

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA



**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS  
SPEEK/SILANO PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL**

**Aluno:** Thiago Ferreira da Conceição

**Orientador:** Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis, novembro de 2005

## **Agradecimentos**

- Agradeço primeiramente Deus pela oportunidade de cursar e concluir este curso.
- Aos meus familiares, pelo apoio e incentivo que me deram durante todos os anos de minha vida.
- A todos os amigos e amigas pelos momentos de descontração e pela amizade sincera.
- A todos os professores do departamento de química da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo conhecimento transmitido ao longo desses quatro anos, especialmente ao professor Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, pela dedicação e orientação na elaboração deste trabalho.
- A doutora Jerusa Roeder Jesus pela orientação
- Aos amigos e colegas do laboratório de matérias poliméricas (POLIMAT) pela convivência, incentivo e auxílio nos trabalhos experimentais.

## Sumário

<b>Índice de Figuras</b> .....	iv
<b>Índice de Tabelas</b> .....	v
<b>Lista de abreviações</b> .....	vi
<b>Resumo</b> .....	vii
<b>1 – Introdução</b> .....	1
<b>2 – Objetivo</b> .....	5
<b>3- Experimental</b> .....	5
3.1. Materiais.....	5
3.2. Sulfonação do PEEK.....	6
3.3. Preparação das membranas híbridas.....	6
<b>3.4. Caracterização</b>	
3.4.1 Capacidade de intercâmbio iônico (IEC).....	6
3.4.2. Determinação do grau de sulfonação.....	7
3.4.3. Absorção de água.....	7
3.4.4. Análise térmica.....	8
3.4.5. Infravermelhos.....	8
3.4.6. Condutividade Eletrônica.....	8
<b>4 – Resultados e discussão</b>	
4.1. Sulfonação do PEEK.....	8
4.2 Preparação das membranas.....	12
4.3. Absorção de água.....	14
4.4. Análise termogravimétrica.....	16
4.5. Condutividade Eletrônica.....	18
<b>5 – Conclusão</b> .....	19
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	20
<b>6 – Bibliografia</b> .....	21

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível.	2
<b>Figura 2.</b> Representação dos processos químicos que ocorrem nos diferentes tipos de células a combustíveis.....	4
<b>Figura 3.</b> Esquema representando a sulfonação do PEEK.....	9
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da unidade monomérica do PEEK .....	9
<b>Figura 5.</b> (a) Capacidade de intercâmbio iônico em função do tempo de reação; (b) Grau de sulfonação em função do tempo de reação.....	10
<b>Figura 6.</b> Espectros de infravermelho para o PEEK e SPEEK em diferentes tempos de sulfonação de (a) 4000 a 100 $\text{cm}^{-1}$ e (b) de 1200 a 980 $\text{cm}^{-1}$ .....	11
<b>Figura 7.</b> Esquema representativo da hidrólise e condensação do TEOS formando a fase inorgânica.....	13
<b>Figura 8.</b> Espectros de infravermelho das membranas híbridas, da membrana com 100% de SPEEK e do silano puro .....	13
<b>Figura 9.</b> Espectro de infravermelho do TEOS.....	14
<b>Figura 10.</b> Absorção de água em função do tempo da membrana híbrida com 13% de fase inorgânica.....	15
<b>Figura 11.</b> Análise termogravimétrica para as membranas de SPEEK/Silano e de SPEEK puro.....	17
<b>Figura 12.</b> Esquema da formação de ligações cruzadas entre as moléculas de SPEEK	18

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Tipo de células a combustíveis classificadas de acordo com o tipo de eletrólito, gás do ânodo, do cátodo e temperatura de operação.....	3
<b>Tabela 2.</b> Estimativa do grau de sulfonação através da razão entre a intensidade dos picos, em absorbância, a $706\text{ cm}^{-1}$ e $927\text{ cm}^{-1}$ .....	12
<b>Tabela 3.</b> Absorção de água para as membranas híbridas e de SPEEK puro a $20^{\circ}\text{C}$ em umidade relativa de 100%.....	15
<b>Tabela 4.</b> Valores de condutividade elétrica para as membranas híbridas.....	18

## Lista de Abreviações

PEEK	poli(éter éter cetona)
SPEEK	poli(éter éter cetona) sulfonada
TEOS	Tetra etóxi silano
IEC	Capacidade de intercâmbio iônico
SD	Grau de sulfonação
PEM	Membrana de troca protônica
DMF	Dimetil forfamida

## Resumo

A célula a combustível é um dispositivo que converte energia química proveniente da oxidação do combustível em energia elétrica gerando água e calor, sendo constituída de uma membrana de troca protônica entre duas camadas de catalisador. Para conduzir próton, a membrana deve conter grupos funcionais característicos ligados a cadeia polimérica e reter certa quantidade de umidade, pois a água auxilia nesse processo.

Para se obter uma membrana que satisfaça essas condições foi realizada a sulfonação do poli (éter éter cetona) [PEEK], um polímero comercial, em diferentes tempos de reação e analisado o grau de sulfonação. Posteriormente foram preparadas membranas híbridas orgânico-inorgânica, através da hidrólise de tetra etóxi silano [TEOS] em solução de SPEEK em DMF. A espectroscopia de infravermelho e a determinação da capacidade de intercâmbio iônico foram utilizados para avaliar o grau de sulfonação do SPEEK e para a caracterização das membranas híbridas. A estabilidade térmica das membranas foi avaliada através da análise Termogravimétrica

O grau de sulfonação dos compostos foi elevado, variando de 66 a 100%. A capacidade de intercâmbio iônico (IEC) para as membranas híbridas foi menor que a das membranas de SPEEK puro, conforme esperado, devido a fase inorgânica não trocar prótons. A espectrometria de infravermelho das membranas indicou a presença de TEOS no material, o que deve ser em decorrência de uma competição na reação de hidrólise, entre o DMF e o TEOS, sendo que o DMF, em excesso, deve ter hidrolisado deixando o TEOS retido nas cadeias do polímero.

A absorção de água das membranas híbridas e das membranas de SPEEK puro foram entre 18 e 20 %, a 20 °C e durante 24 h de análise, à umidade relativa de 100%. A análise térmica indicou que as membranas são estáveis até uma temperatura próxima de 280 °C, o que é satisfatório para a sua aplicação em células a combustíveis.

## **1 -Introdução**

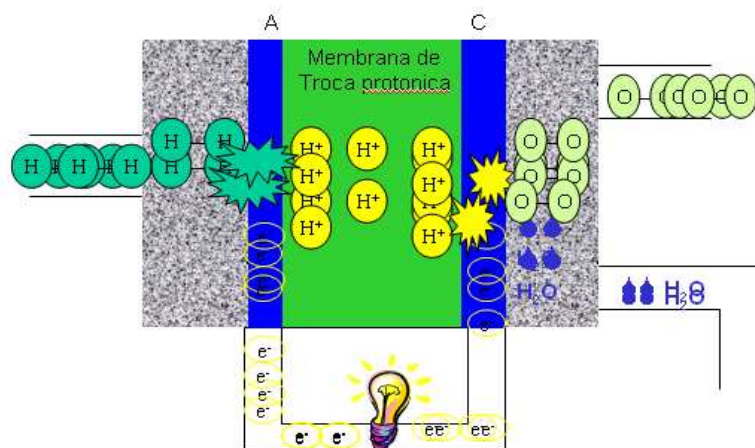
No mundo moderno em que vivemos o consumo de energia cresce a cada ano. O aumento da população mundial e a concentração de parte dessa população nas grandes cidades faz com que a demanda de produtos industrializados aumente, o que exige uma maior utilização dos recursos naturais.<sup>1</sup> Esses recursos, de maneira geral, são classificados em renováveis e não renováveis, sendo que os renováveis são os recursos ilimitados, ou seja, sua utilização hoje não interfere na sua disponibilidade amanhã. Dentro dessa categoria estão incluídas as fontes de energia hídrica, eólica e solar. Já os recursos não renováveis são limitados e o seu uso pode acarretar em um comprometimento da sua disponibilidade para as futuras gerações. Dentro dessa segunda categoria estão incluídos o petróleo e o gás natural.<sup>2</sup> O petróleo, chamado de mola mestra da economia mundial, está presente em cerca de 50% de todos os produtos industrializados do planeta e a sua ausência representaria um grande problema para o mundo moderno. Essa conscientização da limitação dos recursos não renováveis tem feito crescer em todo o mundo a pesquisa por fontes alternativas de energia, que permitam o crescimento tecnológico mas não comprometam o planeta e a sua biosfera. Hoje em dia o termo “desenvolvimento sustentável” tem sido assunto de muita discussão e pesquisa, sendo apontado como um dos maiores desafios sociais das próximas décadas.<sup>3</sup>

Como consequência desse aumento no consumo de energia e da exploração dos recursos naturais, a sociedade moderna vem aumentando a poluição do ambiente. Florestas vêm sendo desmatadas enquanto gases tóxicos são jogados na atmosfera, somando prejuízo para o planeta que está chegando ao seu limite e começa a apresentar alterações climáticas em todos os cantos do globo. Fenômenos como o “El Nino” e a recente onda de tornados e ciclones extratropicais tem como causa, entre outros fatores, a quantidade excessiva de gases tóxicos na atmosfera, que promovem o aquecimento global.<sup>4</sup> Um dos grandes responsáveis pela poluição do ar, juntamente com as indústrias, são os automóveis movidos a derivados do petróleo, que produzem gás carbônico como resultado da combustão, que é o um dos gases responsável pelo efeito estufa. Com a utilização cada vez maior de automóveis, essa emissão de gás carbônico vem aumentando, e conseqüentemente, os danos causados por essa emissão. Algumas atitudes já foram tomadas para tentar diminuir os danos do efeito estufa, como a criação do Protocolo de Quioto pela Organização das Nações Unidas (ONU), ratificado em 1999, que propunha uma diminuição de até 5% na emissão de gases tóxicos pelos países desenvolvidos até o



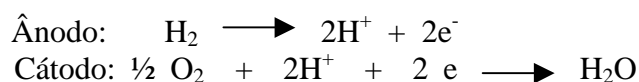
ano de 2002 em comparação com 1999. Além disso, o protocolo visava estimular a utilização de fontes de energia renováveis e a proteção de florestas.<sup>5</sup> No ramo científico também se tem tentado contornar esse problema através da busca de fontes de energia mais limpas que as atuais. Hoje em dia já é comum a utilização do gás natural veicular (GNV) em alguns carros no país, que tem uma combustão limpa e um desempenho semelhante aos combustíveis comuns, porém o gás natural também é uma fonte de energia não-renovável, o que faz dessa opção uma solução por um curto período de tempo.

Outra fonte de energia que vem despertando muito o interesse de pesquisadores e de companhias de automóveis é a energia elétrica de células a combustível. A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que, continuamente, converte energia química em energia elétrica. O princípio básico de funcionamento dessas células combustíveis é a utilização da eletrólise reversa da água para a produção de energia elétrica. Esse princípio foi descoberto por volta de 1839 por William Grove e permanece o mesmo até hoje.<sup>6</sup> A célula é constituída basicamente por uma membrana de troca protônica entre duas camadas de catalisadores, que geralmente é a platina. Ao se alimentar a célula com hidrogênio, as moléculas de  $H_2$  se oxidam ao encontrar a camada de platina e os prótons migram através da membrana de troca protônica até a outra camada de platina, onde reagem com  $O_2$  formando água no estado gasoso, como mostra a Figura 1.



**Figura 1.** Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível

Onde A e C representam o ânodo e o cátodo, respectivamente, onde ocorrem as seguintes reações:



O elétron proveniente da oxidação do hidrogênio passa por um circuito fornecendo energia elétrica, sendo um processo eficiente e totalmente isento de poluição. Além da aplicação em automóveis as células a combustíveis podem ser aplicadas em indústrias, aviões, telefones celulares, *laptop*, etc. Atualmente, existem diversos tipos de células a combustíveis, que são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, temperatura de operação e os gases do ânodo e cátodo, conforme descrito na Tabela 1.<sup>7</sup>

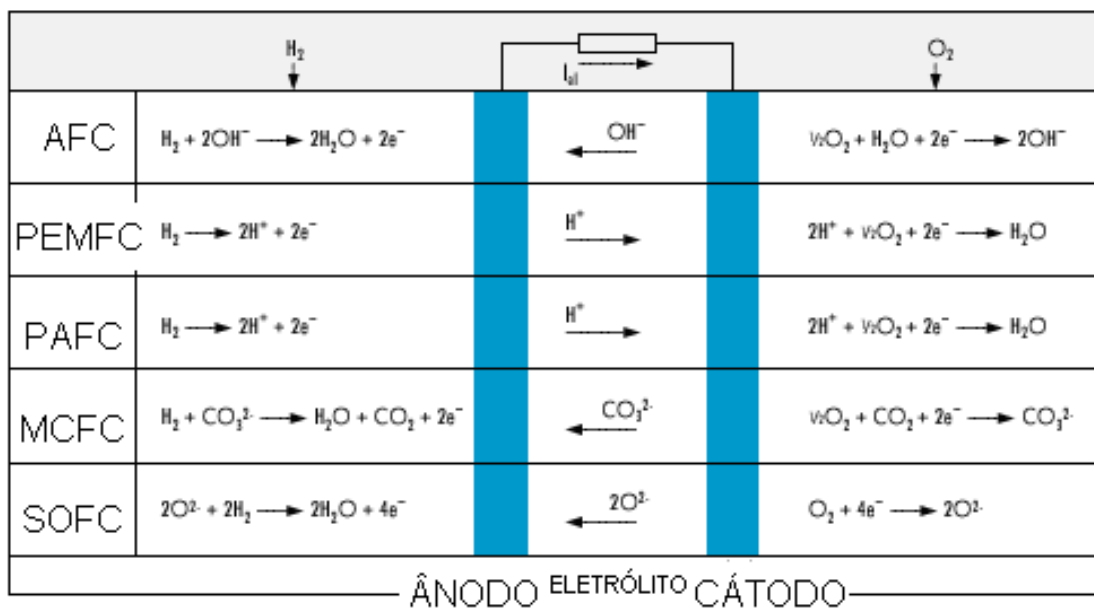
**Tabela 1:** Tipo de células a combustíveis classificadas de acordo com o tipo de eletrólito, gás do ânodo, do cátodo e temperatura de operação.

Tipo de célula a combustível	Eletrólito	Gás do Ânodo	Gás do Cátodo	Temperatura de operação	Eficiência
<b>Membrana de troca protônica (PEMFC)</b>	membrana polimérica	hidrogênio	oxigênio puro ou atmosférico	75°C	35–60%
<b>Alcalina (AFC)</b>	hidróxido de potássio	hidrogênio	oxigênio puro	abaixo de 80 °C	50–70%
<b>Injeção direta metanol (DMFC)</b>	membrana polimérica	solução aquosa de metanol	oxigênio atmosférico	75°C	35–40%
<b>Ácido fosfórico (PAFC)</b>	ácido fosfórico 90-100%	hidrogênio	oxigênio atmosférico	210°C	35–50%
<b>Carbonato fundido (MCFC)</b>	carbonatos fundidos	hidrogênio e metano	oxigênio atmosférico	650°C	40–55%
<b>Óxidos sólidos (SOFC)</b>	zircônia dopado	hidrogênio e metano	oxigênio atmosférico	800–1000°C	45–60%

O funcionamento de alguns desses tipos de células estão apresentado na Figura 2.<sup>9</sup> De todos esses tipos listados, o mais comum e o mais promissor é o PEMFC devido a maior facilidade em se manusear eletrólitos sólidos do que líquidos, ao baixo custo e a baixa temperatura de operação. A primeira PEMFC do mundo foi desenvolvida pelo *General Electric* (GE) para o programa espacial *Gemini* (1962 – 1965) cuja membrana era

poliestireno sulfonado, que apresentava uma baixa absorção de água, o que dificulta a transferência de prótons, visto que esse processo é extremamente dependente da umidade. Outro ponto negativo desta membrana estava relacionado com seu reduzido tempo de vida nas condições de operação. No final da década de 60 a empresa DuPont desenvolveu o Náfion que consiste em poli (tetra flúor etileno) [PTFE] sulfonado. Essa membrana apresenta uma alta condução protônica na ordem de  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente e boa durabilidade, o que faz com que seja utilizada até hoje.<sup>6</sup> Apesar dos avanços proporcionados pelo Náfion em relação a membrana de poliestireno sulfonado, esta membrana também apresenta algumas limitações, como a queda da condutividade protônica de  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  para menos de  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  em altas temperaturas, devido à desidratação.<sup>8</sup> Hoje em dia as pesquisas em membrana de troca protônica [PEM] estão voltadas para obtenção de eletrólitos que consigam manter uma boa umidade e condução protônica mesmo em altas temperaturas. Mais especificamente, têm-se buscado materiais que preencham os seguintes requisitos:<sup>8</sup>

1. Alta condução protônica por volta de  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente;
2. Estabilidade numa temperatura de operação de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
3. Suficiente absorção de água em temperaturas acima de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
4. Durabilidade de 10 anos.



**Figura 2:** Representação dos processos químicos que ocorrem nos diferentes tipos de células a combustíveis.

Muitas pesquisas têm sido realizadas para se obter uma PEM que possa suprir a limitações do Nafion e tenham um custo inferior. Alguns polímeros como o SPEEK e o poli(4-fenoxibenzoil-1,4-fenileno) [SPPBP] têm apresentado resultados promissores,<sup>8</sup> bem como a utilização de compósitos e materiais híbridos orgânico-inorgânico. Membranas híbridas são materiais quem apresentam uma fase orgânica e uma fase inorgânica, preparados a partir de polímeros e precursores inorgânicos, como alcóxidos. Esses materiais apresentam propriedades combinadas de seus precursores, sendo possível o controle de determinada propriedade através da manipulação das quantidades de cada um dos componentes.<sup>10</sup> Materiais desse tipo vêm sendo usados desde a fabricação de embalagens até a produção de lentes de contato e ultimamente têm sido estudado para a preparação de membranas para células a combustíveis, tentando atingir as propriedades desejadas através do controle da quantidade das fases orgânicas e inorgânicas.<sup>11</sup> Geralmente esses compostos são preparados através de um processo sol-gel, onde ocorre a formação da fase inorgânica interpenetrante à cadeia polimérica, a partir da hidrólise do alcóxidos. Os compostos inorgânicos mais utilizados como precursores da fase inorgânica são o óxido de zinco e o TEOS.<sup>10</sup>

## **2 – Objetivo**

O objetivo deste trabalho foi introduzir grupos sulfônicos na cadeia principal do PEEK para posterior obtenção de membranas híbridas com silicatos, visando a aplicação desse material como eletrólitos em células a combustíveis.

## **3- Experimental**

### **3.1. Materiais**

Poli (éter éter cetona) ou poli(oxi 1,4-fenileno-oxi-1,4-fenileno-carbonil-1,4-fenileno) [PEEK] e tetra etóxi silano [TEOS] foram fornecido pela Victrex e Merck, respectivamente. Ácido sulfúrico [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] concentrado e dimetilformamida [DMF] foram fornecidos pela Merck. Os polímeros e solventes foram utilizados sem purificação prévia.

### 3.2. Sulfonação do PEEK.

A sulfonação foi feita de acordo com Ren e colaboradores<sup>12</sup>. Em um balão de 250 mL contendo 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 50 °C sob agitação, foi adicionado gradualmente 2 g de PEEK, previamente triturados. A dissolução completa do PEEK resultou numa solução de coloração vermelha. A solução foi mantida nessas condições em diferentes tempos, de 50 min a 5 h, para obtenção de diferentes graus de sulfonação. Decorrido o tempo determinado, a mistura foi vertida em água gelada, sob agitação, havendo a formação de um precipitado branco. Esse precipitado foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada até que o pH da água de lavagem fosse neutro. O composto lavado foi deixado por 3 dias secando em uma capela com a exaustão ligada e depois ficou 24 h em uma estufa a vácuo a 75 °C resultando em um composto amarelo.

### 3.3. Preparação das membranas híbridas

SPEEK 70% foi dissolvido em dimetil formamida (DMF) e levado a temperatura de 60 °C sob agitação. Foram adicionados quantidades de TEOS e solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl para obtenção de membranas híbridas nas proporções de 5, 9 e 13% de fase inorgânica, formando uma solução com 8% em massa. A mistura ficou sob agitação por 48 h. Após esse período a solução foi vertida em uma placa de vidro sobre uma chapa de aquecimento com regulagem de nível, para que fosse feito o controle de espessura. A solução ficou 24 h sobre a placa dentro de uma capela com exaustão ligada, resultando na membrana.<sup>13</sup>

### 3.4. Caracterização

#### 3.4.1. Determinação da capacidade de intercâmbio iônico (IEC).

Capacidade de troca iônica foi obtida a partir de ca. 0,5 g de SPEEK seco e imerso em solução saturada de cloreto de sódio, durante 24h, sob agitação. A solução salina de SPEEK foi filtrada e titulada três vezes com NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>, utilizando fenolftaleína como indicador. O valor de capacidade de troca iônica foi calculado utilizando-se a equação 1:

$$IEC = \frac{\text{concentração}_{NaOH} \times \text{volume}_{NaOH}}{\text{massa}_{membrana}} \quad \text{Equação 1}$$

### 3.4.2. Determinação do grau de sulfonação.

A determinação do grau de sulfonação foi feita de acordo com Jiang e colaboradores,<sup>14</sup> através da equação 2:

$$SD = \frac{N_{Ps}}{N_P + N_{Ps}} \quad \text{Equação 2}$$

onde  $N_{Ps}$  é o número de mols de unidades de de PEEK sulfonados e  $N_P$  é o numero molar de unidades de PEEK não sulfonados.  $N_{Ps}$  é igual ao IEC em mmol, considerando que cada unidade de PEEK tem apenas um grupo sulfônico.  $N_P$  é determinado pela equação 3:

$$N_P = \frac{1 - (N_{Ps} \times M_{Ps})}{M_P} \quad \text{Equação 3}$$

onde  $M_{Ps}$  é a massa molar de uma unidade monomérica de SPEEK e  $M_P$  é a massa molar de uma unidade monomérica de PEEK, igual a  $369 \text{ g mol}^{-1}$  e  $288 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente.

### 3.4.3. Absorção de água.

Foram recortados amostras de  $7 \times 7 \text{ cm}$  de cada uma das membranas híbridas e colocadas para secar em uma estufa a vácuo a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Em uma balança com uma cabine de isolamento, foram colocados béqueres contendo água para saturar o meio com vapor d'água. A cabine foi vedada com fita isolante ficando com os béqueres dentro por 24 h horas antes do início das medidas. As membranas secas foram colocadas em um suporte acima do prato da balança e a variação de massa foi anotada em função do tempo. A percentagem de absorção d'água foi calculada através da equação 4:

$$Abs\% = \frac{m_{molhada} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

onde  $m_{\text{molhada}}$  é a massa medida durante a absorção de água e  $m_{\text{seca}}$  é a massa inicial do filme.

#### 3.4.4. Análise térmica

As análises termogravimétricas foram feitas no equipamento Shimadzu TGA-50. As massas utilizadas foram de 4 a 7 mg e a taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio com um fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

#### 3.4.5. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

As análises de infravermelho foram feitas no espectrofotômetro BOMEM modelo FLT 2000. Os compostos sulfonados foram triturados e secos a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , numa estufa a vácuo por 24 h. Para a análise das membranas foram feitos filmes finos.

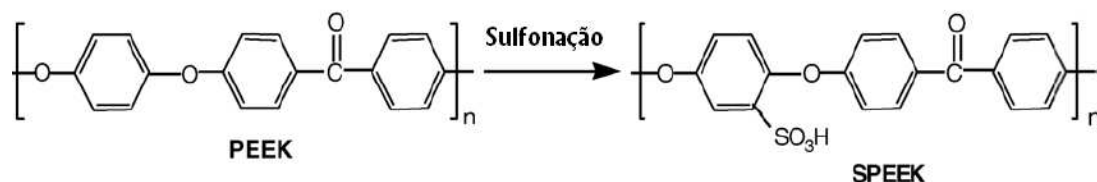
#### 3.4.6. Condutividade eletrônica

As análises de condutividade eletrônica foram feitas num eletrômetro Keith 6517 A com multímetro Missipa ET 2907. As amostras foram secas numa estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por duas horas antes do início das análises.

## 4 – Resultados e discussão

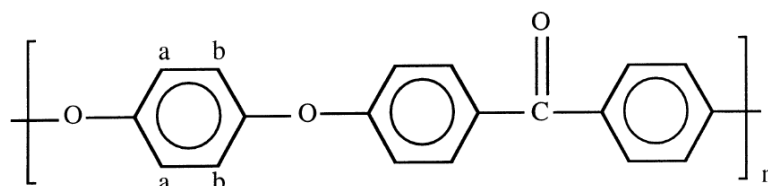
### 4.1. Sulfonação do PEEK.

A sulfonação do PEEK é uma modificação feita com o intuito de fazer o composto conduzir íons, processo que ocorre através da troca de prótons do grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . A Figura 3 mostra o esquema dessa reação.



**Figura 3:** Esquema representando a sulfonação do PEEK

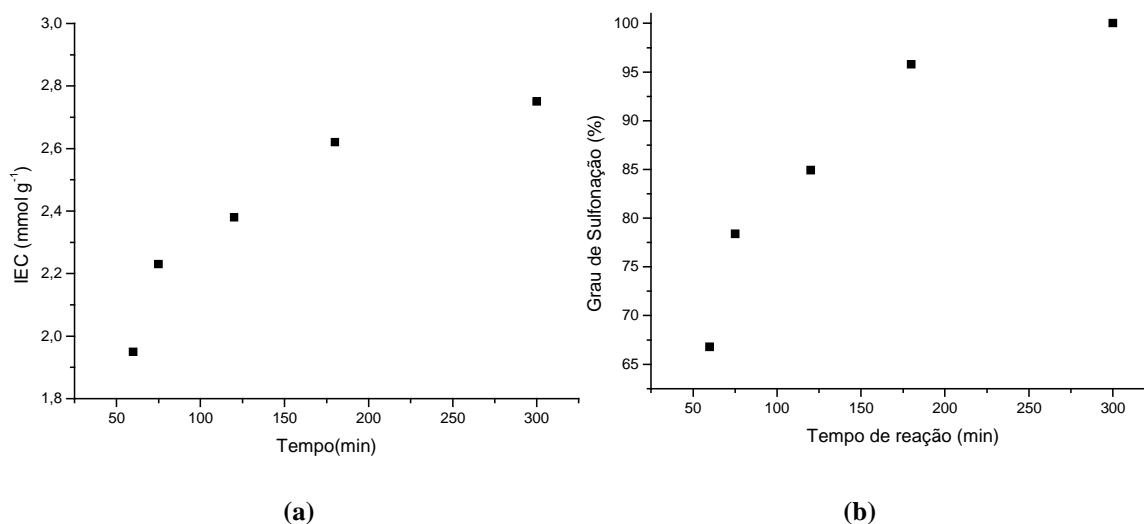
A sulfonação ocorre através de uma substituição eletrofílica de segunda ordem, onde o ácido sulfúrico perde um O-H formando uma molécula de água, resultando no eletrófilo  $\text{SO}_3\text{H}^+$  que recebe um ataque da dupla ligação do anel aromático. A adição do grupo  $\text{SO}_3\text{H}^+$  ocorre preferencialmente nas posições “a” e “b” representados na Figura 4, que são as posições com maior densidade eletrônica, devido a influência dos dois átomos de oxigênio, que doam elétrons por efeito mesomérico, enquanto que os anéis ligados a carbonila tem uma menor densidade eletrônica, devido ao efeito retirador de elétrons da carbonila.<sup>14</sup>



**Figura 4.** Representação esquemática da unidade monomérica do PEEK, indicando as posições a e b, preferenciais de sulfonação.

A solubilidade do SPEEK depende do grau de sulfonação: com um grau de sulfonação acima de 30% o composto é solúvel em solventes orgânicos como dimetil formamida (DMF), dimetil acetamida (DMAc) e dimetil sulfóxido (DMSO); acima de 70% começa a ser solúvel em metanol e em graus de sulfonação perto de 100% é solúvel em água quente. Num grau de sulfonação abaixo de 30% a solubilidade do composto é semelhante a do PEEK, se dissolvendo apenas em ácidos fortes.<sup>15</sup> O grau de sulfonação e a capacidade e intercâmbio iônico obtido nos diferentes tempos de sulfonação, estão apresentados na Figuras 5.

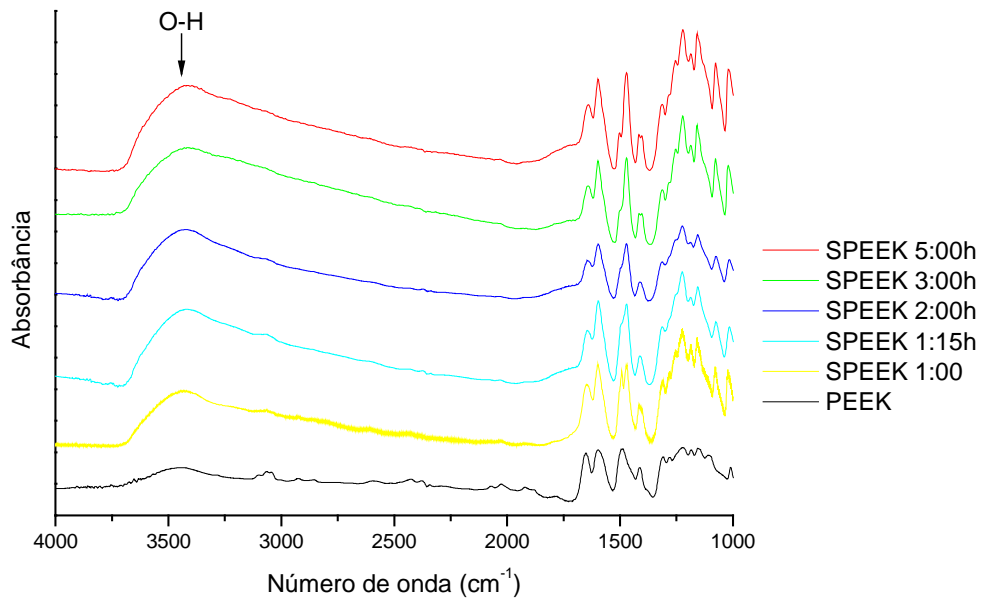




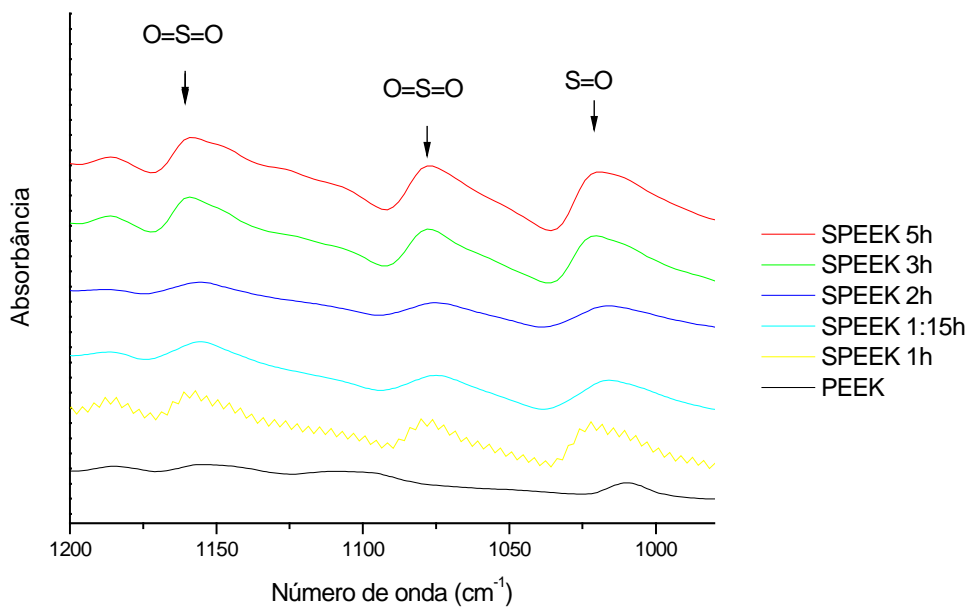
**Figura 5.** (a) Capacidade de intercâmbio iônico em função do tempo de reação; (b) Grau de sulfonação em função do tempo de reação de sulfonação do PEEK.

O menor grau de sulfonação obtido foi de 67 % em um tempo de reação de 1 h. No tempo de 5 h o grau de sulfonação obtido foi de 100 % o que esta coerente com a solubilidade do composto, pois durante a lavagem do SPEEK ocorreu um intumescimento e a dissolução de pequena quantidade em água. Segundo M.C. Wijers e colaboradores<sup>15</sup> a reação de sulfonação feita com ácido sulfúrico 96-98% evita a formação de ligações cruzadas e a degradação do polímero, que podem ocorrer com a utilização de ácido sulfúrico 100%.

A sulfonação do composto foi verificada através de infravermelho, onde foram verificadas as seguintes bandas de absorção: 3500 cm<sup>-1</sup> relacionado a estiramento do O-H do grupo sulfônico, 1159 cm<sup>-1</sup> e 1076 cm<sup>-1</sup> relacionado ao estiramento assimétrico e simétrico das duas ligações duplas entre o enxofre e os oxigênios (O=S=O) respectivamente e 1019 cm<sup>-1</sup> relacionado ao estiramento (S=O), como mostra a figura 6.<sup>16</sup> Além desses picos verificou-se o aparecimento de uma banda em 706 cm<sup>-1</sup> relacionado ao estiramento da ligação S-O e o desdobramento da banda em 1491 cm<sup>-1</sup>, relacionado ao estiramento C-C no PEEK, uma duas outras bandas, uma em 1471 cm<sup>-1</sup> e outra a 1500 cm<sup>-1</sup>, relacionados à vibração das ligações C-C do anel trissubstituído.<sup>14</sup> Os diferentes graus de sulfonação também foram verificados através dos espectros de infravermelhos e os seus valores foram estimados pela comparação entre as razões da banda a 706 cm<sup>-1</sup> relacionado ao SO<sub>3</sub>H, e da banda 927 cm<sup>-1</sup> relacionado ao PEEK. Os resultados estão na Tabela 2.



(a)



(b)

**Figura 6.** Espectros de infravermelho para o PEEK e SPEEK em diferentes tempos de sulfonação de (a) 4000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  e (b) de 1200 a 980  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela2.** Estimativa do grau de sulfonação através da razão entre a intensidade das bandas, em absorbância, a  $706\text{ cm}^{-1}$  e  $927\text{ cm}^{-1}$ .

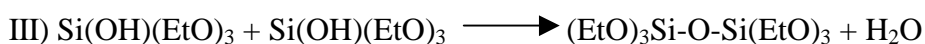
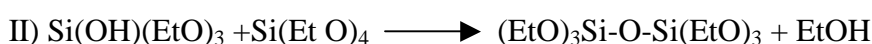
Tempo de sulfonação (horas)	Intensidade a $706\text{ cm}^{-1}$	Intensidade a $927\text{ cm}^{-1}$	Razão entre as intensidades	Valor em %
5	0,07	0,21	0,333	100
3	0,04	0,16	0,25	75
2	0,013	0,75	0,173	52
1	0,017	0,115	0,148	44

Obs. Os cálculos de percentagem foram feitos considerando que a razão para o SPEEK no tempo de sulfonação de 5 h como igual a 100%

Os valores obtidos por esse método diferem um pouco daqueles calculados através do IEC, mas confirmam que um maior tempo de reação resulta em maiores graus de sulfonação. A utilização de outras técnicas, tais como análise elementar e ressonância magnética nuclear corroborariam com os valores obtidos neste trabalho.

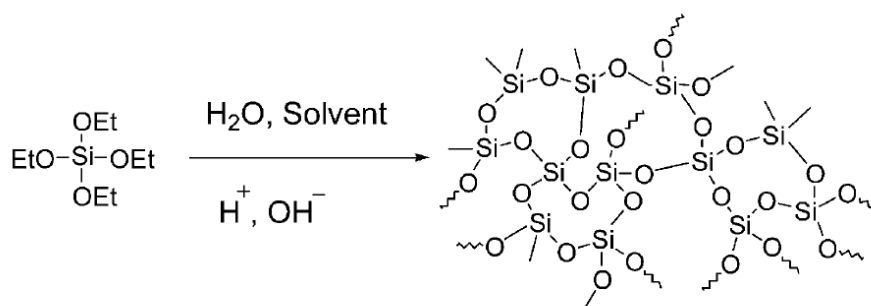
#### 4.2 Preparação das membranas.

As membranas híbridas foram preparadas com a formação da fase inorgânica *in situ* pelo processo sol-gel, sendo que o precursor da fase inorgânica foi o TEOS (tetra etóxi silano). O termo sol-gel é utilizado aqui para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de via úmida. A formação da fase inorgânica ocorre através de uma reação de hidrólise seguida de condensação, com mostra o esquema abaixo.<sup>10</sup>



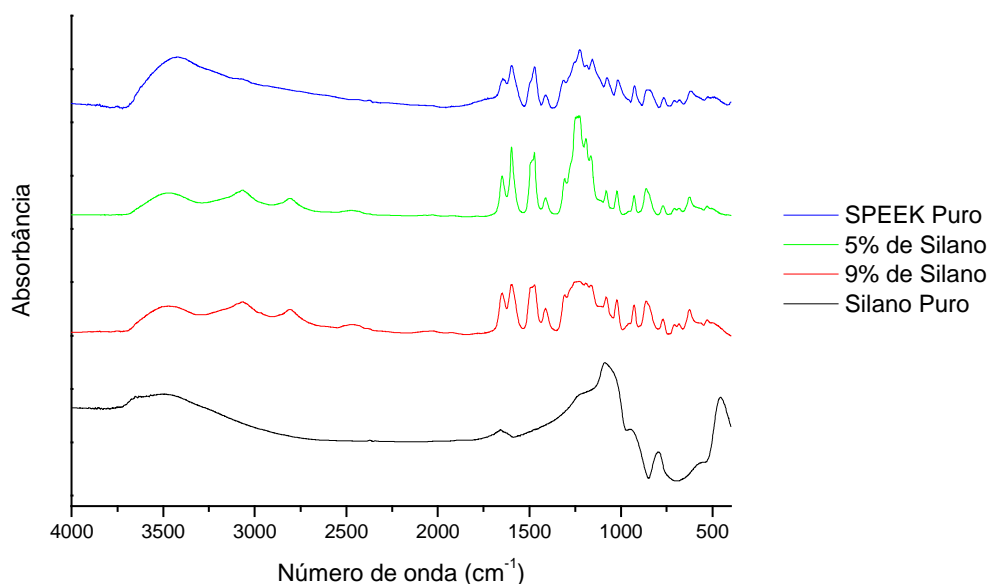
Na etapa I ocorre a reação de hidrólise do precursor e as etapas II e III mostram possíveis reações de condensação. As reações de hidrólise e de condensação de alcóxissilanos requerem o uso de catalisador, que influenciam fortemente na estrutura final do material. De acordo com Nadia Mamede Jose e colaboradores<sup>10</sup>, quando a reação é catalisada por ácidos a hidrólise ocorre através de uma substituição eletrofílica, tendo a velocidade de hidrólise maior que a velocidade de condensação e a fase inorgânica

formada é mais linear, ficando bem espalhada pela matriz polimérica. Com a utilização de catalisadores básicos a reação de hidrólise se processa através de uma substituição nucleofílica, tendo a velocidade de condensação maior que a velocidade de hidrólise, e a fase inorgânica formada é mais ramificada e condensada, não se espalhando bem em matrizes poliméricas. A Figura 7 mostra um esquema da formação da fase inorgânica.



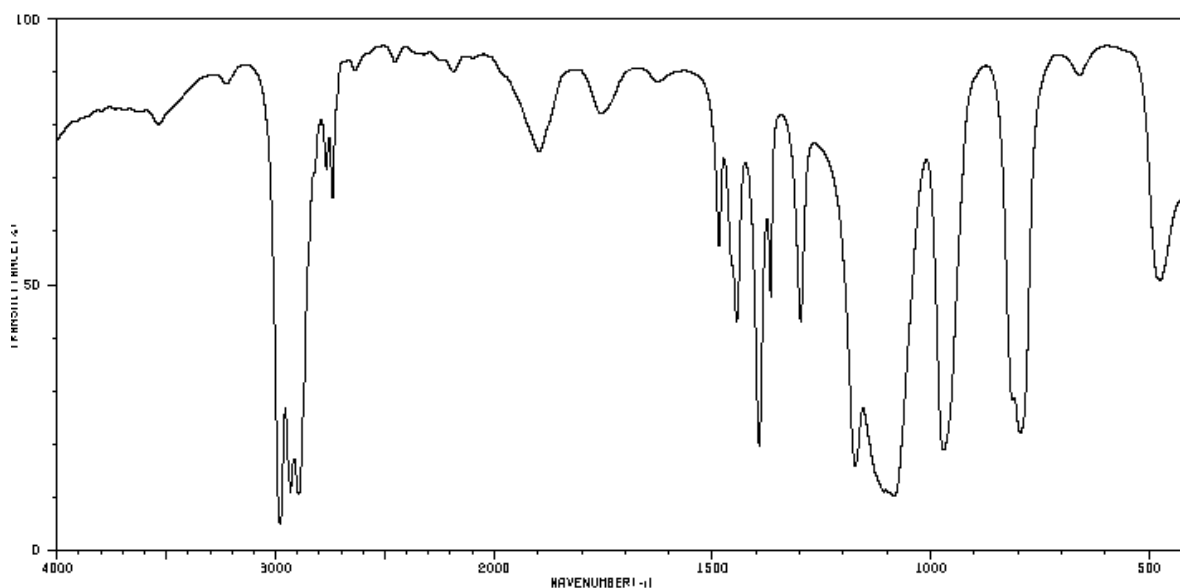
**Figura 7.** Esquema representativo da hidrólise e condensação do TEOS formando a fase inorgânica.

Os espectros de infravermelho das membranas e da fase inorgânica estão mostrados na Figura 8. Nas membranas híbridas apareceram dois novos picos, um em  $3060\text{ cm}^{-1}$  e outro em  $2800\text{ cm}^{-1}$  que não se encontra nem no SPEEK nem na fase inorgânica.



**Figura 8.** Espectros de infravermelho das membranas híbridas, da membrana com 100% de SPEEK e do silano puro.

Esses picos estão presentes no espectro do TEOS, como mostra a Figura 9, indicando a presença do precursor TEOS na membrana.



**Figura 9.** Espectro de infravermelho do TEOS

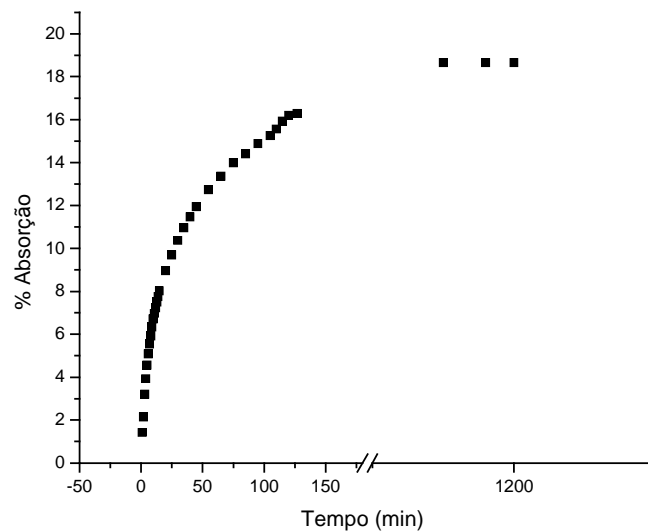
Além desses picos, as membranas híbridas apresentaram um alargamento das bandas entre 1100 e 1250  $\text{cm}^{-1}$ , também presente no espectro do TEOS. A não hidrólise de certa quantidade de TEOS deve ter ocorrido devido a competição do solvente DMF nesta reação, pois o dimetil formamida se hidrolisa em meio ácido formando ácido fórmico e dimetil amina, e o solvente estava em excesso na mistura. Assim é possível que grande parte do ácido e da água adicionados tenham reagido com o dimetil formamida ao invés de reagir com o TEOS.

#### 4.3 Absorção de água

A principal modificação esperada com a inserção de fase inorgânica no SPEEK era um aumento na absorção e retenção de água, pois como já dito anteriormente, a condução protônica é altamente dependente da umidade da membrana. Os resultados de absorção de água para as membranas híbridas e de SPEEK puro estão mostrados na tabela 3.

**Tabela 3:** Absorção de água para as membranas híbridas e de SPEEK puro a 20 °C em umidade relativa de 100 %.

SPEEK/Silano (m/m)	Absorção de água(%)		
	0,5h	2h	24h
100/0	8	14	22
95/5	10	14	21
91/9	8	12,5	18
87/13	10	16	19



**Figura 10.** Absorção de água em função do tempo da membrana híbrida com 13% de fase inorgânica

Os resultados obtidos mostraram que as membranas híbridas e as de SPEEK puro absorvem a mesma quantidade de água nas condições experimentais. Era esperado o aumento da absorção de água com o aumento da proporção de fase inorgânica, devido a interações do hidrogênio da água com os oxigênios do silicato, como mostram alguns trabalhos da literatura.<sup>17</sup> Alguns possíveis fatores que podem ter influenciado nesses resultados são os seguintes:

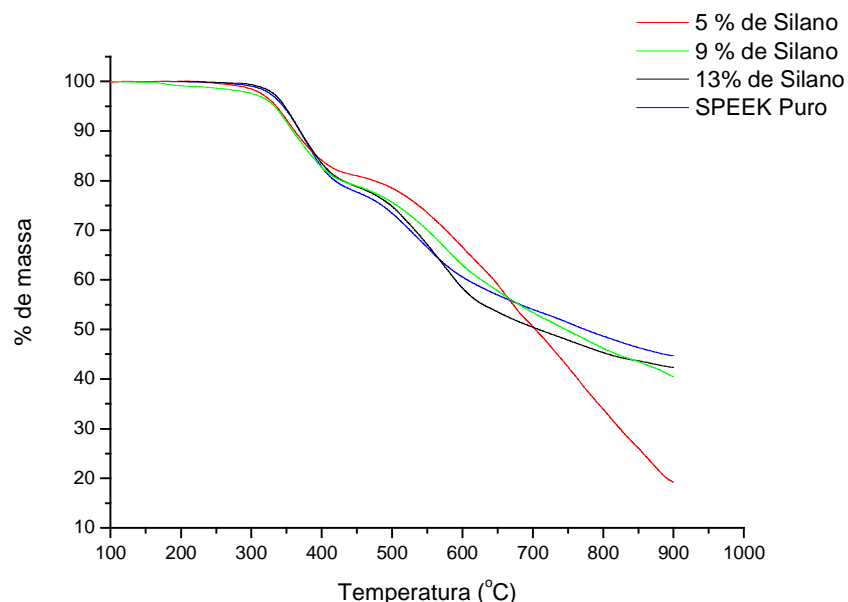
- Não uniformidade das espessuras das membranas.
- Variação da umidade relativa no interior da balança onde foram feitas as medidas.
- Membranas não completamente secas antes do início das medidas, modificando a percentagem total de absorção.

- TEOS não hidrolisado. A porção hidrolisada pode ter sido muito pequena, não apresentando influência significativa.

Os resultados não permitem concluir o efeito dessa modificação na absorção de água, mas estudos futuros com as condições experimentais mais controladas e com a utilização de outro solvente que não hidrolise, devem produzir resultados mais conclusivos. Com relação a capacidade de troca iônica, as membranas apresentaram um valor por volta de  $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$ , menor que os valores encontrados para os diversos SPEEK puros. Esse resultado é até certo ponto esperado, pois a fase inorgânica não pode trocar prótons e a adição desta fase na membrana reduz a sua capacidade de troca iônica. O valor de  $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$  pode indicar uma interação entre as duas fases, possivelmente entre o próton do grupo sulfônico e os oxigênios do TEOS, pois o valor de IEC para o SPEEK utilizado na membrana híbrida puro é de  $2,0 \text{ mmol g}^{-1}$  e com apenas 5% de fase inorgânica esse valor caiu para  $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$ .

#### 4.4 Termogravimetria

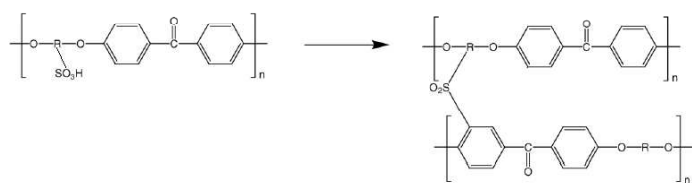
A Figura 11 mostra as curvas de análise termogravimétrica para as membranas com diferentes concentrações de TEOS. As membranas são estáveis termicamente até se atingir uma temperatura próxima de  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde ocorre a primeira perda de massa, que segundo diversos trabalhos da literatura esta relacionado com a degradação dos grupos sulfônicos.<sup>18</sup> A figura 11 mostra que essa perda de massa é a mesma para as todas as membranas, sugerindo uma mesma quantidade de grupos sulfônicos e que o mecanismo de degradação desses grupos não é afetado pela presença do TEOS. Segundo Xing e colaboradores,<sup>18</sup> o grau de sulfonação do SPEEK também pode ser estimado através das análises de TGA, considerando que toda a massa degradada nessa primeira perda esta relacionada aos grupos sulfônicos



**Figura 11.** Análise termogravimétrica para as membranas de SPEEK/Silano .

No Trabalho de Xing e colaboradores<sup>18</sup> os valores dos graus de sulfonação estimados pelo TGA foram comparados com os graus de sulfonação obtidos por NMR, e os resultados mostraram que os valores fornecidos pelo TGA estavam em média 5% maiores que os determinados pelo NMR. Neste trabalho, o SPEEK utilizado para a preparação das membranas tinha um grau de sulfonação de 70%, determinado através do IEC. O valor calculado através do TGA da membrana com 5% de fase inorgânica foi de 89%. Esse maior valor deve ser em decorrência da degradação do TEOS. Outro estudo térmico de membranas de SPEEK, realizado por Muthu e colaboradores,<sup>16</sup> mostrou que a degradação dos grupos sulfônicos pode ser apenas parcial nesta faixa de temperatura, devido a formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero. Essas ligações cruzadas ocorrem através da perda de um grupo O-H do grupo sulfônico com conseqüente formação de água e do grupo  $\text{SO}_2^+$ , que se liga aos anéis aromáticos de duas cadeias poliméricas adjacentes, como mostra a Figura 12.





**Figura 12.** Esquema da formação de ligações cruzadas entre as moléculas de SPEEK.

A sulfonação do PEEK, de acordo com os artigos citados, diminui a sua estabilidade térmica, pois o PEEK não sulfonado apresenta uma única faixa de perda de massa que se inicia por volta de 550 °C enquanto que o SPEEK apresenta uma perda de massa na faixa de 280- 400 °C. No entanto, a estabilidade térmica do SPEEK é satisfatória para a sua aplicação em células a combustíveis, que operam a uma temperatura de 80 °C.

A segunda perda de massa, que ocorre na faixa de 400 a 580 °C, está relacionada a degradação da cadeia principal do polímero. Segundo Xing e colaboradores<sup>18</sup> o aumento do grau de sulfonação produz uma diminuição da temperatura onde inicia a segunda perda de massa devido ao efeito catalítico causado pela saída dos grupos SO<sub>3</sub>H.

#### 4.5 Condutividade elétrica

Os resultados de condução eletrônica para as membranas híbridas estão mostrados na tabela 4.

**Tabela 4.** Valores de condutividade elétrica para as membranas híbridas.

Membrana SPEEK/Silano (m/m)	Condutividade Elétrica (S cm <sup>-1</sup> )
95/5	0,94 x 10 <sup>-6</sup>
91/9	2,7 x 10 <sup>-6</sup>
87/13	5,4 x 10 <sup>-6</sup>

Os resultados mostram que o aumento da quantidade de TEOS aumenta a condutividade elétrica. Isso ocorre por que o silício tem uma condutividade eletrônica da ordem de 10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup> sendo classificado como um semicondutor.<sup>19-20</sup> Para aplicação em células a combustíveis a membrana não deve ser condutora, pois o elétron deve passar

pelo circuito fornecendo energia e não através da membrana. A quantidade de silício, portanto, deve ser reduzida para evitar esse problema.

## 5 – Conclusões

Concluindo, a sulfonação do PEEK triturado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96-98%), a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , resulta em um composto com um grau de sulfonação mínimo de 66%, atingindo um grau de sulfonação de 100% no tempo de 5 h. A sulfonação altera a cor do composto, (que passa da cor branca para a amarela), a sua solubilidade e proporciona a capacidade de troca iônica. A sulfonação pode ser caracterizada facilmente através de espectrometria de infravermelho onde pode ser verificado o aparecimento de bandas referentes ao grupo sulfônico. A capacidade de intercâmbio iônico encontrada para os SPEEK sulfonados foram muito boas, na ordem de  $2,0\text{ mmol g}^{-1}$ . O grau de sulfonação obtido através do IEC está de acordo com a solubilidade do composto indicada em diversos artigos, que mostram que com um grau de sulfonação de 100% o composto é solúvel em água.

A formação das membranas híbridas através do processo sol-gel teve o solvente dimetilformamida como interferente, pois este se hidrolisou formando ácido fórmico e dimetil amina, fazendo com que o TEOS permanecesse nas membranas. A presença do TEOS não alterou a absorção de água das membranas, mas reduziu a capacidade de troca iônica das membranas quando comparado ao SPEEK puro.

A análise termogravimétrica mostrou que as membranas são estáveis até temperaturas por volta de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , onde começa a ocorrer a perda dos grupos sulfônicos. Esse resultado é satisfatório para a aplicação da membrana em células a combustíveis, pois estas funcionam a uma temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . A condutividade eletrônica aumentou com o aumento da quantidade de TEOS pois o silício é um metal semi condutor. Como as membranas não devem conduzir elétrons, a quantidade de silício nas membranas deve ser pequena.

### 5.1 Sugestões para trabalhos futuros.

- Preparar as membranas híbridas pelo processo sol-gel utilizando outro solvente orgânico que não sofra hidrólise para se verificar o efeito da fase de silicato na absorção de água das membranas.
- Realizar ensaios de tensão deformação das membranas úmidas e secas para se avaliar as propriedades mecânicas do material, bem como a influencia da umidade nesta propriedade.
- Realizar ensaios de condução protônica
- Prensar a membrana nos catalisadores a fazer testes em células combustíveis para se verificar o desempenho desta PEM.

## 6-Bibliografia

- 1 – MUSSER G.; O Climax da Humanidade. Scientific American Brasil, Edição Especial, 41, 38-39, 2005.
- 2- <http://www.planetaorganico.com.br/energiasrenov.htm>, acessado em novembro de 2005
- 3 – DALY H. E.; Sustentabilidade em um mundo lotado. Revista Scientific American Brasil, Edição Especial, 41, 92-99, 2005.
- 4 – VILLELA R.J.; Furacões e aquecimento global. Revista Scientific American Brasil, Edição Especial, 41, 11, 2005.
- 5 - [http://pt.wikipedia.org/wiki/Protocolo\\_de\\_Quito](http://pt.wikipedia.org/wiki/Protocolo_de_Quito), acessado em outubro de 2005.
- 6 – HOOGERS G.; Fuel Cell Technology Hand Book. Press LLC, 13, 2003
- 7 - <http://www.rmi.org/sitepages/pid556.php>, acessado em outubro de 2005.
- 8 - KOBAYASHY T.; RIKUKAWA M.; SANUI K.; OGATA N; Proton-conducting polymers derived from poly(ether ether ketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene), Solid state Ionics 106, 220, 1998.
- 9- [http://www.sonnen-heizt.de/Erneuerbare\\_Energie/Wasserstoff/body\\_wasserstoff.html](http://www.sonnen-heizt.de/Erneuerbare_Energie/Wasserstoff/body_wasserstoff.html)
- 10– JOSE N.M.; Materiais Híbridos Orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. Química nova, 28, 281-288, 2005.
- 11 – ZOU J.; SHI W.; HONG X.; Characterization and properties of a novel organic-inorganic hybrid based on hyperbranched aliphatic polyester prepared via sol-gel process. Composites: Part A 36, 631, 2005.
- 12 - REN S.; LI C.; ZHAO X.; WU Z.; WANG S.; SUN G.; XIN Q.; YANG X.; Surface modification of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes using Nafion solution for direct methanol fuel cells, Journal of Membrane Science 247, 59-63, 2005.
- 13 – AIROLDI C.; FERNANDES R.; Alcóxidos como precursors na síntese de novos materiais híbridos. Química Nova, 27, 2004
- 14 - JIANG R.; KUNZ H.R.; FENTON J.M; Investigation of membrane properties and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects. Journal of Power sources 150, 120-128, 2005.

- 15 –WINJERS M.C., WESSLING M., STRATHMANN H., Supported liquid membranes modification with solphonated poly(ether ether ketone). Permeability, Selectivity and Stability. Journal of membrane science, 147, 117-130, 1998.
- 16 - MUTHU LAKSHMI R.T.S.; MEIER-HAACK J.; SCHLENSTED K.; VOGEL C.; CHOUDHARY V.; VARMA I.K.; Sulphonated poly(ether ether ketone) copolymers: Synthesis, characterisation and membranes properties. Journal of Membranes Science 261, 27-35, 2005.
- 17 - JIANG R.; KUNZ H.R.; FENTON J.M; Composite Silica/Náfion membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol-gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells. Journal of membrane science, 2005.
- 18 - XING P.; ROBERTSON G.P. ; MICHAEL G.D.; MIKHAILO S.D.; WANG K.; KALIAGUINE S.; Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton Exchange membranes. Journal of Membrane science, 229, 95-106, 2004.
- 19 [http://lges.iqm.unicamp.br/images/pontos\\_vista\\_artigo\\_revisao\\_daltamir.pdf#search='Polimeros%20condutores'](http://lges.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_revisao_daltamir.pdf#search='Polimeros%20condutores'), acessado em novembro de 2005.
- 20 - <http://www.cdcc.sc.usp.br/elementos/silicio.html>, acessado em novembro de 2005.