



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Membranas de poli(vinilpiridina)/cloreto de cobalto: obtenção
e avaliação das propriedades térmicas e de condução protônica**

Trabalho de Conclusão de Curso

Aluna: Luiza Ferreira Domingos
Orientador: Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Co-orientadora: Paula Nunes de Oliveira

Florianópolis, novembro de 2008.

(...) Porque um dia é preciso parar de
sonhar, tirar os planos das gavetas e, de algum
modo, começar (...)

Amyr Klink

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que sempre esteve ao meu lado me guiando para a realização deste trabalho.

Em especial agradeço a minha família, minha mãe, minhas irmãs Marina e Mayza e meu avô pelas palavras de incentivo e de carinho.

Aos professores do grupo de estudo em materiais poliméricos – POLIMAT- em especial ao Prof. Dr. Alfredo T. N. Pires, pela orientação, paciência e dedicação.

A doutoranda Paula Nunes de Oliveira pela grande ajuda e dedicação.

A Marly pela a colaboração na obtenção das análises térmicas.

A todos os colegas do POLIMAT pela ajuda e amizade.

Aos colegas do curso pelos momentos juntos.

As pessoas que amo, pelo apoio, incentivo e carinho, Leonardo, Anna, Gilmara e Emily.

As amigas Fernanda, Jaqueline, Nataly e Márcia pelas palavras de carinho.

A Universidade Federal de Santa Catarina pela estrutura.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE GERAL

Agradecimentos.....	III
ÍNDICE GERAL.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	VIII
RESUMO.....	IX
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Polímeros.....	3
2.2 Complexos Polímero-Metal.....	3
2.3 Membranas.....	4
2.4 Polímeros Condutores.....	4
3. OBJETIVOS.....	6
3.1 Objetivo Geral.....	6
3.2 Objetivos Específicos.....	6
4. METODOLOGIA.....	7
4.1 Materiais.....	7
4.2 Preparação das Membranas.....	7
4.3 Caracterização.....	8
4.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	8
4.3.2 Análises Térmicas.....	8
4.3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	8
4.3.2.2 Termogravimetria.....	9
4.3.3 Absorção de água.....	10
4.3.4 Condutividade Elétrica.....	10
4.3.5 Condutividade Protônica.....	10
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
5.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	12
5.2 Análises Térmicas.....	14

5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	14
5.2.2 Termogravimetria.....	15
5.3 Absorção de Água.....	18
5.4 Condutividade Elétrica.....	19
5.5 Condutividade Protônica.....	20
6. CONCLUSÕES.....	22
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Condutividade elétrica de alguns materiais a temperatura ambiente.....	5
Figura 2 – Estrutura das unidades monoméricas dos polímeros poli (4-vinilpiridina) (P4VP) e poli (2-vinilpiridina) (P2VP).....	7
Figura 3 – Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica.....	11
Figura 4 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P4VP e membranas P4VP/CoCl ₂ , nas proporções indicadas, na região de 4000 a 400 cm ⁻¹ . Ampliação da região de 1750 a 1300 cm ⁻¹	12
Figura 5 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P2VP e membranas P2VP/CoCl ₂ , nas proporções indicadas, na região de 4000 a 400 cm ⁻¹ . Ampliação da região de 1750 a 1300 cm ⁻¹	14
Figura 6 – Curva termogravimétrica para o polímero P4VP puro.....	15
Figura 7 – (A) Curvas termogravimétricas e (B) derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero P4VP e as membranas formadas a partir do sistema P4VP/CoCl ₂	16
Figura 8 – Curva termogravimétrica para o polímero P2VP puro.....	17
Figura 9 – (A) Curvas termogravimétricas e (B) derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero P2VP e as membranas formadas a partir do sistema P2VP/CoCl ₂	17

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da T_g das membranas P4VP/CoCl ₂ e dos polímeros puros.....	14
Tabela 2 – Valores em percentagem de máxima absorção de água para as membranas P4VP/CoCl ₂	18
Tabela 3 – Condutividade elétrica das membranas e dos polímeros puros.....	19
Tabela 4 – Condutividade protônica das membranas.....	20

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

DSC	Calorimetria exploratória diferencial
I	Corrente
L	Espessura
$m_{\text{água absorvida}}$	Massa de água absorvida
m_{molhada}	Massa da membrana molhada
m_{seca}	Massa da membrana seca
P2VP	Poli(2-vinilpiridina)
P4VP	Poli(4-vinilpiridina)
PEMFCs	Membranas de eletrólito polimérico para célula a combustível
R_A	Resistência da área da membrana
R_{cel}	Resistência da célula
R_{elt}	Resistência do eletrólito
R_m	Resistência da membrana
SCE	Eletrodo de calomelano saturado
T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
T_m	Temperatura de fusão
ΔE	Diferença de potencial
K	Condutividade
ρ	Resistividade

RESUMO

O trabalho consiste no preparo de membranas formadas pelo sistema poli(vinilpiridina) e cloreto de cobalto hexahidratado. As membranas foram preparadas e caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, testes de absorção de água e condutividades elétrica e protônica. Os espectros na região do infravermelho indicam uma significativa interação polímero/metal através dos átomos de nitrogênio dos anéis de piridina com o íon Co^{2+} . Os valores de T_g obtidos pela análise de calorimetria exploratória diferencial indicam que a mobilidade da cadeia dos polímeros apresenta comportamentos distintos com relação à posição do nitrogênio no anel piridínico. As curvas termogravimétricas mostraram que as membranas apresentam estabilidade até a temperatura da ordem de 300 °C. A retenção de água pelas membranas P4VP/ CoCl_2 foi significativa, chegando em alguns casos a 25% em peso, ao contrário das membranas P2VP/ CoCl_2 , que se dissolveram durante o processo de absorção. Os resultados de condutividade elétrica e protônica, da ordem de $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ e $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente, destacam a potencialidade do uso dessas membranas em células a combustível.

1. INTRODUÇÃO

O consumo intenso de energia elétrica, os problemas ambientais e o esgotamento de combustíveis fósseis pelo uso indiscriminado do petróleo resultaram na procura de novas fontes de energia limpa. A modernização da tecnologia na produção de energia e sistemas de estocagem contribuiu para o desenvolvimento sustentável da sociedade.

Em busca de exigências internacionais de baixas emissões de poluentes, como fontes alternativas ressaltam-se o metanol, etanol, energia solar, gás natural e células a combustíveis. A célula a combustível é um conversor eletroquímico de operação contínua, devido à alimentação constante de um combustível (gases reagentes) e se destaca por sua ausência ou baixa emissão de poluentes na conversão eficiente de energia química em elétrica.¹

As células a combustíveis de membranas trocadoras de prótons ganham especial atenção, pois são promissoras como alternativa para motores a combustão, elas operam a temperaturas, entre 80° e 90°C e são compostas basicamente de uma membrana polimérica capaz de permitir a troca de prótons.¹

As membranas de eletrólito polimérico para célula a combustível (*polymer electrolyte membrane fuel cells* PEMFCs) são compostas por um eletrólito de condução protônica que contém grupos iônicos que podem sofrer ionização e são utilizados geralmente em processos onde é aplicada uma diferença de potencial, funcionando como uma barreira seletiva de íons, impermeável aos gases reagentes e separando os eletrodos.² As características específicas requeridas para tal são alta estabilidade química e térmica, boa resistência mecânica, baixa permeabilidade às espécies reagentes, seletividade e alta condutividade iônica.³

As membranas de Nafion são consideradas material padrão para PEMFCs, no entanto elas apresentam algumas limitações, como a pobre condutividade iônica com baixa umidade e/ou alta temperatura, a suscetibilidade a degradação a altas temperaturas e o custo das membranas.⁴ Com o intuito de sanar algumas destas limitações estão sendo realizadas pesquisas com membranas formadas com diferentes matérias.

A preparação de membranas condutoras a partir de complexos polímero/metal é atrativa para aplicações industriais. Os complexos polímero/metal são compostos constituídos de um polímero que contem um grupo ligante complexado com um metal.⁵ Esse novo material pode apresentar propriedades distintas dos componentes puros. Dentro deste contexto ressaltam-se vários estudos envolvendo poli(vinilpiridinas) e cloretos de cobre, cobalto e paládio^{6,7}, perclorato de zinco⁸ e nitrato de cobre⁹.

As propriedades físicas de um polímero podem ser modificadas pela mistura de polímeros com sais inorgânicos, obtendo assim melhores propriedades térmicas e mecânicas. Polímeros contendo nitrogênio têm sido utilizados para formar complexos metálicos com metais de transição, como as poli(vinilpiridinas). Esta classe de polímeros contém um átomo de nitrogênio na posição *orto* ou *para* do anel piridínico, e formam complexos através da interação ácido/base com os íons metálicos.¹⁰ O sistema polímero/metal tem sido de interesse de muitos pesquisadores, estes têm aplicações diversas como em sínteses orgânicas¹¹, no tratamento de água¹² e em medicamentos¹³.

Estudos envolvendo poli(vinilpiridinas) em membranas de célula a combustível têm sido feitos com ácido fosfórico¹⁴ e destacam a potencialidade dessa classe de polímeros para o uso em células a combustível. A modificação dos métodos de obtenção a inserção de íons metálicos, são aspectos interessantes e que merecem a devida atenção e pesquisas. Assim, neste trabalho, serão estudadas as formações das membranas a partir das poli(vinilpiridinas) com o íon Co(II) no sentido de obter novos materiais estáveis química e termicamente e que possam ser aplicados como condutores protônicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

Polímero é definido como uma substância caracterizada por uma repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos, ou grupo de átomos, de maneira que mudanças na massa molar por acréscimo ou remoção de unidades monoméricas não alteram as propriedades gerais. Estas macromoléculas podem se tornar muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena, possuindo propriedades físico-químicas diferentes das unidades monoméricas.¹⁵

Por apresentar elevada viscosidade em solução, devido às interações entre as macromoléculas, os polímeros apresentam a capacidade de formar filmes, pela evaporação do solvente da solução do polímero, enquanto que as soluções de substâncias de baixa massa molar geram cristais ou pós.

Os polímeros podem ser classificados de acordo com seu arranjo macromolecular. Um polímero cristalino apresenta uma estrutura regular repetitiva rigidamente compactada, formando uma estrutura. O polímero semicristalino apresenta uma estrutura organizada em algumas regiões e um polímero amorfo que tem sua estrutura orientada aleatoriamente e entrelaçada.

2.2 Complexos Polímero-Metal

Um complexo polímero-metal é caracterizado como sendo resultado de uma interação ácido-base entre “porções” básicas da cadeia polimérica e íons metálicos, através da formação de ligações coordenadas.⁵ As interações dos complexos são favorecidas ou desfavorecidas por efeitos estéreos e/ou conformação da cadeia polimérica, isto faz com que a coordenação dos íons metálicos não se produza necessariamente entre todas as “porções” da cadeia polimérica. A formação dos complexos polímero/metal pode afetar a temperatura de transição vítrea do polímero e provocar mudanças nas propriedades mecânicas.

2.3 Membranas

Membrana é uma barreira seletiva, podendo se apresentar como filme poroso ou denso. Nas membranas porosas os tamanhos dos poros limitam a passagem das moléculas a serem permeadas. Quando a membrana é densa, as moléculas primeiramente difundem por adsorção na superfície, seguida da difusão através membrana. As membranas podem ser aplicadas em processos de purificação de água ¹⁶ e separação de gases ¹⁷.

2.4 Polímeros Condutores

Os polímeros podem apresentar condutividade elétrica ou protônica. A condutividade elétrica nos polímeros se deve a presença de elétrons π deslocalizados podendo ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações e conservando a estabilidade da macromolécula. Estes polímeros apresentam preferencialmente anéis aromáticos ou insaturações alifáticas conjugadas.

A variação da condução elétrica dos polímeros pode ser afetada pela adição de outros componentes ao material, como cargas, estabilizantes, solventes, plastificantes e outros aditivos. Um exemplo interessante ocorre no polímero polianilina, onde a condutividade varia 10 ordens de grandeza quando é realizada uma dopagem química em solução ácido aquosa.¹⁸ A morfologia é relevante na condutância dos materiais poliméricos, nos polímeros semicristalinos a condutância varia nas regiões cristalinas e amorfas.¹⁹ A Figura 1 exemplifica diferentes materiais condutores, semicondutores e isolantes e a faixa característica de sua condutividade eletrônica.²⁰

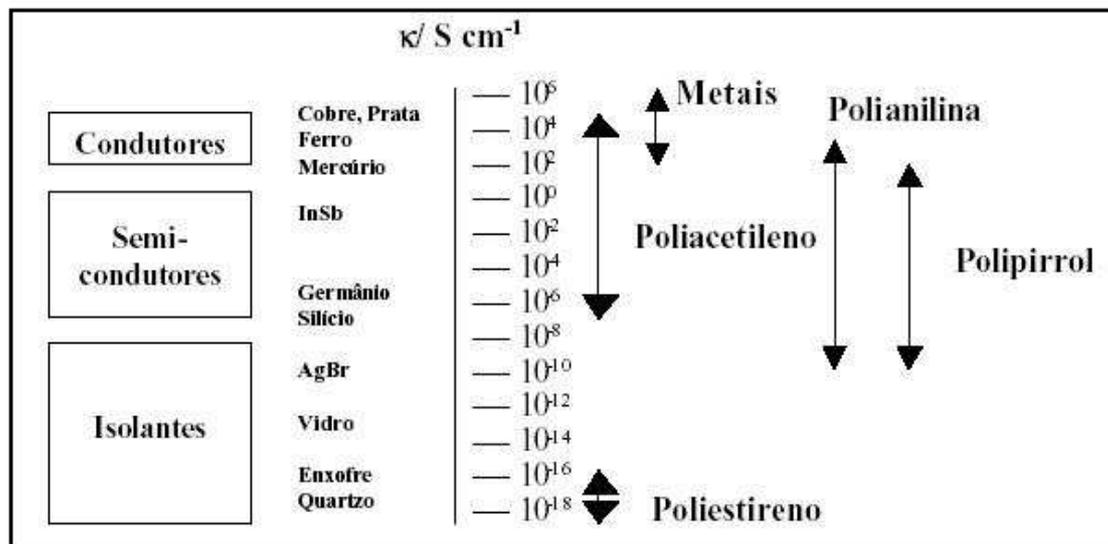


Figura 1 - Condutividade elétrica de alguns materiais a temperatura ambiente.

A condutividade protônica ocorre por troca iônica ou por difusão. A troca iônica ocorre quando os grupos iônicos do polieletrólito sofrem ionização, formando uma barreira polimérica contendo heteroátomos, bons doadores de elétrons e um sal solúvel na matriz polimérica que apresenta uma boa condutividade iônica, superior a 10^{-6} S.cm⁻¹. Esta barreira polimérica é útil em processos onde é aplicada uma diferença de potencial, formando uma barreira seletiva separando os eletrodos e impermeável aos gases reagentes. Na condução protônica por difusão, os prótons são conduzidos por moléculas de água adsorvidas na membrana através do processo da formação e quebra de ligações de hidrogênio.²¹ O mecanismo de condutividade pode ser explicado pelo processo de difusão, onde os prótons passam pelo processo de solvatação e dessolvatação pelas moléculas de água na membrana. Este é o mecanismo sugerido para as membranas de Nafion que são consideradas material padrão para célula a combustível. As membranas de Nafion são constituídas por poli(perfluoro ácido sulfônico) e apresentam algumas limitações para o uso em células a combustível: condutividade iônica baixa sob umidade baixa e/ou temperatura alta, degrada a altas temperaturas e elevado custo.²²

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Obter material polímero/metálico com propriedades condutoras protônicas que apresente estabilidade térmica e química.

3.2 Objetivos Específicos

✓ Preparar membranas a partir da mistura dos polímeros poli(4-vinilpiridina) ou poli(2-vinilpiridina) e cloreto de cobalto II em diferentes proporções polímero/sal (unidade monomérica/mol);

✓ Avaliar e caracterizar a interação entre os polímeros e o metal através da técnica espectroscopia na região do infravermelho;

✓ Estudar a estabilidade térmica das membranas através das técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial;

✓ Determinar a absorção de água das membranas quando submetidas à umidade relativa específica;

✓ Caracterizar a condução protônica e elétrica das membranas;

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Foram utilizados os polímeros poli(4-vinilpiridina) (P4VP) e poli(2-vinilpiridina) (P2VP) comercial produzido pela Científica Polymer Produtos, com massa molar média de $200.000 \text{ g mol}^{-1}$. A fórmula estrutural da unidade monomérica dos polímeros está apresentada na Figura 2. Ácido clorídrico (HCl) e o sal cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), foram fornecidos pela Nuclear. Os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

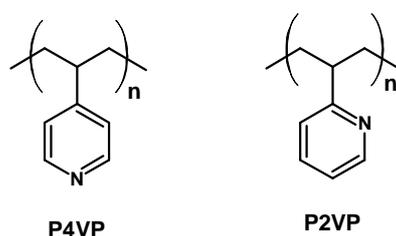


Figura 2 - Estrutura das unidades monoméricas dos polímeros poli(4-vinilpiridina) (P4VP) e poli(2-vinilpiridina) (P2VP) respectivamente.

4.2 Preparação das membranas

Foram obtidas as membranas a partir do sistema polímero/metálico utilizando-se uma quantidade fixa dos polímeros (0,5 g) e diferente número de moles do metal em relação à unidade monomérica do polímero. O sal do metal e os polímeros foram inicialmente dissolvidos separadamente em uma solução aquosa 0,01 mol/L de ácido clorídrico. Em seguida a solução do sal foi lentamente adicionada à solução de polímero. A solução contendo a mistura foi mantida sob agitação durante 3 horas, sendo posteriormente vertida em placa de poliestireno para evaporação do solvente à temperatura ambiente. As membranas formadas foram secas em estufa a vácuo em temperatura de 60°C . As composições estudadas para as membranas P4VP/ CoCl_2 e P2VP/ CoCl_2 foram 4:1, 2:1 e 1:1 mol da unidade monomérica/mol do sal.

4.3 Caracterização

4.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

As membranas P4VP/CoCl₂ e P2VP/CoCl₂ foram avaliadas e caracterizadas através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, cuja análise é baseada na absorção e emissão de energia eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. As ligações químicas dos compostos possuem frequências de vibração específicas que correspondem a níveis de energia, tais frequências irão depender das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e geometria molecular.²³

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin–Elmer modelo 16 PC, operando na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹ em pastilhas de KBr. As amostras utilizadas foram as membranas formadas pelo sistema polímero/metal a diferentes composições dos componentes.

4.3.2 Análises Térmicas

4.3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

Através da calorimetria exploratória diferencial pode-se estudar a influência da concentração do sal na amostra através da temperatura de transição vítrea. A técnica de DSC consiste na comparação da temperatura da amostra e uma amostra inerte de referência à medida que a amostra é aquecida a uma velocidade constante. Pode-se assim, fazer avaliações quantitativas das transições térmicas, tais como a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), valores da variação de entalpia e a temperatura de transição vítrea (T_g).

As temperaturas de transição vítrea das membranas foram determinadas fazendo-se duas corridas. A primeira corrida foi feita numa taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de 50 mL min^{-1} de N_2 , para a retirada de água ou resíduo de solvente na amostra. A segunda foi realizada após o resfriamento lento, até a temperatura ambiente, permanecendo a amostra no interior do equipamento, sendo então aquecida novamente a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob o fluxo de 50 mL min^{-1} de N_2 até a temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. O equipamento utilizado foi DSC-50 da Shimadzu®.

4.3.2.2 Termogravimetria

Por meio da análise termogravimétrica pode-se estudar a estabilidade térmica das membranas. A análise termogravimétrica é a técnica na qual a mudança da massa da substância é medida em função da temperatura ou tempo quando submetida a uma programação controlada. Esta análise é utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros e dos produtos formados.

Para as medidas de análise térmica foi utilizado um analisador termogravimétrico (TG) modelo TGA-50 da Shimadzu®. As medidas foram efetuadas com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. A análise foi realizada em um porta-amostra de platina, sob o fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} . As amostras utilizadas foram as membranas formadas pelo sistema polímero/metal a diferentes composições dos componentes.

4.3.3 Absorção de Água

Para os estudos de absorção máxima de água, as membranas de P4VP/CoCl₂ com dimensões de 30 x 30 mm foram secas em estufa a vácuo a temperatura de 60 ° C, até atingirem peso constante, sendo posteriormente acondicionadas em um sistema vedado com umidade relativa controlada. A umidade relativa utilizada no experimento foi de 57 %, obtida a partir de uma solução saturada de NaBr acondicionada no interior do sistema. A massa de água absorvida foi registrada em intervalos de tempos até a obtenção de massa constante. A massa máxima de água absorvida foi calculada utilizando a equação 1:

$$m_{\text{Água absorvida}} \% = \frac{(m_{\text{molhada}} - m_{\text{seca}}) \times 100}{m_{\text{seca}}} \quad (1)$$

4.3.4 Condutividade Elétrica

Para medir a condutividade elétrica das membranas e dos polímeros puros foi utilizado o método de duas pontas através do eletrômetro Keithley 6517A. Foram medidas as condutividades volumétrica e superficial utilizando uma célula modelo Keithley 8009 Resistivity Test Fixture. Este método foi utilizado devido à detecção de valores de correntes muito baixos, a medida é feita diretamente, medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um corpo elétrico. Todas as medidas foram realizadas em um ambiente com umidade relativa de 43% (± 3%).

4.3.5 Condutividade Protônica

A condutividade protônica foi medida utilizando uma célula eletroquímica de vidro como a descrita por Slade e col.24 e representada na Figura 3. Foram utilizadas como eletrodo de trabalho duas placas de platina conectadas a uma fonte de força Keithley 6220.

Os eletrodos ficaram imersos em solução ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ em meio etanólico, e aplicadas correntes que variaram de 0,001 mA a 10 mA. Foram utilizados dois eletrodos de calomelano saturado (SCE) como eletrodos de referência. Os eletrodos ficaram a uma distância fixa das membranas, por capilares de Luggin e conectados a um eletrômetro Keithley 6517A, obtendo assim a medida de diferença de potencial, através dos eletrodos, entre os dois compartimentos da célula. Ao se aplicar uma corrente há um fluxo de prótons entre os compartimentos que faz com que haja uma diferença de potencial entre os dois compartimentos que foi detectada através dos eletrodos de referência. O coeficiente angular obtido do gráfico da diferença de potencial versus a corrente aplicada fornece a resistência da célula ($\Delta E = IR_{cel}$). A resistência da membrana é definida pela diferença entre a resistência da célula e do eletrólito, medida sem a presença da membrana ($R_m = R_{elt} - R_{cel}$). A resistência da área da membrana foi calculada multiplicando a resistência da membrana pela área da membrana (2,54 cm²) que ficará em contato com a solução ($RA = R_m \cdot A$), e a razão deste valor pela espessura da membrana fornece a resistividade da membrana ($\rho = RA/L$, onde L é a espessura). A condutividade da membrana é o inverso do valor da resistividade da mesma ($\kappa = L/RA$).

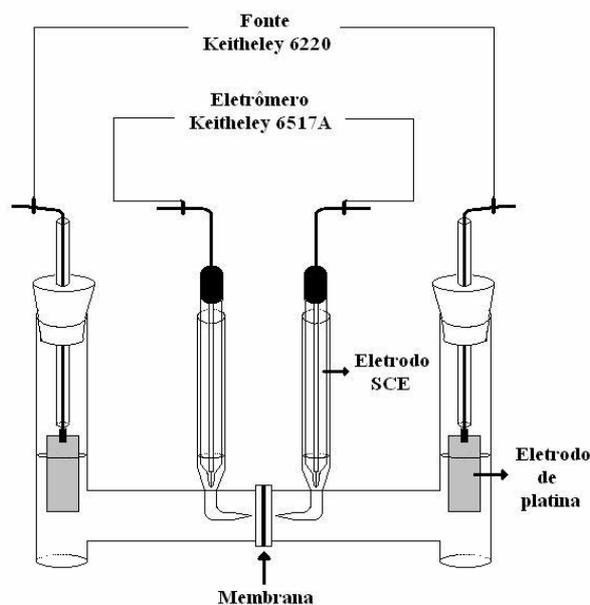


Figura 3 – Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Com base nos espectros vibracionais na região do infravermelho, através da caracterização dos deslocamentos de bandas do P4VP e P2VP foram analisados os aspectos de coordenação dos complexos polímero/metal a diferentes composições dos componentes. Na figura 4 estão apresentados os espectros do polímero P4VP e das membranas P4VP/CoCl₂, nas proporções 4:1, 2:1 e 1:1 (unidade monomérica/mol). O polímero P4VP apresenta bandas em 1598, 1557 1051, 993 e 627 cm⁻¹.²⁵ A banda em 1598 cm⁻¹ esta relacionada com a vibração de estiramento C-N, na posição *para* do anel piridínico.

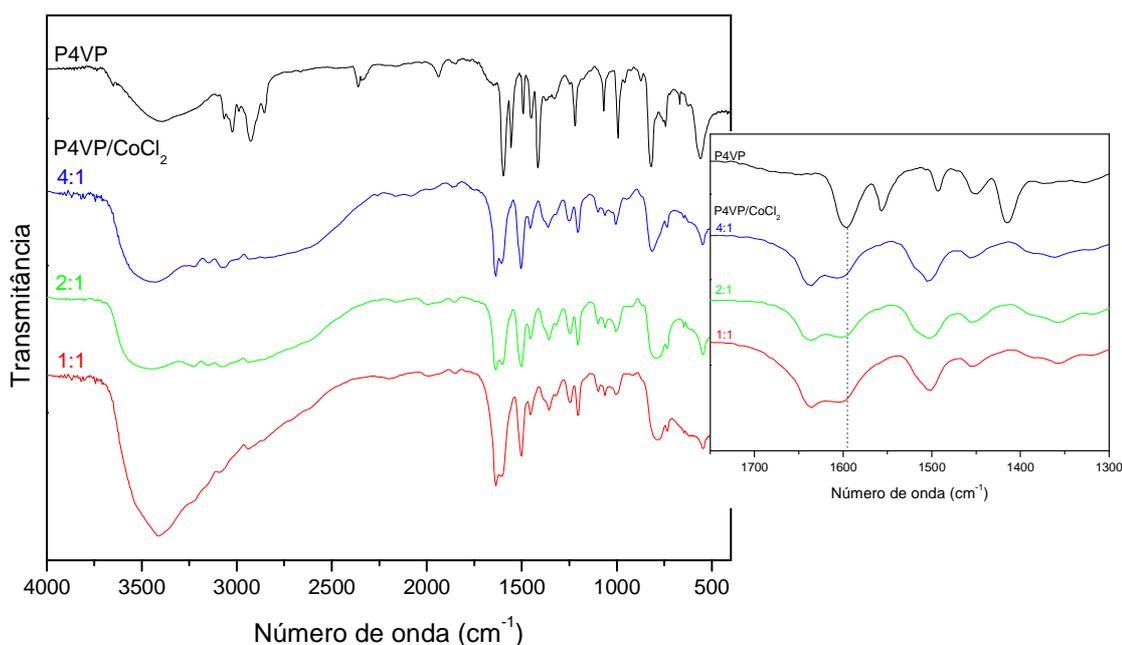


Figura 4 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P4VP e membranas P4VP/CoCl₂, nas proporções indicadas, na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Ampliação da região de 1750 a 1300 cm⁻¹.

A ligação nitrogênio piridínico e cobalto(II) ocorre por doação do par eletrônico do nitrogênio e provoca o deslocamento da banda característica do polímero, o deslocamento CN, para número de onda maior, caracterizando a complexação. Este deslocamento pode ser visualizado mais claramente na ampliação da região de 1750 a 1300 cm^{-1} (Figura 4). O deslocamento máximo no número de onda foi de 38 cm^{-1} .

Na Figura 5 estão apresentados os espectros do polímero P2VP e das membranas P2VP/CoCl₂, nas proporções 4:1, 2:1 e 1:1 (unidade monomérica/mol). O polímero P2VP apresenta bandas em 1594, 1473, 1433, 993 e 625 cm^{-1} .²⁵ A banda em 1594 cm^{-1} esta relacionada com a vibração de estiramento C-N, na posição *orto* do anel piridínico. A posição *orto* do nitrogênio do anel piridínico esta estruturalmente mais impedida à complexação que a posição *para*. Este fato leva a um deslocamento máximo, da banda principal do polímero, menos acentuado (22 cm^{-1}) que quando na posição *para* (38 cm^{-1}), como observado na ampliação da região de 1750 a 1300 cm^{-1} da Figura 5. O aparecimento de duas bandas na região de 1600 cm^{-1} , uma referente ao nitrogênio piridínico complexado e a outra ao nitrogênio piridínico não complexado, na proporção 1:1 da membrana P2VP/CoCl₂, sugere que há um excesso de sal presente no meio. Esse excesso de sal pode provocar uma acomodação da cadeia polimérica distinta às duas outras proporções (4:1 e 2:1) levando ao aparecimento da banda referente ao nitrogênio piridínico não complexado.

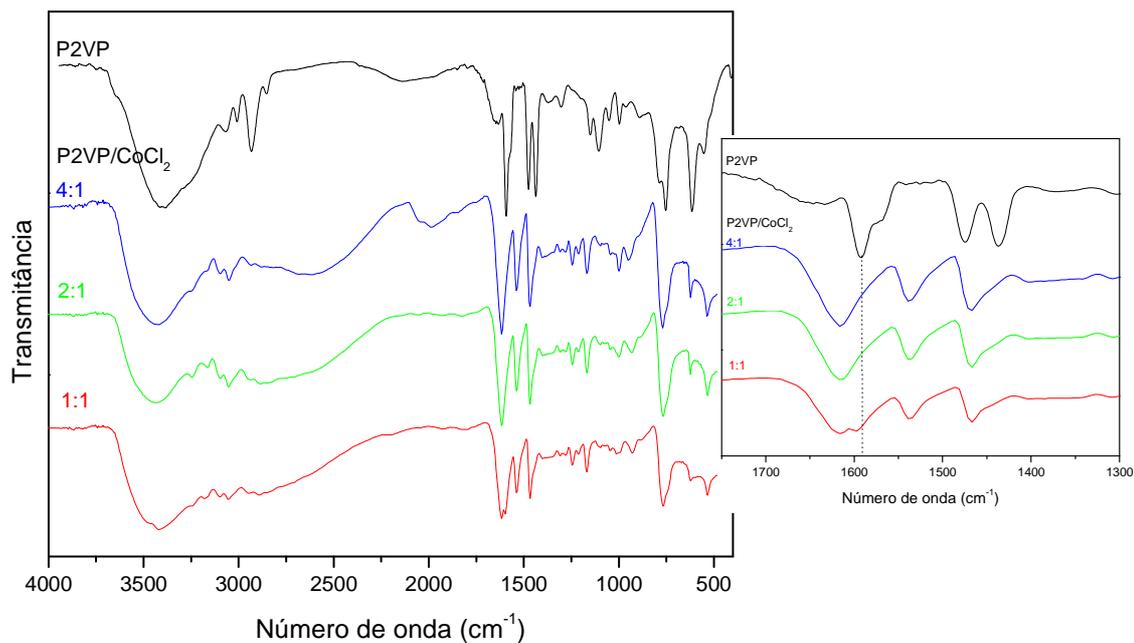


Figura 5 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P2VP e membranas P2VP/CoCl₂, nas proporções indicadas, na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Ampliação da região de 1750 a 1300 cm⁻¹.

5.2 Análises Térmicas

5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

A partir das curvas de calorimetria exploratória diferencial, obteve-se a temperatura de transição vítrea (T_g) listados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores da T_g das membranas P4VP/CoCl₂ e dos polímeros puros.

Membranas	Valores de T_g (C°)	
	P4VP	P2VP
Polímero puro	154	94
4:1	125	128
2:1	123	144
1:1	123	146

Como pode ser observado na Tabela 1, as temperaturas de transição vítrea das membranas de P4VP/CoCl₂ apresentaram um decréscimo de 31 °C. Sugere-se que a formação da ligação do nitrogênio piridínico/Co(II), na posição *para*, provoque o afastamento das cadeias poliméricas. Os valores de T_g são próximos, apesar do número de mols de CoCl₂ em relação ao polímero ser distinto em cada membrana. Este comportamento pode ser atribuído a uma distribuição uniforme na formação das ligações polímero/metal e a uma acomodação semelhante das cadeias poliméricas, com a formação das membranas.

As membranas de P2VP/CoCl₂ apresentam um aumento gradativo da T_g, à medida que a concentração do íon de cobalto foi aumentada, tendo chegado a 146°C. Sugere-se que a posição *orto* do nitrogênio favoreça uma interação entre os contra íons e a cadeia polimérica, causando uma redução na mobilidade do anel aromático.

5.2.2 Termogravimetria

A Figura 6 mostra a curva termogravimétrica para o polímero P4VP onde a perda de massa entre 50 e 100 °C deve-se a presença de umidade na amostra. O único estágio de decomposição do polímero se inicia em 335 °C e finaliza-se em 450 °C.

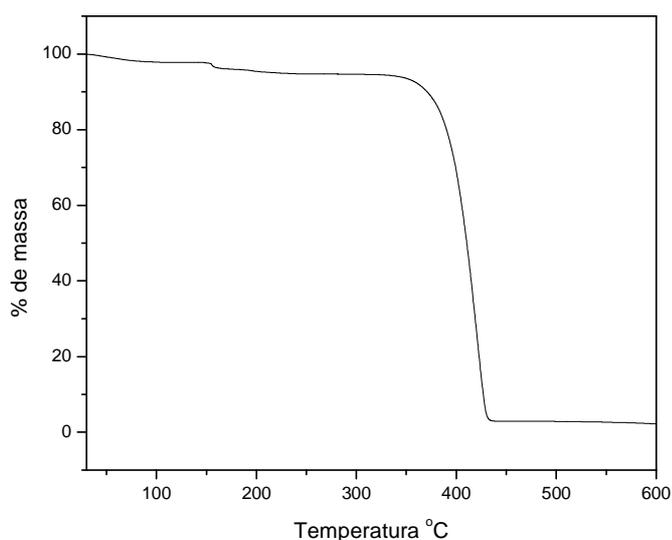


Figura 6 – Curva termogravimétrica para o polímero P4VP puro.

A Figura 7(A) apresenta as curvas termogravimétricas para o polímero P4VP e para as membranas formadas pelo sistema polímero/metal. As membranas apresentam a perda de umidade na faixa entre 50 e 150 °C. E entre 280 °C e 530 °C, sugere-se que ocorre a perda de massa referente degradação da cadeia polimérica, restando cloreto de cobalto (II) que é um sal inorgânico estável termicamente na faixa de temperatura analisada.²⁶

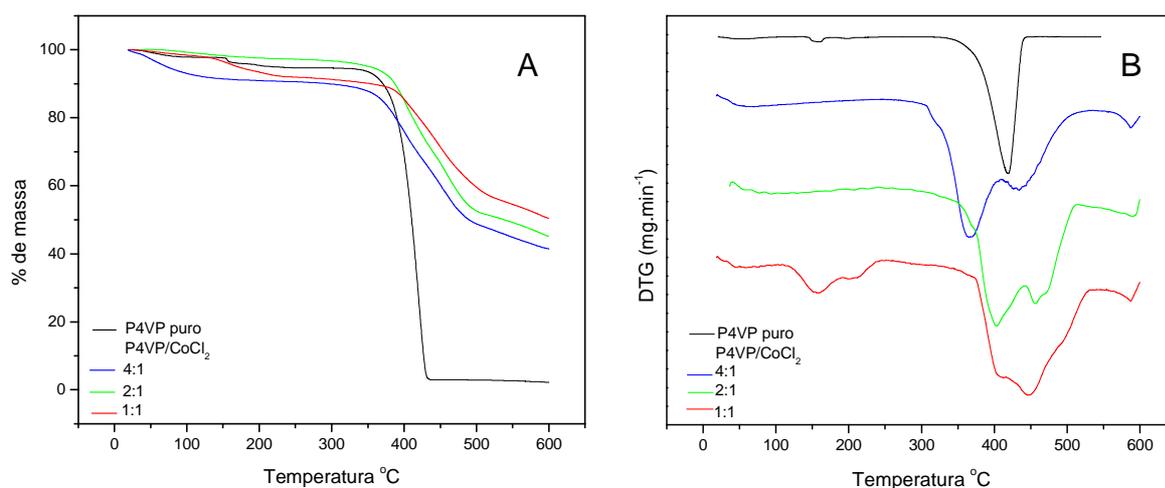


Figura 7 – (A) Curvas termogravimétricas e (B) derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero P4VP e as membranas formadas a partir do sistema P4VP/CoCl₂.

Diferindo do P4VP puro, que apresenta apenas um estágio de degradação, as membranas P4VP/CoCl₂ apresentam dois estágios de degradação. Isto indica uma mudança do mecanismo de degradação quando se tem a formação do complexo polímero/metal, como mostra a Figura 7(B). Este comportamento mostra que a estabilidade térmica do polímero é influenciada pelos íons Co(II).

A Figura 8 mostra a curva termogravimétrica para o polímero P2VP onde a perda de massa entre 50 e 100 °C deve-se a presença de umidade na amostra. O único estágio de decomposição do polímero se inicia em 358 °C e finaliza-se em 475 °C.

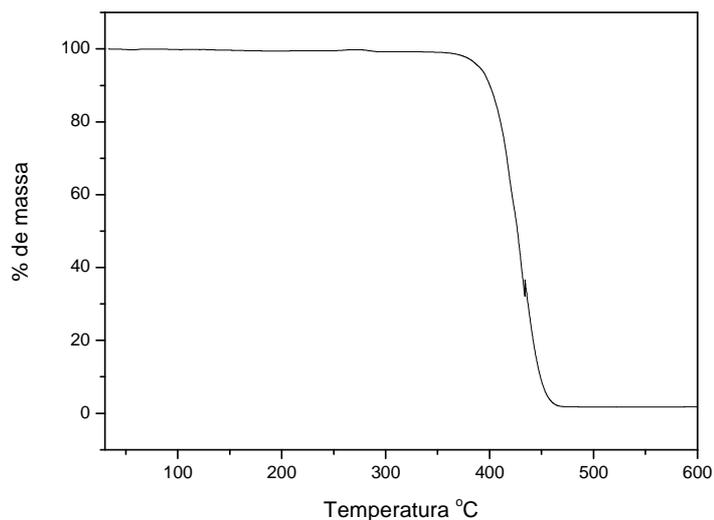


Figura 8 – Curva termogravimétrica para o polímero P2VP puro.

As membranas P2VP/CoCl₂ apresentaram perda de umidade na faixa entre 50 e 100 °C, como pode ser observado na Figura 9(A). E entre 320 °C e 485 °C, como nas membranas P4VP/CoCl₂, sugere-se que ocorre perda de massa referente à degradação da cadeia polimérica, restando cloreto de cobalto (II).²⁶

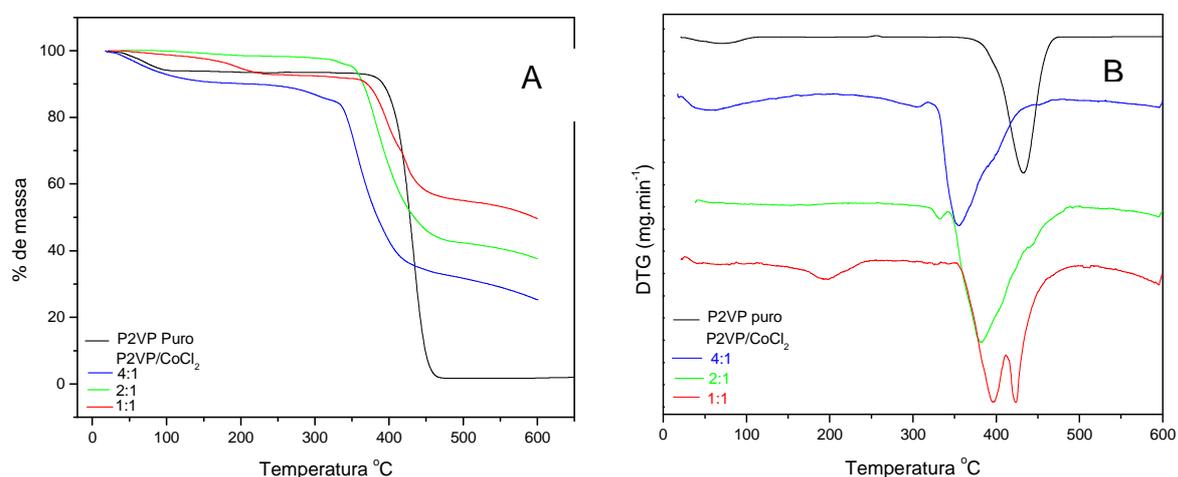


Figura 9 – (A) Curvas termogravimétricas e (B) derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e as membranas formadas a partir do sistema P2VP/CoCl₂.

As membranas P2VP/CoCl₂ apresentam dois estágios de degradação, como mostra a Figura 9(B), denotado por ombros presentes nas curvas de DTG das proporções 4:1 e 2:1 e por picos definidos na proporção 1:1. Como nas membranas com o polímero P4VP, sugere-se que uma mudança do mecanismo de degradação do polímero ocorreu com a formação do complexo.

5.3 Absorção de Água

Os valores, em percentagem, da absorção máxima de água quando as amostras das membranas P4VP/CoCl₂, nas proporções determinadas, foram submetidas à umidade relativa de 57%, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2– Valores em percentagem de máxima absorção de água para as membranas P4VP/CoCl₂.

Membranas P4VP/CoCl ₂	% Máxima de Absorção de H ₂ O
4:1	18
2:1	19
1:1	27

Observa-se na Tabela 2 que a membrana que possui em sua composição uma maior concentração de CoCl₂ absorve uma maior quantidade de água. As membranas P4VP/CoCl₂, nas proporções 4:1 e 2:1 (unidade monomérica/mol), apresentaram valores de absorção muito próximos. Sugere-se que este comportamento se deva a acomodação da cadeia polimérica, estas cadeias estão organizadas de modo semelhante indicando que a complexação ocorreu de maneira uniforme, diferindo da proporção 1:1 onde pode haver metal não complexado entre as cadeias.

As membranas P2VP/CoCl₂, a diferentes proporções dos componentes, e as membranas dos polímeros puros dissolveram-se durante o processo de absorção de água, impossibilitando a aquisição dos dados.

5.4 Condutividade Elétrica

A Tabela 3 mostra os valores de condutividade elétrica das membranas do polímero puro e dos sistemas formados a partir do P4VP/CoCl₂. Para efeito de comparação foram analisados os valores de condutividade elétrica volumétrica. As membranas dos polímeros P4VP e P2VP apresentaram valores de condutividade baixos, $4,8 \cdot 10^{-12}$ e $1,5 \cdot 10^{-12}$ S cm⁻¹, respectivamente, caracterizando estas membranas como materiais isolantes.²⁷ As membranas polímero/metal apresentam valores de condutividade elétrica da ordem de 10³ vezes maiores que os filmes obtidos com os polímeros puros. O mecanismo de condutividade pode se dar de duas formas, por um acoplamento intercadeias e através da sobreposição de orbitais formarem um caminho condutor na cadeia polimérica ou formar este caminho através de pontes entre os contra íons e possivelmente entre as moléculas de água.⁷

Tabela 3– Condutividade elétrica das membranas e dos polímeros puros.

Membranas	Condutividade elétrica (S cm ⁻¹)	
	P4VP	P2VP
Polímero puro	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
4:1	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
2:1	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
1:1	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$

Embora todos os valores de condutividade estejam muito próximos, a condutividade elétrica aumenta com a concentração de cloreto de cobalto nas membranas. Isto corrobora a formação de um caminho condutor na presença do metal, mesmo que os valores de condutividade sejam baixos.

5.5 Condutividade Protônica

Os resultados de condutividade protônica obtidos utilizando as membranas formadas pelos compostos P4VP e P2VP são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4– Condutividade protônica das membranas.

Membranas	Condutividade Protônica (S cm ⁻¹)	
	P4VP	P2VP
4:1	2,5. 10 ⁻⁵	5,7. 10 ⁻⁵
2:1	3,1. 10 ⁻⁵	5,6. 10 ⁻⁵
1:1	5,3. 10 ⁻⁵	1,6. 10 ⁻⁵

A condutividade protônica das membranas foi testada seguindo o procedimento de Slade e col.²⁴, utilizando uma solução etanólica 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Com todas as membranas testadas obtiveram-se resultados de condutividade protônica na ordem de 10⁻⁵ S cm⁻¹. Levando em consideração que as medidas foram realizadas com solução etanólica 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄, os valores de condutividade protônicas foram significativos e evidenciam a potencialidade das membranas atuarem como condutoras protônicas.

Com exceção da membrana 1:1 polímero/metal, as membranas com P2VP, apresentaram maior condutividade que as membranas com P4VP, demonstrando a dependência da condutividade protônica com relação à estrutura *orto* ou *para* do anel piridínico. Os valores de condutividade para as membranas de P4VP/CoCl₂ nas proporções 4:1 e 2:1 unidade monomérica/mol são muito próximos, sendo o processo de condução dependente da quantidade de água, são diretamente proporcionais a absorção de água destas membranas. As membranas P2VP/CoCl₂, nas proporções 4:1 e 2:1, apresentam valores de condutividade iguais, evidenciando uma organização estrutural da cadeia polimérica semelhante.

Um aspecto importante no estudo de novos materiais é esclarecer o mecanismo da condução de prótons. A nível molecular o mecanismo de transporte de prótons ocorre por meio de troca iônica ou por difusão. A troca iônica ocorre quando os grupos iônicos do polieletrólito sofrem ionização, formando uma barreira polimérica contendo heteroátomos, bons doadores de elétrons e um sal solúvel na matriz polimérica. O mecanismo de condução protônica nas membranas com CoCl_2 sugerido é o modelo para o Nafion, onde o mecanismo de condução ocorre por meio de difusão. Os prótons são conduzidos por moléculas de água adsorvidas nas membranas através do processo de solvatação e dessolvatação dos prótons.²²

Os estudos realizados com as membranas formadas pelos complexos polímero/ CoCl_2 mostraram potencial para a aplicação em células a combustível. As análises indicaram a formação de produtos com interação significativa entre o metal e o nitrogênio piridínico dos polímeros. As membranas formadas pelos complexos polímero/ CoCl_2 apresentaram alta estabilidade térmica. Propriedade que é atrativa, uma vez que membranas comerciais como as de Nafion, têm a temperatura de operação limitada. A condutividade elétrica mostrou que um caminho condutor foi formado nas membranas ainda que tenha sido caracterizada como um material isolante. Este baixo valor de condutividade elétrica indica a aplicabilidade das membranas como condutoras protônicas e resultados de condução protônica mostram que o método utilizado para obter as membranas foi eficiente.

6. CONCLUSÕES

O método para a obtenção de membranas de poli(vinilpiridinas)/CoCl₂ mostrou ser eficiente. Os complexos polímero/metálico obtidos são estáveis, com significativa interação entre o metal e os grupos piridínicos da cadeia polimérica.

Os resultados de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria mostraram que as membranas apresentaram estabilidade térmica. O comportamento das membranas de P4VP/CoCl₂ indicou uma distribuição uniforme na formação das ligações polímero/metálico, e a uma acomodação semelhante das cadeias poliméricas. Já nas membranas de P2VP/CoCl₂ o aumento da T_g sugere a redução da mobilidade da cadeia polimérica devido à complexação dos íons cobalto no nitrogênio piridínico na posição *orto*.

As membranas P4VP/CoCl₂ indicaram ser resistentes a umidade relativa de 57% mantendo suas propriedades físicas. Já as membranas P2VP/CoCl₂ dissolveram-se durante o processo de absorção. A propriedade de absorção de água das membranas P4VP/CoCl₂ pode favorecer a condução protônica, pois o mecanismo de condução sugerido para essas membranas é o de difusão.

As medidas de condutividade mostraram que todas as membranas têm potencial para atuarem como condutoras protônicas. Os valores de condutividade elétrica foram baixos, caracterizando-as como materiais isolantes e os valores de condução protônica na ordem de 10⁻⁵ S cm⁻¹. Estes resultados encontram-se na ordem de magnitude da condutividade protônica de materiais característicos utilizados em células a combustível.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 1996, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- 2.SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. *Polímeros com Condutividade Iônica: Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15, 249, 2005.
- 3.LINARDI, M.; WENT, H.; ARICÓ, E. *Células a Combustível de Baixa Potencia para Aplicações Estacionarias*. **Química Nova**, 25, 470, 2002.
4. RIKUKAWA, M.; SANUI, K. *Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers*. **Progress in Polymer Science**, 25, 1463, 2000.
- 5.KALIYAPPAN, T; KANNAN, P. *Co-ordination polymers*. **Progress in Polymer Science**, 25, 343, 2000.
- 6.RODRIGUES, J. R. da S.; MANGRICH, A. S.; SOLDI, V.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A. T. N. *Thermal behavior and electrical conductivity of poly(vinylpyridine)/copper complex*. **Adv. Polymer Tech.**, 19(2), 113, 2000.
- 7.RAFIQUE, U.; MAZHAR, M.; ALI, S.; KHWAJA, F. A. *Analytical and electrical studies on poly(2-vinylpyridine) and its metal complexes*. **Synthetic Metals**, 78, 73, 1996.
8. KUO, S.W.; WU, C. H.; CHANG, F.C. *Thermal properties, interactions, morphologies, and conductivity behavior in blends of poly(vinylpyridine)s and zinc perchlorate*. **Macromolecules**, 37, 192, 2004.
- 9.OTTAVIANI, M. F. *An esr study on the interaction of Copper(II) with Pyridine and Poly(vinylpyridine) in ethanol solutions*. **Colloids and Surfaces**, 12, 305, 1984.
- 10.HIGUCHI, M.; IMODA, D.; HIRAO, T. *Redox Behavior of Polyaniline – Transition Metal Complexes in Solution*. **Macromolecules**, 29, 8277, 1996.

11. BAI, Z-S.; XU, J.; SU, Z.; SUN, W-Y. *Unprecedented cadmium(II) complex with (4⁴.6⁶)net topology and in situ ligand synthesis*. **Inorganic Chemistry Communications**, 11, 1227, 2008.
12. BENÍTEZ, F. J.; ACERO, J. L.; LEAL, A. I. *Treatment os wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes*. **Desalination**, 229, 156, 2008.
13. PINCHUK, L.; WILSON, G. J.; BARRY, J. J.; SCHOEPHOERSTER, R. T.; PAREL, J-M.; KENNEDY, J. P. *Medical applications of poly(styrene-block-isobutylene-block-styrene)*. **Biomaterials**, 29, 448, 2008.
14. NARAYANAN, S.R.; YEN, S-P.; LIU, L.; GREENBAUM, S.G. *Anhydrous Proton-Conducting Polymeric Electrolytes for Fuel Cells*. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 3942-3948, 2006.
15. MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**, Ed Edgard Blücher, São Paulo 1985.
16. MCADAM, E. J.; JUDD, S. J. *Immersed membrane bioreactors for nitrate removal from drinking water: Cost and feasibility*. **Desalination**, 231, 52, 2008.
17. EL-AZZAMI, L. A.; GRULKE, E. A. *Carbon dioxide separation from hiddrogen and nitrogen by fixed facilitated transport in swollen chitosan membranes*. **Journal of Membrane Science**, 323, 225, 2008.
18. BARRA, G.M.O. *Preparação e Caracterização de Polianilina e sua Mistura com Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila*. Rio de Janeiro – RJ, Universidade do Rio de Janeiro, 2001. **Tese de Doutorado**.
19. CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Editora Artliber, São Paulo 2004.
20. CHIACCIO, R.S. *Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor*. **Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004**.

21. KREUER, K.D. *On the complexity of proton conduction phenomena*. **Solid State Ionics**, 136, 149, 2000.
22. SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. *Solid Polymer electrolyte membranes for fuel cell applications*. **Journal of Membrane Science**, 259, 10, 2005.
23. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. – **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**, Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro 1994.
24. SLADE, S.; CAMPBELL, S.A.; RALPH, T.R.; WALSH, F.C. *Ionic conductivity of an extruded nafion 11000 EW series of membranes*. **Journal of The Electrochemical Society**, 149 (12), A1556, 2002.
25. KUO, S-W.; LIN, C-L.; CHANG, F-C., *The study of hydrogen bonding and miscibility in poly(vinylpyridines) with phenolic resin*. **Polymer**, 43, 3943-3949, 2002.
26. RICHARDSON, M. L. **The Dictionary of Substances on Their Effects**. Volume 2 – C, 1993. Land & Unwin Ltd.
27. OLIVEIRA, P.N.- Dissertação de Mestrado “**Preparação de Membranas com características de condução protônica a partir de compostos de poli(vinilpiridina)/ácido**” – Florianópolis – 2008.