferentes temperaturas, os quais se encontram listados na Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13. Os valores listados representam uma média de três medidas, acompanhados dos seus respectivos desvios.

**Tabela 11** - Valores de condutividade obtidos para membranas de semi-IPN em função da temperatura, para elevados graus de PSAA.

<b>Condutividade (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}</math>)</b>				
<b>Temperatura</b>	<b>Semi-IPN (% de PSAA)</b>			
	<b>50%</b>	<b>47%</b>	<b>44%</b>	<b>41%</b>
<b>25°C</b>	$(2,25 \pm 0,89) \times 10^{-5}$	$(1,44 \pm 1,85) \times 10^{-4}$	$(6,81 \pm 1,74) \times 10^{-6}$	$(8,66 \pm 0,40) \times 10^{-6}$
<b>40°C</b>	$(8,30 \pm 0,42) \times 10^{-6}$	$(1,57 \pm 0,29) \times 10^{-6}$	$(6,66 \pm 0,35) \times 10^{-6}$	$(1,00 \pm 0,21) \times 10^{-5}$
<b>50°C</b>	$(7,79 \pm 0,88) \times 10^{-6}$	$(9,72 \pm 0,48) \times 10^{-6}$	$(1,07 \pm 0,15) \times 10^{-5}$	$(9,67 \pm 0,77) \times 10^{-6}$
<b>60°C</b>	$(9,01 \pm 0,78) \times 10^{-6}$	$(1,07 \pm 0,16) \times 10^{-6}$	$(1,37 \pm 0,20) \times 10^{-5}$	$(1,05 \pm 0,11) \times 10^{-5}$
<b>80°C</b>	$(1,03 \pm 0,29) \times 10^{-5}$	-	$(2,04 \pm 0,42) \times 10^{-5}$	$(1,19 \pm 0,69) \times 10^{-5}$

**Tabela 12** - Valores de condutividade obtidos para membranas de semi-IPN em função da temperatura, para graus moderados de PSAA.

<b>Condutividade (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}</math>)</b>				
<b>Temperatura</b>	<b>Semi-IPN (% de PSAA)</b>			
	<b>38%</b>	<b>33%</b>	<b>29%</b>	<b>23%</b>
<b>25°C</b>	$(1,34 \pm 2,07) \times 10^{-5}$	$(1,19 \pm 0,13) \times 10^{-5}$	$(4,09 \pm 0,68) \times 10^{-6}$	$(1,62 \pm 0,32) \times 10^{-5}$
<b>40°C</b>	$(1,41 \pm 0,19) \times 10^{-5}$	$(1,19 \pm 0,11) \times 10^{-5}$	$(3,43 \pm 0,37) \times 10^{-6}$	$(1,00 \pm 0,38) \times 10^{-5}$
<b>50°C</b>	$(1,55 \pm 0,48) \times 10^{-5}$	$(1,13 \pm 0,02) \times 10^{-5}$	$(4,37 \pm 1,09) \times 10^{-6}$	$(1,14 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
<b>60°C</b>	$(2,29 \pm 0,41) \times 10^{-5}$	$(1,23 \pm 0,05) \times 10^{-5}$	$(4,84 \pm 0,54) \times 10^{-6}$	$(1,35 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
<b>80°C</b>	-	$(1,51 \pm 0,07) \times 10^{-5}$	$(5,44 \pm 0,40) \times 10^{-6}$	$(1,73 \pm 0,06) \times 10^{-5}$

**Tabela 13** - Valores de condutividade obtidos para membranas de semi-IPN em função da temperatura, para 17% de PSAA.

<b>Condutividade (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}</math>)</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>Semi-IPN (% de PSAA)</b>
	<b>17%</b>
<b>25°C</b>	$(1,51\pm 0,28)\times 10^{-5}$
<b>40°C</b>	$(1,12\pm 0,06)\times 10^{-5}$
<b>50°C</b>	$(1,21\pm 0,11)\times 10^{-5}$
<b>60°C</b>	$(1,55\pm 0,02)\times 10^{-5}$
<b>80°C</b>	$(1,95\pm 0,07)\times 10^{-5}$

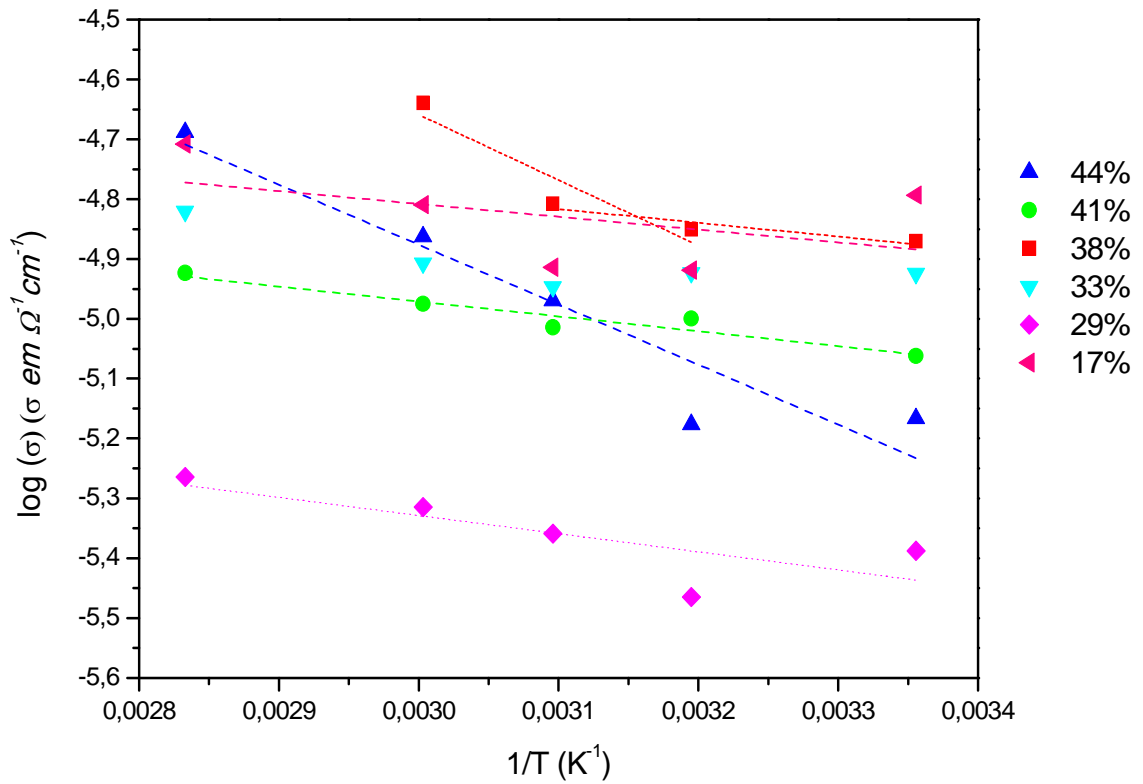
As membranas de semi-IPN de 17%, 23%, 33% e 44% de PSAA apresentaram valores de condutividade da ordem de  $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , enquanto, para as membranas de 29%, 41%, 47% e 50%, estes valores foram da ordem de  $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Em algumas membranas, como a de 44%, 41%, 38%, 33%, 29% e 17%, a condutividade apresenta uma tendência de aumento com a temperatura.

As membranas que apresentaram aumento da condutividade com a temperatura evidenciam a ocorrência de um processo termicamente ativado. Comparando-se uma mesma temperatura, amostras com altos graus de PSAA (50% e 47%) não exibem uma tendência de aumento com a temperatura.

Valores máximos de condutividade foram obtidos para a membrana de semi-IPN de 47% de PSAA a 25 °C, de  $(1,44\pm 1,85)\times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  e, para a membrana de semi-IPN de 38% de PSAA a 60 °C, de  $(2,29\pm 0,41)\times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Considerando-se os desvios nas respectivas medidas, pode-se afirmar que as membranas apresentaram um valor de condutividade média a 80 °C de aproximadamente  $(2,50\pm 0,26)\times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . 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, dentre eles, na realização de métodos de sulfonação nas membranas de semi-IPN.

Uma das principais vantagens das membranas semi-IPN é a alta estabilidade térmica do sistema a altas temperaturas, o que aumenta a condutividade. Comparativamente, o Nafion, em temperaturas acima de 100 °C têm sua condutividade diminuída a menos que  $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  devido, principalmente, a desidratação das membranas (PERLES, 2008).

A dependência da condutividade com a temperatura para as membranas de semi-IPN foi avaliada utilizando-se o modelo de Arrhenius, como mostrado na Figura 58. Apenas as membranas de 44%, 41%, 38%, 33%, 29% e 17% apresentaram uma tendência do aumento da condutividade com a temperatura e, portanto, podem ser modeladas por Arrhenius.



**Figura 58** - Dependência da condutividade com a temperatura para as membranas de semi-IPN.

O modelo de Arrhenius relaciona a dependência de uma variável (por exemplo, a condutividade) com o inverso da temperatura, através da Equação 8.

$$\log(\sigma) = \log(A_0) - \frac{E}{RT}$$

A partir dos gráficos de Arrhenius, os valores de  $E_a$  e  $\log(A_0)$  foram calculados e encontram-se listados na Tabela 14.



**Tabela 14** - Valores de  $E_a$ ,  $\text{Log}(A_0)$  e condutividade máxima para as membranas de semi-IPN.

Membrana	$E_a$ (KJ/mol)	$\text{Log}(A_0)$	$\sigma_{\text{máx}} (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$
<b>17%</b>	(1,78±1,91)	(-4,16±0,71)	(1,95±0,07)x10 <sup>-5</sup>
<b>29%</b>	(2,52±1,14)	(-4,41±0,42)	(5,44±0,40)x10 <sup>-6</sup>
<b>33%</b>	(1,54±0,79)	(-4,33±0,29)	(1,51±0,07)x10 <sup>-5</sup>
<b>38%</b>	(1,91±0,68)	(-4,10±0,26)	(2,29±0,41)x10 <sup>-5</sup>
	(9,08±3,30)	(1,38±1,3)	
<b>41%</b>	(2,07±0,35)	(-4,22±0,13)	(1,19±0,69)x10 <sup>-5</sup>
<b>44%</b>	(8,33±1,54)	(-1,86±0,57)	(2,04±0,42)x10 <sup>-5</sup>

Os valores de  $E_a$  apresentaram uma relação com o grau de PSAA das amostras estudadas, aumentando à medida que o grau de PSAA aumenta. As amostras apresentaram  $E_a < 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , sugerindo um mecanismo predominantemente estrutural (KREUER *et al.*, 2004).

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 (ZAWODZINSKI *et al.*, 1993), 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  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , inibindo o efeito descrito (ISE, KREUER e MAIER, 1999; REN e GOTTFELD, 2001).

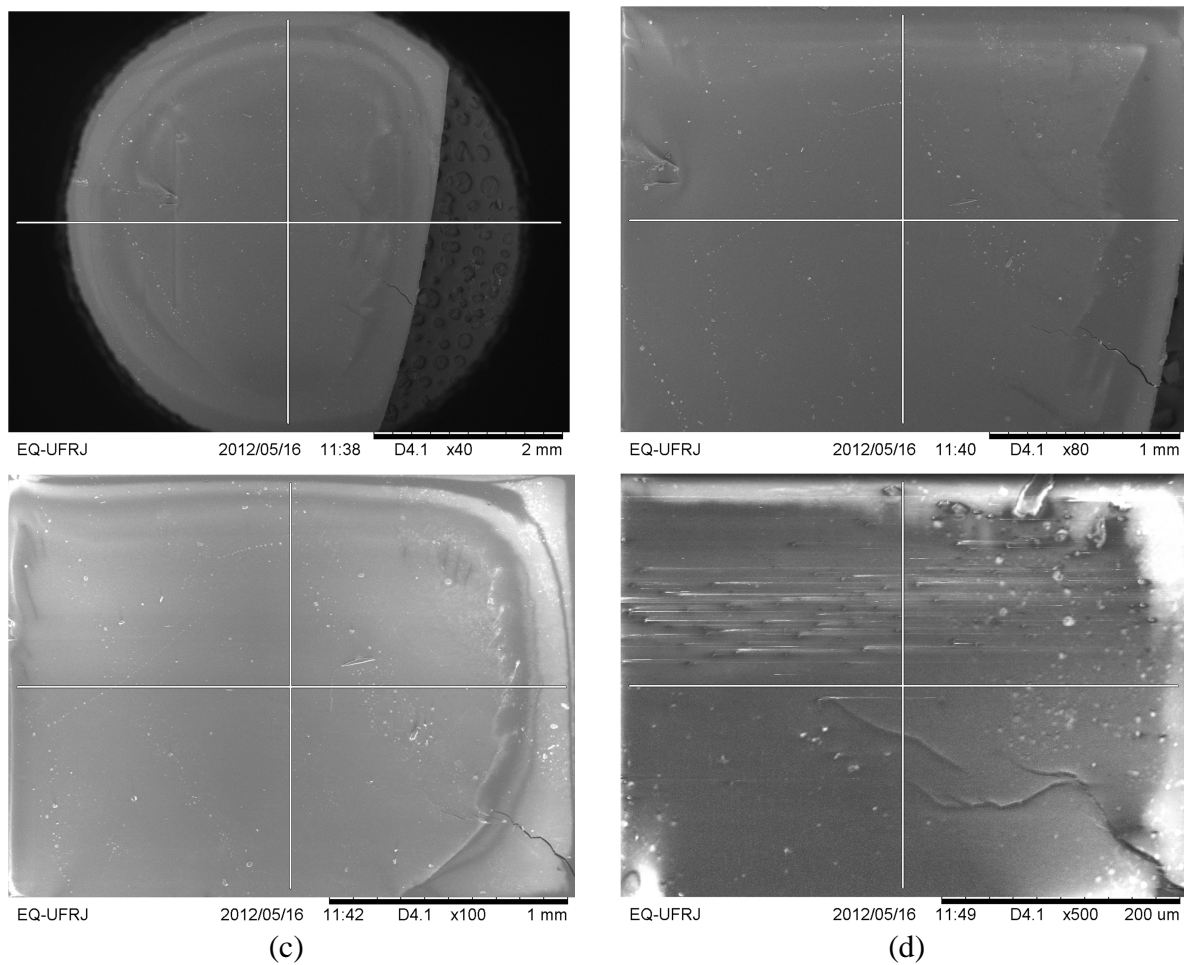
Os valores de  $\text{Log}(A_0)$  estão associados ao número de portadores de carga no sistema, refletindo o número de grupos protogênicos, bem como sua disponibilidade para dissociar-se e gerar íons hidrônio livres. Sistemáticamente, os valores de  $\text{Log}(A_0)$  são baixos, o que

evidencia uma a ausência de grupos protogênicos na estrutura das membranas de semi-IPN, mas evidencia também uma menor disponibilidade de íons hidrônio livres, resultado da imersão em ácido fosfórico.

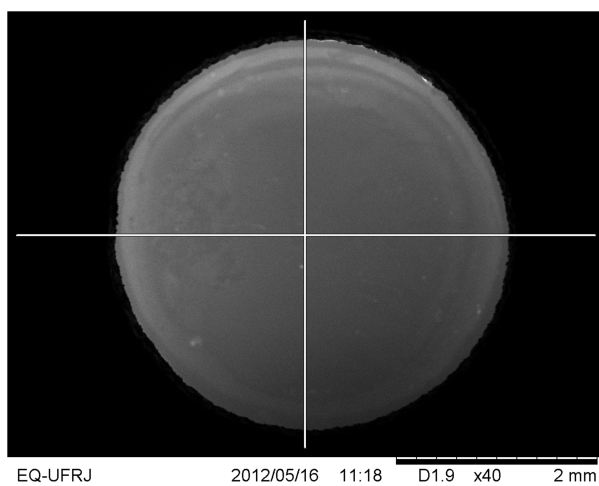
No caso particular da membrana com 38% de PSAA, foram observadas duas retas, isto é, duas relações diferentes entre a condutividade e a temperatura, como mostrado na Figura 58. As energias de ativação calculadas sugerem um mecanismo de condução protônica predominantemente estrutural ( $E_a < 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). No entanto, se forem realizados experimentos até temperaturas um pouco maiores, acima de 80°C, talvez fosse observado um comportamento de condução veicular, tendo em vista que um dos valores de energia de ativação calculados encontra-se na faixa limitante entre condução estrutural e veicular.

#### ***5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas de semi-IPN***

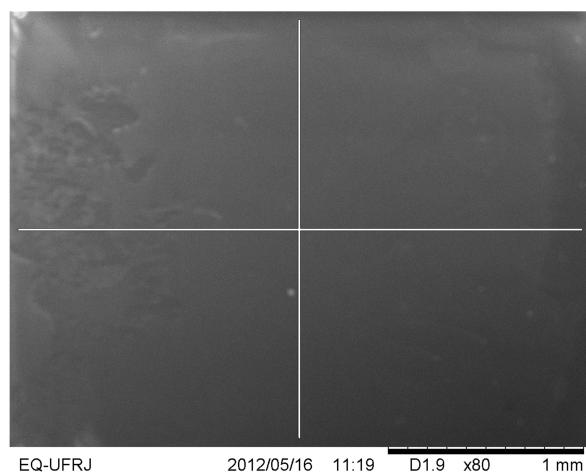
A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido uma importante ferramenta para a análise das modificações morfológicas causadas pela forma das membranas de semi-IPN. Na Figura 59 a Figura 64 encontram-se as imagens MEV para as membranas de semi-IPN em quatro diferentes ampliações (40x, 80x, 100x e 500x).



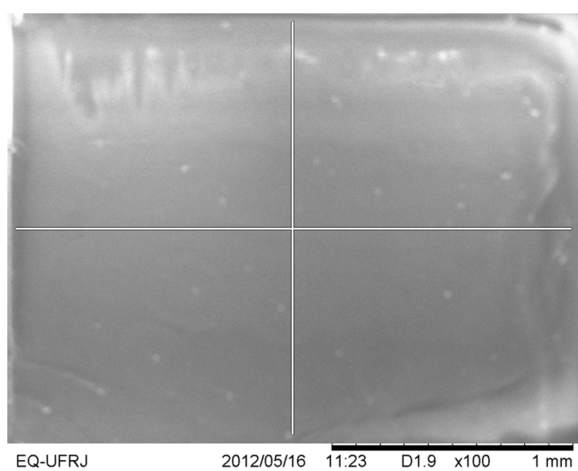
**Figura 59-** Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 17% de PSAA em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 80x; (c) 100x e (d) 500x.



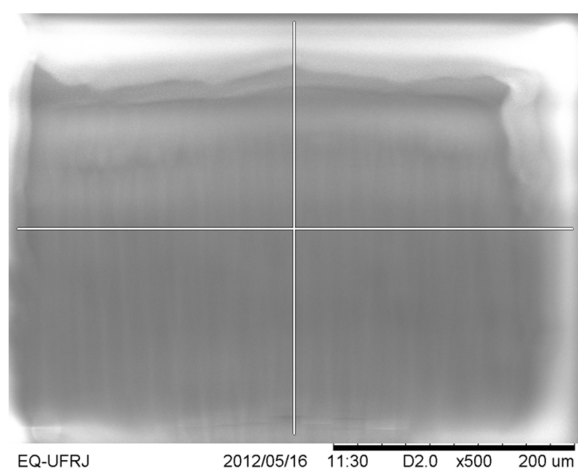
(a)



(b)

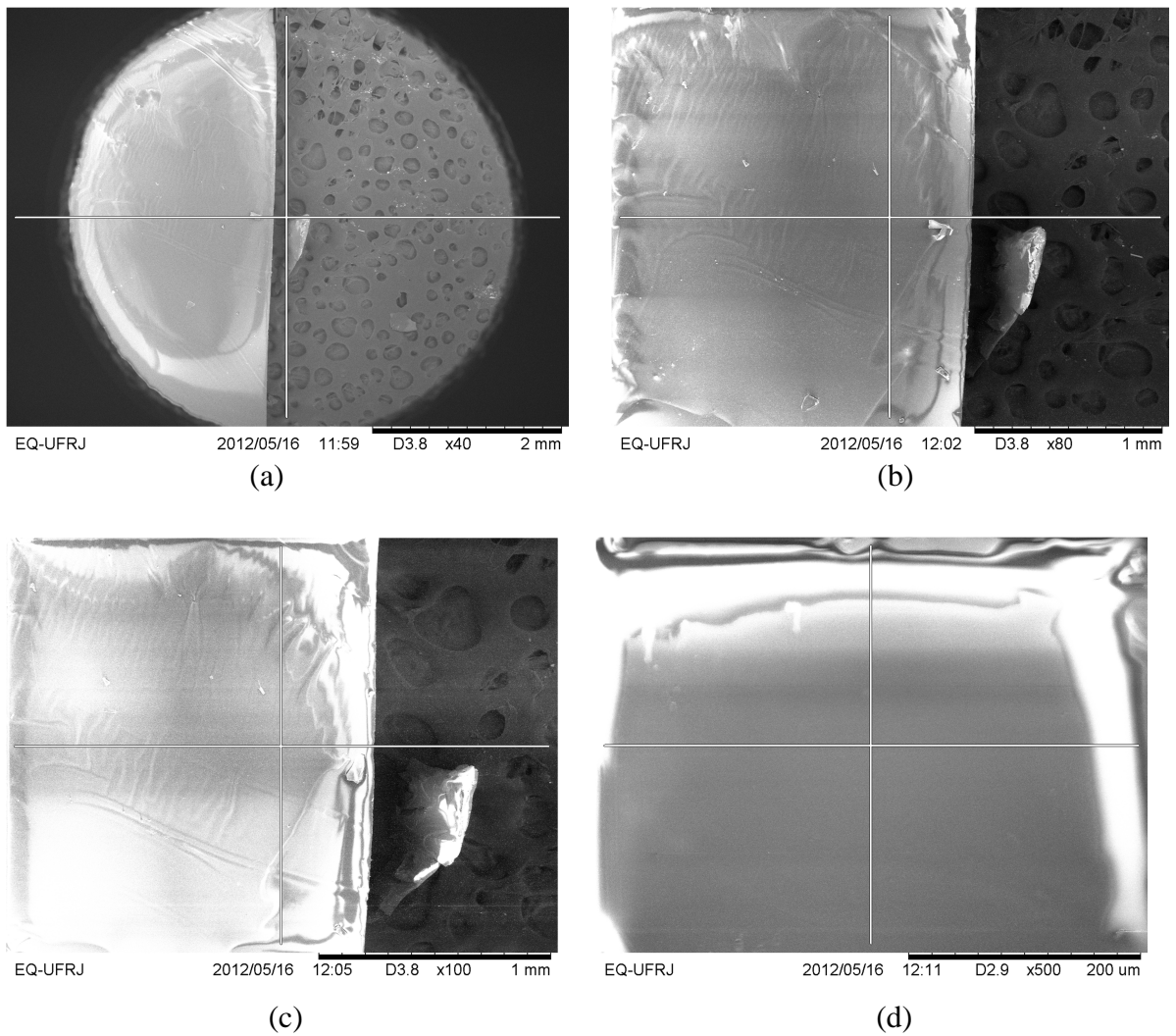


(c)

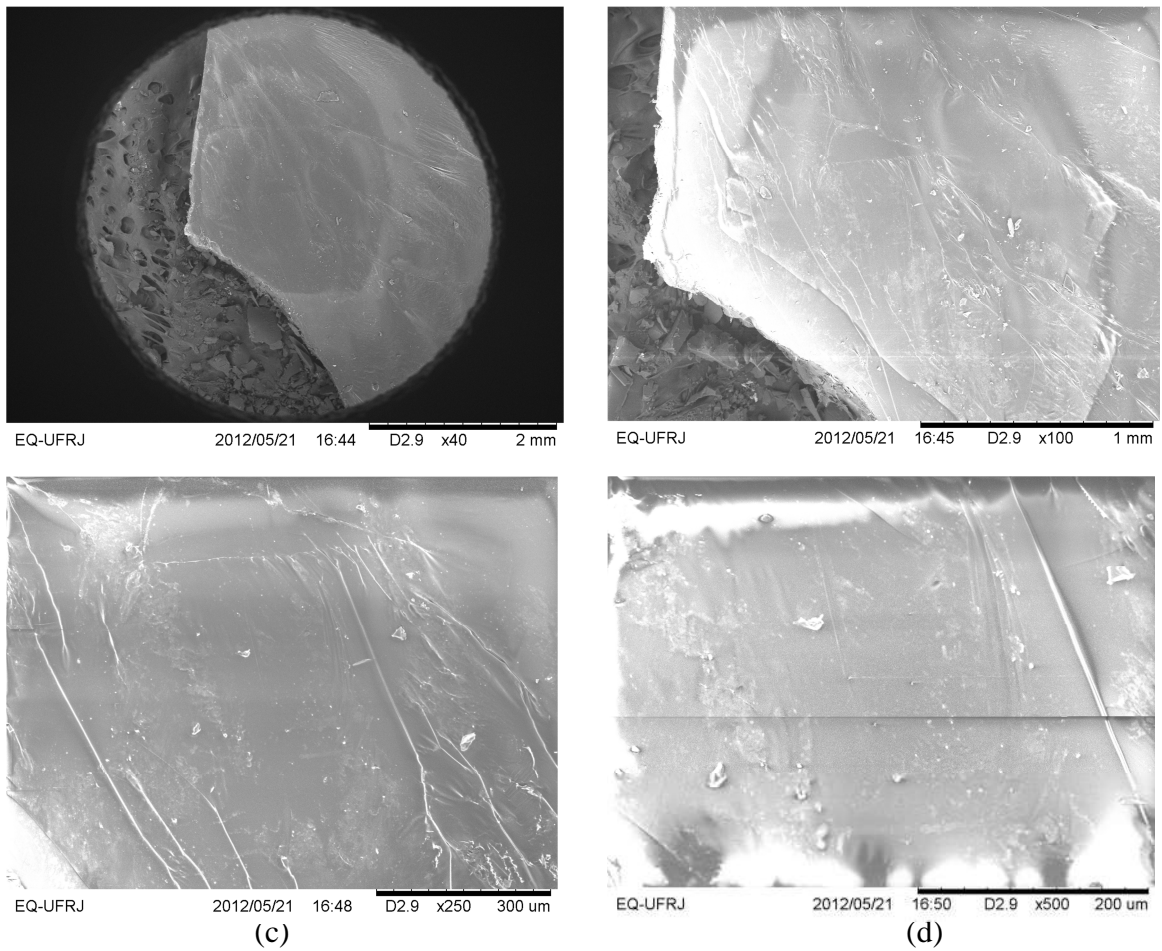


(d)

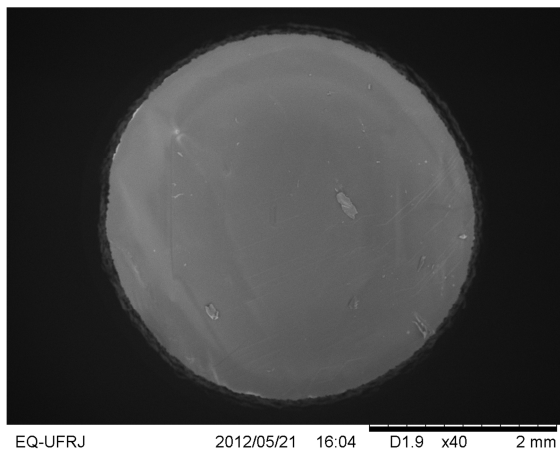
**Figura 60** - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 29% de PSAA em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 80x; (c) 100x e (d) 500x.



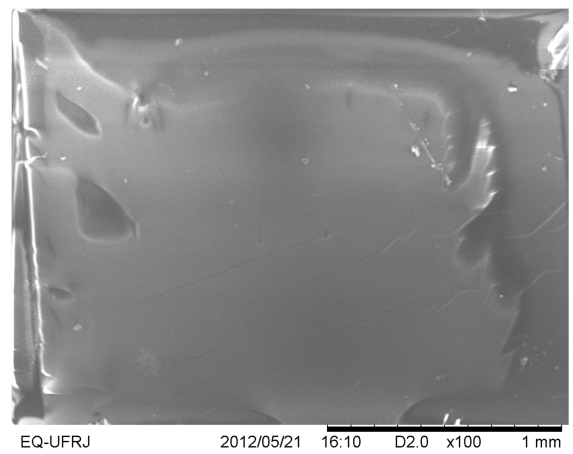
**Figura 61** - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 33% de PSAA em diferentes ampliações:  
 (a) 40x; (b) 80x; (c) 100x e (d) 500x.



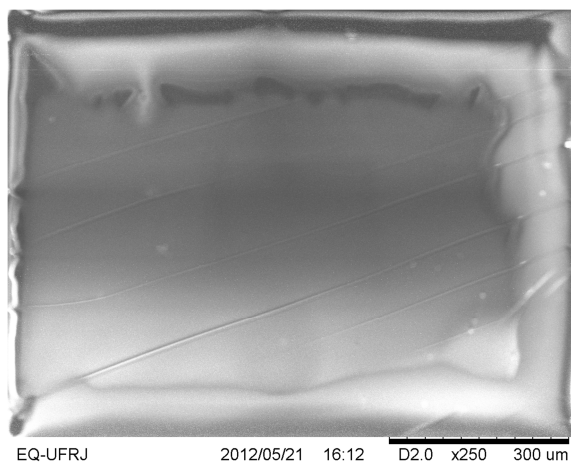
**Figura 62** - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 38% de PSAA em diferentes ampliações:  
(a) 40x; (b) 100x; (c) 250x e (d) 500x.



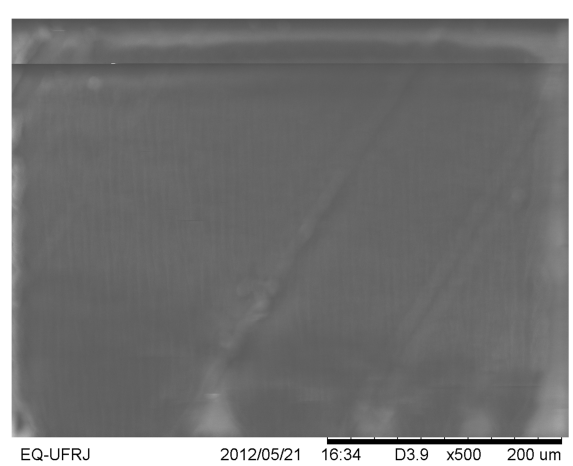
(a)



(b)



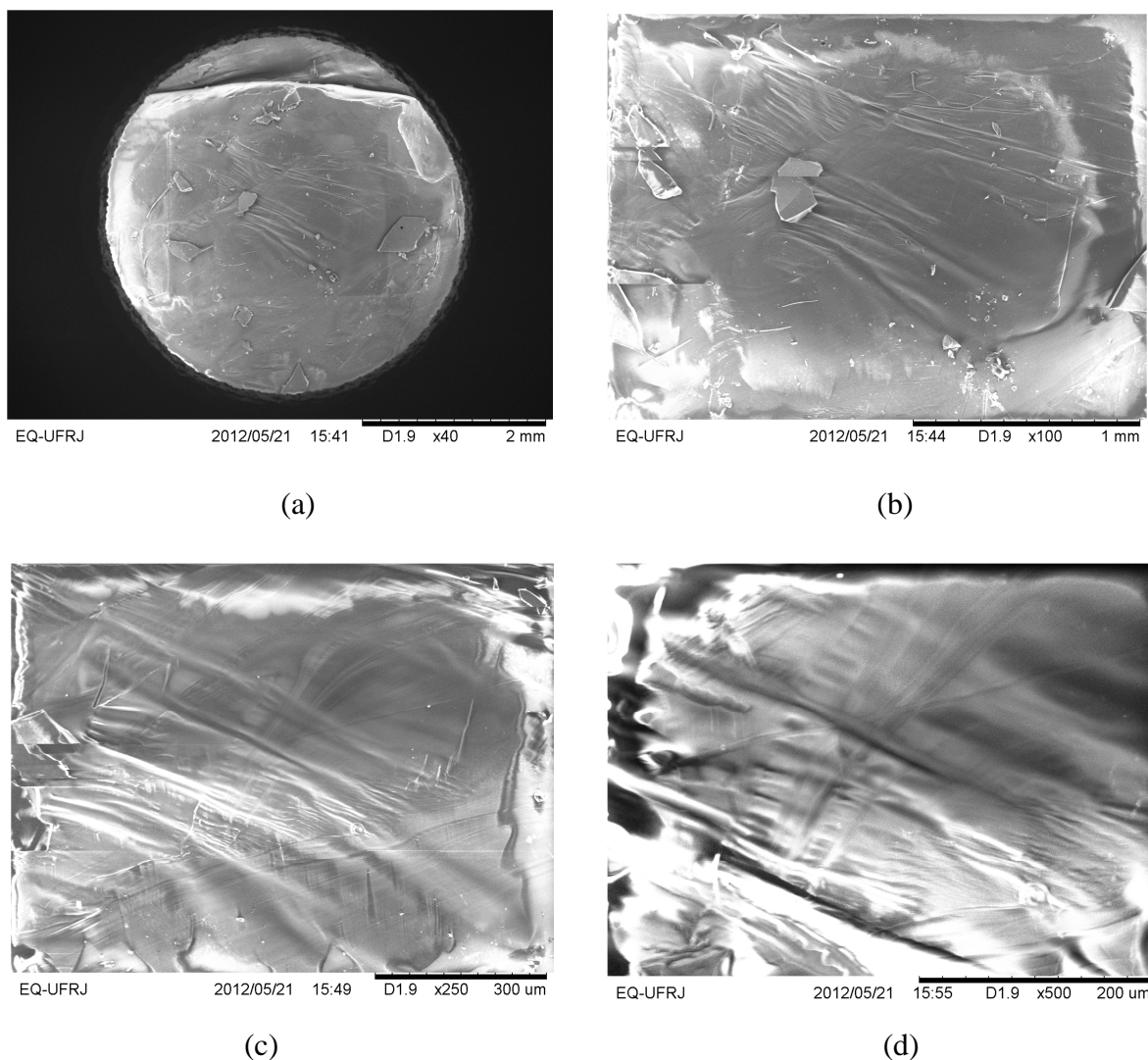
(c)



(d)

**Figura 63** - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 47% de PSAA em diferentes ampliações:

(a) 40x; (b) 100x; (c) 250x e (d) 500x.



**Figura 64** - Imagem MEV da membrana de semi-IPN de 50% de PSAA em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 100x; (c) 250x e (d) 500x.

O estudo de imagens por MEV foi usado para observar a morfologia das membranas e verificar a homogeneidade do material. As membranas com baixa concentração de PSAA 17% e 29% de PSAA apresentaram uma superfície compacta e contínua, com boa homogeneidade ao longo das amostras e em diferentes graus de ampliação. Devido à concentração de PSAA nestas amostras serem próximas, 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.

As imagens MEV das membranas de 33%, 38%, 47% e 50% revelam uma morfologia superficial semelhante a das membranas com baixo teor de PSAA exibindo algumas formações destacadas sobre a superfície, evidenciando a manutenção da estrutura superficial nestes sistemas. A imagem MEV da membrana de semi-IPN com o maior grau de PSAA (50%), no entanto, mostra formações diferentes, apresentando uma morfologia menos homogênea, com irregularidades periodicamente distribuídas pela superfície. As membranas apresentaram alta taxa de reflexão, por isso não foram possíveis imagens com maiores ampliações.

A partir das imagens MEV obtidas, não há evidência de separação de fases no sistema para os distintos graus de PSAA na membrana de semi-IPN estudados. A importância da caracterização da morfologia de membranas poliméricas tem sido discutida em diversos trabalhos sobre sistemas epoxídicos, dentre os quais IPN e blendas (OKAZAKI, NAGAOKA e KAWAKAMI, 2007).

Em especial para as membranas com teores moderados de PSAA (17%, 29% e 33%), a superfície apresenta, ainda, homogeneidade e regularidade suficiente para sua aplicação em PEMFC. Outros sistemas descritos na literatura, nos quais são detectadas morfologias contínuas em membranas baseadas em semi-IPN (CHIKH, DELHORBE e FICHET, 2011), utilizam a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) na detecção de formações da ordem de alguns nanômetros, enquanto no presente trabalho, as membranas de semi-IPN de PSAA foram estudadas observando-se, no máximo, estruturas de 20  $\mu\text{m}$ . Nesta ampliação, as membranas apresentaram boa homogeneidade e regularidade, como já discutido.

## 6. CONCLUSÕES E PRINCIPAIS RESULTADOS OBSERVADOS

Na primeira etapa deste trabalho foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e espectroscopia no infravermelho (FTIR), diferentes composições do polímero PSAA-SO<sub>3</sub>H empregando-se razões nominais 1:10; 1:8; 1:6; 1:4; 1:2; 1:1 e 2:1 entre o agente sulfonante e os grupos estireno do PSAA.

Pela análise por espectroscopia vibracional no infravermelho, verificou-se que houve a sulfonação pela presença de modos vibracionais nas regiões características de grupos sulfônicos, em particular próximos a 3430 e 1240 cm<sup>-1</sup>. Adicionalmente, observa-se nos espectros dos polímeros PSAA-SO<sub>3</sub>H bandas do polímero original (PSAA), sugerindo que a integridade química da cadeia polimérica é mantida durante a sulfonação. O alto rendimento da reação e a oxidação dos grupos hidroxila presentes no polímero de partida a grupos ácidos (carboxílicos), provavelmente, tornaram o polímero hidrossolúvel, em especial nas maiores razões de agente sulfonante para grupo estireno. Essa hipótese foi corroborada pelas observações experimentais realizadas durante a análise de impedância eletroquímica dessas amostras, onde a sua dissolução foi observada com o tempo de imersão em água e aumento da temperatura de medida.

As medidas de EIS apresentaram o comportamento esperado regido pelo modelo de Arrhenius para as amostras com razões de sulfonação 1:6; 1:1 e 1:2, na faixa de temperatura estudada.

Na segunda etapa do trabalho, com intuito de contornar a dissolução em água das membranas sulfonadas a altas temperaturas, foram obtidos sistemas semi-IPN a partir de diferentes razões mássicas DGEBA/DDS/PSAA empregando-se tempo reacional de 3 e 8 h. Observou-se que o menor tempo foi insuficiente para a reticulação do DGEBA e que já, no tempo de 8 h, todas as reações resultaram na formação da semi-IPN. Para todas as composições foi possível obter membranas a partir da evaporação do solvente.

A técnica de FTIR foi adequada para o monitoramento do produto da reação. Através do estudo desta análise foi possível concluir a formação de uma semi-IPN não havendo evidência da formação de ligações da PSAA com o DGEBA, uma vez que as bandas características de álcool primário e de estireno do PSAA não são suprimidas. A confirmação espectroscópica da polimerização do DGEBA foi o desaparecimento da banda em 916 cm<sup>-1</sup> e

o surgimento de bandas características de ligações O-H tanto em  $1638\text{ cm}^{-1}$  e em  $3600$  a  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

Foram obtidos valores de condutividade em temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $(1,44\pm 1,85)\times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , para as amostras contendo 47% de PSAA. A  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as membranas alcançam condutividades na ordem de  $10^{-5}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Os valores de condutividade obtidos resultam, dentre outros fatores, do comportamento de retenção de água, combinado à maior dissociação do ácido em altas temperaturas.

Os valores de  $E_a$  calculados para as membranas de semi- IPN entre  $1,54$  e  $8,33\text{ kJ/mol}$ . Utilizando estes valores como critério para a descrição do mecanismo de condução, pode-se inferir que as membranas apresentam um mecanismo predominantemente estrutural.

Através da análise de MEV, foram detectadas algumas irregularidades na superfície das membranas que podem estar associadas a efeitos mecânicos provocados no momento de sua retirada das placas de Petri. Para contornar esse inconveniente, em experimentos posteriores estas placas de Petri serão imersas em água, facilitando então a remoção da membrana.

Os resultados obtidos indicam que as membranas de semi-IPN estudadas no presente trabalho constituem um sistema promissor para aplicação em PEMFC em trabalhos futuros. Para tanto, propõe-se a sulfonação das membranas de Semi-IPN ou a sua dopagem com ácido fosfórico com maior concentração, de modo a elevar a condutividade protônica. Na realidade, o objetivo é obter membranas com custo menor e com condutividade próxima ou maior da observada para o Nafion® ( $10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente), membrana mais utilizada em células a combustível atualmente.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, K.M. *Directions in secondary lithium battery research and development*. Electrochimica Acta, v. 38, p. 1233-1248, 1993.

ACRES, G.J.K.; HARDS, G.A. *Electrocatalysts for fuel cells*. Catalysis Today, v. 38, p. 393 - 408, 1997.

AMPHLETT, J.C.; BAUMERT, R.M.; MANN, R.F.; PEPPLEY, B.A.; ROBERGE, P.R. *Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell I. Mechanistic Model Development*. Journal of the Electrochemical Society, v. 142, p.1-8, 1995.

ANTOLINE, E. *Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review*. Materials Chemistry and Physics, v. 78, p. 563-573, 2003.

ARICÓ, A. S.; STASSI, A.; GATTO, I.; MONFORTE, G.; PASSALACQUA, E.; ANTONUCCI, V. *Surface Properties of Pt and PtCo Electrocatalysts and Their Influence on the Performance and Degradation of High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Journal Physical Chemistry C, v. 114 (37), p. 15823, 2010.

ARMSTRONG, R. D.; HAMNETT, A.; CHRISTENSEN, P.; READ, D.C.; JOHNSON, B. W. *Impedance characteristics of conducting polythiophene films*. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 364, p.104-109, 1994.

ATORNGITJAWAT, P.; RUNT, J. *Dynamics of Sulfonated Polystyrene Ionomers Using Broadband Dielectric Spectroscopy*. Macromolecules, v.40, p. 991, 2007.

BAGLIOA, V.; DI BLASIA, A.; ARICÒA, A.S.; ANTONUCCIA, V.; ANTONUCCIB, P.L.; NANNETTIC, F.; TRICOLIC, V. *Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes*. Electrochimica Acta, v. 50, p. 5181, 2005.

BARCIA, F. L.; AMARAL, T. P.; SOARES, B. G., *Synthesis and of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene*. Polymer, v.44, p. 5811-5819, 2003.

BASTOS, M. G. A. *Polímeros termoresistentes modificados com inserção de grupos iônicos para o preparo de membranas seletivas de íons*. Tese de Doutorado; COPPE; 2005.

BAUER, B.J.; BRIBER, R.M.; DICKENS, B. (1994) In: Klempner D, Sperling LH, Utracki LA (eds) *Interpenetrating polymer networks*. Adv Chem Ser 239, American Chemical Society, Washington, DC, p 179.

BLANCO, L.A.T. *Síntese e Caracterização de Polímeros Epoxídicos Sulfonados para Membranas de Célula a Combustível do tipo PEM*. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

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.

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

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. *Fuel Cells – Fundamentals and Applications*. Fuel Cells, v. 1, p. 5, 2001.

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.

CHAKRABARTY, D. D. J. *Epoxy–poly(butyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: Morphology and various physical, mechanical, and thermal properties*. Applied Polymer Science, v. 60, p.2125, 1996.

CHANG, H.P.; CHOU, C.L.; CHEN, Y.S.; HOU, T.; WENG, B.J. *The design and cost analysis of a portable PEMFC UPS system*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 316, 2007.

CHEN, S.; KRISHMAN, L.; SRINIVASAN, S.; BENZIGER, J.; BOCARSLY, A.B. *Ion exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells*. Journal of Membrane Science, v. 243, p. 327 – 333, 2004.

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

CHO, K.Y.; JUNG, H.Y.; SHIN, S.S.; CHOI, N.S.; SUNG, S.J.; PARK, J.K.; CHOI, J.- H.; PARK, K.W.; SUNG, Y.E. *Proton conducting semi-IPN based on Nafion and crosslinked poly(AMPS) for direct methanol fuel cell*. Electrochimica Acta, v. 50, p. 589, 2004.

CHUANG, S.W.; HSU, S.L.C.; YANG, M.L. *Preparation and characterization of fluorine-containing polybenzimidazole/imidazole hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells*. European Polymer Journal, v. 44, p.2202, 2008.

COSTA, R. A.; GONÇALVES, M. C.; OLIVEIRA, G.; RUBIRA, A. F.; GALEMBECK, F. *Polyethylene Adhesion: Pretreatment with Potassium Permanganate*. Journal of Applied Polymer Science, p. 3105-3117, 1989.

CRAWLEY G. *Opening doors to fuel cell commercialization: Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells*. Fuel Cell Today, p. 1-12, 2006.

CUNHA, F.O.V. *Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para a aplicação como eletrólito polimérico*. Dissertação (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CURTIO, B.M. *Microanálise elementar de Materiais: Aplicações do sistema MEV-EDX*. Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens, v. 22, nº 1, 2010.

D' ALMEIDA, J. R. M.; MONTEIRO, S. N. *The influence of the amount of hardener on the tensile mechanical behavior of an epoxy system*. Polymers for Advanced Technologies, v. 9, p. 216- 221, 1998.

DENQ, B. L.; HU, Y.S.; CHEN, L.W.; CHIU, W.Y.; WU, T. R. *The curing reaction and physical properties of DGEBA/DETA epoxy resin blended with propyl ester phosphazene*. Journal of Applied Polymer Science, v.74, p.229-237, 1999.

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

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

Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Copyright John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

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.

FRISH, H.L.; FRISH, K. C.; KLEMPNER, D. P. *Glass transitions of topologically Interpenetrating Polymer Networks*. Polymers Engineering & Science, v.14, p. 646-650, 1974.

GARCIA, F. G.; GALEGO F. N., *Estúdio de la reacción de curado del sistema éter diglicidilico del bisfenol-A (DGEBA) y la dietilentriamina (DETA) por calorimetria diferencial de barrido*. Ciências e Tecnologia, v.10, p.218-223, 2000.

GAZOTTI, W.A.; CASALBORE – MICELLI, G.; GERI, A.; DE PAOLI, M.A. *A Solid-State Electrochromic Device Based on Two Optically Complementary Conducting Polymers*. Advanced Materials, v. 10, p. 60-64, 1998.

GIERKE, T.D.; HSU, W. Y.; EISENBERG, A.; YEAGER, H. L. *Perfluorinated Ionomer Membranes*. ACS Symposium Series, nº 180, American Chemical Society, 1982.

GIROTTO, E.M.; PAOLI, M.-A. *Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos*. Química Nova, v.22, p. 358-368,1999.

HASA, J.; ILAVSKY, M.; DUSEK, K. *Proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance of poly(isopropenyl acetate)*. Journal Polymer. Science, v.13, p. 253, 1975.

HAUBOLD, H.-G.; VAD, T.; JUNGBLUTH, H.; HILLER, P. *Nano structure of NAFION: a SAXS study*. Electrochimica Acta, v.46, p.1559 – 1563, 2001.

HICKNER, M.A.; GHASSEMI, H. ; KIM, Y.S.; EINSLA, B.R.; MCGRATH, J.E. *Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)*. Chemical Reviews, v. 104, p. 4587 – 4612, 2004.

IOJOIU, C.; CHABERT, F.; MARECHAL, M.; KISSI, N.E.L.; GUINET, J.; SANCHEZ, J.-Y. *From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes*. Journal Power Sources, v.153, p. 198, 2006.

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

JANG ,S.S.; MOLINERO, V.; GODDARD III, W.A. *Nanophase-segregation and transport in nafion 117 from molecular dynamics simulations: effect of monomeric sequence*. Journal of Physical Chemistry B, v. 108; p. 3149 – 3157, 2004.

JAGUR-GRODZINSKI, J. *Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies*. Polymer Advanced Technology, v.18, p.785, 2007.

JENKINS, A. D.; KRATOCHVIL, P.; STEPTO, R.F.T.; SUTER, U.W. *Glossary of Basic Terms in Polymer Science*. Pure and Applied Chemistry, v. 68, p. 2305, 1996.

JIANG, R.; KUNZ, H.R.; FENTON, J.M. *Influence of temperature and relative humidity on performance and CO tolerance of PEM fuel cells with Nafion<sup>®</sup>-Teflon<sup>®</sup>-Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> higher temperature composite membranes*. Electrochimica Acta, v. 51, p. 5596 -5605, 2006.

JONES, D.J.; ROZIÈRE, J. *Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications*. Journal Membrane Science, v. 185, p. 41, 2001.

KARLSSON, L. E.; WESSLEN, B.; JANNASCH, P. *Water Absorption and Proton Conductivity of Sulfonated Acrylamide Copolymers*. Electrochim. Acta, v.47, p. 3269, 2002.

KERRES, J.A. *Development of ionomer membranes for fuels cells*. Journal Membrane Science, v. 185, p.3, 2001.

KIM, B. S.; LEE, D. S.; KIM, S.C. *Polyurethane-polystyrene interpenetrating polymer networks: effect of photopolymerization temperature*. Macromolecules, v.19, p. 2589, 1986.

KLEMPNER, D.; BERKOWSKI, L. *Interpenetrating Polymer Networks*. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, v. 8, p. 279–341. MARK, H. F.; BIKALES, N. M. ; OVERBERGER, C. G. ; MENGES, G. Wiley- Interscience, New York, 1987.



KLEMPNER, D.; SPERLING, L.H.; UTRACKI, L.A. *Interpenetrating polymer networks*. Advances in Chemistry Series, 239, American Chemical Society, Washington, DC, p 3, 1994.

KREUER, K.D.; WEPPNER, W.; RABENAU, A. *Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors*. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 21, p.208-209, 1982.

KREUER, K.D. *Proton Conductivity: Materials and Applications*. *Chemical Materials*, v. 8, p. 610-641, 1996.

KREUER, K.D. *On the development of proton conducting materials for technological applications*. *Solid State Ionics*, v. 94, p. 1-15, 1997.

KREUER, K.D. *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells*. *Journal of Membrane Science*, v. 185, p. 29-39, 2001.

KUNDU, P. P.; SHARMA, V.; SHUL, Y. G. *Composites of Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membrane in Direct Methanol Fuel Cells*. *Solid State and Material Science*, v.32, p. 51, 2007.

KÜVER, A.; VIELSTICH, W. *Investigation of methanol crossover and single electrode performance during PEMDMFC operation: A study using a solid polymer electrolyte membrane fuel cell system*. *Journal Power Sources*, v. 74, p. 211, 1998.

LEE, S.; JANG, W.; CHOI, S.; THARANIKKARASU, K.; SHUL, Y.; HAN, H. *Sulfonated polyimide and poly (ethylene glycol) diacrylate based semi-interpenetrating polymer network membranes for fuel cells*. *Journal Applied Polymer Science*, v. 104, p. 2965, 2007.

LEE, C. H.; WANG, Y. *Synthesis and characterization of epoxy-based semi-interpenetrating polymer networks sulfonated polyimides proton-exchange membranes for direct methanol fuel cell applications*. *Journal Polymer Science: Part A*, v. 46, p. 2262, 2008.

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

LI, Q. ; HE, R. ; JENSEN, J.O. ; BJERRUM, N.J. *Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating Above 100° C*. *Chemical Materials*, v.15, p. 4896 – 4915, 2003.

- LI, T.; ZHONG, G.; FU, R.; YANG, Y. *Synthesis and characterization of Nafion/cross-linked PVP semi-interpenetrating polymer network membrane for direct methanol fuel cell*. Journal Membrane Science, v. 354, p. 189, 2010.
- LIANG, Z.; CHEN, W.; LIU, J.; WANG, S.; ZHOU, Z.; LI, W.; SUN, G.; XIN, Q. *FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane*. Journal of Membrane Science, v. 233, p. 39 – 44, 2004.
- LIPATOV, Y.S.; ALEKSEEVA, T. *Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks*. Advances in Polymer Science, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, p.17, 2007.
- LIPATOVA, T.E., SHILOV, V.V., BAZILEVSKAYA, N.P., LIPATOV, Y.S.; (1977) Br Polym J 9:159, apud Lipatova YS, Alekseeva TT, Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2007, p. 19.
- LOUREIRO, F.A.M. *Desenvolvimento de Membranas Poliméricas Nanoestruturadas Condutoras Protônicas para Células à Combustível do Tipo PEM*. Exame de Qualificação de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- MACDONALD, J.R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. Wiley, New York, 1987.
- MARTINELLI A.; NAVARRA M.A.; MATIC A.; PANERO, S.; JACOBSSON, P.; BÖRJESSON, I.; Scrosati, B. *Structure and functionality of PVdF/PAN based, composite proton conducting membranes*. Electrochimica Acta, v. 50, p. 3992-3997, 2005.
- MASTRAGOSTINO, M.; FERLONI, P.; MENEGHELLO, L. *Impedance analysis of electronically conducting polymers*. Electrochimica Acta, v. 41, p.27-33,1996.
- MENCZEL J. D.; PRIME R. B. *Thermal Analysis of Polymers. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons publications; New Jersey, p. 1-311, 2009.
- MERESI, G.; WANG, Y.; BANDIS, A.; INGLEFIELD, P.T.; JONES, A.A. *Morphology of dry and swollen perfluorosulfonate ionomer by fluorine-19 MAS, NMR and xenon-129 NMR*. Polymer, v. 42, p. 6153 – 6160, 2001.

MILLER, J. R. *Interpenetrating Polymer Networks Styrene-Diving Benzene Copolymers With Two and Three Interpenetrating Networks and Their Sulphonates*. Journal of the Chemical Society , v. 26, p.1311-1317, 1960.

MORALES, A., R. *Morfologia e propriedades dinâmicas e mecânicas de resina epóxi/elastômeros/fibra de cabono*. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

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

MOSZCZYŃSKI, P.; KALITA, M.; PARZUCHOWSKI, P.; SIEKIERSKI, M.; WIECZOREK, W. *Interpenetrating ionomer-polymer networks obtained by the in situ polymerization in pores of PVdF sponges as potential membranes in PEMFC applications*. Journal Power Sources, v. 173, p. 648, 2007.

MOTUPALLY, S.; BECKER, A. J.; WEIDNER, J. W. *Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes*. Journal of the Electrochemical Society, v. 147, nº 9, p. 3171-3177, 2000.

NALWA, H.S. *Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers*. Wiley, v. 4, England, 1997.

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

NEVES, S.; FONSECA, C.M.N.; DE PAOLI, M.-A. *Photoelectrochemical characterization of electrodeposited polyaniline*. Synthetic Metals, v. 89, p.167-169, 1997.

NICOTERA, I.; COPPOLA, L.; OLIVIERO, C.; CASTRIOTA, M.; CAZZANELLI, E. *Investigation of ionic conduction and mechanical properties of PMMA-PVdF blend-based polymer electrolytes*. Solid State Ionics, v.177, p. 581-588, 2006.

NIITANI, T; SHIMADA, M.; KAWAMURA, K.; KANAMURA, K. *Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure*. Journal of Power Sources, v. 146, p. 386 – 390, 2005.

NIKOLIC, Z.; ZLATKOVIC, S.; CAKIC, M.; CAKIC, S.; LACNJEVAC, C.; RAJIC, Z. *Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts*. *Sensors*, v.10, p. 684-696, 2010.

ODIAN, J. *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, New Jersey, 4ª edição, 2004.

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.

PAN, H.; PU, H.; WAN, D.; JIN, M.; CHANG, Z. J. *Proton exchange membranes based on semi-interpenetrating polymer networks of fluorine-containing polyimide and Nafion®*. *Journal Power Sources*, v. 195, p. 3077, 2010.

PANERO, S; SCROSATI, B. *Gelification of liquid-polymer systems: a valid approach for the development of various types of polymer electrolyte membranes*. *Journal of Power Sources*, v. 90, p. 13-19, 2000.

PASCAULT, J.P.; WILLIAMS, R. J. J. *Epoxy Polymers New Materials and Inovations*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. *Polymer Blends*. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, v. 12, p. 399–461. MARK, H. F.;BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C.G.; MENGES, G.ED.S. *Wiley-Interscience*. New York, 1988.

PEARSON, R. A.; YEE, A. F., *Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies 3. The effect of cross-link density*. PhD Thesis, University of Michigan, p. 2-13, 1990.

PEREIRA, R.P.; FELISBERTI, M.I.; ROCCO, A.M. *Intermolecular interactions and formation of the hydration sphere in phosphonic acid model systems as an approach to the description of vinyl phosphonic acid based polymers*. *Polymer*, v. 47, p. 1414-1422, 2006.

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.

PÉREZ, L. C.; BRANDÃO, L.; SOUSA, J. M.; MENDES, A. *Segmented polymer electrolyte membrane fuel cells - A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, p. 169, 2011.

PIRES, G. *Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas*. Dissertação (Mestrado em engenharia dos materiais). Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

POLRTARZEWSKI, Z.; WIECZOREK, W.; PRZYLUSKI, J.; ANTONUCCI, V. *Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells*. Solid State Ionics, v. 119, p. 301 – 304, 1999.

QINGFENG, L.; HJULER, H.A.; BJERRRUM, N. J. *Oxygen reduction on carbon supported platinum catalysts in high temperature polymer electrolytes*. Electrochimica Acta, v. 45, p. 4219 - 4226, 2000.

RAJENDRAN, S; MAHENDRAN, O; KANNAN ,R. *Characterisation of [(1-x)PMMA-xPVdF] polymer blend electrolyte with Li<sup>+</sup> ion* . Fuel, v.81, p.1077-108, 2002.

RAVIKUMAR, M.K., SHUKLA, A.K. *Effect of Methanol Crossover in a Liquid-Feed Polymer-Electrolyte Direct Methanol Fuel Cell*. Journal oh the Electrochemical Society. v.143, p. 2601, 1996.

REDDY, M.J.; KUMAR, J.S.; RAO, U.V.S.; CHU, P.P. *Structural and ionic conductivity of PEO blend PEG solid polymer electrolyte*. Solid State Ionics, v. 177, p. 253 – 256, 2006.

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.

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

ROLLET, A.L; DIAT, O.; GEBEL, G. *A New Insight into Nafion Structure*. Journal of Physical Chemistry , v. 106, p. 3033 – 3036, 2002.

ROZIÈRE, J.; JONES, D.J. *Non-fluorinated polymer materials for proton Exchange membrane fuel cells*. Annual Review of Materials Research, v. 33, p. 503, 2003.

SANCHEZ-CORTES, S.; BERENGUEL, R.M.; MADEJÓN, A.; PÉREZ-MÉNDEZ, 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.

SANTOS, A.R. *Análise por impedância eletroquímica "on-line" de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2007.

SANTOS, R. E. *Investigação Sobre Formação e Estabilidade Térmica dos Filmes de Silicetos de Ni e Ni(Pt) em Substratos de Si(100)*. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, p.44-47, 2003.

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

SAVIENELL, R.F.; YEAGER, E. *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.

SCHINDLER, R.N.; BORSOUKOV, E.; POPKNOV, G.S. *Electrochemical impedance spectroscopy of twin working electrodes bridged with conducting polymer layer*. *Electrochimica Acta*, v. 40, p.1857-1862, 1995.

SCHMEISSER, J.; HOLDCROFT, S.; YU, J.; NGO, T.; MCLEAN, G. *Structure and photoluminescent features of di-amide cross-linked alkylene-siloxane hybrids*. *Chemical Materials*, v.17, p. 387-394, 2005.

SCROSATI, B.; CROCE, F.; PANERO, S. *Progress in lithium polymer battery R&D*. *Journal of Power Sources*, v. 100, p. 93-100, 2001.

SILVA, A.L.A. *Membranas Condutoras Protônicas baseadas em Copolímeros de Acrilonitrila: Caracterização Espectrocópica, Térmica e Eletroquímica*. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

SILVEIRA, J.L.; BRAGA, L.B.; DE SOUZA, A.C.C.; ANTUNES, J.S.; ZANZI, R. *The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, p.2525, 2009.

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

SIMIELLI, R.E.; *Termoplásticos de Engenharia*; Ed. AbPol; Sao Paulo; 1994.

SIVAKUMAR, M.; SUBADEVI, R.; RAJENDRAN, S.; WU, N.-L.; LEE, J.-Y. *Electrochemical studies on [(1 - x) PVA-xPMMA] solid polymer blend electrolytes complexed with LiBF<sub>4</sub>*. Materials Chemistry and Physics, v. 97, p. 330 – 336, 2006.

SKINNER, N.G.; HALL, E.A.H. *The relevance of an equivalent circuit for polyaniline using impedance spectroscopy*. Synthetic Metals, v. 63, p. 133-145, 1994.

SKOTHEIM, T.A. *Handbook of Conducting Polymers*. Drekkers, v. 1 e 2, New York, 1986.

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

SOLOMON, B.D.; BANERJEE, A. *A global survey of hydrogen energy research, development and policy*. Energy Policy, v.34, p.781-792, 2006.

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

SOUZA, D. *Propriedades de materiais nanoestruturados do sistema epoxidico 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, 2006.

SOUZY, R.; AMEDURI, B. *Functional fluoropolymers for fuel cell membranes*. Progress in Polymer Science, v. 30, p. 644-687, 2005.

SPERLING, L. H. *Polymeric Multicomponent Materials: An Introduction*. Wiley, New York, 1997.

SPERLING, L.H. *Interpenetrating polymer networks and related materials*. Plenum, New York, 1981.

TOMIYAMA, M. *Síntese e Caracterização de Nanovidros de Sílica para Preforma de Fibra Óptica*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Materiais, p. 22-25, 2003.

THIAMA, H.S.; DAUDA, W.R.W.; KAMARUDINA, S.K.; MOHAMMADA, .A.B.; KADHUMA, A.A.H.; LOHA, K.S.; MAJLAN, E.H. *Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p.3187, 2011.

TRICOLI, V.; NANNETTI, F. *Zeolite\_/Nafion composites as ion conducting membrane materials*. Electrochimica Acta, v. 48, p. 2625 – 2630, 2003.

VARELA-JUNIOR, J.J.G. *Desempenho de eletrodos Pt/C, Pt3Cr/C, e PtCr/C para aplicações em catodos de células à combustível de metanol direto*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Maranhão, 2006.

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.

YAMADA, M.; HONNA, I. *Anhydrous proton conductive membrane consisting of chitosan*. Electrochimica Acta, v. 50, p. 2837 – 2841, 2005.

YAMADA, M.; HONMA, I. *Proton conducting acid-base mixed materials under water-free condition*. Electrochimica Acta, v. 48, p. 2411, 2003.

YOU, L.; LUI, H. *A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells*. International Journal of Mass Transfer, v. 45, p. 2277, 2002.

YOUNG, S.K.; TREVINO, S.F.; TAN, N.C.B. *Small-angle neutron scattering investigation of structural changes in nafion membranes induced by swelling with various solvents*. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, v. 40, p. 387 – 400, 2002.

YUAN, F.; CHEN, H.Z.; YANG, H.Y.; LI, H.Y.; WANG, M. *PAN-PEO solid polymer electrolytes with high ionic conductivity*. Material Chemistry and Physics, v. 89, p. 390 – 394, 2005.



WANG, Y.; KAWANO, Y.; AUBUCHON, S.R.; PALMER, R.A. *TGA and Time-Dependent FTIR Study of Dehydrating Nafion-Na Membrane*. *Macromolecules*, v. 36, p. 1138 – 1146, 2003.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. *Tecnologia de Células a Combustível*. *Química Nova*, v.23, nº4, p. 538 – 546, 1999.

WHITE, S.R., MATHER, P.T., SMITH, M.J. Characterization of the cure-state of DGEBA-DDS epoxy using ultrasonic, dynamic mechanical, and thermal probes. *Polymer Engineering and Science*, v. 42, p.51, 2002.

WU, G.M.; LIN, S.J.; YANG, C.C. *Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes*. *Journal of Membrane Science*, v. 275, p. 127 – 133, 2006.

ZAWODZINSKI, T.A.; DAVEY, J.; VALERIO, J.; GOTTESFELD, S., *The Water Content Dependence Of Electro-Osmotic Drag In Proton-Conducting Polymer Electrolytes*. *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 297-302, 1995.

ZAWODZINSKI, T. A. JR., SPRINGER, T. E., URIBE, F., GOTTESFELD, S. *Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications*. *Solid State Ionics*, v.60, p. 199-211, 1993.

ZAWODZINSKI, T.A.; DEROUIN, C.; RADZINSKI, S.; SHERMAN, R.J.; SMITH, V.T.; SPRINGER, T.E.; GOTTESFELD, S. *Water Uptake by and Transport Through Nafion 117 Membranes*. *Journal of Electrochemical Society*, v. 140, p. 1041 - 1047, 1993.

ZHANG, X.H.; CHEN, S.; MIN, Y.Q.; QI, G.R. *Synthesis of novel bisphenol containing phthalazinone and azomethine moieties and thermal properties of cured diamine/bisphenol/DGEBA polymers*. *Polymer*, v.47, p.1785-1795, 2006.