

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM**

CARINA BÚRIGO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS
MODIFICADOS COM POLI-{ESTIRENO CO-ÁCIDO
ACRÍLICO} PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL**

**CRICIÚMA
2014**

CARINA BÚRIGO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS
MODIFICADOS COM POLI-{ESTIRENO CO-ÁCIDO
ACRÍLICO} PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL**

Dissertação de Mestrado - DM
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Dr. Marcos Marques
da Silva Paula

**CRICIÚMA
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B958p Búrigo, Carina.

Preparação e caracterização de eletrodos modificados com poli-{estireno co-ácido acrílico} para aplicação em células a combustível / Carina Búrigo; orientador: Marcos Marques da Silva Paula. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

87 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul

Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2014.

1. Célula a combustível. 2. Dispositivo eletroquímico. 3. Energia sustentável. 4. Energia – Fontes alternativas. I. Título.

CDD. 22ª ed. 620.11297

Carina Búrigo

Preparação e caracterização de eletrodos modificados com poli-
{estireno co-ácido acrílico} para aplicação em células a combustível.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

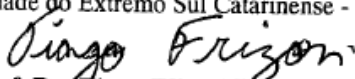
Criciúma, SC, 29 de agosto de 2014.

Banca Examinadora:



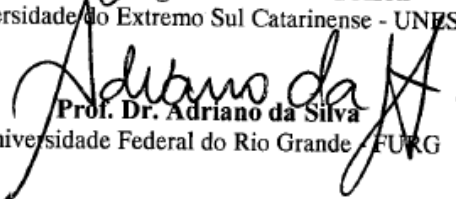
Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Adriano da Silva

Universidade Federal do Rio Grande - FURG

Consagro a Deus e anjo da guarda
por iluminar e guiar meu caminho,
a minha família pelo apoio e
formação moral, a mim pela força,
fé e perseverança.

AGRADECIMENTOS

A Unesc, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e ao LASICOM, pelo apoio financeiro, ensino de excelência e disposição da estrutura para propiciar este trabalho.

Ao meu orientador, professor Dr. Marcos Marques da Silva Paula, pela confiança, paciência, suporte, amizade, orientação e aprendizado. Pelas piadas e puxões de orelhas, que tornaram este trabalho prazeroso, deixando de lado os problemas passados.

Ao grupo de pesquisa LASICOM/LAPEM, pelos auxílios, amizades, boas risadas - em especial a Alice, Helton, Leonardo e Fred, pelos ensinamentos adquiridos em laboratório. Também aos professores Luciano, Tiago, Alexandre e demais professores do PPGCEM, pelo ensino e disposição.

A todos os colegas funcionários da UNESC pela força, amizade e incentivo, em particular a Vivian, amiga e socorrista de todas as horas quanto à burocracia do PPG.

A minha família Luciani, Roberto e Eduarda pela torcida positiva e companheirismo, além do Gustavo pela paciência, incentivo e apreço.

Por último e não menos importante, aos meus pais João Vianey e Darci pelo amor e educação, formação de caráter e exemplo, sempre mostrando que a vida não é um “mar de rosas”, mas tudo é possível quando se trabalha e busca seus objetivos/sonhos.

A todos que diretamente ou indiretamente fizeram parte desta etapa na minha vida.

Crê em ti mesmo. Age e verá os resultados.

Quando te esforças, a vida também se esforça para te ajudar.

Chico Xavier

RESUMO

A implantação de novas tecnologias para produção e armazenamento de energia limpa de modo eficiente, de química elevada, sustentável e de baixo custo, esta cada vez mais em evidência devido a estudos e previsões de crises energéticas no mundo todo. Uma alternativa para este problema são as células a combustíveis (CC), que são dispositivos eletroquímicos que consomem hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade - cujo estudo e produção são promissores. Este estudo apresenta a preparação e caracterização eletroquímica de membranas poliméricas de poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado (PSAAS) e não sulfonado (PSAA) para aplicação em CC de membranas poliméricas (PMFC). Os copolímeros utilizados foram preparados na relação de 92:8, seguido por sulfonação com H₂SO₄, aumentando a eficiência, versatilidade, hidrofiliabilidade e condutividade da membrana polimérica. Eletrodos de Pt || PSAA e Pt || PSAAS foram preparados por casting a partir de uma solução de polímero depositada sobre a sua superfície. Os filmes poliméricos foram caracterizados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância electroquímica em meio ácido e neutro. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em 0,5 mol.dm⁻³ em solução de H₂SO₄ e em 0,1 mol.dm⁻³ em solução de KCl, onde foi observada a presença de processos redox atribuídos à íons H⁺. A caracterização morfológica dos filmes foi realizada por meio de microscopia de força atômica, onde os filmes de PSAA e PSAAS apresentaram diferenças morfológicas, sendo que o PSAAS possui menos irregularidades e é visivelmente mais plano. A caracterização espectroscópica comprovou a presença de grupos funcionais característicos para o poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado por meio das bandas 3500-3100, 2930, 1658, 1400-1000, 1400-1290, 1190-1120, 1182 e 1000 cm⁻¹. Os espectros eletrônicos do filme PSAAS em pH 2.0 e 10.0 apresentaram λ_{máx} em 427 e 486nm. Por meio dos resultados, foi possível mostrar que as membranas de PSAAS são materiais poliméricos eletroativos e que podem ser usadas como célula a combustível de membrana permeável devido sua considerável condutividade protônica, diferentemente das membranas produzidas com PSAA que apresentaram pouca permeabilidade e menor condutividade.

Palavras-chave – Eletroquímica, Membranas, Células a Combustíveis.

ABSTRACT

The implementation of new technologies for production and storage of clean energy efficiently, high chemistry, sustainable and low cost, is increasingly in evidence due to studies and forecasts of energy crises worldwide. An alternative to this problem are the fuel cells (FC), which are electrochemical devices that consume hydrogen and oxygen to produce electricity - the study and production are promising. This study presents the preparation and electrochemical characterization of polymeric membranes of poly {styrene co-acrylic acid} sulfonated (PSAAS) and unsulfonated (PSAA) for application in FC polymeric membranes (PMFC). The copolymers used were prepared in the ratio of 92 : 8, followed by sulfonation with H₂SO₄, increasing efficiency, versatility, conductivity and hydrophilicity of the polymeric membrane. Electrodes of Pt || PSAA e Pt || PSAAS were prepared by casting from a polymer solution deposited on its surface. The polymer films were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in acid and neutral medium. Cyclic voltammograms were recorded in 0.5 mol.dm⁻³ solution of H₂SO₄ and in 0.1 mol.dm⁻³ solution of KCl, where the presence of redox processes assigned to the H⁺ ions was observed. The morphological characterization of the films was performed by means of atomic force microscopy, where the films of PSAA and PSAAS presented morphological differences, and the PSAAS has fewer irregularities and is noticeably flatter. The spectroscopic characterization confirmed the presence of characteristic functional groups to poly {styrene co-acrylic acid} sulfonated through the bands 3500-3100, 2930, 1658, 1400-1000, 1400-1290, 1190-1120, 1182 and 1000 cm⁻¹. The electronic spectra of the film PSAAS at pH 2.0 and 10.0 showed λ_{máx} at 427 and 486nm. By the results, it was possible to show that the membranes are PSAAS electroactive polymer material which can be used as fuel cell permeable membrane because of their considerable proton conductivity of the membranes produced with differently PSAA which showed little permeability and low conductivity.

Keywords - Electrochemistry, Membranes, Fuel Cells.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de funcionamento de uma PEMFC.	34
Figura 2 – Estrutura química do PEMFC Nafion®.....	36
Figura 3 – Processo de extrusão plano.....	39
Figura 4 – Processo de extrusão tubular (Balão).....	40
Figura 5 – Estágios do processo <i>casting</i>	41
Figura 6 – Estágios do processo <i>dip coating</i>	42
Figura 7 – Estágios do processo <i>spin coating</i>	43
Figura 8 - Estrutura química do poliestireno.....	45
Figura 9 - Estrutura química do poli-{estireno co-ácido acrílico}.	45
Figura 10 – Eletrodos de Pt modificados, onde a) é recoberto por PSAA e b) por PSAAS.....	54
Figura 11 – Rede de Pt.....	55
Figura 12 - Célula eletroquímica convencional conectada a três eletrodos.....	57
Figura 13 – Espectroscopia IR da membrana PSAAS.....	60
Figura 14 – Espectroscopia UV da membrana PSAAS.....	61
Figura 15 – Morfologia da membrana de PSAA.....	62
Figura 16 – Micrografias da membrana de PSAA.....	63
Figura 17 – Micrografias com espessura da membrana PSAA.....	63
Figura 18 – Morfologia da membrana de PSAAS.....	64
Figura 19 – Micrografias da membrana de PSAAS.....	65
Figura 20 – Micrografias com espessura da membrana PSAAS.....	65
Figura 21 – Onda triangular de aplicação para eletroquímica.....	66
Figura 22 – Voltamograma cíclico de $0.05 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0.1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ KCl}$ do eletrodo de Pt modificado com PSAA – Referência: SCE. Scan rate 50 mV.s^{-1}	67
Figura 23 – Voltamograma cíclico de $0.05 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0.1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ KCl}$ do eletrodo de Pt modificado com PSAA registrado em diferentes faixas de de variação de potencial – Referência: SCE.....	68
Figura 24 – Traçado gráfico das correntes de pico anódica e catódica como uma função da raiz quadrada da velocidade de variação de potencial, correspondente aos voltamogramas cíclicos da figura anterior.	69
Figura 25 – Voltamograma cíclico de eletrodo de Pt onde: (—) Pt; (—) PSAA e (—) PSAAS em $0.5 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Taxa de de variação de potencial de 50 mV.s^{-1}	70
Figura 26 – CV de um filme PSAA em $0.1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ KCl}$	71

Figura 27 – CV de um filme PSAAS em KCl 0,1 mol.dm ⁻³ em diferentes tempos de imersão. Onde: (—) 0 min.; (—) 30 min. e (—) 180 min. Velocidade de variação de potencial = 50 mV.s ⁻¹	72
Figura 28 – Voltamograma cíclico de um filme PSAAS em KCl 0.1 mol.dm ⁻³ . Onde: (—) em KCl 0.1 mol.dm ⁻³ e (—) em KCL depois da imersão em NaOH. Taxa de variação de potencial de 50 mV.s ⁻¹	73
Figura 29 – Traçado de Nyquist para um filme de PSAAS em KCl 0.1 mol.dm ⁻³ em diferentes potenciais, onde: (—) 0.0 V vs Eoc; (—) - 1.0 V vs SCE; (—) 1.0 V vs SCE e (Δ) fit.	74
Figura 30 - Representação do esquema do circuito equivalente proposto.	75
Figura 31 – Traçado de Nyquist para um filme de Nafion [®]	75
Figura 32 - Representação do esquema do circuito equivalente para Nafion [®]	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo histórico do desenvolvimento da eletricidade e eletroquímica.....	29
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens das células unitárias.	32

LISTA DE ABREVIATURAS

- AFC – *Alkaline Fuel Cell* (Célula Combustível Alcalina)
AFM – Microscopia de Força Atômica
CA – Cronoamperometria
CC – Células a combustível
CP – Cronopotenciometria
CV/VC – *Cyclic Voltammetry* (Voltametria Cíclica)
CVD – *Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química de Vapor)
DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell* (Célula Combustível de Metanol Direta)
DPV – *Differential Pulse Voltammetry* (Voltametria de Pulso Diferencial)
E – Potencial
EIS / EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EoC – *Open Circuit Potential* (Potencial de Circuito Aberto)
Epa – *Anodic Peak Potential* (Potencial de Pico Anódico)
Epc – *Catodic Peak Potential* (Potencial de Pico Catódico)
Er – Eletrodo de Referência
FTIR – *Infrared Spectroscopy Fourier Transform* (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)
MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell* (Célula Combustível de Alta Temperatura ou Carbonatos Fundidos)
NO_x – Número de Oxidação
PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell* (Célula Combustível de Ácido Fosfórico)
PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (Célula Combustível de Membrana Polimérica)
PFSA – (Célula Combustível de Ácido Perfluorsulfônico)
Ph – Potencial Hidrogeniônico
PS – Poliestireno
PSAA – Poli [estireno co-ácido acrílico]
PSAAS – Poli [estireno co-ácido acrílico] sulfonado
PTFE – Politetrafluoretileno
SCE / ECS – *Reference Electrode Saturated Calomel* (Eletrodo de Referência Calomelado Saturado)
SEALL – Relatório Estrutura de Acompanhamento Global da Energia Sustentável para Todos.
SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell* (Célula Combustível de Óxido Sólido)
THF – Tetrahidrofurano

LISTA DE SÍMBOLOS

kW - Quilowatt

μm – micrometro

ω – Ômega

Ω - Ohm

mV – Milivolt

μl – Microlitro

λ – Lambda (comprimento de onda)

nm – nanometro

R - Resistor

Q – Capacitor (elemento de fase constante)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	31
2.1.1 Células a combustíveis de eletrólito polimérico - PEMFC	33
2.1.2 Nafion®	35
2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS	36
2.3 FILMES FINOS	37
2.4 PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS E FILMES FINOS	38
2.4.1 Processo de extrusão	38
2.4.1.1 Processo Plano de Extrusão	38
2.4.1.2 Processo Tubular de Extrusão	39
2.4.2 Processo <i>casting</i>	40
2.4.3 Processo <i>dip coating</i>	42
2.4.4 Processo <i>spin coating</i>	43
2.5 POLÍMEROS	44
2.5.1 Polímeros condutores	44
2.5.2 Poli-{estireno co-ácido acrílico}	45
2.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	47
2.6.1 Voltametria cíclica (CV)	47
2.6.2 Cronoamperometria (CA)	47
2.6.3 Cronopotenciometria (CP)	48
2.6.4 Voltametria de pulso diferencial (DPV)	48
2.6.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	48
3 OBJETIVO GERAL	51
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
4. MATERIAS E MÉTODOS	53
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS: SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS ..	53
4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO	54
4.3 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS	54
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	55
4.4.1 Espectroscopia eletrônica UV	55
4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho – FTIR	56
4.4.3 Microscopia Força Atômica – AFM	56
4.4.4 Eletroquímica - Voltametria Cíclica Espectroscopia eletroquímica de impedância	56
5 ANÁLISES DOS RESULTADOS	59
5.1 SÍNTESE DO POLÍMERO	59
5.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	59

5.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – MFA.....	61
5.3.1 Caracterização MFA do Poli-{estireno co-ácido acrílico} - PSAA	62
5.3.2 Caracterização MFA do poli-{estireno co-ácido acrílico} Sulfonado - PSAAS.....	63
5.4 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	65
6 CONCLUSÃO	77
7 ESTUDOS FUTUROS	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 INTRODUÇÃO

Muitos pesquisadores estudam alternativas tecnológicas para a produção de energia de forma eficiente e baixo custo, devido a uma futura crise no setor energético. Por uma busca de formas de geração de energia limpa e sustentável, o estudo e produção de células a combustível é muito promissor, com vários modelos criados e descritos na literatura [1-9].

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que consomem hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade [2, 6]. Também chamadas de baterias de funcionamento contínuo, elas produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio, sendo viáveis para geração de energia elétrica estacionária [10]. Células de baixa temperatura de operação, que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito, também chamadas PEMFC (Proton Exchange Membran Fuel Cell), são promissoras como alternativa para pesquisa e desenvolvimento de técnicas derivadas de tecnologia limpa, com baixa emissão de poluentes, química elevada, eficiência de conversão elétrica, robustez, de fácil acionamento e desligamento [10, 11].

Em um sistema de célula a combustível do tipo PEMFC, suprido com hidrogênio e oxigênio, são conduzidas duas reações eletroquímicas parciais, em dois eletrodos separados por um eletrólito polimérico, formando água como produto da reação global e gerando energia elétrica e térmica com alta eficiência [3].

O desenvolvimento de membranas produzidas com nano materiais poliméricos, para serem aplicadas em células combustíveis, está sendo investigado, pois a geração de energia limpa é um desafio a ser buscado [5, 12, 13]. Por possuir baixa temperatura de operação, é possível emitir zero NO_x com o uso destas células.

Por meio da aplicação de um revestimento com uma espessura que varia de alguns nanômetros a alguns micrômetros, uma superfície com propriedades significativamente diferentes pode ser obtida, permitindo que o material seja escolhido com base em requisitos como suporte mecânico, estabilidade e custo. Desde então, técnicas sofrem avanços e melhoras, impulsionadas pela crescentes demandas

comerciais e um desejo de oferecer melhores revestimentos para novas aplicações [14].

Visando o interesse tecnológico, é possível combinar a condutividade elétrica dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais [15]. O uso do poliestireno (PS) se deve ao fato que é um dos termoplásticos mais conhecidos na indústria de plásticos e o processo de sulfonação foi utilizado porque apresenta eficiência e versatilidade para a obtenção de polímeros, visto que introduz grupos substituintes polares capazes de aumentar a hidrofiliabilidade e condutividade da membrana [4, 16-18].

Um dos requisitos fundamentais de um material polimérico para aplicação em PEMFC é a condutividade protônica e a estabilidade em meio ácido. Desta forma, o presente trabalho descreve a preparação e caracterização de eletrodos modificados por copolímeros baseados no poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado para uso em células combustíveis, como fonte alternativa de energia. A síntese do copolímero, a respectiva preparação de eletrodos e sua avaliação eletroquímica em meio neutro e ácido é aqui relatada.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A palavra eletricidade é derivada de “*elektron*”, denominação que os gregos davam ao âmbar que quando friccionado, possui a propriedade de atrair outros corpos. Embora conhecida há tanto tempo, a eletricidade só entrou no campo das experiências práticas, depois dos estudos de Galvani e de Volta [19]. A fim de explicar a evolução da eletricidade, segue um resumo (Tabela 1):

Tabela 1 – Resumo histórico do desenvolvimento da eletricidade e eletroquímica.

Ano	Inventor	Atividade
1600	William Gilbert (UK)	Estabelecimento de estudo eletroquímico.
1791	Luigi Galvani (Itália)	Descoberta da "eletricidade animal".
1800	Alessandro Volta (Itália)	Invenção da célula voltaica (discos de zinco, cobre).
1802	William Cruickshank (UK)	Primeira bateria elétrica capaz da produção em massa.
1820	André-Marie Ampère (França)	Eletricidade através do magnetismo.
1833	Michael Faraday (UK)	Anúncio da lei de Faraday.
1836	John F. Daniell (UK)	Invenção da célula Daniell.
1839	William Robert Grove (UK)	Invenção da célula de combustível (H_2 / O_2).
1859	Gaston Planté (França)	Invenção da bateria de chumbo-ácido.
1868	Georges Leclanché (França)	Invenção da célula Leclanché (zinco-carbono).
1899	Waldmar Jungner (Suécia)	Invenção da bateria de níquel-cádmio.
1901	Thomas A. Edison (EUA)	Invenção da bateria de níquel-ferro.
1932	Shlecht & Ackermann (D)	Invenção da placa de pólos sinterizado.
1947	Georg Neumann (Alemanha)	Sucesso selando a bateria de níquel-cádmio.
1949	Lew Urry, Eveready Battery	Invenção da bateria alcalina-manganês.
1970	Group effort	Desenvolvimento de válvula regulada bateria de chumbo-ácido.
1990	Group effort	Comercialização de níquel-metal-hidreto bateria.

1991	Sony (Japão)	Comercialização de lítio-ion.
1994	Bellcore (EUA)	Comercialização de lítio-ion polímero.
1996	Moli Energy (Canadá)	Introdução de Li-ion com catodo de manganês.
1996	Universidade do Texas (EUA)	Identificação de Li-fosfato (LiFePO ₄).
2002	Universidade de Montreal, Quebec Hydro, MIT, outros	Melhoria do Li-fosfato, e a comercialização da nanotecnologia.

Fonte: ([20]).

Cerca de 1,7 bilhão de pessoas tiveram acesso à eletricidade entre 1990 e 2010, mas essa taxa estava ligeiramente à frente com relação ao crescimento da população (em 1,6 bilhão) no mesmo período [21]. Ao compasso que a população mundial cresce de maneira desenfreada, o investimento com energia terá que acompanhar este crescimento.

O Relatório Estrutura de Acompanhamento Global da Energia Sustentável para Todos (SEALL)¹, publicado no Fórum de Energia, em Viena (Áustria) em 2013, indica que os países cumpram os objetivos de: proporcionar acesso universal à energia moderna, dobrar o uso de energia renovável e duplicar a taxa de melhoria da eficiência energética até o ano de 2030 [21, 22].

O relatório identifica que 20 países de alto impacto – entre eles, o Brasil – são responsáveis por 80% do consumo de energia e deverão liderar o caminho para duplicar a parcela de fontes renováveis a 36% da mescla global de energia e dobrar a melhoria da eficiência energética.

A fim de acompanhar este crescimento e necessidade de uso de energia, é necessário um apoio político, com incentivo fiscal e à pesquisa, criando formas de criação de energia levando em conta a situação ambiental e os recursos. Felizmente a preocupação com o meio ambiente e a busca de soluções para redução do consumo de combustíveis poluentes tem crescido nos últimos anos. O objetivo principal dos pesquisadores é uma energia sustentável e de baixo custo.

Como fonte alternativa de energia, muitos pesquisadores investem em estudos com células combustíveis. Estas fontes são uma

¹ O SEALL foi lançado em 2011 pelo secretário-geral das Nações Unidas, Ban Ki-moon, que atualmente preside o conselho consultivo juntamente com o presidente do Grupo Banco Mundial, Jim Yong Kim.

opção de energia limpa, pois são dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química de um combustível em energia elétrica, com alta eficiência e baixa emissão de poluentes.

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível (CC) são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de uma reação diretamente em energia elétrica, com motivação para geração de energia limpa e de alta eficiência. Uma célula a combustível é constituída por um eletrólito e dois catalisadores revestidos por eletrodos porosos (um anodo e um catodo). O uso na propulsão de veículos, geração de energia, alimentação de equipamentos eletrônicos e de comunicação são algumas aplicações com estes dispositivos [23].

Estas células foram concebidas originalmente por Willian Robert Grove em 1839, que reconheceu o processo inverso da eletrólise da água, conforme equação abaixo [24]:



Em 1889 o termo “Célula a combustível” foi definido por Ludwig Monde Charles Lager e em 1932 se realizavam os primeiros experimentos bem sucedidos pelo Eng. Francis Bacon - que obteve cerca de 5 kW utilizando um conjunto de 40 células a combustível. Com a passagem de alguns anos, em 1959 houve a produção de 5 kW com uma célula a combustível, que era suficiente para ligar uma máquina de solda. Entre os anos 50 a 80 ocorreram muitos estudos com utilizações de células a combustíveis pela NASA, para geração de eletricidade em missões espaciais tripuladas [25-27].

Recentemente as células a combustíveis estão sendo estudadas a fim de superar barreiras técnicas e financeiras, desenvolvendo produtos de baixo custo confiável, componentes de alto desempenho para aplicações mais eficientes que a combustão de combustíveis fósseis. Estes estudos pretendem desenvolver fontes alternativas de energia para aplicações estacionárias de energia e portáteis, energeticamente eficientes, limpas e flexíveis – podendo fornecer energia tanto para

sistemas grandes como uma estação de energia elétrica, quanto pequena como um computador portátil [23].

Por meio das pesquisas realizadas com células a combustível, é possível mensurar seus benefícios, conforme Tabela 2 [9]:

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens das células unitárias.

Vantagens		Desvantagens	
• Alta eficiência e confiabilidade;		• Vida útil limitada;	
• Excelente desempenho em cargas parciais;		• Eficiência elétrica decrescente em função da vida;	
• Baixas emissões;		• Investimento inicial elevado;	
• Intervalos longos entre falhas;		• Baixa disponibilidade de demonstração;	
• Ausência de partes móveis;		• Poucos provedores da tecnologia;	
• Silenciosas;		• Desconhecimento da tecnologia (setor elétrico);	
• Modularidade e operação remota;		• Falta de infraestrutura (combustível).	
• Flexibilidade de combustível.			

Fonte: ([9]).

A classificação das CC é realizada levando em conta a natureza do eletrólito e sua temperatura de operação – com baixa temperatura em torno de 100 °C, média com 200 °C e de alta temperatura, acima de 1000 °C [24]:

- CC com Membrana de Troca de Prótons (*Proton Exchange Fuel Cell* – PEMFC) - Estas CC operam a temperaturas entre 85 °C e 105 °C;
- CC de Óxido Sólido de alta temperatura (*Solid Oxide Fuel Cell* – SOFC) - As SOFC operam a temperaturas da ordem de 800 °C a 1.000 °C;
- CC de Alta Temperatura ou Carbonatos Fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell* – MCFC) - Opera entre 600 °C e 800 °C;
- CC Alcalina (*Alkaline Fuel Cell* – AFC) - Essa célula opera a temperaturas próximas a 80 °C;
- CC de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* - PAFC) - Essas células operam a temperaturas entre 160 °C e 220 °C;
- CC de Metanol Direto (*Direct Methanol Fuel Cell* - DMFCs) - Operam a temperaturas baixas, entre 60 °C e 120 °C.

Em meio aos tipos de CC, as de eletrólito polimérico (PEMFC) são as que possuem estudos mais promissores em função da condição de operação e possibilidade de utilização em dispositivos móveis. A operação de PEMFC a temperaturas elevadas acima de 100 °C recebeu recentemente muita atenção, pois leva a vários efeitos positivos, incluindo uma gestão de água simplificada, maior eficácia na utilização de calor residual e maior tolerância ao CO [28].

2.1.1 Células a combustível de eletrólito polimérico - PEMFC

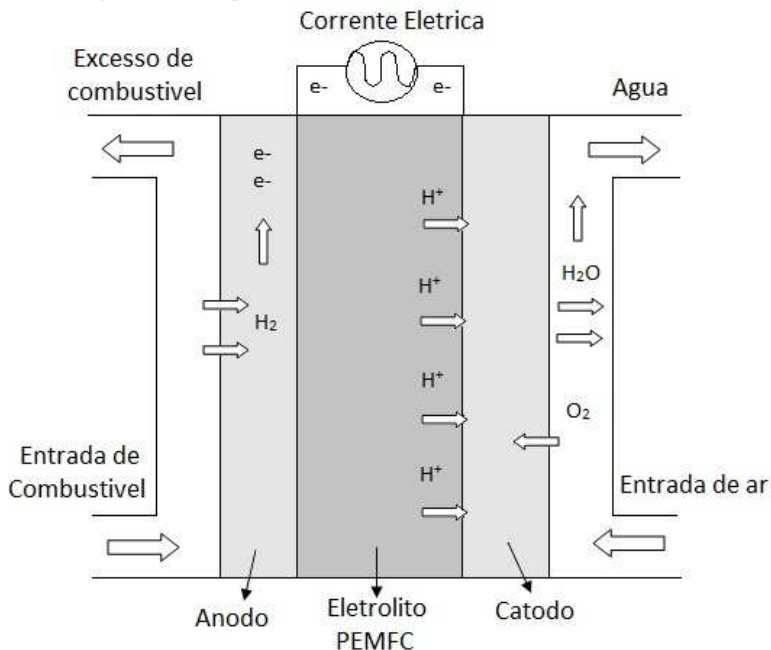
Atualmente as células a combustíveis de eletrólito polimérico (PEMFC) são as com menor custo de produção, pois o eletrólito imóvel (sólido) polimérico simplifica a selagem (produção), reduz a corrosão e aumenta a vida útil da célula, onde o único líquido na célula é a água, minimizando a corrosão [29].

As PEMFC são ideais para uso em transporte, aplicações para alimentação de dispositivos móveis, pois combina calor e eletricidade (cogeração). Entre as muitas características atraentes, a alta densidade de potência, um arranque rápido e de alta eficiência torna o PEMFC um sistema de escolha para os fabricantes de transporte. As características acima mencionadas são reforçadas quando combinada com a sua concepção simples modular, o baixo peso e o eletrólito estacionário, sob a forma de uma membrana de polímero sólido [9].

Alimentadas com hidrogênio, as PEMFC utilizam uma membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito, a qual é comprimida entre dois eletrodos porosos eletricamente condutivos. Estes eletrodos são geralmente feitos de tecido de carbono ou fibra de carbono. Na interface entre o eletrodo e a membrana há uma camada com partículas de catalisador, que é composto normalmente por partículas nanométricas de platina dispostas de modo aleatório que atuam na reação de oxidação e na redução [24, 30].

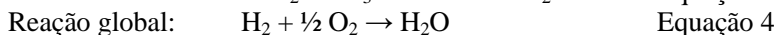
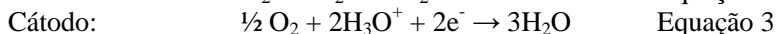
O esquema básico de funcionamento de uma célula a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC) é ilustrado na Figura 1:

Figura 1 – Esquema de funcionamento de uma PEMFC.



Fonte: (O autor, 2014).

Como explanado na Figura 1, o hidrogênio entra no anodo e sofre uma reação de oxidação, liberando elétrons. Os prótons liberados pela oxidação cruzam a membrana polimérica e no catodo sofrem reação de redução, com formação e liberação de água [30-32]. As reações químicas do processo são:



Para que as membranas das células tipo PEMFC apresentem bom desempenho, elas devem possuir as seguintes características físico-químicas [33]:

- Alta condutividade iônica;
- Estabilidade química;
- Baixa permeabilidade ao redutor e oxidante (H_2/O_2);
- Baixo fluxo eletro-osmótico; e
- Estabilidade térmica.

A membrana Nafion[®] da Dupont é a mais comercializada como PEMFC devido a sua alta condutividade e estabilidade mecânica e térmica. Além do Nafion[®], há outras membranas disponíveis comercialmente como as de ácido perfluorsulfônico (PFSA), a Flemion (Asahi Glass), Aciplex (Asahi Chemicals), Dow (Dow Chemical) e a Hyflon (Solvay) [34].

2.1.2 Nafion[®]

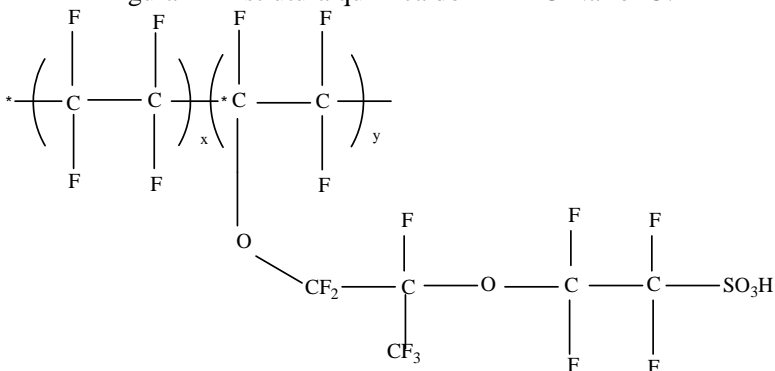
A membrana da Nafion[®] consiste de uma cadeia de poli-{tetrafluoretileno} (PTFE) com cadeias laterais de flúor diéter finalizadas por grupos sulfônicos. Sua estrutura é resultado da copolimerização de um comonômero éter vinílico perfluorado com tetrafluoretileno, que dá a esta membrana não só estabilidade oxidativa, mas também excelente condutividade iônica [35].

Estas são utilizadas como membranas de troca de prótons em células a combustíveis, devido a sua boa estabilidade, resistência mecânica satisfatória e alta condutividade de prótons [32, 36].

Normalmente Nafion[®] está disponível comercialmente em várias formas, incluindo filmes extrudados e de solução, com várias espessuras e pesos equivalentes, com capacidade de troca iônica, dispersões em soluções aquosas ou em álcool e em formas de pastilhas [37].

A estrutura química do Nafion[®] é apresentada na Figura 2:

Figura 2 – Estrutura química do PEMFC Nafion®.



Fonte: (adaptado [38]).

A desvantagem desta membrana ainda é o alto custo para uso generalizado em células PEMFC, permeabilidade ao metanol, além de não operar de forma eficaz em temperaturas superiores a 80 °C, uma vez que só podem exibir condutividade protônica adequada em alto grau de hidratação [39-41]. Desta forma, a investigação de novas membranas poliméricas, auto eficiente e de baixo custo vem crescendo nos últimos anos, com intuito de substituir e/ou suprimir as membranas comerciais e de alto custo como as de Nafion®.

2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

As membranas são barreiras seletivas ao transporte de matéria e energia, entre duas fases, sendo utilizadas em processos de separação, para o fracionamento, concentração e purificação de componentes de uma mistura [42].

As membranas poliméricas, segundo a sua estrutura, são [43]:

- Simétricas - podem ter poros cilíndricos, serem porosas ou não (homogêneas);
- Assimétricas – possuem estrutura não uniforme e uma camada superficial fina ativa, suportada por uma estrutura porosa (porosas; porosas com uma película fina; compósitas).

A maioria das membranas poliméricas é produzida por inversão de fase que é o processo no qual uma solução polimérica é precipitada em um líquido coagulante (ou gel) não solvente [44]. Membranas poliméricas íon seletivas são produzidas a partir de dois, três ou quatro componentes contidos em uma mistura, sendo: polímero, solvente, não solvente e em alguns casos um sal [45].

As características de desempenho (seletividade e fluxo) das membranas produzidas por inversão de fase dependem de alguns dos parâmetros como: concentração do polímero; tempo de evaporação antes da imersão no banho de precipitação; umidade; temperatura; composição da solução polimérica; composição e condições (temperatura) do banho de precipitação[45].

2.3 FILMES FINOS

Por tratamento de superfície, uma película fina apropriada pode ser aplicada para alcançar propriedades únicas ou melhoradas. Por esta característica, filmes finos são encontrados em quase todos os componentes de fabricação na área tecnológica [14].

Filmes finos são aqueles formados por um número restrito de camadas atômicas e são assim considerados devido sua espessura ser inferior a $1\mu\text{m}$. Estes filmes podem ser aplicados em circuitos integrados, mídias de gravação, células solares, células a combustíveis, fibras ópticas, sensores, detectores e proteção contra agentes químicos [46].

Estes podem ser classificados quanto a sua simetria, podendo ser simétrica ou assimétrica em relação a sua estrutura, podendo ser sólido ou líquido, neutro ou iônico. Quanto à configuração, podem ser densos ou porosos e pela espessura da membrana podem ser de tal espessura que uma de suas dimensões seja muito menor do que as outras duas. Geralmente as membranas são classificadas em filmes espessos com espessura maior que $1\mu\text{m}$ e finos, com espessura igual ou menor que $1\mu\text{m}$ [47].

A primeira técnica tecnologicamente importante para deposição de filmes finos foi desenvolvida no início dos anos 1800, quando se descobriu que uma corrente elétrica poderia reduzir os cations de metais

dissolvidos, de modo que formaram um revestimento de metal coerente - técnica chamada de galvanoplastia. Mais tarde, quando a tecnologia de vácuo evoluiu, foram desenvolvidas outras técnicas e processos de deposição e obtenção de filmes finos [14].

2.4 PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS E FILMES FINOS

2.4.1 Processo de extrusão

A técnica de extrusão é um processo contínuo para a fundição de um polímero, homogeneizado e forçado a escoar por meio de uma abertura restrita, que molda o material para produzir peças com um perfil desejado por uma matriz específica [48].

Vários produtos são obtidos por meio do processo de extrusão, tais como, tubos, bastões, laminados, placas, chapas, filmes, mangueiras, perfis especiais, revestimentos de cabos, fios, arames. A máquina utilizada neste tipo de processamento é denominada extrusora e seus principais componentes são: funil de alimentação, parafuso, cilindro de plastificação, matriz, sistema de acionamento e controles do equipamento [49-51]. Existem dois processos de extrusão de filmes, que são associados diretamente com a geometria da matriz: o processo plano e o processo tubular.

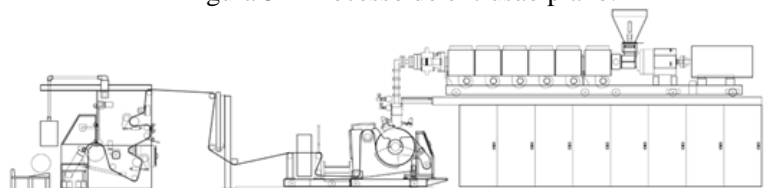
2.4.1.1 Processo Plano de Extrusão

O processo plano de extrusão se caracteriza pela boa produtividade, onde a qualidade do produto final está relacionada diretamente com as condições da extrusão. No processo de extrusão em filmes planos, a matriz da extrusora é plana com largura e espessura adequadas às especificações solicitadas. A fabricação do filme ocorre pelo amolecimento ou fusão do material que alimenta a matriz obtendo as dimensões da chapa final. É um processo que permite a obtenção de filmes muito finos e com uma ótima uniformidade de espessura [50, 51].

Após passar pela matriz o filme é então resfriado para adquirir a forma final e este resfriamento se dá pelo contato do filme polimérico

com os rolos (calandras), sendo que as chapas obtidas são armazenadas em bobinas. O processo de extrusão plana possibilita operar em altas temperaturas mantendo assim altas taxas de produção. Por trabalhar a elevadas temperaturas garante o mínimo de irregularidades na superfície do filme [50, 51]. O processo é ilustrado na Figura 3, a seguir:

Figura 3 – Processo de extrusão plano.



Fonte: ([52]).

2.4.1.2 Processo Tubular de Extrusão

No processo tubular, o filme polimérico fundido é extrudado por meio de uma matriz circular, inflado como um balão até atingir o diâmetro desejado e em seguida é resfriado por contato direto com o ar ou até mesmo com água. Neste processo os filmes são extrudados verticalmente, para cima ou para baixo e após, o filme é submetido ao resfriamento e o material final é então bobinado sob tensão constante [53].

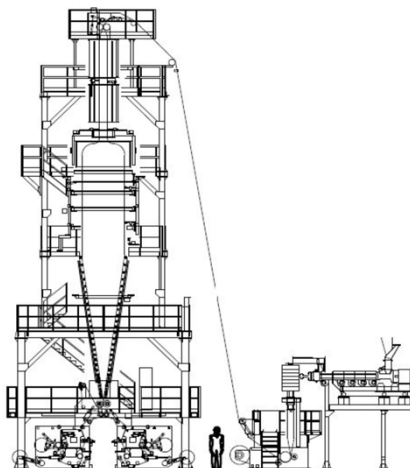
O resfriamento interno e externo do produto fundido, afeta tanto a transferência de calor quanto a estabilidade da “bolha” que é formada. A velocidade de resfriamento é muito importante, já que determina a formação da estrutura cristalina, no caso de polímeros semicristalinos. Assim, a cristalização ocorrerá sob a influência de tensões biaxiais, provenientes do ar interno e do estiramento pelos rolos, sob um elevado gradiente de temperatura [49, 54].

A morfologia e as propriedades óticas do filme serão dependentes dos tempos de relaxação do material fundido após a saída da matriz. Quanto mais rapidamente o fundido relaxar e mais rapidamente recuperar a deformação, mais rapidamente ele começará a cristalizar sem a influência destas tensões biaxiais [49, 54].

Como resultado deste processo é a obtenção de filmes estirados longitudinalmente e transversalmente. A espessura e largura do produto final são controladas pela velocidade de extrusão e do tamanho do balão. A orientação molecular no sentido longitudinal e transversal é o que proporciona a resistência mecânica do filme [49].

O processo é ilustrado na Figura 4:

Figura 4 – Processo de extrusão tubular (Balão).



Fonte: ([52]).

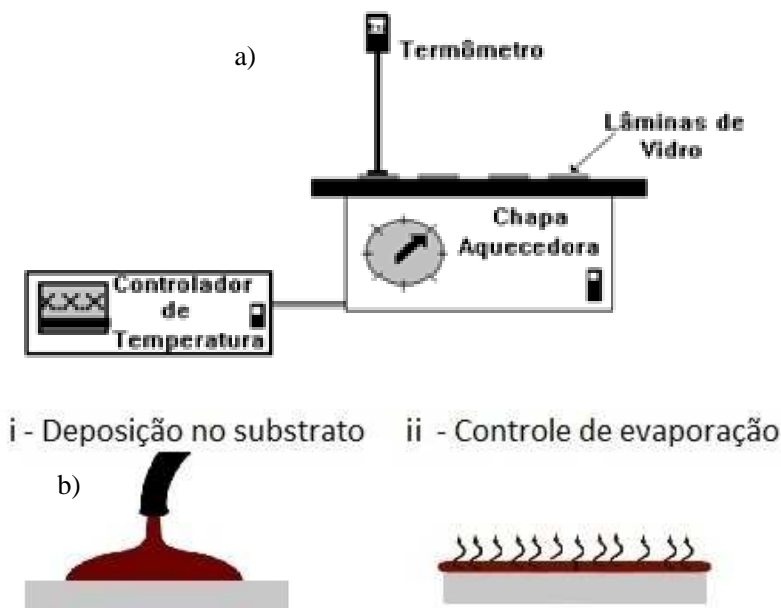
2.4.2 Processo *casting*

O processo *casting* é uma das técnicas mais simples para a obtenção de filmes finos. Este processo ocorre com a deposição de uma solução polimérica sobre um substrato, ocorrendo a secagem por meio de evaporação do solvente e desta solução obtém-se uma película sólida. Esta técnica é utilizada em revestimentos para proteção contra ferrugem e umidade. Pode-se obter com este processo um filme com espessura frequentemente homogênea, dependendo da viscosidade e da taxa de evaporação do solvente fluído [55].

Duas são as formas para obter filmes pelo processo *casting*, ilustrados na Figura 5 [55]:

- Onde: a) Inserir o substrato em chapa de aquecimento com controle de temperatura - a solução é despejada sobre lâminas de vidro, que serão lentamente aquecidas até atingir temperatura próxima à temperatura de ebulição do solvente, ocorrendo a total evaporação do mesmo;
- Onde: b) Preparar uma solução precursora com solvente volátil – a solução precursora é despejada sobre um substrato para a evaporação do solvente em temperatura ambiente ou em exaustão, formando o filme sobre a superfície do substrato.

Figura 5 – Estágios do processo *casting*.

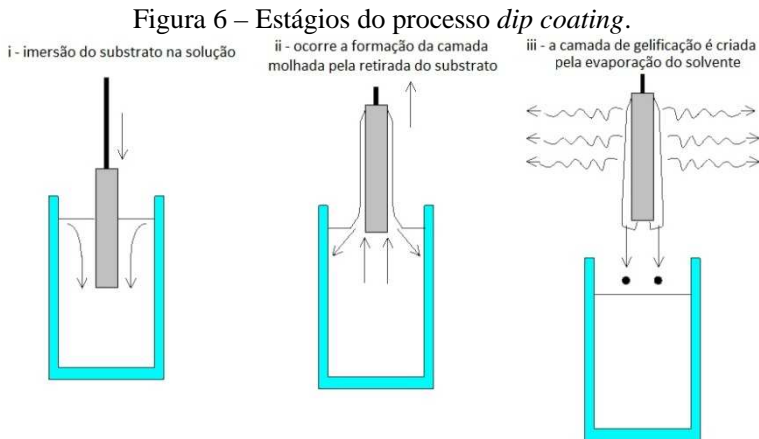


Fonte: (Adaptado[55]).

2.4.3 Processo *dip coating*

O processo de revestimento por imersão, ou *dip coating*, é um processo em que o substrato a ser revestido é imerso em um líquido e em seguida extraído com uma velocidade de saída bem definida, sob temperatura e condições atmosféricas controladas. O movimento muito suave e sem vibração é essencial para os sistemas de imersão. Uma espessura de revestimento precisa e uniforme depende do controle preciso da velocidade e mínima vibração, do fundo até à superfície do fluido. A espessura do revestimento é principalmente definida pela velocidade de retirada, do teor em sólidos e da viscosidade do líquido [56].

Além do controle da velocidade de imersão e emersão da lâmina, deve haver um controle do tempo de deposição a fim de obter maior qualidade do filme. O ângulo de inclinação do substrato com relação à superfície do líquido, concentração e viscosidade da solução são parâmetros determinantes para obter uma espessura adequada das camadas do filme [55]. A Figura 6 ilustra o processo de *dip coating*:



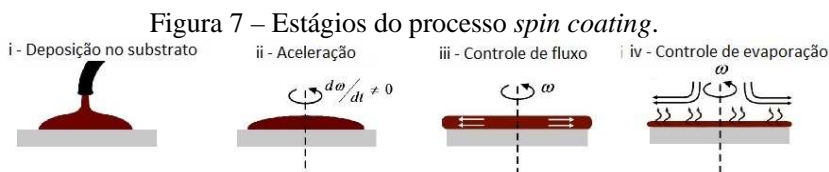
Fonte: (Adaptado [57]).

Os processos *dip coating* são utilizados para a placa de sistemas de controle de energia solar, revestimentos antirreflexo, revestimentos ópticos (lâmpadas, filtros ópticos ou espelhos dielétricos) e sistemas de multicamadas de alta precisão.

2.4.4 Processo *spin coating*

O processo de *spin coating* é utilizado em grande parte em aplicações de microeletrônica. Este processo faz a deposição a partir de líquidos, onde a espécie é gotejada e centrifugada sobre o substrato. A evaporação do solvente provoca uma viscosidade da solução e o aumento do fluxo é reduzido. A espessura do filme sólido final está relacionada com a espessura de uma camada limite de difusão, perto da superfície livre [58].

Este é um dos métodos preferidos para a aplicação de películas finas, uniformes e para superfícies planas. O processo funciona deixando uma quantidade excessiva de solução de polímero cair em um substrato e este é girado em alta velocidade angular, ω , a fim de espalhar o fluido por força centrífuga, reduzindo a espessura. A rotação é contínua até que atinja a espessura desejada do filme sendo que a máquina utilizada para o revestimento rotativo é chamada de “revestidor” de rotação. O solvente utilizado é geralmente volátil, que prevê a sua evaporação simultânea [59]. A Figura 7 ilustra o processo *spin coating*:



Fonte: (O autor, 2014 - adaptado [60]).

Os processos citados podem ser empregados para a obtenção de filmes finos poliméricos, levando em conta o tipo de material, espessura, morfologia e o polímero a ser utilizado.

2.5 POLÍMEROS

Segundo Canevarolo (2006), a palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Polímero, desta forma, é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente [61].

Os polímeros são compostos de origem natural ou sintética com massa molar de ordem 10^4 e 10^6 formados pela repetição de um grande número de unidades químicas [62], podendo ser orgânicos e inorgânicos.

Uma cadeia de polímero formada por mais de um tipo de mero é chamada de copolímero, sendo que os monômeros que reagiram para formar esse copolímero são denominados comonômeros e a reação que originou o copolímero é designada copolimerização [63].

2.5.1 Polímeros condutores

Polímeros condutores caracterizam-se por passar de um estado neutro de baixa condutividade a um estado condutor, com um salto de até 12 ordens de grandeza na condutividade. São considerados como uma nova classe de materiais que apresentam características favoráveis para aplicações tecnológicas, células a combustíveis, sistemas de fotoconversão de energia e dispositivos eletrônicos [64].

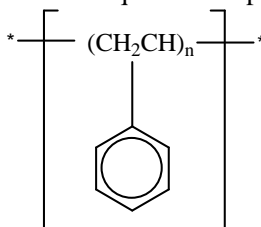
Estes materiais consistem de uma cadeia poliênica conjugada, sendo que a condutividade é alcançada mediante a oxidação ou redução, por um processo chamado dopagem. A condutividade destes materiais é devido a uma transferência de carga que pode ser realizada quimicamente ou eletroquimicamente [64].

Atualmente, muitos estudos vêm sendo pesquisados acerca de polímeros condutores para células combustíveis, como uso do poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado, cujas propriedades são atraentes para uso em dispositivos de sensores para umidade, pH e membranas para células a combustível [18].

2.5.2 Poli-{estireno co-ácido acrílico}

O monômero estireno caracteriza-se por ser um líquido, podendo ser polimerizado por meio de aquecimento, via radicais livres, com iniciadores ou com catalisadores complexos. Ele apresenta temperatura de transição vítrea de 90 °C a 100 °C, com baixa resistência ao impacto e à flexão. Como ilustrado na Figura 8, o estireno possui um grande anel benzênico ligado a sua cadeia principal [65].

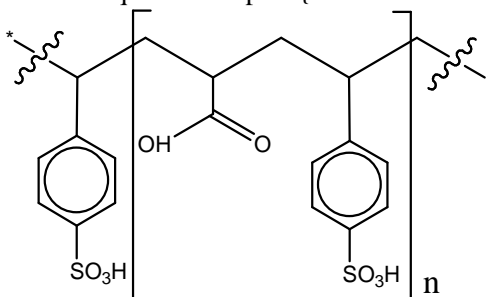
Figura 8 - Estrutura química do poliestireno.



Fonte: (O autor, 2014).

O copolímero poli-{estireno co-ácido acrílico} (PSAA) além de acessível, possui forte aplicabilidade para eletrólito polimérico e como sensor – sua estrutura química é ilustrada na Figura 9. Do mesmo modo que o poli-{estireno-butadieno} e o poli-{estireno co-acrilonitrila}, PSAA foi desenvolvido para superar as limitações do estireno [66].

Figura 9 - Estrutura química do poli-{estireno co-ácido acrílico}.



Fonte: (O autor, 2014).

O processo de sulfonação de polímeros tem se mostrado uma maneira eficiente e versátil para a obtenção de polímeros polieletrólitos. Esta é uma reação de substituição na qual um grupamento -HSO_3 reage com um composto orgânico, com uso de reagentes como H_2SO_4 , SO_3 e seus derivados. A fim de maximizar a condutividade protônica das membranas e a hidrofiliabilidade, é possível efetuar um controle do grau de sulfonação [25].

O poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado trata-se de uma patente de invenção referente a um novo material polimérico, que é obtido a partir do processo de copolimerização seguido de sulfonação, obtendo-se um material cujas principais características são: ser capaz de demonstrar variações de cor em função do pH do meio em que está introduzido; apresentar condutividade elétrica dependente do teor de umidade; emitir luz na região visível do espectro quando excitado por radiação UV; ser condutor iônico, dependente do grau de umidade (hidratação); apresentar grupos quelantes (sulfona e carboxila) capazes de reter íons metálicos em solução, bem como manter adsorvidas moléculas polares; seletividade a passagem de íons. Apresenta as propriedades descritas nas composições de ácido acrílico, variando entre 0% e 30% em massa nas reações de polimerização com estireno. Sua composição preferencial é constituída de 92% de estireno com 8% de ácido acrílico [67].

Tendo em vista que as reações envolvendo conversão de energia química em energia elétrica, a partir de um composto químico, são de natureza eletroquímica, técnicas eletroquímicas e eletroanalíticas têm-se mostrado excelentes ferramentas na caracterização e avaliação de membranas poliméricas (polieletrólitos) e eficiência dos respectivos sistemas catalíticos. Dentre estas, destacam-se: voltametria cíclica (CV), cronoamperometria (CA), cronopotenciometria (CP), voltametria de pulso diferencial (DPV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), também conhecida por impedanciometria.

2.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

2.6.1 Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para obter informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica em rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos [68].

Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial em um valor no qual nenhuma redução ocorre. Com a variação de potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (se localizam próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanísticos [69].

2.6.2 Cronoamperometria (CA)

Na voltametria de variação de potencial linear, também chamada de cronoamperometria de variação de potencial linear, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de variação de potencial relativamente altas (até $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), no entanto não é uma técnica muito sensível. A corrente é medida de forma direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total medida possui contribuições tanto da corrente faradaica (desejável) quanto da corrente capacitiva (ruído), o que prejudica em muito a aplicação desta técnica para aplicações quantitativas. Os limites de detecção obtidos por essa

técnica, nas estimativas mais otimistas, são da ordem de 10^{-6} mol L⁻¹ [70].

2.6.3 Cronopotenciometria (CP)

A cronopotenciometria é uma técnica dinâmica que permite a identificação dos diferentes fenômenos de transferência de massa que ocorrem na interface de uma membrana. Especificamente, ela permite determinar a limitação da transferência de massa que ocorre em um dos lados de uma membrana de troca de íons, devido à polarização por concentração. Além disso, outros fenômenos, tais como a precipitação das espécies ou a ocorrência de eletroconvecção também podem ser elucidadas a partir da forma dos cronopotenciogramas [71].

2.6.4 Voltametria de pulso diferencial (DPV)

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. Nesta técnica a corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S_1) e outra ao final do pulso (S_2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é graficamente traçada *vs.* o potencial aplicado. O voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito [69].

2.6.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Também conhecida por impedanciometria, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, consiste na aplicação de um potencial elétrico variável, por meio de um potenciostato em uma célula eletroquímica e a medição da resposta desta célula a esta excitação na forma de corrente elétrica. A partir dos dados de impedância, o sistema pode ser modelado como um circuito elétrico que contém capacitores, indutores e resistores, que representam cada um dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica [72, 73].

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução.

A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. Atualmente a EIE é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos [73, 74].

A EIE é uma técnica de estado estacionário, onde a resposta da aplicação de um pequeno sinal *ac*, feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilitando diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total [73].

Com base na fundamentação teórica, objetivos foram criados para a realização desta pesquisa.

3 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar eletroquimicamente eletrodos modificados por filmes finos do tipo poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado (PSAAS) e não sulfonado (PSAA) para aplicação em células a combustível.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e preparar membranas baseadas em copolímeros de base estirênica: poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado e não sulfonado;
- Avaliar as propriedades eletroquímicas dos filmes finos preparados;
- Caracterizar os filmes finos obtidos por meio de técnicas como AFM, FTIR e Espectroscopia de Impedância.

4. MATERIAS E MÉTODOS

Para a realização da pesquisa, materiais foram utilizados de acordo com suas características previamente estudadas e procedimentos foram realizados conforme a literatura.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS: SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS

Os reagentes e solventes foram adquiridos a partir de várias fontes comerciais e utilizados sem purificação adicional, com exceção do estireno (Sigma-Aldrich) que foi previamente purificado por adição da solução de 10 ml de 2 mol.dm⁻³ de NaOH em 100 mL de monômero sob agitação, repetindo o processo até que o estireno se tornasse transparente. Após este processo, o estireno foi lavado com água destilada até pH 7,0 [18].

A solução de NaOH foi utilizada para subtrair pequenas contaminações provenientes do ácido e o inibidor que é adicionado ao estireno para evitar a polimerização durante o transporte e estocagem.

Em seguida, o monômero foi seco com CaSO₄, sob agitação durante 3 horas com filtragem e em seguida o procedimento foi repetido por três vezes. Finalmente, o estireno foi destilado sob pressão reduzida e ao abrigo da luz.

O poli-{estireno co-ácido acrílico} (PSAA) foi preparado por copolimerização radicalar em grandes quantidades, usando peróxido de benzoíla como iniciador e proporção molar de estireno e de ácido acrílico 98:2 respectivamente, como descrito anteriormente. O meio de reação foi precipitado em metanol, lavado com água destilada e seco sob pressão reduzida durante 24 h. O PSAA foi sulfonado utilizando H₂SO₄ como agente de sulfonação e purificado como previamente descrito [18].

Em vista a checagem, membranas poliméricas comerciais, como Nafion[®], foram adquiridas e usadas em comparação às membranas sintetizadas.

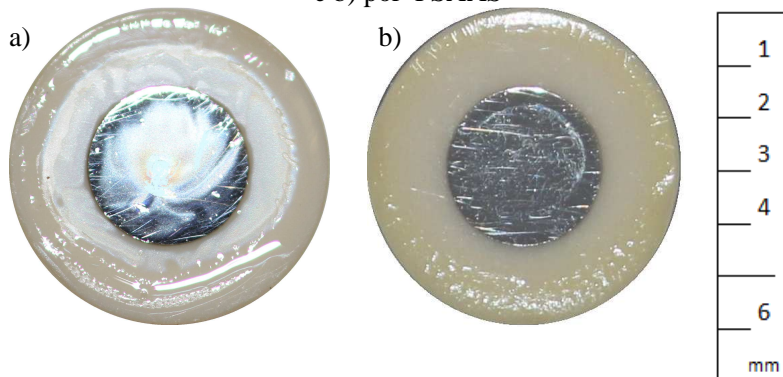
4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO

Em um béquer de 10 ml equipado com agitador magnético a temperatura ambiente, foram adicionados 0,01 g do copolímero puro solubilizado em 1 ml de tetrahidrofurano (THF). A solução foi submetida em agitação por 30 minutos para total solubilização. Repetiu-se o procedimento com o copolímero sulfonado.

4.3 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS

O respectivo copolímero foi dissolvido em solvente apropriado (conforme item 4.2), depositando 10 μl do copolímero (10 mg / mL em THF) na superfície de um eletrodo de disco de Pt empregando a técnica *casting* [55], representado na Figura 10, deixando secar à temperatura ambiente durante 24 h até a completa evaporação do solvente. O procedimento foi realizado para os dois copolímeros, sulfonado e não sulfonado. Anteriormente, o eletrodo foi polido mecanicamente seguido de eletropolimento em H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Figura 10 – Eletrodos de Pt modificados, onde a) é recoberto por PSAA e b) por PSAAS



Fonte: (O autor, 2014)

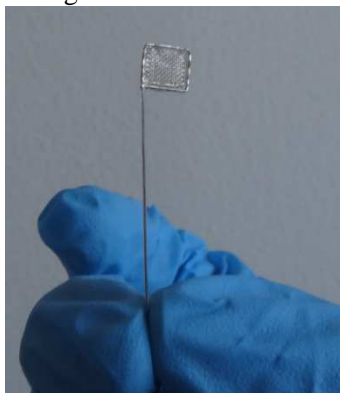
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

A Superfície dos filmes dos copolímeros foram caracterizadas sob o ponto de vista óptico (espectros eletrônicos), molecular (espectroscopia de Infravermelho - FTIR), morfológico (microscopia força atômica) e eletroquímico (voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica).

4.4.1 Espectroscopia eletrônica UV

As membranas poliméricas poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado foram caracterizadas por meio da técnica de espectroscopia eletrônica UV visível no equipamento da Shimadzu modelo UV Spectrophotometer 1800. Os testes foram realizados dispendo as membranas, por meio da técnica de *dip coating* [55], em uma pequena rede de platina com dimensão de 0,5 por 0,75 cm, conforme Figura 11. O processo de *dip coating* foi realizado por meio de uma imersão de 10 segundos e após a evaporação do solvente, uma nova imersão de 5 segundos. Após evaporação total do solvente, em aproximadamente 1 hora, a rede de platina modificada foi inserida no equipamento em uma solução de 0,1 M de KCl.

Figura 11 – Rede de Pt.



Fonte: (O autor, 2014)

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho – FTIR

Os espectros vibracionais dos filmes foram registados com um FT-IR da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1 IR Prestige 21, empregando o infravermelho com transformada de Fourier.

4.4.3 Microscopia Força Atômica – AFM

A caracterização por morfologia das membranas poliméricas obtidas, do poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado e não sulfonado, foram realizadas por meio de microscópio de força atômica *scanning probe microscope*, da marca SHIMADZU e modelo SPM-9700. Os testes foram realizados dispondo as membranas, por meio da técnica de *casting* [55], em suportes próprios do equipamento.

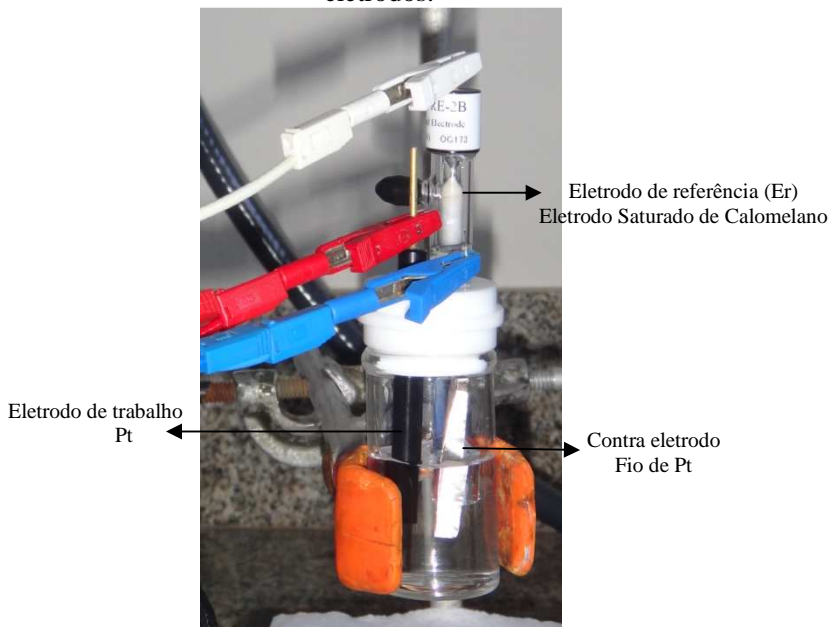
4.4.4 Eletroquímica - Voltametria Cíclica Espectroscopia eletroquímica de impedância

Os estudos eletroquímicos das membranas poliméricas de poli-{estireno-co-ácido acrílico} sulfonado e não sulfonado foram administrados em uma célula eletroquímica convencional, conectada a três eletrodos em um potenciostato/galvanostato Bio-Logic SP 200, conforme Figura 12.

O retorno do ensaio e tratamento dos dados foi realizado no *software* EC-Lab[®] V10.23 da Bio-Logic, próprio do equipamento. Utilizou-se os materiais:

- Eletrodo de referência (Er) - um SCE (Eletrodo Saturado de Calomelano);
- Contraeletrodo - um fio de platina;
- Eletrodo de trabalho - um eletrodo comercial de platina (Pt com área = 0,070 cm² ou 0,020 cm²);
- Solução – 0,1 M de KCl ou 0,5 M de H₂SO₄ ou 0,1 M de KCl com inserção de 0,05M K₃Fe(CN)₆;

Figura 12 - Célula eletroquímica convencional conectada a três eletrodos.



Fonte: (O autor, 2014).

Os eletrodos de trabalho (Pt), antes da deposição das membranas por *casting*, foram polidos mecanicamente com alumina seguido de polimento eletroquímico, para assegurar a limpeza e reprodutibilidade dos respectivos perfis voltamétricos. A atividade electrocatalítica foi estimada a partir de eletrodos modificados do tipo We//poli-{estireno co-ácido acrílico} e We//poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado – (We = eletrodo de trabalho de Pt).

Técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e EIE foram realizadas inúmeras vezes para a caracterização dos copolímeros sulfonados e não sulfonados. O *software* EC-Lab V10.02, que integra o potenciostato-galvanostato, permitiu o tratamento e análise dos dados, possibilitando determinar o circuito equivalente para os processos redox que ocorrem na membrana polimérica.

Para avaliar as propriedades eletroquímicas de eletrodos modificados foram utilizadas soluções aquosas de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ como meio eletrolítico. Os eletrodos modificados foram mantidos em solução de KCl e o E_{oc} foi monitorado até atingir o equilíbrio entre a $\text{Pt} \mid \text{filme} \mid \mid$ solução de interface.

Visando a comparação com uma membrana comercial utilizada para células combustíveis, o mesmo procedimento foi realizado em eletrodos modificados com Nafion[®], onde a solução foi preparada por meio da dissolução da amostra, e utilizando a técnica para avaliação de superfícies e filmes.

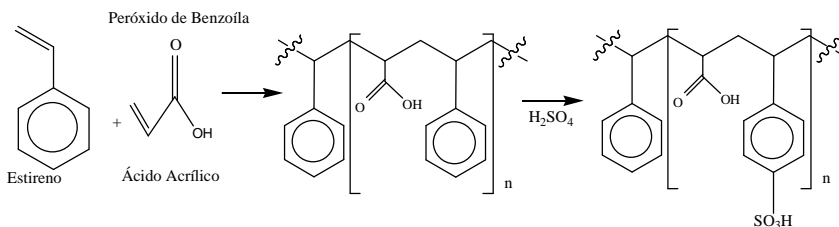
No capítulo 5 são analisados e discutidos os efeitos dos métodos utilizados, obtendo e comprovando os resultados da pesquisa.

5 ANÁLISES DOS RESULTADOS

5.1 SÍNTESE DO POLÍMERO

A síntese do poli-{estireno co-ácido acrílico} foi realizada por meio da rota ilustrado no esquema a seguir, onde primeiramente ocorre a reação do estireno com ácido acrílico utilizando como iniciador o peróxido de benzoíla. Na etapa seguinte o agente de sulfonação $\text{-H}_2\text{SO}_4$ foi adicionado à solução formando o poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado.

Esquema (sintético) – Rota sintética para obtenção do PSAA e PSAAS



Fonte: (O autor, 2014)

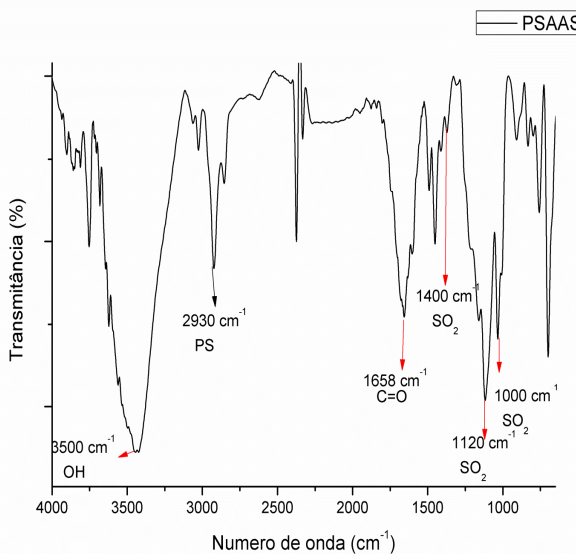
A técnica de *casting* foi utilizada para depositar a solução com o polímero nos eletrodos de Pt e nos suportes do *scanning probe microscope*. Para a rede de Pt a técnica utilizada foi de *dip coating*. O solvente empregado foi o tetrahidrofurano (THF), por apresentar alta volatilidade, fácil solubilidade e pouca viscosidade com os copolímeros PSAA e PSAAS.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

A técnica de espectroscopia de infravermelho foi utilizada com intuito de caracterizar os copolímeros empregados neste estudo. Observa-se no espectro vibracional da Figura 13 a presença de grupos funcionais característicos para o poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado.

O primeiro indício que confirma a incorporação do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ corresponde ao incremento da banda larga entre $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, que é referente a absorção do grupo OH do ácido sulfônico. Uma banda larga semelhante foi reportada na literatura recentemente [8]. A região 2930 cm^{-1} é referente ao poliestireno e em 1658 cm^{-1} referente a uma $\text{C}=\text{O}$. Outra região característica onde se observam absorções relativas a compostos sulfonados, como é o caso do ácido sulfônico, é a região entre $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. As absorções correspondentes ao grupo SO_2 ocorrem entre $1400\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$, para o estiramento assimétrico e entre $1190\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ para o estiramento simétrico. Também se observa uma absorção em 1182 cm^{-1} e outra em 1000 cm^{-1} , que correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico do SO_2 , confirmando a sulfonação.

Figura 13 – Espectroscopia IR da membrana PSAAS



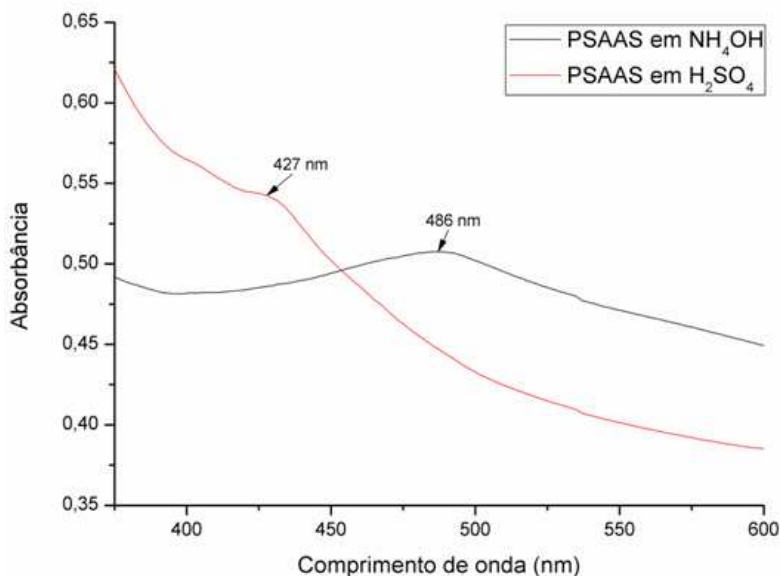
Fonte: (O autor, 2014)

Os espectros eletrônicos de um filme de poli-{estireno-co-ácido acrílico} sulfonados em pH 2.0 e 10.0 apresentam $\lambda_{\text{máx}}$ em 427 nm e 486

nm, respectivamente e são mostrados na Figura 14. Observa-se um desvio batocrômico (para o vermelho) com o aumento do pH, provavelmente devido a deprotonação dos grupos sulfona.

Tal processo é reversível, bastando acidificar novamente o polímero para que o espectro prontamente se reestabeleça.

Figura 14 – Espectroscopia UV da membrana PSAAS



Fonte: (O autor, 2014)

5.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – MFA

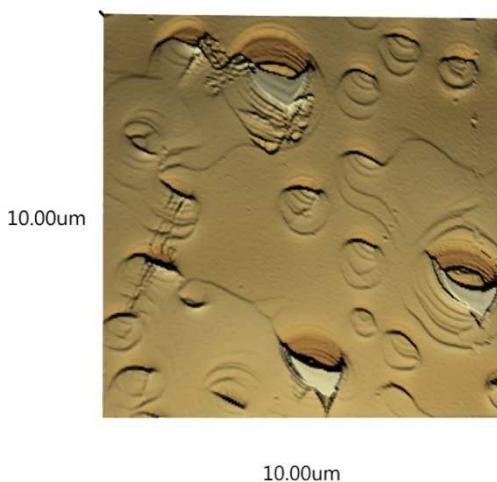
As membranas poliméricas de poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado e não sulfonado foram caracterizadas morfologicamente por meio da técnica microscopia de força atômica. As análises foram realizadas no modo dinâmico em áreas aproximadas de $10 \mu\text{m}^2$, sendo possível identificar e avaliar as irregularidades superficiais das membranas em escala aproximadas a nano. As imagens de microscopia

de força atômica de PSAA e PSAAS mostraram diferenças morfológicas, como podem ser vistos a seguir.

5.3.1 Caracterização MFA do Poli-{estireno co-ácido acrílico} - PSAA

A Figura 15 ilustra a micrografia da membrana do poli-{estireno co-ácido acrílico} onde observa-se algumas regiões planas, com formação crateras e elevações.

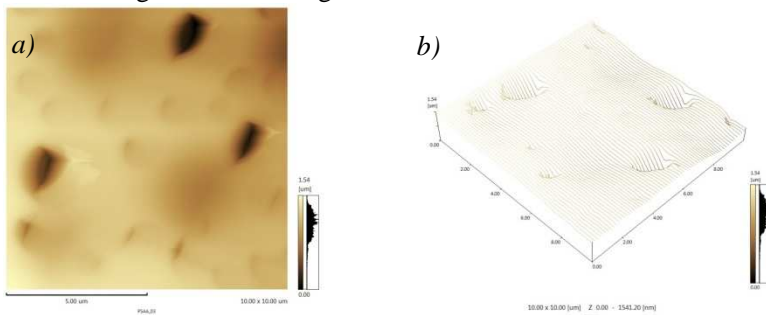
Figura 15 – Morfologia da membrana de PSAA.



Fonte: (O autor, 2014).

A Figura 16, ilustra a micrografia do poli-{estireno co-ácido acrílico}, onde *a*) apresenta a superfície da membrana, incluindo pequenas irregularidades na morfologia, provavelmente devido a evaporação de solvente aquoso na matriz polimérica e *b*) apresenta a mesma micrografia, porém em linha 3D, podendo observar que o filme tem algumas regiões planas.

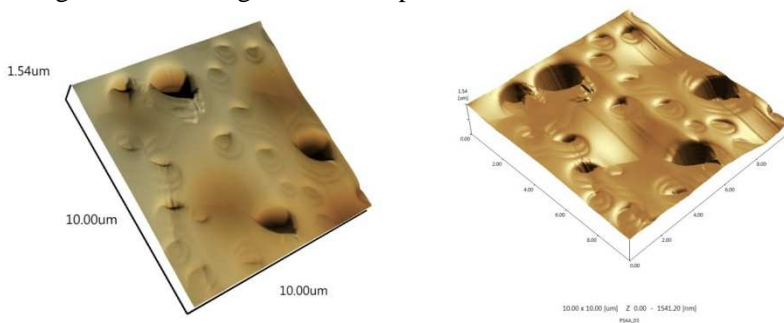
Figura 16 – Micrografias da membrana de PSAA



Fonte: (O autor, 2014).

Quanto a espessura da membrana, verificou-se que a mesma possui espessura de $1,54 \cdot 10^{-6}$ m, como ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Micrografias com espessura da membrana PSAA.



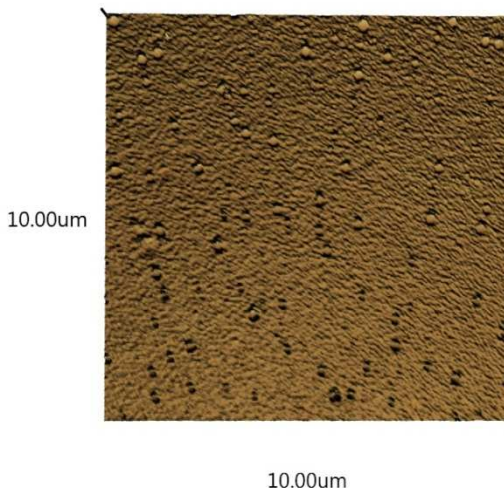
Fonte: (O autor, 2014).

5.3.2 Caracterização MFA do poli-{estireno co-ácido acrílico} Sulfonado - PSAAS

A Figura 18 ilustra a micrografia da membrana do poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado onde se observa uma superfície mais

regular e uniforme, sem a presença de irregularidades na sua superfície, quando comparada a membrana do copolímero não sulfonado. Uma explicação possível é que a presença de grupos sulfona aumenta a hidrofiliabilidade (afinidade pela água) do material, diminuindo a taxa de evaporação do solvente. Isto leva à formação de uma camada mais espessa, homogênea e uniforme do que no caso de PSAA.

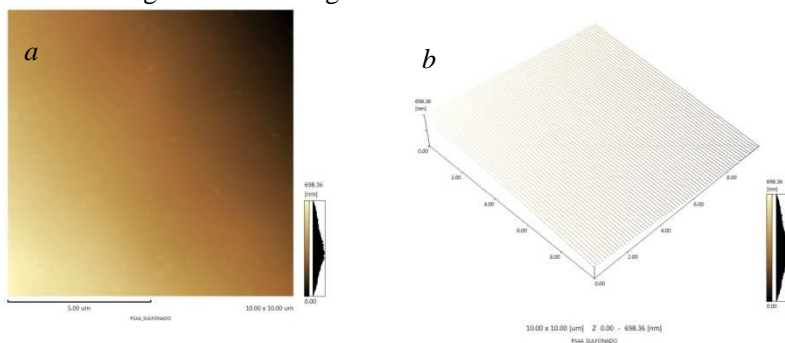
Figura 18 – Morfologia da membrana de PSAAS



Fonte: (O autor, 2014).

A Figura 19, ilustra a micrografia do poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado, onde *a*) apresenta uma morfologia com poucas irregularidades, o que pode ser confirmado em *b*), que apresenta a micrografia em linha 3D, podendo observar que o filme se apresenta um plano mais homogêneo que a membrana do copolímero não sulfonado, cujo ponto com maior espessura é de 698.10^{-9} m.

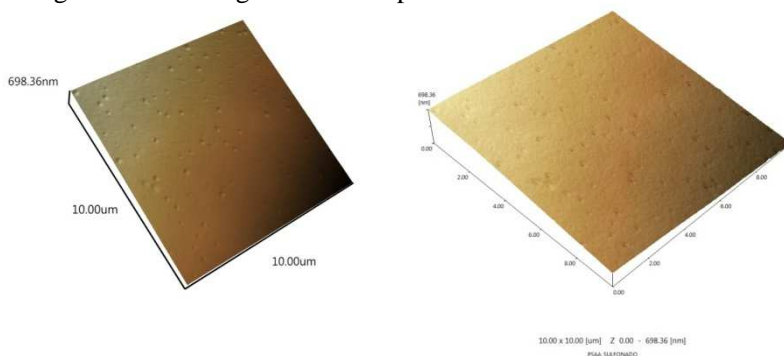
Figura 19 – Micrografias da membrana de PSAAS



Fonte: (O autor, 2014).

Quanto a espessura da membrana PSAAS, verificou-se que a mesma possui espessura de 698 nm, como ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Micrografias com espessura da membrana PSAAS.



Fonte: (O autor, 2014).

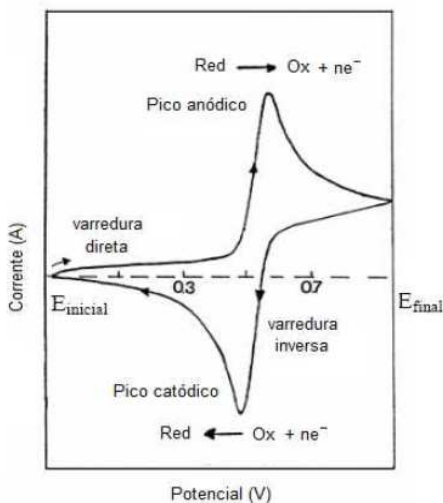
5.4 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

A fim de explicar o processo, a Figura 21 apresenta a onda triangular de aplicação em uma voltametria cíclica, onde Ox representa a espécie oxidada, Red representa a espécie reduzida, e “ne-” o número de elétrons envolvidos [75, 76].

De acordo com o voltamograma cíclico da Figura 21, quando o potencial inicialmente aplicado é varrido para regiões mais positivas, ocorre a oxidação da espécie eletroativa em solução com consequente aumento da corrente, gerando assim um pico anódico de corrente proporcional à concentração do analito em estudo [75, 76].

Posteriormente, em vez de estabilizar no topo do pico, a corrente passa a diminuir à medida que o potencial aumenta. Essa diminuição ocorre porque o analito fica em menor concentração nas proximidades da superfície do eletrodo, e a difusão da solução original é muito lenta para repor o analito próximo do eletrodo. Quando E_{final} é atingido, o potencial passa a ser varrido no sentido inverso. No caso de uma reação reversível, ou seja, uma reação que é suficientemente rápida para manter as concentrações de equilíbrio dos reagentes e produtos na superfície do eletrodo, os produtos que foram gerados no sentido de varredura direta são então reduzidos na varredura inversa, gerando assim um pico de catódico simétrico ao pico anódico [75, 76].

Figura 21 – Onda triangular de aplicação para eletroquímica

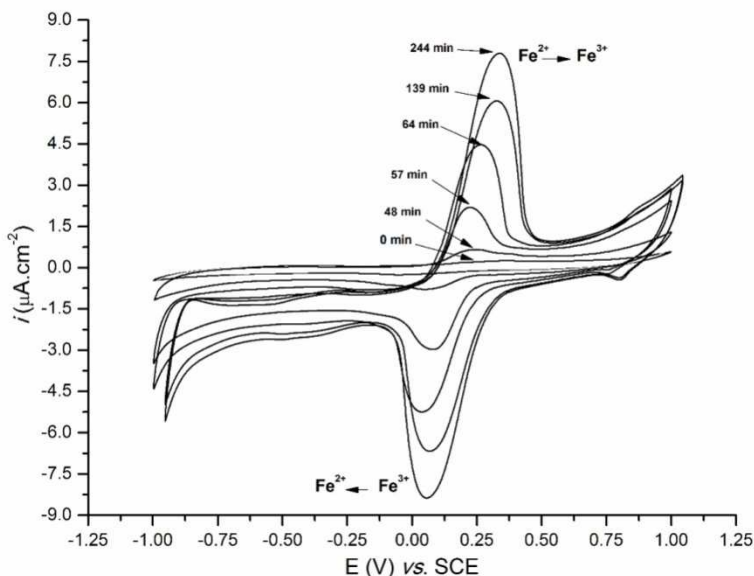


Fonte: ([75, 76]).

Neste trabalho um eletrodo de platina revestido com PSAA foi mantido em KCl 0,1 mol.dm⁻³ e o E_{oc} vs. tempo foi monitorado até alcançar o equilíbrio nas interfaces Pt || Filme || Solução. Em seguida, um perfil voltamétrico foi registrado no intervalo de 1,0 V a -1,0 V vs SCE, a uma taxa de variação de velocidade de potencial de 50 mV.s⁻¹. Nenhum processo redox pode ser observado neste intervalo, mesmo após 24 h de imersão, indicando uma estabilidade do filme em solução.

A permeabilidade iônica da película foi medida por meio da transferência do eletrodo para uma solução de K₃[Fe(CN)₆] 0.05 mol.dm⁻³ + KCl 0.1 mol.dm⁻³. As diferenças entre os valores de E_{pa} e E_{pc} , e o respectivo I_{pa} e I_{pc} correspondentes a oxirredução do ferricianeto de potássio são observadas nos perfis voltamétricos registrados em diferentes tempos de imersão e apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Voltamograma cíclico de of K₃[Fe(CN)₆] 0.05 mol.dm⁻³ KCl 0.1 mol.dm⁻³ do eletrodo de Pt modificado com PSAA – Referência: SCE. Scan rate 50 mV.s⁻¹.

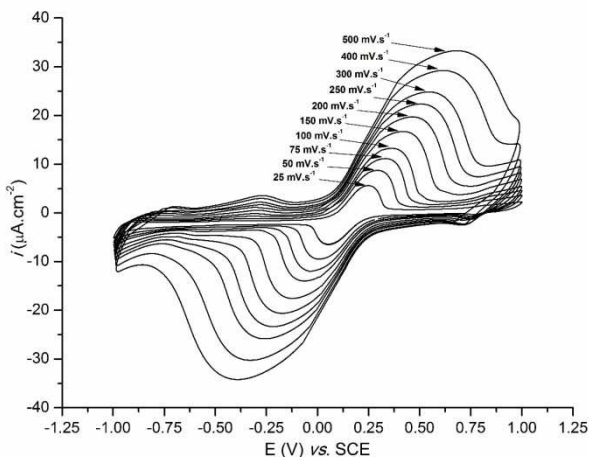


Fonte: (O autor, 2014)

A corrente de pico catódica e anódica aumenta com o tempo de imersão, mas de forma mais acentuada na primeira hora. O $E^{1/2}$ mantém-se constante e independente do tempo de imersão. O ΔE_p é 280 mV, bem acima do valor observado para o perfil voltamétrico para o $K_3[Fe(CN)_6]$, registados num eletrodo de Pt não modificado. Esta corrente aumenta com o passar do tempo porque ela é proporcional a concentração, ou seja, quanto maior a concentração, maior a corrente e maior a difusão do $K_3[Fe(CN)_6]$.

Em parte, isso deve estar associado à resistência não compensada do filme. Além disso, pode-se ter em conta, possíveis gradientes de concentração próximos a interface Filme || Eletrodo, onde a concentração de espécies eletroativas é maior. Tais diferenças na química do ambiente podem influenciar os processos de difusão das espécies oxidadas e reduzidas dentro da matriz polimérica. Um estudo sobre a dependência da velocidade de variação de potencial foi realizado no intervalo de 25 a 500 $mV.s^{-1}$ e os voltamogramas cíclicos obtidos são mostrados na Figura 23.

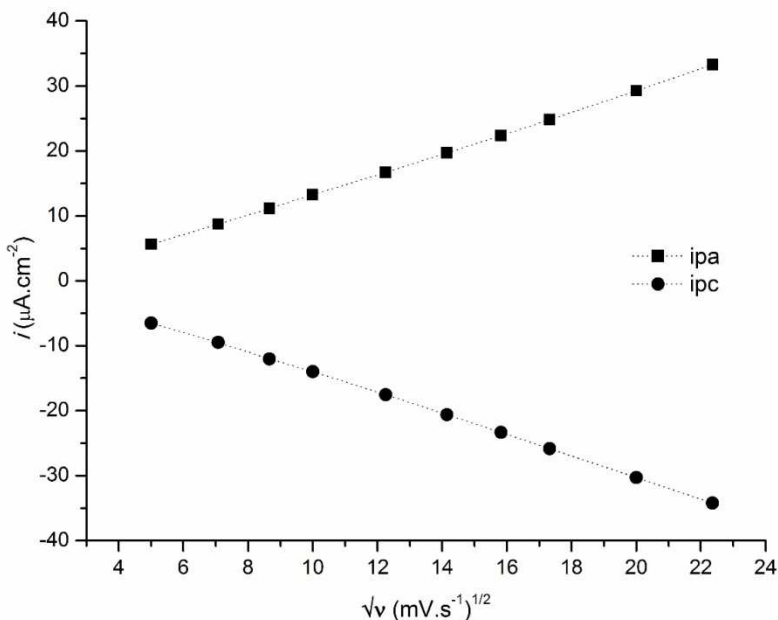
Figura 23 – Voltamograma cíclico de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.05 $mol.dm^{-3}$ KCl 0.1 $mol.dm^{-3}$ do eletrodo de Pt modificado com PSAA registrado em diferentes faixas de de variação de potencial – Referência: SCE.



Fonte: (O autor, 2014)

O traçado gráfico da I_{pa} e I_{pc} vs. a raiz quadrada da velocidade de variação de potencial é linear, interceptando em zero (equação Randles Sevcik), como pode ser visto na Figura 24, típico para um sistema de difusão limitada. O $E^{1/2}$ é constante e independente da velocidade de variação de potencial, porém o ΔE_p aumenta com o aumento da velocidade de variação de potencial. Isto aponta que com o aumento da velocidade há um aumento de banda com um deslocamento para a área positiva, indicando uma dependência por difusão.

Figura 24 – Traçado gráfico das correntes de pico anódica e catódica como uma função da raiz quadrada da velocidade de variação de potencial, correspondente aos voltamogramas cíclicos da figura anterior.

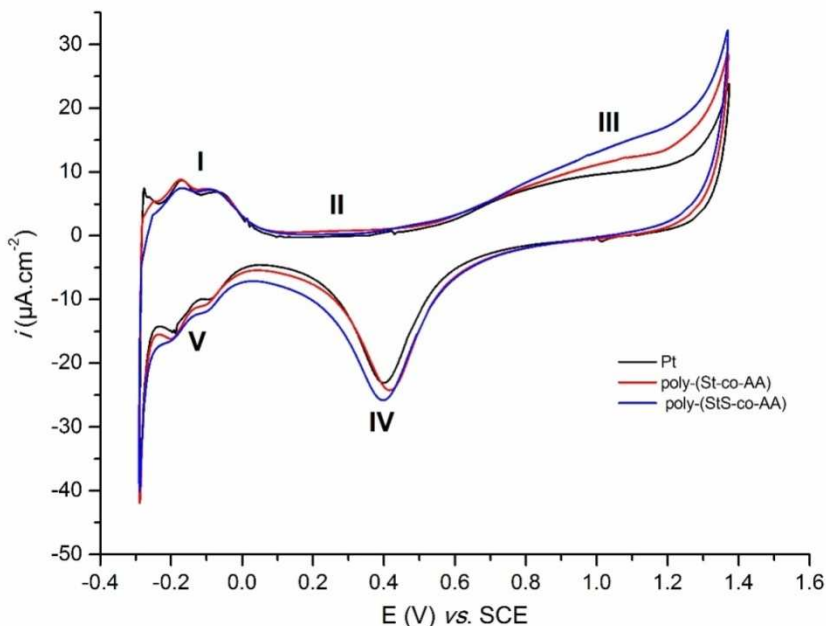


Fonte: (O autor, 2014)

Para avaliar a permeabilidade prótonica, voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados por PSAA e PSAAS foram registrados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ em comparação com um perfil

voltamétrico do eletrodo de Pt não modificado (limpo). Para ilustrar, a Figura 25 apresenta o voltamograma cíclico dos três eletrodos e mostram claramente cinco regiões distintas.

Figura 25 – Voltamograma cíclico de eletrodo de Pt onde: (—) Pt; (—) PSAA e (—) PSAAS em H_2SO_4 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Taxa de variação de potencial de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: (O autor, 2014)

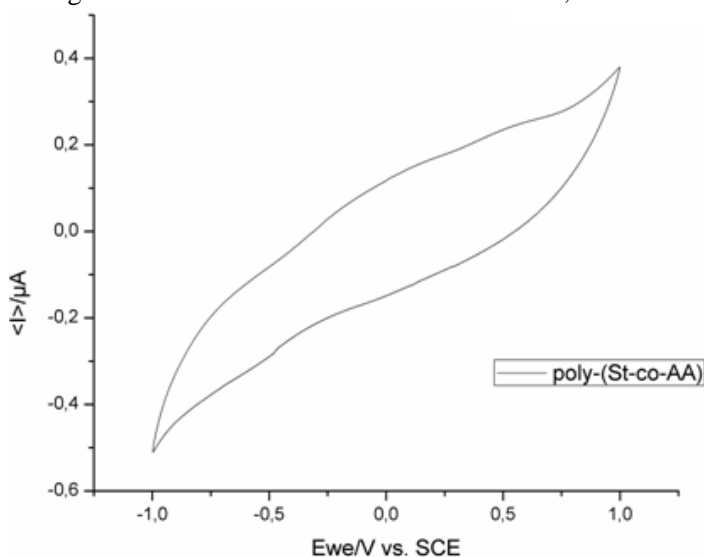
As regiões I e V correspondem a oxidação e redeposição de hidrogênio atômico; a região IV é atribuída a formação de óxido de platina na superfície; a região II corresponde a camada de carga dupla e por fim a região III corresponde a adsorção de OH e sua respectiva oxidação.

Comparando as três curvas, verifica-se que as regiões II, III e IV não apresentam diferenças substanciais. As diferenças nas regiões I e V são muito sutis, indicando que os planos atômicos responsáveis pelas

reações redox da platina não foram bloqueados. A relação entre as cargas inerentes a processos redox atribuídos para a oxidação e redução do hidrogênio atômico (I e V) são preservadas nos três eletrodos e estão próximos a unidade, mesmo após mais de 50 ciclos de variação de potencial. Desta forma, é possível demonstrar que ambos os copolímeros são permeáveis aos íons H^+ e estáveis em meio ácido - desejável para utilização em membranas de células de combustível. O copolímero PSAAS apresenta um pico levemente mais elevado, atribuído aos processos redox do grupo sulfona.

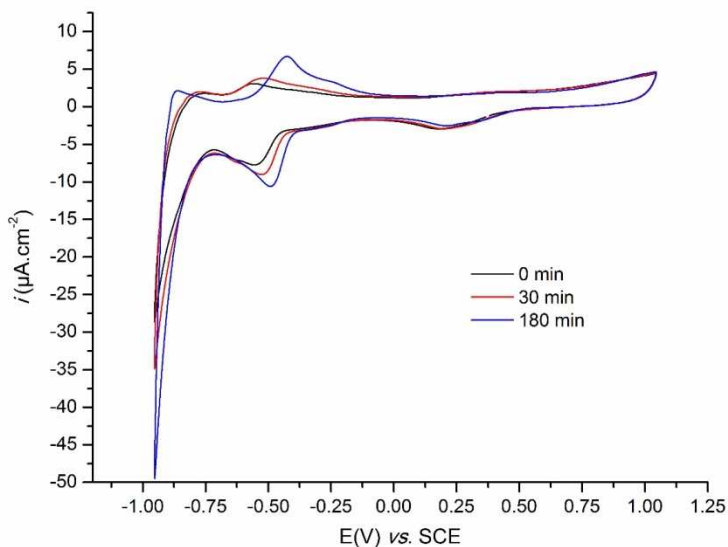
O eletrodo modificado por PSAA não mostra nenhum processo redox na solução de KCl no intervalo entre -1,0 V e 1,0 V vs SCE, como demonstrado na Figura 26. Na Figura 27 é possível demonstrar, nos processos redox, que a presença do grupo sulfona melhora a condutividade de prótons por meio do voltamograma cíclico de um eletrodo modificado por PSAAS em KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, devido a difusão do hidrogenio.

Figura 26 – CV de um filme PSAA em KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$



Fonte: (O autor, 2014).

Figura 27 – CV de um filme PSAAS em KCl 0,1 mol.dm⁻³ em diferentes tempos de imersão. Onde: (—) 0 min.; (—) 30 min. e (—) 180 min. Velocidade de variação de potencial = 50 mV.s⁻¹.

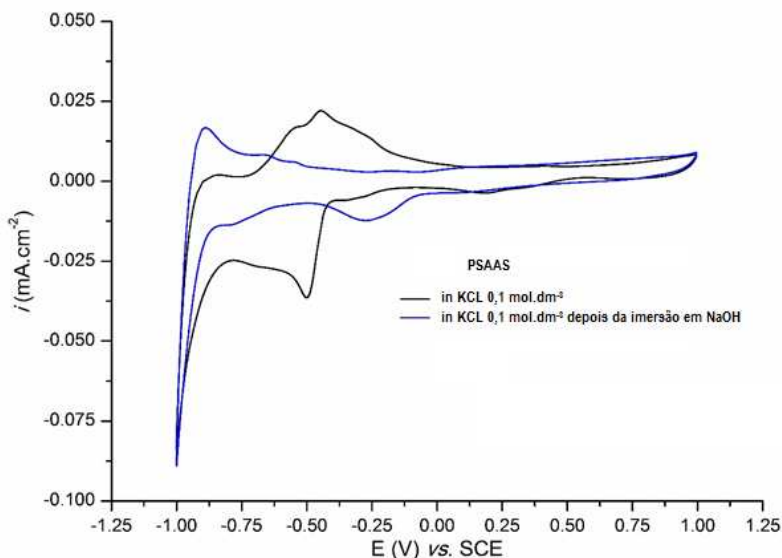


Fonte: (O autor, 2014).

Após um tempo em imersão em KCl, o perfil voltamétrico mostrou um processo redox com $E^{1/2}$ em -0,55 V e $\Delta E_p = 0,3$ mV, o que é muito mais baixa do que o previsto pela equação de Nernst para um processo redox reversível. Neste caso, a forma da onda senoidal voltamétrica é característica dos processos de adsorção em monocamada. Deste modo supõe-se que estes processos resultam da ionização de prótons dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. Em 30 minutos de imersão, os potenciais $E^{1/2}$ foram para a região mais positiva, próxima de -0,52 V e apresentando $\Delta E_p = 8$ mV. Depois de 180 minutos de imersão os potenciais $E^{1/2}$ estabilizam em -0,46 V e $\Delta E_p = 66$ mV - esta mudança no perfil voltamétrico pode ser explicada pela ionização lenta dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$.

Com intuito de confirmar esta hipótese, foi transferido o eletrodo modificado para uma solução básica de NaOH e após 30 minutos de imersão, o eletrodo foi lavado em água destilada e um novo voltamograma cíclico foi registado em KCl. Percebe-se a supressão das ondas voltamétricas observados na Figura 28, regenerando um perfil característico voltamétrico de um eletrodo modificado por PSAAS.

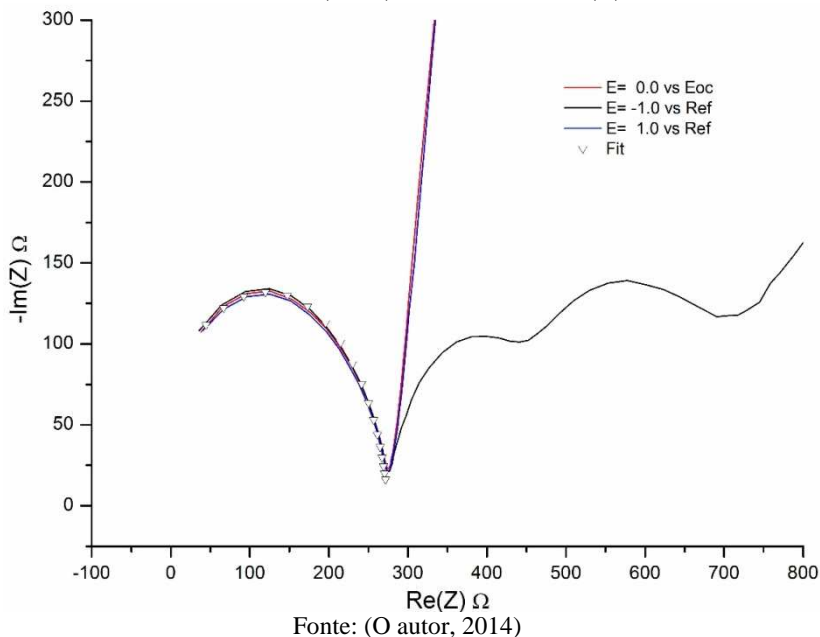
Figura 28 – Voltamograma cíclico de um filme PSAAS em KCl 0.1 mol.dm⁻³. Onde: (—) em KCl 0.1 mol.dm⁻³ e (—) em KCl depois da imersão em NaOH. Taxa de variação de potencial de 50 mV.s⁻¹.



Fonte: (O autor, 2014)

Os diagramas de impedância de um eletrodo modificados por PSAAS em KCl 0,1 mol.dm⁻³ registrados no potencial $E = 0,0 \text{ V vs } E_{oc}$, $E = -1,0 \text{ V}$ e $1,0 \text{ V vs SCE}$ podem ser observados na Figura 29.

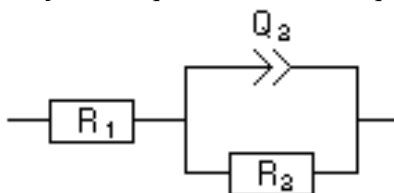
Figura 29 – Traçado de Nyquist para um filme de PSAAS em $\text{KCl } 0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em diferentes potenciais, onde: (—) 0.0 V vs Eoc; (—) - 1.0 V vs SCE; (—) 1.0 V vs SCE e (Δ) fit.



Em todos os diagramas de impedância (traçado de Nyquist) ocorre a presença de arco capacitivo na região de altas frequências, que pode ser ajustado para o circuito equivalente mostrado na Figura 30. O circuito consiste de um resistor R_1 em série com uma resistência R_2 , o qual está em paralelo com um elemento de fase constante Q_2 .

A impedância de Q_2 é obtida pela equação: $Z(Q_2) = Q_2^{-1} i\omega^{-a}$, onde Q_2 é um fator de proporcionalidade, e " a " expressa a mudança de fase. Quando o valor de " a " assume valores entre 0,8 e 1, o elemento de fase constante Q_2 corresponde a uma distorção da capacitância devido à rugosidade da superfície ou uma distribuição/acumulação de portadores de carga.

Figura 30 - Representação do esquema do circuito equivalente proposto.

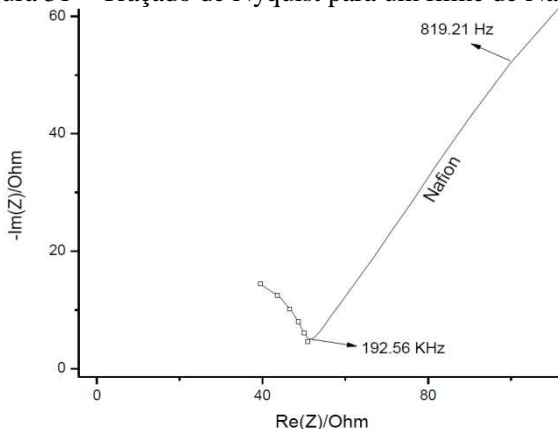


Fonte: (O autor, 2014)

Os valores dos elementos do circuito da Figura 29, obtida a partir do ajuste matemático, são os seguintes: $R_1 = -32,09$ Ohm; $R_2 = 307,00$ Ohm; $Q_2 = 2,33$ nF.s^(a-1), onde $a = 0,90$. Finalmente, os dois arcos capacitivos apresentados na região de baixa frequência, podem ser atribuídos ao processo difusional eletroquímico que ocorre entre o Pt ||Filme e Filme ||Interface de solução.

O comportamento eletroquímico de um filme de Nafion foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica, em comparação aos filmes empregados neste estudo. O espectro de impedância (curva de Nyquist) e as curvas simuladas são mostrados na Figura 31 [77].

Figura 31 – Traçado de Nyquist para um filme de Nafion®

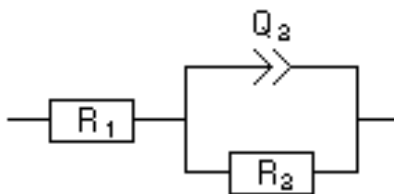


Fonte: ([77])

Por meio do espectro na Figura 31 e a respectiva curva simulada, são obtidos diferentes parâmetros que descrevem alguns fenômenos e, conseqüentemente, as propriedades eletroquímicas da membrana polimérica, tais como: a resistência ôhmica da membrana (R_1), o elemento de fase constante (Q_2) e a resistência a transferência de carga (RCT) [77].

De forma análoga a um filme de PSAAS, o circuito equivalente para o Nafion também consiste de um resistor R_1 em série com uma resistência R_2 , e que está em paralelo com um elemento de fase constante Q_2 , conforme pode ser visto na Figura 32.

Figura 32 - Representação do esquema do circuito equivalente para Nafion®.



Fonte: ([77])

Os valores dos elementos do circuito da Figura 32, obtida a partir do ajuste matemático, são: $R_1 = 10,8$ Ohm; $R_2 = 42,1$ Ohm; $Q_2 = 21 \times 10^{-9} \text{ nF.s}^{(a-1)}$, onde $a = 0,8223$. Conclui-se que as características eletroquímicas da membrana de PSAAS é muito similar a de Nafion, mostrando boa condutividade protônica e circuito equivalente com valores de a muito próximos.

6 CONCLUSÃO

As membranas/filmes com poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado (PSAAS) e não sulfonado (PSAA) foram sintetizadas, preparadas e caracterizadas.

A técnica de espectroscopia de infravermelho foi utilizada com intuito de caracterizar os copolímeros empregados neste estudo e o resultado comprovou a presença de grupos funcionais característicos para o poli-{estireno co-ácido acrílico} sulfonado.

Propriedades eletroquímicas das membranas foram avaliadas e demonstraram que os filmes sulfonados são bons condutores protônicos e estáveis em meio ácido.

As imagens de microscopia de força atômica estão em concordância com os resultados eletroquímicos, além de apresentar um excelente revestimento de superfície dos eletrodos.

Por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica obteve-se um modelo de circuito elétrico contendo um resistor R_1 em série com uma resistência R_2 em paralelo com um elemento de fase constante Q_2 .

Demonstrou-se que o PSAAS é um material polimérico eletroativo e que apresenta potencial para uso como célula de combustível de membrana permeável devido sua considerável condutividade protônica, diferentemente das membranas produzidas com PSAA que apresentou pouca permeabilidade e menor condutividade protônica.

7 ESTUDOS FUTUROS

No sentido de dar continuidade a este estudo, sugere-se:

- A avaliação da atividade redox em uma ampla faixa de pH;
- Caracterização espectroeletroquímica dos copolímeros;
- Incorporação de nanopartículas metálicas e seu efeito nas propriedades elétricas e;
- Teste de uma membrana em uma célula a combustível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VILLALOBOS, L.F., et al., **Poly-thiosemicarbazide/gold nanoparticles catalytic membrane**: In-situ growth of well-dispersed, uniform and stable gold nanoparticles in a polymeric membrane. *Catalysis Today*, 2013.
2. BREEZE, P. Fuel Cells. **Chapter 7 - in Power Generation Technologies**. 2. ed. Newnes. Boston, p. 129-152, 2014.
3. BONIFÁCIO, R.N.; LINARDI, M. e CUENCA, R. Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela. **Química Nova**, p. 96-100, 2011.
4. WANG, B.-Y., et al. Polytetrafluoroethylene (PTFE)/silane cross-linked sulfonated poly(styrene-ethylene/butylene-styrene) (sSEBS) composite membrane for direct alcohol and formic acid fuel cells. **Journal of Membrane Science**. v. 464, p. 43-54, 2014.
5. NJOMO, N., et al. Graphenated tantalum(IV) oxide and poly(4-styrene sulphonic acid)-doped polyaniline nanocomposite as cathode material in an electrochemical capacitor. **Electrochimica Acta**. v. 128, p. 226-237, 2014.
6. SOUSA JR, R; GONZALEZ, E.R. Mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 147, p. 32-45, 2005.
7. MANN, R.F., et al. Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**. v. 86, p. 173-180, 2000.
8. BENAVIDES, R.O. et al. O uso de um tri-funcional reticulação Agente em estireno / acrílico copolímeros do ácido para melhorar as propriedades mecânicas para uso como membranas em células a combustível. **Jornal de novos materiais para sistemas eletroquímicos**. v. 16, 157-162, 2013.
9. CHANDAN, A. et al. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review. **Journal of Power Sources**. v. 231, p. 264-278, 2013..

10. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**. v. 23, p. 538-546, 2000.
11. MAHAPATRA, M.K.; SINGH, P. **Fuel Cells: Energy Conversion Technology**. 2. ed. Chapter 24 in Future Energy, T.M. Letcher, Boston, Elsevier, 2014, p. 511-547.
12. PUNYAWUDHO, K. et al. Identification and quantification of performance losses for PEM fuel cells as determined by selective chemisorption and ESA measurements. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.39, p. 11110-11119, 2014.
13. WANG, X. et al. Ultra-low platinum loadings in polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes fabricated via simultaneous electrospinning/electrospraying method. **Journal of Power Sources**. v. 264, p. 42-48, 2014.
14. SØNDERBY, S. **Yttria-Stabilized Zirconia and Gadolinia-Doped Ceria Thin Films for Fuel Cell Applications**. Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM). Linköping University, Linköping, p. 84, 2014.
15. SEGALA, K. et al. Characterization of poly-{trans-[RuCl₂(vpy)₄]-styrene-4-vinylpyridine} impregnated with silver nanoparticles in non aqueous medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 17, p. 1679-1682, 2006.
16. MELO, L. et al. Degradation reactions during sulphonation of poly(styrene-co-acrylic acid) used as membranes. **Polymer Degradation and Stability**. 2014.
17. PAULA, M. M. S. et al. Synthesis, characterization and antibacterial activity studies of poly-{styrene-acrylic acid} with silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering**. v. 29, p. 647-650, 2009.
18. PAULA, M. M. S. et al. Humidity and pH sensor based on sulfonated poly-{styrene-acrylic acid} polymer: Synthesis and characterization. **Materials Science and Engineering**. v. 29, p. 599-601, 2009.
19. MEIRELLES, A. T. **História da Descoberta de Eletricidade**. Manual do Executivo, Novo Brasil Editora Brasileira, 2012.
20. BATTERIES INC. **Learn about Batteries**. Disponível em: <<http://batteryuniversity.com>>. Acesso em 08 ago. 2012.

21. ONU. **Brasil é o sétimo maior consumidor de energia do mundo, diz Banco Mundial.** Disponível em: <<http://www.onu.org.br/brasil-e-o-setimo-maior-consumidor-de-energia-do-mundo-diz-banco-mundial/>>. Acesso em 05 jul. 2014.
22. T.W.B. Group. **Global Tracking Framework Puts Numbers to Sustainable Energy Goals.** Disponível em: <<http://www.worldbank.org/en/news/feature/2013/05/28/Global-Tracking-Framework-Puts-Numbers-to-Sustainable-Energy-Goals>> Acesso em em 05 jul. 2014.
23. ENERGY.GOV. **About the fuel cell technologies office.** Disponível em: <<http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells-basics>>. Acesso em 02 jun. 2014.
24. SILVA, B.B.R. **Obtenção de polieletrólitos a partir de copolímero estireno-indeno para aplicação em célula a combustível tipo PEM.** Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas. Metalurgia e de Materiais - PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. p. 125. 2010.
25. AMICO, S.C. **Desenvolvimentos de membranas para células a combustível de eletrólito polimérico.** Porto Alegre, LAPOL, 2007.
26. HADGRAFT, R.H.G.J. **Transdermal Drug Delivery.** 2 ed., New York: M. Dekker, 2003.
27. R.A.F. Jr. **Molecular Transport and Sortation.** Nanomedicine. v. 1. Califórnia, Basic Capabilities Research Fellow Institute for Molecular Manufacturing Palo Alto, 1999.
28. OH, K.; CHIPPAR,P.; JU, H. Numerical study of thermal stresses in high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p. 2785-2794, 2014.
29. GUAN, T.; ALVFORS,P.; LINDBERGH, G. Investigation of the prospect of energy self-sufficiency and technical performance of an integrated PEMFC (proton exchange membrane fuel cell), dairy farm and biogas plant system. **Applied Energy**. v. 130, p. 685-691, 2014.
30. MARKETS, F.C. **PEMFC - Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells Portal Page.** Disponível em: <http://www.fuelcellmarkets.com/fuel_cell_markets/proton_exchange_membrane_fuel_cells_pemfc/4,1,1,2502.html>. Acesso em 07 jun. 2014.

31. GERALDES, A.N. **Obtenção de membranas poliméricas fluoradas para uso em células a combustível.** Doutorado, Programa de Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais. Autarquia Associada a Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 111, 2008.
32. LI, H.-Y. et al. Composite membranes of Nafion and poly(styrene sulfonic acid)-grafted poly(vinylidene fluoride) electrospun nanofiber mats for fuel cells. **Journal of Membrane Science.** v. 466, p. 238-245, 2014.
33. PERLES, C.E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros.** v. 18, p. 281-288, 2008.
34. KOTZ, J.K.; BEITZ, S. T. **Self-assembled polyelectrolyte systems.** p. 1199-1232, 2008.
35. CHEN, C.; FULLER, T.F. The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane. **Polymer Degradation and Stability.** v. 94, p. 1436-1447, 2009.
36. CHO, K.-Y. et al. Preparation and characteristics of Nafion membrane coated with a PVdF copolymer/recast Nafion blend for direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources.** v.159, p. 524-528, 2006.
37. SHARMA, D.K.; LI, F.; WU, Y. **Electrospinning of Nafion and polyvinyl alcohol into nanofiber membranes:** A facile approach to fabricate functional adsorbent for heavy metals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* v.457, p. 236-243, 2014.
38. SRIVASTAVAB, X.Z. et al. Atomistic Simulation of Conduction and Diffusion Processes in Nafion Polymer Electrolyte and Experimental Validation. **J. Electrochem. Soc.** v. 154, B82-B87, 2007.
39. SMITHA, B.; SRIDHAR S.; KHAN A.A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review. **Journal of Membrane Science.** v. 259, p. 10-26, 2005.
40. LÖSER, N. **Desenvolvimento de Membranas Mistas a Base de Poli(Indeno) Sulfonado e Pva Reticulado com Objetivo de Aplicação em Célula a Combustível Tipo Pem.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 84, 2011.

41. DARWISH, S. et al. **Electrodeposited metals at conducting polymer electrodes: II- Study of the oxidation of methanol at poly(3-methylthiophene) modified with Pt-Pd co-catalyst.** Topics Catalysis, v. 47, p. 73-83, 2008.
42. SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes.** Elsevier, Kidlington, 1995.
43. SOUZA, J.F. **Desenvolvimento de membranas de polissulfona para a imobilização de lipase.** Mestrado, Programa de Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias de Sul, Caxias do Sul, p. 124, 2006.
44. CROSBY, A.N. et al. **Chirality in industry II: Develop ments in the manufacture and applications of optic ally active compounds.** John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
45. GLAVCHEV, I.; NIKOLOV,R.N.; VALCHEV, P. Determination of evaporation rates of mixed solvents with the formation of thin films for membranes. **Polymer Testing.** v. 22, p. 529-532, 2003.
46. OHRING, M. **Materials Science of Thin Films.** A. Press, San Diego, 2002.
47. SIGAUD, L.M. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos.** Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, PUC, Rio de Janeiro: RJ, 2005.
48. WAGNER Jr. et al. **Extrusion Process.** 2. ed. E.M. Mount, and H.F. Giles, Editors, William Andrew Publishing, Oxford, p. 3-11, 2014.
49. BEATRICE, C. A. G. **Estudo das Propriedades Reológicas de Nanocompósitos para a Produção de Filmes Tubulares.** Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
50. INDUSTRIAL, S. N. D. A. **Extrusão de plásticos.** Lauro de Freitas - BA, SENAI/DN, p. 99, 1998.
51. INDUSTRIAL, S. N. D. A. **Extrusão de filmes.** Lauro de Freitas - BA, SENAI/DN, p. 79, 1997.
52. GAP. **Extrusoras.** Disponível em: ,<http://www.gapitaly.com/>>. Acesso em: 05 jul. 2014.

53. TANG, D. et al. A physical simulation of longitudinal seam welding in micro channel tube extrusion. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 214, p. 2777-2783, 2014.
54. D'AVILA, R. E .S. B. M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São carlos, Ed UFSCAR, 2005.
55. BIANCHI, R.F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. Mestrado, Programa de Pós-Graduação Ciência e Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo: SP, 2002.
56. INDUSTRY, C. **Advances in Sol-Gel technology**. Donna Campbell,Troy, 2001.
57. MENNING, H. S. M. **Wet Coating Technologies for Glass, in The Sol-Gel Gateway, T.S.-G. Gateway**. INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, 2000.
58. CENTER, M. N. T. **Spin Coating Theory**. University of Louisville. Disponível em:
<<http://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf>>. Acesso em: 08 jul. 2014.
59. HESS, W. F. D. S. A. B. D. A mathematical model for spin coating polymer resists. **J Appl. Phys.** V.56, p. 1199, 1984.
60. HELLSTROM, S. L. **Basic Models of Spin Coating**. Coursework for Physics. Stanford University, Stanford, 2008.
61. JR, S. V. C. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed., São Carlos:SP, Editora Artliber, p. 280, 2006.
62. AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. v. 1. Barueri: SP, Editora Manole, p. 288, 2007.
63. MONTEIRO, E .F. L. B. G. S. E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro, E-Papers, p. 366, 2001.
64. RODRIGUES, M. A. **Propriedades Eletroquímicas e Eletrocônicas de Poli(ailina) preparada quimicamente**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 127, 1991.
65. GARCIA, C. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas, Cebrap, p.267, 2002.

66. Silva, M.V. et al. Reação de sulfonação do poli-{estireno co-ácido acrílico} paracondutores iônicos. **XVI Encontro de Química da Região Sul**. 2008.
67. PAULA, M. M. S. et al. **Poliestireno-co-ácido acrílico sulfonado**. Anel Marcas e Patentes Ltda, F.E.d.C.-F. (BR/SC), 2009.
68. WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2. ed. New Jersey, Wiley-VCH, 2000.
69. PACHECO, F.S. et al. **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos**. Virtual Química, p. 516-537, 2013.
70. ZIMA, J. B .A. G. F. A. M. J. Polarographic and voltammetric determination of carcinogenic nitro and amino derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Electroanal**. v. 13, p. 799-803, 2001.
71. PÉREZ-HERRANZ, D. C. Et al. **Estudo Cronopotenciométrico de Membranas de Troca-Iônica com Soluções de Sulfato de Sódio e Ferro**. VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2012.
72. MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York, John Wiley & Sons, 1987.
73. CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, p. 796-804, 2006.
74. BISQUERT, J. et al. Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO₂ Nanoporous in Aqueous Solution. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 104, p. 2287-2298, 2000.
75. GONZALEZ, E. A. T. E. R. **Eletroquímica**. 2. ed., Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
76. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2001.
77. OENNING, L. W. **Entrecruzamiento, sulfonación e incorporación de nanopartículas metálicas en membranas de Poli (estireno-co-ácido acrílico) y su implicación en celdas de combustible**. Centro de Investigación em Química Aplicada, Saltillo, 2012.