UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

FELIPE AUGUSTO MORO LOUREIRO

Desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas condutoras protônicas para células a combustível do tipo PEM

Rio de Janeiro
2014

FELIPE AUGUSTO MORO LOUREIRO

Desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas condutoras protônicas para células a combustível do tipo PEM

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Ana Maria Rocco

Rio de Janeiro

2014

CIP – Catalogação na Publicação

M867d

Moro Loureiro, Felipe Augusto
Desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas condutoras protônicas para células a combustivel do tipo PEM / Felipe Augusto Moro Loureiro. -- Rio de Janeiro, 2014.
219 f.

Orientadora: Ana Maria Rocco.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2014.

1. Membrana Polimérica Condutora Protonica. 2. Rede Polimérica Semi-Interpenetrante. 3. Impedância Eletroquímica. 4. Células a Combustível do tipo PEM. 5. Materiais Poliméricos Nanosetruturados. I. Rocco, Ana Maria, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os Dados fornecidos pelo(a) autor(a).

JUNHO DE 2014

Desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas condutoras protônicas para células a combustível do tipo PEM

Felipe Augusto Moro Loureiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Aprovado por:

Presidente, Profª Dra. Ana Maria Rocco

Dra. Fabiana Valéria da Fonseca

Dra. Juacyara Carbonelli Campos

Dr. Marcos Lopes Dias

Dra. Fabiana Magalhães Teixeira Mendes

Dra. Maria Inês Bruno Tavares

RIO DE JANEIRO-RJ-BRASIL
JUNHO DE 2014

Dedico esta tese principalmente aos meus pais, Jair e Jandira, à minha noiva Alana Lemos e aos meus irmãos Rachell e Rodrigo e suas famílias, pela admiração, dedicação, paciência e principalmente por toda a fé e confiança que sempre foi depositada em mim durante toda minha vida e sempre me deram apoio e encorajamento para poder superar as adversidades da vida.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por sempre iluminar meu caminho e esclarecer meus pensamentos. A minha família, meus pais Jair e Jandira, meus irmãos Rachell e Rodrigo, meus cunhados Aloísio, Daniele e meus sobrinhos Pedro, Ana Beatriz e Rafael.

Agradeço a minha noiva Msc. Alana Lemos pelo carinho, dedicação, compreensão e ajuda prestada em várias figuras da Tese.

Agradeço especialmente à estimada Orientadora Prof[a] Dra. Ana Maria Rocco, pelos conhecimentos adquiridos ao longo desta jornada, pela amizade e respeito nestes anos de convivência.

Ao Prof Dr. Robson Pacheco Pereira por todo auxílio prestado ao longo da Tese e também pelos ensinamentos e camaradagem ao longo de todos esses anos.

Aos meus colegas do Grupo de Materiais Condutores e Energia (GMCE).

Ao Prof. Dr. Karim Dahmouche pelas horas de estudo e modelagem dos perfis de SAXS das amostras.

Ao Prof. Dr. Cristiano Oliveira e ao Dr.Tarsis e ao Dr.Antônio Carlos pelas análises de Difração de Raios-X à Baixo Ângulo (SAXS) realizado no Instituto de Física da USP.

À Leonice pelo grande auxílio prestado nas medidas de FTIR e também pelas sugestões na preparação das amostras.

Ao Hélio que bastante me auxiliou na adaptação dos equipamentos no Laboratório I-164.

À Prof[a]. Dra. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza pelas análises de Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA) realizadas em seu laboratório.

Ao Prof Dr. Marcos Lopes pelas análises de Difração de Raios-X (DRX) realizadas no Instituto de Macromoléculas (IMA-UFRJ).

À Prof[a]. Dra. Renata Simão e ao Funcionário Heleno pelas medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) realizadas no Laboratório de Filmes Finos na Engenharia de Materiais da UFRJ.

Ao Prof. Dr. Márcio Nele e ao Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) na COPPE-UFRJ pelas medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Aos professores do programa TPQB que me auxiliaram durante a minha formação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

“The wisest men follow their own direction”.

(Euripedis 484-406BC)

Resumo

LOUREIRO, Felipe Augusto Moro. **Desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas condutoras protônicas para células a combustivel do tipo PEM**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

A aplicação de Células a Combustível (CaC) tornou-se nas últimas três décadas alternativa muito promissora para conversão de energia. Seu baixo impacto ambiental e possibilidade de conversão de energia distribuída em locais de difícil acesso pela malha elétrica convencional são dois fatores que contribuem para o interesse que esses dispositivos despertam. As CaCs ainda podem ser aplicadas em dispositivos móveis como carros elétricos, nos quais são empregadas células de membrana condutora protônica (PEMFC) por serem mais leves e menores.

Essas membranas condutoras protônicas devem apresentar estabilidade química, eletroquímica e mecânica, além de condutividade adequada para esta aplicação. Visando substituir membranas comerciais como o Nafion®, no presente trabalho, foi sintetizado e caracterizado um sistema polimérico de rede semi-interpenetrante (SIPN). Partiu-se do DGEBA (diglicidil éter do bisfenol A) e do agente de cura DDS (diamino difenil sulfona) na presença de PEI (polietilenoimina). Foi obtida uma série de membranas ($SIPN_x$) variando-se a concentração de PEI na SIPN em 9, 17, 23, 29, 33, 38, 41, 44, 47 e 50% PEI para DGEBA/DDS (m/m). As amostras foram estudadas como obtidas ($SIPN_x$) e sulfonadas ($SIPN_xSO_3H$). Membranas da série $SIPN_x$ foram estudadas dopadas com soluções aquosas de H_3PO_4 5, 10, 15, 20 e 30 % v/v. Para a obtenção das membranas $SIPN_xSO_3H$, foram empregadas quatro diferentes razões molares entre o agente sulfonante e o número de grupos aromáticos no sistema: 1:4; 1:2; 1:1 e 2:1.

As membranas foram caracterizadas por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (^{13}C RMN). As amostras foram caracterizadas também por Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX), Difração de Raios-X à Baixo Ângulo (SAXS) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Para a análise EIS foram empregadas as membranas (i) dopadas com H_3PO_4

($SIPN_xH_3PO_4$) e (ii) sulfonadas ($SIPN_xSO_3H$). Adicionalmente foram realizados ensaios de absorção de água.

Os resultados obtidos por FTIR e RMN confirmaram a reação de reticulação e a presença de PEI no sistema de SIPN. Adicionalmente confirmaram a inserção dos grupos sulfônicos à $SIPN_x$. A estabilidade térmica da série de membranas $SIPN_x$ foi superior a 240^oC, sendo que as mesmas apresentaram retenção de água em temperatura elevadas, superiores a 200ºC.

As nanoestruturas propostas para as $SIPN_x$ foram confirmadas por AFM e SAXS, tendo-se verificado que estas influenciam fortemente os valores de condutividade das membranas, os quais foram comparáveis aos obtidos para o Nafion®. O máximo de condutividade alcançada a 80 ^oC foi da ordem de $10^{-1}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$para as amostras $SIPN_{47}H_3PO_4$ 20 e 30% e da ordem de $10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$para a série $SIPN_xSO_3H$. Todas as membranas mostraram um comportamento de condutividade termo ativado e foram modeladas pela equação de Arrhenius. As Energias de Ativação calculadas evidenciam processos de condução protônica pelo mecanismo veicular e pelo mecanismo de Grotthus. Os resultados indicam que as membranas nanoestruturadas de $SIPN_xH_3PO_4$ e $SIPN_xSO_3H$ estudadas são promissoras para aplicação em Células a Combustível do tipo PEM.

Palavras-chave: SIPN, Células a Combustível, nanoestrutura.

Abstract

LOUREIRO, Felipe Augusto Moro. **Desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas condutoras protônicas para células a combustivel do tipo PEM**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

The advent of sustainable policies in power generation over the past decade also stimulation in reducing the consumption of fossil fuels have been widely disseminated in many countries including Brazil. Power generation devices such as Fuel Cells (FC), which perform by fuel conversion by electrocatalytic oxidizing, generating an electrical current and the waste water vapor. The FC devices have become in recent years one of the most researched alternative sources of energy and promising due to low environmental impacts and can be applied into places with difficult access to conventional power grid and in mobile devices such as electric cars. The main component used in FCs are the polymer exchange membrane (PEMFC) and they are the most studied nowadays to reduces their cost.

These membranes needs to present good, thermal, mechanical stability, and high proton conductivity suitable for this application. Currently, the commercial membrane is Nafion ® the most used in PEMFC. Seeking to replace commercial membranes, many studies have been reported on membranes or blends, copolymers, composites, nanocomposites and interpenetrating polymer networks (IPN and semi - IPN).

In this work, samples of SIPN, not sulfonated and sulfonated series were studied, they were characterized as membranes based on semi-IPN, referred to simplified as $SIPN_x$ (non sulfonated membranes) and $SIPN_xSO_3H$ (sulfonated membranes). To obtain the SIPN membranes, DGEBA (diglycidil ether of bisphenol A) and PEI (polyethyleneimine) were used, along with DDS (diamine diphenyl sulfone) as curing agent. $SIPN_xSO_3H$ membranes were obtained using different sulfonation degrees (the ratio between the sulfonating agent and the aromatic groups), of 1:4; 1:2; 1:1 and 2:1, in membranes containing 29, 33, 38, 41, 44, 47 and 50%wt PEI. The membranes were characterized by Infrared Vibrational Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (C^{13}-NMR), Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetric (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), X - Ray Diffraction (XRD), Small Angle X Rays Scattering

(SAXS), and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Additionally, tests were also performed for all samples to water uptake and photo macrographs.

The results obtained by FTIR and NMR confirmed the crosslinking reaction and the presence of PEI in the SIPN system, on the other hand the confirmation of the insertion of sulfonic groups to the backbone of SIPNx, they were confirmed by FTIR. The Thermal stability shows high stability over 240°C and shows water retention at elevated temperature above 200°C. The synthesis of nanostructures proposed in the SIPN was confirmed by SAXS and AFM analysis which strongly influence the conductivity values of the SIPN, yielding membranes with comparable to those obtained for the Nafion ® conductivity. The maximum of conductivity were approximately 10^{-1} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$for the non sulfonated samples and 10^{-2} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ to sulfonated samples.

The results indicate that the nanostructured membranes SIPN and $SIPN_x$ SO_3H can be applied as membranes in the cells of the PEM fuel.

Key – words: SIPN, Fuel Cell, Nanostructure polymer.

Índice de Figuras

Figura 1. Ilustração de uma célula a combustível e o seu princípio de funcionamento..... 27
Figura 2. Estrutura molecular do Nafion®..... 33
Figura 3. Diagrama esquemático da nanoestrutura do Nafion®..... 33
Figura 4. Seis combinações de dois polímeros, representadas por linhas sólidas e tracejadas, respectivamente. Os pontos representam ligações covalentes. (a) uma blenda polimérica; (b) um copolímero graftizado; (c) um copolímero em bloco; (d) um copolímero AB com ligações cruzadas; (e) um polímero de rede interpenetrante de dois polímeros com ligações cruzadas; (f) um polímero de retículo semi-interpenetrante..... 37
Figura 5. Duas metodologias de síntese básicas para a obtenção de IPN. (a) IPN Sequenciais e (b) IPN Simultâneas (SIN)..... 39
Figura 6. Número de publicações envolvendo em (a) SIPN e (b) IPNs em função do ano de publicação..... 42
Figura 7. Estrutura molecular de um anel epoxídico..... 46
Figura 8. Estruturas dos monômeros epóxi mais utilizados; (a); diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA); (b) N,N,N,N' - tetraglicidil 4,4- methileno dianilina (TGMDA); (c) 3,4-epoxicicloexano metil-3',4'-epoxicicloexano; (d) p-glicidil oxiestireno (GOS) e glicidil metacrilato (GMA)..... 47
Figura 9. Estrutura do Diglicidil de bisfenol A (DGEBA)..... 48
Figura 10. Aminas utilizadas como agentes de cura comercial. a) Aminas alifáticas; b) Estruturas das aminas ciclo alifáticas e em c) Estrutura das aminas aromáticas..... 50
Figura 11. Fórmula estrutural DDS..... 51
Figura 12. Fórmula Estrutural da PEI..... 51
Figura 13. Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino redox. 53
Figura 14. Reações (a) de formação do agente sulfonante e (b) da sulfonação do anel aromático..... 64
Figura 15. Macrografias do (a) DGEBA:DDS e das membranas (b) SIPN33; (c) SIPN38; (d) SIPN41; (e) SIPN44; (f) SIPN47 e (g) SIPN50..... 74
Figura 16. Espectros FTIR para o DGEBA, a PEI e as membranas $SIPN_x$ na região entre 4000 e 400 cm^{-1}..... 75
Figura 17. Espectros FTIR para as membranas SIPN, para o DGEBA e para a PEI, na região entre 1000 e 400 cm^{-1}..... 78
Figura 18. Cura do DGEBA com o DDS..... 79
Figura 19. Espectros FTIR para as membranas $SIPN_x$, para o DGEBA e para a PEI, na região entre 1800 e 1000 cm^{-1}..... 81
Figura 20. Espectros FTIR para as membranas $SIPN_x$, para o DGEBA e para a PEI, na região entre 4000 e 2600 cm^{-1}..... 83
Figura 21. Espectros FTIR na região entre 4000 e 2000 cm^{-1} para as amostras: (a) $SIPN_{29}SO_3H$, (b) $SIPN_{33}SO_3H$, (c) $SIPN_{38}SO_3H$, (d) $SIPN_{41}SO_3H$, (e) $SIPN_{44}SO_3H$, (f) $SIPN_{47}SO_3H$ e (g) $SIPN_{50}SO_3H$..... 88
Figura 22. Espectros FTIR na região entre 1400 e 2000 cm^{-1} para as amostras: (a) $SIPN_{29}SO_3H$, (b) $SIPN_{33}SO_3H$, (c) $SIPN_{38}SO_3H$, (d) $SIPN_{41}SO_3H$, (e) $SIPN_{44}SO_3H$, (f) $SIPN_{47}SO_3H$ e (g) $SIPN_{50}SO_3H$..... 90
Figura 23. Espectros FTIR na região entre 1400 e 1000 cm^{-1} para as amostras: (a) $SIPN_{29}SO_3H$, (b) $SIPN_{33}SO_3H$, (c) $SIPN_{38}SO_3H$, (d) $SIPN_{41}SO_3H$, (e)

$SIPN_{44}SO_3H$, (f) $SIPN_{47}SO_3H$ e (g) $SIPN_{50}SO_3H$..... 93
Figura 24. Espectros FTIR na região entre 1000 e 400 cm^{-1} para as amostras: (a) $SIPN_{29}SO_3H$, (b) $SIPN_{33}SO_3H$, (c) $SIPN_{38}SO_3H$, (d) $SIPN_{41}SO_3H$, (e) $SIPN_{44}SO_3H$, (f) $SIPN_{47}SO_3H$ e (g) $SIPN_{50}SO_3H$..... 95
Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C para a amostra da resina epóxi DGEBA..... 96
Figura 26. Estrutura do DGEBA [Sigma-Aldrich: Número do Produto: D3415].... 97
Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C CP-MASS para a amostra de $SIPN_{33}$..... 98
Figura 28. Estrutura do DDS com seus respectivos deslocamentos químicos.... 99
Figura 29. Estrutura química do PEI e δ_s..... 99
Figura 30. Esquema da reação de obtenção da $SIPN_x$..... 101
Figura 31. Curvas de TGA para o DGEBA e para as membranas $SIPN_x$ obtidas a 10 ºC/mim sob atmosfera de N_2..... 104
Figura 32. Curvas DTG para o DGEBA e para as membranas SIPN..... 108
Figura 33. Curvas de DSC para as amostras da série $SIPN_x$ e os reagentes DGEBA e DDS..... 111
Figura 34. Imagem MEV da membrana $SIPN_{33}$ em diferentes ampliações: (a) 50x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 7000x..... 114
Figura 35. Imagem MEV da membrana $SIPN_{38}$ em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 400x; (c) 1000x e (d) 7000x..... 115
Figura 36. Imagem MEV da membrana $SIPN_{41}$ em diferentes ampliações: (a) 50x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 7000x..... 115
Figura 37. Imagem MEV da membrana $SIPN_{44}$ em diferentes ampliações: (a) 60x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 7000x..... 116
Figura 38. Imagem MEV da membrana $SIPN_{47}$ em diferentes ampliações: (a) 60x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 7000x..... 116
Figura 39. Imagem MEV da membrana $SIPN_{50}$ em diferentes ampliações: (a) 60x; (b) 600x; (c) 1000x e (d) 7000x..... 117
Figura 40. Imagens AFM da amostra DGEBA-DDS/1:1em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 μm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região de (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 μm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região de (c); (e) Micrografia topográfica 2x2μm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região de (e)..... 120
Figura 41. Imagens AFM da amostra $SIPN_{17}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 5x5 μm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região de (a); (c) Micrografia topográfica 1x1 μm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região de (c)..... 121
Figura 42. Imagem AFM membrana de $SIPN_{23}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 μm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 2x2 μm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 0,7 x 0,7μm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e)..... 122
Figura 43. Imagem AFM membrana de $SIPN_{29}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 μm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 2x2 μm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 0,7 x 0,7μm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e)..... 124
Figura 44. Imagens AFM membrana de $SIPN_{38}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 μm; (b) micrografia de contraste de fase da

mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 μm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 2 x 2μm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e)..... 125
Figura 45. Imagens AFM membrana de $SIPN_{41}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 20x20 μm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 10x10 μm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 5x5 μm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e)..... 126
Figura 46. Imagens AFM membrana de $SIPN_{44}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 μm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 μm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 2x2μm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e)..... 128
Figura 47. Imagens AFM membrana de $SIPN_{47}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 μm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 μm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 2x2μm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e)..... 130
Figura 48. Imagens AFM membrana de $SIPN_{50}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 μm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 μm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c). (e) Micrografia topográfica 2x2μm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e)..... 132
Figura 49. Imagens AFM em 3D mostrando as micrografias topográficas 10x10 μm das amostras: (a) DGEBA-DDS; (b) $SIPN_{29}$; (c) $SIPN_{38}$; (d) $SIPN_{41}$; (e) $SIPN_{44}$; (f) $SIPN_{47}$..... 133
Figura 50. Imagem AFM membrana de $SIPN_{41}SO_3H$ na razão 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4 grupo estireno:sulfonante, em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 5x5 μm da $SIPN_{41}SO_3H$-2:1; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 10x10 μm da membrana $SIPN_{41}SO_3H$-1:1; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (d). (e) Micrografia topográfica 5x5 μm da membrana $SIPN_{41}SO_3H$-1:2; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e). (g) Micrografia topográfica 5x5 μm da membrana $SIPN_{41}SO_3H$-1:4; (h) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e)..... 137
Figura 51. Imagem AFM membrana de $SIPN_{47}$ SO_3H na razão 2:1 de grupo estireno: sulfonante, em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10μm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a)..... 137
Figura 52. Difratogramas de Raios-X para as amostras $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$, $SIPN_{50}$..... 139
Figura 53. Perfis SAXS da série de membranas $SIPN_{29}$, $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$..... 141
Figura 54. Ampliação da região dos perfis de SAXS atribuída aos agregados das membranas de $SIPN_{33}$ a $SIPN_{50}$. Em destaque a ampliação das $SIPN_{38}$ e $SIPN_{50}$..... 143
Figura 55. Gráfico de ln $[q^4 * I(q)]$ versus $10q^2$ para os perfis de SAXS, das membranas de $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$..... 145
Figura 56. Representação esquemática das nanoestruturas hierárquicas na

série de membranas de $SIPN_x$ com base nos estudos de SAXS..... 149
Figura 57. Perfis de SAXS das membranas $SIPN_{47}$ e $SIPN_{47}SO_3H$ 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4 agente sulfonante:estireno..... 150
Figura 58. Perfis de SAXS das membranas de $SIPN_{47}$ e as membranas sulfonadas de $SIPN_{47}$ 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4 agente sulfonante:estireno..... 152
Figura 59. Perfis de SAXS das membranas $SIPN_{47}$ e $SIPN_{47}SO_3H$ 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, agente sulfonante:estireno..... 154
Figura 60. Representação esquemática das nanoestruturas hierárquicas nas membranas da série $SIPN_xSO_3H$..... 157
Figura 61. Comportamento de absorção de água com a composição de PEI nas SIPN..... 161
Figura 62. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}H_3PO_4$ 5%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros..... 163
Figura 63. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 5%..... 172
Figura 64. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 10%..... 173
Figura 65. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 15%..... 174
Figura 66. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 20%..... 175
Figura 67. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 30%..... 176
Figura 68. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{29}SO_3H$.. 185
Figura 69. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{33}SO_3H$.. 186
Figura 70. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{38}SO_3H$.. 187
Figura 71. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{41}SO_3H$.. 188
Figura 72. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{44}SO_3H$.. 189
Figura 73. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{47}SO_3H$.. 190
Figura 74. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{50}SO_3H$.. 191

Índice de Tabelas

Tabela 1. Principais características dos diferentes tipos de CaC [10]..... 28
Tabela 2. Algumas propriedades dos reagentes utilizados..... 59
Tabela 3. Razões mássicas DGEBA:DDS e massas empregadas nas reações de cura iniciais..... 60
Tabela 4. Valores mássicos na relação entre DGEBA, PEI e DDS..... 61
Tabela 5. Volume dos reagentes empregados para síntese do agente sulfonante em função da massa da membrana $SIPN_x$..... 63
Tabela 6. Atribuições de bandas características do DGEBA..... 76
Tabela 7. Atribuições referentes a bandas características do PEI..... 77
Tabela 8. Grau de conversão das membranas $SIPN_x$ após a reação de reticulação por 1h30min a 130 ºC..... 85
Tabela 9. Atribuições das Bandas mais importantes observados nos espectros de FTIR das amostras $SIPN_xSO_3H$..... 95
Tabela 10. Deslocamentos químicos observados no espectro do DGEBA. 97
Tabela 11. Deslocamentos químicos para o espectro RMN ^{13}C [125]..... 99
Tabela 12. Deslocamento químico para o monômero de PEI..... 100
Tabela 13. Temperaturas iniciais e finais de desidratação (T_{id} e T_{fd}) associadas à etapa de desidratação das membranas $SIPN_x$ e os respectivos valores de perda de massa (%)..... 106
Tabela 14. Temperaturas iniciais e finais de decomposição (T_{id} e T_{fd}), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima e valores de massa residual para as membranas SIPN..... 109
Tabela 15. Valores das porcentagens das áreas dos picos de degradação obtidos pelas decomposições primitivas gaussianas das curvas de DTG... 110
Tabela 16. Valores de Tg da série de amostras $SIPN_x$..... 113
Tabela 17. Valores dos parâmetros calculados após a modelagem dos perfis de SAXs com a equação 19..... 144
Tabela 18. Valores das inclinações da reta do gráfico de ln $[q^4 * I(q)]$ versus q^2, Figura 54..... 145
Tabela 19. Valores de q_1, q_2, d_1, d_2 calculados para a série de membranas de $SIPN_x$..... 147
Tabela 20. Valores dos parâmetros G1, B1, Raio (Å) e χ^2 após a modelagem dos perfis de SAXs..... 151
Tabela 21. Valores das distâncias entre domínios nas membranas de SIPN..... 152
Tabela 22. Valores dos parâmetros calculados após a modelagem dos perfis de SAXs com a equação 21..... 154
Tabela 23. Absorção de água para as membranas $SIPN_{29}$ e $SIPN_{29}SO_3H$. 158
Tabela 24. Absorção de água para as membranas $SIPN_{33}$ e $SIPN_{33}SO_3H$. 159
Tabela 25. Absorção de água para as membranas $SIPN_{38}$ e $SIPN_{38}SO_3H$. 159
Tabela 26. Absorção de água para as membranas $SIPN_{41}$ e $SIPN_{41}SO_3H$. 159
Tabela 27. Absorção de água para as membranas $SIPN_{44}$ e $SIPN_{44}SO_3H$. 159
Tabela 28. Absorção de água para as membranas $SIPN_{47}$ e $SIPN_{47}SO_3H$. 160
Tabela 29. Absorção de água para as membranas $SIPN_{50}$ e $SIPN_{50}SO_3H$. 160
Tabela 30. Valores de condutividade (σ, em $\Omega.cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 5% de H_3PO_4..... 165

Tabela 31. Valores de condutividade (σ, em $\Omega.cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 10% de H_3PO_4..... 165
Tabela 32. Valores de condutividade (σ, em $\Omega.cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 15% de H_3PO_4..... 166
Tabela 33. Valores de condutividade (σ, em $\Omega.cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 20% de H_3PO_4..... 166
Tabela 34. Valores de condutividade (σ, em $\Omega.cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 30% de H_3PO_4..... 167
Tabela 35. Valores de $\log(A_0)$, energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 5% de H_3PO_4..... 177
Tabela 36. Valores de $\log(A_0)$, energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 10% de H_3PO_4..... 177
Tabela 37. Valores de $\log(A_0)$, energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 15% de H_3PO_4..... 177
Tabela 38. Valores de $\log(A_0)$, energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 20% de H_3PO_4..... 178
Tabela 39. Valores de $\log(A_0)$, energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 30% de H_3PO_4..... 178
Tabela 40. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}SO_3H$ nas razões de sulfonação 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC..... 182
Tabela 41. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{33}SO_3H$ nas razões de sulfonação 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC..... 182
Tabela 42. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{38}SO_3H$ nas razões de sulfonação 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC..... 182
Tabela 43. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{41}SO_3H$ nas razões de sulfonação 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC..... 183
Tabela 44. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{44}SO_3H$ nas razões de sulfonação 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC..... 183
Tabela 45. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{47}SO_3H$ nas razões de sulfonação 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC..... 183
Tabela 46. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{50}SO_3H$ nas razões de sulfonação 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC..... 184
Tabela 47. Valores de $\log(A_0)$, E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{29}SO_3H$..... 192

Tabela 48. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{33}SO_3H$..... 192
Tabela 49. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{38}SO_3H$..... 192
Tabela 50. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{41}SO_3H$..... 193
Tabela 51. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{44}SO_3H$..... 193
Tabela 52. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{47}SO_3H$..... 193
Tabela 53. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{50}SO_3H$..... 194

Lista de Abreviaturas

PEMFC	Célula a combustivel de membranas trocadoras de próton
CaC	Células a combustivel
IPN	Redes Interpenetrantes poliméricas
SIPN	Semi - Redes Interpenetrantes poliméricas
DGEBA	diglicidil éter de bisfenol A
PEI	Polietilenoimina
DDS	4,4-diaminodifenilsulfona
SOFC	Célula a combustivel de Óxido Sólido
PAFC	Célula a combustivel de Ácido Fosfórico
AFC	Célula a combustivel Alcalina
MCFC	Célula a combustivel de Carbonato Fundido
Ads	Adsorvido
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
PBI	polibenzimidazol
PEO	poli(óxido de etileno)
PAM	Poliacrilamida
PEEK	poli(éter éter cetona)
AMPS - EMA	poli(2-acrilamida-2-metil-1-propano ácido sulfônico-*co*-metacrilato de etila)
PVP	Polivinilpirrolidona
PAMPS	poli(2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfônico)
TG	Análise Térmica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier
DRX	Difração de Raios - X
DTG	Primeira Derivada das Curvas Termogravimétricas
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
SAXS	Difração de Raios – X à baixo ângulo
AFM	Microscopia de Força Atômica

Sumário

CAPÍTULO 1..... 22
1.1 Introdução..... 22
1.2 Objetivo..... 25
CAPÍTULO 2..... 26
2.1 Revisão Bibliográfica..... 26
2.1.2 Células a Combustível..... 26
2.1.2.1 Células a combustível com membrana de troca protônica (PEMFC)..... 29
2.1.2.2 Membranas poliméricas condutoras iônicas para células a combustível. 31
2.1.3 Redes de Polímeros Interpenetrantes (IPN)..... 36
2.1.3.1 Síntese de IPN e SIPN..... 38
2.1.3.2 Aplicações de IPN como membranas condutoras protônicas..... 41
2.1.4 Resinas Epoxídicas..... 46
2.1.4.1 Agentes de cura para resinas epoxídicas..... 49
2.1.5 Agente de Cura – Diaminodifenilsulfona (DDS)..... 51
2.1.6 Polietilenoimina (PEI)..... 51
2.1.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)..... 52
2.1.7.1 A Representação de Nyquist..... 53
2.1.8 Teor de Absorção de Água..... 55
2.1.9 Mecanismos de Condução Protônica..... 56
2.1.10 Difração de Raios-X de Baixo Ângulo (SAXS)..... 57
CAPÍTULO 3..... 59
3.1 Metodologia..... 59
3.1.1 Reagentes..... 59
3.1.2 Sintese do polímero reticulado, poli(diglicidil éter de bisfenol A) com o agente de cura 4,4-diaminodifenilsulfona (DDS)..... 60
3.1.3 Ajuste inicial das condições para a síntese da SIPN baseada no DGEBA, DDS e PEI..... 60
3.1.4 Síntese das membranas SIPN baseadas em DGEBA, DDS e PEI..... 61
3.1.5 Dopagem das membranas SIPN..... 62
3.1.6 Reações de sulfonação para amostras de SIPN..... 62
3.1.7 Caracterização por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... 64
3.1.8 Análise Termogravimétrica (TGA)..... 65
3.1.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... 65
3.1.10 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)..... 66
3.1.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 67
3.1.12 Microscopia de Força Atômica (AFM)..... 67
3.1.13 Difração de Raios-X (DRX)..... 67
3.1.14 Difração de Raios-X à Baixo Ângulo (SAXs)..... 68
3.1.15 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)..... 68
3.1.16 Absorção de Água..... 69

CAPÍTULO 4..... 70
4.1 Resultados e Discussão..... 70
4.1.1 Macrografias das membranas obtidas..... 73
4.1.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... 75
4.1.2.1 Caracterização das Ligações Cruzadas por FTIR..... 84
4.1.2.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho para as amostras SIPNx e SIPNxSO_3H..... 86
4.1.2.3 Conclusões parciais dos estudos de FTIR..... 95
4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)..... 96
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)..... 104
4.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... 110
4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 114
4.1.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)..... 118
4.1.7.1 AFM das membranas sulfonadas..... 135
4.1.8 Difração de Raios-X (DRX)..... 139
4.1.9 Difração de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXs)..... 140
4.1.9.1 Perfis de SAXs das amostras $SIPN_{47}SO_3H$ nas razões 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, agente sulfonante: estireno..... 149
4.1.10 Teor de Absorção de Água..... 158
4.1.11 Estudo de EIS para amostras SIPN dopadas com H_3PO_4..... 162
4.1.12 Energia de Ativação e Mecanismo de Condução Protônica..... 171
4.1.13 Estudo de EIS para membranas SIPNxSO_3H..... 181
4.1.14 Energia de Ativação e Mecanismo de Condução Protônica para as membranas SIPNxSO_3H..... 185
CAPÍTULO 5..... 197
5.1 Conclusões..... 197
CAPÍTULO 6..... 199
6.1 Trabalhos Futuros..... 199
CAPÍTULO 7..... 200
7.1 Referências..... 200
Apêndices..... 220
Anexos..... 269

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

O petróleo é produzido através da decomposição dos combustíveis fósseis, e devido às altas emissões poluentes oriundas de sua queima, de fatores relacionados ao seu esgotamento e de fatores geopolíticos em decorrência das maiores reservas naturais estarem em regiões de grande conflito, novas formas de energia estão sendo pesquisadas e deverão fazer parte da matriz energética de diversos países [1, 2].

A pesquisa sobre formas de energia renováveis e não poluentes se tornou essencial para o desenvolvimento e o aproveitamento sustentável dos recursos naturais. As energias solar, eólica e hidroelétrica, dentre outras, estão sendo cada vez mais utilizadas. Uma das alternativas mais atraentes como produtores de energia renovável e não poluente são as Células a Combustível (CaC), onde o hidrogênio, uma fonte de energia limpa e abundante [1], pode ser utilizado como combustível, assim como o metanol, etanol e em algumas configurações de CaC, o gás natural. Desta forma, a crescente demanda por novas tecnologias de conversão de energia compatíveis com o cenário atual, juntamente com o avanço da nanotecnologia, tornou o estudo das CaC uma das áreas de pesquisa mais ativas e promissoras em conversão de energia [2].

O interesse na utilização e desenvolvimento de fontes de energia renovável (biodiesel, biocombustíveis) vem aumentando consideravelmente nos últimos anos. Dentre as tecnologias envolvendo dispositivos de conversão de energia limpa podem-se citar células solares, baterias de íon lítio, supercapacitores ou capacitores eletroquímicos e em especial, as células a combustível (CaC). As CaC são dispositivos eletroquímicos de conversão de energia, onde o hidrogênio ou ainda o metanol ou o etanol são oxidados, liberando H^+, o qual reage com o oxigênio do ar ou oxigênio puro, gerando energia elétrica. Adicionalmente são gerados calor e água como subprodutos que podem ser reutilizados. O combustível (hidrogênio) pode ser obtido a partir de recursos naturais renováveis, como a biomassa e, também da eletrólise da água empregando energia limpa gerada por células fotovoltaicas (energia solar), energia eólica, hidroelétrica ou energia geotérmica.

Pode também ser gerado pela reforma catalítica de combustíveis fósseis [3], o que, entretanto, envolve quantidade considerável de emissões de poluentes.

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

A comercialização em larga escala das CaCs ainda pode demorar alguns anos, em função do alto custo da energia gerada, quando comparada a combustíveis fósseis. Entretanto, considerando as políticas mais rigorosas com relação a emissão de poluentes no meio ambiente que estão sendo implementadas nos últimos anos por diversos países, ela se tornará mais competitiva. Adicionalmente, existe uma previsão de que se atinja o máximo de potência de exploração das reservas de combustíveis fósseis em aproximadamente 40 anos, após esse período havendo uma queda de produção. Antes disso o custo do barril de petróleo aumentaria drasticamente e se tornaria impeditivo. Neste cenário econômico, o custo da energia convertida pelas CaCs tornar-se-ia viável, assim como o custo da energia convertida pelas outras tecnologias anteriormente citadas. As CaCs reúnem várias vantagens, como sua alta eficiência, baixíssima geração de poluentes mesmo ao considerar-se toda a cadeia de produção do hidrogênio empregando-se fontes de conversão de energia limpa. Além disso, são silenciosas, compactas e de fácil manutenção.

As várias aplicações possíveis das CaCs abrem o leque de interesse para outros setores produtivos. Por estas razões, vislumbra-se um mercado para sistemas de células a combustível para conversão de energia, com aplicações estacionárias (hospitais, supermercados, shoppings, condomínios residenciais, repartições públicas, bancos, centros de informação e transmissão de dados), móveis (automóveis, veículos em geral) e portáteis (*notebook*, celulares) [4, 5].

O desenvolvimento da tecnologia de células do tipo PEM, no país, abrirá um novo mercado para empresas de energia distribuída, favorecendo a geração de empregos e a redução da crise energética atual e, para uma nova indústria automotiva, contribuindo para a redução do impacto ambiental.

Para a diminuição dos custos das CaCs, seria necessário ainda encontrar novos materiais de patente nacional com propriedades adequadas para emprego nesses dispositivos, em especial materiais de eletrodo (nanoeletrocatalisadores, suportes de catalisadores) e eletrólitos (membranas poliméricas condutoras de

prótons). A membrana líder de referência na área é o Nafion® (DuPont), mas as empresas Asahi Chemicals, Gore, Dow Chemicals e 3M® também conseguem colocar suas membranas no mercado. Entretanto, o desenvolvimento de novas membranas de patente nacional, para a substituição do Nafion®, com maior estabilidade térmica, química, eletroquímica e alta condutividade é um dos pontos principais para a diminuição dos custos de fabricação desses dispositivos no Brasil. Muitos trabalhos encontram-se na literatura versando a respeito de compósitos e nanocompósitos baseados no Nafion®, o que não elimina a dependência desse polímero [6]. Muitos trabalhos envolvem a sulfonação de polímeros comerciais [7] e outros empregam polímeros básicos, dentre eles o poliimidazol e o polibenzimidazol [8]. A partir destes polímeros básicos, são formulados complexos com ácidos fortes (em especial, H_3PO_4), que atuam como fonte de prótons para o transporte de carga na membrana.

Sínteses de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para emprego em membranas têm sido propostas ultimamente [9] motivadas, em especial, à possibilidade de controle do volume livre e à estabilidade dimensional, mecânica e química associada a esses polímeros.

As membranas de condução protônica devem atingir propriedades desejadas dentre as quais:

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

Neste sentido, pretende-se desenvolver e empregar membranas condutoras protônicas nanoestruturadas para aplicação em Células a Combustível do tipo PEM (PEMFC). Serão estudadas membranas baseadas em polímeros reticulados,

contendo grupos básicos e ácidos (após sulfonação) onde o controle do grau de reticulação e do volume livre poderá resultar na modulação de estruturas nanométricas ao longo da membrana. Pretende-se obter membranas otimizadas que possam ser operadas em condições anidras ou em presença de água e minimizar os possíveis danos ocorridos normalmente com as membranas durante a operação das células.

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é a obtenção, através de sínteses, de uma nova membrana condutora protônica utilizando o conceito de redes poliméricas semi-interpenetrantes (SIPN). Para tanto, será empregada uma resina termorrígida que deverá conferir alta estabilidade dimensional ao novo sistema. As matrizes poliméricas reticuladas serão obtidas a partir de reações de cura em solução com controle de temperatura, entre o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) e a polietilenoimina (PEI), em presença do agente de cura 4,4-diaminodifenilsulfona (DDS).

As amostras com melhores propriedades físicas e químicas serão empregadas em reações de sulfonação e todas as membranas sulfonadas ou não serão caracterizadas estrutural, morfológica, térmica, espectroscópica e eletroquimicamente.

CAPÍTULO 2

2.1 Revisão Bibliográfica

Nesta seção consta uma revisão sobre aspectos relevantes e referentes à proposta dessa pesquisa. Apresentadou-se a tecnologia de células a combustível definindo-se os conceitos de redes de polímeros semi-interpenetrantes (SIPN) assim como mencionados os métodos de obtenção das mesmas, os tipos de polímeros normalmente empregados nesses sistemas poliméricos e as suas aplicações.

2.1.2 Células a Combustível

As CaCs podem encontrar várias aplicações tecnológicas, como por exemplo, a geração de eletricidade em áreas remotas, veículos automotivos ou como fonte de energia para equipamentos portáteis. Trata-se de um sistema eletroquímico que converte energia química em energia elétrica através da oxidação de um combustível. Esse tipo de conversão de energia gera produtos que não são danosos à população e ao meio ambiente, logo não contribuindo para o efeito estufa.

Uma CaC é composta basicamente de dois eletrodos porosos separados entre si por uma membrana condutora protônica (eletrólito). No eletrodo negativo, anodo, ocorre à oxidação do combustível (hidrogênio, metanol, etanol, etc.) e a formação de prótons que são transportados através do eletrólito até atingir o eletrodo positivo, catodo, onde ocorre a oxidação do oxigênio do ar, com a consequente formação de água. Para completar o sistema, elétrons provenientes da reação de oxidação do combustível circulam pelo circuito externo, realizando trabalho elétrico (Figura 1).

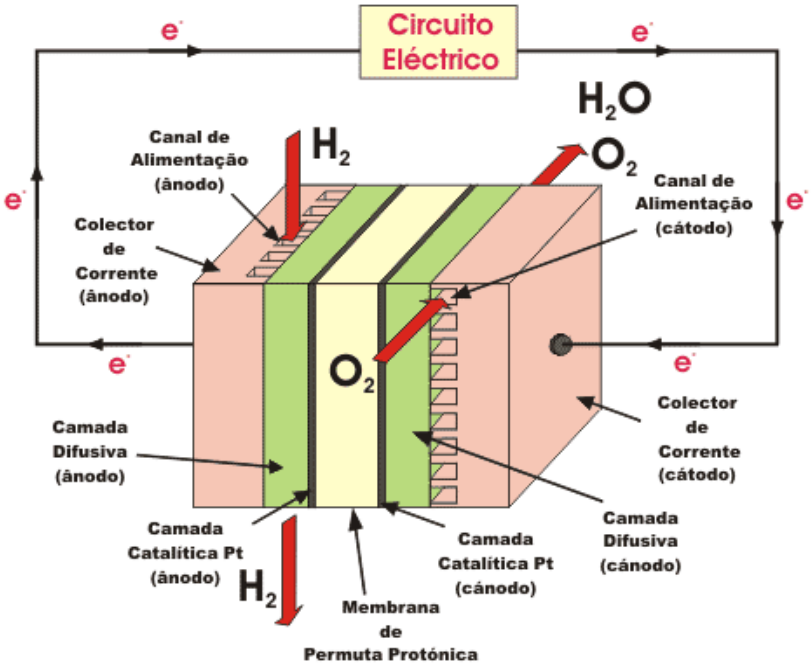


Figura 1. Ilustração de uma célula a combustível e o seu princípio de funcionamento [10].

Alguns tipos de CaCs são: alcalina, de membrana de troca de próton (PEMFC), de óxido sólido (SOFC), e de ácido fosfórico (PAFC), dentre outras [11]. Uma CaC baseada em eletrólitos sólidos inorgânicos requer altas temperaturas de operação (acima de 500 ºC) e um sistema de produção em larga escala. Em geral, tais células são adequadas em plantas para grande geração de potência, enquanto que as CaCs baseadas em eletrólitos sólidos poliméricos são destinadas especialmente para veículos elétricos ou em geradores de energia residenciais. A Tabela 1 resume os principais dados referentes a esses tipos de Células a Combustível.

Tabela 1. Principais características dos diferentes tipos de CaC [10].

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

Dentre as tecnologias de CaC, a PEMFC é uma das mais convenientes em função da sua eficiência na faixa de temperatura de 50 a 125 ºC para as aplicações de menor potência. Apesar da CaC não ser uma tecnologia recente, o estudo de membranas poliméricas como eletrólitos cresceu muito nos últimos anos. Portanto, as CaCs despontam como principal alternativa para a utilização futura em veículos. Além do desenvolvimento dos materiais para CaCs, como as membranas e os catalisadores, o desenvolvimento dos sistemas de PEMFC alcançou vários avanços. Várias linhas de pesquisa surgiram abordando tanto a eficiência quanto a confiabilidade dos sistemas. Recentemente, trabalhos envolvendo cálculos teóricos foram publicados [12, 13, 14], facilitando o projeto desses componentes avançados para a sua utilização. Outro fator que demonstra o desenvolvimento e estudo dessa nova tecnologia é o crescimento do número de patentes relacionadas ao assunto pelo emprego do termo “fuel cell” de 170926 ocorrências em abril de 2014 [15, 16].

2.1.2.1 Células a combustível com membrana de troca protônica (PEMFC)

A PEMFC desperta grande interesse por operar em baixas temperaturas e utilizar uma membrana polimérica de troca protônica como eletrólito (sólido), o que simplifica o seu emprego. Esse tipo de célula consiste de um anodo onde o combustível é oxidado, e um catodo, onde o oxigênio usualmente do ar ambiente, é reduzido. A circulação de elétrons no circuito externo da pilha produz trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador.

As reações químicas responsáveis pela operação de uma CaC são muito simples. No caso de hidrogênio como combustível em uma PEMFC, o hidrogênio adsorvido no anodo libera elétrons e prótons [17].

$$2H_2 \leftrightarrow 4H \leftrightarrow 4H^+ + 4e^-$$ **Equação 1**

Os prótons gerados no anodo são transferidos via membrana de troca iônica para o catodo, reagindo com o oxigênio presente para a formação de água.

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \leftrightarrow H_2O$$ **Equação 2**

O hidrogênio é o combustível que conduz ao melhor desempenho de uma CaC. Entretanto, o desenvolvimento industrial dessa tecnologia com hidrogênio apresenta alguns inconvenientes, tais como o problema de estocagem, de segurança e de distribuição de H_2.

Assim, nos últimos anos, as CaCs que utilizam álcoois de baixo peso molecular diretamente como combustível (DAFC, *Direct Alcohol Fuel Cell*) [18] vem despertando bastante interesse, pois não apresentam necessidade de estocagem ou a geração através da reforma de hidrocarbonetos como é o caso do hidrogênio. Atualmente, o metanol é o combustível alternativo mais provável de utilização em uma PEMFC. O metanol é um combustível facilmente produzido a um preço competitivo a partir do gás natural. Além disso, ele possui uma estrutura química muito simples e pode ser oxidado a H_2 na presença de catalisador adequado. Os

detalhes da reação de oxidação do metanol são resumidos de acordo com a Equação 3:

$$CH_3OH + H_2O \leftrightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_{2(g)}$$ **Equação 3**

Os prótons são transportados diretamente no eletrodo polimérico até atingir o catodo, e os elétrons são transportados via circuito externo até atingir o catodo. A reação de redução no catodo é a seguinte:

$$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow 3H_2O$$ **Equação 4**

A reação geral da oxidação do metanol em uma célula a combustível é a seguinte:

$$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \leftrightarrow 2H_2O + CO_{2(g)}$$ **Equação 5**

Em contrapartida, o etanol está se destacando como o combustível ideal. Pois pode ser produzido a partir de fontes renováveis pela fermentação de diversos produtos agrícolas (cana de açúcar, beterraba, milho, uva, etc). No caso do Brasil onde o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto à utilização desse combustível são de extrema importância. Além disso, o etanol é menos tóxico que o metanol, além de sua produção em larga escala apresentar custos razoáveis. Estudos recentes mostram que a eletro-oxidação direta de etanol em uma PEMFC é possível, apesar de exibir desempenho inferior ao do metanol. Cabe salientar que ao empregar outro combustível que não o H_2 há necessariamente liberação de CO_2, não sendo essa alternativa a mais adequada em longo prazo.

A oxidação eletroquímica direta do etanol formando dióxido de carbono é dada pela Equação 6:

$$C_2H_5OH + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$$ **Equação 6**

que deve estar associada à redução do oxigênio (Equação 7):

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$$ **Equação 7**

Os elétrons circulam pelo circuito externo produzindo energia elétrica e os íons H^+ devem atravessar a membrana protônica. A reação que corresponde à oxidação completa do etanol está representada na Equação 8:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$ **Equação 8**

A oxidação do etanol deve acontecer em temperaturas medianas (80 – 120 ºC), para que o potencial do eletrodo promova a eletrocatálise. Como consequência é necessário desenvolver catalisadores adequados para ativar as moléculas de água e do álcool, promovendo o rompimento da ligação C-C, formando CO_2. O principal eletrocatalisador utilizado nas membranas de troca protônica é a platina. O monóxido de carbono é um dos intermediários adsorvidos que mais afeta o desempenho de uma CaC, devido a sua forte adsorção sobre a superfície da platina, bloqueando os sítios ativos reacionais. A remoção do CO adsorvido ocorre através da reação superficial com espécies oxigenadas (tipo OH_{ads}), formada pela decomposição da água em excesso no meio reacional, produzindo CO_2 e liberando o sítio ativo do catalisador. A formação das espécies superficiais oxigenadas sobre platina ocorre em potenciais da ordem de 0,7 V, um valor muito alto para fins práticos.

Por consequência, o desenvolvimento de novos catalisadores tolerantes ao CO e outros adsorbatos, isto é, materiais que possam formar espécies oxigenadas em potenciais entre 0,3 e 0,5 V, são de extrema importância. A preparação desses materiais se faz através de ligas binárias ou ternárias de platina com rutênio, ósmio, estanho, ródio, irídio, molibdênio, cobalto [19, 20], etc. Esses materiais dopantes têm a facilidade de formar OH_{ads} em potenciais significativamente mais baixos que a platina.

2.1.2.2 Membranas poliméricas condutoras iônicas para células a combustível

A membrana condutora protônica é um dos elementos fundamentais da célula, devendo apresentar algumas características, como por exemplo: estabilidade mecânica e química (por longos períodos) em um ambiente extremamente oxidante; alta condutividade e seletividade aos íons. Várias membranas utilizadas sofrem

degradação térmica e química com o funcionamento da célula, o que limita a temperatura e o tempo de uso, assim como aumenta o custo operacional.

O Nafion®, uma das membranas mais utilizadas em PEMFC, possui condutividade de 10^{-2} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à temperatura ambiente. Em nível macroscópico, membranas de Nafion® são convenientes por apresentarem uma durabilidade satisfatória e facilidade de processamento. Microscopicamente, a água é seletivamente incorporada aos domínios hidrofílicos, facilitando a condutividade protônica por solvatação dos fragmentos, inchamento dos poros hidrofílicos e formação de caminhos contínuos de condução através da membrana [21].

Embora haja desacordo com relação ao modelo estrutural exato de membranas de Nafion®, estudos por RMN [22, 23], espalhamento de raios-X a baixo ângulo [24, 25], espectroscopia no infravermelho [26, 27] e dinâmica molecular [28, 29] têm confirmado a formação de *clusters* de água com domínios hidrofílicos, os quais são fases nanométricas separadas da cadeia principal hidrofóbica. Adicionalmente, otimizando a segregação de fases e fornecendo um canal para a condução, o comportamento dinâmico de moléculas de água está também intimamente relacionado à magnitude e mecanismo da condução protônica, permeabilidade dos reagentes e fluxo eletro-osmótico nas membranas [30, 31]. Com isto, a membrana é muito sensível à variação das condições de umidificação. A hidrofobicidade e a mobilidade protônica a altas temperaturas não são muito altas devido à cadeia principal do Nafion® ser baseada no poli (tetrafluoroetileno) [32]. A condutividade protônica destas membranas decresce para valores menores que 10^{-6} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, enquanto a absorção de água diminui rapidamente a temperaturas maiores que 100 ^{o}C devido à desidratação.

O Nafion® possui a arquitetura molecular de um copolímero, sendo caracterizado por uma cadeia hidrofóbica principal de tetrafluoroetileno e cadeias laterais curtas, igualmente espaçadas, de perfluorovinil éter, cada uma terminada por um grupo sulfônico fortemente hidrofílico [33]. A estrutura molecular do Nafion® 117 e um diagrama esquemático da sua nanoestrutura estão representadas nas Figuras 2 e 3.

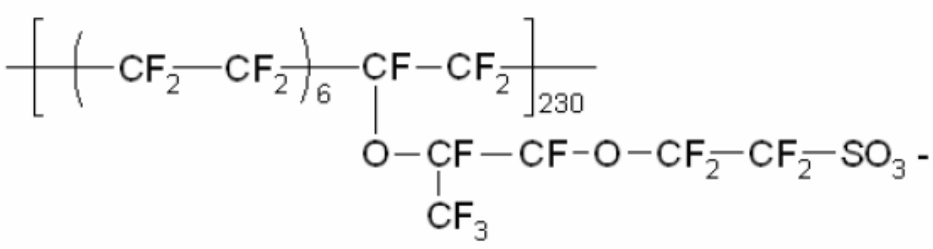


Figura 2. Estrutura molecular do Nafion®.

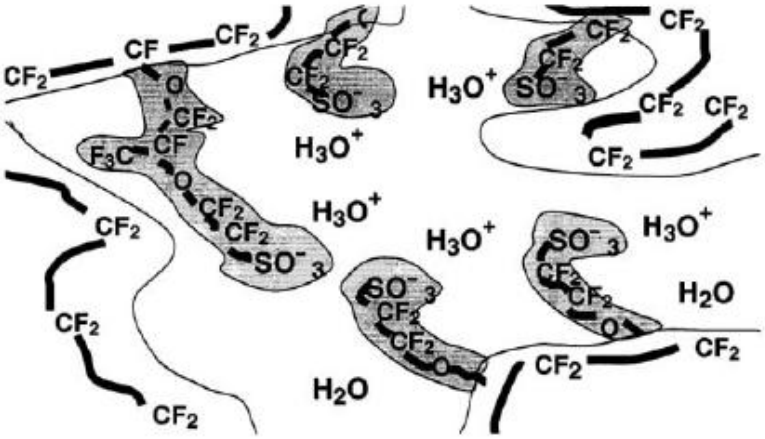


Figura 3. Diagrama esquemático da nanoestrutura do Nafion® [33].

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

Além das propriedades mencionadas, o desenvolvimento de novas membranas visa atingir os seguintes objetivos [34]:

- A operação de PEMFC em temperatura acima de 120 ºC, pois nessa temperatura o envenenamento do catalisador por CO é reduzido e a cinética de oxidação é melhorada, com significativo aumento da eficiência da célula;

- Diminuir o risco de acidentes durante a produção, já que existem etapas da produção do Nafion® de riscos elevados;
- O preço atual por $1m^2$ de uma membrana Nafion® 117 de espessura 0,007 *in* obtido do catálogo Sigma-Aldrich [35], é de aproximadamente R$ 40.921,62.

O alto custo do Nafion®, assim como o seu fraco desempenho a altas temperaturas, gera o interesse no estudo da sua modificação. Dentre as alternativas, uma delas consiste na incorporação de sólidos inorgânicos higroscópicos à matriz do Nafion®, visando aumentar sua temperatura de operação, como proposto em alguns trabalhos [36].

Baglio e colaboradores [37] prepararam com sucesso duas membranas compósitas incluindo duas zeólitas naturais, a chabazita e a clinoptilotita, à matriz do Nafion®. Observaram um aumento de condutividade protônica e a retenção de água no eletrólito em temperaturas de operação da célula de 150 ºC. Nestes trabalhos, os sólidos inorgânicos incorporados à matriz polimérica possuem tanto condução protônica quanto propriedades higroscópicas à temperatura de operação [38].

Considerando as desvantagens envolvidas na aplicação de membranas perfluoradas, há também vários estudos de novas membranas protônicas, as quais podem ser usadas em substituição ao Nafion® em CaC [39], principalmente em carros elétricos. Para aplicação em CaC compactas e leves, deve-se obter uma membrana com as seguintes características:

- Condutividade protônica elevada (da ordem de $10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$);
- Boa estabilidade térmica, na faixa de temperatura de 50 a 170 ºC, pois acima de 100 ºC o índice de envenenamento do catalisador por CO é diminuído [40];
- Retenção de água suficiente acima de 100 ºC;
- Baixa permeabilidade a H_2 e O_2;
- Estabilidade ao ataque de radicais;
- Baixo custo;
- Durabilidade por, pelo menos, 10 anos;

Dentre os polímeros mais utilizados estão os polieletrólitos parcialmente fluorados, membranas de polieletrólitos *graftizados*, polieletrólitos não fluorados, com cadeias poliméricas aromáticas parcialmente sulfonadas, polieletrólitos com

ligações cruzadas iônicas [41], complexos poliméricos com ácidos inorgânicos, nanocompósitos orgânicos/ inorgânicos e compostos poliméricos com heteropoliácidos (HPA) [42]. De todos os sistemas poliméricos que empregam a água como carreador de prótons, a maioria, utiliza como fonte de prótons o grupo sulfônico. Poucos estudos são encontrados com sistemas baseados no ácido vinil fosfônico [43].

Os complexos poliméricos com ácidos inorgânicos utilizam ácidos fortes como o fosfórico e o sulfúrico como fontes de próton, e os polímeros descritos na literatura são o polibenzimidazol (PBI), poli(óxido de etileno) (PEO) [44, 45, 46], poliacrilamida (PAM) [47], poli(álcool vinílico) (PVA) [48], dentre outros polímeros [49, 47, 50, 51]. Mais recentemente tem sido dada atenção à aplicação de complexos tribloco e blendas ternárias. Em trabalho de 2004 Savadogo [52] apresenta os vários aspectos do estudo de membranas trocadoras de prótons para aplicações em PEMFC e outros processos.

Ênfase já era dada ao desenvolvimento de membranas para operação a temperaturas acima de 100°C. Várias abordagens para tanto têm sido descritas, como a funcionalização de polímeros aromáticos de alta estabilidade com grupos sulfônicos, a incorporação de sólidos inorgânicos nas membranas e a complexação de condutores protônicos com baixa pressão de vapor como o ácido fosfônico ou imidazola com diferentes matrizes poliméricas [53, 54].

Visando evitar o problema de diminuição da condutividade ocasionado pela desidratação a altas temperaturas, estudam-se sistemas cuja condutividade seja regida pelo mecanismo de Grotthus, o qual se dá com pouca água no sistema. Dentre os sistemas que apresentam a proposta de eliminar a água, o mais estudado é o polibenzimidazol, como anteriormente mencionado. Poucos trabalhos na literatura utilizam polímeros nitrílicos. Um dos mais recentes é o de Martinelli e colaboradores [55], que utilizaram o sistema poli(fluoreto de vinilideno) poliacrilonitrila/Al_2O_3, dopado com H_2SO_4. Os autores observaram que a poliacrilonitrila e o Al_2O_3 aumentaram a hidrofilicidade da matriz polimérica e a absorção de ácido, assim como melhoraram as propriedades morfológicas da matriz.

Poucos trabalhos envolvendo grupos nitrílicos foram encontrados para sistemas umidificados, como o de Schmeisser e colaboradores [56]. Nesse trabalho foi realizada a sulfonação do poli(éter éter cetona), PEEK, e posterior mistura de polímeros, incluindo a poliacrilonitrila, de modo a introduzir sítios básicos para

coordenação de prótons. São encontrados ainda poucos trabalhos utilizando poliacrilonitrila em blendas para eletrólitos sólidos de condução de Li^+ como os trabalhos de Panero e colaboradores [57] e Rajendran e colaboradores [58].

2.1.3 Redes de Polímeros Interpenetrantes (IPN)

De acordo com a definição IUPAC, uma rede de polímero interpenetrante (IPN, *interpenetrating polymer networks*) é "*Um polímero composto por dois ou mais retículos os quais são no mínimo parcialmente intercalados em uma escala molecular, mas não covalentemente ligados um ao outro e não podem ser separados a menos que ligações químicas sejam quebradas. Uma mistura de dois ou mais retículos pré-formados não é uma IPN*" [59].

Redes de polímeros interpenetrantes foram primeiramente propostas por R. Millar dos Estados Unidos em 1960 [60]. Entretanto, a primeira monografia dedicada a IPNs, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", foi publicada em 1979 em Russo. Ela foi escrita por Y.S. Lipatov e L.M. Sergeeva e dois anos depois foi publicada por Plenum Press [61]. Segundo Y.S. Lipatov e T.T. Alekseeva [62] Dr. Jonas W. Aylsworth, provavelmente, foi o primeiro em 1914, que desenvolveu uma IPN, sendo que apenas muito tempo depois, Millar (1960) propôs uma definição e supôs que dois retículos fossem interpenetrantes.

O desenvolvimento de IPNs foi uma das áreas do campo das misturas poliméricas que mais cresceu nas últimas três décadas. Há várias aplicações e uma variedade de tecnologias para IPNs onde blendas não são possíveis de serem empregadas. IPNs são como já definidos, uma combinação de dois ou mais retículos poliméricos, onde no mínimo um deles é preparado ou reticulado na presença do outro, sendo que os sistemas multicomponentes obtidos dispõem de uma ampla faixa de propriedades. A natureza física dos constituintes do retículo, suas proporções relativas nas misturas controlam o desempenho das IPNs resultantes [63, 64, 65].

É importante enfatizar que blendas e Polímeros de Retículos Interpenetrantes são diferentes de copolímeros, mas da mesma forma que estes são usados para empregar sinergicamente propriedades de polímeros diferentes [66]. As propriedades individuais dos polímeros, tais como, resistência à tensão, ao impacto

e resistência química, a processabilidade e a flexibilidade, podem ser modificadas conforme a necessidade. As propriedades físicas de uma IPN dependem das propriedades dos polímeros originais e da forma como eles são combinados.

Na Figura 4 são mostrando os modelos de estrutura de IPNs e materiais poliméricos relacionados, onde as linhas sólidas e pontilhadas indicam o polímero 1 e o polímero 2, respectivamente. Os pontos indicam ligações cruzadas.

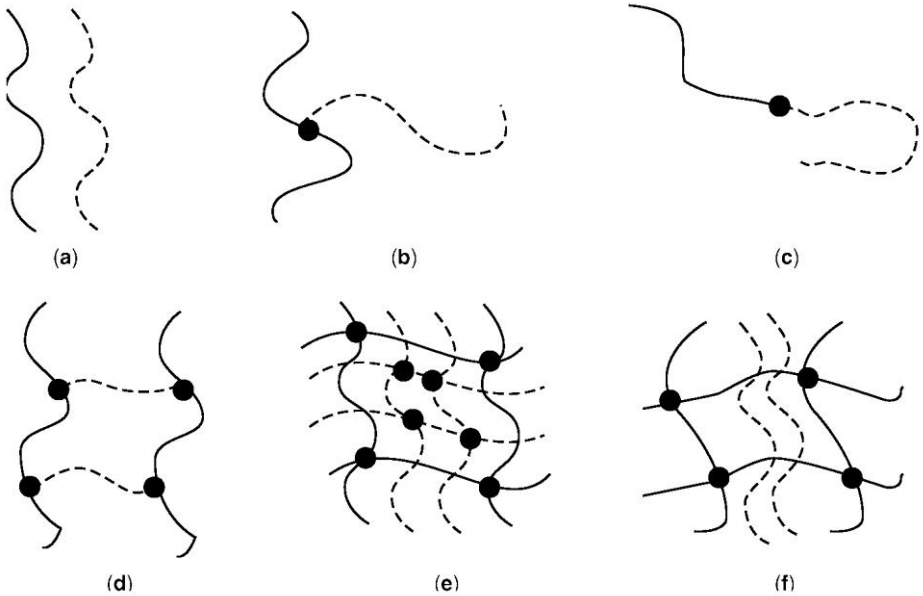


Figura 4. Seis combinações de dois polímeros, representadas por linhas sólidas e tracejadas, respectivamente. Os pontos representam ligações covalentes. (a) uma blenda polimérica; (b) um copolímero graftizado; (c) um copolímero em bloco; (d) um copolímero AB com ligações cruzadas; (e) um polímero de rede interpenetrante de dois polímeros com ligações cruzadas; (f) um polímero de retículo semi-interpenetrante [67].

Na Figura 4 a estrutura (a) indica uma blenda polimérica, onde os dois polímeros são misturados, mas não são ligados quimicamente em nenhum ponto. A estrutura (b) indica um copolímero graftizado, onde o polímero 2 é ligado ao longo da lateral da cadeia do polímero 1. A estrutura (c) indica um copolímero em bloco, onde os polímeros 1 e 2 são ligados calda a calda. Essas três estruturas são todas termoplásticas, desde que, não havendo ligações cruzadas, elas fluem se aquecidas acima da temperatura de transição vítrea e/ou temperaturas de fusão. A estrutura (d) ilustra um copolímero em ligação cruzada AB. Nesse caso, polímeros 1 e 2 são ligados um ao outro. A estrutura (e) indica uma IPN, algumas vezes chamada uma IPN plena, onde ambos os polímeros possuem ligações cruzadas. A estrutura (f) ilustra uma SIPN, onde um polímero, mas não ambos, possuem ligações cruzadas.

Essas três últimas estruturas são termofixas, porque no mínimo o retículo de um polímero se estende por todo o material, resultando na falta de fluidez no aquecimento.

A definição IUPAC de (SIPN, *semi interpenetrating polymer networks*) Semi-IPN é *"Um polímero compreendendo um ou mais retículos e um ou mais polímeros lineares ou ramificados caracterizados pela penetração em escala molecular de pelo menos um dos retículos por pelo menos uma das macromoléculas lineares ou ramificadas"* [59].

2.1.3.1 Síntese de IPN e SIPN

IPN podem ser obtidas por duas formas diferentes: (i) Reticulação simultânea (SIN) ou (ii) Reticulação sequencial (sIPN) de dois diferentes sistemas poliméricos [68, 69, 70, 71].

Um IPN do tipo SIN é produzido reagindo uma mistura de monômeros, reagentes de reticulação e catalisador para os dois sistemas reagentes. Um IPN sequencial é produzido por uma mistura reagente de um polímero a ser reticulado e os reagentes do outro sistema reticulante. Semi-IPN e Pseudo-IPN refere-se à síntese sequencial e simultânea, respectivamente, de retículos poliméricos interpenetrantes nos quais um dos polímeros não é reticulado.

Na Figura 5 são mostradas as duas metodologias básicas de síntese de uma IPN. Nessa figura, as caixas representam monômeros, os subscritos nas caixas indicam se será sintetizado o polímero 1 (P1) ou o polímero 2 (P2). As linhas indicam os polímeros e os pontos indicam ligações cruzadas.

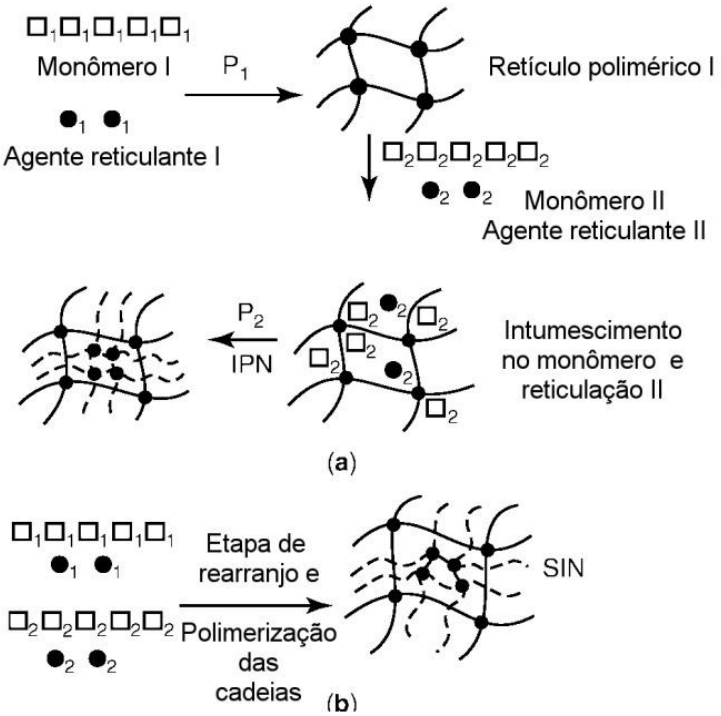


Figura 5. Duas metodologias de síntese básicas para a obtenção de IPN. (a) IPN Sequenciais e (b) IPN Simultâneas (SIN).

Definições de IPN

As diferenças nos métodos de síntese, na morfologia e na termodinâmica, etc, devem ser usadas como base para classificação de IPN.

Segundo Sperling [72, 66], IPNs produzidas por diferentes métodos devem ser diferenciadas da seguinte forma:

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

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

Normalmente, os mecanismos de reação empregados são o poliadição e polimerização radicalar, sendo muito rara a utilização da polimerização aniônica [73].

Nos mecanismos (i) e (ii), a transferência de cadeia via polimerização deve tomar lugar e IPN graftizadas devem ser formadas [74]. Outros tipos de IPN, considerados por Sperling, são (i) IPN gradientes, (ii) IPN látex e (iii) IPN termoplásticas e (iv) SIPN.

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

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

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

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

Do ponto de vista morfológico, todos os IPN devem ser convenientemente divididos em (i) ideal, (ii) parcialmente interpenetrantes, e (iii) fase-separados.

(i) Ideal: Um sistema ideal é um sistema com mistura dos constituintes do retículo em um nível molecular. Praticamente, é impossível obter tal retículo devido à incompatibilidade termodinâmica dos constituintes.
(ii) IPN Parcial: é resultado de uma mistura incompleta de componentes; entretanto, eles são caracterizados por um máximo maior de relaxação, frequentemente considerado como um sinal de compatibilidade.
(iii) Fase-separada: são baseadas em polímeros incompatíveis sendo as mais comuns e mais estudadas. Entretanto, devido a razões termodinâmicas, tais IPN devem ter propriedades muito diferentes e em função disso a sua classificação é muito vaga.

2.1.3.2 Aplicações de IPN como membranas condutoras protônicas

Vários artigos de revisão foram publicados envolvendo membranas não fluoradas [75, 76], membranas para DMFC [77], ionômeros [71, 78, 79, 80, 81] e outros aspectos de membranas poliméricas [75, 76, 82]. Entretanto, nenhum foi encontrado relatando o emprego de IPN. Em 2011, Chikh e colaboradores publicaram um trabalho onde é feita uma revisão da aplicação de SIPN como membranas poliméricas [83]. Segundo esses autores, a maior dificuldade é localizar membranas baseadas em SIPN e, por outro lado, descartar as que são assim denominadas, porém, de acordo com os passos da metodologia de síntese descrita, na verdade, não o são.

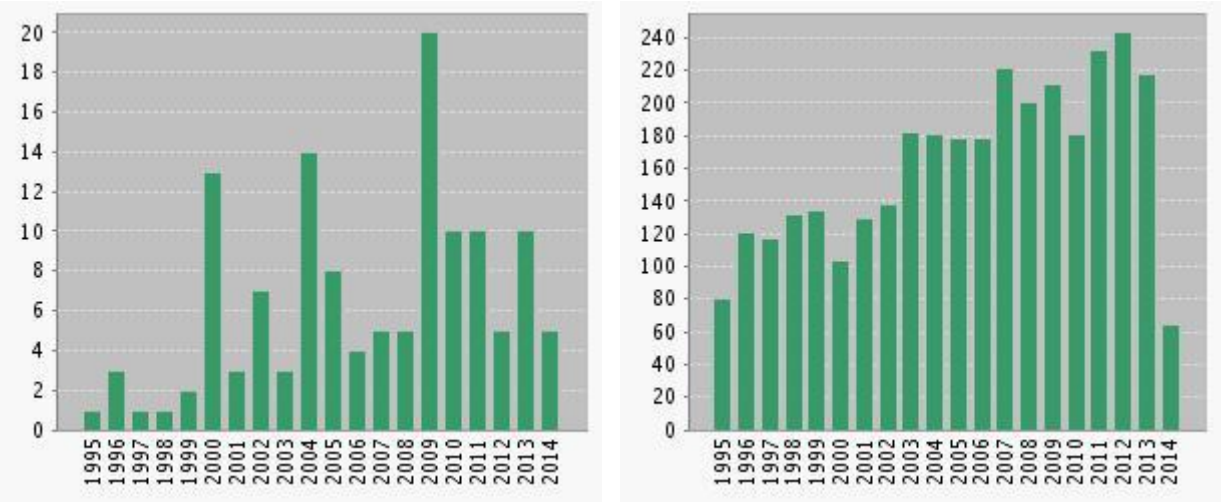
No presente trabalho, já foi mencionada a definição IUPAC de uma IPN. SIPN diferem de IPN no sentido de serem compostas por um polímero linear aprisionado com o retículo de um outro polímero. A definição IUPAC é *"Um polímero compreendendo um ou mais retículos e um ou mais polímeros lineares ou ramificados caracterizados pela penetração em escala molecular de pelo menos um dos retículos por pelo menos uma das macromoléculas lineares ou ramificadas."*

Poder-se-ia acrescentar a essa definição o seguinte: "*Retículos poliméricos de uma SIPN podem ser distinguidos do retículo de uma IPN porque o seu*

constituinte polimérico linear ou ramificado pode, em princípio, ser separado do retículo polimérico constituinte sem quebrar ligações químicas". O polímero linear pode normalmente ser extraído com solvente apropriado [79].

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

Um número pequeno de estudos foram dedicados à aplicação de SIPN como membranas para células a combustível. A maioria deles dedicada a DMFC e poucos deles são baseados em membranas para PEMFC. Entretanto, nos últimos sete anos um número maior de trabalhos dedicados a essas aplicações tem sido realizado. Na Figura 6 mostra-se o resultado de uma busca por número de publicações/patentes contendo simultaneamente os termos "IPN" e "célula a combustível" em função do ano de publicação.



(a) (b)

Figura 6. Número de publicações envolvendo em (a) SIPN e (b) IPNs em função do ano de publicação [84].

O número de publicações reportadas encontra-se igualmente dividido entre patentes e artigos.

O interesse nas SIPN como membranas para células a combustível permanece nas propriedades intrínsecas desses materiais. Suas ligações cruzadas

são tidas como sendo potencialmente úteis para contornar inconvenientes surgidos em matrizes poliméricas com polímeros lineares.

- Ligações cruzadas que tornam qualquer polímero insolúvel em todos os solventes dificultando a fuga dos polímeros para fora da membrana durante a operação da célula.
- Ligações cruzadas decrescendo a habilidade de intumescimento da membrana a qual em seu turno reduz a extensão de sua degradação física durante os ciclos de intumescimento e processo contrário na célula em funcionamento.
- Materiais reticulados não fluem, o que auxilia na otimização de seu desempenho, mesmo em trabalhos estáticos.

Certa similaridade entre essas estruturas poliméricas pode advir da comparação da morfologia do Nafion® declarada pelos seus fabricantes, na qual esta tem sido identificada como uma estrutura composta por fases separadas de uma matriz hidrofóbica e clusters iônicos hidrofílicos interconectados, chamados canais iônicos [85, 86]. A condutividade ocorre através dos canais iônicos formados pela separação das micros - e nanofases entre os sítios hidrofílicos trocadores de prótons e os domínios hidrofóbicos [87, 88]. Várias SIPN de natureza química e faixa de composições variáveis mostram uma morfologia de fase co-contínua. Inúmeros trabalhos incluindo análise morfológica por microscopias eletrônicas reportam estruturas similares em termos de morfologia co-contínua e faixa de domínio de fase tanto para o Nafion® quanto para a IPN.

Foi mencionado anteriormente que em uma arquitetura SIPN um dos polímeros é linear. Essa associação do tipo polímero linear/polímero reticulado tem várias vantagens sobre os IPN. Primeiramente, em um sistema SIPN não é necessário que um polímero linear seja funcionalizado; portanto a disponibilidade de escolha dos materiais iniciais é grande. Em segundo lugar, somente uma reação química (a ligação cruzada do segundo polímero) tem que ser realizada de modo a obter-se o material final. Este último fato reduz consideravelmente a ocorrência de reações secundárias indesejadas entre os dois componentes: reações secundárias como copolimerização e graftização. Entretanto, a arquitetura da SIPN também tem alguns inconvenientes: por definição um polímero linear pode ser extraído de um material sob condições que tem que ser determinadas e evitadas. Entretanto, a

extensão do domínio de fase rico no polímero é micrométrico, o que leva a um grau de separação de fase que pode se prejudicial ao comportamento da condutividade.

Sistemas SIPN podem ser elaborados para a aplicação contendo um polieletrólito que não necessariamente precisa ser o par reticulado. Polieletrólitos contendo grupos de ácido sulfônico são particularmente interessantes em função de sua alta condutividade protônica em solventes aquosos ou em água, a qual resulta de constantes de dissociação do grupo ácido sulfônico [89].

Síntese, condutividade e permeabilidade a metanol

As SIPN são classificadas de acordo com a natureza química do composto polieletrólito (reticulado ou não) incorporado na membrana. Reações que levam à polimerização ou formação de ligações cruzadas são geralmente alcançadas via mecanismos envolvendo radicais livres e iniciadas por processos térmicos fotoquímicos. Essas reações são desenvolvidas na presença do segundo componente polimérico, o qual foi previamente impregnado ou solubilizado em uma reação precursora.

SIPN baseadas no *Nafion*®

Uma das maiores limitações da aplicação das membranas Nafion® em DMFC é o *crossover* de metanol, o qual é altamente danoso para o desempenho da CaC. Cerca de 40% do metanol pode ser perdido através da membrana devido à sua capacidade excessiva de intumescimento com esse solvente [90]. Para minimizar este problema, membranas de Nafion® têm sido modificadas empregando diferentes estratégias e, em particular, combinando-as com um polímero reticulado, sintetizando-se SIPN nas quais Nafion® é retido. Dessa forma o Nafion® tem sido associado com diferentes retículos hidrofílicos e hidrofóbicos, iniciados fotoquimicamente ou termicamente, por passo sintético *in situ* ou impregnação. Um bom artigo de revisão relatando essas sínteses é o de Chikh e colaboradores [83].

Um desses sistemas SIPN que apresentou excelentes características foi o Nafion®/poli(2-acrilamida-2-metil-1-propano ácido sulfônico-*co*-metacrilato de etila)

(AMPS-*co*-EMA) obtido pela impregnação da membrana comercial com soluções de AMPS, EMA e um agente reticulante [91]. Uma das composições de SIPN resultou em uma membrana com condutividade da mesma ordem de grandeza que o Nafion® ($1,8\times10^{-2}$S/cm), porém, com um terço de intumescimento em metanol da membrana Nafion® padrão.

A associação de Nafion® com um retículo hidrofóbico tem sido realizada por síntese *in situ*, durante a qual ocorre separação de fases. Pan e colaboradores prepararam uma SIPN combinando o Nafion® com uma poliimida fluorada e reticulada sem observar separação de fases [92]. Entretanto, a condutividade protônica da SIPN foi mais baixa que a do Nafion® 112, e a condutividade ($9,1\times10^{-2}$ S/cm) decrescem com o aumento da poli-imida fluorada e decresce como a temperatura.

Recentemente, uma SIPN com Nafion® e polivinilpirrolidona foi obtida. Interações ácido-base entre os grupos amino do reticulo do PVP e os grupos sulfônicos do Nafion® formam um retículo ionômero ionicamente reticulado, o qual decresce a permeabilidade do metanol e promove a transferência de próton. A permeabilidade a metanol foi reduzida a 53% e a condutividade aumentada de cerca de 38 % em comparação ao Nafion® [93].

Do trabalho de revisão de Chikh e colaboradores [83] pode-se concluir que a condutividade das SIPN baseadas no Nafion® é geralmente diminuída em comparação ao Nafion® em função da alteração da nanoestrutura em canais. Quanto à permeabilidade a metanol dessas membranas, ela é comparável ou menor do que a observada para o Nafion®. Os resultados relatados mostram que o aprisionamento do Nafion® em uma arquitetura polimérica do tipo SIPN não melhora as propriedades desejadas de forma significativa. A combinação deste com um par em um retículo leva a um aumento (retículo polieletrólito) ou a um decréscimo (retículo hidrofóbico) da Capacidade de Troca Iônica (CTI) do material resultante comparado ao Nafion®.

Outros sistemas

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

A poli(2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfônico) (PAMPS) apresenta alta condutividade protônica devido à presença de grupos ácido sulfônico, com maior condutividade do que o Nafion® uma vez que funciona melhor a níveis mais baixos de hidratação [94], o que a torna atraente para ser empregada e estudada em arquiteturas poliméricas do tipo IPN. Outra classe de polímero empregado em uma série de SIPN é baseada na poliimida sulfonada [95]. A condutividade protônica permanece entre 0,021 e 0,031 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ quando a poliimida sulfonada aumenta para cerca de 40 a 80 % em massa. Poliimidas sulfonadas têm sido obtidas com retículos epóxi através de sínteses *in situ* de SIPN [96]. O valor de CTI para um desses sistemas aumentou de 0,82 a 1,15 mequiv/g quando a proporção do retículo epóxi foi aumentada de 20 a 50 % em massa. A condutividade permaneceu da ordem de 9,4 $m\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 25 ºC, menor que a do Nafion®.

2.1.4 Resinas Epoxídicas

Resinas epoxídicas são definidas como macromoléculas obtidas a partir de monômeros que contém pelo menos dois anéis epoxídicos [97] (Figura 7).

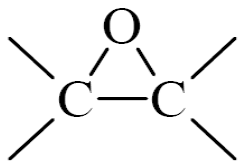


Figura 7. Estrutura molecular de um anel epoxídico.

Um dos monômeros epóxi mais utilizado é derivado da reação de bis (4 - fenileno hidroxi) - 2,2 propano (chamado de bisfenol A) e 1-2 cloropreno – óxido

(chamado de epicloridrina), na presença de hidróxido de sódio. A estrutura originada é o produto diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), porém esta reação é dependente da estequiometria dos reagentes podendo resultar em outros monômeros como é mostrado na Figura 8.

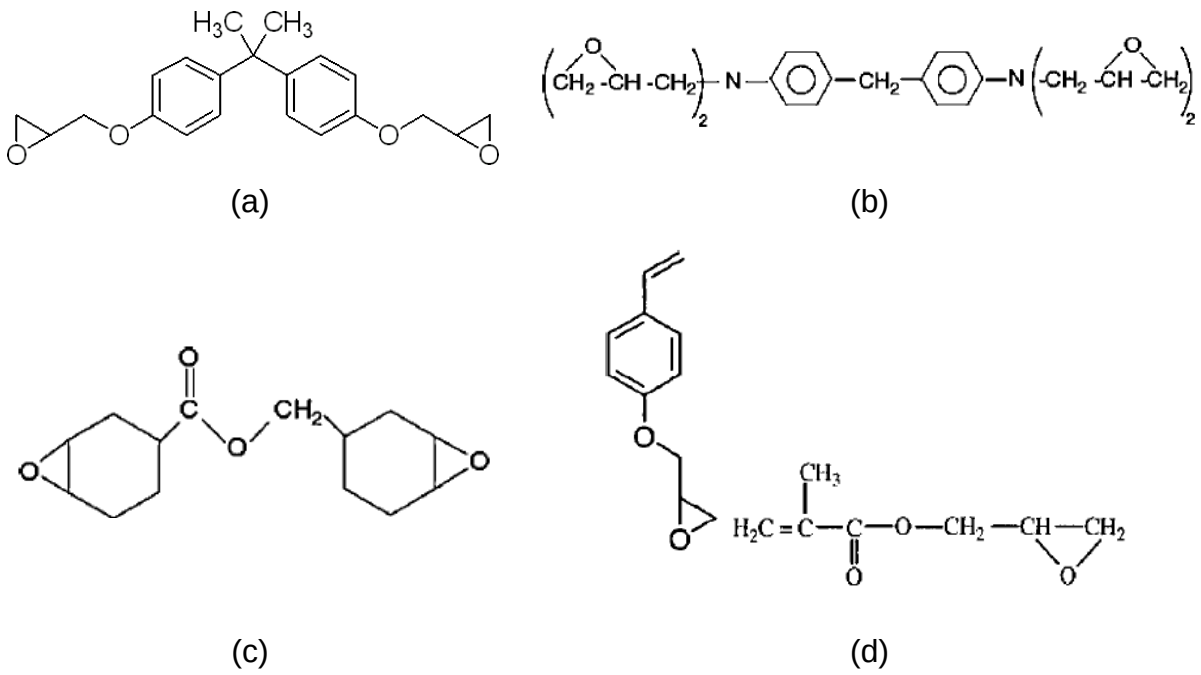


Figura 8. Estruturas dos monômeros epóxi mais utilizados; (a); diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA); (b) *N,N,N,N'* - tetraglicidil 4,4- methileno dianilina (TGMDA); (c) 3,4-epoxicicloexano metil-3',4'-epoxicicloexano; (d) *p*-glicidil oxiestireno (GOS) e glicidil metacrilato (GMA).

Grupos de anéis epóxi ou oxirano podem ser gerados através de uma reação pela peroxidação das ligações duplas entre carbono-carbono.

As reações dos monômeros epóxi ocorrem através de ligações lineares ou reticuladas (cruzadas) através da reação em presença de agentes de cura, que são co-monômeros chamados de endurecedores e/ou iniciadores.

A polimerização de resinas epóxi pode ser produzida através de reações como fases (passos) ou em cadeia, ou eventualmente por uma combinação de ambos os mecanismos.

A etapa de inicio de polimerização se dá via o procedimento “passo a passo” através de uma sucessão de reações elementares entre os sítios ativos. Cada etapa ocorre de maneira independente causando o desaparecimento dos dois ou mais sítios ativos que a resina epóxi possui criando novas ligações covalentes

entres os pares de grupos funcionais. O número de sítios reativos por monômero é chamado de funcionalidade, onde a razão molar entre os sítios reativos são os principais parâmetros para o controle da estrutura polimérica.

Para a obtenção de polímeros lineares, os endurecedores devem ser bifuncionais, endurecedores monofuncionais interrompem o crescimento da cadeia polimérica. A condição para a obtenção para ligações cruzadas é no mínimo que um monômero tenha a funcionalidade maior que dois. A massa molar do produto cresce gradualmente e a polidispersão tende a dois para polímeros lineares, para polímeros de alta densidade de ligações cruzadas a média da massa molar tende ao infinito até o ponto de conversão crítica (gelificação).

O crescimento da cadeia na polimerização é caracterizada pela presença da iniciação, propagação, transferência da cadeia e as etapas de terminação. No caso de resinas epóxi, a etapa de iniciação produz um íon (tanto ânion ou cátion) que é chamado o centro ativo da polimerização. O íon pode ser gerado pela reação química ou por uma quantidade adequada de uma fonte de irradiação. Uma vez que os sítios ativos foram gerados eles produzem as primeiras cadeias através da consecutiva adição dos monômeros pela etapa de propagação da reação. Como os sítios ativos estão sempre presentes no final das cadeias primárias, a reação de propagação continua até ser interrompida pela etapa de terminação.

Os principais parâmetros para controlar a estrutura polimérica é a funcionalidade dos monômeros, a razão molar entre o iniciador (endurecedor) e monômero, a concentração das espécies que são envolvidas nas etapas de transferência de cadeia, e a temperatura (ciclo térmico) que afeta a razão relativa nas diferentes etapas.

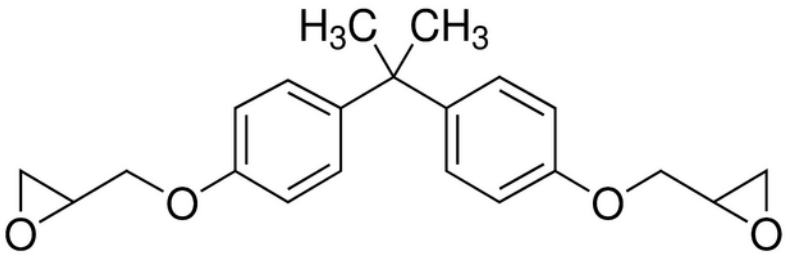


Figura 9. Estrutura do Diglicidil de bisfenol A (DGEBA).

2.1.4.1 Agentes de cura para resinas epoxídicas

Para obter-se alta densidade de ligações cruzadas entre resinas epóxi e agentes de cura é importante controlar a razão estequiométrica entre o monômero de epóxi o agente de cura. Essa razão tem efeito significativo na estrutura e desempenho da matriz polimérica obtida.

Teoricamente a ligação cruzada formando uma estrutura termorrígida é obtida quando as quantidades são equimolares entre monômero e o agente de cura. Em aplicações práticas as formulações de resinas epóxi são otimizadas quando a estequiometria de cura é completa. Isto ocorre quando a cura procede em resinas epóxi de alta massa molecular originando grupos hidroxila.

Quando aminas primárias e secundárias são utilizadas como agente de cura, normalmente é utilizada razão estequiométrica equimolar. Aminas terciárias funcionam como catalisadores produzindo álcoois secundários, porém experimentalmente é observado em menor concentração do que teoricamente. Contudo é utilizado menos amina em relação ao monômero epóxi e a reação de cura não ocorre completamente, somente com aplicação de calor que a cura termina (pós-cura).

A utilização de agente de cura em excesso resulta em aminas que reagem fazendo com que as ligações cruzadas diminuam, causando um aumento de elasticidade da cadeia polimérica resultante e diminuindo sua estabilidade a ataques químicos. Nas formulações contendo agentes de cura do tipo anidrido, as razões não são equimolares, sendo normalmente utilizadas as razões 0,50 a 0,85 de anidrido: resina epóxi.

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

a) aminas alifáticas;

b) aminas ciclo alifáticas;

c) aminas aromáticas; entre outras.

A cura de resinas epoxídicas com aminas alifáticas é muito mais rápida quando comparada com aminas aromáticas. A diferença na velocidade de reação é dada pela reatividade que pode ser relacionada ao efeito de impedimento estérico [98].

Algumas estruturas de aminas usadas como agente de cura comercial de resinas epoxídicas são mostradas na Figura 10.

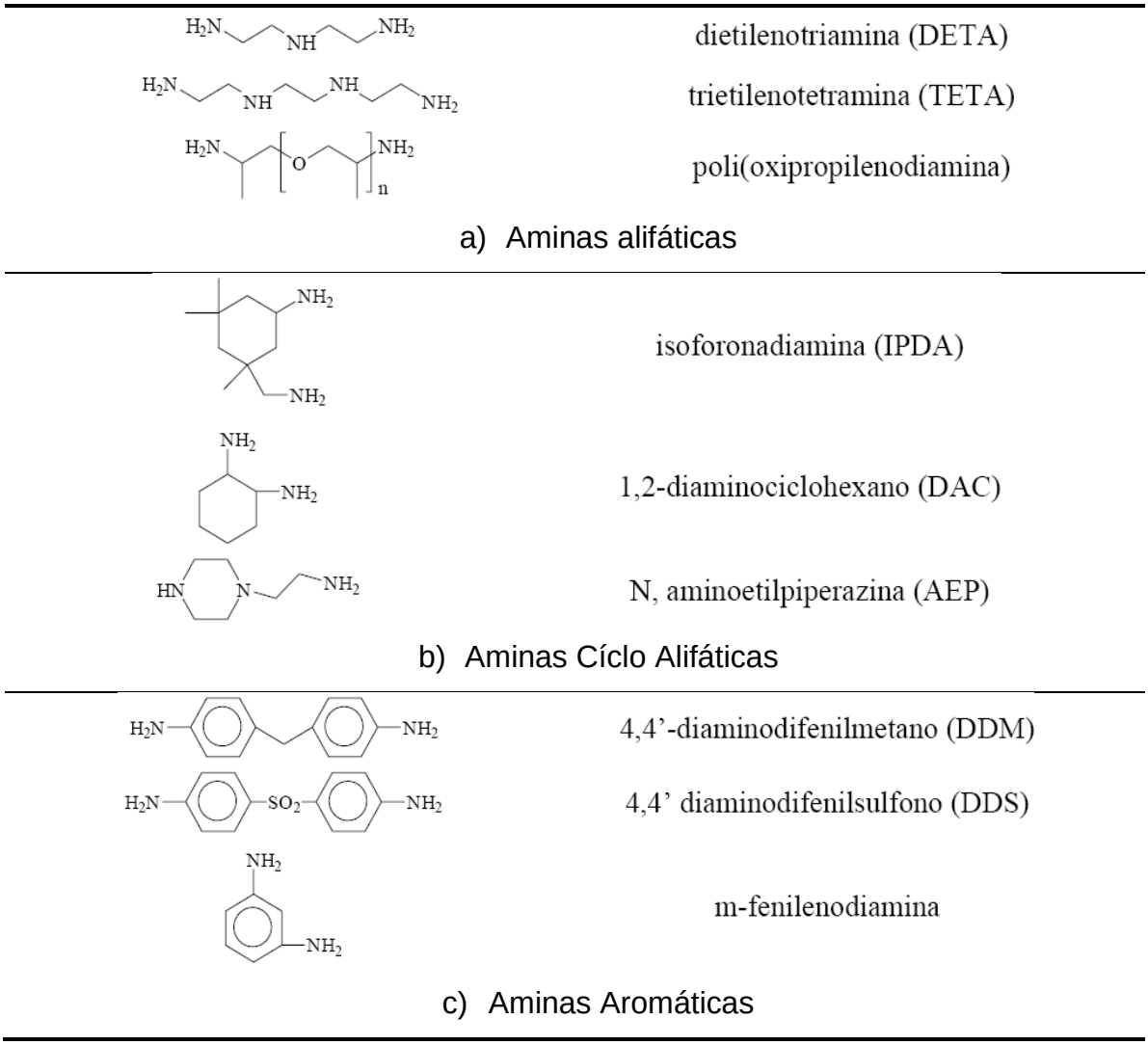


Figura 10. Aminas utilizadas como agentes de cura comercial [99]. a) Aminas alifáticas; b) Estruturas das aminas ciclo alifáticas e em c) Estrutura das aminas aromáticas.

2.1.5 Agente de Cura - Diaminodifenilsulfona (DDS)

A amina aromática DDS, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 11, é usada como agente de cura, pois o sistema epoxídico curado apresenta uma boa estabilidade química, elétrica, excelente resistência à hidrólise e boa estabilidade térmica. Tais propriedades são desejáveis em um sistema de membrana condutora protônica.

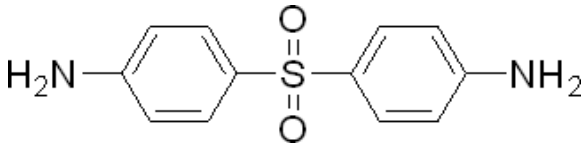


Figura 11. Fórmula estrutural DDS.

2.1.6 Polietilenoimina (PEI)

Na SIPN empregada na reação de sulfonação objeto deste estudo, o termoplástico PEI (polietilenoimina), cuja formula estrutural é mostrada na Figura 12, é empregado como polímero não reticulado na SIPN do presente trabalho.

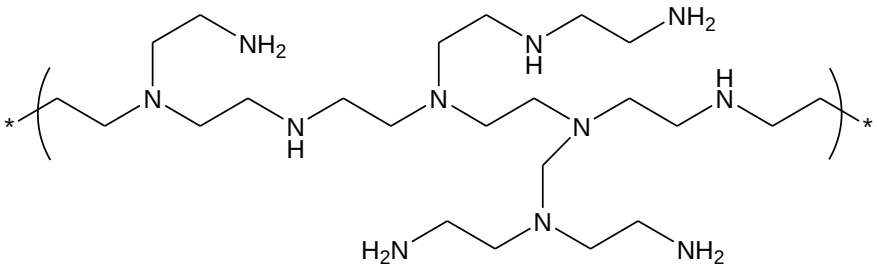


Figura 12. Fórmula Estrutural da PEI.

A PEI é frequentemente utilizada como esqueleto de moléculas funcionais devido a sua estrutura ramificada, alta solubilidade em água e fácil modificação de seus grupos amino por meio de reações de alquilação, acilação ou formação de grupos imino [100].

2.1.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Dentre as análises de membranas poliméricas protônicas, a condutividade é uma das mais importantes, sendo o resultado dessa análise decisivo na possibilidade de aplicação comercial das mesmas. A condutividade é obtida, normalmente, através do Espectro de Impedância Eletroquímica (EIS).

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica de análise eletroquímica a qual, dentre outras aplicações, permite a determinação da condutividade iônica de membranas condutoras protônicas. De forma geral, a EIS fornece um grande conjunto de informações sobre o sistema em estudo. Podem ser analisados sistemas como: eletrodos modificados com filmes poliméricos eletroativos, soluções contendo líquidos imiscíveis, eletrodos íon-seletivos, eletrodos modificados com filmes finos de óxidos inorgânicos, etc. A técnica proporciona ainda o estudo das constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo.

O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência variável, gerando assim uma corrente provocada por um potencial $E\sin(\omega t)$ que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância, $Z = [\Delta E \sin(\omega t)]/R$ [101].

A espectroscopia de impedância envolve uma grande polêmica com relação à forma de interpretação dos dados experimentais.

Usada no início de seu surgimento (década de 1970) para estudar processo redox em filmes finos de óxidos metálicos ou em soluções foi adaptada para o estudo de sistemas de eletrodos-modificados com polímeros condutores. Esta última aplicação da técnica envolve o estudo de um sistema completamente diferente (estrutura, composição, distribuição eletrônica, etc.) dos sistemas estudados inicialmente.

Deste modo, podem ser encontrados vários modelos para análise de dados experimentais tais como; mecanismos de difusão iônica em eletrodos modificados sob diferentes “condições de fronteira” ou interfaces; eletrodo modificado em contato com solução eletrolítica contendo um par redox; sem um par redox na solução; usando eletrólito sólido polimérico sem contato entre o eletrodo e o polímero condutor; ou sem solução eletrolítica (eletrodos bloqueantes).

No presente trabalho foram empregados eletrodos bloqueantes nos sistemas SIPN na análise por EIS caracterizando os polímeros condutores obtidos.

2.1.7.1 A Representação de Nyquist

Um dos modos utilizados para apresentar as medidas de impedância é através do gráfico de Nyquist [102], no qual se pode observar os valores da parte imaginária da impedância (Z'' que correspondem a valores de reatâncias indutiva e capacitiva) em função dos valores da parte real (Z' que correspondem a valores de resistência). Se os experimentos forem executados em uma ampla faixa de frequência, é possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências (=10^4Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências (<10^{-1}Hz), como ilustrado na Figura 13.

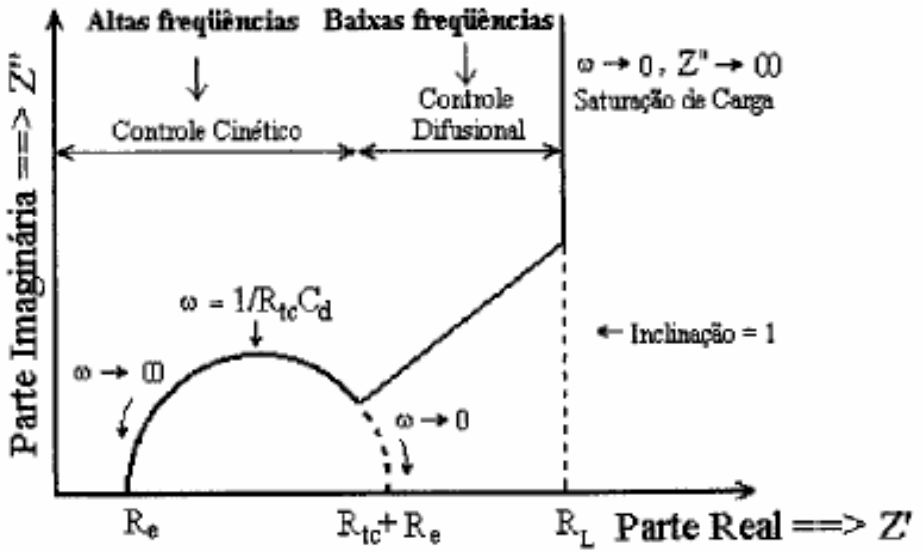


Figura 13. Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino redox.

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

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

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

• C_d é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface e pode ser obtida através da Equação 9.

$$C_d = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot R_{tc}}$$ **Equação 9**

A frequência de relaxação (*f*) é a frequência na qual ocorre o máximo do semicírculo. Como pode ser observada na Figura 11, a região de baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é geralmente igual a 1 e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente capacitivo, que é representado no diagrama e impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real. Pode-se, assim, calcular R_L e C_L, que são a resistência limite e a capacitância limite, respectivamente, associadas ao coeficiente de difusão (*D*) das espécies dentro do filme, através da Equação 10, onde *L* é a espessura do filme:

$$R_L C_L = \frac{L^2}{3D}$$ **Equação 10**

A interseção dessa reta vertical com o eixo real fornece o valor correspondente à soma de $R_e + R_{tc} + R_L$ permitindo a determinação de R_L.

C_L pode ser calculado através de um gráfico da parte imaginária da impedância em função do inverso da frequência angular ($2\pi f$). Na região de saturação de carga, C_L é independente da frequência e é definido pela Equação 11:

$$Z'' = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C_L}$$ **Equação 11**

Dessa maneira, C_L é igual ao inverso do coeficiente angular da reta formada e voltando à Equação 10 pode-se calcular o coeficiente de difusão das espécies, *D*.

A resposta em altas frequências (região I) consiste na adição à solução eletrolítica (onde se atribui uma resistência R_e em paralelo a um capacitor C_e) de um semicírculo devido à resistência do polímero R_p em paralelo com sua capacitância geométrica, C_g. Conhecendo-se a espessura *d* do filme, a condutividade σ pode ser calculada através da Equação 12, onde A é a área geométrica do eletrodo.

$$R_p = \frac{L}{A \cdot \sigma} \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{L}{A \cdot R_p}$$ **Equação 12**

2.1.8 Teor de Absorção de Água

Uma das principais desvantagens das resinas epoxi é a sua elevada absorção de água. Água deteriora as suas propriedades termomecânicas (Tg, módulo de elasticidade, resistência à deformação), e a adesão, que induz a degradação química da rede e também gera tensões devido a inchaço (Nogueira et al , 2001; Cotugno et al , 2001; Blanco et al , 2006; . Ji et al , 2006; . Xiao & Shanahan , 2008) . Esforços significativos têm sido feitos para elucidar as interações de água com redes de epóxi/amina e os mecanismos de difusão que operam durante a absorção de água, e muitas técnicas diferentes foram utilizadas: a partir da gravimetria fácil e rápido às técnicas mais complexas, como a espectroscopia de RMN (Zhou & Lucas , 1999) ou de fluorescência (Mikes et al, 2003). Espectroscopia vibracional no infravermelho (IR) também tem sido amplamente usada. O FTIR mostra uma vantagem quando comparado com gravimetria: ela não é apenas uma técnica apurada para determinar a concentração de água, mas também fornece informações em nível molecular sobre as interações entre as moléculas de água e a estrutura dos termofixos, podendo ser usado para fornecer informações sobre as alterações dimensionais das espécies. A água tem três modos ativos de vibração no infravermelho correspondentes ao estiramento da ligação OH (≈3800-3600 cm^{-1} no estado líquido) e de dobragem (≈ 1650-1590 cm^{-1} no estado líquido).

2.1.9 Mecanismos de Condução Protônica

O grau de hidratação em uma membrana é o fator principal que governa a sua condutividade iônica. O mecanismo de transporte de próton pode ser descrito ou pelo mecanismo de *hopping* ou por um fenômeno de Difusão. O transporte de prótons em uma membrana comercial como o Nafion®, assim como em algumas membranas compósitas [103] é promovido pela presença de água do sistema, como deduzido com base em estudos espectroscópicos, estruturais e por impedância eletroquímica nesses sistemas, que possuem canais preenchidos com moléculas de água. Com isso, considera-se que a difusão de prótons ocorre através de canais pelos mesmos mecanismos pelos quais ocorre em água. Dessa forma, a condutividade é dependente das interações entre o próton e as moléculas de água, e normalmente ocorre através de dois mecanismos difusionais [104, 105, 106, 107]:

(i) Mecanismo de Grotthus (difusão estrutural ou *hopping*);
(ii) Difusão veicular.

Ambos competem pelo transporte de água em toda a faixa de hidratação, com grau de contribuição variável em função da hidratação da membrana, embora em condições de hidratação alta da membrana prevaleça o mecanismo veicular. Vale também ressaltar que qualquer alteração na dinâmica das moléculas de água acarretará numa alteração da mobilidade protônica, independente do modelo de transporte.

O modelo de Grotthus, também conhecido como “difusão estrutural”, é um modelo largamente empregado para justificar a mobilidade do próton em meio aquoso em situação de moderado a baixo nível de hidratação. Nesse mecanismo, a condutividade ocorre pela transição entre duas estruturas denominadas íons Eigen e Zundel, sendo o próton transportado através da formação e quebra de ligações hidrogênio, migrando através de estruturas de *clusters* de água em equilíbrio. A formação e quebra dessas ligações promove o deslocamento do centro de simetria desses complexos no espaço e, consequentemente, o centro da região com excesso protônico. Devido à redução da constante dielétrica (ε) dos domínios de hidratação

dos grupos protônicos, o excesso de prótons é mais estável no centro dos canais do que na região interfacial [108, 109, 110].

Durante o funcionamento das células, à medida que a membrana é desidratada, a fase hidrofílica torna-se menor e o número de interações água-água é reduzido, as ligações hidrogênio são enfraquecidas, desfavorecendo a difusão estrutural. Nesse caso, o proton pode ser transferido através de sítios carregados (sítios de coordenação na macromolécula), resultando em uma baixa condutividade de próton. Desta forma, a redução no conteúdo de água promove uma redução na contribuição do mecanismo de difusão estrutural na condutividade protônica. Em caso limite da membrana desidratada, na ausência de umidade, é descrito, portanto, o mecanismo não veicular (*hopping*), onde o próton desloca-se entre sítios de coordenação básicos não passíveis de difusão, como ocorre em membranas da poliimidazola e polibenzimidazola dopadas com ácido [111].

O segundo mecanismo responsável pela difusão protônica é conhecido como difusão veicular e ocorre pelo transporte do próton por um “veículo”, que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo. No caso do próton em meio aquoso, os portadores são moléculas de água, através da formação de íon hidrônio, que possuem um alto valor de coeficiente de difusão ($D = 2{,}25\ 10^{-5}\ cm^2/s$) [112]. As moléculas de água, ao se difundirem, carregam consigo os prótons que estão solvatando.

Quando o nível de hidratação é extremo os dois mecanismos veiculares podem ocorrer simultaneamente.

2.1.10 Difração de Raios-X de Baixo Ângulo (SAXS)

A morfologia das membranas poliméricas é fundamental para as propriedades eletroquímicas e, portanto, de condução do material. Técnicas como AFM, SANS e TEM são usualmente empregadas para estudar a morfologia e correlaciona-la com o comportamento eletroquímico da membrana.

Essas técnicas são empregadas para estudar clusters iônicos em estruturas poliméricas e separação de fases hidrofóbicas e hidrofílicas nessas estruturas [113, 114, 115]. Várias estruturas têm sido caracterizadas em detalhes pela técnica de Difração de Raios-X de Baixo Ângulo, SAXS, incluindo as formadas por clusters

iônicos. Estes clusters presentes em matrizes poliméricas de baixas constantes dielétricas são usualmente indicados pela existência de um espalhamento máximo. O espalhamento máximo é normalmente chamado de “pico de ionômero” no SAXS. De acordo com a teoria fundamental de SAXS, a intensidade de espalhamento **I(q)**, oscila com o aumento do vetor de onda, de acordo com a Equação 11.

$$q = 4\pi \sin\theta \, \lambda \qquad \textbf{Equação 13}$$

onde:

λ= é o comprimento de onda;

2θ é o ângulo de espalhamento.

O espaçamento de Bragg **d** é relacionado com q pela Equação 14.

$$d = 2\pi/q \qquad \textbf{Equação 14}$$

A origem do pico de ionômero tem sido estudada. Normalmente dois modelos têm sido propostos para interpretar as observações de SAXS: o “modelo interpartículas” e o “modelo intrapartículas” [116, 117]. O “modelo intrapartículas” atribui o pico do ionômero à interferência com o cluster iônico, implicando que o espalhamento máximo é relacionado com a estrutura interna do cluster iônico. Por outro lado, o pico do ionômero foi atribuído também à interferência entre diferentes clusters iônicos. O espaçamento de Bragg refere-se à distância “centro a centro” entre os dois clusters, o qual deve indicar o tamanho do cluster iônico.

Neste trabalho, a técnica de SAXS foi empregada para estabelecer um modelo da nanoestrutura do material e explicar separações de fases hidrofóbicas e hidrofílicas para a correlação com os estudos de AFM. Detalhes da interpretação dos dados serão apresentados na parte de resultados e discussão.

CAPÍTULO 3

3.1 Metodologia

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos utilizados para realização deste trabalho.

3.1.1 Reagentes

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram obtidos da Vetec (ácido fosfórico, ácido sulfúrico, diclorometano, acetona, álcool isopropílico, etanol, anidrido acético, hidróxido de sódio e clorofórmio) e da Sigma-Aldrich, 4,4-diaminodifenilsufona (DDS), diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) e polietilenoimina (PEI), solução aquosa 50%. Os solventes foram destilados previamente à utilização e estocados em frasco contendo peneira molecular de 4Å.

Na Tabela 2: encontram-se algumas propriedades dos reagentes e polímeros utilizados no presente trabalho.

Tabela 2. Algumas propriedades dos reagentes utilizados.

Polímero	DGEBA	PEI	DDS
Fórmula molecular (monômero)	$C_{21}H_{25}O_4$	$C_{23}H_{57}N_{11}$	$C_{12}H_{12}N_2SO_2$
M_n (ou massa molar)	340,1 g/mol	1.800 g/mol	248 g/mol
Aspecto físico	Pó branco	Solução aquosa 50%	
T_g (ºC)	--	112	--

O DDS foi escolhido como agente de cura por apresentar boa estabilidade química, elétrica, excelente resistência à hidrólise e boa estabilidade térmica. A presença do grupo sulfona faz com que as aminas reajam rapidamente com os sítios reativos do monômero epóxi.

3.1.2 Síntese do polímero reticulado, poli(diglicidil éter de bisfenol A) com o agente de cura 4,4-diaminodifenilsulfona (DDS)

Foram testadas quatro composições contendo DGEBA e DDS, listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Razão molar do DGEBA:DDS e massas empregadas nas reações de cura iniciais.

Reação	Razão molar	DGEBA (g)	DDS (g)
1	1:1	0,5000	0,3647
2	3:1	0,5000	0,1216
3	3:2	0,5000	0,2431
4	2:5	0,5000	0,9312

A reação de cura da resina epóxi foi realizada através de uma adaptação da síntese proposta por Smith e colaboradores [118] empregando-se inicialmente temperatura de síntese de 170 ºC. O DGEBA foi solubilizado em diclorometano a 70 ºC por 10 minutos. Após a solubilização completa, foi adicionado o agente de cura (DDS), nas concentrações adequadas. A temperatura do meio reacional foi elevada a 170 ºC sob agitação mecânica, mantendo-se estas condições por uma hora e trinta minutos adicionais. Após este período, o sistema foi levado à estufa para completar a cura a 170 ºC por uma hora.

3.1.3 Ajuste inicial das condições para a síntese da SIPN baseada no DGEBA, DDS e PEI.

Todas as membranas produzidas foram obtidas na proporção DGEBA/DDS 1:1 variando-se a adição de PEI em porcentagem mássica, utilizando-se 9, 17, 23, 29, 33, 38, 41, 44, 47 e 50% em relação à massa total do sistema (DGEBA + DDS, reação 1 da Tabela 4).

Para encontrar as melhores condições de síntese foram testados (i) o melhor solvente, (ii) a ordem de adição dos reagentes e (iii) a temperatura de reação.

A primeira etapa de ajuste consistiu na adequação do solvente para a reação de obtenção do sistema DGEBA/DDS/PEI. Foram testados os seguintes solventes:

diclorometano, acetona, álcool isopropílico e etanol. Evitou-se empregar solventes como o DMF, THF, DMSO e metanol, dada as suas altas toxicidades.

As reações foram realizadas de duas formas: (i) dissolvendo-se o DGEBA e o PEI e adicionando-se o DDS a seguir, de acordo com o procedimento para obter-se uma SIPN; (ii) realizando-se a reticulação do DGEBA com DDS e adicionando-se o PEI. Foram testadas três temperaturas de reação: 170, 150 e 130 ^{o}C. A temperatura de 130º C foi escolhida, de modo que a solução resultante da obtida estivesse na fase líquida facilitando a obtenção das membranas por *casting*.

3.1.4 Síntese das membranas SIPN baseadas em DGEBA, DDS e PEI

As sínteses foram realizadas após os ajustes citados no procedimento descrito na seção 4.3. Visando manter a razão (mássica) 1:1 entre DGEBA e DDS, mantiveram-se as massas destes reagentes constantes, variando-se a massa de PEI. A razão (mássica) 1:1 entre DGEBA/DDS foi escolhida, pois apresentava a formação de membrana mediante a técnica de *casting* e por apresentar propriedades mecânicas melhores que as demais razões sitadas anteriormente. As proporções mássicas utilizadas são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Valores mássicos na relação entre DGEBA, PEI e DDS.

Composições	DGEBA (g)	DDS (g)	PEI (g)	Massa total (g)
Reação 1: (razão 1:1) $SIPN_9$%	0,5000	0,3647	0,0865	0,9512
Reação 2: (razão 1:1) $SIPN_{17}$%	0,5000	0,3647	0,1730	1,0377
Reação 3: (razão 1:1) $SIPN_{23}$%	0,5000	0,3647	0,2594	1,1241
Reação 4: (razão 1:1) $SIPN_{29}$%	0,5000	0,3647	0,3460	1,2107
Reação 5: (razão 1:1) $SIPN_{33}$%	0,5000	0,3647	0,4323	1,297
Reação 6: (razão 1:1) $SIPN_{38}$%	0,5000	0,3647	0,5188	1,3852
Reação 7: (razão 1:1) $SIPN_{41}$%	0,5000	0,3647	0,6052	1,4699
Reação 8: (razão 1:1) $SIPN_{44}$%	0,5000	0,3647	0,6918	1,5564
Reação 9: (razão 1:1) $SIPN_{47}$%	0,5000	0,3647	0,7782	1,6429
Reação 10: (razão 1:1) $SIPN_{50}$%	0,5000	0,3647	0,8647	1,7294

Foram adicionados DGEBA e PEI a um balão de fundo redondo contendo 40 mL de etanol. Como somente o DGEBA dissolve em temperatura ambiente, o sistema foi aquecido sob agitação a 70 ºC e mantido por 30 minutos nesta temperatura, para que a solubilização se completasse até a formação de uma solução homogênea e transparente. Após a solubilização dos monômeros e o PEI em etanol, a solução foi aquecida sob agitação constante e refluxo a 130 ºC.

O agente de cura (DDS) foi solubilizado sob agitação constante (em um recipiente à parte) em 30 mL de etanol a 70 ºC. A solução de DDS foi adicionada após a dissolução do DGEBA e PEI e a solução resultante foi aquecida sob agitação a 130 ºC por 1 hora. Após este tempo, observa-se turbidez da solução resultante, a qual foi depositada em placas de Petry de Teflon. Estas foram levadas ao dessecador para a completa evaporação do solvente até peso constante das amostras. Após a completa secagem das membranas, estas se soltam do fundo das placas e são, então, mantidas no dessecador para que se matenham íntegras e que possam ser utilizadas posteriormente para as demais caracterizações.

3.1.5 Dopagem das membranas SIPN

Após a secagem as membranas foram imersas por 24h em uma solução aquosa de H_3PO_4 5, 10, 15, 20 e 30% v/v. Antes das medidas de impedância retirou-se o excesso de água da superfície das membranas com papel de filtro, obtendo-se as membranas dopadas $SIPN_xH_3PO_4$ para a realização das caracterizações por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

3.1.6 Reações de sulfonação para as amostras de SIPN

A síntese das membranas foi desenvolvida de acordo com o descrito na seção 4.4. A solução resultante da síntese da SIPN foi depositada em placa de Petry de Teflon e deixada em repouso no dessecador para a evaporação do solvente até peso constante. Foram sulfonadas as membranas SIPN com 29, 33, 38, 41, 44, 47 e 50 % PEI m/m, de acordo com a Tabela 6, as quais foram

nomeadas $SIPN_{29}SO_3H$, $SIPN_{33}SO_3H$, $SIPN_{38}SO_3H$, $SIPN_{41}SO_3H$, $SIPN_{44}SO_3H$, $SIPN_{47}SO_3H$ e $SIPN_{50}SO_3H$.

- **Preparação do agente sulfonante**

Em um recipiente retangular de isopor foi preparado um banho de gelo, mantendo-se a temperatura entre 0 à 5º C. Dentro do recipiente de isopor foi inserido um Bécher de 100 mL com 50 mL de dicloro metano o qual foi submetido a resfriamento. Em um segundo Bécher de 100 mL em banho de gelo adicionou-se anidrido acético (Tabela 5) e, após 10 minutos, adicionou-se lentamente H_2SO_4 concentrado (Tabela 5) para a formação do agente sulfonante.

Tabela 5. Volume dos reagentes empregados para síntese do agente sulfonante em função da massa da membrana $SIPN_x$.

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

*Número de mols do agente sulfonante:número de mols dos grupos aromáticos da membrana.

De acordo com a Tabela 5 foram utilizadas as razões de agente sulfonante:estireno de 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4 ($n_{Ag.Sulf.}$:n_{arom}) visando avaliar a influência do grau de sulfonação nas propriedades da membrana condutora protônica.

- **Sulfonação das membranas SIPN**

O procedimento adotado para a sulfonação foi adaptado de Elabd e colaboradores [119]. A reação introduz um grupamento sulfônico (SO_3H^-) no anel aromático do polímero como ilustrado na Figura 14.

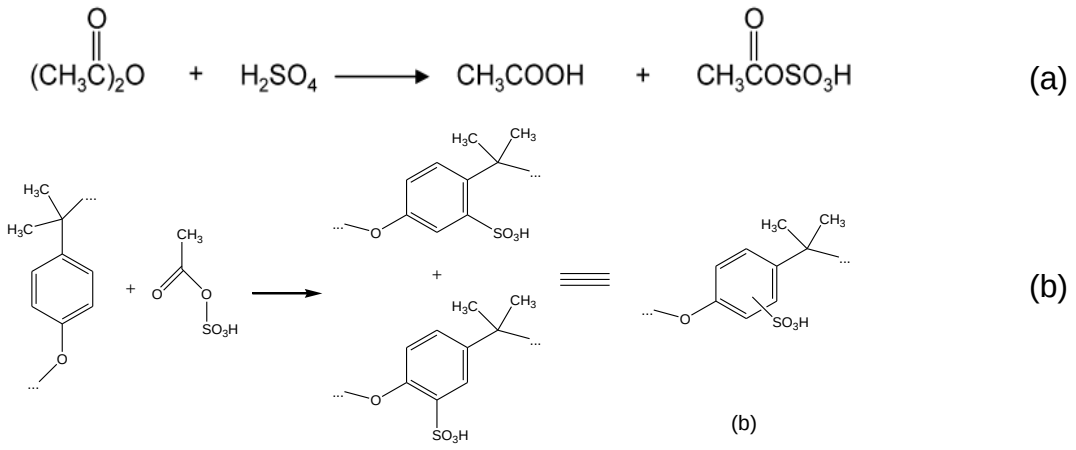


Figura 14. Reações (a) de formação do agente sulfonante e (b) da sulfonação do anel aromático.

Em um Bécher de 100 mL foi adaptado um suporte de vidro perfurado a fim de que a membrana polimérica não fosse danificada pelo contato com o agitador magnético. A este sistema adicionou-se 50 mL de dicloro metano juntamente com o agente sulfonante, acetil sulfato, nas proporções da Tabela 5.

A mistura foi aquecida de forma branda até 50 ºC sob agitação constante. Após 1,5 h, a reação foi interrompida retirando a membrana do meio reacional, lavando-a com água deionizada para a remoção de excesso de agente sulfonante não reagido. As membranas permaneceram armazenadas em sistema de vácuo para secagem até peso constante.

3.1.7 Caracterização por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização espectroscópica das membranas SIPN por FTIR foi realizada em um equipamento Nicolet Magna-IR760 na região entre 4000 e 400 cm^{-1}, utilizando 1 cm^{-1} de resolução e 128 varreduras por espectro. A análise FTIR das amostras foi realizada após o término da reação, com a solução, pingando-se uma gota da solução reacional na superfície de uma pastilha de KBr, evaporando-se o solvente em seguida. Já para as amostras sulfonadas ($SIPN_xSO_3H$), as amostras para FTIR foram das cortando-se as membranas em pedaços os quais foram triturados e misturados com KBr para obter-se pastilhas.

Para a avaliação do grau de reticulação da resina foi feito um estudo envolvendo a área do pico do anel epóxi a 915 cm^{-1} e a área do pico de referência utilizando-se como padrão interno o pico a 1507 cm^{-1} para a normalização dos espectros. Essas áreas foram avaliadas para o sistema antes e após a reação de reticulação. Esse pico também foi empregado para normalizar todos os espectros de FTIR para comparação de intensidades de pico entre amostras de composições diferentes.

3.1.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas, TGA, foram realizadas em um equipamento TA Instruments Thermoanalyzer SDT Q600 nas temperaturas de 25 a 800 ^{o}C, empregando-se taxa de aquecimento de 10 ^{o}C/min sob fluxo de nitrogênio. A amostra foi previamente seca até massa constante e mantida no dessecador.

3.1.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC 7 da marca Perkin Elmer. As análises foram realizadas no laboratório LMSCP (Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos) do Programa da COPPE situado no Bloco I-164.

O programa de análise empregado para todas as amostras SIPN estudadas neste trabalho e para o DGEBA puro foi:

(i) Aquecimento a 10 ^{o}C/min de 25 ^{o}C até 300 ^{o}C;
(ii) Isoterma (300 ^{o}C) por 5 minutos;
(iii) Resfriamento a 10 ^{o}C/min até -60 ^{o}C;
(iv) Isoterma (-60 ^{o}C) por 5 minutos;
(v) Aquecimento a 10 ^{o}C/min de -60°C até 300°C;

3.1.10 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Para a determinação dos espectros EIS, as membranas $SIPN_x$ foram secas previamente e mantidas sob vácuo até peso constante, sendo então imersas nas soluções aquosas de 5, 10, 15, 20 e 30 % H_3PO_4 v/v à temperatura ambiente por 24h. As amostras $SIPN_XSO_3H$ foram imersas em água Mili-Q por 24 h. Após esse tempo, as amostras foram secas superficialmente com papel de filtro, para a remoção da água da superfície. Espectros de impedância eletroquímica das membranas foram obtidos em um equipamento AUTOLAB PGSTAT30/FRA na região de frequência entre 10 mHz e 1 MHz e empregando-se eletrodos bloqueantes de aço inoxidável com 0,707 cm^2 de área.

As membranas foram estudadas entre 20 e 80^oC, sob 100% de umidade relativa, mantendo-se a célula mergulhada em água com controle de temperatura. A cada aquecimento o sistema foi mantido na temperatura de medida por 40 min para estabilizar a temperatura do sistema.

A resistência (R) obtida no ponto de intersecção do semicírculo com o eixo real (Z') dos espectros de impedância foi utilizada para calcular a condutividade (σ) de prótons de acordo com a Equação 12. A resistência foi simulada geometricamente, não assumindo modelo particular de circuito equivalente. Foram obtidos três espectros para cada amostra empregando-se os valores médios de resistência e calculando-se o desvio da média.

A dependência da condutividade das membranas com a temperatura foi estudada empregando-se o modelo de Arrhenius, o qual relaciona a dependência da condutividade com o inverso da temperatura, através da Equação 15.

$$\log(\sigma) = \log(A_0) - \frac{E_a}{R \cdot T}$$ **Equação 15**

onde:

A_0 = fator pré-exponencial;

E_a = energia de ativação;

R = constante dos gases e;

T = a temperatura absoluta.

3.1.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV foram obtidas usando um microscópio Hitachi TM1000, no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LabTecH) na Escola de Química da UFRJ. O equipamento utiliza uma voltagem de aceleração de 15 kV, um detector de elétrons retroespalhados (BSE) com uma ampliação de 20-10.000x. As imagens MEV foram obtidas das membranas, sem recobrimento superficial por filme de material condutor.

3.1.12 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises AFM foram realizadas pelo método topográfico, utilizando o equipamento Digital Instruments Dimension 3000 atomic force microscope. As imagens obtidas foram de contraste de fase e imagens topográficas coletadas de amostras com $1cm^2$.

As amostras antes das medidas foram mantidas em dessecador. As medidas foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos localizado na Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ e Instituto de Macromoléculas (IMA) da UFRJ.

3.1.13 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por Difração de Raios-X (DRX) foi aplicada no presente trabalho para a determinação das fases cristalinas presentes nas amostras.

As análises de DRX foram realizadas em um Difratômetro de Raios-X Miniflex da Rigaku (V= 15 kV, I= 30 mA) que utiliza radiação kα de cobre (λ=15418 Å) empregando-se intervalo angular, 2θ de 20-90°, com tempo de contagem de 0,05 s. O aparelho é do Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LabTecH) na Escola de Química da UFRJ.

3.1.14 Difração de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

As análises de SAXS foram realizadas em um instrumento Bruker-NanostarTM, localizado no laboratório de Grupo de Fluidos Complexos (Complex Fluids Group) no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Brasil. As amostras foram mantidas em vácuo e as experiências foram realizadas sob um feixe monocromático (λ = 1,5418 Â) focado na horizontal. A distância escolhida amostra-detector foi de 650 mm, permitindo a investigação de uma variação do vetor ‘q’ entre (2,389 nm^{-1}) e (0,0079 nm^{-1}). Os espectros foram plotados em função do espalhamento de intensidade I(q) em função do módulo de dispersão do vetor ‘q’ (= $4\pi\sin\theta / \lambda$), onde 2θ é o ângulo de dispersão. Sendo as amostras macroscopicamente isotrópicas, as intensidades dependem apenas do módulo de q. A intensidade de espalhamento foi normalizada subtraindo o espalhamento de fundo e com a aderência da amostra no suporte e a espessura da amostra. Cada padrão de SAXs correspondeu a um tempo de coleta de dados de 2 h.

3.1.15 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise de ressonância magnética nuclear foi utilizada na identificação e caracterização da série de membranas $SIPN_x$ e da resina epóxi reticulada com DDS na razão estequiométrica 1:1 DGEBA: DDS.

Todas as amostras foram analisadas por RMN C13 CPMAS freqüência de 14 kHz utilizando tempo de contato de 0,7 ms/d13s e com uma sonda de 3,2 mm. As medidas foram realizadas utilizando um aparelho da marca BRUKER, modelo AVANCE III 400 MHz. Todas as análises foram realizadas a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da UFRJ no Laboratório de RMN de sólidos, no equipamento de projeto multiusuário.

3.1.16 Absorção de Água

Foram recortadas amostras com 1 cm^2, pesadas e imersas em água MiliQ a 25 ^{o} por 24 h. Após esse tempo, o excesso de água foi removido com papel filtro para a retirada do excesso de água superficial, sendo pesadas a seguir, rapidamente. Foram colocadas em dessecador para secagem sob vácuo a 80 ^oC e pesadas novamente até peso constante da amostra. O teor de absorção de água foi calculado pela Equação 16:

$$S_{\%} = \frac{(W_W - W_D)}{W_D} \times 100$$ **Equação 16**

onde:

W_W = é a massa da membrana umidificada;

W_D = é a massa da membrana após secagem.

CAPÍTULO 4

4.1 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados dos estudos de obtenção e caracterização das membranas obtidas.

As membranas obtidas foram dimensionalmente estáveis com cerca de 19 cm^2. As membranas apresentaram boa homogeneidade, evidenciada por um aspecto regular das amostras a nível macroscópico. A homogeneidade macroscópica é um requisito fundamental para a aplicação de tais membranas em células a combustível e outros dispositivos.

- **Obtenção das membranas**

Dentre as condições de reticulação estudadas (apresentadas no item 4.2) a melhor razão DGEBA:DDS para a reação de cura foi a 1:1 (Tabela 5). O material obtido através dessa reação é mostrado na macrografia da Figura 16 (a). Dentre as condições estudadas, a reação número 1 permitiu obter um material com estabilidade dimensional podendo-se observar a formação de uma membrana em condições controladas de evaporação do solvente. Para as demais reações, foi obtido um pó após a evaporação do solvente.

Tal resultado era esperado dado aos mecanismos de polimerização e de reticulação dos sistemas epóxi (*Step Growth Polymerization* e *Chain Polymerization*) [97].

Para realizar as reações para a obtenção da membrana SIPN (DGEBA reticulada e PEI) foi necessário adequar o melhor solvente, inclusive considerando-se que este deveria ser de fácil evaporação para a obtenção direta de membrana a partir do produto de síntese empregando o método de *casting*.

Três fatores anteriormente descritos foram avaliados para determinar uma condição ótima de obtenção das membranas.

(i) Solvente

Na maioria dos artigos que reportam a cura de resinas epóxi é utilizado um solvente como o DMF (N,N-dimetilformamida), o THF (tetrahidrofurano), o tolueno, o metanol, o DMSO (dimetil sulfóxido), o hexano ou o diclorometano. Os artigos que tratam da utilização da PEI relatam solventes menos tóxicos, uma vez que a PEI é um polímero parcialmente solúvel em água. Neste caso, os solventes mais utilizados são substâncias polares de baixo peso molecular como metanol, acetona, álcool isopropílico, etanol e até mesmo água.

Neste trabalho, inicialmente, foi testado o diclorometano, pois este solvente foi utilizado na primeira reação da resina epóxi (reação 1, Tabela 5). A solubilização do sistema DGEBA/DDS/PEI não foi possível, pois o PEI é insolúvel em diclorometano. Como alternativa, foram testados a acetona e o álcool isopropílico, porém, em ambos os casos o sistema não apresentava boa solubilidade na adição do agente de cura. Por fim, foi testado o etanol, o qual apresentou solubilização do PEI, DGEBA e DDS. Com a utilização do etanol obteve-se homogeneidade do meio reacional até as temperaturas de reação. Optou-se, a partir destes ensaios, pelo etanol como solvente para a síntese.

(ii) Ordem de adição dos reagentes

A escolha da ordem de adição dos reagentes também foi avaliada. Embora por definição a SIPN seja obtida reticulando-se um dos polímeros na presença do outro, testaram-se duas abordagens experimentais para a síntese tentando obter um material de fácil manuseio para a obtenção das membranas.

Primeiramente, foi realizada a adição da PEI depois da cura da resina DGEBA/DDS a 170 ºC, mantendo-se o sistema sob agitação constante e refluxo por 1h. As membranas com baixa concentração de PEI (9, 17, 23, 29, 33%) apresentaram formação de grânulos na solução e, após a evaporação do solvente, o material resultante apresentava-se em pó, não formando uma membrana contínua. As amostras com maiores composições (38, 41, 44, 47 e 50% em PEI) apresentaram formação de membranas após a evaporação do solvente. No entanto, as membranas contendo 38, 41, 44% em PEI, após a evaporação, apresentavam-se rígidas e quebradiças.

Passou-se a solubilizar primeiramente o DGEBA em etanol a 70 ºC aumentando a temperatura a 170 ºC e adicionando simultaneamente DDS e PEI, mantendo-se o sistema sob agitação constante e refluxo por 1h. Todas as composições obtidas apresentaram o mesmo comportamento das reações anteriores. As amostras com melhores propriedades mecânicas foram as contendo 47 e 50% em PEI.

Por fim, de acordo com a metodologia de obtenção de SIPNs, foi testada a adição simultânea de DGEBA e PEI solubilizando-os a uma temperatura de aproximadamente 70 ºC sob agitação constante. Formou-se uma solução homogênea, a qual foi aquecida até 170 ºC. Mantendo-se o sistema nesta temperatura, foi adicionado o DDS e a solução foi mantida sob aquecimento e agitação constante por 1h. As membranas obtidas apresentaram estabilidade dimensional boa e manuseabilidade. As membranas com composições entre 9 e 23 % em PEI se apresentam contínuas, mas ainda rígidas. Já as amostras com maiores concentrações de PEI $SIPN_{29}$, $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ apresentaram boa estabilidade mecânica e dimensional e foram maleáveis após a secagem.

(iii) Temperatura

Algumas das membranas obtidas a 170 ºC não apresentaram boas características. No trabalho de Smith e colaboradores [115], a cinética da reação para o sistema DGEBA/DDS foi estudada, sendo definida essa temperatura para obtenção de um grau de reticulação de aproximadamente 80 %, após 90 minutos de reação. Os autores testaram também a temperatura de 150 ºC para a qual foi encontrado um grau de reticulação de aproximadamente 50%. Ainda segundo os autores, a temperatura para obtenção do máximo grau de cura foi de 230 ºC. Para a aplicação à qual se destinam as membranas obtidas neste trabalho, não é conveniente um alto grau de reticulação.

Foram testadas ainda no presente trabalho as temperaturas de 150 e 130 ^{o}C. Na temperatura de 150 ^{o}C as amostras obtidas apresentaram comportamento e propriedades similares àquelas obtidas a 170 ^{o}C. Ao utilizar-se a temperatura mais baixa de 130 ºC foram obtidas membranas com melhor estabilidade dimensional e

manuseabilidade, as quais, mesmo após 6 meses, ainda se mantém integras, a partir deste período as membranas desidratam e ficam quebradiças.

4.1.1 Macrografias das membranas obtidas

As fotomacrografias (ópticas) das membranas $SIPN_{29}$, $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ são mostradas na Figura 15, juntamente com o DGEBA reticulado com DDS.

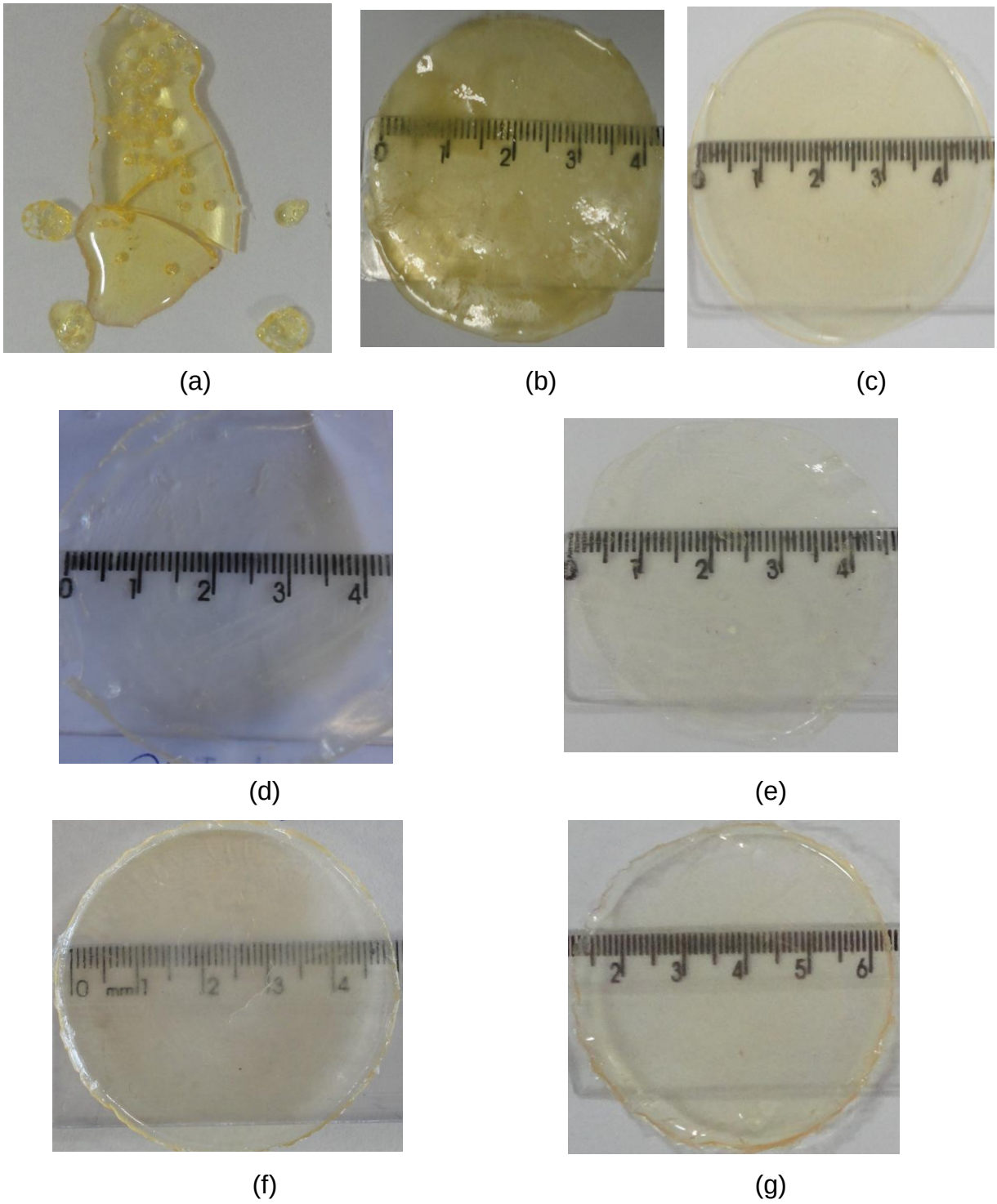


Figura 15. Macrografias do (a) DGEBA:DDS e das membranas (b) $SIPN_{33}$; (c) $SIPN_{38}$; (d) $SIPN_{41}$; (e) $SIPN_{44}$; (f) $SIPN_{47}$ e (g) $SIPN_{50}$.

As amostras apresentaram estabilidade dimensional aspecto homogêneo e são transparentes, em especial as com maior composição de PEI (41, 44, 47 e 50% (m/m)). As membranas contendo 29 e 33 % PEI, mostraram superfície mais rugosa

com pouca estabilidade dimensional. As amostras contendo 9, 17 e 23% PEI (m/m) não formaram filmes e nem agregados e foram obtidas sob a forma de pó.

4.1.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR do DGEBA, da PEI e das membranas SIPN nas diferentes composições empregadas são mostrados na Figura 16 na região entre 4000 e 400 cm^{-1}.

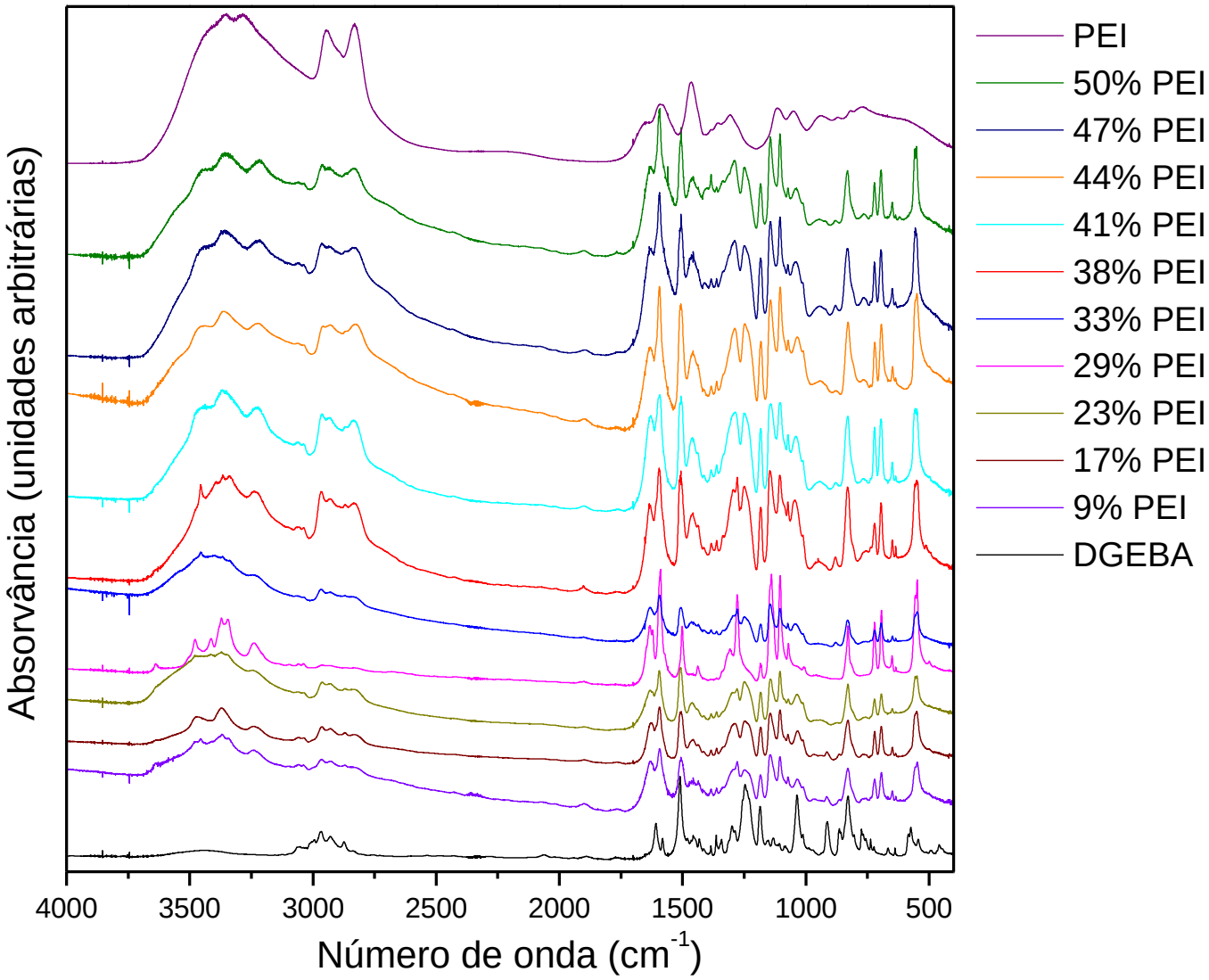


Figura 16. Espectros FTIR para o DGEBA, a PEI e as membranas $SIPN_x$ na região entre 4000 e 400 cm^{-1}.

Para todas as amostras $SIPN_x$ foram observados picos característicos do DGEBA e da PEI e novos picos característicos do produto de reação.

A Tabela 6 lista algumas atribuições do espectro FTIR do DGEBA [120]. São observados picos atribuídos à presença de grupos aromáticos, éter e epóxi. Os grupos epóxi foram inferidos pela presença de duas bandas características no espectro, uma muito fraca relativa ao estiramento da ligação C-H no anel epóxi em 3056 cm^{-1} e uma forte relativa ao estiramento do anel epóxi em 916 cm^{-1}. A substituição 1,4 do anel aromático (anel para-substituído) é detectada a partir do pico com máximo em 830 cm^{-1}, como indicado na Tabela 6.

Tabela 6. Atribuições de bandas características do DGEBA.

Número de onda (cm^{-1})	**Intensidade Relativa**	**Atribuição**
760-770	w	$\nu(CH_2)$ + ν(C–H) do anel aromático para-substituído.
830-773	m	ν(C=C-H) e ν(C-H), respectivamente.
831	s	ν(C–H) do anel aromático para-substituído + ν(COC) (epóxi)
916	m	$\nu_{assimétrico}$ (C—C \ / O)
1036	m	δ C–H do anel aromático para-substituído + ν(simétrica) C–O–C.
1085	m	δ(C–H) do anel aromático.
1155,1184	s	δ(C–H) do anel aromático.
1187, 1247	s	Estiramento do grupo epóxi (-C-C-O-C-)
1297	s	$\nu(CH_2)$ t + $\nu(CH_2)$ w (twisting e wagging)
1363, 1386	w	Estiramento simétrico do CH_3 (dubleto).
1458	m	$\nu(-CH_2-)$ + $\nu(CH_3)$ assimétrico + ν(C=C) do anel aromático para-substituído.
1508, 1582, 1608	m	ν(C=C) do anel aromático para-substituído.
2855, 2872	w	$\nu(CH_2)$ e $\nu(CH_3)$ (simétricos), respectivamente.
2925, 2967	w	$\nu(CH_2)$ e $\nu(CH_3)$ (assimétricos), respectivamente.
2873, 2930, 2969	w	ν(C–H) (alifático).
3000-3038	w	ν(C–H) (aromático).
3056	w	ν(C–H) (epóxi).

Os modos vibracionais da PEI foram reportados por Sanchez e colaboradores [117] e são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7. Atribuições referentes a bandas características do PEI [121].

Número de onda (cm^{-1})	**Intensidade relativa**	**Atribuição**
3417 – 3250	S	ν(OH) (água)
2951	M	$\nu_{assimétrico}$ (C-H) (estiramento)
2826	M	$\nu_{simétrico}$(C-H) (estiramento)
1592	S	$\delta(NH_2)$ (flexão)
1463	S	$\delta(CH_2)$ (flexão)
1306	M	$\nu_{simétrico}$ (CH_2) (modos combinados de flexão e rotação)
1051 e 1117	M	ν (C-N)
870	W	$\delta_{simétrico}$ (CH_2CH_3) (rotação angular no plano)

Em 1592 cm^{-1} observa-se o pico atribuído à vibrações da deformação angular de grupos amina, $\delta(NH_2)$, característica do sistema, e indicando que grupos aminas livres, não reticulados estão presentes. Tendo-se empregado razões estequiométricas de DGEBA e DDS para a reticulação, acredita-se que os grupos amina possam ser os do PEI.

Os espectros FTIR do DGEBA, da PEI e das membranas $SIPN_x$ na região entre 1000 e 400 cm^{-1} são mostrados na Figura 17; na região entre 1800 e 1000 cm^{-1} na Figura 19; e entre 4000 e 2600 cm^{-1} na Figura 20.

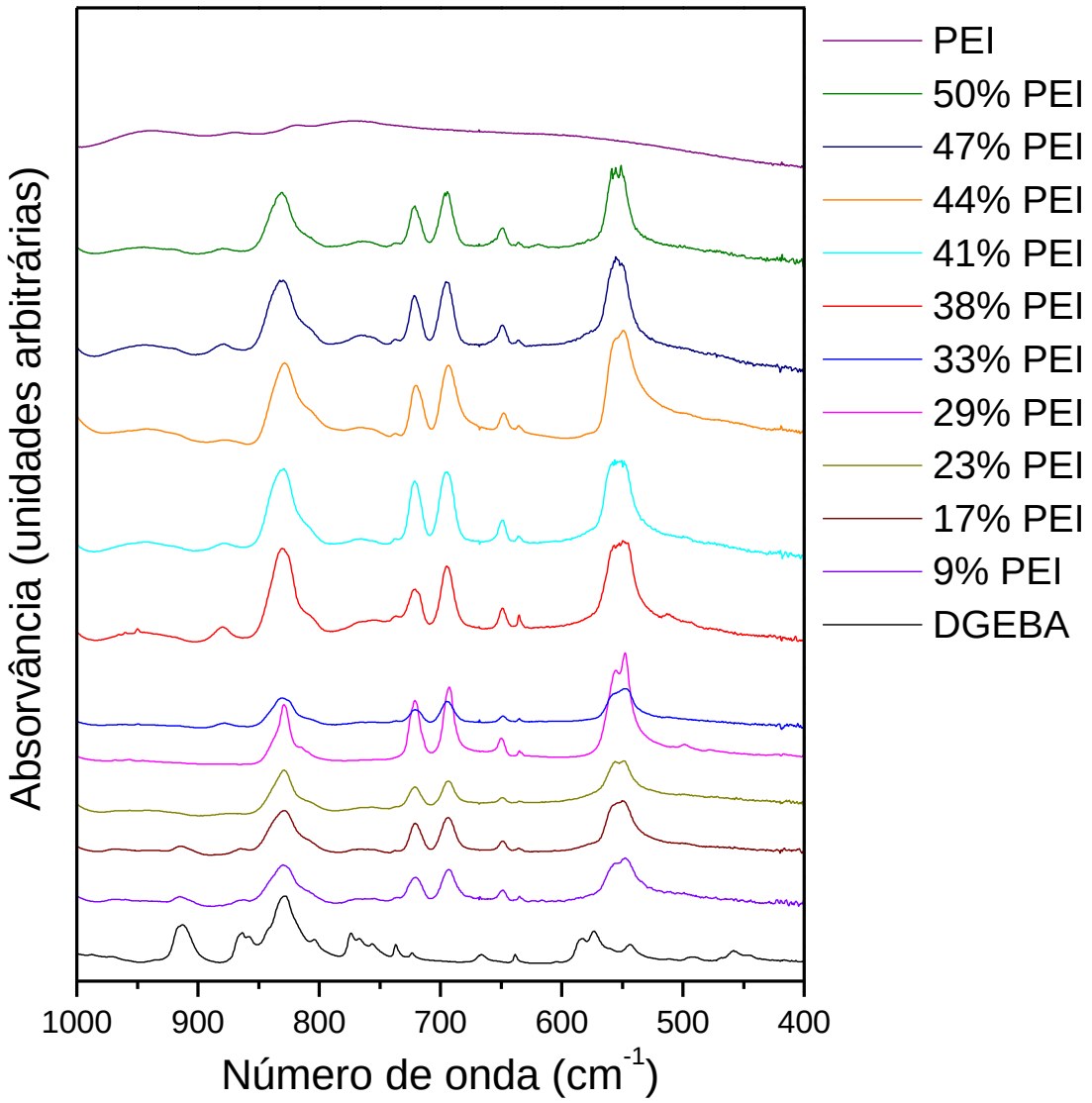


Figura 17. Espectros FTIR para as membranas SIPN, para o DGEBA e para a PEI, na região entre 1000 e 400 cm^{-1}.

Na Figura 17, em 530 cm^{-1} é observado um pico atribuído ao modo vibracional N-H. Este pico está presente nos espectros de todas as membranas SIPN, não sendo observado na amostra de DGEBA.

O desaparecimento ou uma diminuição da intensidade do pico em 916 cm^{-1}, atribuída ao modo vibracional assimétrico do anel epóxi [122, 123, 124] é evidenciado para todas as amostras indicando a cura da resina epóxi. Como resultado da cura, com a formação de grupos álcool (Figura 16), passa a ser detectada uma banda com um ombro a 1638 cm^{-1} [116], atribuída a estiramentos do grupo hidroxila fora do plano.

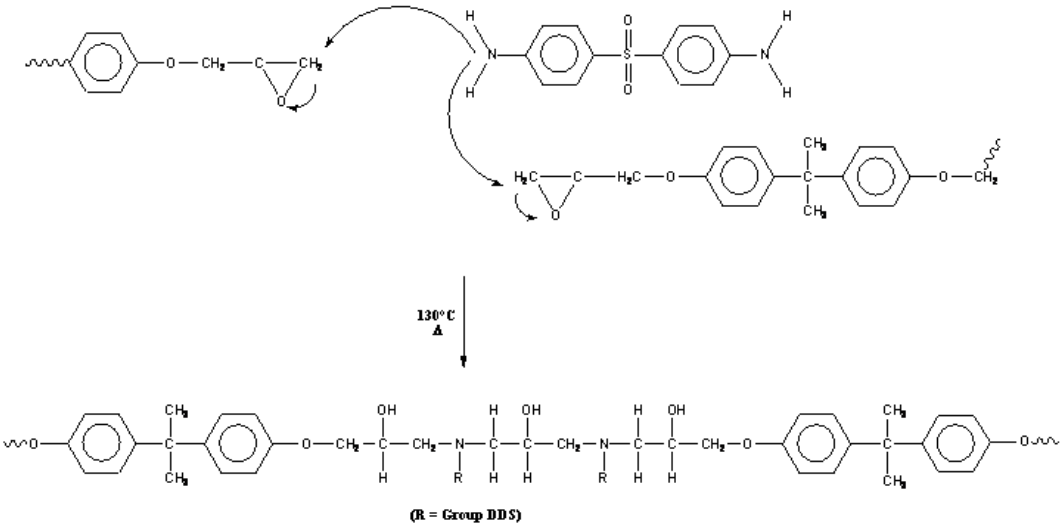


Figura 18. Reação de Cura do DGEBA com o DDS, onde R é o agente de cura de DDS.

A ausência do pico do anel epóxi a 916 cm^{-1}e a presença dos modos associados ao grupo O-H confirmam a conversão do grupo epóxi do DGEBA com a formação de uma estrutura macromolecular envolvendo as unidades bisfenol A. Outra evidência da formação do polímero reticulado é a presença da banda a 1149 cm^{-1} (Figura 19) atribuída ao grupo sulfona (O=S=O) do agente de cura.

Um dublete em 720 e 690 cm^{-1} (Figura 17) é observado nos espectros das amostras $SIPN_x$, não estando presentes nos espectros do DGEBA ou da PEI. Este dublete é geralmente observado em materiais poliméricos e atribuído, segundo Silverstein [127], à presença de grupos metileno na amostra, sendo uma vibração do tipo *rocking* no plano ($\rho(CH_2)$). Este é característico do comportamento de amostras sólidas de alto peso molecular. Shi e colaboradores [125] estudaram a formação de ligações cruzadas com a polietilenoimina modificada com grupos ramificados gerando um polímero graftizado. Com relação ao dublete, no caso do trabalho desses autores em 719 e 730 cm^{-1}, sugere-se a formação de uma estrutura cristalina e altamente organizada identificada como uma fase ortorrômbica. Estes resultados foram confirmados pelas técnicas de Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS) e DRX. Em trabalho similar, Xu e colaboradores [126], estudando polietileno de alta densidade, verificaram o mesmo comportamento espectroscópico, com o surgimento de um dublete em 750 e 690 cm^{-1}, atribuído a uma vibração do tipo *rocking* para o metileno formando uma estrutura cristalina também ortorrômbica.

Na Figura 19 são mostrados os espectros na região entre 1000 e 1800 cm^{-1}. Foram observados três picos em 1183, 1144 e 1105 cm^{-1}, na região atribuída às vibrações de deformação axial de C-O. Em éteres alifáticos é observada uma banda larga nessa região, que no caso de ramificações nos átomos de carbono adjacentes ao oxigênio levam usualmente à subdivisão da banda, como a observada neste trabalho, com a formação do triplete. Uma banda intensa em 1495 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico do grupo N-H da amina aromática (do DDS). A presença do grupo sulfona (O=S=O) no agente de cura DDS, normalmente, é revelada por uma banda intensa atribuída ao estiramento simétrico do grupo entre 1170-1110 cm^{-1} [127]. Portanto, na mesma região do triplete atribuído à vibração axial do C-O. Sendo assim, nesses espectros deve estar ocorrendo sobreposição de sinais. Outra vibração que resulta em pico nessa região é a do grupo C-N, evidenciado por uma banda em 1109 cm^{-1}.

Próximo ao pico de baixa intensidade em 1638 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo O-H, existe um pico mais definido em 1608 cm^{-1} atribuído à vibração C=C do anel aromático substituído na posição 1-4. No trabalho de Rajic e colaboradores [116] o sinal relativo ao estiramento O-H se encontra presente, porém sobreposto pela banda C=C do anel aromático, a qual é muita larga nos espectros do trabalho desses autores. No presente trabalho os dois picos encontram-se bem definidos.

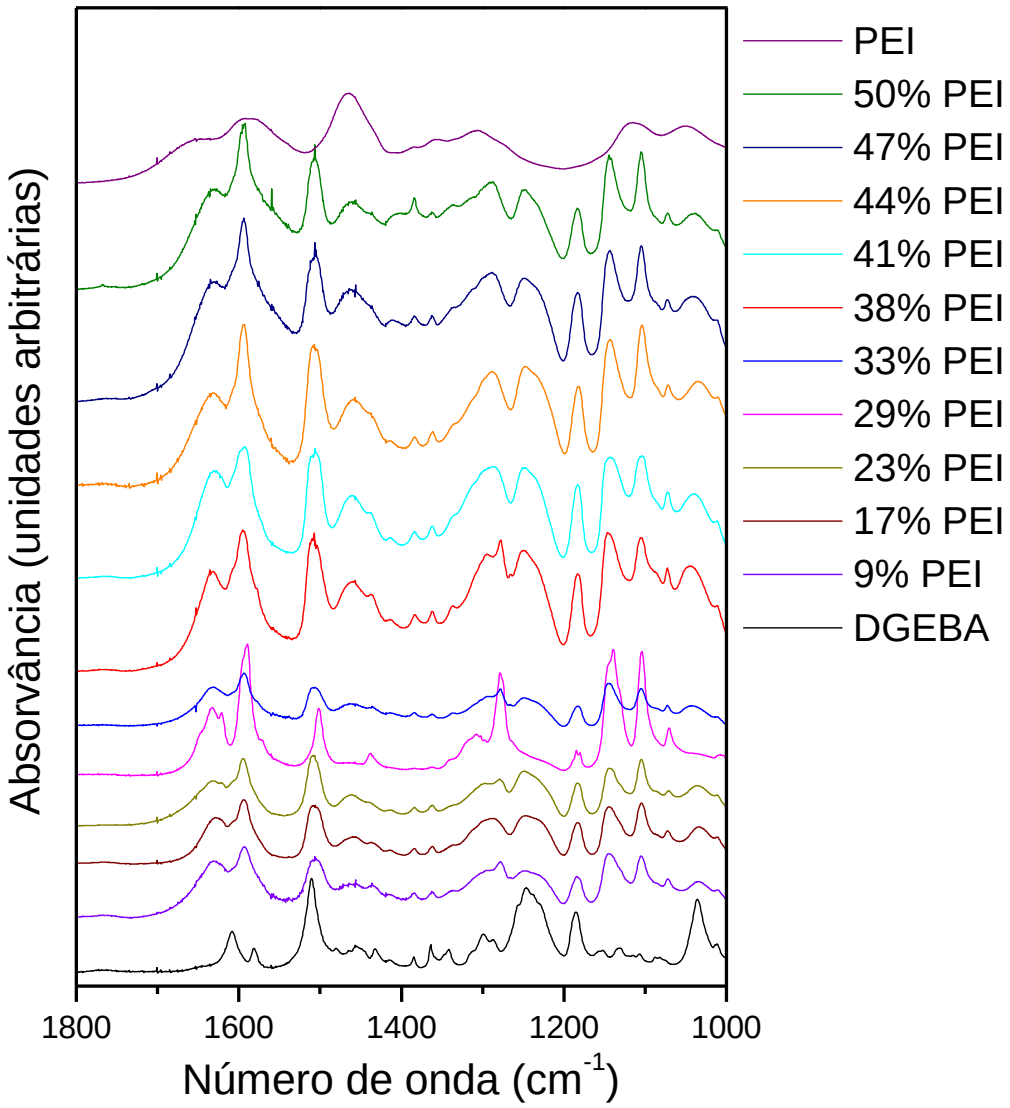


Figura 19. Espectros FTIR para as membranas $SIPN_x$, para o DGEBA e para a PEI, na região entre 1800 e 1000 cm^{-1}.

Uma segunda mudança no espectro, decorrente da abertura do anel epóxi, ocorre na região entre 4000 e 2600 cm^{-1}, mostrada na Figura 20. Esta é referente à formação da ligação C-OH durante a reação com a formação do álcool (Figura 18).

No espectro do DGEBA, uma banda larga entre 3280 e 3500 cm^{-1} é atribuída à vibração do grupo O-H da água absorvida durante a manipulação da amostra para a medida. Da Figura 20 observa-se alteração da banda nessa região comparando-se o espectro do DGEBA e das amostras de $SIPN_x$. Nos espectros das membranas $SIPN_x$ nas várias composições, nota-se uma alteração na intensidade e no formato dessa banda com o surgimento da definição de três contribuições diferentes com um máximo em 3444, 3365 e 3227 cm^{-1}. Nessa mesma região são sobrepostas bandas

do estiramento vibracional da ligação N-H, ν(N-H). Com a inserção do PEI na SIPN, são adicionadas ao sistema aminas primárias. Estas apresentam vibrações fundamentais simétricas e assimétricas com duas bandas bem separadas próximas a 3335 cm^{-1}, separadas por aproximadamente 70 cm^{-1} [128]. Desta forma, provavelmente os ombros em 3444 e 3365 cm^{-1} surgem em decorrência da presença das aminas e a 3227 cm^{-1}, provavelmente, tem-se a contribuição do estiramento O-H proveniente da formação do álcool secundário. O sistema estudado é complexo e interações intermoleculares podem causar alteração na posição e intensidade das bandas. Entretanto, mesmo supondo-se esses fenômenos, a alteração no formato da banda pode ser atribuída à coexistência de aminas primárias e grupos hidroxila provenientes de álcool e água absorvida (3600 cm^{-1}).

Enquanto relacionado à absorção de água, este comportamento pode resultar em uma estrutura que favoreça a condução protônica quando as membranas estiverem dopadas por ácido. Em sistemas contendo grupos sulfônicos imobilizados em um ambiente hidrofóbico, como o Nafion®, pode ocorrer à formação de nanoestruturas tipo canais que permitem a condução direcional do próton [32]. No presente trabalho, apesar de não haver na estrutura a imobilização covalente de grupos sulfônicos, a absorção de água pode resultar em domínios hidratados de alguns nanômetros dispersos pela matriz polimérica, os quais participarão do processo de condução do próton quando essa membrana for dopada com H_3PO_4.

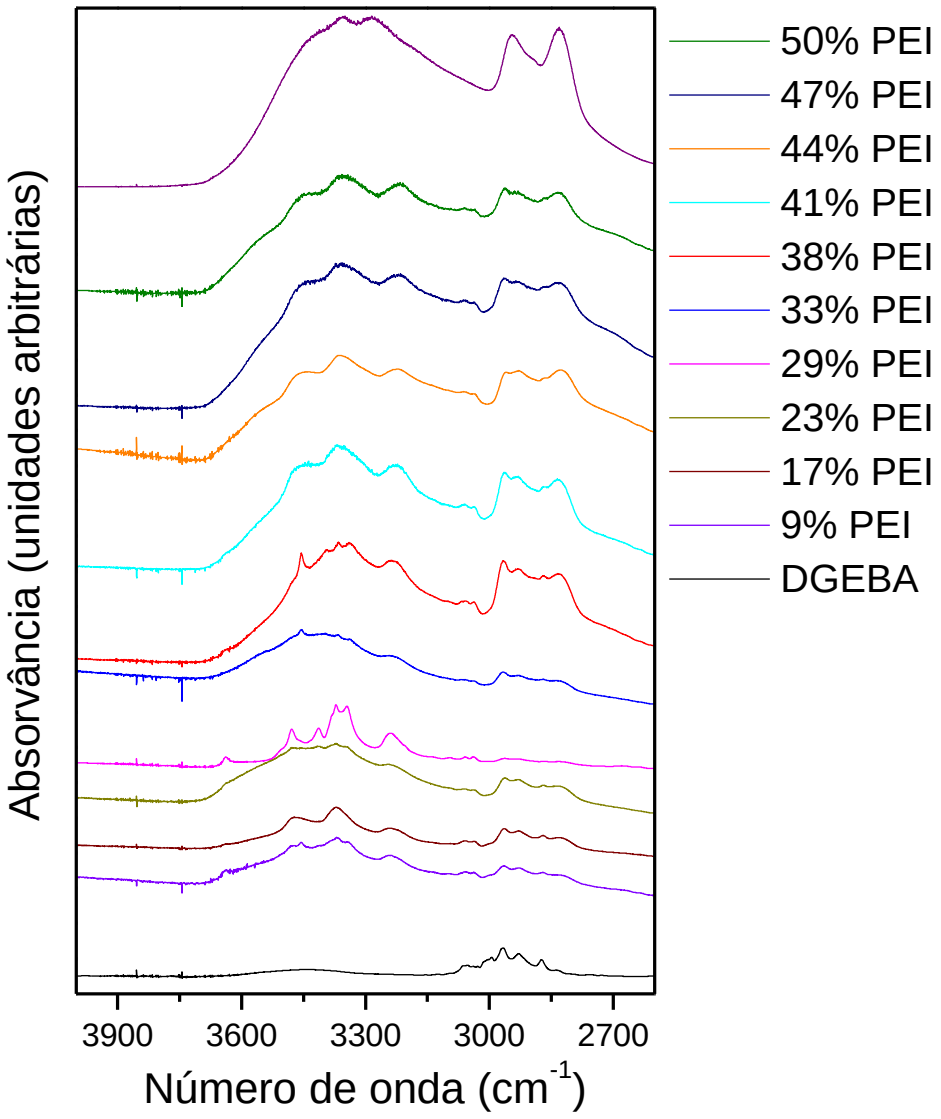


Figura 20. Espectros FTIR para as membranas $SIPN_x$, para o DGEBA e para a PEI, na região entre 4000 e 2600 cm^{-1}.

Ainda na Figura 20, na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} no espectro do DGEBA, são observadas as contribuições referentes aos estiramentos das ligações C-H de grupos aromáticos. Nos demais espectros com a adição gradual de PEI ao sistema essas bandas são sobrepostas pelas bandas de alta intensidade associadas ao modo vibracional ν (N-H) entre 3100 e 2700 cm^{-1}.

4.1.2.1 Caracterização das Ligações Cruzadas por FTIR

A técnica de espectroscopia FTIR é frequentemente utilizada para acompanhar a cinética de cura de resinas epóxi, pois é possível detectar a variação de concentração de um grupo funcional a partir dos espectros analisados em diferentes intervalos de tempo. Isto ocorre com o aumento do grau de conversão, refletido na alteração da intensidade e da área dos picos nos espectros [129]. Para efeito quantitativo, a análise de uma banda de referência é frequentemente utilizada. O pico analisado no presente trabalho é o relativo ao anel epóxi a 915 cm^{-1}, o qual diminui durante o processo de polimerização e, o pico a 1507 cm^{-1}, atribuído ao estiramento C=C (aromático) foi tomado como referência interna.

Pode-se comparar a intensidade relativa de modos vibracionais relacionados ao grupo epóxi em relação a modos do anel aromático [116, 130, 131]. A conversão de grupos epóxi foi estimada utilizando a relação a seguir.

$$\eta = \left[1 - \frac{(A_{epoxy} / A_{ref})_t}{(A_{epoxy} / A_{ref})_0} \right] \times 100 \qquad \textbf{Equação 17}$$

Onde η é a porcentagem de conversão do anel epóxi; $(A_{epoxy}/A_{ref})_t$ é a razão entre a área do pico do grupo epóxi terminal e do de referência no tempo t e $(A_{epoxy}/A_{ref})_0$ é a razão entre a área do pico do grupo epóxi terminal e a do de referência no momento inicial.

O grau de conversão foi estudado para a temperatura de obtenção das amostras, 130 ºC e para um tempo de reação de 1h30min. A Tabela 8 mostra os valores de grau de conversão dos grupos epóxi nas membranas SIPN preparadas.

Tabela 8. Grau de conversão das membranas $SIPN_x$ após a reação de reticulação por 1h30min a 130 ºC.

Membrana $SIPN_x$	η (Conversão do grupo epóxi, %)
DGEBA	0,00
$SIPN_9$	82,82
$SIPN_{17}$	81,07
$SIPN_{23}$	82,16
$SIPN_{29}$	77,09
$SIPN_{33}$	76,46
$SIPN_{38}$	68,60
$SIPN_{41}$	78,02
$SIPN_{44}$	76,98
$SIPN_{47}$	77,91
$SIPN_{50}$	77,38

Para todas as amostras sintetizadas obtiveram-se altos valores de conversão, sendo o menor grau de conversão o da amostra contendo 38% PEI (68,60%) e o maior para a amostra contendo 9% PEI (82,82%). O grau de conversão indica a densidade de ligações cruzadas após a abertura do anel epóxi reagindo com o agente de cura, logo para todas as amostras observa-se um alto grau de ligações cruzadas entre o DGEBA e o DDS. Este comportamento influencia diretamente no aumento da viscosidade da solução e garante alto grau de conversão sem a necessidade de tratamento térmico posterior para finalização da etapa de reticulação [132,133,134]. Este aumento da viscosidade da solução permite que, após a evaporação do solvente, as amostras obtidas formem membranas, na maioria das composições estudadas.

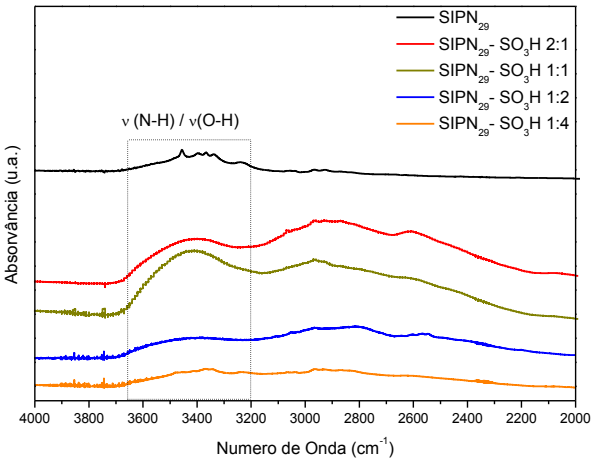
O grau de conversão calculado utilizando os espectros FTIR mostrou ser um bom indicador da extensão da reação de cura utilizado por vários pesquisadores, dentre os quais, Zlatovic e colaboradores [135]. Outro método também utilizado para analisar o grau de ligações cruzadas é a Calorimetria Exploratória Diferencial, empregada como medida direta para avaliar o grau de conversão e a formação das ligações cruzadas, observando processos térmicos característicos nas curvas de DSC [136, 137], entretanto, este método não foi empregado neste trabalho.

4.1.2.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho para as amostras $SIPN_x$ e $SIPN_xSO_3H$

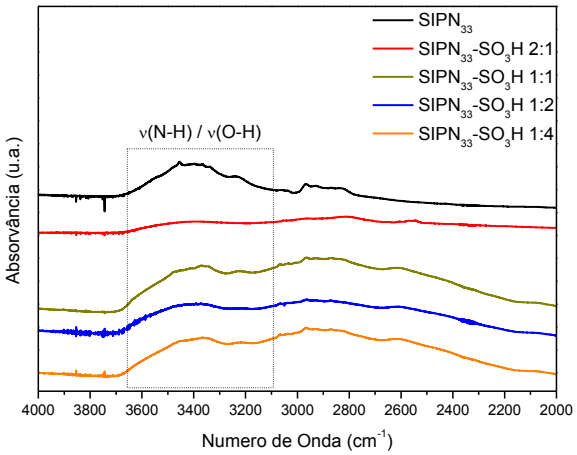
Os espectros FTIR da série de amostras $SIPN_x$-SO_3H são mostrados da Figura 21 a 24, associados por porcentagem de PEI presente nas amostras e, separados em regiões espectroscópicas para facilitar a visualização e a discussão dos dados. Para comparação foi acrescentado em cada figura o espectro da membrana $SIPN_x$ usada para a sulfonação.

Na Figura 21 são mostrados os espectros FTIR na região entre 4000 e 2000 cm^{-1} para a série de membranas $SIPN_xSO_3H$ nos graus de sulfonação SO_3H^- :grupo estireno 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4.

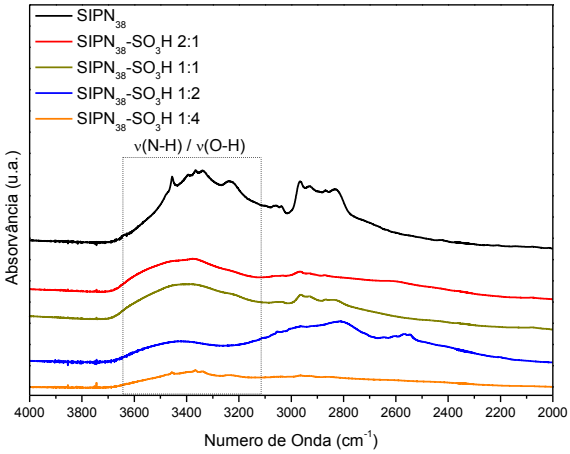
Observa-se uma banda larga entre 3100 e 3600 cm^{-1} e como comentado anteriormente, essa região é de análise complexa. Nessa região pode haver contribuições na banda em decorrência de modos vibracionais ν (N-H) e ν (O-H) presentes na estrutura dos reagentes e provenientes da adsorção de água pelo sistema. Nas membranas sulfonadas, adicionalmente, há contribuição dos modos vibracionais da hidroxila decorrentes de grupos ácidos (-SO_2OH). Comparando-se as séries de espectros de (a) a (g) observa-se que há alteração no formato e na intensidade relativa da banda entre a membrana SIPN e as membranas sulfonadas (SIPN-SO_3H) e, para estas últimas, em função do seu grau de sulfonação. Mantendo o formato das bandas, observa-se que estas se tornam mais intensas com a concentração de PEI. Isso indica que há uma variação mais forte da intensidade, não em função do grau de sulfonação, mas da presença de grupos N-H provenientes do PEI.


SIPN29
SIPN29- SO3H 2:1
SIPN29- SO3H 1:1
SIPN29- SO3H 1:2
SIPN29- SO3H 1:4
ν (N-H) / ν(O-H)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

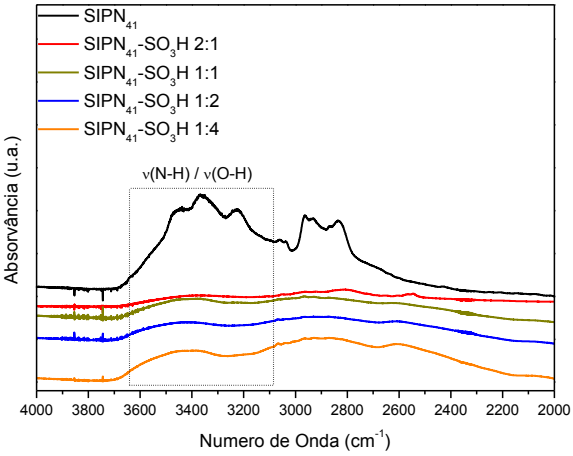
(a)


SIPN33
SIPN33-SO3H 2:1
SIPN33-SO3H 1:1
SIPN33-SO3H 1:2
SIPN33-SO3H 1:4
ν(N-H) / ν(O-H)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

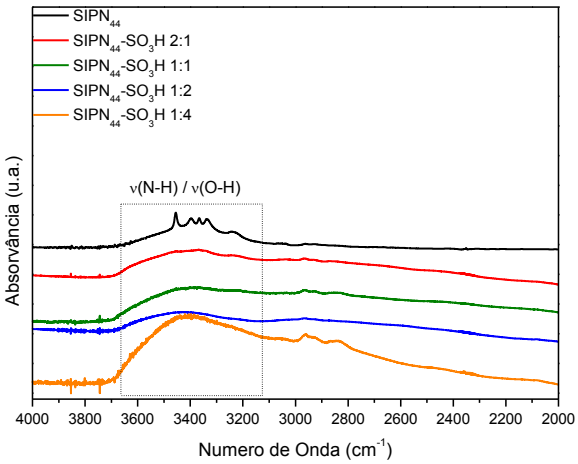
(b)


SIPN38
SIPN38-SO3H 2:1
SIPN38-SO3H 1:1
SIPN38-SO3H 1:2
SIPN38-SO3H 1:4
ν(N-H) / ν(O-H)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

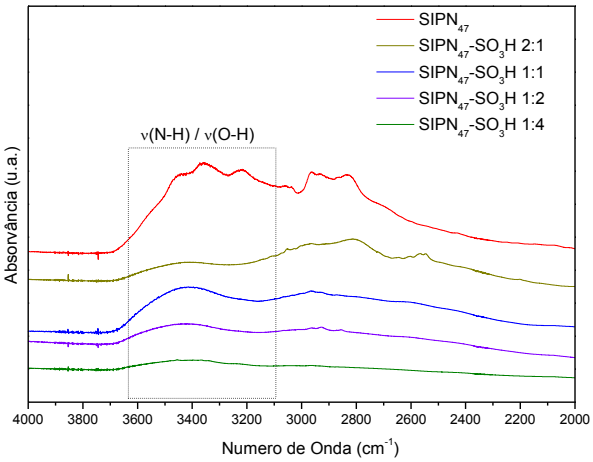
(c)


SIPN41
SIPN41-SO3H 2:1
SIPN41-SO3H 1:1
SIPN41-SO3H 1:2
SIPN41-SO3H 1:4
ν(N-H) / ν(O-H)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

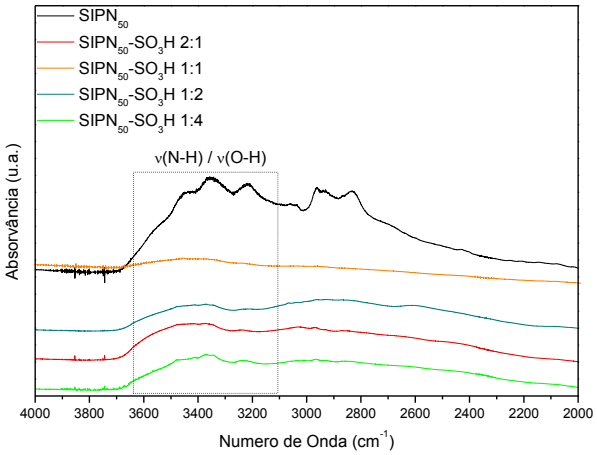
(d)


SIPN44
SIPN44-SO3H 2:1
SIPN44-SO3H 1:1
SIPN44-SO3H 1:2
SIPN44-SO3H 1:4
ν(N-H) / ν(O-H)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

(e)


SIPN47
SIPN47-SO3H 2:1
SIPN47-SO3H 1:1
SIPN47-SO3H 1:2
SIPN47-SO3H 1:4
ν(N-H) / ν(O-H)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

(f)



(g)

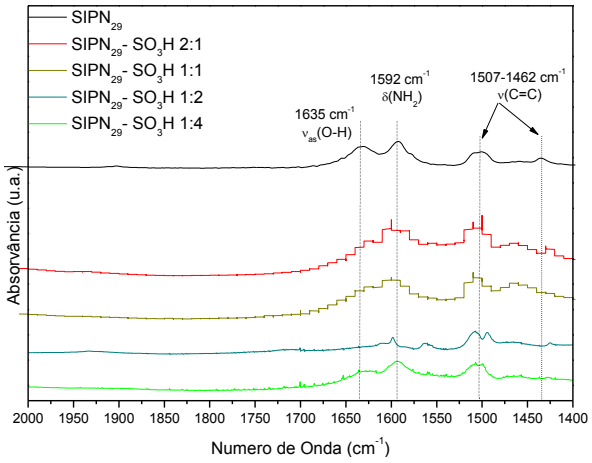
Figura 21. Espectros FTIR na região entre 4000 e 2000 cm^{-1} para as amostras: (a) $SIPN_{29}SO_3H$, (b) $SIPN_{33}SO_3H$, (c) $SIPN_{38}SO_3H$, (d) $SIPN_{41}SO_3H$, (e) $SIPN_{44}SO_3H$, (f) $SIPN_{47}SO_3H$ e (g) $SIPN_{50}SO_3H$.

Segundo Iwamoto e colaboradores [138], uma banda larga centralizada em 3242 cm^{-1} (ν(OH)) evidencia a presença de íons hidrônio (H_3O^+) oriundo da dissociação dos grupos sulfônicos, como mostrado na Equação 18 (Reação):

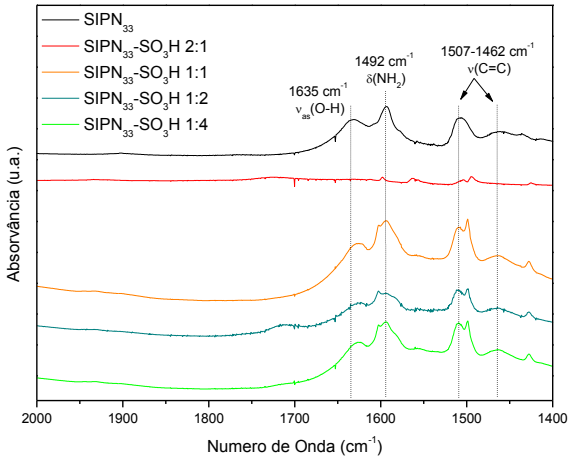
$$SIPN\text{-}SO_3H + n\ H_2O \rightleftharpoons SIPN\text{-}SO_3^-(H_3O^+)(H_2O)_{n-1} \qquad \textbf{Equação 18}$$

Nas amostras estudadas neste trabalho, essa banda existe em várias amostras, em diferentes intensidades. Sendo relativa à presença do íon hidrônio, esta é função também da água presente no sistema. Apesar das amostras terem sido secas antes das análises, durante a manipulação podem facilmente absorver água e esta absorção é função também da composição das amostras que podem conter maior ou menor número de grupos hidrofílicos.

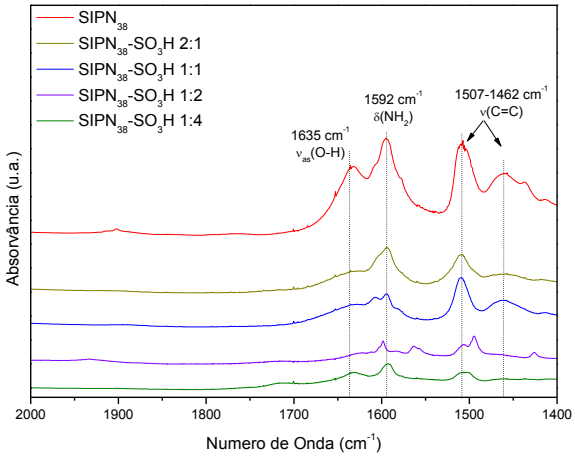
Os espectros vibracionais compreendidos na região entre 2000 e 1400 cm^{-1} para as membranas $SIPN\text{-}SO_3H$ são mostrados na Figura 22.


SIPN29
SIPN29- SO3H 2:1
SIPN29- SO3H 1:1
SIPN29- SO3H 1:2
SIPN29- SO3H 1:4
1635 cm-1
νas(O-H)
1592 cm-1
δ(NH2)
1507-1462 cm-1
ν(C=C)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

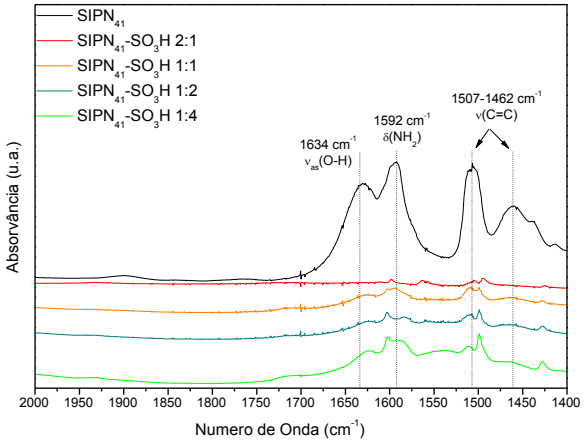
(a)


SIPN33
SIPN33-SO3H 2:1
SIPN33-SO3H 1:1
SIPN33-SO3H 1:2
SIPN33-SO3H 1:4
1635 cm-1
νas(O-H)
1492 cm-1
δ(NH2)
1507-1462 cm-1
ν(C=C)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

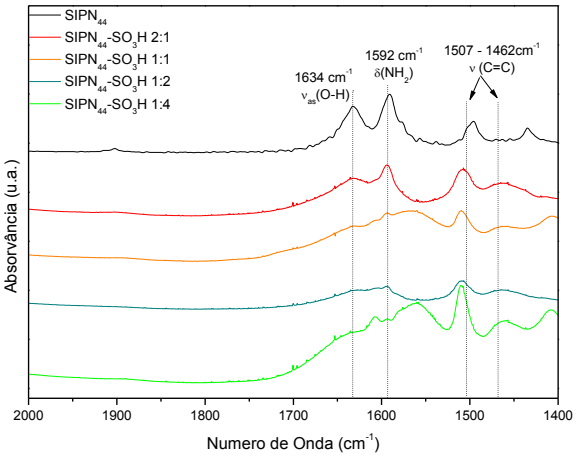
(b)


SIPN38
SIPN38-SO3H 2:1
SIPN38-SO3H 1:1
SIPN38-SO3H 1:2
SIPN38-SO3H 1:4
1635 cm-1
νas(O-H)
1592 cm-1
δ(NH2)
1507-1462 cm-1
ν(C=C)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

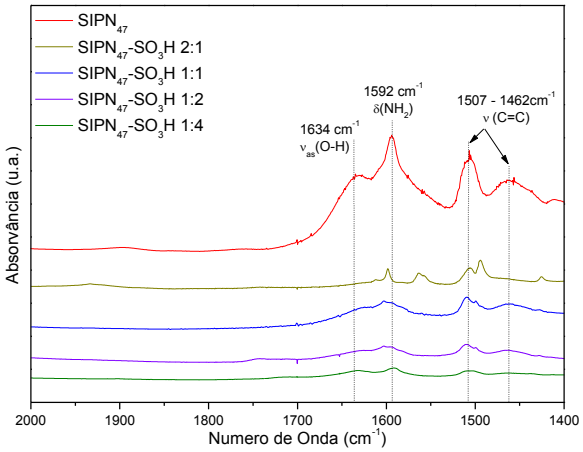
(c)


SIPN41
SIPN41-SO3H 2:1
SIPN41-SO3H 1:1
SIPN41-SO3H 1:2
SIPN41-SO3H 1:4
1634 cm-1
νas(O-H)
1592 cm-1
δ(NH2)
1507-1462 cm-1
ν(C=C)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

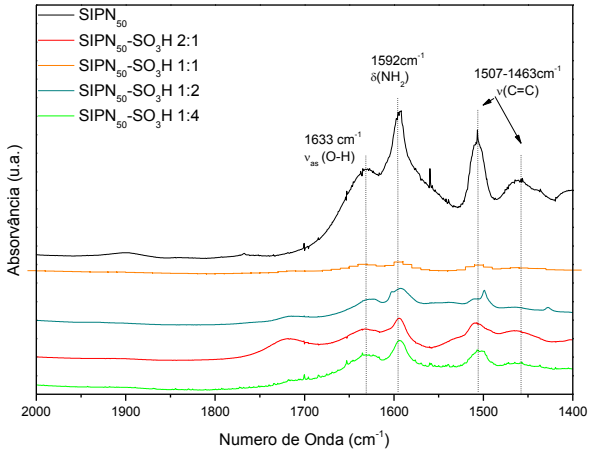
(d)


SIPN44
SIPN44-SO3H 2:1
SIPN44-SO3H 1:1
SIPN44-SO3H 1:2
SIPN44-SO3H 1:4
1634 cm-1
νas(O-H)
1592 cm-1
δ(NH2)
1507 - 1462cm-1
ν (C=C)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

(e)


SIPN47
SIPN47-SO3H 2:1
SIPN47-SO3H 1:1
SIPN47-SO3H 1:2
SIPN47-SO3H 1:4
1634 cm-1
νas(O-H)
1592 cm-1
δ(NH2)
1507 - 1462cm-1
ν (C=C)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

(f)



(g)

Figura 22. Espectros FTIR na região entre 1400 e 2000 cm^{-1} para as amostras: (a) $SIPN_{29}SO_3H$, (b) $SIPN_{33}SO_3H$, (c) $SIPN_{38}SO_3H$, (d) $SIPN_{41}SO_3H$, (e) $SIPN_{44}SO_3H$, (f) $SIPN_{47}SO_3H$ e (g) $SIPN_{50}SO_3H$.

Na região entre 2000 e 1400 cm^{-1} observa-se uma banda entre 1610 e 1690 cm^{-1}. Essa banda deve receber a contribuição de diferentes sinais. Um deles é atribuído à deformação angular da ligação N-H, ν_s(N-H) [120], reportada, em geral, próxima a 1617 cm^{-1}. O segundo sinal já relatado é relativo ao ν_{as}(O-H) centrado em 1635 cm^{-1} e associado ao surgimento do álcool secundário após a quebra do anel epóxi. Adicionalmente, em 1630 cm^{-1}, segundo Iwamoto e colaboradores [132], estaria presente um sinal relativo ao ν(O-H) atribuído à presença do íon hidrônio (H_3O^+) no sistema. Essa banda está presente em diferentes intensidades e com pequenos deslocamentos nos espectros de (a) a (g), variando com a composição da $SIPN_x$ e do grau de sulfonação, como esperado.

Os picos em 1592 e 1507 cm^{-1} são atribuídos aos modos vibracionais da deformação angular de grupos amina ($\delta(NH_2)$) e ν(C=C) (aromático, para substituído), respectivamente. O pico em 1462 cm^{-1} é atribuído ao ν(C=C), o qual não sofre alterações significativas com a sulfonação.

Os espectros FTIR das membranas $SIPN\text{-}SO_3H$ na região entre 1400 e 1000 cm^{-1} são mostrados na Figura 23. Essa região é conhecida como a de impressão digital para compostos sulfonados.

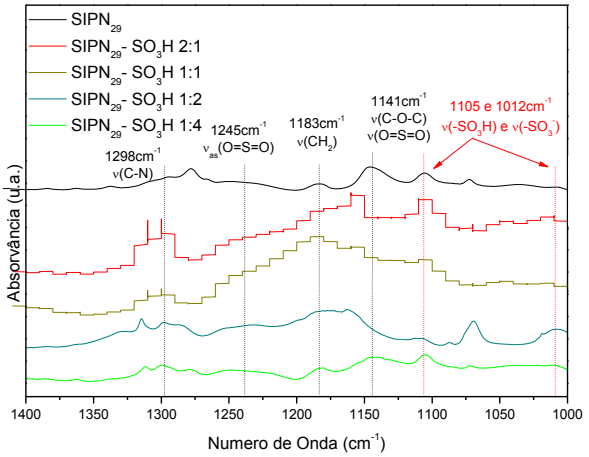
No espectro das membranas $SIPN_x$ nas diversas composições, um pico com máximo em 1183 cm^{-1} é atribuído à vibração axial do grupo metileno $\nu(\text{-}CH_2\text{-})$. Alteração na intensidade relativa deste pico indica que a sulfonação nos anéis aromáticos causou alteração na estrutura alifática do DGEBA. Na maioria dos

espectros das membranas sulfonadas esse pico perde a definição comparando-se com o espectro da membrana não sulfonada. Nas amostras sulfonadas ($SIPN_xSO_3H$) o sinal dessa vibração manifesta-se como um ombro ao redor de 1187 cm^{-1}, em uma banda que tem sua forma e posição alterados em função do grau de sulfonação.

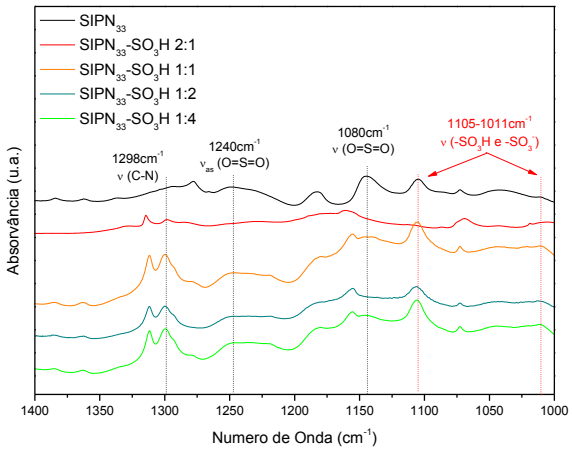
Próximo a 1247 cm^{-1} observa-se uma banda em todas as amostras sulfonadas. Nesta região, de acordo com Atorngutjawat e colaboradores [139], verifica-se a presença de bandas associadas a estiramentos assimétricos (onde o próton se coordena com apenas um átomo de oxigênio) e simétricos (onde o próton se coordena com os três átomos de oxigênio) do grupo sulfônico. Essa região tem sido utilizada para a confirmação da presença de grupos sulfônicos ligados covalentemente a anéis aromáticos, o que é indicado pela banda larga decorrente de diferentes contribuições moleculares originadas pela sulfonação, assim como da dissociação do grupo ácido [140, 141].

Como nesta região se localizam bandas relacionadas à presença de grupos sulfônicos e de ligações C-S, diferentes autores empregam essas bandas para confirmar reações com grupos sulfônicos. Dang e colaboradores [142] estudaram a sulfonação da estrutura principal do poli(aril éter cetona) (SPAEK), comprovando o aparecimento de bandas centradas em 1240, 1011, 1080 e 3433 cm^{-1}, referente ao grupamento sulfônico ($-SO_3H^-$). Mais especificamente, a banda que aparece aproximadamente a 3433 cm^{-1} é atribuída à vibração O-H do grupamento sulfônico. As outras bandas estão associadas com a vibração do grupamento sulfona ν(O=S=O): em 1240 cm^{-1} ν_{as}(O=S=O), 1080 cm^{-1} atribuída ao ν_s(O=S=O) e em 1011 cm^{-1} atribuída ao ν_s(S=O), sobrepondo-se a alguns sinais de vibrações do DGEBA.

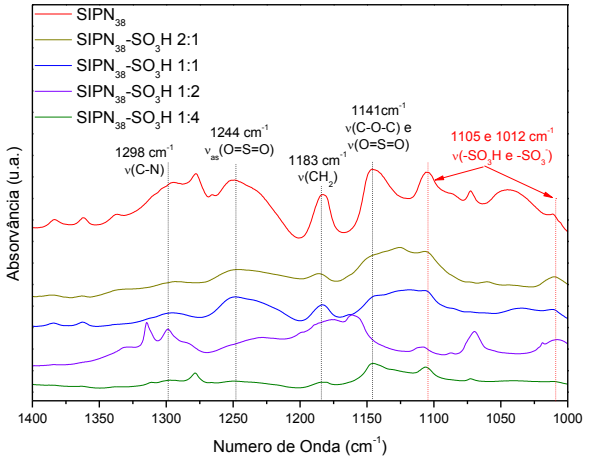
Tais bandas aumentam de intensidade com o grau de sulfonação. Essas bandas e o seu comportamento com o grau de sulfonação também foram observadas no trabalho de Feng e colaboradores [143]. Estes autores estudaram reações de sulfonação de poli(éter sulfona)s (SPESs) utilizando ácido sulfúrico concentrado.


SIPN29
SIPN29- SO3H 2:1
SIPN29- SO3H 1:1
SIPN29- SO3H 1:2
SIPN29- SO3H 1:4
1298cm-1 ν(C-N)
1245cm-1 νas(O=S=O)
1183cm-1 ν(CH2)
1141cm-1 ν(C-O-C) ν(O=S=O)
1105 e 1012cm-1 ν(-SO3H) e ν(-SO3-)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

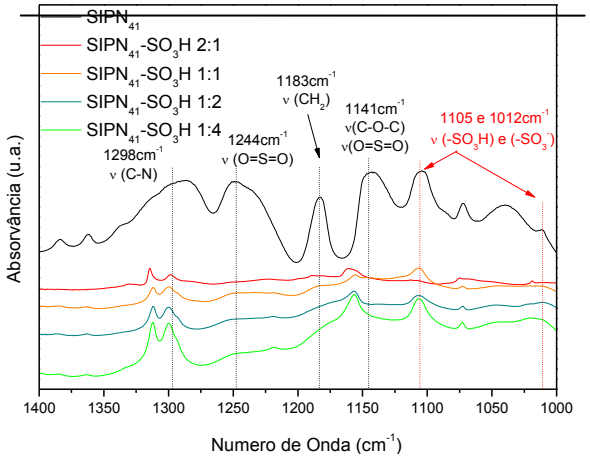
(a)


SIPN33
SIPN33-SO3H 2:1
SIPN33-SO3H 1:1
SIPN33-SO3H 1:2
SIPN33-SO3H 1:4
1298cm-1 ν (C-N)
1240cm-1 νas (O=S=O)
1080cm-1 ν (O=S=O)
1105-1011cm-1 ν (-SO3H e -SO3-)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

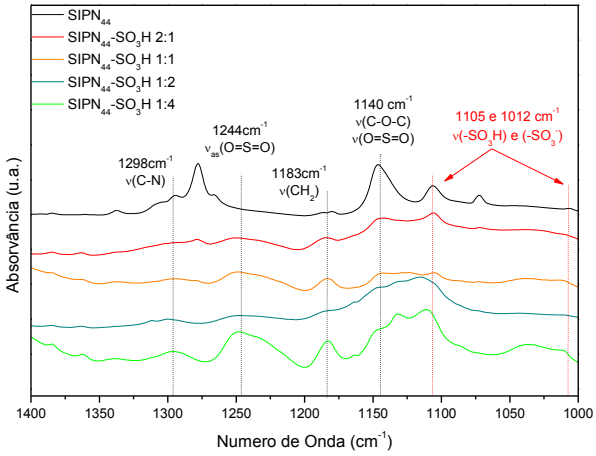
(b)


SIPN38
SIPN38-SO3H 2:1
SIPN38-SO3H 1:1
SIPN38-SO3H 1:2
SIPN38-SO3H 1:4
1298 cm-1 ν(C-N)
1244 cm-1 νas(O=S=O)
1183 cm-1 ν(CH2)
1141cm-1 ν(C-O-C) e ν(O=S=O)
1105 e 1012 cm-1 ν(-SO3H e -SO3-)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

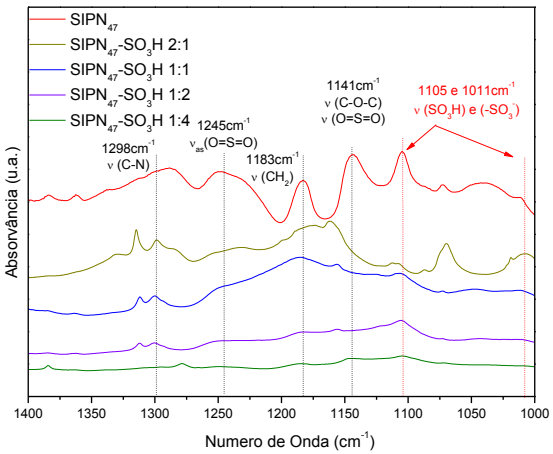
(c)


SIPN41
SIPN41-SO3H 2:1
SIPN41-SO3H 1:1
SIPN41-SO3H 1:2
SIPN41-SO3H 1:4
1298cm-1 ν (C-N)
1244cm-1 ν (O=S=O)
1183cm-1 ν (CH2)
1141cm-1 ν(C-O-C) ν(O=S=O)
1105 e 1012cm-1 ν (-SO3H) e (-SO3-)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

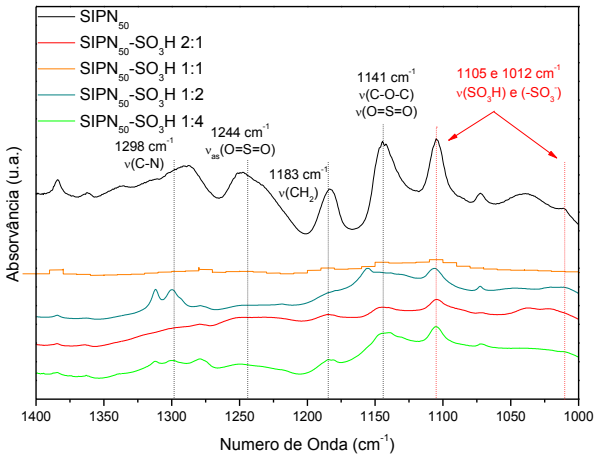
(d)


SIPN44
SIPN44-SO3H 2:1
SIPN44-SO3H 1:1
SIPN44-SO3H 1:2
SIPN44-SO3H 1:4
1298cm-1 ν(C-N)
1244cm-1 νas(O=S=O)
1183cm-1 ν(CH2)
1140 cm-1 ν(C-O-C) ν(O=S=O)
1105 e 1012 cm-1 ν(-SO3H) e (-SO3-)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

(e)


SIPN47
SIPN47-SO3H 2:1
SIPN47-SO3H 1:1
SIPN47-SO3H 1:2
SIPN47-SO3H 1:4
1298cm-1 ν (C-N)
1245cm-1 νas(O=S=O)
1183cm-1 ν (CH2)
1141cm-1 ν (C-O-C) ν (O=S=O)
1105 e 1011cm-1 ν (SO3H) e (-SO3-)
Absorvância (u.a.)
Numero de Onda (cm-1)

(f)



(g)

Figura 23. Espectros FTIR na região entre 1400 e 1000 cm^{-1} para as amostras: (a) $SIPN_{29}SO_3H$, (b) $SIPN_{33}SO_3H$, (c) $SIPN_{38}SO_3H$, (d) $SIPN_{41}SO_3H$, (e) $SIPN_{44}SO_3H$, (f) $SIPN_{47}SO_3H$ e (g) $SIPN_{50}SO_3H$.

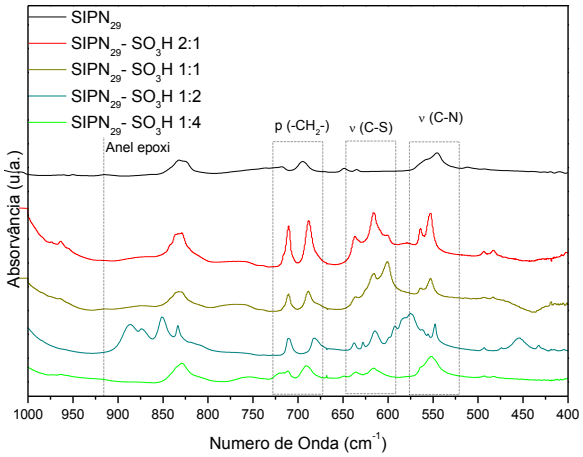
Bandas presentes nas regiões espectrais entre 1141–1040 cm^{-1} e 1105–1012 cm^{-1} ainda podem ser atribuídas a modos vibracionais dos grupos éter e grupo sulfônico protonado ($-SO_3H$) e ionizado ($-SO_3^-$) [127].

As bandas em 1306 e 1297 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações dos grupos metileno, rotação e flexão, e encurtamento e alongamento do mesmo grupo, respectivamente [127].

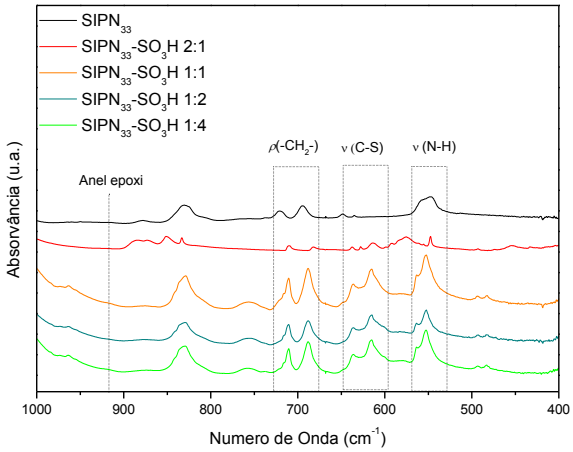
O pico em 1298 cm^{-1} também pode ser atribuído às aminas presentes na membrana que induzem absorção forte associada à deformação axial da ligação C-N. O pico está presente nos espectros de todas as membranas $SIPN_xSO_3H$ estudadas.

Os espectros FTIR na região espectral entre 1000 e 400 cm^{-1} são mostrados na Figura 24. Nesses espectros é observado um pico intenso em 831 cm^{-1} atribuído à substituição 1,4 do anel aromático (anel para-substituído). Pode ser observado, como anteriormente descrito, o duplete com máximo em 720 e 690 cm^{-1}, o qual, para as amostras $SIPN-SO_3H$ apresentam uma diminuição significativa de intensidade relativa, corroborando com as observações anteriores sobre a inserção covalente do grupo sulfônico nos anéis aromáticos.

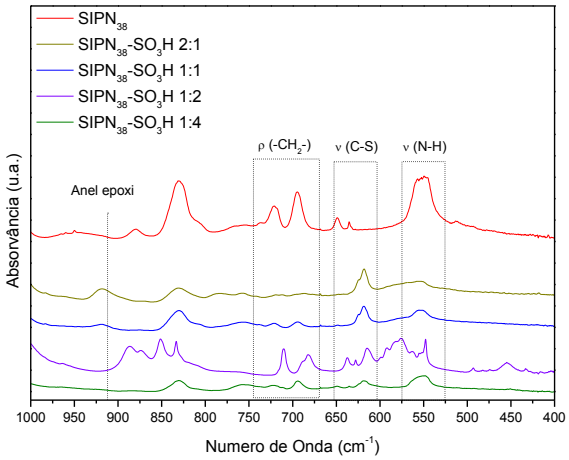
Ainda nos espectros da Figura 24, uma banda entre 650 e 600 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação C-S. A banda entre 500 e 575 cm^{-1} foi atribuída ao modo vibracional ν(N-H).



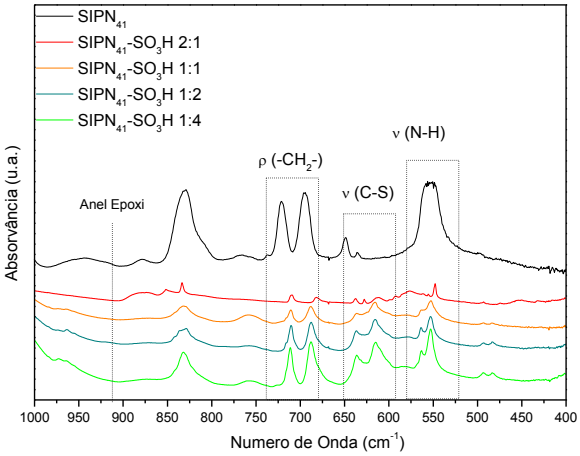
(a)



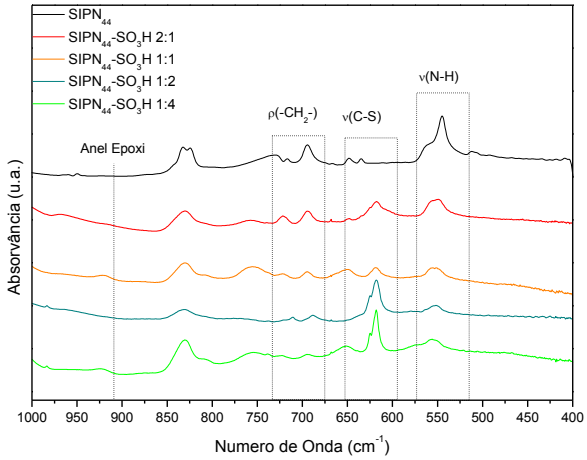
(b)



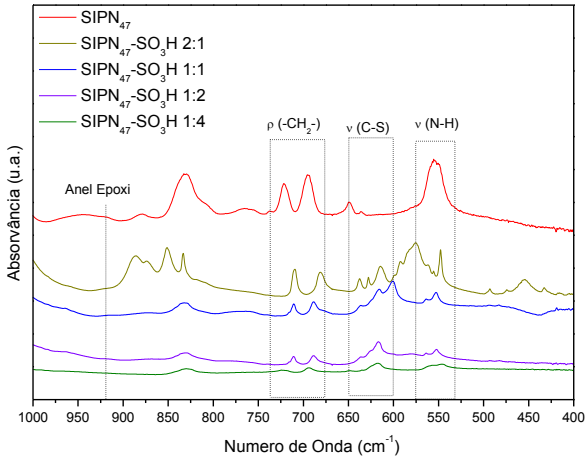
(c)



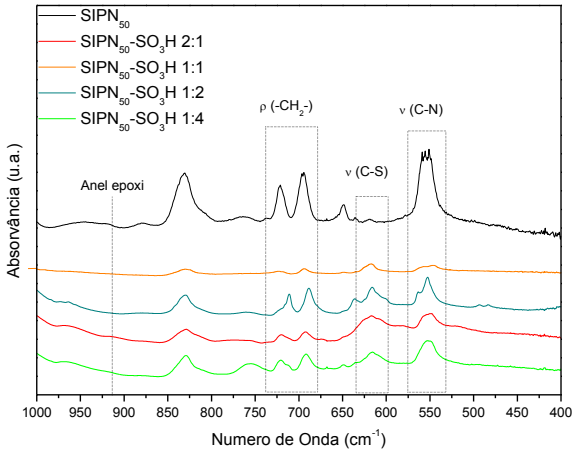
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 24. Espectros FTIR na região entre 1000 e 400 cm^{-1} para as amostras: (a) $SIPN_{29}SO_3H$, (b) $SIPN_{33}SO_3H$, (c) $SIPN_{38}SO_3H$, (d) $SIPN_{41}SO_3H$, (e) $SIPN_{44}SO_3H$, (f) $SIPN_{47}SO_3H$ e (g) $SIPN_{50}SO_3H$.

4.1.2.3 Conclusões parciais dos estudos de FTIR

A partir da avaliação dos espectros FTIR para as duas séries de membranas, pode-se confirmar a formação das estruturas $SIPN_x$ e $SIPN\text{-}SO_3H$ com concentrações diferentes de PEI, sumarizando-se atribuições das bandas mais importantes observadas nos espectros na Tabela 9. Estas comprovam a ligação da SIPN com os grupos sulfônicos.

Tabela 9. Atribuições das bandas mais importantes observadas nos espectros de FTIR das amostras $SIPN_x\text{-}SO_3H$.

Número de Onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Atribuição
650-600	S	$\nu(C\text{-}S)$
1390-1290	W	$\nu_{assimétrico}(SO_2)$
1190-1120	M	$\nu_{simétrico}(SO_2)$
1060-1020	W	$\nu(O{=}S{=}O)$
1150-1275	M	$\nu(SO_3H)\text{-}(SO_3^-)$

As bandas mais importantes no espectro das membranas que sofreram reação de sulfonação são as que comprovam a ligação da SIPN com grupos sulfônicos. Porém as análises para todas as amostras de SIPN revelam que a banda

relativa à vibração do modo C-S aparece para as membranas sulfonadas e nas não sulfonadas esta banda não está relata e ou visualizada. As demais estão sempre servindo de referencia na investigação de ligações de grupos sulfonas.

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As Figuras 25 a 27 mostram os espectros de RMN ^{13}C para o monômero DGEBA e para a amostra de $SIPN_{29}$, ilustrativamente.

Na Figura 25 é mostrado o espectro RMN ^{13}C para a amostra de DGEBA utilizada no presente trabalho com seus deslocamentos químicos.

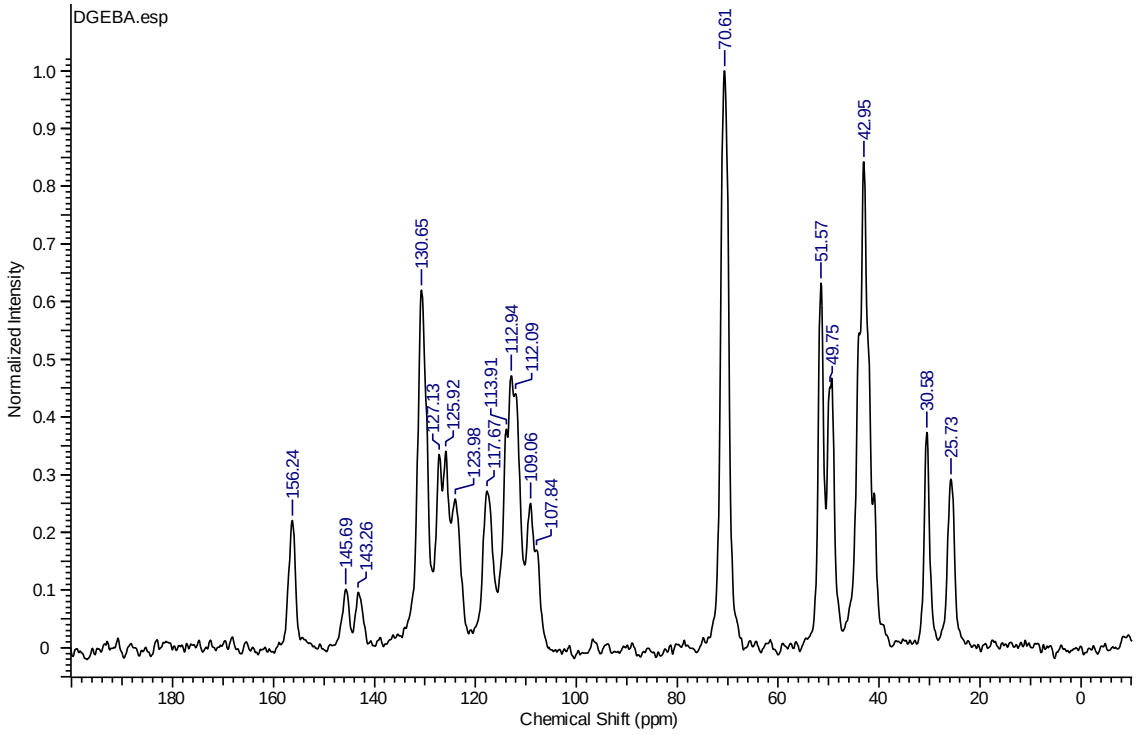


Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C CPMAS para a amostra da resina epóxi DGEBA.

A estrutura do monômero DGEBA é mostrada na Figura 25 com seus deslocamentos químicos atribuídos, os quais são apresentados na Tabela 10, juntamente com valores da literatura, para comparação. Os valores de deslocamentos mostrados na Figura 26 foram atribuídos de acordo com Silverstein [127] e podem diferir em ± 2 ou 3 ppm com relação aos valores experimentais.

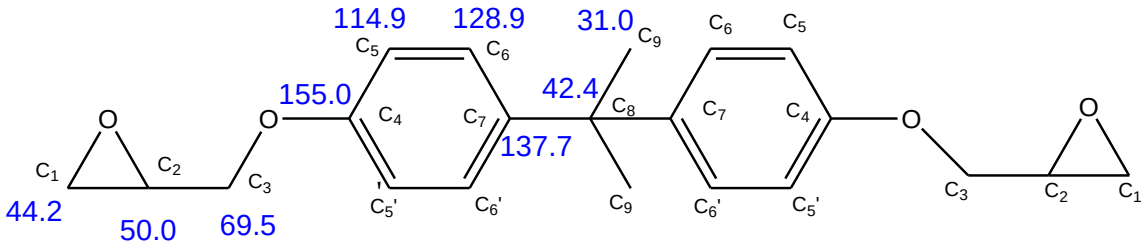


Figura 26. Estrutura do DGEBA [Sigma-Aldrich: Número do Produto: D3415].

Tabela 10. Deslocamentos químicos observados no espectro do DGEBA.

Carbono	Deslocamento Químico (ppm)	Deslocamento Químico (ppm) [171]	Deslocamento Químico (ppm) [142]
C_1	49	44	44
C_2	51	51	50
C_3	70	69	70
C_4	156	155	157
C_5	107	115	114
C_6/C_6^*	127/130	129	128
C_7/C_7^*	142/145	138	144
C_8	42	42	42,
C_9/C_9^*	25/30	31	30

Identificando todos os átomos de carbono do monômero de DGEBA da Tabela 10 tem-se:

(i) Os deslocamentos químicos atribuídos ao carbono C_1(CH_2O-) e do anel oxirano (C_2,-CHO-) ocorrem a 49,7 e 51,6 ppm, respectivamente. O deslocamento químico do carbono C_1 foi maior que o previsto, o que pode ter ocorrido por uma maior blindagem dos carbonos adjacentes laterais em relação ao medido. Considere-se que a estrutura estudada na referência 142 difere um pouco da estrutura do material usado neste trabalho.

(ii) O deslocamento a 70,61 ppm relativo ao átomo de carbono do grupo metileno ligado a um oxigênio (C_3) apresenta-se como um pico intenso. Os deslocamentos dos dois carbonos metil (C_9,-CH_3) possuem valores diferentes,

provavelmente, por não estarem simétricos na estrutura, portanto, sofrendo blindagem diferente, com deslocamento químico em 25,73 e 30,58 ppm. O deslocamento relativo ao carbono quaternário que liga os anéis aromáticos do bisfenol (C_8,-C-) aparece em 42,93 ppm.

(iii) Na região entre 100 a 130 ppm, estão os sinais dos carbonos que constituem o anel aromático. Os carbonos C_4, C_5, C_6, e C_7 (Figura 25) do anel aromático aparecem com deslocamento químico duplicado um para cada anel, tais como para os apresentam mais sinais típicos de C_4, 156,24 ppm; C_5 107,18 e 109,06 ppm; C_6, e 127,13 e 130,65 ppm; C_7, 142,26 e 145,69 ppm.

(iv) Os demais sinais correspondem aos carbonos C_5' e C_6' dos dois anéis aromáticos, os quais possuem deslocamentos químicos próximos aos mencionados em C_5 e C_6.

A Figura 27 mostra o espectro de RMN ^{13}C para a amostra de $SIPN_{33}$.

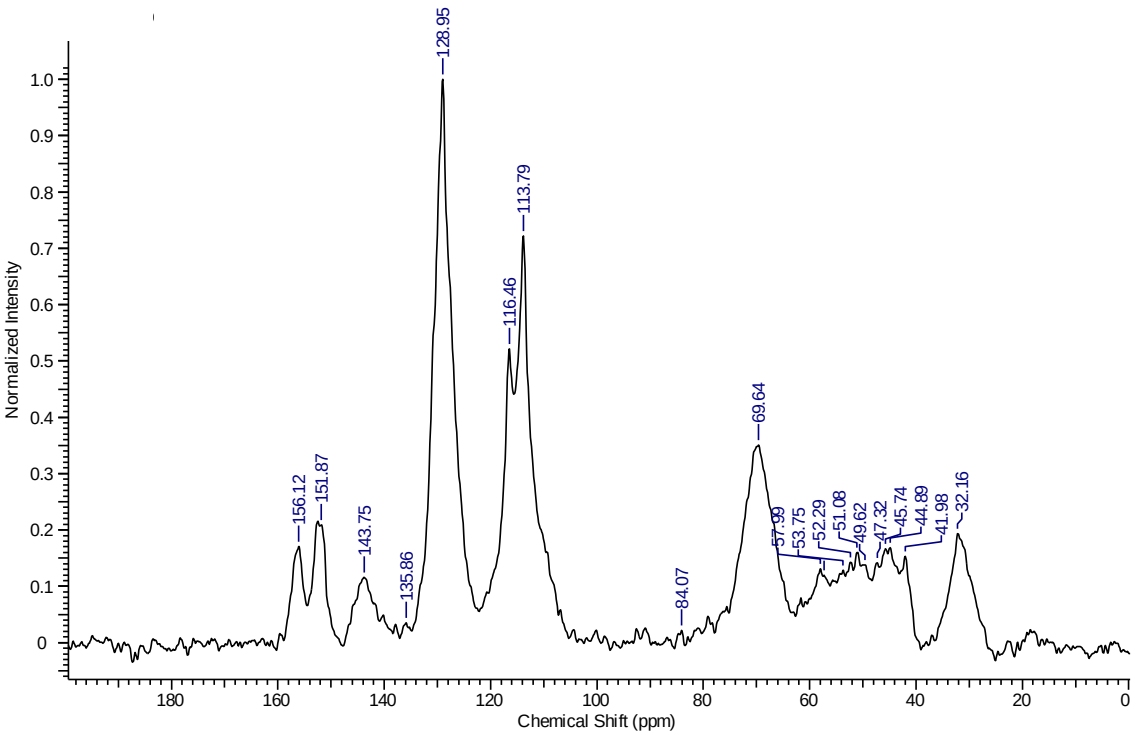


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C CPMAS para a amostra de $SIPN_{33}$.

A análise das estruturas do agente de cura (DDS) e do PEI, irão guiar a interpretação dos espectros de RMN.

A estrutura do DDS é mostrada na Figura 28 e os deslocamentos químicos [125] são mostrados na Tabela 11.

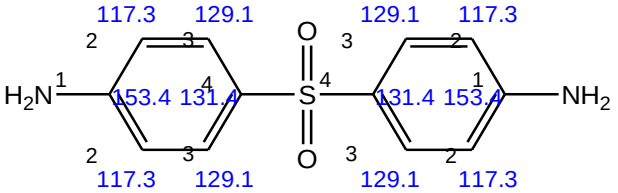


Figura 28. Estrutura do DDS com seus respectivos deslocamentos químicos [125].

Tabela 11: Deslocamentos químicos para o espectro RMN ^{13}C [125].

Carbono assinalado	Deslocamento Químico (ppm)
C_1	153
C_2	117
C_3	129
C_4	131

Admitindo-se que a estrutura do DDS seja simétrica, os deslocamentos químicos seriam quatro picos definidos, atribuídos ao carbono C_1 em 153,4 ppm; ao C_2 em 117,3 ppm; ao C_3 em 129,1 ppm e ao C_4 em 131,4 ppm.

Os deslocamentos químicos para o espectro de RMN de ^{13}C do PEI encontram-se resumidos na Tabela 12, e na Figura 29 é mostrada a sua estrutura com os deslocamentos químicos correspondentes aos carbonos marcados [125].

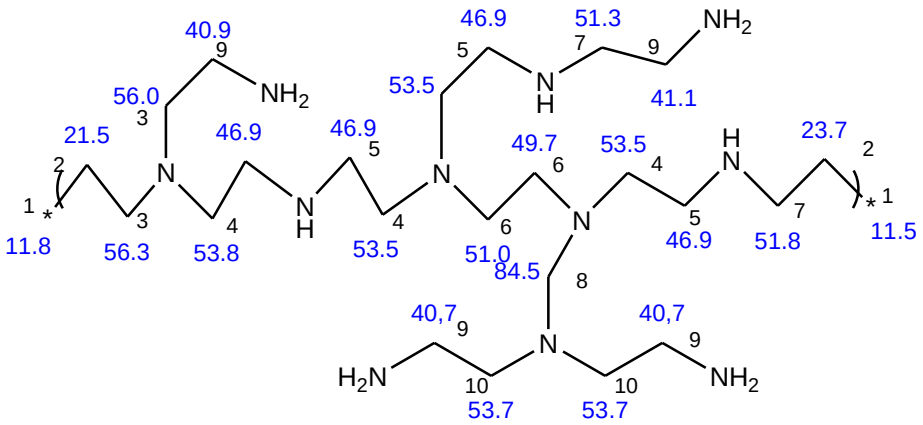


Figura 29. Estrutura química do PEI e δ_s [125].

Tabela 12. Deslocamento químico para o monômero de PEI.

Carbono assinalado	Deslocamento Químico (ppm) [125]
C_1	11
C_2	21-23
C_3	56
C_4	53
C_5	46
C_6	51
C_7	51
C_8	84
C_9	40
C_{10}	53

Na Figura 29, os dois carbonos marcados como C_1 podem aparecer com sinais muito fracos.

Considerando-se uma unidade monomérica do PEI, os valores de deslocamentos químicos para o C_2 (-CH_2-) e para o carbono C_3 ligado a uma amina terciária (-CH_2-N-), apresentam-se como picos de baixa intensidade a 21,5 - 23,7 e 56,3 ppm, respectivamente. O deslocamento para o átomo de carbono C_4 é 53,8 ppm. O deslocamento para o carbono C_5 encontra-se em 46,9 ppm. Os deslocamentos dos dois carbonos metilenos ligados a uma amina ternária C_6, -CH_2-N-, e para o C_7, grupo metileno na posição alfa ligado a uma amina secundária (C_7, -CH_2-NH-) são 51 e 52 ppm, respectivamente. Os quatro carbonos C_9 ligados às aminas terminais (C_9, -CH_2-NH_2) possuem pequenas variações de deslocamento em 40,7 ppm.

O deslocamento do carbono C_8 ligado a duas aminas terciárias está em 84,5 ppm. Os carbonos dos grupos metilenos C_{10} do PEI próximos às aminas terminais, porém, ligados a um grupamento amina secundário encontram-se com sinal em 53,7 ppm.

Para as amostras $SIPN_x$, formadas pelo DGEBA reticulado com DDS na presença de PEI são esperados a presença dos picos de aminas terciárias e de

grupamentos hidroxilas originados da abertura do anel epóxi. Espera-se a ausência dos sinais presentes no espectro do monômero do DGEBA atribuídos aos carbonos que fazem parte do anel epóxi, já que nessa posição a di-amina aromática fará a reação de reticulação com a abertura do anel epóxi.

Com base na reação de reticulação descrita na literatura para melhor compreensão dos espectros de RMN, a Figura 30 esquematiza a reação que ocorre entre DGEBA e DDS e depois a inserção do PEI na SIPN.

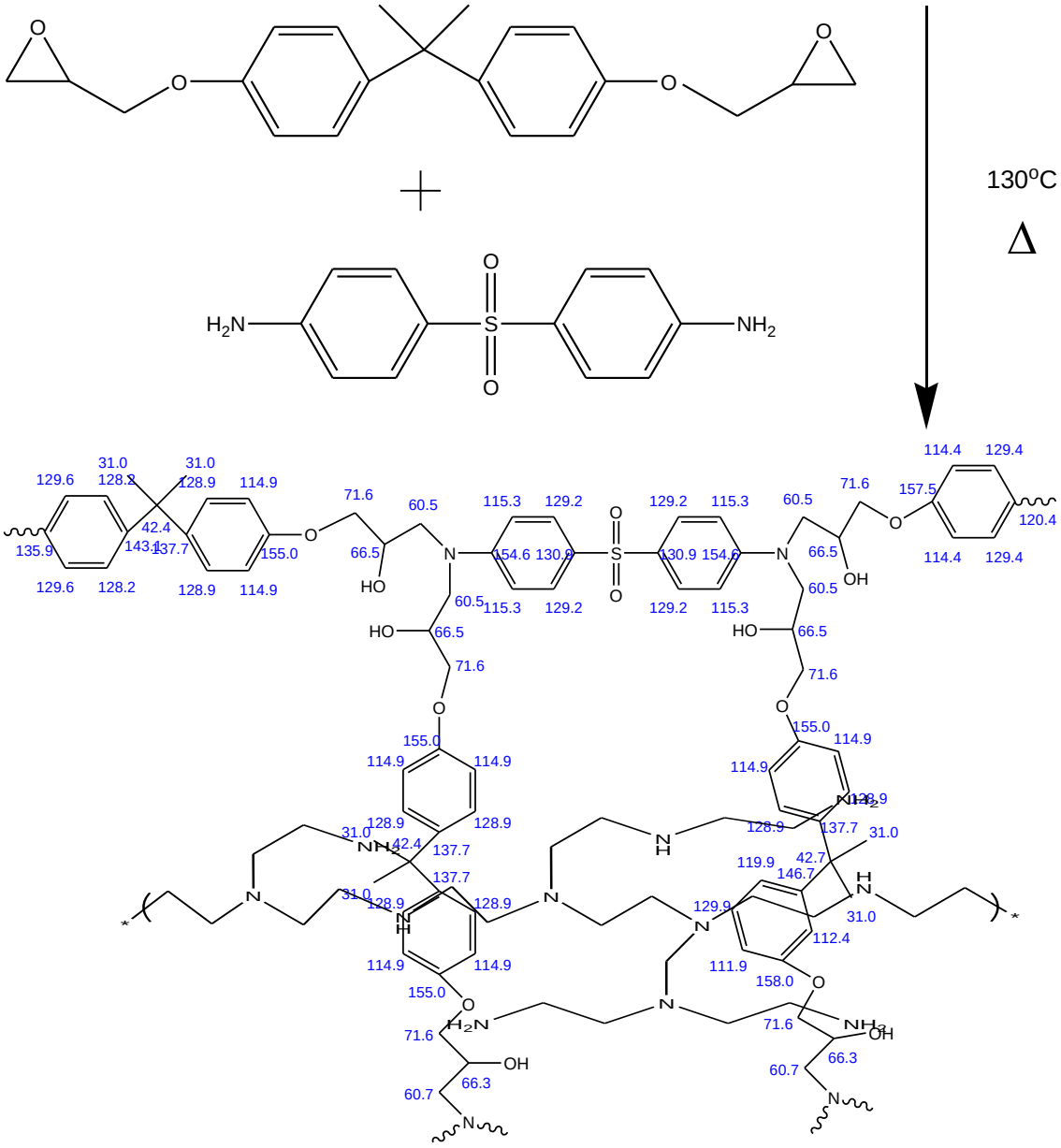


Figura 30. Esquema da reação de obtenção da $SIPN_x$.

No espectro da Figura 25 ($SIPN_{33}$) são atribuídos 20 deslocamentos químicos empregando-se como base os espectros dos precursores do sistema, sendo

possível observar a presença de picos típicos tanto do PEI como do polímero reticulado DGEBA:DDS.

O espectro será discutido separando-o em duas regiões distintas: (i) a parte alifática, região de 0 a 100 ppm e, (ii) a região aromática, de 100 a 180 ppm.

(i) Região dos carbonos alifáticos.

Pode-se observar a presença de dois picos relativamente intensos em 69,94 e 31,26 ppm. O pico em 69,94 ppm é atribuído o carbono C_{11}, que de acordo com Park e colaboradores [142], ocorre pela presença do grupamento hidroxila ligado a um grupo metileno. Este pico é intenso e largo, sendo que o alargamento pode ser resultante da sobreposição de um segundo sinal na mesma região como o do grupo éter vizinho ao grupo epóxi reativo. O pico em 31,26 ppm é atribuído à presença dos grupamentos metila presentes no DGEBA (C_3) de acordo com Park e colaboradores.

A região de 58 a 40 ppm apresenta alta densidade de sinais, em especial da ligação carbono-nitrogênio do DGEBA-DDS. Cardiano [144] atribui os deslocamentos químicos em 58,00 e 20,00 ppm à formação de aminas terciárias resultantes de reações de cura utilizando DGEBA e aminas aromáticas.

O C_1 do DGEBA (anel epóxi) é o carbono que reage na reação de abertura do anel com a diamina diaromática (DDS), à medida que a reação evolui acaba originando uma amina terciária com deslocamento em 57,99 ppm.

Deslocamentos químicos característicos do PEI como os atribuídos aos carbonos C_4 e C_5 encontram–se em 41,98 e 52,29 ppm, respectivamente. Outros sinais no espectro relativos à presença do PEI estão em 57,27 e 53,75 ppm, referentes ao deslocamento químico do carbono C_3 e do carbono C_{10}, respectivamente. O carbono C_6 do PEI apresenta dois sinais, os deslocamentos em 51,08 e 49,62 ppm e, o C_9 apresenta deslocamento em 37,03 ppm.

Os deslocamentos químicos que são atribuídos ao DGEBA são os carbonos [$^{*}CH_2$-O (C_1) e *CH-O (C_2)] em 44,89 e 51,08 ppm, respectivamente, mostrando que a reticulação não ocorre totalmente deixando alguns grupamentos não reagidos. Tavares e colaboradores [145] estudaram a reação de cura da resina epóxi DGEBA com uma amina alifática por meio de RMN de ^{13}C, onde foi observado que o anel epóxi que não reage apresenta deslocamento químico em 41-42 ppm. Já, no trabalho de RMN ^{13}C de Wolff e colaboradores [146] que estudaram a reação de

cura do DGEBA utilizando um diálcool de pequena massa molecular, na reticulação, os carbonos do anel epóxi que possivelmente não reagem mostram deslocamento no espectro de RMN em 49,8 e 44,1ppm.

(ii) Região dos carbonos aromáticos.

Na segunda região são observados no espectro de RMN dois picos em 113,79 e 116,46 ppm, deslocamento de carbonos aromáticos. O primeiro é do carbono C_5 mostrado na estrutura do DGEBA e o segundo é o do carbono C_2, que está no anel aromático do DDS, respectivamente. O δ_C em 128,95 ppm é atribuído ao carbono C_6 do anel aromático do DGEBA, embora o C_3 do anel aromático do DDS também apresente deslocamento muito próximo, podendo contribuir para o aumento da intensidade do sinal. Os δ_C que aparecem no espectro em 135,86 e 143,75 ppm são relativos aos carbonos C_4 e C_7 do DDS e DGEBA, respectivamente. Os picos de pequena intensidade em 151,87 e 156,12 ppm, são atribuídos ao C_1 do DDS e ao C_4 do DGEBA.

Os espectros das amostras das demais composições de $SIPN_x$ são muito similares ao da amostra $SIPN_{33}$, portanto, são omitidos neste trabalho. Entretanto é necessário mencionar que com o aumento da composição de PEI possivelmente ocorre um alargamento dos picos, devido a maior contribuição dos carbonos constituintes do PEI.

Foi observado o surgimento de picos na região alifática e de desdobramentos dos carbonos aromáticos, ou seja, duplete.

Os espectros das outras amostras foram omitidos, entretanto, a presença do PEI em concentração crescente e suas interações intramoleculares e intermoleculares com o reticulo, pode alterar os sinais observados nos mesmos. Em especial nos espectros das amostras com menor concentração de PEI.

No apêndice são mostrados os espectros de RMN para as amostras $SIPN_9$, e de $SIPN_{23}$ a $SIPN_{50}$.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas (TGA) das membranas $SIPN_x$ e do DGEBA encontram-se na Figura 31.

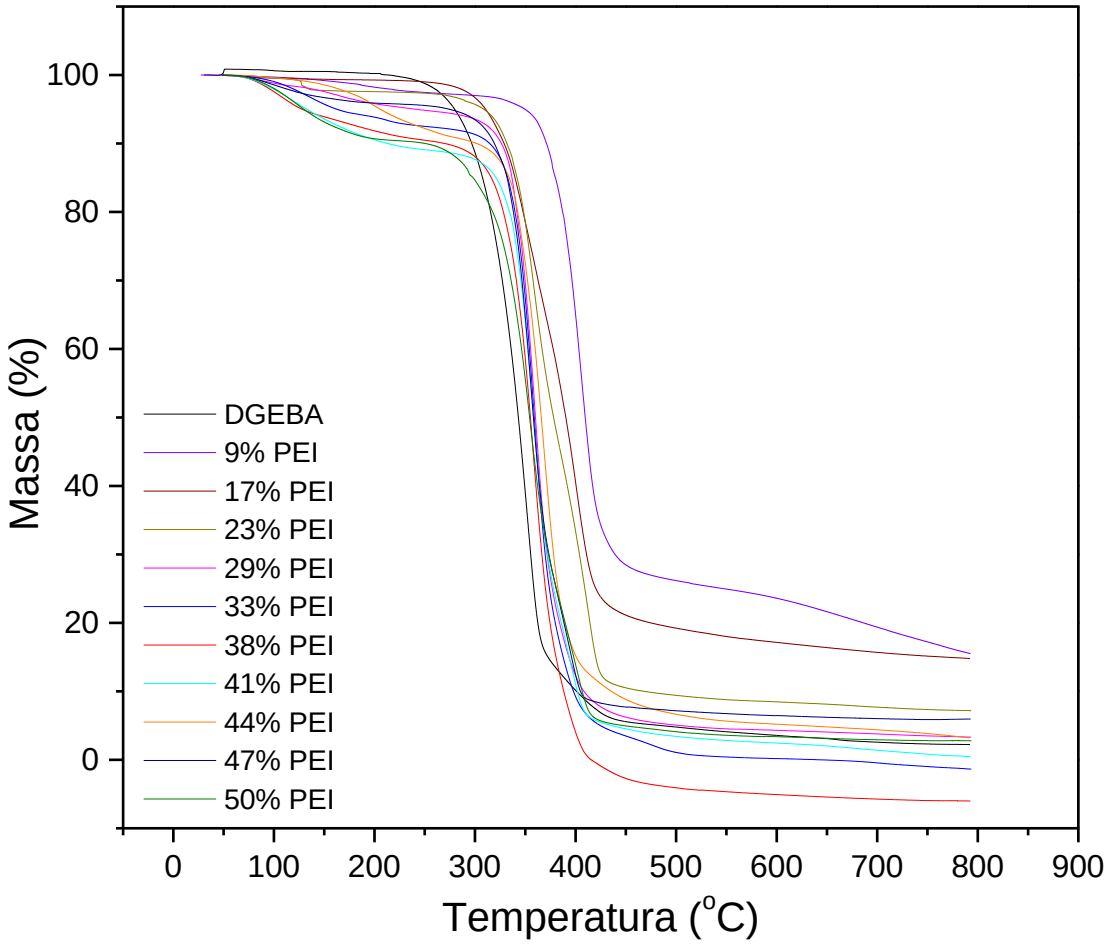


Figura 31. Curvas de TGA para o DGEBA e para as membranas $SIPN_x$ obtidas a 10 ºC/mim sob atmosfera de N_2.

A partir da Figura 31 observam-se as curvas de análise térmica das membranas SIPN e do DGEBA. As curvas do PEI e do polímero reticulado DGEBA/DDS não foram obtidas experimentalmente, por restrição de uso do equipamento para determinado tipo de amostra, sendo assim serão empregados dados da literatura para a discussão dessas amostras. Pipatsantipong e colaboradores [147] estudaram a temperatura de degradação para o PEI ramificado em solução aquosa. Determinaram nesse estudo que ocorrem dois processos de perda de massa, o primeiro é referente à perda de grupos voláteis e de água com o

máximo de perda de massa em 107,8ºC. A segunda etapa está relacionada com a decomposição do PEI com máximo da decomposição em 324,5º C.

Com relação à resina epóxi, Su e colaboradores [148] estudaram a estabilidade térmica do DGEBA reticulado com DDS na mesma razão estequiométrica (1:1) empregada no presente trabalho. Os autores caracterizaram a resina epóxi por TGA e DSC, sendo que a mesma apresentou somente um processo de perda de massa, com início de perda em 377º C. A análise foi até 600º C com perda total de 84,60% de massa. A Tg medida para resina epóxi estudada por DSC foi de 163º C.

Na Figura 31, as curvas de TG evidenciam que o início de decomposição das amostras $SIPN_x$ varia com a concentração de PEI. Para as amostras de 23 a 50% PEI (m/m) um processo de perda de massa se inicia em aproximadamente 90 ºC e se estende até 280 ºC, sendo atribuído à perda de água absorvida nas membranas. Para as amostras contendo de 9 e 17 % PEI (pó das amostras) não é detectada uma etapa de perda de massa em baixas temperaturas, provavelmente, porque a absorção de água aumenta com a concentração do PEI na membrana, como já verificado nos estudos por FTIR. Estes mostraram aumento da intensidade das bandas associadas aos modos vibracionais do grupo hidroxila em 1630 cm^{-1} e entre 3700 e 3200 cm^{-1}, sugerindo aumento de grupos hidrofílicos na matriz polimérica resultante e aumento de água.

Comparando-se a estrutura do DGEBA com a do PEI observa-se que o PEI possui número consideravelmente maior de grupos hidrofílicos do que o DGEBA. Portanto, o PEI cumpre a função inicial de aumentar a hidrofilicidade do sistema e reter água na estrutura acima de 100 ^{o}C, absorção que aumenta com a sua composição no sistema e é revelada pela perda de massa de água progressiva entre 90 ºC e 280 ºC . Em nível molecular, a hidrofilicidade do PEI contribui para a retenção de água nas membranas, mesmo em altas temperaturas.

Na Tabela 13 são listados os valores das temperaturas iniciais e finais de decomposição para a primeira etapa de perda de massa associada à desidratação, sendo a temperatura inicial 5°C do início da perda de massa.

Tabela 13. Temperaturas iniciais e finais de desidratação (T_{id} e T_{fd}) associadas à etapa de desidratação das membranas $SIPN_x$ e os respectivos valores de perda de massa (%).

Membranas SIPN	T_{id} (°C)	T_{fd} (°C)	Perda de massa (%)
DGEBA	--	--	--
9%PEI	43	285	3,71
17%PEI	55	206	1,01
23%PEI	87	202	2,11
29%PEI	80	247	4,45
33%PEI	78	236	7,00
38%PEI	77	245	8,81
41%PEI	78	242	10,24
44%PEI	80	280	9,00
47%PEI	79	274	5,20
50%PEI	80	240	10,00

Para as amostras contendo 33, 38, 41 e 44 % PEI, observa-se que a T_{id} se mantém por volta de 80 ºC, encerrando-se por volta de 240 ºC. Para esta série de amostras, a retenção de água ocorre até altas temperaturas (280 ºC para a amostra $SIPN_{44}$). A temperatura de início de perda de água aumenta com a concentração de PEI nas membranas, alcançando um máximo de absorção de água a 10% para amostra $SIPN_{41}$. Para as amostras $SIPN_{47}$ $SIPN_{50}$, a T_{id} mantém-se aproximadamente no mesmo valor, assim como a T_{fd}.

Considerando-se que as amostras foram secas previamente à análise até peso constante, a quantidade de água eliminada na etapa de desidratação pode ter sido absorvida com o manuseio das amostras. Este aumento da concentração de água na matriz polimérica indica que ocorre, provavelmente, a formação de nanodomínios hidrofílicos originados com a presença de PEI, os quais poderão ser confirmados por estudos de AFM e SAXs. Esse aumento de retenção de água na matriz polimérica pode aumentar de forma substancial a condutividade protônica das amostras quando dopadas com ácido ou quando sulfonadas. Sob as condições operacionais de uma célula a combustível, as membranas necessitam manter a hidratação em temperaturas maiores que 100ºC de modo a que se minimize o envenenamento do catalisador por CO. Este gás adsorve irreversivelmente sobre a platina utilizada no anodo da célula em temperaturas menores que 80ºC. As membranas $SIPN_x$ obtidas com concentrações de PEI superiores a 17%

apresentam, a partir das análises de TGA, retenção de água em uma faixa de temperatura suficiente para a sua aplicação em PEMFC à temperatura maior que 100ºC.

Um dos objetivos no desenvolvimento de novas membranas é alcançar sistemas com alto grau de intumescimento por água. Han e colaboradores [149] desenvolveram membranas SIPN baseadas em polímeros como poliimida sulfonada e poli(etileno glicol diacrilato) (PEGDA) observando um aumento de estabilidade térmica e um aumento na absorção de água em comparação ao Nafion® 117. No trabalho desses autores, a SIPN apresenta uma primeira etapa de perda de massa entre 100ºC e 150ºC associada à perda de água residual da amostra, sendo que em amostras Nafion® 117 empregadas como controle no trabalho, essa perda deu-se entre 40ºC e 100ºC.

Pan e colaboradores [150] obtiveram SIPNs utilizando poliimidas fluoradas com o Nafion® 212, as quais apresentaram intumescimento de 20% a 80 ºC. Porém, analisando o comportamento térmico das amostras, a primeira decomposição ocorreu por volta de 329 ºC e as curvas de TGA não apresentaram perda de água devido a sua estrutura hidrofóbica, o que resulta em baixos valores de condutividade. Nas amostras estudadas a absorção de água obtida é 10% no máximo para as amostras de SIPN41 e SIPN50 com temperatura máxima de inicio de decomposição em 280º C para a amostra SIPN44.

No trabalho de Li e colaboradores [151], uma SIPN baseada em poli(vinil pirrolidona) (PVP) e Nafion® 117 foi obtida e o seu intumescimento em água foi ‘ avaliado a altas temperaturas (290 ºC). A perda de água foi de 0,38%, enquanto que para o Nafion® 117 foi de 2,79% a 100 ºC. As amostras de SIPN estudadas neste a partir do SPIN23 apresenta ínicio de perda de água à 80º C e continua em temperaturas acima de 200º C e a melhor performance de um módulo de CaC se dá à 120º C.

Nas curvas de TGA se nota quanto à degradação do sistema polimérico duas etapas de perda de massa. Para melhor definir estas etapas foram calculadas as curvas de DTG mostradas na Figura 32 para o DGEBA e para as membranas SIPN.

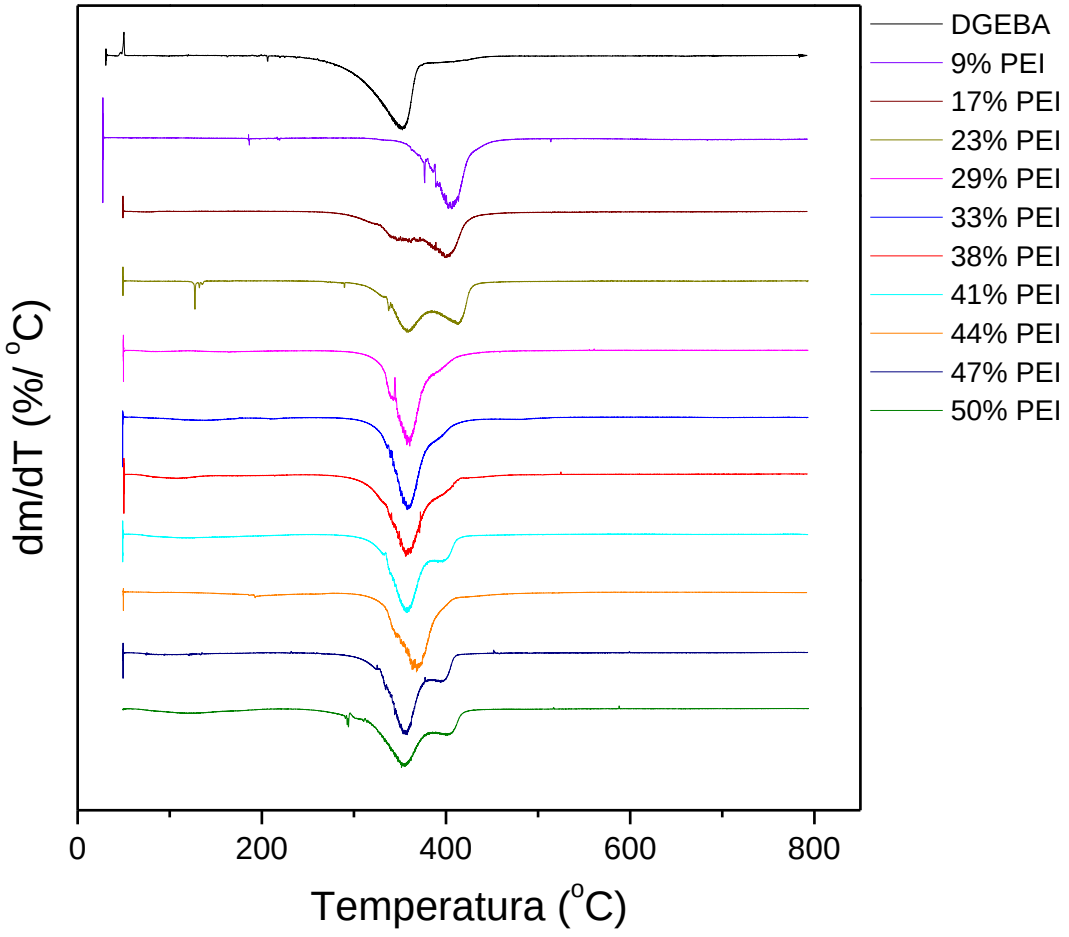


Figura 32. Curvas DTG para o DGEBA e para as membranas SIPN obtidas a partir das curvas de TG.

Na Tabela 14 são mostradas as temperaturas iniciais e finais da perda de massa, associadas à decomposição das membranas $SIPN_x$ obtidas no presente trabalho. É difícil separar os dois processos, tendo-se apenas colocado na tabela o máximo de degradação para cada processo, obtido da Figura 32.

Tabela 14. Temperaturas iniciais e finais de decomposição (T_{id} e T_{fd}), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima e valores de massa residual para as membranas SIPN.

[PEI] (%)	T_{id} (°C)	T_{fd} (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2}(°C)	Massa Residual (%)
0% PEI (DGEBA)	260	509	353	-	4,646
$SIPN_9$	314	535	404	-	25,23
$SIPN_{17}$	274	532	349	402	18,41
$SIPN_{23}$	294	530	359	413	9,00
$SIPN_{29}$	302	539	357	401	4,60
$SIPN_{33}$	305	543	358	393	0,45
$SIPN_{38}$	283	525	357	401	0,05
$SIPN_{41}$	310	532	360	400	3,00
$SIPN_{44}$	319	558	368	397	5,54
$SIPN_{47}$	302	521	354	400	6,89
$SIPN_{50}$	280	537	353	407	3,68

As membranas apresentaram uma alta estabilidade térmica atribuída à estabilidade térmica do DGEBA e à estrutura formada da SIPN. Após o processo de desidratação, duas outras etapas de perda de massa ocorrem para todas as amostras. Essas duas etapas de perda de massa podem ser visualizadas melhor nas curvas de DTG (Figura 32).

Foi realizado um estudo de decomposição em funções primitivas Gaussianas (origin) para os picos de máximo nas curvas de DTG de modo a calcular a área do pico, considerando-se duas contribuições para cada curva. Dos valores de área obtidos foi subtraída para o primeiro pico, a porcentagem de água eliminada e anteriormente tabelada. Os valores obtidos de porcentagem de massa são mostrados na Tabela 15, para as $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, as quais formaram filmes por *casting*.

Tabela 15. Valores das porcentagens das áreas dos picos de degradação obtidos pelas decomposições primitivas gaussianas das curvas de DTG.

	Normalização de P1	Normalização de P2
$SIPN_{29}$	36,90	57,76
$SIPN_{33}$	58,27	41,00
$SIPN_{38}$	57,56	42,35
$SIPN_{41}$	47,74	48,54
$SIPN_{44}$	53,98	40,00
$SIPN_{47}$	61,79	30,29
$SIPN_{50}$	63,07	32,43

Observando-se a Tabela 15, nota-se que apesar de algumas oscilações, a porcentagem de massa perdida na primeira etapa é maior que na segunda etapa. A primeira etapa de degradação é atribuída ao PEI e a segunda ao polímero reticulado. Como descrito anteriormente, a PEI apresenta máximo de decomposição em 324,5 ºC [144] e o DGEBA/DDS tem início de degradação em 377 ^{o}C se estendendo a quase 500 ^{o}C. Sendo assim, no cálculo dessas massas deve haver erros provenientes do ajuste de linha base e também decorrentes do limite difuso de término de um processo e inicio de outro. Mesmo assim, observa-se a tendência à diminuição da perda de massa com a diminuição da PEI. Para a segunda etapa de perda de massa atribuída ao DGEBA, da maior para a menor composição de PEI há um aumento de perda, o que é coerente com o aumento da concentração de DGEBA que também está relacionado com o aumento da formação de resíduo. Este fato é coerente com o observado por outros autores que estudaram a termodegradação do DGEBA/DDS.

4.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 33 encontram-se as curvas de DSC para as membranas da série $SIPN_x$ e amostras puras do monômero de DGEBA e o agente de cura DDS.

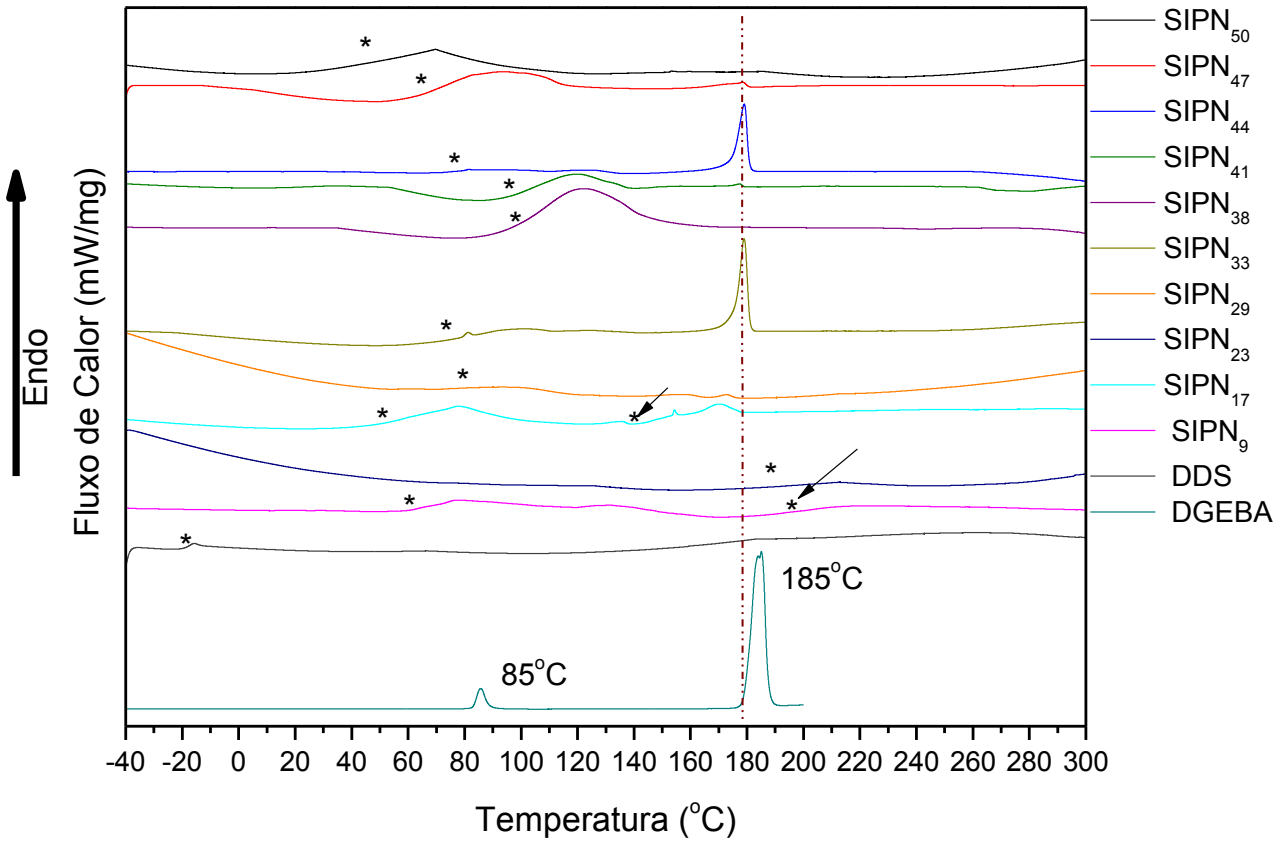


Figura 33. Curvas de DSC para as amostras da série $SIPN_x$ e os reagentes DGEBA e DDS.

O DGEBA apresenta uma T_g em -10º C. As variações de temperatura de transição vítrea nas curvas são marcadas pelo asterisco (*). As curvas de DSC para as membranas SIPN apresentaram apenas um pico endotérmico. Na literatura é relatado que a resina epóxi não apresenta picos endotérmicos, não apresenta nenhum pico de cristalinidade.

Na curva de DSC do DDS são observados dois picos endotérmicos. O primeiro a 85ºC pode ser atribuído a impurezas presentes no reagente, o qual foi utilizado sem prévia purificação [152]; o pico endotérmico a 185º C é relativo à fusão de cristais de DDS. Costa e colaboradores [153] mostraram um pico endotérmico para a amostra pura de DDS em 175º C em condições de varredura iguais às empregadas no presente trabalho. No trabalho de White e colaboradores, a T_g do DDS encontra-se entre 175 e 180º C [142].

As curvas SIPN mostram o pico endotérmico à 180ºC referente à fusão do DDS. Não é observado pico exotérmico indicativo de cristalinidade das amostras. O DDS foi adicionado na proporção 1:1, entretanto, o grau de reticulação foi variável, permanecendo uma fração do DDS como resíduo da reação na matriz epóxi

reticulada. Isso pode ter originado as perdas de massa flutuantes entre as várias composições de SIPN, já que o aumento de adsorção de água se daria com o aumento da composição do PEI.

Este fato mostra a necessidade da purificação da membrana com peróxido de hidrogênio previamente às análises de impedância eletroquímica para medida de condutividade, de modo a remover resíduos de reagentes.

As temperaturas de transição vítrea são mostradas na Tabela 16. As duas curvas para as amostras de $SIPN_9$ e $SIPN_{17}$ apresentaram duas Tg. Para a amostra $SIPN_9$, a primeira foi em 68,8 e a segunda em 195,06 ºC. Para a $SIPN_{17}$ 61,8 e 130,5 ºC, respectivamente. Wu e colaboradores [154] estudaram um sistema SIPN baseado em resina epóxi curada com aminas aromáticas, que apresentou duas Tgs, tendo-se esse fato atribuído à imiscibilidade do sistema.

A presença das duas Tg nessas duas membranas indica um comportamento imiscível do sistema em nível microestrutural. Este se comporta como uma mistura de polímeros não miscível e não como uma SIPN. Uma das duas fases possui Tg próxima à da resina epóxi curada com DDS, o que corrobora com a hipótese de segregação de fases. A compatibilidade do ponto de vista morfológico pode ser entendida como o grau de homogeneidade de uma mistura ou quão finamente disperso está um polímero em outro. Uma única Tg, ou uma Tg com transição $\Delta T \leq 10^{o}C$, é indicativa de miscibilidade termodinâmica o que reflete homogeneidade na microescala.

Do ponto de vista tecnológico, mistura compatível é aquela que leva à melhoria das propriedades estudadas, portanto, para essas duas composições de SIPN não foram possíveis obter membranas. Houve segregação de fases e as amostras obtidas são pó ou formam estruturas descontinuas bastante rugosas, quebradiças e opacas.

Todas as amostras SIPN 29% PEI ou de maior concentração apresentaram apenas uma Tg. As membranas são dimensionalmente estáveis, e diminuem sua opacidade à medida que PEI é adicionado. Aparentemente, as diferentes composições e interações específicas geradas no sistema em função da sua variação, não apresentam um comportamento regular com o aumento da concentração de PEI. Nas amostras são observados dois comportamentos de aumento e diminuição da Tg com relação à concentração de PEI. O aumento da Tg ocorre nas amostras de SIPN 29, 33 e 38 %PEI até uma temperatura máxima de

105,6º C, entretanto, para as concentrações de 41, 44, 47 e 50% PEI, ocorre uma diminuição na Tg até o menor valor observado de 47,6º C.

Apesar de haver uma única Tg para cada amostra, o intervalo de temperatura em que ocorre a transição é largo, sempre $\Delta T \geq 10$ ^{o}C, o que deve espelhar heterogeneidade em escala microscópica. Este fenômeno é compatível com a formação de nanodomínios hidrofílicos e hidrofóbicos que se estendem ao longo da matriz em função da estrutura diferente dos componentes, e pode ser comprovado futuramente por medidas de ângulo de contato.

Tabela 16. Valores de Tg da série de amostras $SIPN_x$.

AMOSTRAS	Tg_1 (^{o}C)	Tg_1 onset (^{o}C)	Tg_1 offset (^{o}C)	Tg_2 (^{o}C)	Tg_2 onset (^{o}C)	Tg_2 offset (^{o}C)
SIPN9	68,8	58,8	77,4	195,06	167,59	216,33
SIPN17	61,8	43,3	78,8	130,5	125,2	135,5
SIPN23	193,5	169,3	214,3	-	**-**	--
SIPN29	79,9	69,5	93,8	-	**-**	-
SIPN33	90,1	83,5	97,6	-	**-**	-
SIPN38	105,6	91,7	120,1	-	**-**	-
SIPN41	104,9	92,3	116,2	-	**-**	-
SIPN44	77,8	71,5	82,6	-	**-**	-
SIPN47	71,13	52,6	89,7	-	**-**	-
SIPN50	47,6	22,8	73,3	-	**-**	-

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 34 a 39 mostram-se as imagens MEV para as amostras $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ em quatro diferentes ampliações: 50x, 500x, 1000x e 7000x. Em especial, nas menores escalas, a resolução eventualmente era ruim, tendo-se ajustado às ampliações de modo a definir o foco do equipamento, portanto, nem todas as imagens encontram-se na mesma ampliação.

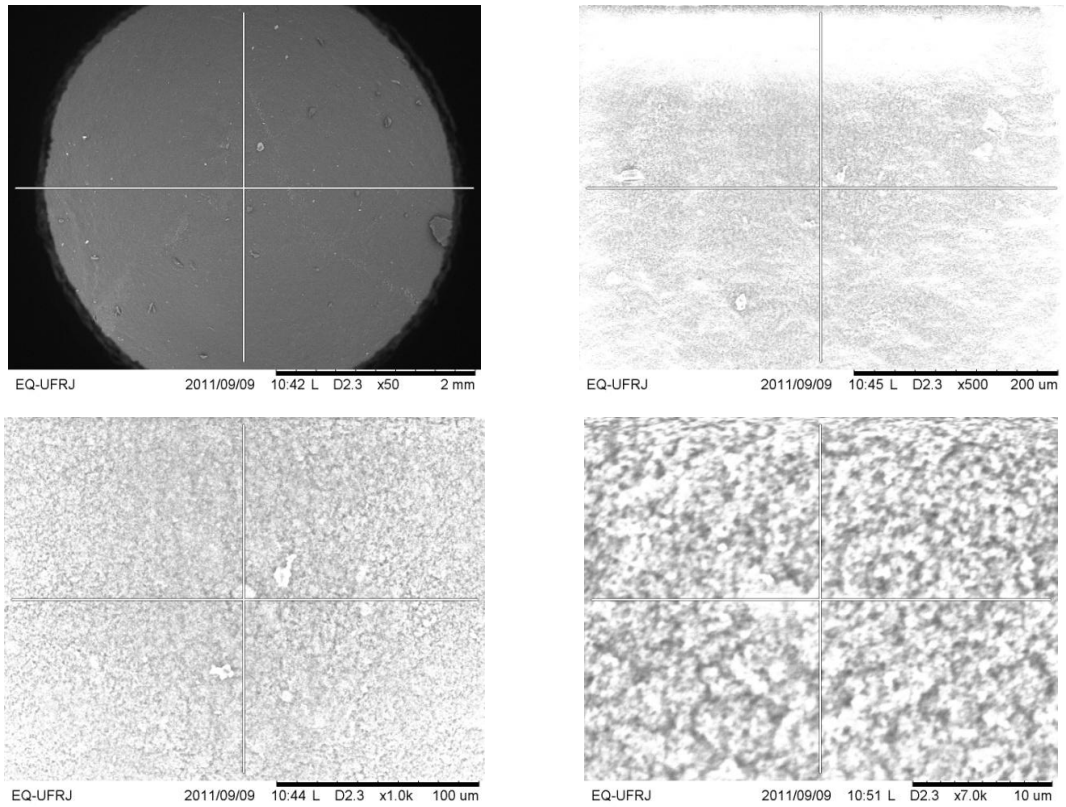


Figura 34. Imagem MEV da membrana $SIPN_{33}$ em diferentes ampliações: (a) 50x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 7000x.

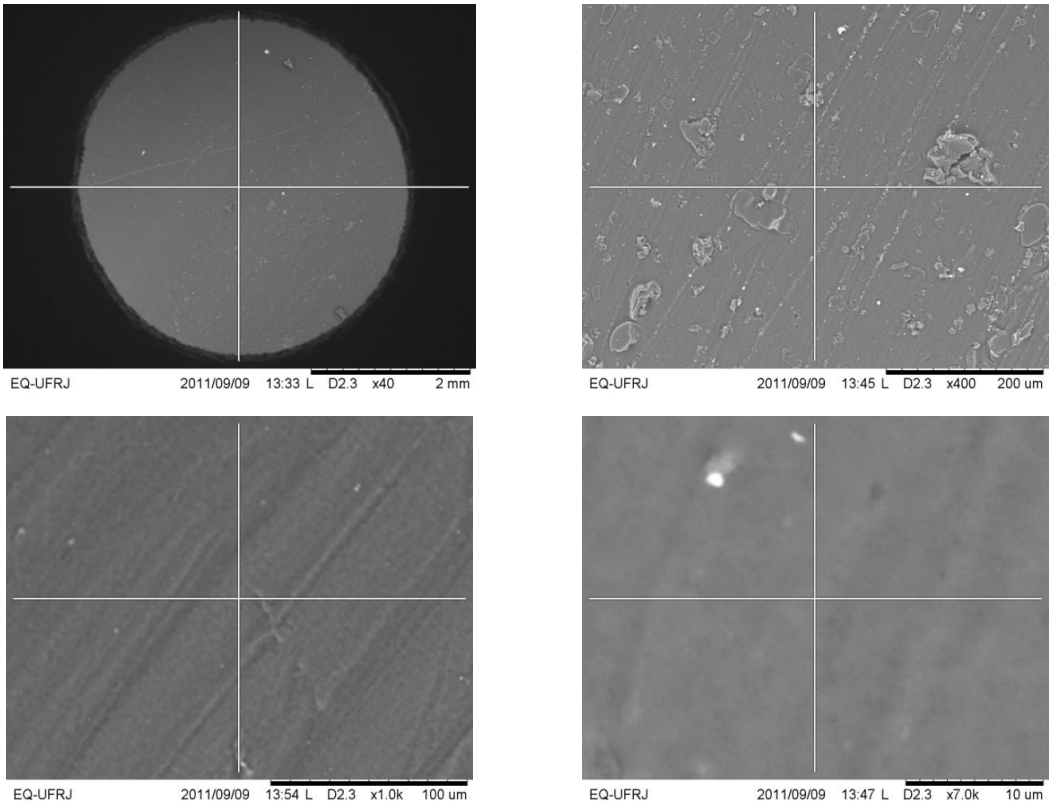


Figura 35. Imagem MEV da membrana $SIPN_{38}$ em diferentes ampliações: (a) 40x; (b) 400x; (c) 1000x e (d) 7000x.

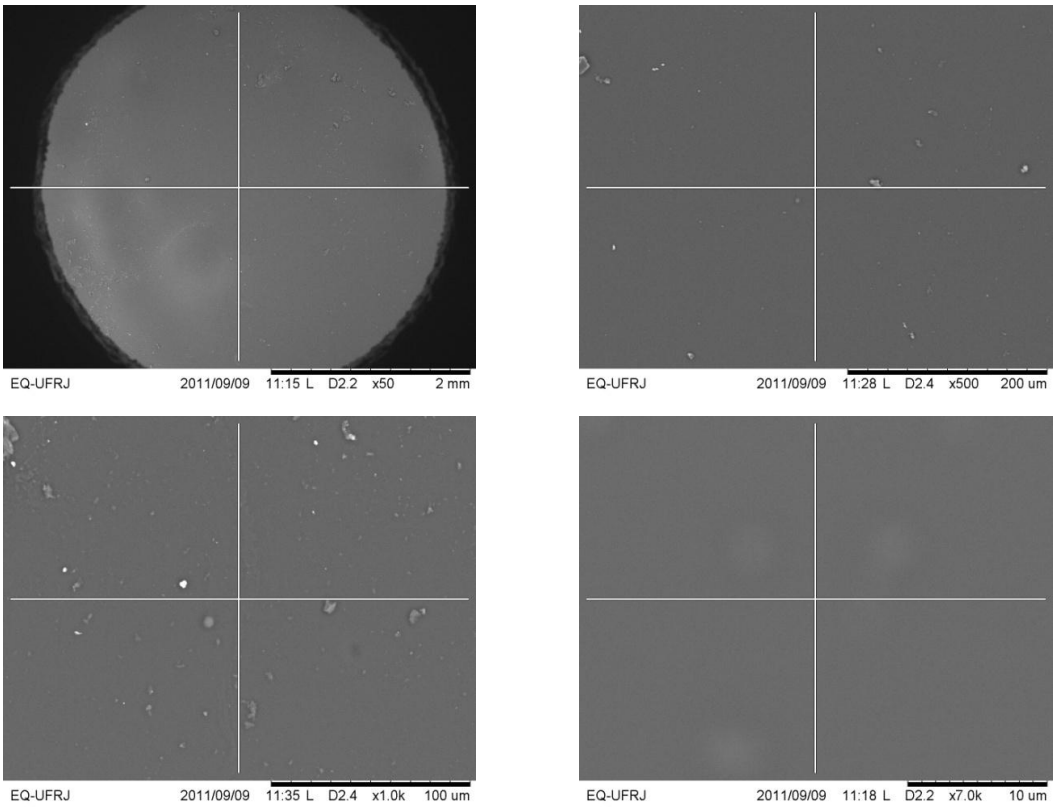


Figura 36. Imagem MEV da membrana $SIPN_{41}$ em diferentes ampliações: (a) 50x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 7000x.

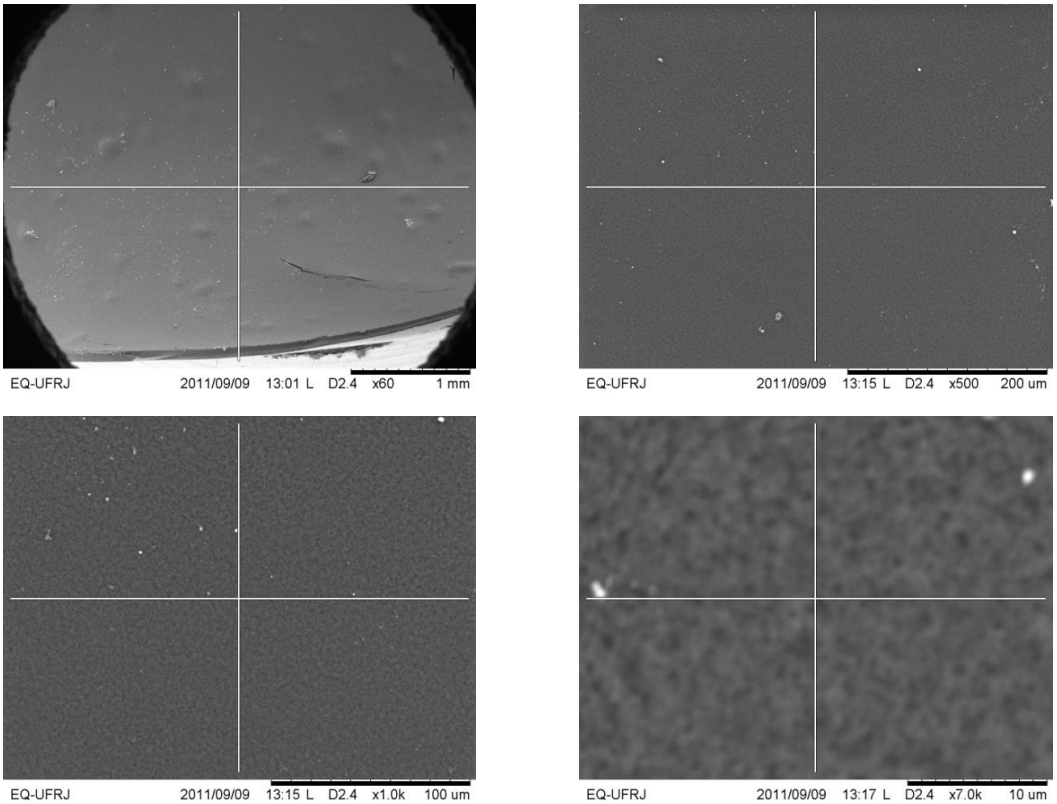


Figura 37. Imagem MEV da membrana $SIPN_{44}$ em diferentes ampliações: (a) 60x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 7000x.

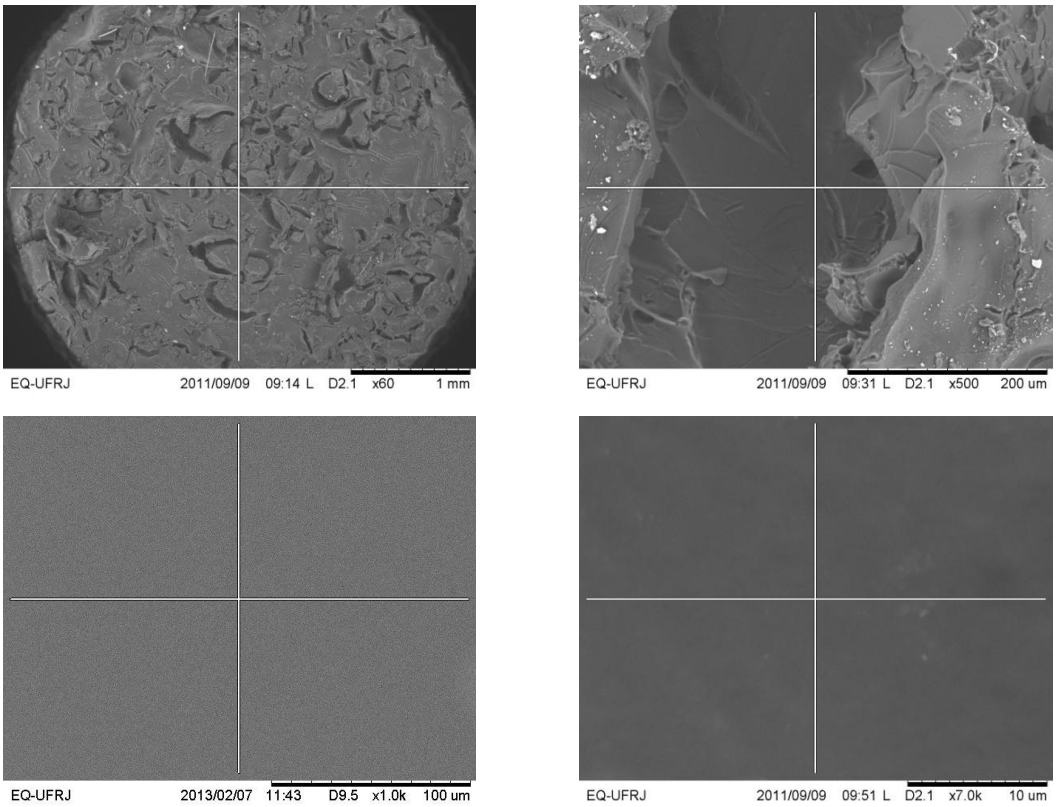


Figura 38 Imagem MEV da membrana $SIPN_{47}$ em diferentes ampliações: (a) 60x; (b) 500x; (c) 1000x e (d) 7000x.

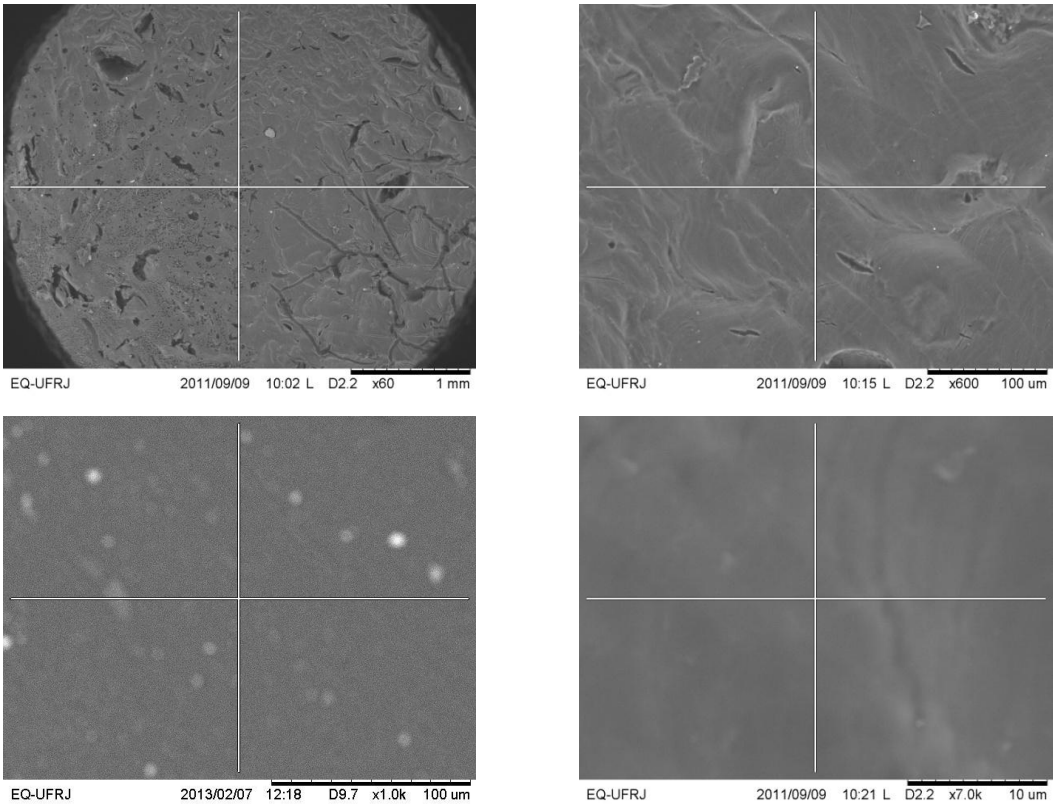


Figura 39. Imagem MEV da membrana $SIPN_{50}$ em diferentes ampliações: (a) 60x; (b) 600x; (c) 1000x e (d) 7000x.

O estudo por MEV foi realizado para observar a morfologia superficial das membranas e verificar a homogeneidade microscópica do material. Análises de AFM serão apresentadas posteriormente. As amostras SIPN apresentaram em geral uma superfície compacta e contínua, com boa homogeneidade mesmo em diferentes ampliações, em especial nas baixas concentrações de PEI. Em algumas amostras são observados alguns pequenos pontos de aglomeração, provavelmente decorrente do processo de obtenção da membrana, por *casting*. O DGEBA é amorfo e a PEI pode apresentar cristalinidade. Na análise por DSC todas as amostras mostraram uma única Tg, entretanto, isso não exclui a possibilidade de formação de pequenos cristalitos induzidos pela presença do PEI no meio.

As amostras $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$ apresentam morfologias semelhantes, apesar do aumento dos grupos hidrofílicos (PEI) nas membranas. A amostra $SIPN_{44}$ no aumento de 7000x mostrou mudança superficial.

As amostras $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$, com maiores concentrações de PEI, apresentam superfície heterogênea, provavelmente, induzida por diferenças de

solubilidade dos polímeros no solvente, mas apenas uma Tg foi observada no estudo por DSC.

Com a inserção dos grupos hidrofílicos, mudanças de tamanhos dos domínios hidrofóbicos e hidrofílicos podem estar associadas às alterações de cor observadas nas membranas. Estas poderão ser investigadas nos estudos por AFM.

Em outros trabalhos descritos na literatura, nos quais são estudadas morfologias co-contínuas em membranas SIPN [171] é realizado estudo por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para detectar estruturas da ordem de alguns nanômetros. No presente trabalho, as membranas SIPN foram estudadas observando-se estruturas micrométricas. O estudo da dimensão nanométrica destas membranas será realizado por AFM.

4.1.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As membranas foram estudas por Microscopia de Força Atômica para verificar segregação de fase em nível nanoestrutural. Espera-se a presença de regiões hidrofóbicas e hidrofílicas no sistema, originadas por DGBEA/DDS (DGEBA reticulado com DDS) e o PEI, respectivamente. A fase DGBEA/DDS é normalmente descrita como uma região hidrofóbica clara ou mais brilhante na imagem topográfica e de contraste de fase [155,156]. A PEI formando a região hidrofílica contém grupos ramificados terminados em aminas primárias distribuídas ao longo da matriz epóxi reticulada. As regiões hidrofílicas de membranas estudadas por AFM normalmente se apresentam como regiões mais escuras e *soft*er.

A Figura de 40 mostra as imagens de AFM para a amostra DGEBA/DDS e as Figuras de 41 a 47 as amostras de $SIPN_{17}$ a $SIPN_{50}$. As imagens a esquerda são topográficas e as da direita, são as de contraste de fase para a mesma amostra e ampliação da imagem da esquerda. Nas imagens de contraste de fase, as regiões escuras são mais profundas e as regiões claras são mais superficiais.

Na Figura 40 (a) é vista a imagem topográfica do polímero reticulado DGEBA/DDS. Observa-se com clareza a distribuição homogênea de regiões mais superficiais e mais profundas, com diferença de altura de 99nm. Normalmente, imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostram os domínios nanométricos correspondentes à rede. A imagem AFM em maior ampliação

(10μm x10μm) não poderia mostrar esses domínios, porém, aparentemente, estas formações podem orientar a formação da superfície das amostras. As Figuras (c) e (e) mostram a imagem em menores ampliações, onde é possível observar formações globulares de pequeno diâmetro dispersas na superfície. Estas podem corresponder à segregação de material ocasionado pela existência de reagente residual. Já, as imagens de contraste de fase mostram superfície homogênea como o esperado, uma vez que se trata de amostra monofásica. Nas três ampliações há a presença das formações globulares.

As amostras $SIPN_{17}$ e $SIPN_{23}$ não formaram membranas. As imagens AFM mostradas foram obtidas de amostras do pó resultante da síntese que foi prensado.

Das imagens de contraste de fase, observa-se claramente a presença de uma fase hidrofóbica e hidrofílica, proveniente da presença de PEI nas amostras.

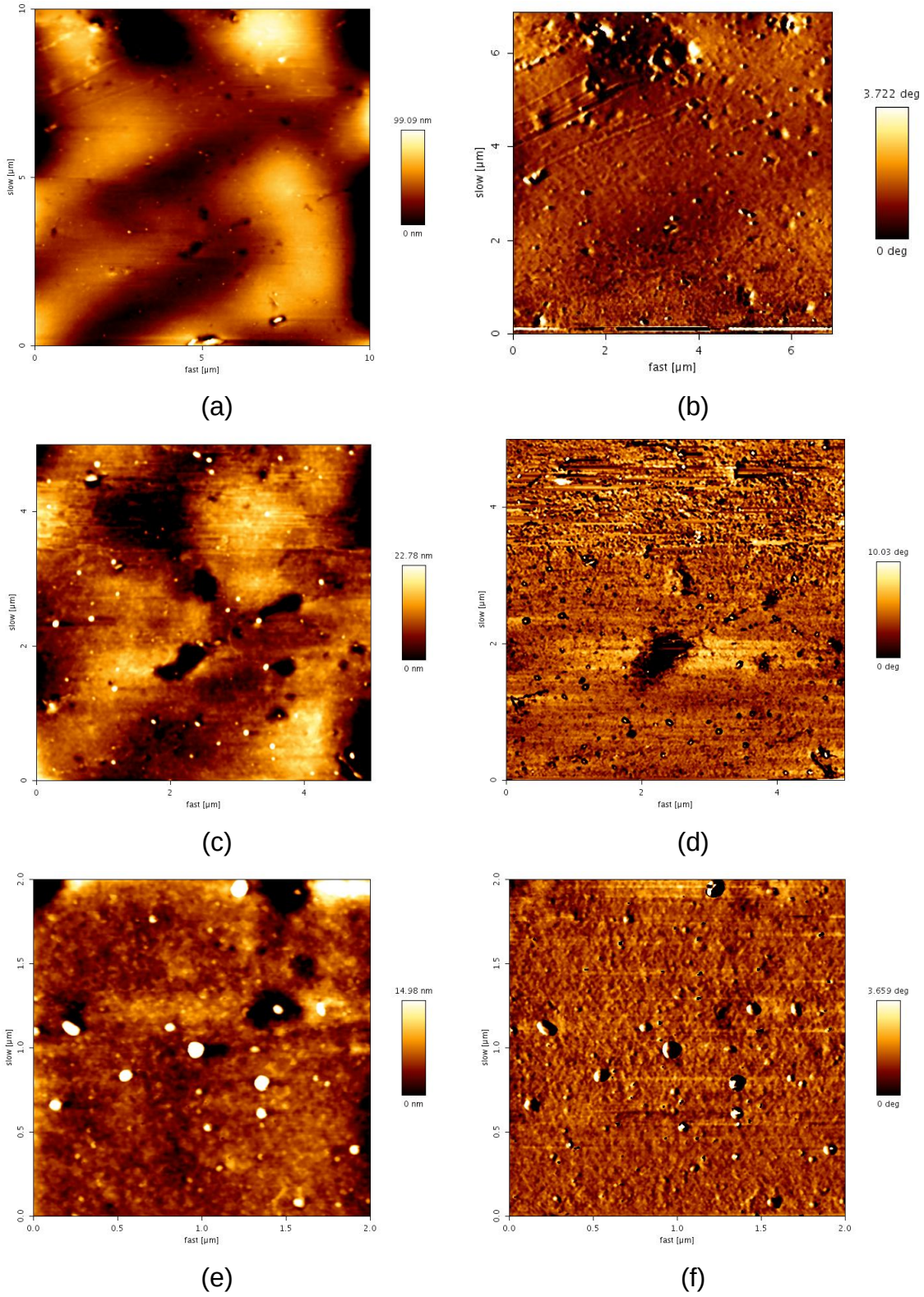


Figura 40. Imagens AFM da amostra DGEBA-DDS/1:1em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região de (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 µm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região de (c); (e) Micrografia topográfica 2x2µm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região de (e).

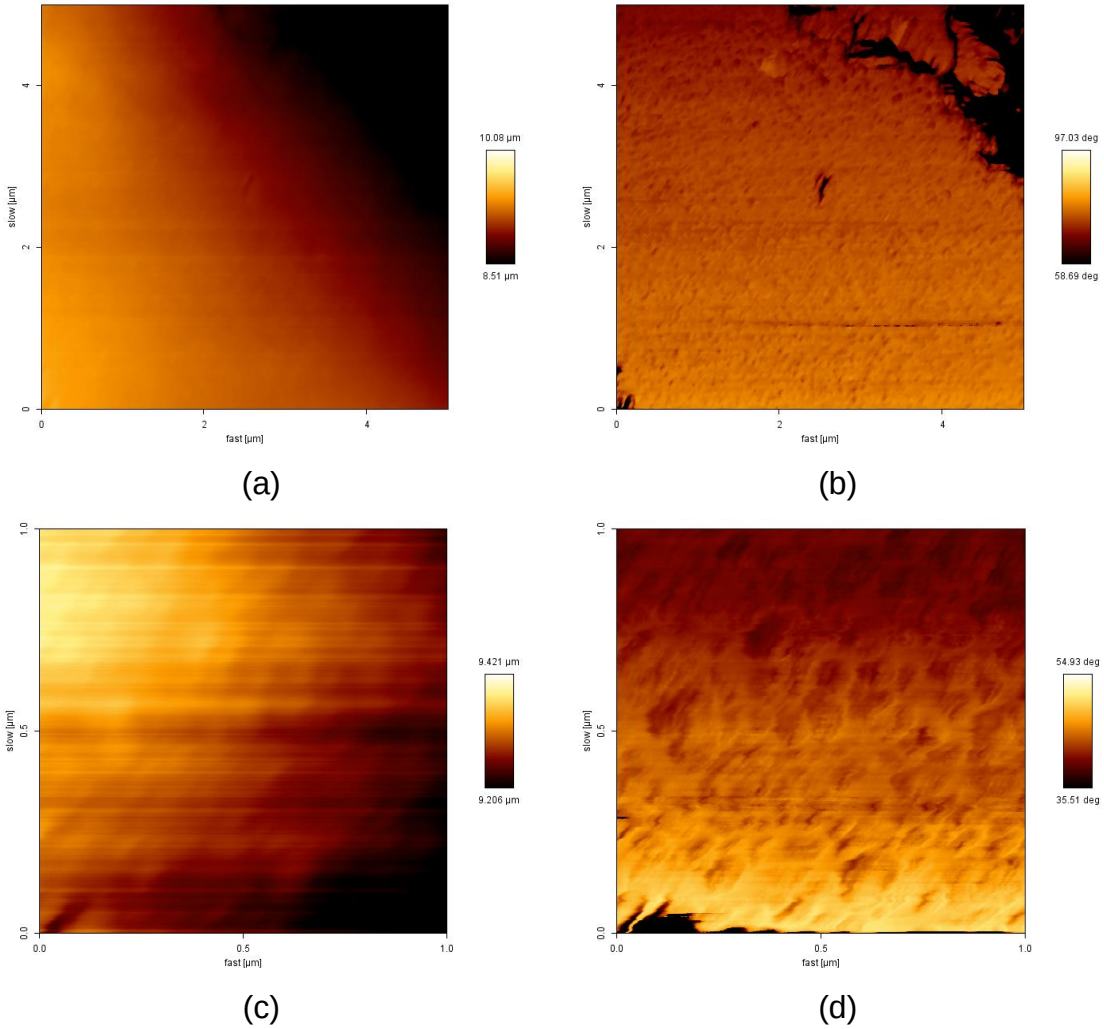


Figura 41. Imagens AFM da amostra $SIPN_{17}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 5x5 µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região de (a); (c) Micrografia topográfica 1x1 µm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região de (c).

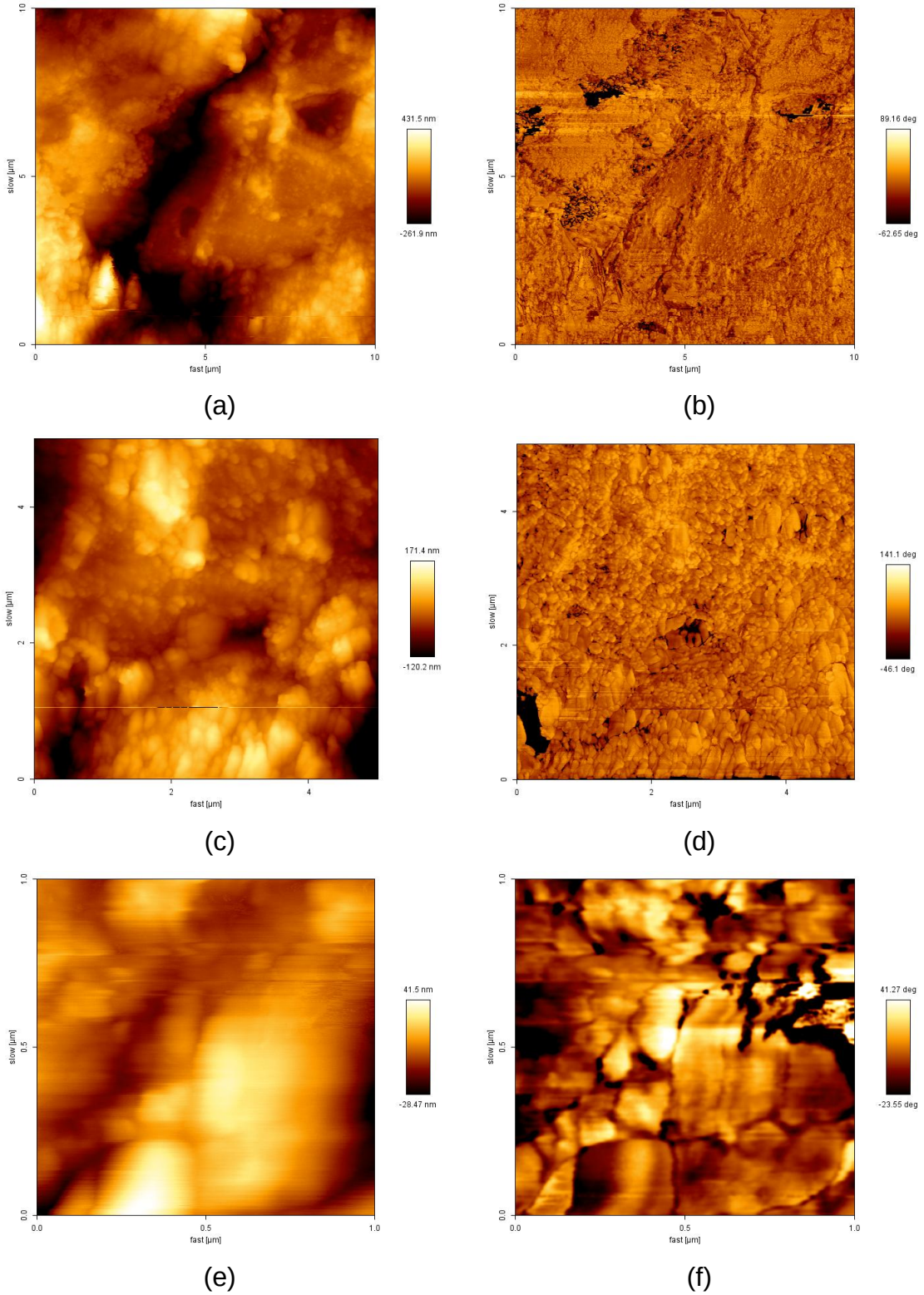


Figura 42. Imagem AFM membrana de $SIPN_{23}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 2x2 µm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 0,7 x 0,7µm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e).

A partir da Figura 42, amostra $SIPN_{29}$, observam-se imagens das membranas SIPN. Em (a) pode-se observar que há modificação morfológica comparando-se com a amostra DGEBA/DDS, discutida anteriormente, aumentando a diferença entre a parte mais profunda e mais superficial da amostra. Com relação às imagens de contraste de fase, observa-se uma distribuição relativamente homogênea entre a fase hidrofóbica e hidrofílica da SIPN.

Na Figura 43 (a), amostra $SIPN_{38}$, observa-se superfície mais heterogênea. No contraste de fase (imagens b, d, f) foi observada a presença de alguns pontos parcialmente escuros e parcialmente claros. Provavelmente, há segregação parcial de fase hidrofílica nestes pontos. Adicionalmente, deve ocorrer uma segunda segregação da fase hidrofóbica, na segregação hidrofílica, aumentando o diâmetro desses aglomerados. Fenômeno similar foi observado no trabalho de Marieta e colaboradores [157] que estudaram a resina epóxi reticulada com DDS na presença de PMMA, observando pontos de segregação da fase visco-elástica, na qual podiam ser notados ainda, pontos ricos na fase epóxi.

Com relação ao perfil de profundidade, as regiões mais altas e mais baixas possuem diferença menor que 600 nm, compatível com amostras que apresentam duas fases.

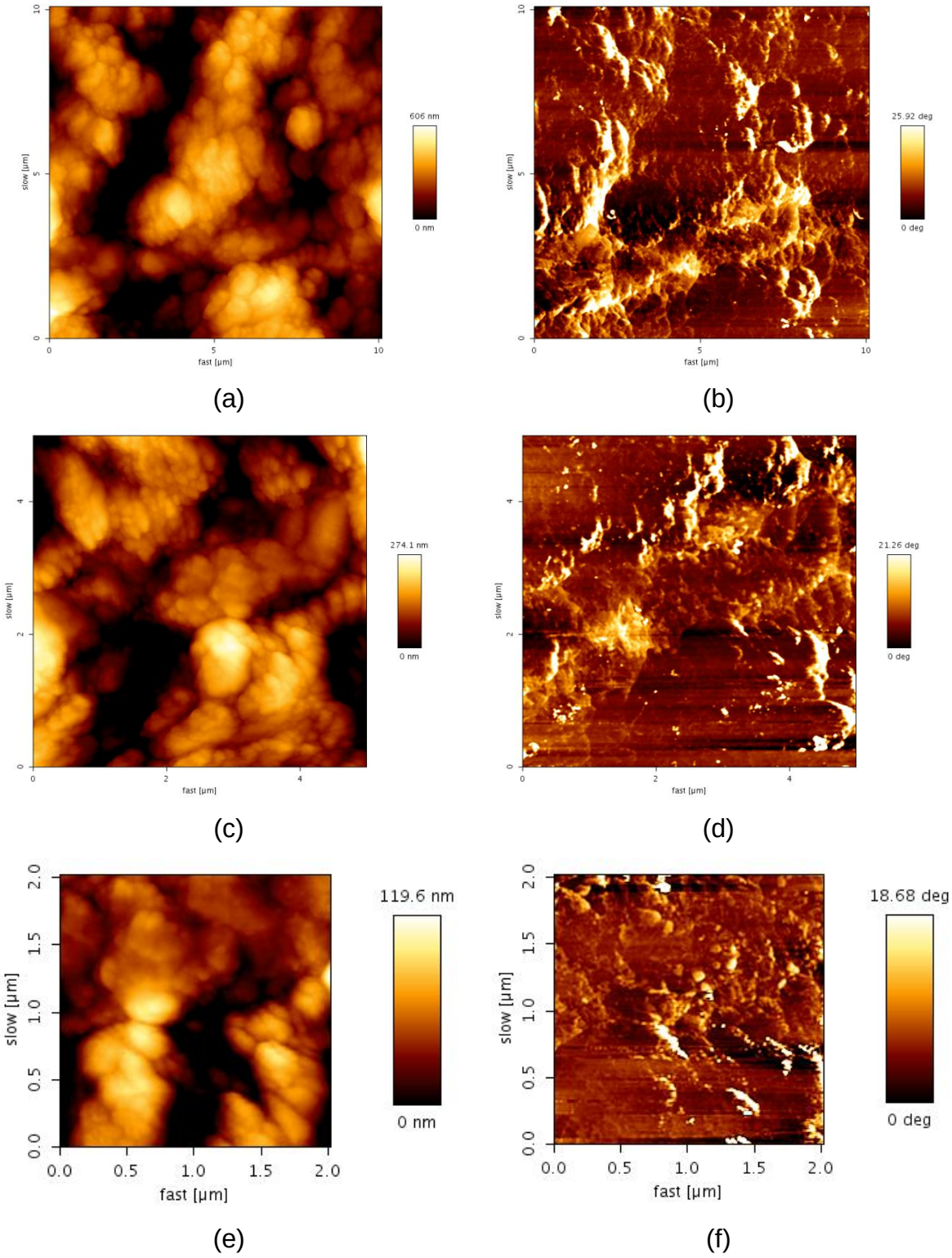


Figura 43. Imagem AFM membrana de $SIPN_{29}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 2x2 µm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 0,7 x 0,7µm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e).

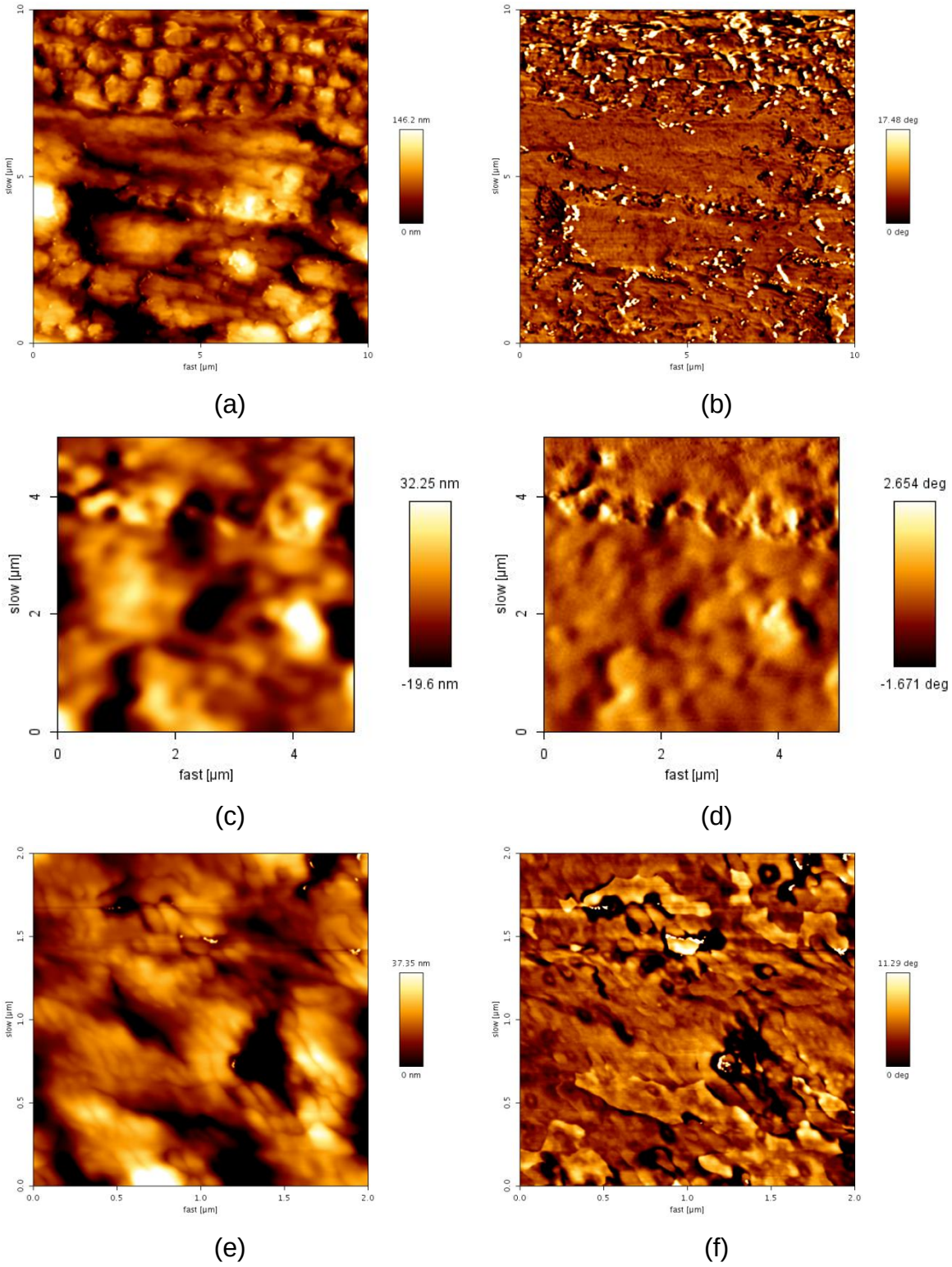


Figura 44. Imagens AFM membrana de $SIPN_{38}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 µm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 2 x 2µm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e).

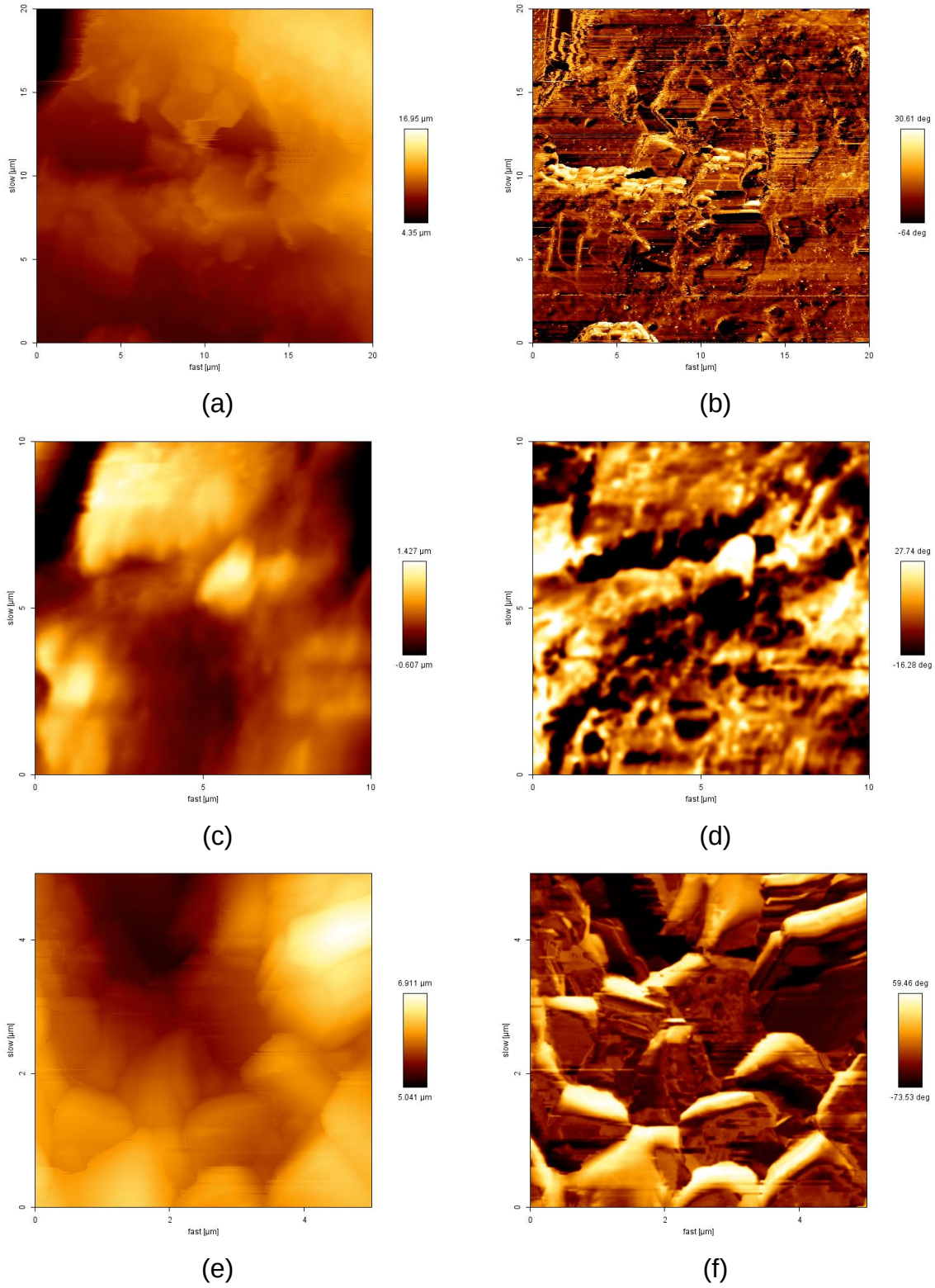


Figura 45. Imagens AFM membrana de $SIPN_{41}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 20x20 µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 10x10 µm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 5x5 µm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e).

A Figura 45 e 46 trazem as imagens das amostras $SIPN_{41}$ e $SIPN_{44}$, com aumento considerável de PEI. Isso se reflete na maior dispersão da fase hidrofílica na fase hidrofóbica. O perfil de profundidade varia até um máximo de 1300 nm ($SIPN_{44}$). São notadas ainda em algumas das ampliações, em especial nas imagens de contraste de fase, as formações globulares de segregação de fase.

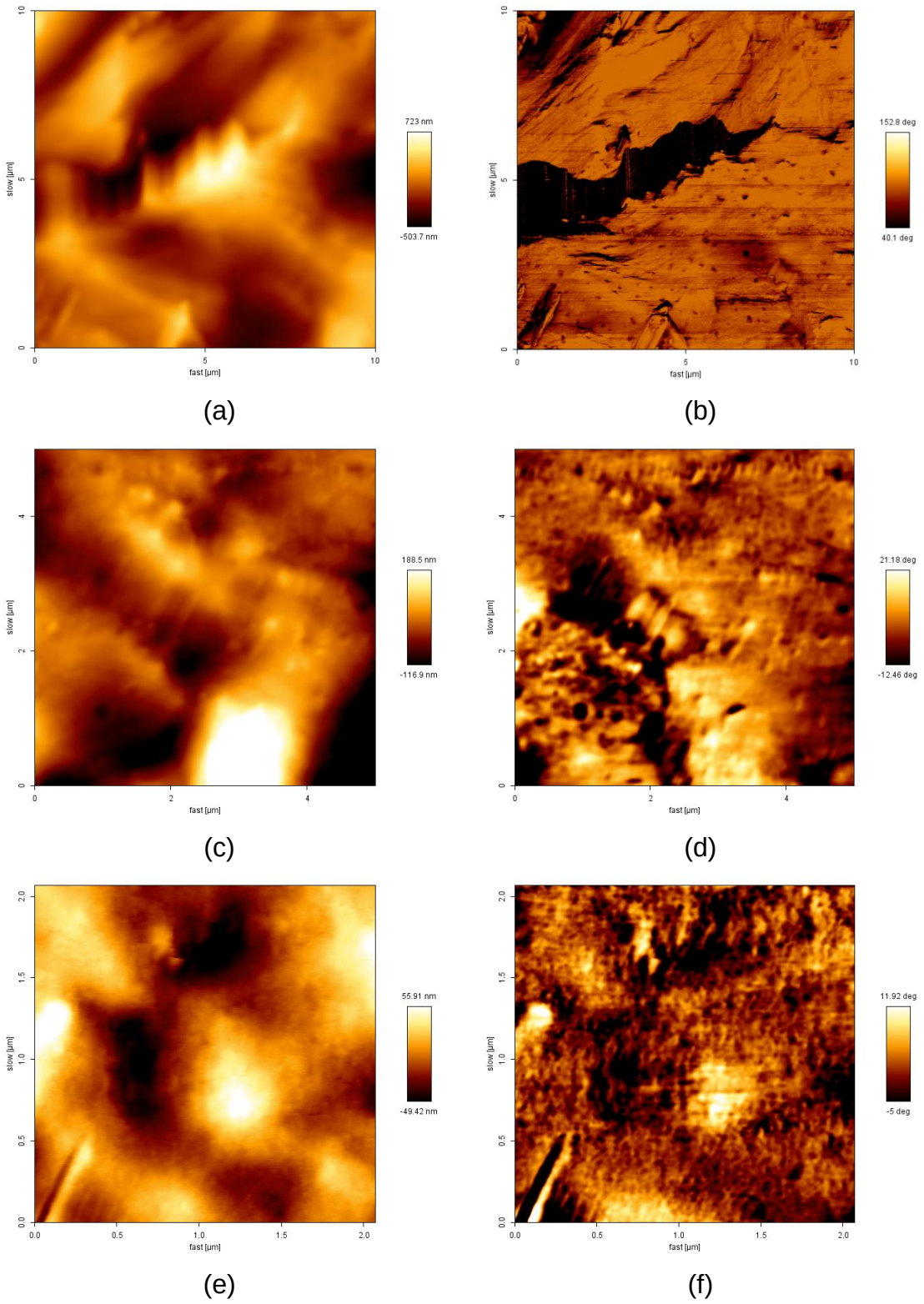


Figura 46. Imagens AFM membrana de $SIPN_{44}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 µm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 2x2µm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e).

A Figura 47 traz as imagens da amostra $SIPN_{47}$, refletindo o aumento da concentração de PEI. Observa-se a dispersão da fase hidrofílica na fase hidrofóbica. O perfil de profundidade varia até um máximo de 600 nm. São notadas ainda em algumas das ampliações, em especial nas imagens de contraste de fase, as formações globulares de segregação de fase, algumas com dimensões em torno de 150 nm. Pode-se considerar que há homogeneidade na escala micrométrica. Considerando-se a análise por DSC das amostras, observou-se que essa amostra tem apenas uma Tg com $\Delta T = 37\ ^{o}C$. A transição larga, reflete esse comportamento.

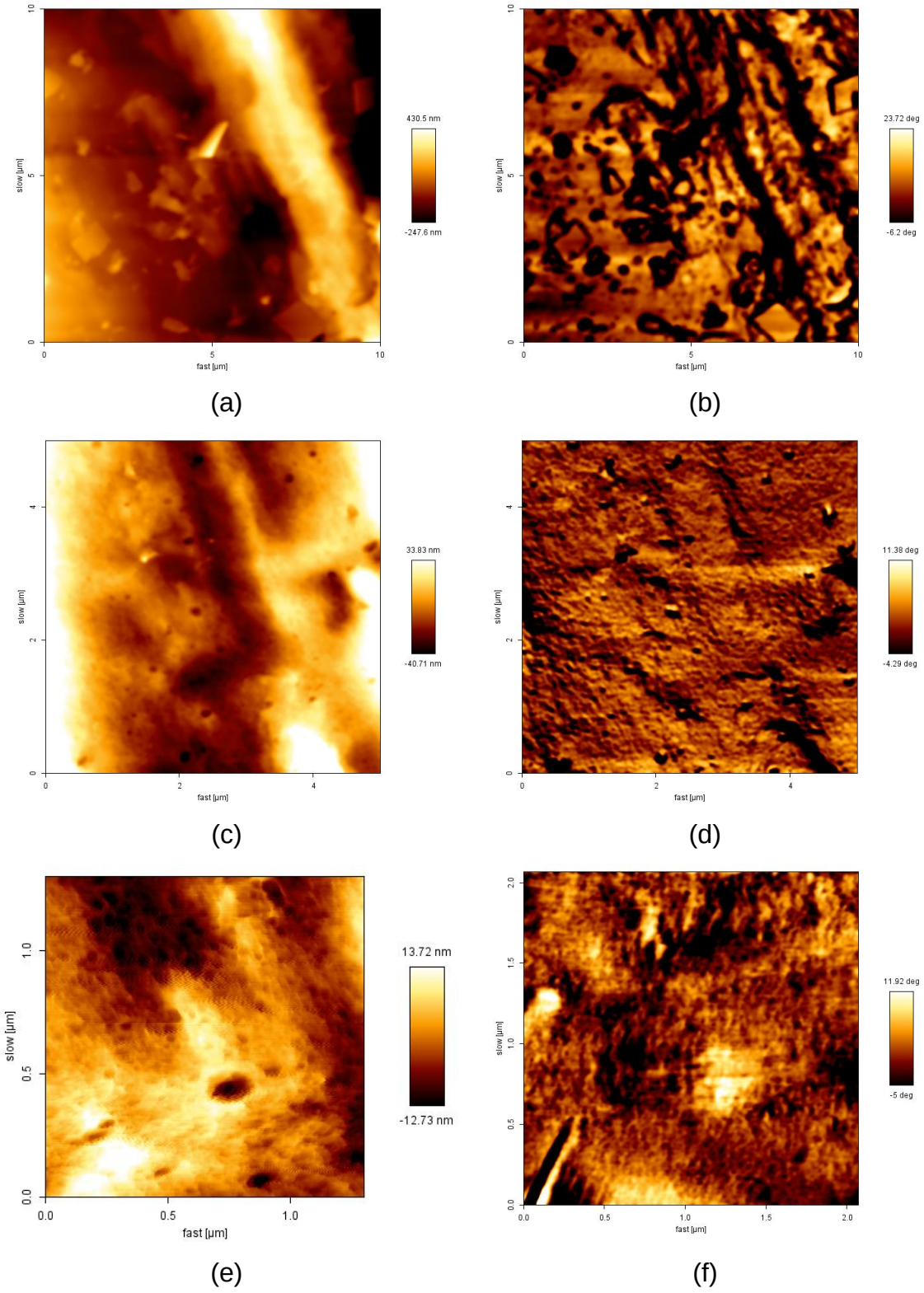


Figura 47. Imagens AFM membrana de $SIPN_{47}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 µm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c); (e) Micrografia topográfica 2x2µm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e).

A Figura 48 traz as imagens da amostra $SIPN_{50}$, com 50 % m/m de PEI. A grande concentração de PEI reflete um aumento da dispersão dos grupos hidrofílicos na matriz hidrofóbica, ocasionando as alterações morfológicas em forma de glóbulos grandes observadas nas imagens topográficas e confirmadas nas imagens de contraste de fase. Entretanto, a dispersão de uma fase na outra pode ser considerada homogenea. A rugosidade é da mesma ordem de grandeza que para as demais amostras.

Os domínios claros interligados indicam uma região dominante de DGEBA reticulado, enquanto que as fases pseudocontínuas do PEI (região escura) indicam regiões altamente hidrofílicas presentes na membrana.

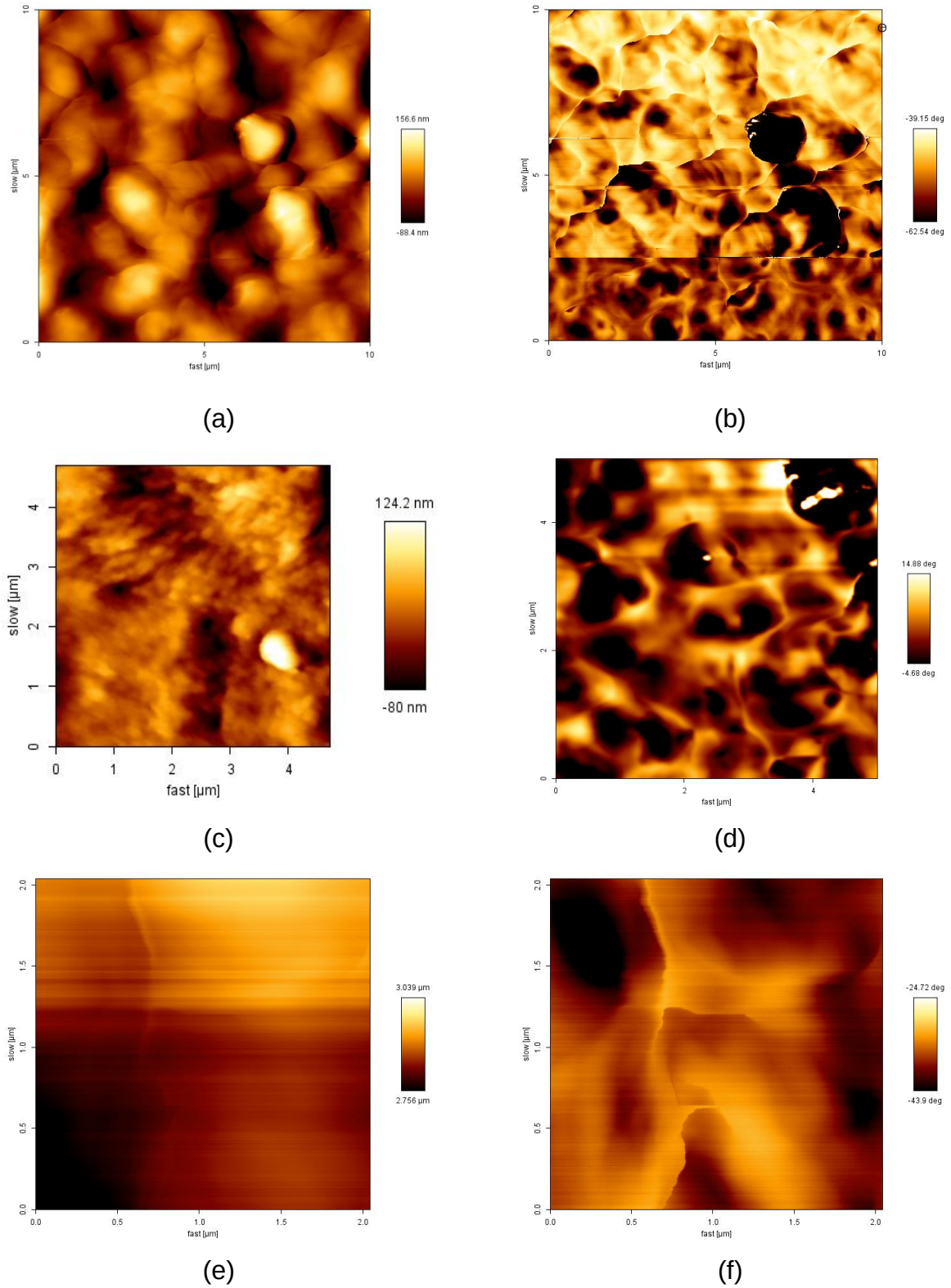
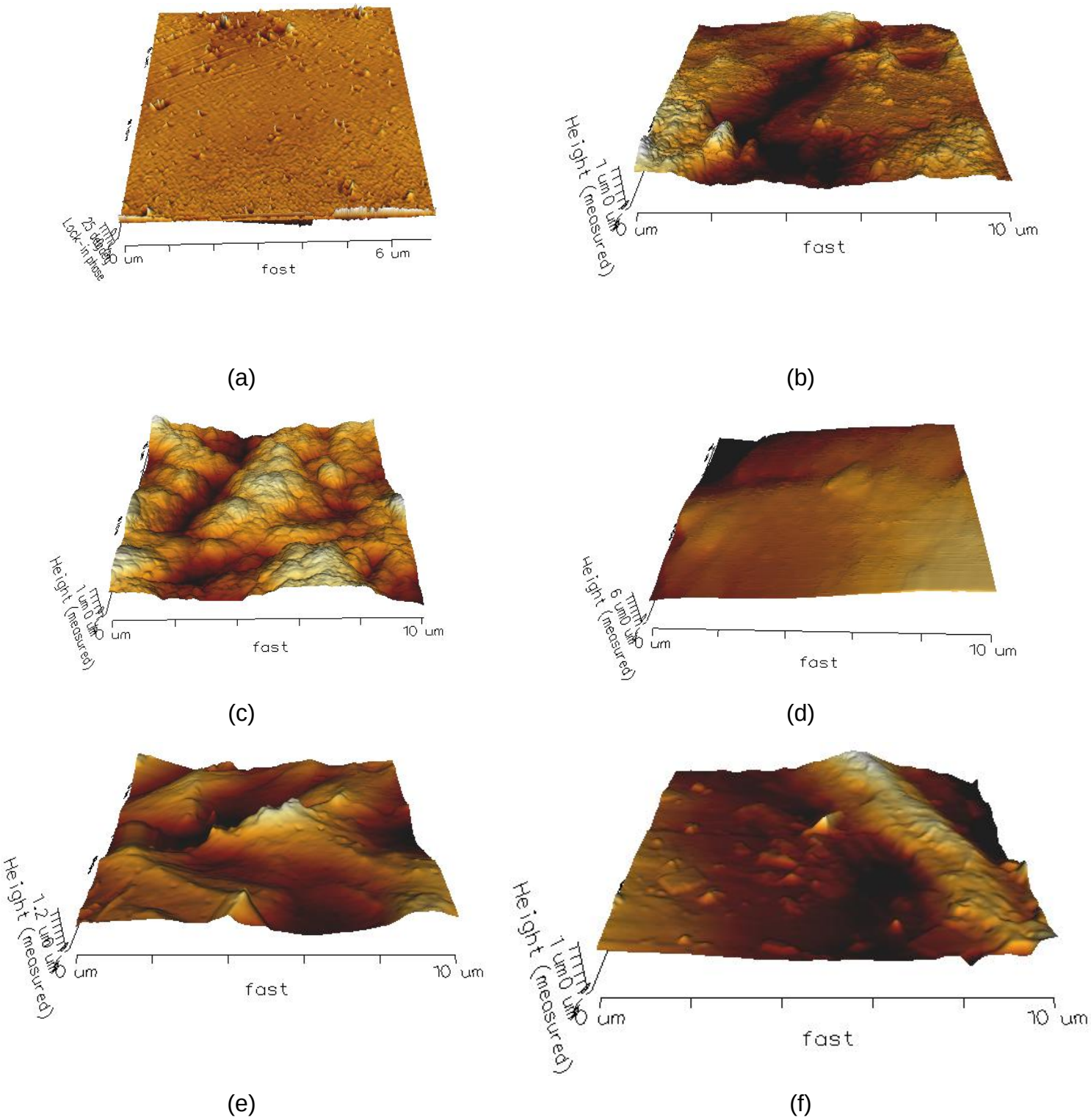


Figura 48. Imagens AFM membrana de $SIPN_{50}$ em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10 µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 5x5 µm; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (c). (e) Micrografia topográfica 2x2µm; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e).

A Figura 49 mostra as imagens AFM em 3D com as micrografias topográficas 10x10 μm das membranas DGEBA-DDS e algumas composições SIPN.



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Figura 49. Imagens AFM em 3D mostrando as micrografias topográficas 10x10 μm das amostras: (a) DGEBA-DDS; (b) $SIPN_{29}$; (c) $SIPN_{38}$; (d) $SIPN_{41}$; (e) $SIPN_{44}$; (f) $SIPN_{47}$.

Nessa figura pode ser observado que a adição de PEI e formação da SIPN modificam substancialmente a superfície da membrana DGEBA/DDS. Contudo, o aumento da composição da PEI no sistema não afeta significativamente a imagem 3D das SIPNs, sendo que o perfil de rugosidade indica profundidades de aproximadamente 1 µm para todas as composições.

Como discutido anteriormente, a análise DSC das amostras revelou uma única Tg para as amostras $SIPN_{23}$ a $SIPN_{50}$. Apesar da única Tg, esta não aumenta com a concentração de PEI, mas sim apresenta um comportamento oscilante, aumentando de valor da $SIPN_{29}$ a $SIPN_{38}$ ~ $SIPN_{41}$. Apresenta um comportamento oscilante nas composições maiores de PEI. O aumento da Tg com a concentração da PEI indica a miscibilidade da SIPN em uma escala dimensional entre 20 e 40 nm e implica na miscibilidade das SIPNs [158]. Neste ponto, o estudo por AFM revelou para algumas das membranas a presença de formações globulares na superfície, atribuídas à segregação de fase. Sabe-se também que quando a transição vítrea é maior que 10 ^{o}C, significa heterogeneidade em nível de microestrutura, como a observada pelo AFM, mas que, entretanto, não são revelados na análise por MEV, na ampliação empregada.

Nas concentrações intermediárias das SIPN, tais como 38, 41 e 44% PEI (m/m) ocorreu aumento de domínios hidrofílicos dispersos na matriz epóxi reticulada, o que era esperado com o aumento da concentração de PEI nas membranas SIPN. Adicionalmente, a distância entre os domínios hidrofílicos diminui como se pode observar tanto das imagens topográficas quanto das de contraste de fase. Como as distâncias entre os domínios diminuem é provável a formação dos canais hidrofílicos necessários à condução do próton através da membrana de SIPN, na sua dopagem com ácido.

As amostras $SIPN_{17}$ a $SIPN_{23}$ foram prensadas, pois não formaram filmes, portanto, não foram comparadas quanto à morfologia com as demais.

As membranas com 29 a 33 % PEI (m/m) formam filmes opacos e relativamente espessos por *casting*, pouco maleáveis quando comparadas às demais de concentrações maiores de PEI.

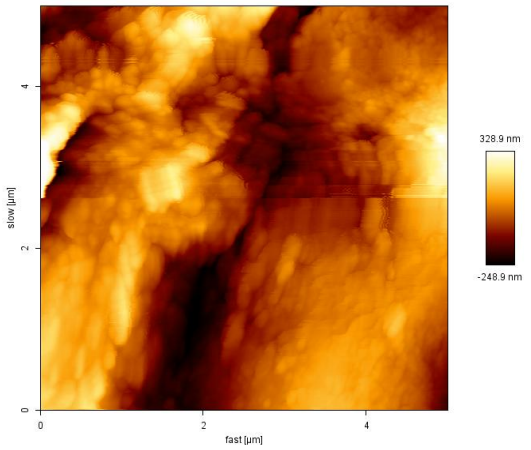
Trabalhos avaliam a morfologia dos clusters iônicos de membranas condutoras como NAFION ®, geralmente caracterizado por microscopia de força atômica onde é possível comprovar sua existência e os tamanhos dos domínios

hidrofóbico-hidrofílicos, assim como mudanças nas fases que constituem a nanoestrutura das membranas. Hiegsen e colaboradores [159] avaliam a correlação dos nanodomínios hidrofílicos com a capacidade de intumescimento de água. Nas imagens de AFM mostram as estruturas que apresentam pequenos pontos dispersos ao longo do bulk, estas regiões são atribuídas aos domínios iônicos condutores compostos por regiões hidrofílicas.

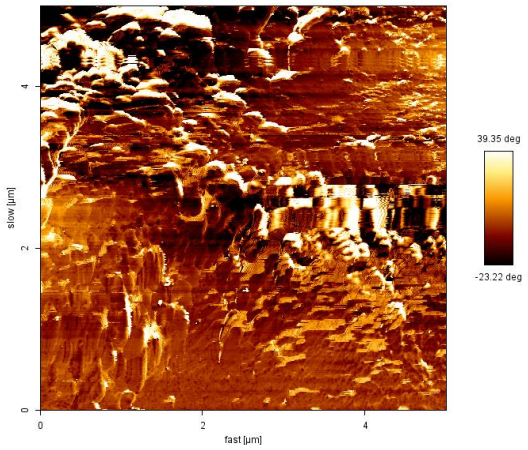
4.1.7.1 AFM das membranas sulfonadas

As membranas SIPN foram submetidas às reações de sulfonação e mantidas no dessecador sob vácuo para evitar intumescimento.

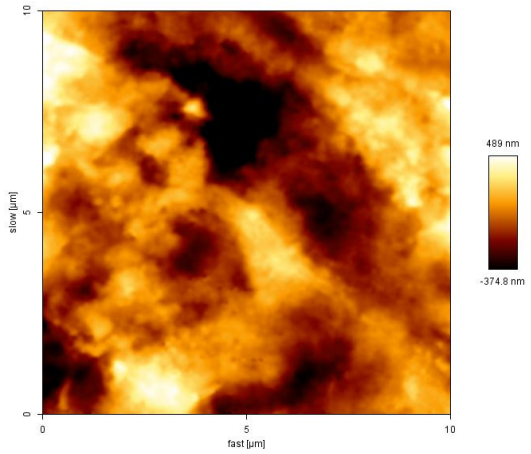
Após a sulfonação, as membranas apresentaram-se rugosas e foi possível a análise por AFM apenas da amostra SIPN 41 (Figura 50) nas razões de agente sulfonante:grupos estirenos 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4. Foram obtidas imagens topográficas e de contraste de fase em diferentes áreas da membrana. Foram empregadas as ampliações 5 x 5 e 10 x 10 μm.


328.9 nm
-248.9 nm
slow [µm]
fast [µm]

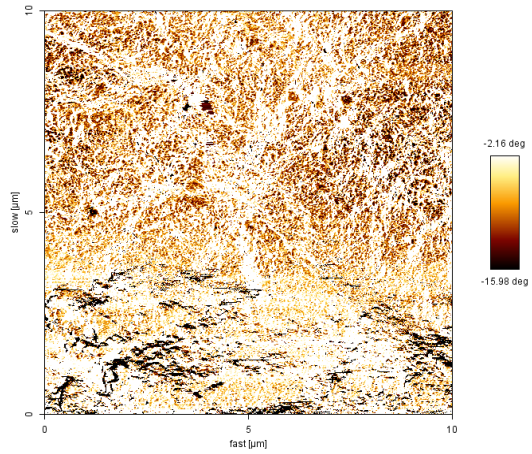
(a)


39.35 deg
-23.22 deg
slow [µm]
fast [µm]

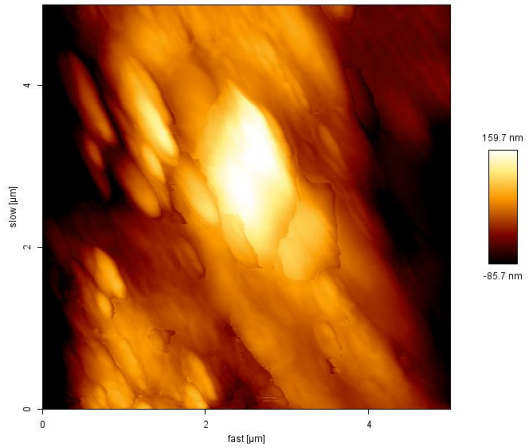
(b)


489 nm
-374.8 nm
slow [µm]
fast [µm]

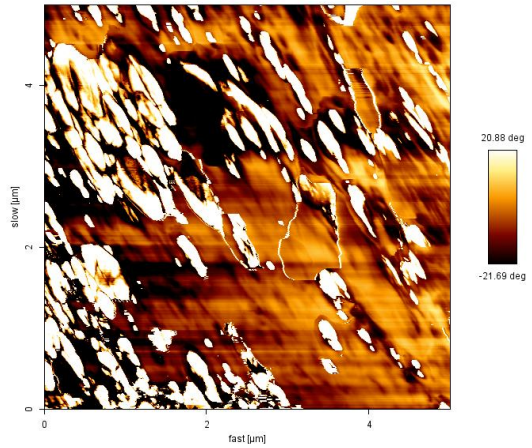
(c)


-2.16 deg
-15.98 deg
slow [µm]
fast [µm]

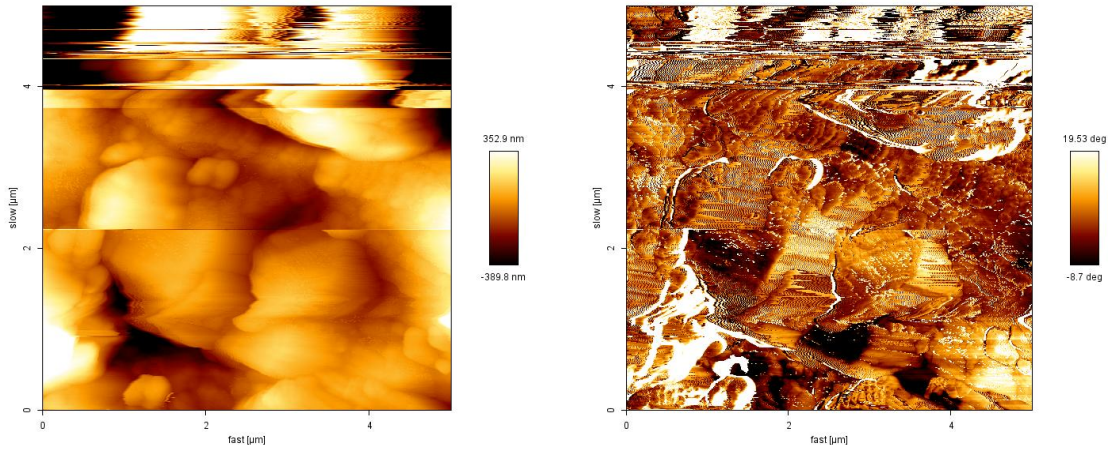
(d)


159.7 nm
-85.7 nm
slow [µm]
fast [µm]

(e)

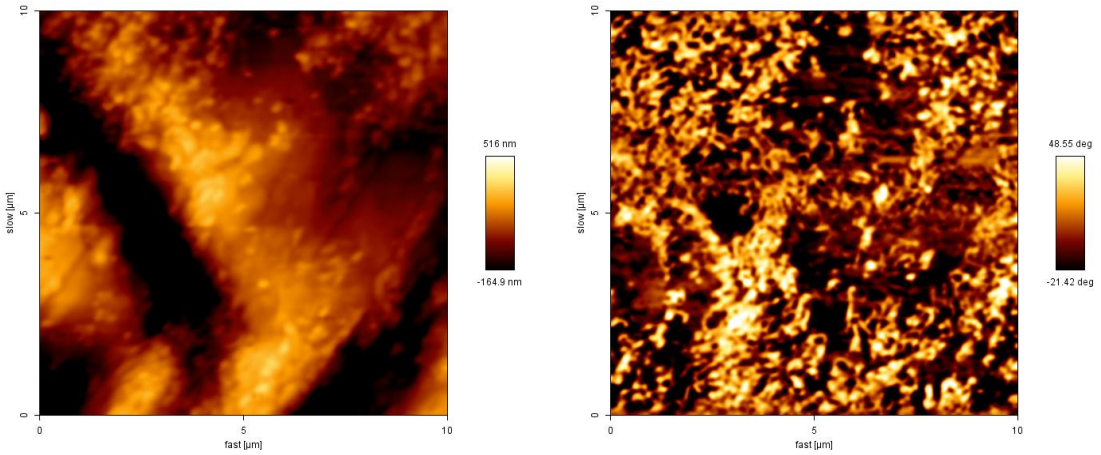

20.88 deg
-21.69 deg
slow [µm]
fast [µm]

(f)



(g) (h)

Figura 50. Imagem AFM membrana de $SIPN_{41}SO_3H$ na razão 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4 grupo estireno:sulfonante, em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 5x5 µm da $SIPN_{41}SO_3H$-2:1; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a); (c) Micrografia topográfica 10x10 µm da membrana $SIPN_{41}SO_3H$-1:1; (d) micrografia de contraste de fase da mesma região em (d). (e) Micrografia topográfica 5x5 µm da membrana $SIPN_{41}SO_3H$-1:2; (f) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e). (g) Micrografia topográfica 5x5 µm da membrana $SIPN_{41}SO_3H$-1:4; (h) micrografia de contraste de fase da mesma região em (e).



(a) (b)

Figura 51. Imagem AFM membrana de $SIPN_{47}$ SO_3H na razão 2:1 de grupo estireno: sulfonante, em diferentes ampliações: (a) Micrografia topográfica 10x10µm; (b) micrografia de contraste de fase da mesma região em (a).

As SIPN formuladas neste trabalho já apresentavam antes da sulfonação, grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Ao sulfonar as membranas, aumentaram os grupos hidrofílicos, porém, não se notou diferença substancial entre as morfologias. A maior diferença morfológica foi notada da superfície da membrana DGEBA/DDS para as SIPN com PEI. Na Figura 50 são mostradas as imagens das amostras $SIPN_{41}SO_3H$ na razão 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4 grupo estireno:sulfonante. Entre estas, nota-se uma alteração superficial com o grau de sulfonação entre as imagens (a), (e) e (g), que se encontram na mesma ampliação.

Na Figura 50 (g) a topografia superficial é levemente modificada e no contraste de fase, há boa distribuição entre domínios hidrofóbicos e hidrofílicos. Aumentando-se o grau de sulfonação, na Figura 50 (e) é possível perceber uma orientação de fase no sentido longitudinal, a qual é confirmada na imagem (f). No maior grau de sulfonação (2:1) a morfologia se assemelha às amostras não sulfonadas, e na imagem de contraste de fase é mostrada uma boa distribuição entre fase hidrofóbica e hidrofílica.

Na Figura 51 tem-se a amostra $SIPN_{47}SO_3H$ na razão 2:1. A imagem topográfica e a de contraste de fase são similares às amostras $SIPN_{47}$ sem sulfonação.

Com base nas amostras com maior grau de sulfonação, aparentemente, os grupos sulfônicos devem se orientar para o interior das amostras e a exemplo do que ocorre em outros sistemas sulfonados, provavelmente, deve formar os clusters iônicos necessários para a condução.

4.1.8 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 52 são mostrados os difratogramas para as amostras $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$.

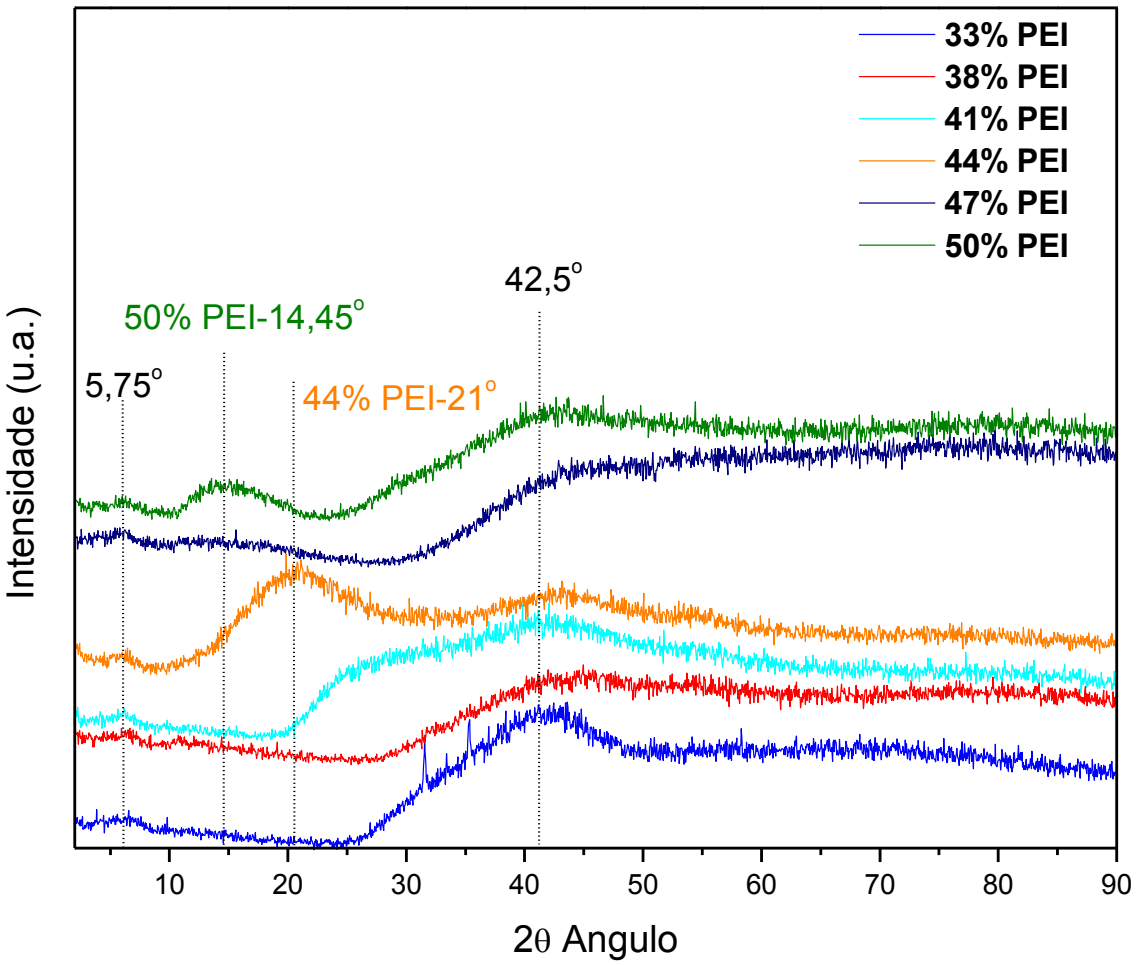


Figura 52. Difratogramas de Raios-X para as amostras $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$, $SIPN_{50}$.

As amostras não apresentaram picos de difração, como previsto, entretanto, todas apresentaram halos de difração, os quais podem ser atribuídos à formação de estruturas parcialmente ordenadas num sistema não cristalino, possíveis de existir na micro e nanoestrutura complexa do sistema estudado. Observa-se da figura que o valor de 2θ, a área e a amplitude destes halos variam com a composição da SIPN, exceto para o halo com máximo a 42,5°, que permanece inalterado na série de amostras analisadas. Entretanto, torna-se mais definido à medida que a

concentração de PEI diminui na SIPN, especialmente para a amostra contendo 33 % de PEI.

Dos dois componentes da SIPN, apenas o PEI é cristalino. A morfologia de resinas epóxi associadas com outros polímeros ou cargas mostra que a resina reticulada é amorfa [160], logo a presença de picos nos difratogramas é atribuída à presença do PEI.

Saegusa e colaboradores [161] estudaram o comportamento cristalino do PEI por DRX, observando três picos bem definidos no difratograma em 2θ = 13, 21 e 23°. Para as amostras estudadas no presente trabalho o DSC mostrou uma única Tg de transição larga. A ausência de picos de cristalinidade deve-se provavelmente, à boa dispersão de uma fase na outra em nível micrométrico. As amostras de maior concentração de PEI na análise de AFM mostraram formações globulares de 150 nm atribuídas à separação de fases. Há indícios nas imagens de contraste de fase, de que seriam formadas por uma fase PEI com uma fase epóxi diluída, como observado por Marieta e colaboradores no estudo de sistemas similares [162]. Provavelmente, essas pequenas regiões ricas em PEI apresentam algum arranjo cristalino. Essa hipótese é corroborada pelo DRX da amostra $SIPN_{50}$, no qual se observa um halo adicional bem definido em 14,45º, o qual por ser de baixo ângulo deve estar relacionado ao longo período associado com a coexistência de fase amorfa e fase cristalina na microestrutura.

4.1.9 Difração de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

O estudo por Difração de Raios-X a baixo Ângulo foi realizado para (i) A série de membranas $SIPN_x$ quanto à variação da concentração de PEI na composição da matriz epóxi reticulada, e (ii) inserção de grupos sulfônicos na membrana $SIPN_{47}SO_3H$ nas razões 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, agente sulfonante:estireno.

(i) Estudo por SAXS da variação da composição de PEI na SIPN.

O estudo foi realizado para as amostras $SIPN_{29}$, $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ e seus perfis SAXS são mostrados na Figura 53.

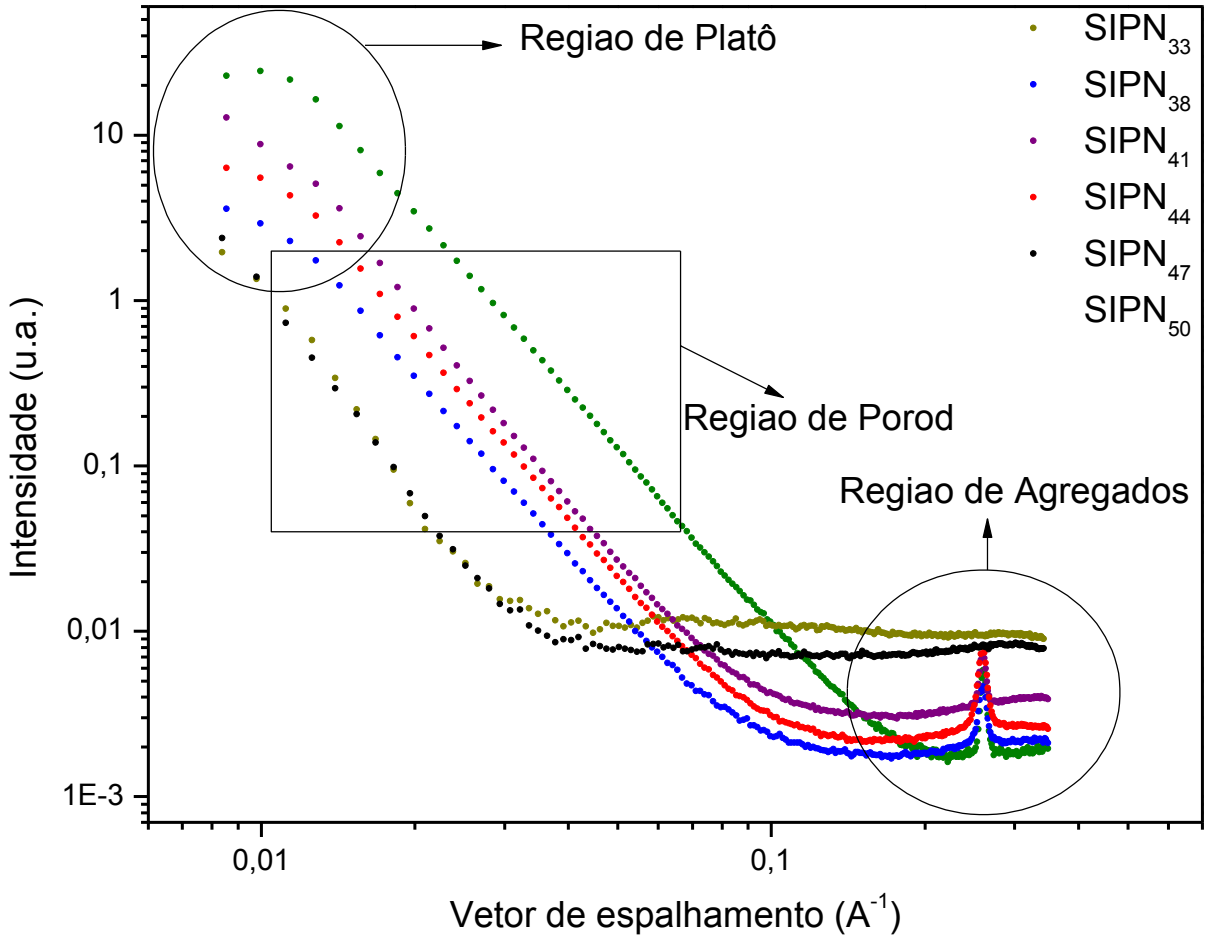


Figura 53. Perfis SAXS da série de membranas $SIPN_{29}$, $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$.

Os perfis de SAXs das amostras na Figura 53 foram separados em três regiões distintas, cada região indica a existência de uma morfologia.

A primeira região marcada com um círculo é definida como região de Guinier. Nela há uma tendência de platô em valores menores do vetor de espalhamento q, o que indica que há estruturas nanométricas dispersas no sistema polimérico.

A segunda região, marcada por um retângulo, mostra um decaimento de intensidade. Esse segmento da curva possui uma inclinação de reta -4, indicando uma região de Porod [163].

A região marcada por um círculo mostra, para a maioria das amostras estudadas, um pico pronunciado. Esse pico indica a presença de agregados ou nanodomínios dentro de agregados maiores monodispersos na região de Guinier. [162]

A presença dos platôs nos perfis SAXs em baixos valores de “q” indica a existência de contraste de densidade, no caso deste trabalho, provavelmente, entre a matriz epóxi e o PEI e, que o sistema é monodisperso ou diluído, pela ausência de pico nesta região. Em perfis SAXS de sistemas diluídos apresentando nanodomínios com alguma polidispersidade, ocorre o decaimento na função de intensidade I(q) obedecendo as Leis de Guinier e Porod conforme ocorre no presente trabalho, nos valores intermediários de q (marcados pelo retângulo).

Adicionalmente, analisando-se os perfis de SAXS, a presença do pico em valores de intensidade de espalhamento “q” maiores, indica uma estrutura em dois níveis, que pode ser descrita como contribuições dos níveis individuais dos domínios formados. Os domínios nanométricos (clusters ou ilhas), cada um deles é composto por um conjunto denso de partículas dentro de uma matriz de baixa densidade e agregados de maior densidade [164]. Para as amostras $SIPN_{38}$ e $SIPN_{50}$ essa região é mostrada em detalhe na Figura 54, pois a intensidade do pico para essas duas amostras é menor do que as demais.

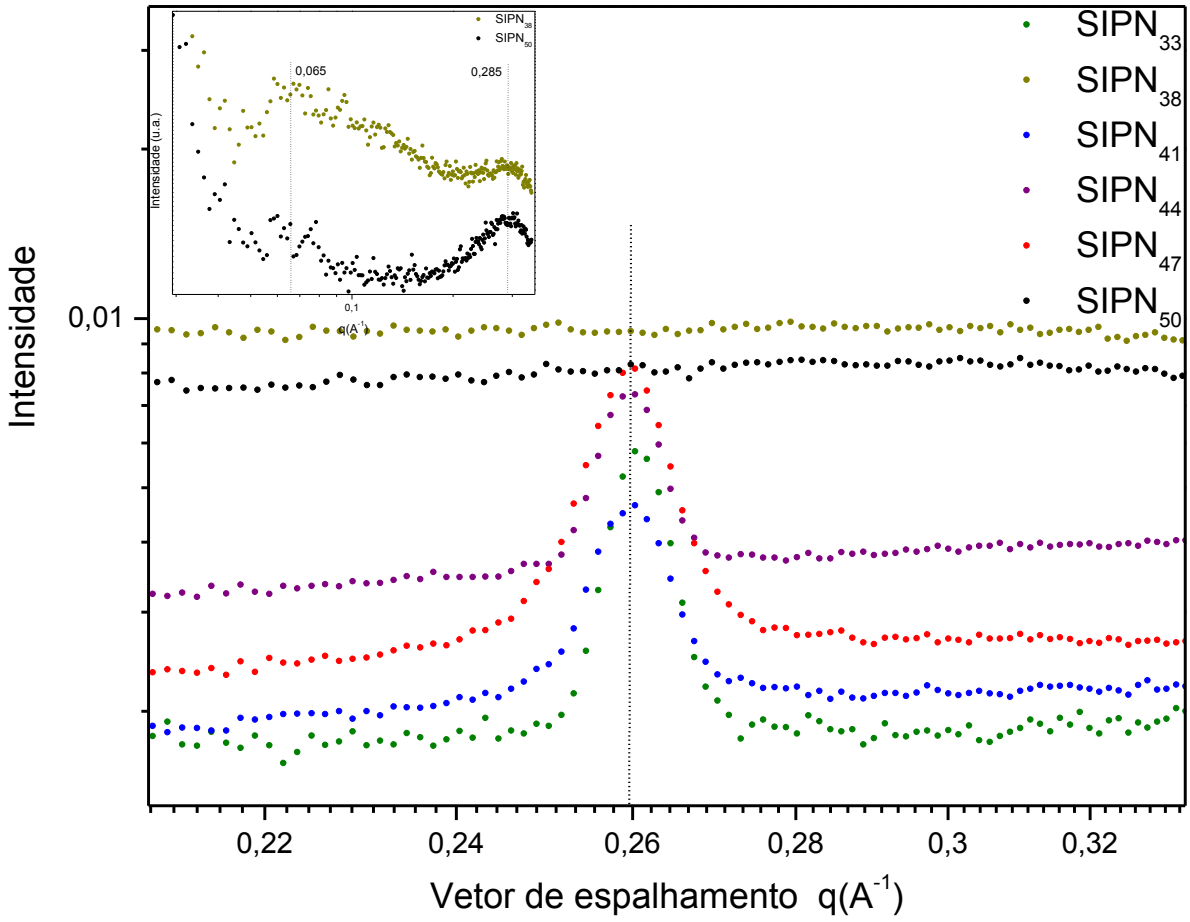


Figura 54. Ampliação da região dos perfis de SAXS atribuída aos agregados das membranas de $SIPN_{33}$ a $SIPN_{50}$. Em destaque a ampliação das $SIPN_{38}$ e $SIPN_{50}$.

A Equação 19, equação semi-empírica proposta por Beaucage [165], pode ser aplicada em toda a curva de espalhamento e foi aplicada para modelar as curvas experimentais deste trabalho ajustando-se os parâmetros P_1, B_1, G1 e R1. O valor de P1, que é a inclinação da reta na região de Porod, é igual a -4.

$$I(q) = G_1 exp^{\left((-R_1^2)\left(\frac{q^2}{3}\right)\right)} + B_1 \left[\frac{\left(\mathrm{erf}\left(q\frac{R_1}{2,44944897}\right)\right)^3}{q}\right]^4 \qquad \textbf{Equação 19}$$

Os parâmetros G1, B1, P1 e R1 são a intensidade de espalhamento de “q” inicial na região de Guinier; intensidade de espalhamento inicial na região de Porod; inclinação da reta na região de Porod e Raio de Giro do agregado, respectivamente.

Os valores calculados através da modelagem das curvas são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Valores dos parâmetros calculados após a modelagem dos perfis de SAXs com a equação 19.

Amostras	Parâmetros			
	G1	B1	Raio (Å)	χ^2
SIPN$_{33}$	57,55	5,7x10^{-6}	300,7 ± 4,4	0,9981
SIPN$_{38}$	15,46	1,5x10^{-7}	435,2 ± 7,4	0,9983
SIPN$_{41}$	27,55	1,0x10^{-7}	348,8 ± 5,8	0,9942
SIPN$_{44}$	7,57	0,5x10^{-7}	341,9 ± 2,3	0,9986
SIPN$_{47}$	10,54	0,9x10^{-7}	340,9 ± 1,1	0,9997
SIPN$_{50}$	1,54	1,5x10^{-7}	616,5 ± 50,7	0,9980

As curvas foram ajustadas mantendo o valor de χ^2 de 0,99, utilizando 30 pontos da curva na região selecionada na Figura 55. Desta forma a sobreposição do ajuste na curva experimental para a obtenção dos valores de R1 obtidos é aceitável no ajuste da curva.

Os raios correspondem aos raios de nanodomínios existentes na matriz. Observou-se que o valor dos raios calculados aumenta com o aumento de PEI nas amostras, o que sugere o aumento dos domínios hidrofílicos na matriz reticulada, gerando agregados maiores observados na região de Guinier. Adicionalmente, como o PEI é bastante ramificado o possível agrupamento deste nanodomínios dentro da matriz faz com que o aumento seja mais visível nas imagens de AFM.

Na região de Porod da Figura 53, em maiores valores de q, alguns trabalhos aplicam a Lei de Porod no estudo da natureza da interface entre as regiões hidrofóbicas e hidrofílicas. Para quantificar a separação dos domínios (hidrofóbico-hidrofílicos) é aplicada ao sistema a Equação 20 [166, 167].

$$\lim_{q\to\infty} q^4\, I(q) = k_p \qquad \textbf{Equação 20}$$

Onde *Kp* é a constante de Porod e *I(q)* é a intensidade de espalhamento. O coeficiente angular da reta é obtido pelo gráfico de ln [q^4 * I(q)] versus q^2 a altos ângulos de espalhamento “q” [168].

Da análise das curvas de ln [q^4 x *I(q)*] *versus* 10q^2 dos Perfis de SAXS para as membranas SIPN foram calculados os valores de inclinação da reta, dados em Å^2,

que indicam o comportamento da variação da distância entre os domínios das duas fases presentes, hidrofílica (PEI) e hidrofóbica (resina epóxi). Os valores dos coeficientes angulares das inclinações das retas encontram-se na Tabela 18.

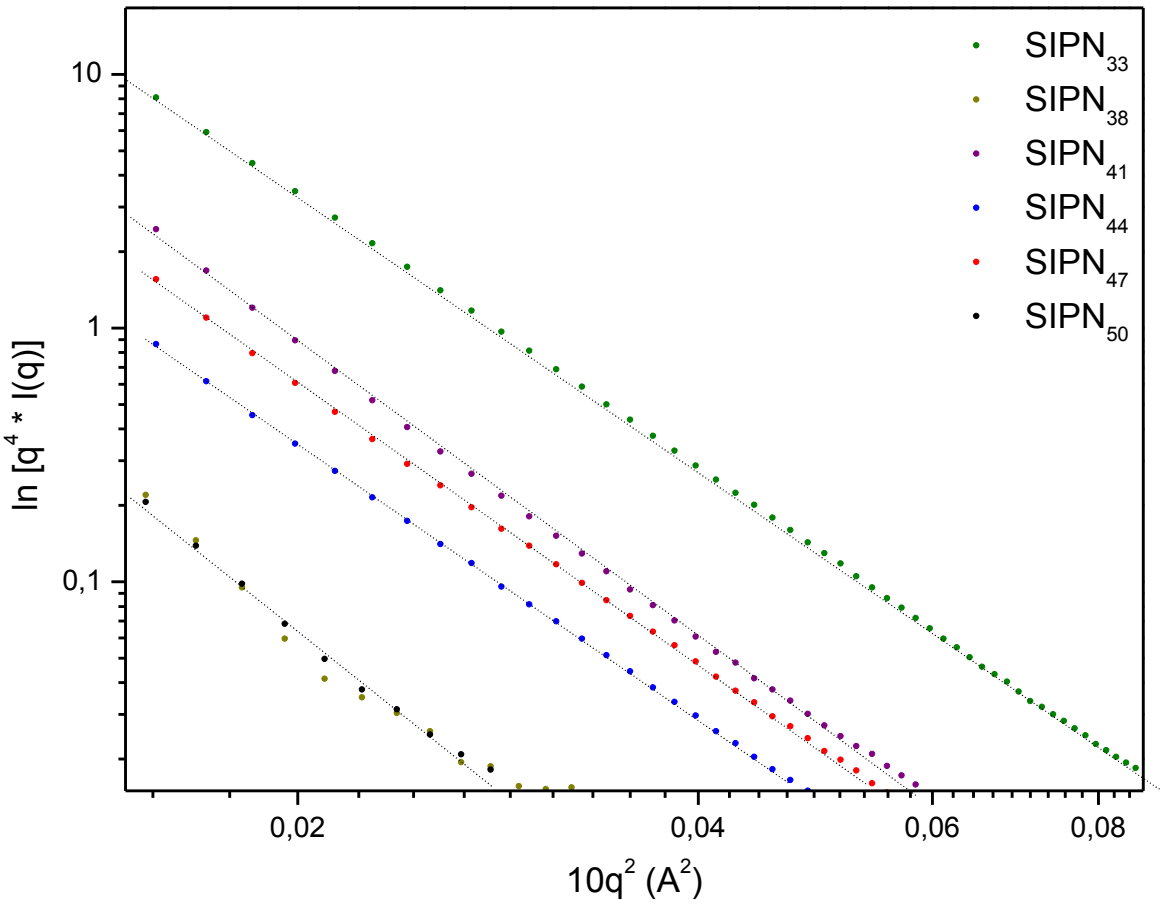


Figura 55. Gráfico de ln [q^4 * I(q)] versus $10q^2$ para os perfis de SAXS, das membranas de $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$.

Tabela 18. Valores das inclinações da reta do gráfico de ln [q^4 * I(q)] versus q^2, Figura 55.

Amostra	Inclinação da reta	χ^2
$SIPN_{33}$	3,41 ± 0,05 $Å^2$	0,977
$SIPN_{38}$	6,92 ± 0,26 $Å^2$	0,964
$SIPN_{41}$	5,42 ± 0,11 $Å^2$	0,956
$SIPN_{44}$	5,56 ± 0,12 $Å^2$	0,946
$SIPN_{47}$	5,40 ± 0,11 $Å^2$	0,986
SIPN50	7,09 ± 0,25 Å2	0,988

Esse valor das inclinações indica o comportamento da variação da distância entre as duas diferentes fases presentes no sistema com o aumento da concentração de PEI nas SIPNs. O valor das inclinações das retas da amostra $SIPN_{33}$ para a amostra $SIPN_{38}$ dobra. Para as amostras de $SIPN_{38}$ a $SIPN_{47}$, os valores se mantêm similares, aumentando cerca de 27% para a amostra $SIPN_{50}$.

Embora os valores das inclinações calculados indiquem que as distâncias entre as interfaces (domínios hidrofóbicos e hidrofílicos) seguem uma tendência de aumento com a concentração de PEI na matriz epóxi, os valores encontrados são menores ou parecidos com valores apresentados na literatura. Valores abaixo de $1nm^2$ indicam uma estrutura mais compacta ou mais coesa com relação à matriz epóxi resultando em nível macroscópico na transparência das membranas.

Em trabalhos similares a este, Li e colaboradores [169] estudaram a morfologia do SPEEKK com diferentes graus de sulfonação adicionando concentrações iguais de nanopartículas de prata nas amostras. O sistema foi estudado por SAXs e AFM. Da análise da região de Porod dos perfis de SAXs foi inferido o comportamento de variação da distância entre os domínios hidrofílicos e hidrofóbicos. Os valores de q^2 dos perfis SAXS das membranas de SPEEKK-1 a SPEEKK-3, do menor grau de sulfonação para o maior grau de sulfonação, foram de 1,43 a 1,57 nm^2, respectivamente, indicando o aumento da espessura de interface entre as fases hidrofóbica e hidrofílica das estruturas de SPEEKK com o grau de sulfonação.

Zang e colaboradores [170] estudaram a morfologia de uma blenda polimérica composta por PBI e SPEEK variando a concentração de PBI de 5 e 15% m/m e comparando o estudo com os resultados da análise para o SPEEK puro. As amostras foram estudadas por SAXs quanto à interação das duas fases, os grupos sulfônicos do SPEEK e os grupos amina do PBI, analisando-se as inclinações das retas. Esses valores foram de 1,34, 1,28 e 1,20 $nm^{2,}$ para o SPEEK puro e com adição de 5 e 15% de PBI (m/m), respectivamente. A distância entre as duas interfaces (hidrofóbica e hidrofílica) mostrou uma tendência a diminuir com o aumento de PBI na membrana. Os autores atribuem o fato à formação de ligação hidrogênio entre os dois polímeros, o que o torna mais compacto.

Na Figura 54 foram mostrados os perfis de SAXS para todas as membranas SIPN, na região de altos valores de “q” onde foi possível ver a presença de picos em 0,26 e 0,29 Å $^{-1}$, para as membranas de $SIPN_{33}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{38}$ e $SIPN_{50}$, respectivamente. A presença desses picos em altos valores de “q” é atribuída à correlação entre as estruturas cristalinas de menor tamanho que se organizam dentro das estruturas monodispersas maiores indicadas pelo platô da Região de Guinier. Podem ser atribuídas à formação da estrutura cristalina do PEI e/ou à alta hidratação dessas estruturas.

O valor de q (Å^{-1}) máximo nos perfis de SAXS é correlacionado à distância entre estruturas altamente cristalinas. Na Figura 54, para as amostras, $SIPN_{38}$ e $SIPN_{50}$, são observados dois picos, um na região de baixos ângulos a 0,065 e outro na região de 0,29 Å^{-1}.

Os valores de máximos dos picos do vetor de espalhamento, q, foram utilizados para calcular o $d_{máx}$ das estruturas cristalinas de PEI dispersas na matriz epóxi pela Equação 14. Tais valores se encontram na Tabela 19.

Tabela 19. Dados de q_1, q_2, d_1, d_2 calculados para a série de membranas de $SIPN_x$.

Membranas	q_1 (Å^{-1})	q_2 (Å^{-1})	d_1 (Å)	d_2(Å)
$SIPN_{33}$	-	0,26	-	24,15
$SIPN_{38}$	0,065	0,29	96,61	21,65
$SIPN_{41}$	-	0,26	-	24,15
$SIPN_{44}$	-	0,26	-	24,15
$SIPN_{47}$	-	0,26	-	24,15
$SIPN_{50}$	0,065	0,29	96,61	21,65

Os valores de $d_{máx}$ calculados são da ordem de 24,15 Å. Essas distâncias estão correlacionadas com as dimensões da estrutura cristalina do PEI. Nas amostras $SIPN_{38}$ e $SIPN_{50}$ foram observados dois picos, como descrito anteriormente, o primeiro com menor intensidade e o segundo com a mesma intensidade que as demais amostras, em 0,065 e 0,29 Å, respectivamente. Estes valores estão associados ao longo período do PEI na literatura [171], uma vez que o PEI é cristalino ou tende a se agrupar formando regiões ricas em PEI. O pico em

menores valores de q (q = 0,065 A^{-1}) é atribuído ao longo período, que é observado na região de 0,04 a 0,08 $Å^{-1}$. Para polímeros perfluorados, o longo período destes agregados são maiores que os relatados nas amostras deste trabalho, portanto, as membranas $SIPN_{38}$ e $SIPN_{50}$ apresentam uma morfologia menos ordenada e mais dispersa, pois a região de longo período compreende a região cristalina mais a região amorfa. Por outro lado à distância máxima de 21,65 e 24,15 Å, para o PEI é atribuída espessura lamelar altamente ordenada.

Na literatura, no trabalho de Hashida e colaboradores [172], o longo período calculado para o PEI foi de 67 a 159 Å e a espessura lamelar cristalina do PEI de 30 Å para todas as simulações com as diferentes concentrações de água na estrutura. Portanto, o valor de 97 Å obtido neste trabalho é a soma da fase cristalina e fase amorfa, o qual é ilustrado na figura 56 sendo um valor intermediário aos encontrados no trabalho de Hashida e colaboradores.

Nas amostras SIPN estudadas neste trabalho é possível sugerir que as espessuras lamelares das estruturas cristalinas do PEI são da ordem de 22 a 24 Å. E a espessura lamelar do longo período para as amostras de $SIPN_{38}$ e $SIPN_{50}$ são da ordem de 97 Å. As demais amostras apresentam sinais muito fracos na mesma região estudada nos perfis das amostras de $SIPN_{38}$ e $SIPN_{50}$, portanto, um estudo mais detalhado modificando as condições de análise das amostras seja necessário para esclarecer a morfologia do PEI na SIPN.

Uma proposta sugerida para a nanoestrutura das amostras SIPN é mostrada na Figura 56. Esta reporta a representação esquemática dos nanodomínios propostos pela caracterização de SAXS e suas correlações. Na primeira região, que corresponde à região de Guinier e Porod, os nanodomínios correlacionados correspondem a regiões de alta densidade de PEI formando estruturas esféricas, da ordem de no máximo 60 nm (raio de giro) como calculado para a amostra de $SIPN_{50}$. Estas são regiões de aglomerados representando nanodomínios hidrofílicos dispersos na matriz epóxi hidrofóbica, o que concorda com as análises de AFM.

Uma estrutura cristalina que possivelmente se originou pela reorganização e cristalização do PEI, dentro dos aglomerados maiores e foi indicada pelos picos observados nos perfis de SAXS em maiores valores de q é mostrada. A figura mostra ainda estruturas esféricas menores correspondentes ao longo período e à espessura lamelar do PEI, obtendo-se assim as estruturas hierárquicas para a SIPN não sulfonada.

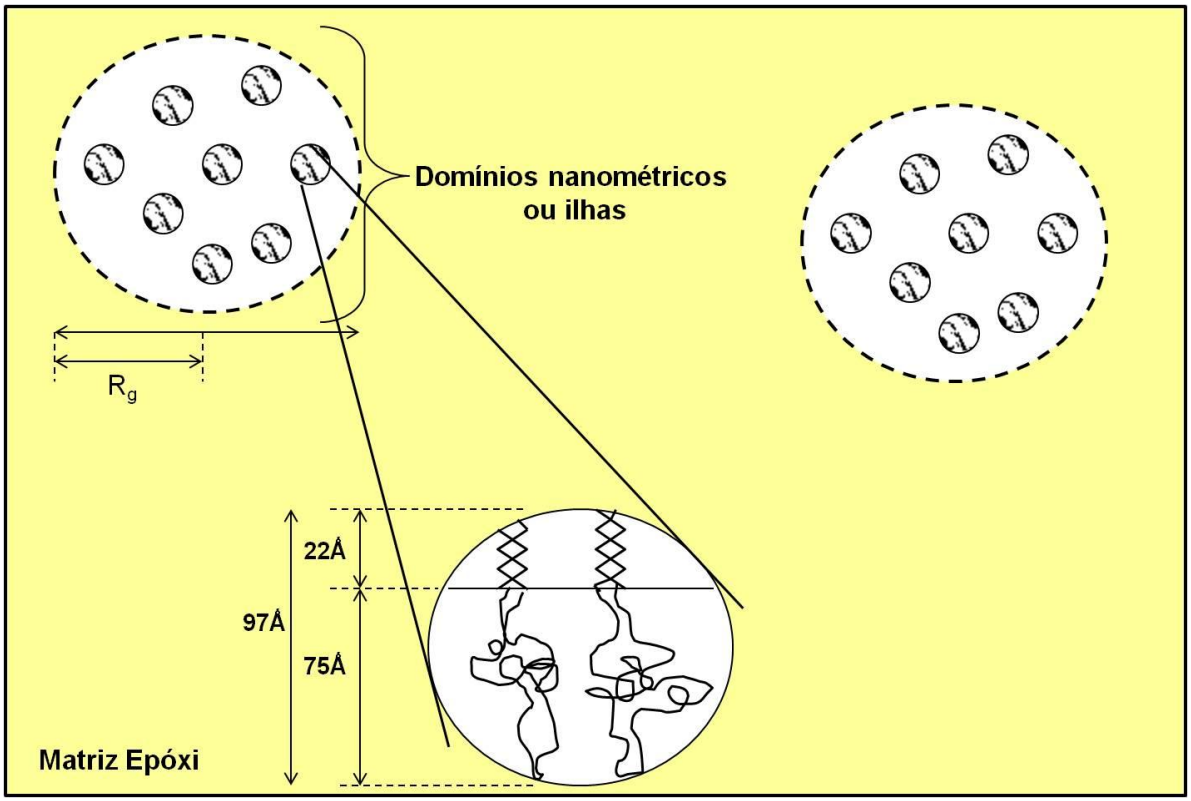


Figura 56. Representação esquemática das nanoestruturas hierárquicas na série de membranas de $SIPN_x$ com base nos estudos de SAXS.

4.1.9.1 Perfis de SAXS das amostras $SIPN_{47}SO_3H$ nas razões 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, agente sulfonante:estireno

Na Figura 57 são mostrados os perfis de SAXS para as membranas de $SIPN_{47}$ e $SIPN_{47}$-SO_3H nas razões 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4 agente sulfonante:estireno, onde se observam três diferentes regiões, similarmente às membranas não sulfonadas.

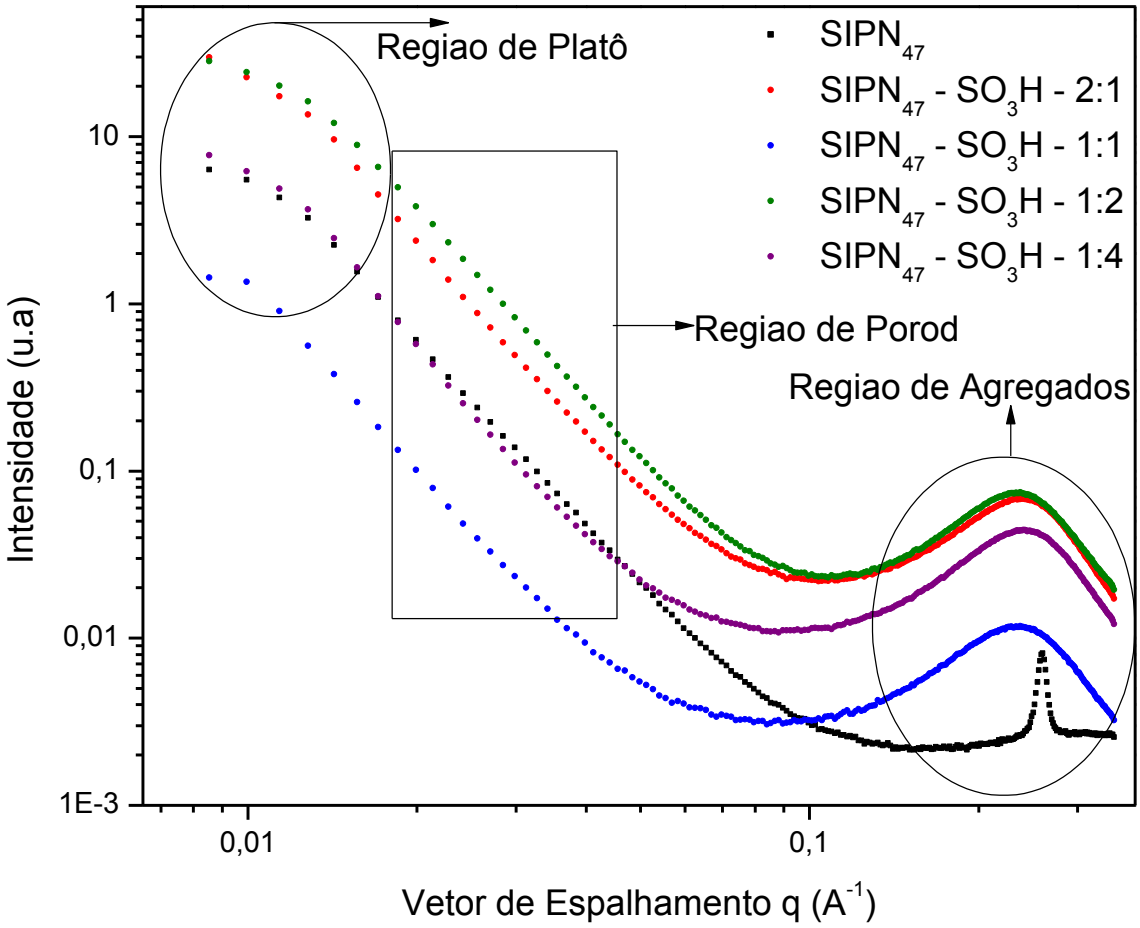


Figura 57. Perfis de SAXS das membranas $SIPN_{47}$ e $SIPN_{47}SO_3H$ 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4 agente sulfonante:estireno.

Em baixos ângulos de espalhamento do vetor q observa-se uma tendência à formação de platô. A tendência à formação de platô está presente em todas as amostras na região de Guinier, indicando a presença de aglomerados monodispersos. Em maiores valores de q a inclinação da reta é de -4, ou seja, na região de Porod há indício de que a forma destes agregados é esférica e que a região de interface entre os domínios hidrofóbico-hidrofílicos ocorre de forma abrupta.

Do estudo dessa região pode-se avaliar o raio de giro destes agregados maiores presentes nas membranas $SIPN_{47}$. Os tamanhos destes agregados são por definição maiores que os agregados iônicos que são observados nos perfis de SAXS para valores maiores de q, onde aparece um pico.

Os perfis de SAXS foram modelados de acordo com a Equação 19 obtendo-se o melhor ajuste e definidos os parâmetros ao sistema. Os valores calculados através da modelagem das curvas são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20. Valores dos parâmetros G1, B1, Raio (Å) e χ^2 após a modelagem dos perfis de SAXs.

Amostras	Parâmetros			
	G_1	B_1	Raio (Å)	χ^2
$SIPN_{47}$	10,54	$0,9x10^{-7}$	340,9 ± 1,1	0,9997
$SIPN_{47}$-SO_3H-2:1	60,24	$4,0x10^{-7}$	170,9 ± 2,0	0,9993
$SIPN_{47}$-SO_3H-1:1	51,46	$3,4x10^{-7}$	178,8 ± 0,8	0,9952
$SIPN_{47}$-SO_3H-1:2	47,96	$0,6x10^{-7}$	167,8 ± 2,2	0,9975
$SIPN_{47}$-SO_3H-1:4	15,48	$0,4x10^{-7}$	171,2 ± 6,4	0,9954

As curvas foram ajustadas sempre mantendo o valor de χ^2 de 0,99, utilizando 30 pontos nas duas regiões selecionadas na Figura 56, desta forma a sobreposição da modelagem no ajuste da curva experimental para a obtenção dos parâmetros é aceitável no ajuste.

Da análise da Tabela 20, observa-se que os valores dos raios de giro calculados diminuíram após a reação de sulfonação com relação à amostra não sulfonada (340 Å), por outro lado, com diferentes razões de sulfonação os raios de giro calculados permaneceram iguais, por volta de 170 Å. Esta diminuição dos nanodomínios sugere uma maior correlação entre eles, devido ao aparecimento de um pico largo na região de altos valores de q.

Para o sistema sulfonado, na região de Porod a inclinação da curva sendo -4 indica, da mesma forma que para o sistema apenas reticulado, que os agregados são densos e a região de junção entre os domínios hidrofóbico-hidrofílicos ocorre de forma abrupta pelo contraste com a suposta região mais plana da matriz epóxi e as formações globulares/esféricas da parte hidrofílica, PEI, ou grupos sulfônicos nas amostras sulfonadas.

A região destacada pelo retângulo foi analisada pela Lei de Porod tomando a inclinação da reta como -4. Morfologicamente isso significa que a região de interface dos domínios presentes na SIPN ocorre de forma abrupta, devido à diferença de densidade que há nas duas regiões propostas no sistema SIPN estudado.

Um estudo mais detalhado dos perfis de SAXS na região de Porod foi realizado aplicando a relação da Equação 16 ln $[q^4 \times I(q)]$ *versus* $10q^2$. Obtém-se

uma reta (Figura 58), de cujo coeficiente angular infere-se a variação da distância entre os domínios. Os valores de inclinação calculados encontram-se na Tabela 21.

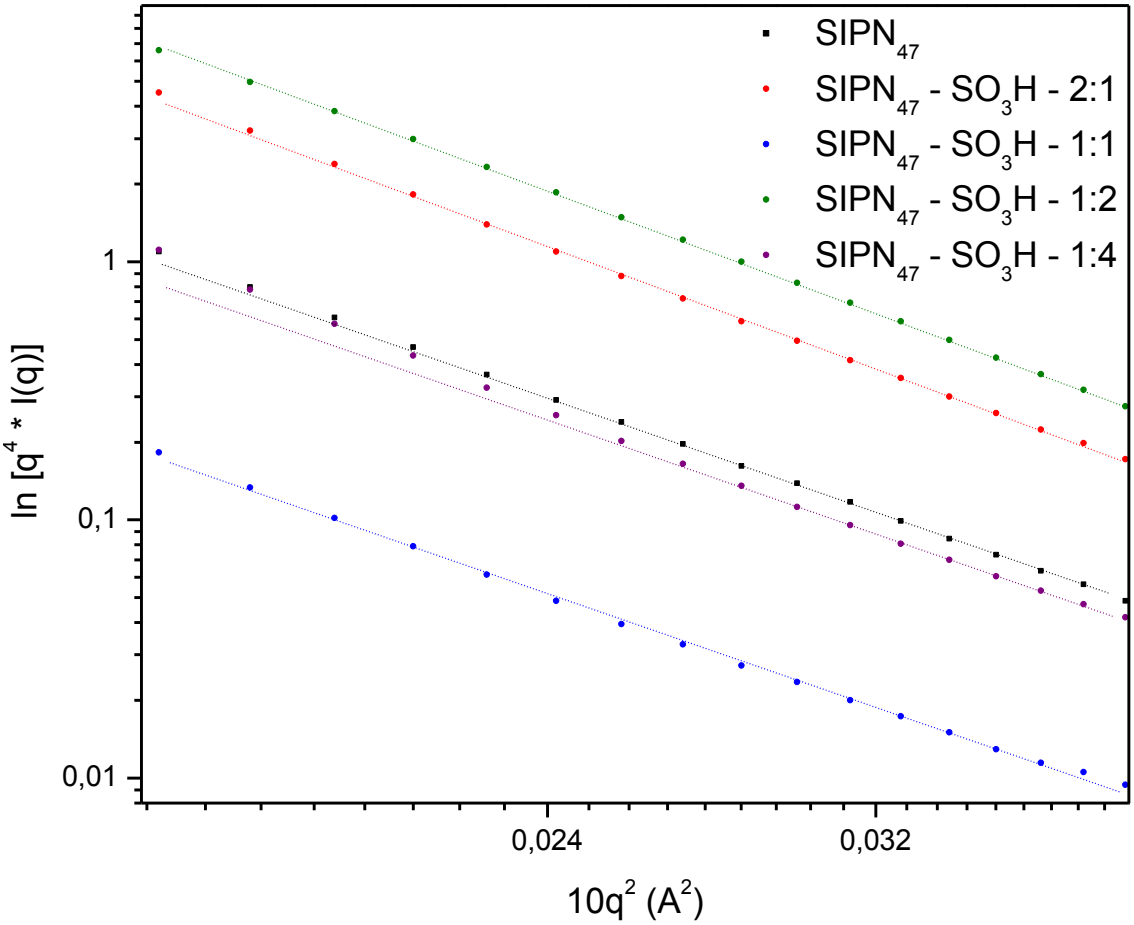


Figura 58. Perfis de SAXS das membranas de $SIPN_{47}$ e as membranas sulfonadas de $SIPN_{47}$ 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4 agente sulfonante:estireno.

Tabela 21. Mostram os valores das distâncias entre domínios nas membranas de SIPN.

Amostra	Inclinação das retas	χ^2
$SIPN_{47}$	5,40 ± 0,11 Å^2	0,986
$SIPN_{47}$-SO_3H-2:1	6,17 ± 0,21 Å^2	0,989
$SIPN_{47}$-SO_3H-1:1	6,89 ± 0,26 Å^2	0,986
$SIPN_{47}$-SO_3H-1:2	9,18 ± 0,42 Å^2	0,917
$SIPN_{47}$-SO_3H-1:4	6,87 ± 0,24 Å^2	0,987

Pelos cálculos realizados, os domínios hidrofóbico-hidrofílicos aumentam com relação à amostra não sulfonada. Porém, para as amostras com diferentes graus de sulfonação há indicação de que a distância entre os domínios hidrofóbico-hidrofílicos se mantém similar, exceto para a amostra $SIPN_{47}SO_3H$-1:2, que possui o maior valor calculado de 9,18 $Å^2$. De acordo com os fatores já discutidos anteriormente, conclui-se que as amostras $SIPN_{47}$-SO_3H-2:1, $SIPN_{47}$-SO_3H-1:1, $SIPN_{47}$-SO_3H-1:2 e $SIPN_{47}$-SO_3H-1:4, apresentam a mesma característica das amostras não sulfonadas, uma boa coesão das fases que reflete na estabilidade dimensional das membranas observada e confirmando a presença dos grupos sulfônicos inseridos na matriz epóxi.

Na terceira região dos perfis de SAXS (Figura 59), onde se encontram os picos largos em altos valores de q,os picos são atribuídos à presença dos agregados iônicos formados pelos clusters de $–SO_3H$.

Foi realizada para os perfis SAXS das amostras $SIPN_{47}$ e $SIPN_{47}SO_3H$ 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4 uma modelagem da curva experimental aplicando a equação semi-empírica proposta por Beaucage [166], Equação 21. Os perfis de SAXS foram modelados obtendo-se o melhor ajuste e foram definidos os parâmetros do sistema. Os valores calculados através da modelagem das curvas são mostrados na Tabela 24.

$$I(q) = G_1 exp^{\left((-R_1^2)\left(\frac{q^2}{3}\right)\right)} + B_1 \left[\frac{\left(\mathrm{erf}\left(q\frac{R_1}{2{,}44944897}\right)\right)^3}{q}\right]^4 \cdot \left\{\frac{1}{1 + k\left[\frac{3(((sen(qd) - (qd)(\cos(qd)))}{(qd)^3}\right]}\right\}$$

Equação 21.

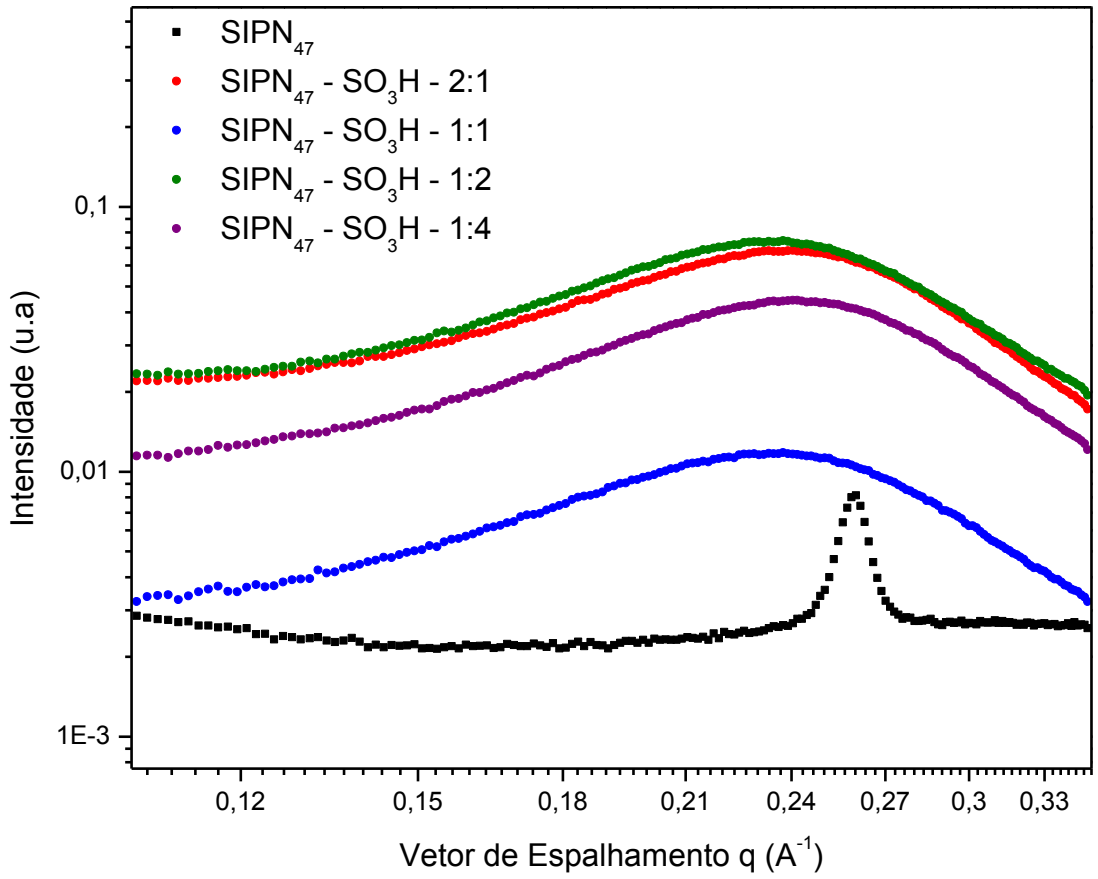


Figura 59. Perfis de SAXS das membranas $SIPN_{47}$ e $SIPN_{47}SO_3H$ 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, agente sulfonante:estireno.

Tabela 22. Valores dos parâmetros calculados após a modelagem dos perfis de SAXs com a equação 21.

Amostras	Parâmetros					
	G1	B1	Rg (Å)	k	$d_{máx}$(Å)	χ^2
$SIPN_{47}$-SO_3H-2:1	0,083	$0{,}01 \times 10^{-7}$	6,00 ± 0,05	4,93	22,76 ± 0,02	0,9998
$SIPN_{47}$-SO_3H-1:1	0,010	$0{,}04 \times 10^{-7}$	5,52 ± 0,07	4,91	23,35 ± 0,05	0,9998
$SIPN_{47}$-SO_3H-1:2	0,078	$0{,}06 \times 10^{-7}$	5,61 ± 0,02	4,83	23,44 ± 0,09	0,9996
$SIPN_{47}$-SO_3H-1:4	0,047	$0{,}04 \times 10^{-7}$	5,53 ± 0,03	4,71	23,76 ± 0,03	0,9997

Os parâmetros calculados pela Equação 21 são G1, B1, P1 e R1, k e $d_{máx}$ definidos como: intensidade de espalhamento de “q” inicial na região de Guinier, intensidade de espalhamento inicial na região de Porod, inclinação da reta na região de Porod e Raio de Giro (R_g), fator de empacotamento e distância máxima de correlação entre os agregados, respectivamente. O valor de P1 que é a inclinação

no final da curva depois do pico foi fixado em 4 assumindo que o fator de forma é definido pela Lei de Porod, ou seja, os agregados iônicos presentes nestes nanodomínios apresentam-se sob forma esférica.

A modelagem das curvas na região do pico foi satisfatória obtendo-se valores de erros experimentais abaixo de 0,0001%.

Os valores de Rg são de aproximadamente 1 nm o que condiz com os valores de agregados iônicos relatados na literatura por volta de 2 nm [173]. O fator de empacotamento (k) diminui com a diminuição de grupos sulfônicos inseridos nas membranas, sugerindo que quanto menor o número de grupos hidrofílicos, maior será o volume livre. O maior valor de k de 4,93 foi obtido para a amostra $SIPN_{47}SO_3H$-2:1, o que era esperado, pois é a amostra que possui maior grau de sulfonação. O valor teórico máximo de k é de 5,9, o que indica que as membranas sulfonadas estão bem empacotadas possuindo uma distância entre os nanodomínios de grupos sulfônicos de 2,3 nm para todas as amostras analisadas, de acordo com o cálculo empregado do “interparticle model”.

Estudos semelhantes são relatados na literatura. Li e colaboradores [174] estudaram a morfologia de membranas sulfonadas baseadas em poli (éter éter cetona cetona) (SPEEKK) com diferentes graus de sulfonação, com objetivo de determinar e quantificar as regiões de domínios hidrofóbicos e hidrofílicos através de análises de SAXS e AFM. Os autores confirmaram domínios hidrofóbicos (região clara) e hidrofílicos (região escura) através de imagens topográficas das membranas. Desta forma foi possível dizer que as regiões tornam-se mais escuras e mais largas com o aumento do grau de sulfonação, essas variações são de grande influência para o comportamento de transporte das membranas. Nos perfis de SAXS para as amostras analisadas foi observado que os picos de agregados iônicos foram de 0,1368 $Å^{-1}$ para a amostra com o maior grau de sulfonação e a distância máxima de correlação entre os grupamentos sulfônicos foi de 45,91 Å.

Song e colaboradores [175] estudaram a morfologia de membranas sulfonadas baseadas em PEEK com vários graus de sulfonação por meio de SAXS. Os autores observaram que os picos de agregados iônicos nos perfis de SAXS ocorrem em maiores ângulos de espalhamento do vetor q de 0,28 e 0,35$Å^{-1}$, para a amostra com maior concentração de grupos sulfônicos. Foi observado que a distância entre centros iônicos diminui com o aumento de grupos sulfônicos. A distância máxima nos grupos ionoméricos calculados por Song e colaboradores

foram de 23 a 18 Å, sendo que 18 Å foi a menor distância calculada para a membrana que continha maior concentração de grupos sulfônicos.

Nos perfis de SAXS das amostras estudadas as distâncias máximas obtidas através das simulações foi de 23 Å, o que mostra a mesma correlação apresentada nos trabalhos de Song e colaboradores e de Zang e colaboradores indicando uma maior conetividade entre os grupos sulfônicos, podendo ocasionar o aumento da retenção de água nestes nanodomínios e possivelmente aumento da condutividade protônica nestas membranas.

Alguns trabalhos relatam que com o aumento da concentração de grupos iônicos ocorre também a diminuição de distância entre os centros iônicos, o que também acontece com a distância de correlação dos agregados maiores geralmente para sistemas polidispersos [176].

Zhang e colaboradores [177] estudaram membranas compósitas baseadas em poli (éter éter cetona) sulfonada (SPEEK) com poli benzimidazol (PBI). Os autores sugeriram que as microestruturas influenciam nas propriedades das membranas, especialmente a distribuição espacial dos clusters iônicos. Foi estudada a conectividade e os tamanhos dos domínios hidrofóbicos e hidrofílicos, o qual pode variar de acordo com a inserção de PBI no SPEEK. Através da análise de SAXS foram calculados os tamanhos dos domínios hidrofílicos, que mostraram uma tendência decrescente com o aumento da concentração de PBI. A distância diminuía logo as membranas de compósito ficaram mais compactas e com menor segregação de fase entre os nanodomínios.

Eisenbreg e colaboradores [178] estudaram o comportamento de agregados de grupos sulfônicos em polímeros orgânicos, ele sugeriu que os agregados de grupos sulfônicos podem constituir uma via de transporte de cátions ou íons através de um canal de grupos iônicos.

Através do estudo e modelagem dos perfis de SAXS no presente trabalho foi possível sugerir uma estrutura hierárquica sobre a nanoestrutura das membranas sulfonadas, a qual é mostrada na Figura 60.

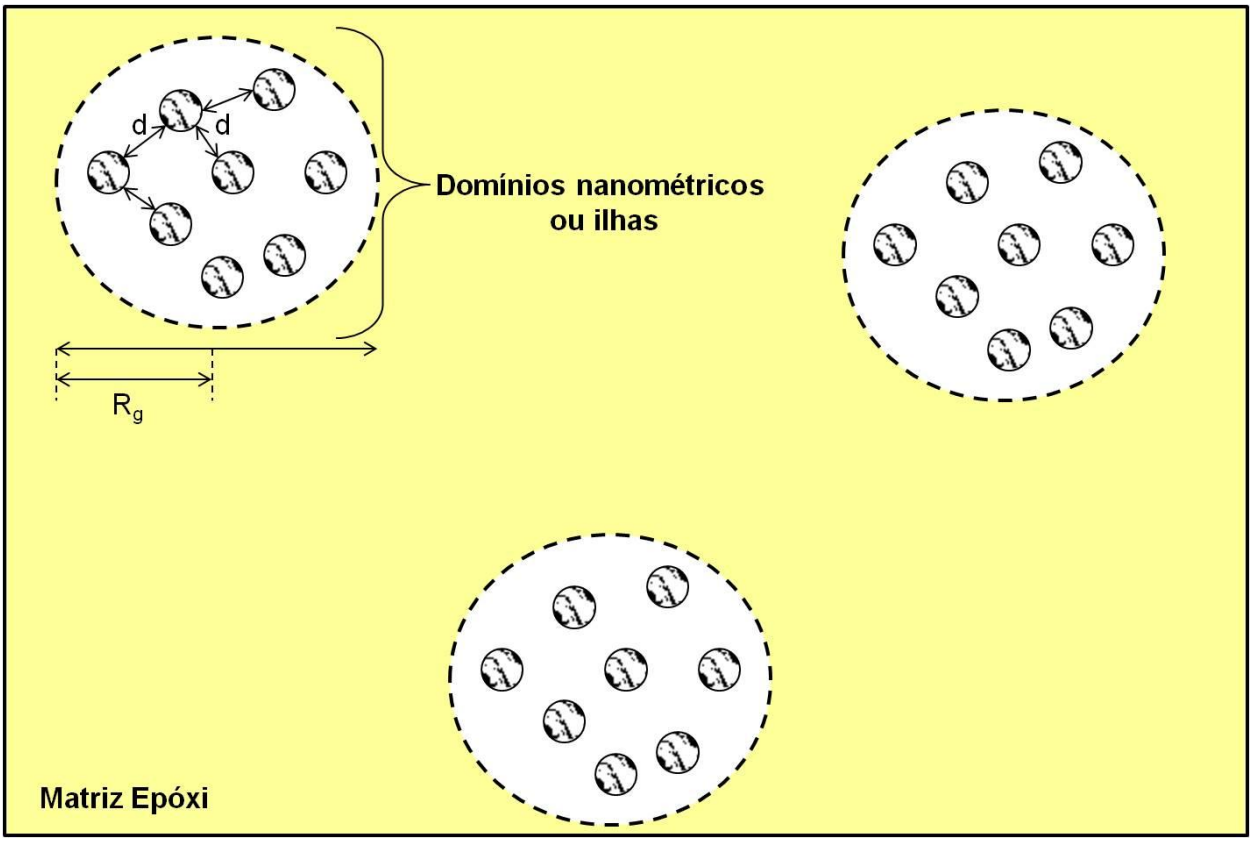


Figura 60. Representação esquemática das nanoestruturas hierárquicas nas membranas da série $SIPN_xSO_3H$.

Na Figura 60 é mostrada a representação esquemática das nanoestruturas caracterizadas por SAXS e suas correlações. A primeira região analisada sob o ponto de vista das Leis de Guinier e Porod foi atribuída a nanodomínios hidrofílicos, como ilhas ou clusters. O maior tamanho de raio de giro calculado para as membranas sulfonadas foi de 178 Å ($SIPN_{47}$-SO_3H-1:1), embora os valores dos raios permaneçam constantes, quanto ao formato destes agregados, estes são esféricos e possuem de superfície lisa.

Uma segunda região é relativa aos grupos sulfônicos, ou domínios iônicos, que por serem hidrofílicos tendem a se direcionar aos domínios hidrofílicos de PEI na matriz epóxi. Os valores dos agregados iônicos calculados estão de acordo com valores encontrados na literatura para membranas poliméricas sulfonadas [179].

As distâncias entre os grupos de iônicos (-SO_3H) de todas as SIPN estudadas são da ordem de 23Å, e o valor da inclinação da curva ln [q^4 x *I(q)*] *versus* $10q^2$ que pode ser relacionada com a separação de fase entre os nanodomínios foi de 7Å^2, um pouco maior do que para as membranas não sulfonadas. Esse aumento pode

causar variações na separação de fase podendo levar a variações morfológicas na nanoestrutura das SIPN alterando a rugosidade e a opacidade das mesmas.

As alterações das distâncias entre os nanodomínios hidrofílicos podem levar a alterações das propriedades de intumescimento em água, de condutividade protônica e de estabilidade térmica e dimensional das membranas poliméricas. Podem levar a grandes variações no caminho percorrido pelo próton através das membranas, podendo ser decisivo para o sucesso ou não de novas rotas de síntese para membranas trocadoras de próton.

4.1.10 Teor de Absorção de Água

Pedaços de membranas de 1 cm^2 de amostras não sulfonadas e sulfonadas foram secas na estufa a uma temperatura de 120 ^oC até peso constante. Este peso é tomado como o peso seco da amostra. A seguir a membrana foi imersa em água deionizada à temperatura ambiente por 24 horas e também em metanol à temperatura ambiente (~25 ^oC).

As porcentagens de absorção de água para todas as amostras são mostradas nas Tabelas 23 a 29.

Tabela 23. Absorção de água para as membranas $SIPN_{29}$ e $SIPN_{29}SO_3H$.

Membrana	massa úmida (g)	massa seca (g)	% Absorção H_2O
$SIPN_{29}$	0,0187	0,0137	36,50
$SIPN_{29}SO_3H$ (1:4)	0,198	0,171	15,80
$SIPN_{29}SO_3H$ (1:2)	0,289	0,254	13,78
$SIPN_{29}SO_3H$ (1:1)	0,0384	0,0321	19,6262
$SIPN_{29}SO_3H$ (2:1)	0,0126	0,0095	32,6316

Tabela 24. Absorção de água para as membranas $SIPN_{33}$ e $SIPN_{33}SO_3H$.

Membrana	massa úmida (g)	massa seca (g)	% Absorção H_2O
$SIPN_{33}$	0,0198	0,0145	36,55
$SIPN_{33}SO_3H$ (1:4)	0,425	0,375	13,3333
$SIPN_{33}SO_3H$ (1:2)	0,0312	0,0274	13,8686
$SIPN_{33}SO_3H$ (1:1)	0,0505	0,0421	19,9525
$SIPN_{33}SO_3H$ (2:1)	0,0778	0,0598	30,1003

Tabela 25. Absorção de água para as membranas $SIPN_{38}$ e $SIPN_{38}SO_3H$.

Membrana	massa úmida (g)	massa seca (g)	% Absorção H_2O
$SIPN_{38}$	0,045	0,032	40,65
$SIPN_{38}SO_3H$ (1:4)	0,0287	0,0211	36,019
$SIPN_{38}SO_3H$ (1:2)	0,0219	0,0165	32,7273
$SIPN_{38}SO_3H$ (1:1)	0,0483	0,0346	39,5954
$SIPN_{38}SO_3H$ (2:1)	0,0281	0,0203	38,4236

Tabela 26. Absorção de água para as membranas $SIPN_{41}$ e $SIPN_{41}SO_3H$.

Membrana	massa úmida (g)	massa seca (g)	% Absorção H_2O
$SIPN_{41}$	0,0165	0,0114	44,37
$SIPN_{41}SO_3H$ (1:4)	0,0361	0,0329	9,72644
$SIPN_{41}SO_3H$ (1:2)	0,0512	0,0463	10,5832
$SIPN_{41}SO_3H$ (1:1)	0,0634	0,0535	18,5047
$SIPN_{41}SO_3H$ (2:1)	0,0647	0,0502	28,8845

Tabela 27. Absorção de água para as membranas $SIPN_{44}$ e $SIPN_{44}SO_3H$.

Membrana	massa úmida (g)	massa seca (g)	% Absorção H_2O
$SIPN_{44}$	0,0433	0,0302	43,38
$SIPN_{44}SO_3H$ (1:4)	0,0346	0,0247	40,081
$SIPN_{44}SO_3H$ (1:2)	0,398	0,246	61,788
$SIPN_{44}SO_3H$ (1:1)	0,289	0,118	144,915
$SIPN_{44}SO_3H$ (2:1)	0,593	0,199	197,99

Tabela 28. Absorção de água para as membranas $SIPN_{47}$ e $SIPN_{47}SO_3H$.

Membrana	massa úmida (g)	massa seca (g)	% Absorção H_2O
$SIPN_{47}$	0,0356	0,0237	50,21
$SIPN_{47}SO_3H$ (1:4)	0,0252	0,014	80,00
$SIPN_{47}SO_3H$ (1:2)	0,0776	0,0444	74,77
$SIPN_{47}SO_3H$ (1:1)	0,0589	0,0238	147,47
$SIPN_{47}SO_3H$ (2:1)	0,0643	0,0234	174,78

Tabela 29. Absorção de água para as membranas $SIPN_{50}$ e $SIPN_{50}SO_3H$.

Membrana	massa úmida (g)	massa seca (g)	% Absorção H_2O
$SIPN_{50}$	0,0584	0,0321	81,93
$SIPN_{50}SO_3H$ (1:4)	0,02	0,014	42,86
$SIPN_{50}SO_3H$ (1:2)	0,0423	0,028	51,07
$SIPN_{50}SO_3H$ (1:1)	0,0281	0,0184	52,72
$SIPN_{50}SO_3H$ (2:1)	0,0534	0,0307	73,94

Os valores de absorção de água para a série de membranas não sulfonadas da $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$ variou entre 36,00 e 81,93%, respectivamente, sendo que o aumento de absorção de água ocorreu com o aumento de concentração de PEI nas membranas. Esse comportamento era esperado, pois o número de grupos hidrofílicos dentro da matriz polimérica aumentou significativamente, corroborando as análises de FTIR, AFM e TGA. Para a análise de TGA a retenção a altas temperaturas (T>240ºC) chega a um máximo de 10% em massa para a membrana $SIPN_{50}$. A Figura 61 mostra o comportamento de absorção da água com o aumento da concentração de PEI nas membranas.

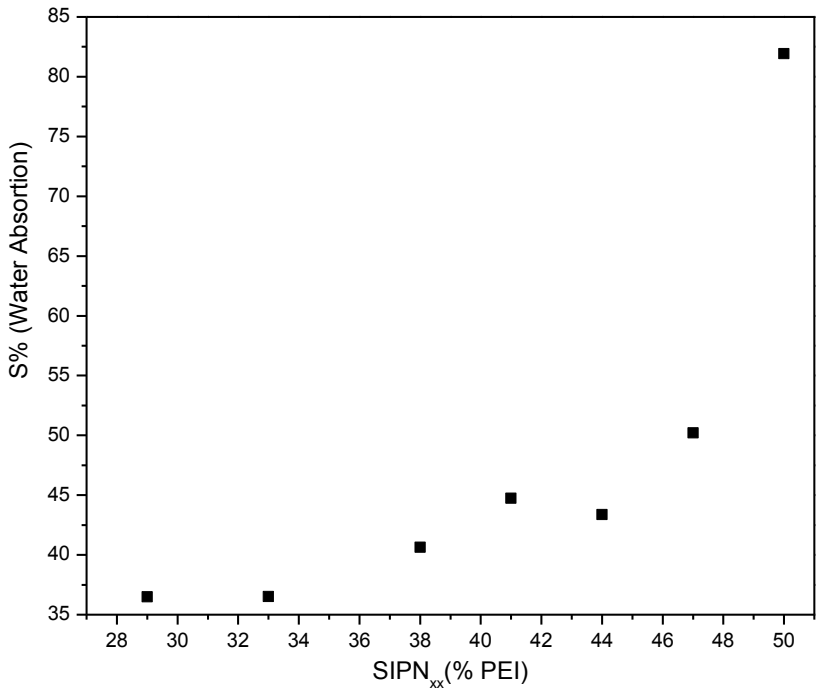


Figura 61. Comportamento de absorção de água com a composição de PEI nas SIPN.

Para as amostras sulfonadas houve um aumento na absorção de água com o aumento da razão de agente sulfonante:estireno, ou seja, com o aumento do caráter hidrofílico das membranas sulfonadas.

Para as membranas $SIPN_XSO_3H$ observa-se uma tendência ao aumento na absorção de água com a composição de PEI, porém, estes apresentam comportamento oscilante. Os valores foram similares para as amostras $SIPN_{29}SO_3H$, $SIPN_{33}SO_3H$ e $SIPN_{41}SO_3H$. Estas três amostras começam absorvendo pouca água quando a razão do grupo sulfonante:estireno é a menor (1:4) e aumenta concomitantemente com o aumento de PEI nas membranas até atingir o máximo de absorção de água, por volta de 35%.

Para a amostra $SIPN_{38}SO_3H$ o aumento ocorre da mesma forma, porém, um pouco mais pronunciado chegando a 38% de absorção, valor similar ao da amostra não sulfonada.

Para as amostras $SIPN_{44}SO_3H$ e $SIPN_{47}SO_3H$ o aumento de absorção de água dá-se com o aumento do número de grupos hidrofílicos (SO_3H), chegando a valores acima de 100%. Esses valores são maiores que o esperado para as amostras tendo em vista que a porcentagem de PEI na amostra variou de 44 a 47 % em massa. Aparentemente, esta mudança na estrutura pode alterar o volume livre

da SIPN podendo acarretar numa melhor resposta de condução protônica para as amostras.

A amostra $SIPN_{50}SO_3H$ não apresentou um aumento tão pronunciado quanto às que possuem menor concentração de PEI na sua composição. O valor de absorção de água obtido é menor que o da amostra não sulfonada. Esperaria-se que fosse maior. Pode estar ocorrendo interação entre um número significativo de grupos sulfônicos com outros grupos do sistema, indisponibilizando o sítio para o processo de condução. O número dessas interações muda com a composição.

Este comportamento demonstra a importância do estudo da variação da composição da membrana e do grau de sulfonação no aumento da absorção de água. Houve um máximo, com posterior decréscimo.

Comparando-se os resultados de absorção de água obtidos para a série de membranas $SIPN_x$ (36 a 81,93%) com valores reportados na literatura para o Nafion-117 (21,2%) [180], observa-se um resultado extremamente promissor para a futura aplicação de algumas composições de $SIPN_xSO_3H$ em PEMFC.

A absorção de água em diferentes teores também acarreta mudanças estruturais e dinâmicas na membrana, seja em estado estacionário ou sob condições de fluxo. Essas mudanças são significativas mesmo quando o teor de água absorvido pela membrana é mínimo e ocorre um aumento no transporte iônico de forma geral [181]. Assim, a estrutura e o tamanho dos domínios hidrofílicos têm consequências diretas nas propriedades de transporte dos prótons dentro das membranas, sendo importante modula-los.

4.1.11 Estudo de EIS para amostras SIPN dopadas com H_3PO_4

As amostras SIPN que resultaram em membranas, $SIPN_{29}$, $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$, foram estudadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), sulfonadas ou dopadas por imersão em solução aquosa 5, 10, 15, 20, 30% em Ácido Fosfórico (H_3PO_4) [182] por 24h à temperatura ambiente. Os espectros EIS foram obtidos nas temperaturas de 20, 30, 40, 60 e 80 ºC com 100 % de umidade relativa e foram plotados no modo de Nyquist. Devido ao grande número de análises realizadas foram mostradas ilustrativamente apenas algumas curvas de impedância, sendo as demais figuras apresentadas no apêndice.

Primeiramente será apresentado o estudo realizado das membranas da série $SIPN_x$ dopadas nas diversas concentrações de ácido fosfórico e em seguida apresentado o resultado para a série de membranas $SIPN_xSO_3H$.

Membranas da série $SIPN_x$ dopadas com H_3PO_4

Na Figura 62 são mostrados os espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}PO_4$ 5%, em diferentes temperaturas.

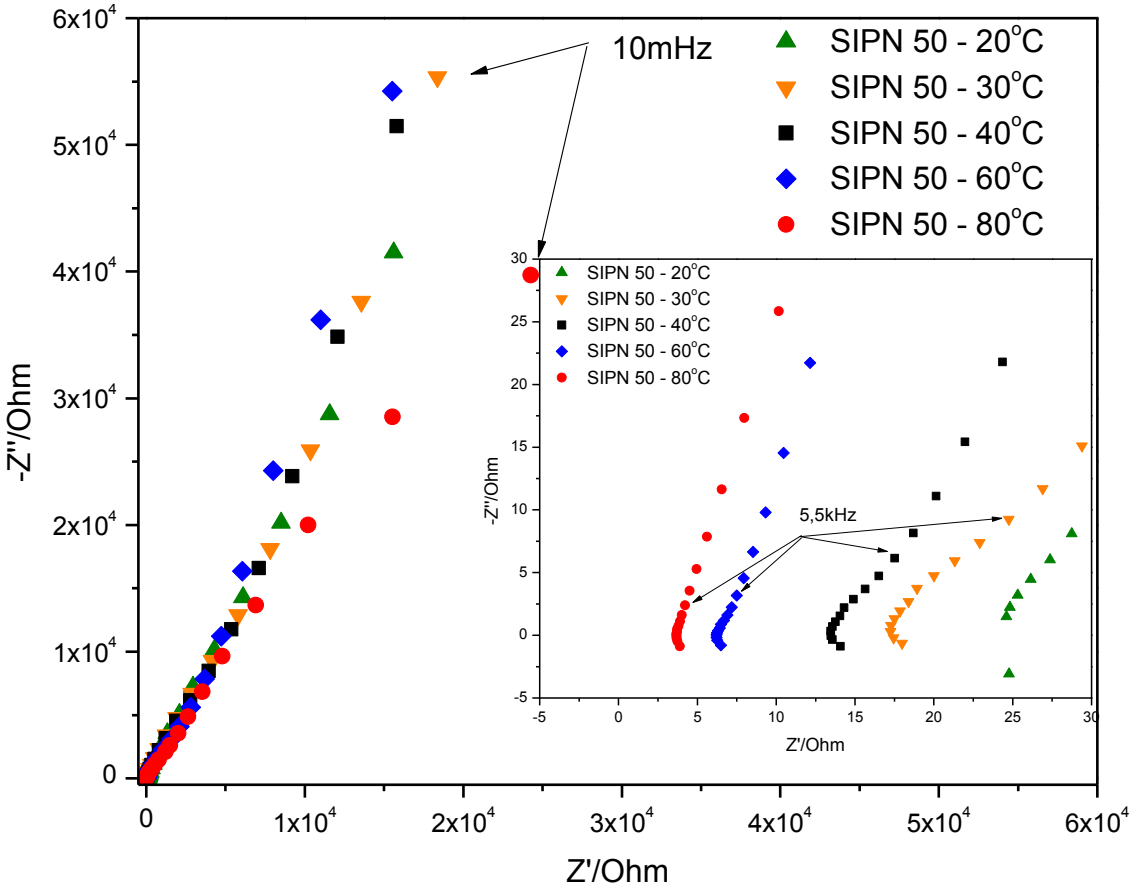


Figura 62. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}H_3PO_4$ 5%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma reta em médias e baixas frequências. Os espectros apresentam normalmente um comportamento capacitivo-resistivo, evidenciado pela presença de um semicírculo na região de altas frequências e uma reta na região de frequências intermediárias e baixas. O semicírculo está associado à resistência ao transporte de prótons, enquanto a reta está associada a fenômenos de polarização no interior da membrana e nas interfaces entre a membrana e os eletrodos.

Esses dois processos são claramente delimitados e observáveis nos espectros de impedância eletroquímica de sistemas de eletrólitos sólidos empregados em baterias de íon lítio, onde a condutividade em geral permanece em torno de 10^{-4} cm^{-1} à temperatura ambiente. Nesses sistemas a condutividade é definida pelo processo de *hopping*, onde o Li^{+} salta de sítio a sítio de coordenação em uma matriz hospedeira polimérica, com a condução ocorrendo na amostra seca na faixa de temperatura viscoelástica do sistema, portanto, com uma resistência à condução protônica significativa. Em amostras muito condutoras, como acontece com o Nafion®, o semicírculo a altas frequências não chega a se definir, pois existem vários fatores simultâneos influenciando na condutividade do material. O mecanismo de condução iônica no Nafion® depende não só da nanoestrutura do material, através dos canais formados pela associação dos grupos sulfônicos, quanto do seu grau de hidratação. Dependendo do número de moléculas de água em torno de cada grupo sulfônico, o regime de condução muda, podendo haver mais que um regime de condução operando simultaneamente no sistema, em diferentes domínios. A condução é facilitada pela presença de água nos canais e esses fenômenos tornam o processo mais complexo, diminuindo também a resistência ao transporte de carga no sistema. Isto tem como consequência a perda de definição do semicírculo em comparação a um comportamento ideal de um eletrólito mais resistivo.

No sistema estudado neste trabalho, o comportamento é similar ao do Nafion®, já que a estrutura da SIPN pode permitir em certo grau alguma arquitetura similar ao Nafion®. Embora, neste trabalho os primeiros pontos no espectro EIS a altas frequências possam sugerir um comportamento indutivo, é importante mencionar que a indutância é normalmente uma linha reta próxima ao eixo positivo Z" e não corresponde ao comportamento observado no espectro de impedância das amostras, no qual é sugerido um semicírculo a altas frequências seguido da reta. O mesmo comportamento foi observado para o Nafion® empregado como controle neste trabalho e está associado, provavelmente, à baixa resistência ao transporte de carga e aos possíveis mecanismos múltiplos de transporte em diferentes domínios, como os observados na análise por AFM.

Os valores de condutividade médios calculados, assim como o desvio padrão da média, são mostrados nas Tabelas de 30 a 34, para as membranas dopadas com 5, 10, 15, 20 e 30% de H_3PO_4.

Tabela 30. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 5% de H_3PO_4.

SIPN	Condutividade ($\Omega.cm^{-1}$)				
	20 º C	30 º C	40 º C	60 º C	80 º C
29	$(6,76 \pm 1,35)\times10^{-4}$	$(4,67 \pm 0,36)\times10^{-3}$	$(4,92 \pm 0,23)\times10^{-3}$	$(5,49 \pm 0,58)\times10^{-3}$	$(7,03 \pm 0,96)\times10^{-3}$
33	$(3,47 \pm 0,36)\times10^{-3}$	$(4,60 \pm 1,41)\times10^{-3}$	$(4,85 \pm 1,49)\times10^{-3}$	$(5,14 \pm 1,34)\times10^{-3}$	$(6,04 \pm 1,24)\times10^{-3}$
38	$(2,63 \pm 0,32)\times10^{-3}$	$(2,32 \pm 0,49)\times10^{-3}$	$(2,34 \pm 0,66)\times10^{-3}$	$(3,46 \pm 0,28)\times10^{-3}$	$(4,98 \pm 2,15)\times10^{-3}$
41	$(3,65 \pm 0,69)\times10^{-3}$	$(4,57 \pm 2,73)\times10^{-3}$	$(4,28\pm 0,22)\times10^{-3}$	$(5,06 \pm 0,42)\times10^{-3}$	$(6,61 \pm 0,74)\times10^{-3}$
44	$(1,56 \pm 0,22)\times10^{-3}$	$(1,62 \pm 0,09)\times10^{-3}$	$(1,84 \pm 0,28)\times10^{-3}$	$(2,30 \pm 0,18)\times10^{-3}$	$(2,48 \pm 0,38)\times10^{-3}$
47	$(8,61 \pm 1,46)\times10^{-4}$	$(1,98 \pm 0,77)\times10^{-3}$	$(1,82 \pm 0,03)\times10^{-3}$	$(5,44 \pm 1,22)\times10^{-3}$	$(6,38 \pm 2,01)\times10^{-3}$
50	$(1,80 \pm 0,59)\times10^{-3}$	$(3,34 \pm 0,73)\times10^{-3}$	$(6,38 \pm 1,23)\times10^{-3}$	$(9,01 \pm 0,78)\times10^{-3}$	$(1,38 \pm 0,47)\times10^{-2}$

Tabela 31. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas SIPN29 a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 10% de H_3PO_4.

SIPN	Condutividade ($\Omega.cm^{-1}$)				
	20 º C	30 º C	40 º C	60 º C	80 º C
29	$(6,23 \pm 0,75)\times10^{-3}$	$(6,96 \pm 1,01)\times10^{-3}$	$(7,46 \pm 0,56)\times10^{-3}$	$(8,20 \pm 0,90)\times10^{-3}$	$(8,00 \pm 3,46)\times10^{-3}$
33	$(8,90 \pm 0,30)\times10^{-3}$	$(1,01 \pm 0,08)\times10^{-2}$	$(8,55 \pm 1,18)\times10^{-3}$	$(8,60 \pm 1,80)\times10^{-3}$	$(1,49 \pm 0,59)\times10^{-2}$
38	$(6,29 \pm 0,30)\times10^{-3}$	$(6,44 \pm 0,17)\times10^{-3}$	$(6,13 \pm 1,72)\times10^{-3}$	$(7,39 \pm 0,90)\times10^{-3}$	$(8,00 \pm 3,46)\times10^{-3}$
41	$(1,84 \pm 0,41)\times10^{-3}$	$(2,07 \pm 0,73)\times10^{-3}$	$(3,24\pm 1,28)\times10^{-3}$	$(5,24 \pm 1,44)\times10^{-3}$	$(6,27 \pm 2,39)\times10^{-3}$
44	$(9,71 \pm 3,49)\times10^{-3}$	$(1,04 \pm 0,45)\times10^{-2}$	$(9,81 \pm 0,07)\times10^{-3}$	$(9,98 \pm 0,17)\times10^{-3}$	$(1,44 \pm 0,23)\times10^{-2}$
47	$(8,70 \pm 0,98)\times10^{-3}$	$(1,10 \pm 0,15)\times10^{-2}$	$(1,07 \pm 0,59)\times10^{-2}$	$(1,34 \pm 0,21)\times10^{-2}$	$(1,38 \pm 0,17)\times10^{-2}$
50	$(9,95 \pm 0,50)\times10^{-3}$	$(7,29 \pm 0,88)\times10^{-3}$	$(1,01 \pm 0,34)\times10^{-2}$	$(1,10 \pm 0,17)\times10^{-2}$	$(1,68 \pm 0,27)\times10^{-2}$

Tabela 32. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 15% de H_3PO_4.

SIPN	Condutividade ($\Omega.cm^{-1}$)				
	20 º C	30 º C	40 º C	60 º C	80 º C
29	$(5,43\pm 0,79)\times10^{-3}$	$(5,27 \pm 0,80)\times10^{-3}$	$(4,13 \pm 0,40)\times10^{-3}$	$(1,38 \pm 0,27)\times10^{-2}$	$(1,31 \pm 0,12)\times10^{-2}$
33	$(8,98 \pm 2,41)\times10^{-3}$	$(5,40 \pm 0,95)\times10^{-3}$	$(5,22 \pm 1,68)\times10^{-3}$	$(6,88 \pm 1,44)\times10^{-3}$	$(7,11 \pm 1,11)\times10^{-3}$
38	$(3,45 \pm 2,32)\times10^{-3}$	$(8,49 \pm 1,11)\times10^{-3}$	$(4,35 \pm 1,62)\times10^{-3}$	$(7,45 \pm 3,67)\times10^{-3}$	$(6,75 \pm 1,01)\times10^{-3}$
41	$(7,16 \pm 2,53)\times10^{-3}$	$(4,58 \pm 0,75)\times10^{-3}$	$(6,05\pm 1,47)\times10^{-3}$	$(7,39 \pm 3,79)\times10^{-3}$	$(1,05 \pm 0,07)\times10^{-2}$
44	$(4,83 \pm 1,38)\times10^{-3}$	$(4,92 \pm 1,38)\times10^{-3}$	$(6,83 \pm 2,47)\times10^{-3}$	$(9,86 \pm 1,13)\times10^{-3}$	$(1,18 \pm 0,42)\times10^{-2}$
47	$(5,60 \pm 0,92)\times10^{-3}$	$(6,78 \pm 3,17)\times10^{-3}$	$(2,19 \pm 1,09)\times10^{-3}$	$(8,84 \pm 1,15)\times10^{-3}$	$(1,03 \pm 0,14)\times10^{-2}$
50	$(4,84 \pm 1,28)\times10^{-3}$	$(7,53 \pm 0,36)\times10^{-3}$	$(6,76 \pm 2,97)\times10^{-3}$	$(7,63 \pm 2,51)\times10^{-3}$	$(1,02 \pm 0,30)\times10^{-2}$

Tabela 33. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 20% de H_3PO_4.

SIPN	Condutividade ($\Omega.cm^{-1}$)				
	20 º C	30 º C	40 º C	60 º C	80 º C
29	$(2,85 \pm 1,68)\times10^{-3}$	$(2,10 \pm 0,88)\times10^{-3}$	$(2,49 \pm 0,45)\times10^{-3}$	$(3,16 \pm 0,88)\times10^{-3}$	$(5,74 \pm 2,11)\times10^{-3}$
33	$(2,93 \pm 1,04)\times10^{-3}$	$(2,33 \pm 0,13)\times10^{-3}$	$(2,20 \pm 1,48)\times10^{-3}$	$(3,20 \pm 4,86)\times10^{-3}$	$(3,30 \pm 3,24)\times10^{-3}$
38	$(1,03 \pm 0,45)\times10^{-2}$	$(1,05 \pm 0,51)\times10^{-2}$	$(1,44 \pm 0,16)\times10^{-2}$	$(1,61 \pm 0,38)\times10^{-2}$	$(1,91 \pm 0,37)\times10^{-3}$
41	$(2,50 \pm 0,41)\times10^{-3}$	$(2,33 \pm 0,61)\times10^{-3}$	$(3,55 \pm 0,52)\times10^{-3}$	$(4,69 \pm 0,42)\times10^{-3}$	$(5,50 \pm 0,68)\times10^{-3}$
44	$(1,79 \pm 1,68)\times10^{-2}$	$(2,56 \pm 1,47)\times10^{-2}$	$(1,45 \pm 0,04)\times10^{-2}$	$(2,20 \pm 0,10)\times10^{-2}$	$(2,11 \pm 0,28)\times10^{-2}$
47	$(4,10 \pm 0,16)\times10^{-2}$	$(5,44 \pm 0,27)\times10^{-2}$	$(6,65 \pm 0,73)\times10^{-2}$	$(7,74 \pm 0,47)\times10^{-2}$	$(8,29 \pm 1,89)\times10^{-2}$
50	$(5,15 \pm 0,55)\times10^{-2}$	$(6,26 \pm 0,60)\times10^{-2}$	$(5,92 \pm 0,78)\times10^{-2}$	$(7,02 \pm 0,54)\times10^{-2}$	$(8,79 \pm 0,75)\times10^{-2}$

Tabela 34. Valores de condutividade (σ, em $\Omega.cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC, dopadas com 30% de H_3PO_4.

SIPN	Condutividade ($\Omega.cm^{-1}$)				
	20 º C	30 º C	40 º C	60 º C	80 º C
29	$(6,74 \pm 1,35)\times10^{-4}$	$(4,67 \pm 0,36)\times10^{-3}$	$(4,92 \pm 0,79)\times10^{-3}$	$(5,29 \pm 0,58)\times10^{-3}$	$(7,05 \pm 0,97)\times10^{-3}$
33	$(3,47 \pm 3,54)\times10^{-3}$	$(4,60 \pm 1,30)\times10^{-3}$	$(4,85 \pm 1,49)\times10^{-3}$	$(5,14 \pm 1,34)\times10^{-3}$	$(6,04 \pm 1,24)\times10^{-3}$
38	$(2,63 \pm 0,32)\times10^{-3}$	$(2,32 \pm 0,50)\times10^{-2}$	$(2,34 \pm 0,66)\times10^{-2}$	$(3,46 \pm 0,28)\times10^{-2}$	$(4,98 \pm 2,15)\times10^{-3}$
41	$(3,65 \pm 0,69)\times10^{-3}$	$(4,57 \pm 2,73)\times10^{-3}$	$(4,28\pm 0,22)\times10^{-3}$	$(5,06 \pm 0,42)\times10^{-3}$	$(6,61 \pm 0,74)\times10^{-3}$
44	$(6,70 \pm 1,46)\times10^{-3}$	$(7,06 \pm 0,59)\times10^{-2}$	$(1,12 \pm 0,04)\times10^{-2}$	$(1,90 \pm 0,50)\times10^{-2}$	$(2,85 \pm 1,55)\times10^{-2}$
47	$(6,51 \pm 1,87)\times10^{-3}$	$(8,26 \pm 0,72)\times10^{-3}$	$(1,15 \pm 0,61)\times10^{-2}$	$(2,26 \pm 0,47)\times10^{-2}$	$(6,38 \pm 0,48)\times10^{-2}$
50	$(4,46 \pm 0,14)\times10^{-3}$	$(1,19 \pm 0,60)\times10^{-2}$	$(1,17 \pm 0,55)\times10^{-2}$	$(2,68 \pm 0,72)\times10^{-2}$	$(6,87 \pm 3,38)\times10^{-2}$

Os valores de σ calculados para a série dopada com 5% variaram entre 10^{-4} e 10^{-3} $\Omega.cm^{-1}$, para temperaturas entre 20 e 80ºC. Este comportamento é observado para todas as amostras estudadas, onde o aumento da σ com a temperatura é um consequência do aumento do número de portadores de carga no sistema.

Para as membranas contendo menor concentração de PEI (29%) é observado que o valor de σ na temperatura inicial de 20º C é de 6,76 x 10^{-4} $\Omega.cm^{-1}$, sendo esse o menor valor observado para todas as amostras. Porém, houve aumento da condutividade com a temperatura alcançando-se σ= 7,03 x 10^{-3} $\Omega.cm^{-1}$ a 80 ^{o}C. A membrana $SIPN_{47}$ apresentou valores de σ iniciais da mesma ordem de grandeza. Para as demais composições de membranas foram observadas condutividades da ordem de 10^{-3} $\Omega.cm^{-1}$, as quais aumentaram com a temperatura para aproximadamente 10^{-2} $\Omega.cm^{-1}$. Esses valores são similares aos apresentados por membranas sulfonadas, tais como PEEK, PFSA, PEEKK, e até mesmo o NAFION® [183].

Os valores de σ para as amostras dopadas com 10% H_3PO_4 mantiveram-se entre 10^{-3} e 10^{-2} $\Omega.cm^{-1}$ entre 20 e 80º C. Esses valores foram observados para a maioria das amostras, exceto para as membranas $SIPN_{29}$ e $SIPN_{38}$, onde os valores de σ calculados permaneceram por volta de 10^{-3} $\Omega\cdot cm^{-1}$. O aumento da σ com a

dopagem é esperado, já que com ela aumenta o número de portadores de carga no sistema.

Todas as membranas na temperatura de 20º C apresentaram valores de σ da ordem de $10^{-3}\Omega.cm^{-1}$, valendo ressaltar que, as amostras $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ apresentaram valores de σ próximos a 10^{-2} $\Omega.cm^{-1}$: 9,71; 8,70 e 9,95 x 10^{-3} $\Omega \cdot cm^{-1}$, respectivamente. As membranas com concentrações menores de PEI também apresentaram um aumento nos valores de σ com relação à série anterior (dopagem com 5% H_3PO_4), o que era de se esperar, pois a dopagem com 10% de H^+ aumenta o número de portadores de carga no sistema.

Os valores de σ para as amostras dopadas com 15% de ácido mantiveram-se entre 10^{-3} e 10^{-2} $\Omega.cm^{-1}$, entre 20 e 80º C. Foi seguida a tendência de aumento da σ com a temperatura como foi descrito anteriormente. A dopagem com 15% de ácido para as membranas mostrou efeito similar ao da série anterior (10% de H_3PO_4), a maioria das amostras apresentando valores máximos de σ a 80ºC, exceto as $SIPN_{33}$ e $SIPN_{38}$, as quais mostraram uma variação irregular com a temperatura. O número de portadores de carga com o aumento da dopagem nas membranas deveria, em princípio, aumentar a condutividade. Entretanto, esta é também consequência de outros fatores, como por exemplo, as interações específicas inter e intramoleculares no sistema, como a ligação hidrogênio, interações dipolo-dipolo e interações mais fracas, as quais modulam a nanoestrutura do material. Essas podem variar com a composição polimérica e com a concentração do ácido dissociado no meio. Esse é um dos motivos pelos quais em sistemas de eletrólitos sólidos, costuma-se variar a concentração de íon presente, tanto em membranas de condução protônica quanto nas de condução de Li^+ [184], de modo a que se possa averiguar qual a concentração em que se atinge maior condutividade e quando se atinge um platô, a partir do qual não há vantagem associada ao aumento da concentração.

Na dopagem com 20% de H_3PO_4, os valores de σ para as amostras estudadas podem ser separados em dois grupos; as membranas com valores de σ entre 10^{-3} e 10^{-2} $\Omega.cm^{-1}$ e o segundo grupo com as amostras $SIPN_{29}$, $SIPN_{33}$ e $SIPN_{41}$, onde o máximo valor foi de 5,50 x10^{-3} $\Omega.cm^{-1}$ ($SIPN_{41}$). Nessas amostras o aumento de ácido fosfórico não acarretou no aumento da σ. Isto pode ser explicado

pelo tipo de morfologia das mesmas. Nas análises de AFM estas apresentaram maior segregação de fase com relação às demais.

As amostras $SIPN_{38}$, $SIPN_{44}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ mostraram comportamento de aumento de σ com a temperatura e com relação às amostras com menor grau de dopagem. As amostras $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ apresentaram os maiores valores de σ=8,29 e 8,79x10^{-2} $\Omega.cm^{-1}$, respectivamente. Provavelmente, isso se deve à maior homogeneidade dessas amostras com morfologia bem distribuída de nanodomínios, como observado pelo estudo por AFM.

Os valores de σ para as amostras estudadas com dopagem com 30% H_3PO_4 mantiveram-se entre 10^{-3} e 10^{-2} $\Omega.cm^{-1}$ entre 20 e 80º C. Os maiores valores de σ desta série foram observados para a $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ com 6,38 e 6,87 x 10^{-2} $\Omega.cm^{-1}$, respectivamente, a 80 ^{o}C.

O valor de σ desta série não excede os das membranas com dopagem de 20% de H_3PO_4, provavelmente, por motivos anteriormente discutidos. Estas tiveram o melhor desempenho de transporte protônico. Os valores de σ apresentados para as amostras $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ chegaram aproximadamente a 0,1 $\Omega.cm^{-1}$, com dopagem em 20 e 30% de H_3PO_4. Os valores de σ de ambas as membranas são similares ou melhores aos valores encontrados na literatura em trabalhos que utilizam membranas como NAFION® e ou modificadas, ou membranas de polibenzimidazol (PBI) dopadas em concentrações mais elevadas de H_3PO_4 do que as empregadas no presente trabalho ou a maiores temperaturas.

Leykin e colaboradores [185] estudaram três variações estruturais do poli benzimidazol (PBIs). O primeiro avaliado é o PBI sintetizado a partir do ácido iso-fitálico (DAB) denominado de MPBI, o segundo é o PBI modificado com Poli [2,2'-(4,4'-dióxido de fenileno)-5,5'-bi-benzimidazol] com o reagente de Eaton's (DOPBI) e a terceira estrutura é Benzimidazol-2-il substituído por PBI (BPBI), o qual foi sintetizado a partir do bis(1,2-benzoylene benzimidazol) and DAB nas membranas denominadas de BPBI. As membranas foram dopadas em concentrações de H_3PO_4 de 60, 85 e 95%, em temperatura ambiente por sete dias. Os valores de σ variaram de 2.5×10^{-2} Scm^{-1} para a membrana de MPBI, 3.0×10^{-2} Scm^{-1} para a membrana de DOPBI e de 5.3×10^{-2} Scm^{-1} para a membrana de BPBI com dopagem de 85% de ácido a uma temperatura de 180º C. Para a amostra de DOPBI dopada com 95% de

ácido aumentou a condutividade protônica da membrana para 4.6×10^{-2} Scm^{-1}. Foram empregadas concentrações significativamente mais elevada de ácido para obter valores de condutividade similares aos obtidos no presente trabalho, porém, em temperatura 100 ^{o}C maior do que as empregadas neste trabalho, sendo que para a célula a combustível do tipo PEM bastaria trabalhar a temperatura de 100-120 ^{o}C, de modo a diminuir o envenenamento do catalisador por CO.

Lobato e colaboradores [186] prepararam membranas compósitas baseadas em PBI com 2% de óxido de titânio modificadas com N,N-dimetil acetal amida (DMAc), membranas de PBI modificadas com ácido triflúor acético (TFA) e N,N-dimetil acetal amida (DMAc) e PBI sulfonado modificado com N,N-dimetil acetal amida (DMAc). Todas as membranas foram dopadas com 85% de H_3PO_4. As medidas de σ foram realizadas em 125, 135, e 175º C em baixa umidade relativa.

O autor observou que houve decréscimo do valor de σ com o aumento da temperatura para as quatro membranas analisadas, o valor máximo obtido de 0,18 $\Omega.cm^{-1}$ para uma temperatura de 125º C para a amostra sPBI-DMAc dopada com 85% de H_3PO_4. Já em comparação com a membrana de PBI preparada pelo método usual [187] medida a temperatura de 120º C, apresenta pequeno valor de condutividade de $6,1x10^{-4}$ $\Omega.cm^{-1}$ a 100% de umidade relativa.

Che e colaboradores [188] prepararam membranas utilizando líquidos iônicos com 1-butil-3-metil- cloreto de imidazola e 1-butil-3-metil imidazola hexafluor fosfato, em membrana sulfonada de poli eteretercetone (SPEEK), dopadas com H_3PO_4. A melhor condutividade protônica foi de 2.0×10^{-2} $\Omega.cm^{-1}$ a 160 °C para o compósito com a razão de massa molar de 1:0.6:9 de SPEEK:1-butil-3-metil imidazola:BMIM.

Em comparação a esses outros sistemas, as membranas $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ são promissoras para a utilização em Células a Combustível, pois apresentam valores de condutividade superiores aos encontrados por membranas como Nafion 112 e 117® e outras pesquisadas na literatura e já relatadas. Adicionalmente, apresentam alta estabilidade térmica e retenção de água em temperaturas maiores que 200 ^{o}C. Vale ressaltar que as temperaturas empregadas nas membranas $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ são inferiores às que têm sido relatadas na maioria dos artigos que trabalham com membranas dopadas.

Pode-se concluir que em geral observou-se que a condutividade aumenta com o conteúdo de PEI, já que com o aumento do número de grupos hidrofílicos há possibilidade de coordenação de um maior número de prótons e de um maior número de moléculas de água. O maior número de prótons (portadores de carga) torna o processo de condução mais eficiente e o maior número de grupos hidrofílicos, torna as distâncias entre os mesmos menores, o que impacta na Energia de Ativação para o deslocamento dos prótons na nanoestrutura, podendo tornar a velocidade do deslocamente maior. Esses dados podem ser confirmados pelo cálculo da Ea através da modelagem dos valores de condutividade com a temperatura pela equação de Arrhenius [189][190].

4.1.12 Energia de Ativação e Mecanismo de Condução Protônica

A dependência da condutividade com a temperatura das membranas $SIPN_xH_3PO_4$ foi estudada empregando-se o modelo de Arrhenius. As curvas da dependência da condutividade com a temperatura para todas as amostras em seus diferentes graus de dopagem são mostradas nas Figuras de 63 a 67.

Dopagem das membranas de SIPN em 5% de H_3PO_4

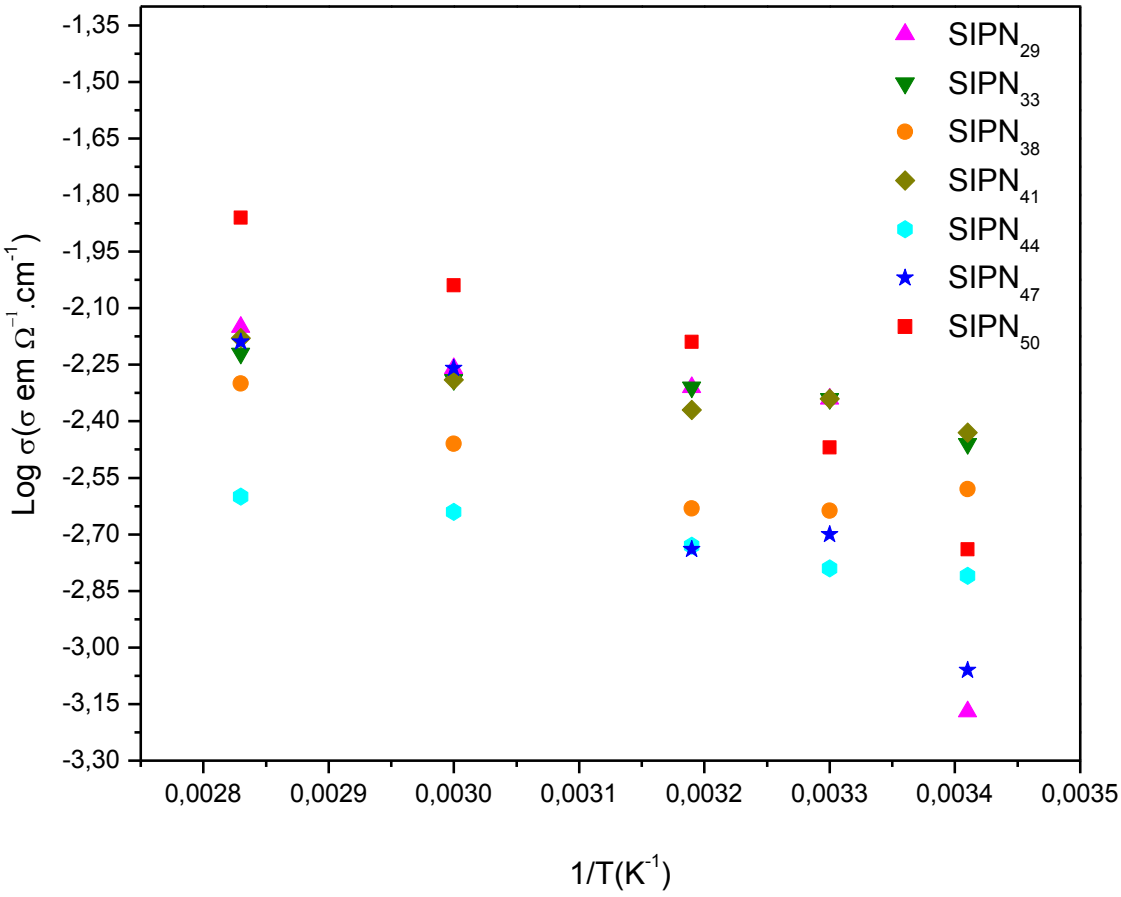


Figura 63. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 5%.

Dopagem das membranas de SIPN-H_3PO_4 10%

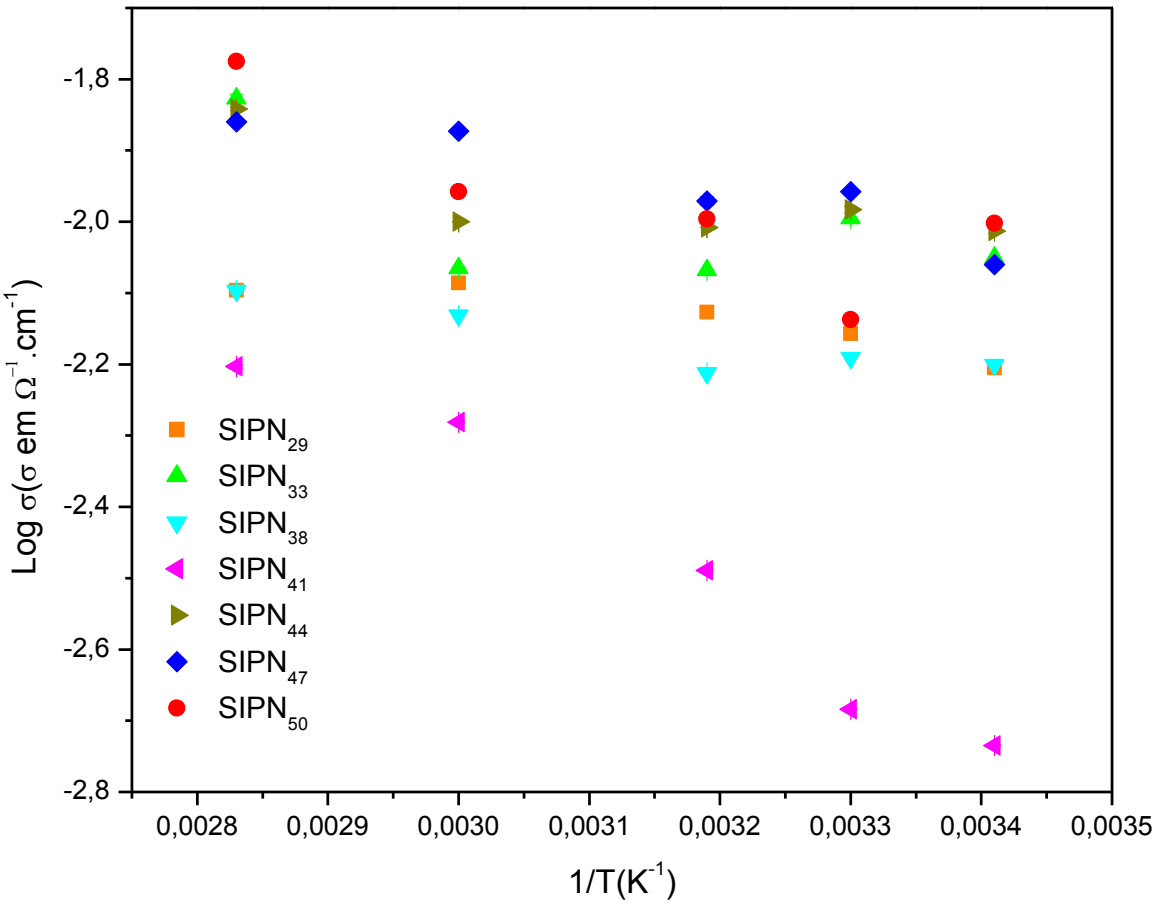


Figura 64. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 10%.

Dopagem das membranas de SIPN-H_3PO_4 15%

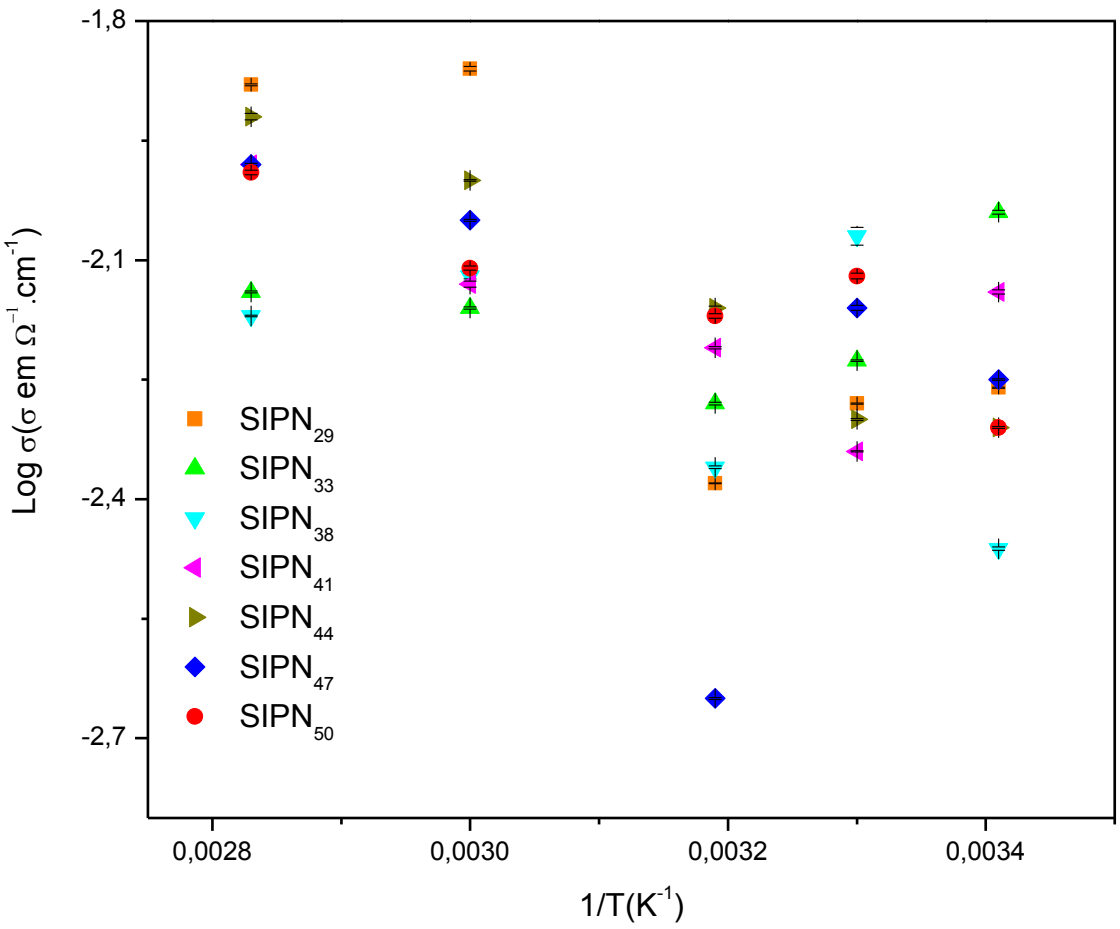


Figura 65. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 15%.

Dopagem das membranas de SIPN-H_3PO_4 20%

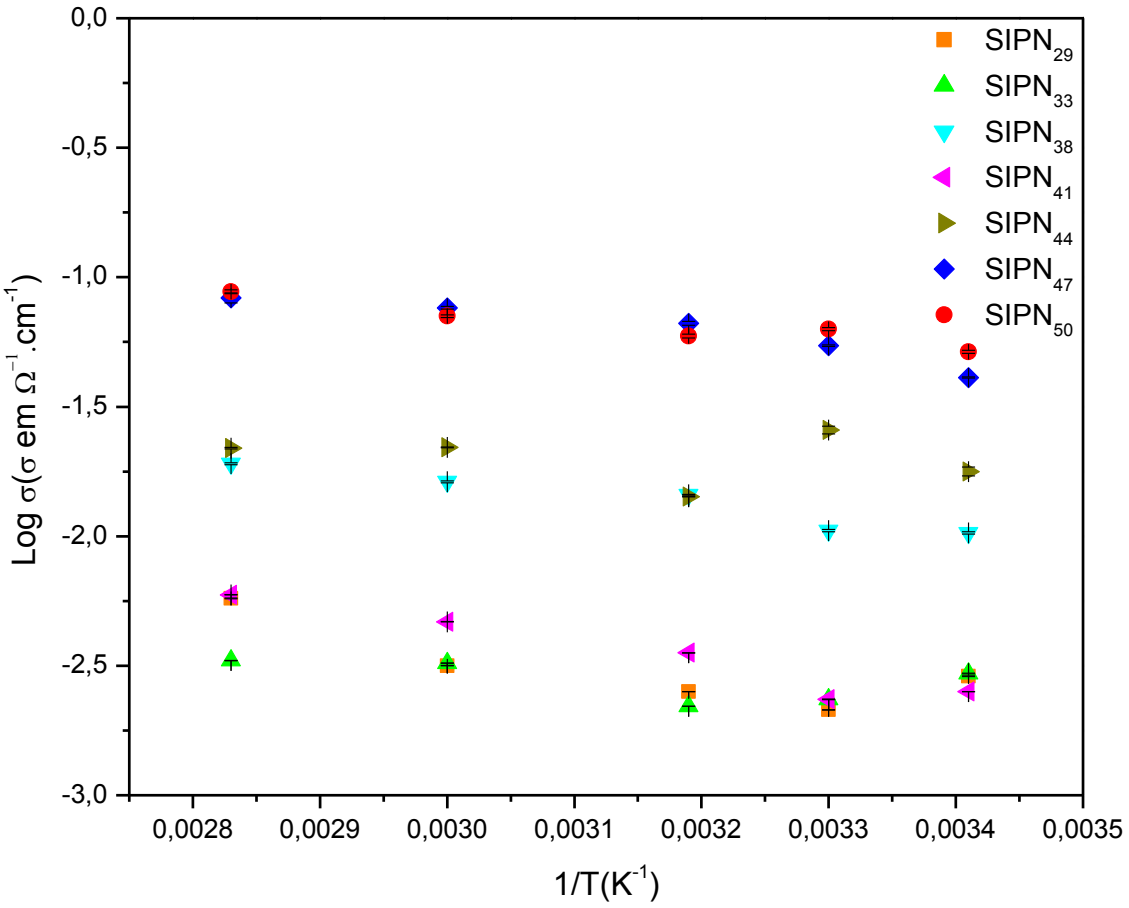


Figura 66. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 20%.

Dopagem das membranas de SIPN-H_3PO_4 30%

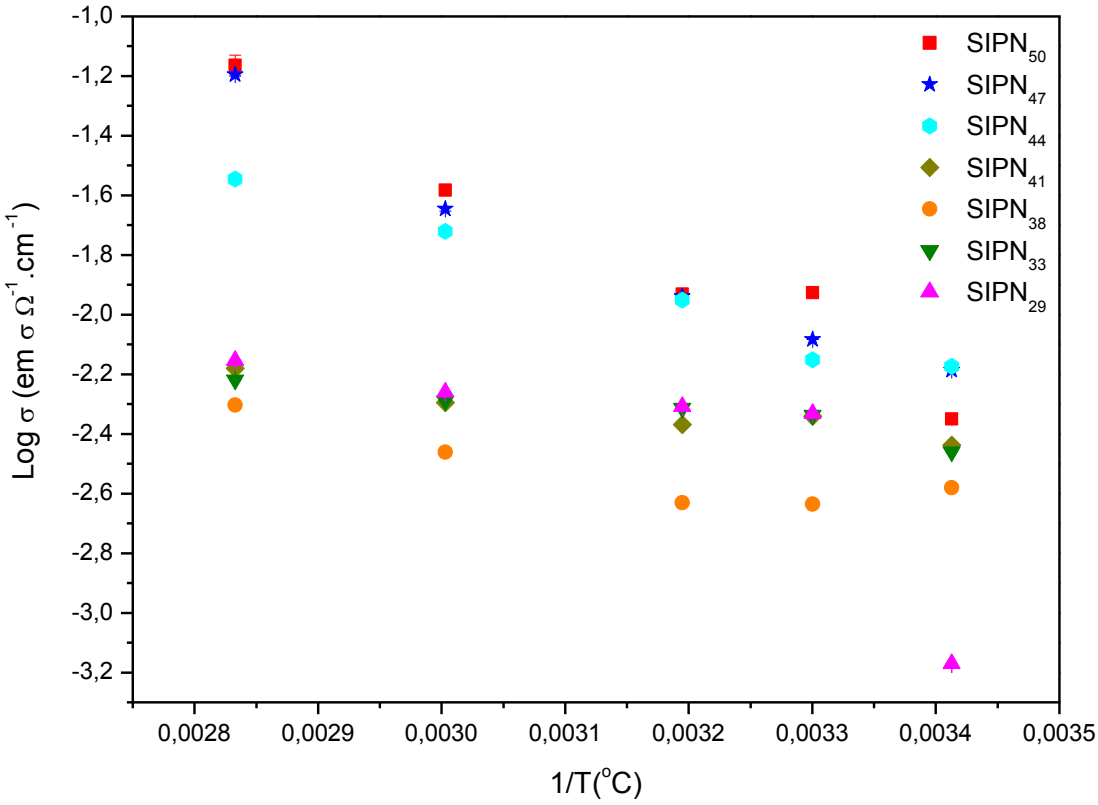


Figura 67. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas de SIPN-H_3PO_4 30%.

A relação aproximadamente linear entre log (σ) e 1/T indica um processo termicamente ativado, comumente descrito em sistemas condutores de prótons. Os desvios nas medidas em cada temperatura (representados pelas barras de erro) estão provavelmente relacionados a efeitos de relaxamento, bem como a rearranjos moleculares envolvendo mudanças no volume livre que, sob as condições empregadas, podem conter água e espécies iônicas originadas da dissociação do H_3PO_4.

A Energia de Ativação, Ea, no modelo de Arrhenius, está relacionada a diferentes fenômenos, dentre os quais, relaxações moleculares, difusão de espécies moleculares e transporte de carga (transporte iônico). Portanto, para a adequada interpretação dos valores de E_a, estes serão considerados como valores de energia de ativação aparente para o transporte de íons. A partir dos gráficos de Arrhenius, os valores de E_a e log (A_0) foram calculados e encontram-se listados nas Tabelas de 35 a 39.

Tabela 35. Valores de log(A_0), energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 5% de H_3PO_4.

Membrana	Log (A_0)	E_a (kJ.mol^{-1})	σ (Ω.cm^{-1}, 20º C)	σ (Ω.cm^{-1}, 80º C)
$SIPN_{29}$	5,408	20,774	(6,76 ± 1,35)×10^{-4}	(7,03 ± 0,96)×10^{-3}
$SIPN_{33}$	0,981	3,594	(3,47 ± 0,36)×10^{-3}	(6,04 ± 1,24)×10^{-3}
$SIPN_{38}$	1,452	2,826	(2,63 ± 0,32)×10^{-3}	(4,98 ± 2,15)×10^{-3}
$SIPN_{41}$	1,002	3,553	(3,65 ± 0,69)×10^{-3}	(6,61 ± 0,74)×10^{-3}
$SIPN_{44}$	1,338	3,639	(1,56 ± 0,22)×10^{-3}	(2,48 ± 0,38)×10^{-3}
$SIPN_{47}$	3,004	14,778	(8,61 ± 1,46)×10^{-4}	(6,38 ± 2,01)×10^{-3}
$SIPN_{50}$	2,309	12,071	(1,80 ± 0,59)×10^{-3}	(1,38 ± 0,47)×10^{-2}

Tabela 36. Valores de log(A_0), energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 10% de H_3PO_4.

Membrana	Log (A_0)	E_a (kJ.mol^{-1})	σ (Ω.cm^{-1}, 20º C)	σ (Ω.cm^{-1}, 80º C)
$SIPN_{29}$	1,538	1,574	(6,23 ± 0,75)×10^{-3}	(8,00 ± 3,46)×10^{-3}
$SIPN_{33}$	1,120	2,326	(8,90 ± 0,30)×10^{-3}	(1,49 ± 0,59)×10^{-2}
$SIPN_{38}$	1,557	1,613	(6,29 ± 0,30)×10^{-3}	(8,00 ± 3,46)×10^{-3}
$SIPN_{41}$	0,656	8,282	(1,84 ± 0,41)×10^{-3}	(6,27 ± 2,39)×10^{-3}
$SIPN_{44}$	1,225	1,966	(9,71 ± 3,49)×10^{-3}	(1,44 ± 0,23)×10^{-2}
$SIPN_{47}$	0,914	4,271	(8,70 ± 0,98)×10^{-3}	(1,38 ± 0,17)×10^{-2}
$SIPN_{50}$	0,539	3,789	(9,95 ± 0,50)×10^{-3}	(1,68 ± 0,27)×10^{-2}

Tabela 37. Valores de log(A_0), energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 15% de H_3PO_4.

Membrana	Log (A_0)	E_a (kJ.mol^{-1})	σ (Ω.cm^{-1}, 20º C)	σ (Ω.cm^{-1}, 80º C)
$SIPN_{29}$	0,620	4,330	(5,43± 0,79)×10^{-3}	(1,31 ± 0,12)×10^{-2}
$SIPN_{33}$	1,810	1,004	(8,98 ± 2,41)×10^{-3}	(7,11 ± 1,11)×10^{-3}
$SIPN_{38}$	0,750	4,154	(3,45 ± 2,32)×10^{-3}	(6,75 ± 1,01)×10^{-3}
$SIPN_{41}$	0,029	5,742	(7,16 ± 2,53)×10^{-3}	(1,05 ± 0,07)×10^{-2}
$SIPN_{44}$	0,396	6,674	(4,83 ± 1,38)×10^{-3}	(1,18 ± 0,42)×10^{-2}
$SIPN_{47}$	0,645	4,236	(5,60 ± 0,92)×10^{-3}	(1,03 ± 0,14)×10^{-2}
$SIPN_{50}$	0,517	4,342	(4,84 ± 1,28)×10^{-3}	(1,02 ± 0,30)×10^{-2}

Tabela 38. Valores de log(A_0), energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 20% de H_3PO_4.

Membrana	Log (A_0)	E_a (kJ.mol^{-1})	σ (Ω.cm^{-1}, 20º C)	σ (Ω.cm^{-1}, 80º C)
$SIPN_{29}$	0,889	4,429	(2,85 ± 1,68)×10^{-3}	(5,74 ± 2,11)×10^{-3}
$SIPN_{33}$	1,659	2,493	(2,93 ± 1,04)×10^{-3}	(3,30 ± 3,24)×10^{-3}
$SIPN_{38}$	0,471	3,617	(1,03 ± 0,45)×10^{-2}	(1,91 ± 0,37)×10^{-3}
$SIPN_{41}$	0,261	5,745	(2,50 ± 0,41)×10^{-3}	(5,50 ± 0,68)×10^{-3}
$SIPN_{44}$	0,809	6,918	(1,79 ± 1,68)×10^{-2}	(2,11 ± 0,28)×10^{-2}
$SIPN_{47}$	1,014	5,828	(4,10 ± 0,16)×10^{-2}	(8,29 ± 1,89)×10^{-2}
$SIPN_{50}$	0,113	2,829	(5,15 ± 0,55)×10^{-2}	(8,79 ± 0,75)×10^{-2}

Tabela 39. Valores de log(A_0), energia de ativação e condutividade para as membranas de $SIPN_{29}$ a $SIPN_{50}$, nas temperaturas de 20º C e 80º C, dopadas com 30% de H_3PO_4.

Membrana	Log (A_0)	E_a (kJ.mol^{-1})	σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 20º C)	σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 80º C)
$SIPN_{29}$	1,743	11,057	(6,74 ± 1,35)×10^{-4}	(7,05 ± 0,97)×10^{-3}
$SIPN_{33}$	1,233	2,924	(3,47 ± 3,54)×10^{-3}	(6,04 ± 1,24)×10^{-3}
$SIPN_{38}$	0,741	4,454	(2,63 ± 0,32)×10^{-3}	(4,98 ± 2,15)×10^{-3}
$SIPN_{41}$	1,095	3,246	(3,65 ± 0,69)×10^{-3}	(6,61 ± 0,74)×10^{-3}
$SIPN_{44}$	1,750	9,660	(6,70 ± 1,46)×10^{-3}	(2,85 ± 1,55)×10^{-2}
$SIPN_{47}$	3,513	14,053	(6,51 ± 1,87)×10^{-3}	(6,38 ± 0,48)×10^{-2}
$SIPN_{50}$	1,868	1,922	(4,46 ± 0,14)×10^{-3}	(6,87 ± 3,38)×10^{-2}

Para as membranas $SIPN_{29}$, $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$ a 5% de H_3PO_4, os valores de E_a superiores a 10 kJ.mol^{-1} indicam um mecanismo de condução predominantemente veicular [191, 192]. Uma vez que a concentração de ácido foi mantida constante, o valor de log(A_0) apresenta valores muito próximos, refletindo um número semelhante de portadores de carga. Os valores de condutividade apresentaram-se entre 10^{-4} e 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, na faixa de temperatura estudada. As demais amostras de SIPN com a mesma dopagem apresentaram valores de Ea menores que 10 kJ.mol^{-1} indicando um mecanismo de condução predominante de Grotthus.

Nas concentrações de dopagem de 10, 15 e 20 % H_3PO_4, o mecanismo é predominantemente Grotthus, e a 30 % de dopagem apenas as amostras $SIPN_{29}$ e $SIPN_{47}$ apresentaram Ea>10kJ.mol^{-1} indicando um mecanismo predominantemente veicular.

A quantidade de água na membrana de uma CaC afeta a sua condutividade protônica e o seu desempenho. Os efeitos do grau de hidratação do Nafion® na sua condutividade têm sido bem estudados [193, 194], assim como nas membranas de PBI [195, 196], para que se possa compreender o mecanismo de condução protônica em meio ácido.

Pu et al. [197] propuseram que a condução protônica numa membrana PBI/H_3PO_4 envolve dois mecanismos, o mecanismo Grotthus [198] e o mecanismo veicular [199]. O mecanismo Grotthus propõe que a passagem dos prótons através da membrana seja rápida e ocorra por meio de ligações hidrogênio entre as moléculas do solvente, as quais incluem as moléculas de ácido, os grupamentos azotos presentes nos heterocíclicos da matriz de PBI, e entre as moléculas de água. Já o mecanismo veicular afirma que prótons são transportados por autodifusão de moléculas de ácido e água. Nos dois mecanismos de transporte de prótons, o aumento de número de moléculas de água na membrana irá acarretar em um aumento da condutividade de prótons, aumentando a taxa de difusão dos mesmos ou a probabilidade dos prótons se movimentarem através de ligações de hidrogênio como moléculas de água.

Observa-se neste trabalho, para as membranas estudadas nas dopagens de 5, 10, 15, 20 e 30 de H_3PO_4, que os valores de Ea são menores que 10 kJ.mol^{-1} para a maioria delas, logo o mecanismo predominante é o mecanismo de Grotthus, anteriormente descrito.

A relação quase linear entre log (σ) e 1/T indica um processo termicamente ativado, comumente descrito em sistemas condutores de prótons. Os desvios nas medidas em cada temperatura (representados pelas barras de erro) estão provavelmente relacionados a efeitos de relaxamento, bem como a rearranjos moleculares envolvendo mudanças no volume livre que, sob as condições empregadas, podem conter água e espécies iônicas originadas da dissociação do H_3PO_4.

Os valores de condutividade protônica desta ordem de grandeza são encontrados para sistemas baseados, por exemplo, em polímeros gelificados, uma vez que estes sistemas encontram-se altamente hidratados. Também podem ser encontrados em sistemas nos quais as cadeias poliméricas apresentem alta mobilidade, devido ao efeito de líquidos iônicos ou solventes apróticos [200]. No presente trabalho, provavelmente a nanoestrutura das membranas de SIPN combinada com um comportamento altamente hidrofílico de um de seus componentes, o PEI, permite os altos valores de condutividade e de retenção de água nas altas temperaturas observadas no estudo por TGA.

Alguns trabalhos são reportados na literatura, como o de Asesino e colaboradores [201, 202], sobre membranas baseadas em PBI sulfonadas e dopadas com solução contendo 70% H_3PO_4, para as quais foram obtidos valores de condutividade entre 10^{-3} e 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. O alto grau de sulfonação verificado nesse estudo foi o responsável pelos altos valores de condutividade encontrados em comparação ao polímero não sulfonado, nas mesmas condições de análise e de dopagem ácida.

No presente estudo, diferentemente daquele descrito nas referências citadas, as membranas são baseadas somente em polímeros com características básicas, não contendo grupos protogênicos ligados covalentemente às cadeias. Entretanto, através das análises morfológicas as membranas SIPN apresentam nanodomínios hidrofílicos dispersos na matriz da resina epóxi reticulada. Esses nanodomínios podem servir como local de ancoragem dos grupos ácidos com os grupamentos amina ramificados servindo de sítio de coordenação para a passagem do próton na membrana. Os valores de Ea predominantemente baixos sugerem que o mecanismo de condução protônica é via Grotthuss. Os valores de condutividade obtidos para as membranas de dopagens 20 e 30 % H_3PO_4 chegaram a valores próximos a 0,1 $\Omega.cm^{-1}$, valor superior aos discutidos anteriormente para outros sistemas na literatura, com dopagens muito superiores às utilizadas neste trabalho e a temperaturas elevadas não usuais para CaC, por volta de 140º C.

Pan e colaboradores [203], estudando o comportamento das ligações cruzadas de uma SIPN baseada em uma poliimida fluorada e Nafion®117 obtiveram valores de condutividade maiores que $1{,}9\times10^{-2}$ $\Omega.cm^{-1}$ a temperatura ambiente,

portanto, superiores àqueles obtidos para o Nafion®. Os autores também utilizaram o modelo de Arrhenius para obter os valores de Ea, encontrando de 17,0 a 19,0 $kJ.mol^{-1}$, sugerindo que o transporte protônico seja predominante regido por um mecanismo veicular [204, 205]. Adicionalmente, os autores sugerem que o mecanismo seja controlado por espécies H_3O^+ e $H_5O_2^+$. Como já comentado anteriormente, poucas membranas obtidas no presente trabalho apresentaram valores de Ea aparente superiores à 10$kJ.mol^{-1}$. Entretanto, pode-se assumir que exista a contribuição dos dois mecanismos em especial, nas amostras em que o valor de Ea fica próximo ao limite de 10$kJ.mol^{-1}$.

Dentre outras membranas descritas na literatura, a poli(2,2′-(1,4-fenileno)5,5′-bibenzimidazol) (*para*-PBI), dopada com altas concentrações de ácido fosfórico, apresentou valores de condutividade de 0,24 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 160 ºC [206]. No entanto, esses trabalhos utilizando variações do polibenzimidazol (PBI) não mostram estudos térmicos comprovando a eficiência das membranas em altas temperaturas [207, 208, 209]. Essa ausência de informações não permiti assumir que esses materiais sejam tecnologicamente aplicáveis pela ausência de dados de estabilidade térmica.

4.1.13 Estudo de EIS para membranas $SIPN_xSO_3H$

Membranas com composições de $SIPN_{29}SO_3H$ a $SIPN_{50}SO_3H$ nas razões de sulfonação 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4 (agente sulfonante:estireno) foram analisadas por EIS nas temperaturas de 20, 30, 40, 60 e 80 ºC sob 100 % de umidade relativa. Os espectros de todas as amostras encontram-se no apêndice.

Todos os espectros de impedância estudados para as amostras $SIPN_xSO_3H$ apresentaram uma tendência a semicírculo na região de altas frequências e uma linha reta na região de baixas frequências, evidenciando um comportamento capacitivo-resistivo. Os espectros apresentam o comportamento esperado para eletrólitos sólidos poliméricos de condução protônica, onde o semicírculo a alta frequência está associado ao comportamento resistivo de transporte de carga através da membrana. A partir da interseção do semicírculo com a abscissa (ou uma extrapolação do mesmo), os valores de resistência foram obtidos, permitindo a determinação da condutividade de cada amostra, de acordo com a Equação 10. Os

valores médios de condutividade, calculados a partir de triplicatas de espectros e o seu erro são mostrados nas Tabelas de 40 a 46.

Tabela 40. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{29}SO_3H$ nas razões de sulfonação 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC.

T(ºC)	$SIPN_{29}SO_3H$ 2:1	$SIPN_{29}SO_3H$ 1:1	$SIPN_{29}SO_3H$ 1:2	$SIPN_{29}SO_3H$ 1:2
20	$(2,64 \pm 0,32)x10^{-3}$	$(1,71 \pm 0,22)\times10^{-3}$	$(2,01 \pm 1,46)\times10^{-3}$	$(3,79 \pm 0,98)\times10^{-4}$
30	$(2,73 \pm 0,12)x10^{-3}$	$(1,98 \pm 0,84)\times10^{-3}$	$(4,10 \pm 1,46)\times10^{-3}$	$(3,67 \pm 0,58)\times10^{-4}$
40	$(1,30 \pm 0,32)X10^{-3}$	$(1,62 \pm 0,24)\times10^{-3}$	$(1,05 \pm 0,35)\times10^{-3}$	$(4,75 \pm 0,26)\times10^{-4}$
60	$(1,90 \pm 0,30)X10^{-3}$	$(2,99 \pm 0,83)\times10^{-3}$	$(2,20 \pm 1,76)\times10^{-3}$	$(7,19\pm 1,36)\times10^{-4}$
80	$(2,31 \pm 0,09)X10^{-3}$	$(3,83 \pm 0,76)\times10^{-3}$	$(2,88 \pm 2,37)\times10^{-3}$	$(8,67 \pm 0,37)\times10^{-4}$

Tabela 41. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{33}SO_3H$ sulfonadas nas razões de 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC.

T(ºC)	$SIPN_{33}SO_3H$ 2:1	$SIPN_{33}$-SO_3H 1:1	$SIPN_{33}$-SO_3H 1:2	$SIPN_{33}$-SO_3H 1:4
20	$(2,16 \pm 1,20)x10^{-3}$	$(4,72 \pm 0,41)\times10^{-4}$	$(2,39 \pm 0,19)\times10^{-4}$	$(6,06 \pm 0,57)\times10^{-4}$
30	$(3,02 \pm 1,63)x10^{-3}$	$(2,50 \pm 0,18)\times10^{-4}$	$(2,50 \pm 0,19)\times10^{-4}$	$(3,00 \pm 0,18)\times10^{-4}$
40	$(3,08 \pm 0,22)X10^{-3}$	$(3,46 \pm 0,31)\times10^{-4}$	$(2,96 \pm 0,03)\times10^{-4}$	$(3,29 \pm 0,85)\times10^{-4}$
60	$(3,13 \pm 0,08)X10^{-3}$	$(4,64 \pm 0,69)\times10^{-4}$	$(4,70 \pm 0,59)\times10^{-4}$	$(4,49 \pm 0,34)\times10^{-4}$
80	$(3,34 \pm 0,15)X10^{-3}$	$(5,57 \pm 0,15)\times10^{-4}$	$(6,91 \pm 0,20)\times10^{-4}$	$(5,75 \pm 0,09)\times10^{-4}$

Tabela 42. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{38}SO_3H$ sulfonadas nas razões de 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC.

T(ºC)	$SIPN_{38}$-SO_3H 2:1	SIPN38-SO_3H 1:1	$SIPN_{38}$-SO_3H 1:2	$SIPN_{38}$-SO_3H 1:4
20	$(9,73 \pm 2,20)x10^{-4}$	$(1,43 \pm 0,12)\times10^{-4}$	$(4,62 \pm 2,35)\times10^{-4}$	$(7,66 \pm 1,51)\times10^{-4}$
30	$(1,53 \pm 0,22)x10^{-3}$	$(1,74 \pm 0,02)\times10^{-4}$	$(6,43 \pm 1,69)\times10^{-4}$	$(1,74 \pm 7,09)\times10^{-4}$
40	$(2,16 \pm 1,40)x10^{-3}$	$(2,30 \pm 0,39)\times10^{-4}$	$(1,13 \pm 0,63)\times10^{-3}$	$(1,49 \pm 1,10)\times10^{-3}$
60	$(2,31 \pm 1,44)x10^{-3}$	$(4,25 \pm 0,44)\times10^{-4}$	$(2,28 \pm 1,04)\times10^{-3}$	$(2,89 \pm 1,93)\times10^{-3}$
80	$(3,82 \pm 1,23)x10^{-3}$	$(5,04 \pm 0,05)\times10^{-4}$	$(3,90 \pm 1,34)\times10^{-3}$	$(3,44 \pm 1,81)\times10^{-3}$

Tabela 43. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{41}SO_3H$ sulfonadas nas razões de 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC.

T(ºC)	$SIPN_{41}$-SO_3H 2:1	$SIPN_{41}$-SO_3H 1:1	$SIPN_{41}$-SO_3H 1:2	$SIPN_{41}$-SO_3H 1:4
20	$(1,96 \pm 0,91)x10^{-3}$	$(7,99 \pm 2,17)\times10^{-4}$	$(1,59 \pm 1,32)\times10^{-3}$	$(5,37 \pm 4,42)\times10^{-4}$
30	$(3,00 \pm 0,90)x10^{-3}$	$(6,35 \pm 2,25)\times10^{-4}$	$(1,95 \pm 1,14)\times10^{-3}$	$(6,85 \pm 1,96)\times10^{-4}$
40	$(3,55 \pm 0,95)X10^{-3}$	$(1,01 \pm 0,26)\times10^{-3}$	$(3,53 \pm 1,82)\times10^{-3}$	$(8,16 \pm 2,39)\times10^{-4}$
60	$(8,55 \pm 6,92)X10^{-3}$	$(1,35 \pm 0,64)\times10^{-3}$	$(5,00 \pm 1,01)\times10^{-3}$	$(1,51 \pm 0,16)\times10^{-3}$
80	$(8,04 \pm 1,50)X10^{-3}$	$(3,82 \pm 2,53)\times10^{-3}$	$(6,35 \pm 0,81)\times10^{-3}$	$(3,42 \pm 0,63)\times10^{-3}$

Tabela 44. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{44}SO_3H$ sulfonadas nas razões de 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC.

T(ºC)	$SIPN_{44}$-SO_3H 2:1	$SIPN_{44}$-SO_3H 1:1	$SIPN_{44}$-SO_3H 1:2	$SIPN_{44}$-SO_3H 1:4
20	$(4,80 \pm 2,36)x10^{-4}$	$(5,95 \pm 4,33)\times10^{-5}$	$(2,71 \pm 1,34)\times10^{-4}$	$(1,50 \pm 0,67)\times10^{-4}$
30	$(5,48 \pm 0,32)x10^{-4}$	$(1,14 \pm 1,54)\times10^{-4}$	$(7,62 \pm 0,30)\times10^{-4}$	$(1,14 \pm 2,96)\times10^{-4}$
40	$(3,62 \pm 0,29)X10^{-4}$	$(2,15 \pm 1,06)\times10^{-4}$	$(1,13 \pm 0,15)\times10^{-3}$	$(6,69 \pm 5,21)\times10^{-4}$
60	$(9,50 \pm 3,82)X10^{-4}$	$(2,47 \pm 0,67)\times10^{-4}$	$(2,47 \pm 1,44)\times10^{-3}$	$(1,78 \pm 1,14)\times10^{-3}$
80	$(8,62 \pm 2,08)X10^{-4}$	$(1,61 \pm 0,96)\times10^{-3}$	$(3,30 \pm 1,28)\times10^{-3}$	$(2,92 \pm 0,47)\times10^{-3}$

Tabela 45. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{47}SO_3H$ sulfonadas nas razões de 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC.

T(ºC)	$SIPN_{47}$-SO_3H 2:1	$SIPN_{47}$-SO_3H 1:1	$SIPN_{47}$-SO_3H 1:2	$SIPN_{47}$-SO_3H 1:4
20	$(2,06 \pm 1,17)x\ 10^{-3}$	$(1,09 \pm 1,36)\times10^{-4}$	$(2,91 \pm 0,85)\times10^{-4}$	$(6,14 \pm 3,62)\times10^{-4}$
30	$(1,29 \pm 0,54)x\ 10^{-3}$	$(2,51 \pm 0,53)\times10^{-4}$	$(3,98 \pm 0,44)\times10^{-4}$	$(2,51 \pm 2,08)\times10^{-4}$
40	$(3,54 \pm 0,70)x\ 10^{-3}$	$(8,09 \pm 6,10)\times10^{-4}$	$(5,48 \pm 1,53)\times10^{-4}$	$(7,77 \pm 3,64)\times10^{-4}$
60	$(3,66 \pm 1,62)x\ 10^{-3}$	$(1,36 \pm 0,25)\times10^{-3}$	$(2,09 \pm 1,13)\times10^{-3}$	$(1,82 \pm 1,56)\times10^{-3}$
80	$(3,57 \pm 0,39)x\ 10^{-3}$	$(2,75 \pm 0,17)\times10^{-3}$	$(4,11 \pm 2,84)\times10^{-3}$	$(2,69 \pm 1,07)\times10^{-3}$

Tabela 46. Valores de condutividade (σ, em $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de membranas $SIPN_{50}SO_3H$ sulfonadas nas razões de 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4, nas temperaturas entre 20 a 80 ºC.

T(ºC)	$SIPN_{50}$-SO_3H 2:1	$SIPN_{50}$-SO_3H 1:1	$SIPN_{50}$-SO_3H 1:2	$SIPN_{50}$-SO_3H 1:4
20	$(4,70\pm2,52)x10^{-4}$	$(6,55 \pm 2,20)\times10^{-4}$	$(1,16 \pm 0,53)\times10^{-3}$	$(3,43 \pm 4,60)\times10^{-3}$
30	$(1,03\pm0,14)x10^{-3}$	$(8,81 \pm 5,71)\times10^{-4}$	$(9,39 \pm 1,99)\times10^{-4}$	$(8,81 \pm 3,65)\times10^{-4}$
40	$(2,20\pm0,50)X10^{-3}$	$(1,17 \pm 0,28)\times10^{-3}$	$(2,79 \pm 0,37)\times10^{-3}$	$(1,26 \pm 0,29)\times10^{-3}$
60	$(2,07\pm0,10)X10^{-3}$	$(3,23 \pm 0,90)\times10^{-3}$	$(3,85 \pm 0,41)\times10^{-3}$	$(2,08 \pm 1,05)\times10^{-3}$
80	$(4,53\pm0,93)X10^{-3}$	$(5,60 \pm 0,47)\times10^{-3}$	$(5,58 \pm 1,38)\times10^{-3}$	$(2,94 \pm 0,17)\times10^{-3}$

Foram calculados valores de σ entre 10^{-4} e 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, em temperaturas entre 20 e 80º C. O aumento da σ com a temperatura foi observado para a maioria das membranas estudadas em seus diferentes graus de sulfonação. A mobilidade maior dos portadores de carga com a temperatura já foi discutida e é esperada. Adicionalmente foi observado que para a maior parte das amostras $SIPN_xSO_3H$ 2:1, a σ foi maior que nas outras razões de sulfonação na temperatura inicial de 20 ^oC. O mesmo fato não se verifica na temperatura de 80 ^oC para todas as amostras. Este comportamento pode ser atribuído a maior razão de grupos sulfônicos, que aumentam o número de domínios hidrofílicos e o número de portadores de carga. Aparentemente, esse fator influencia mais o transporte de prótons a baixas temperaturas do que em altas.

Como mencionado anteriormente, poucas amostras, em especial nas razões 1:2 e 1:1, apresentaram valores de σ maiores que as membranas 2:1, embora as diferenças nesses valores tenham sido pequenas, e para a maioria das amostras em todas as composições e graus de sulfonação, a σ a 80 ^oC apresentou um máximo de 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Portanto, ao escolher-se uma amostra para estudo do aumento de escala de produção da membrana sulfonada, seria possível escolher uma das membranas com menor grau de sulfonação, dependendo de suas características de estabilidade térmica, eletroquímica e mecânica.

4.1.14 Energia de Ativação e Mecanismo de Condução Protônica para as membranas SIPNxSO_3H

O estudo da dependência da condutividade com a temperatura empregando-se o modelo de Arrhenius pode ser observado nas Figuras de 68 a 74 para a série de amostras sulfonadas em seus diferentes graus de sulfonação.

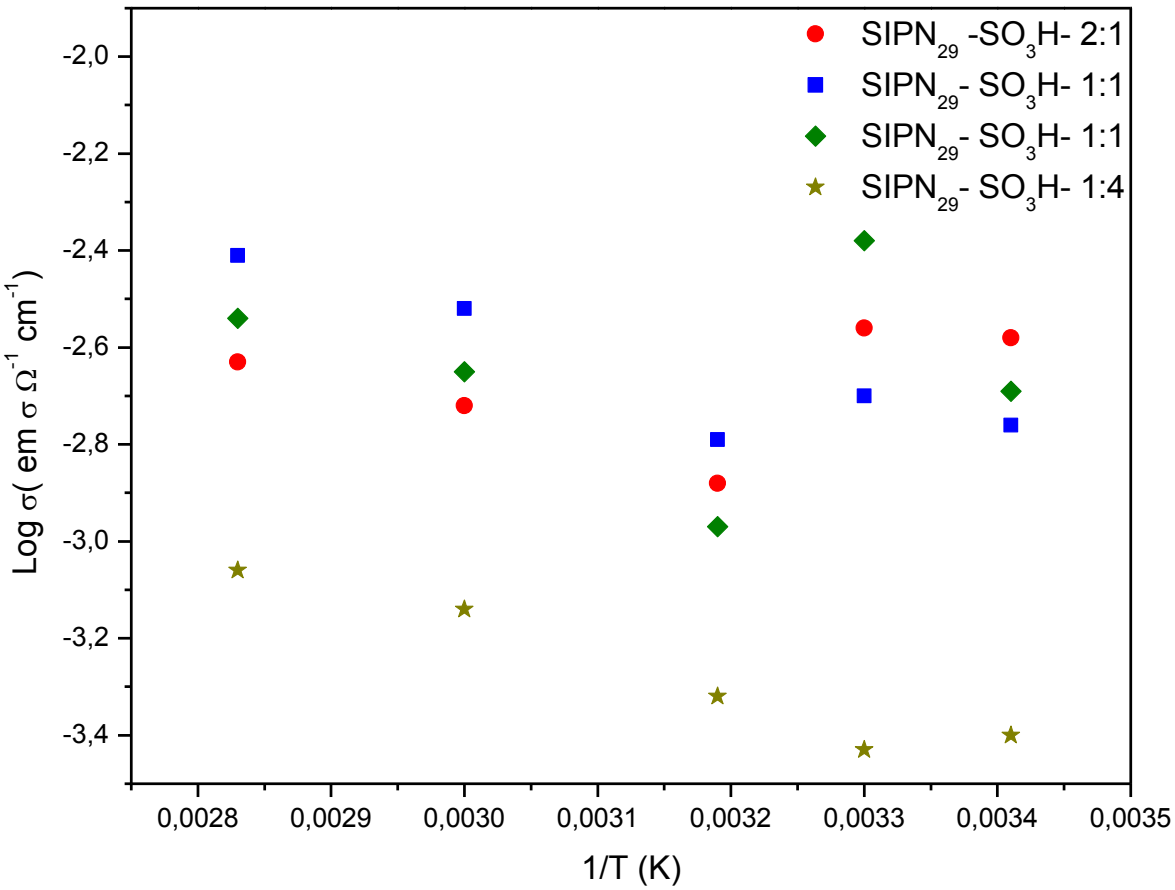


Figura 68. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{29}SO_3H$.

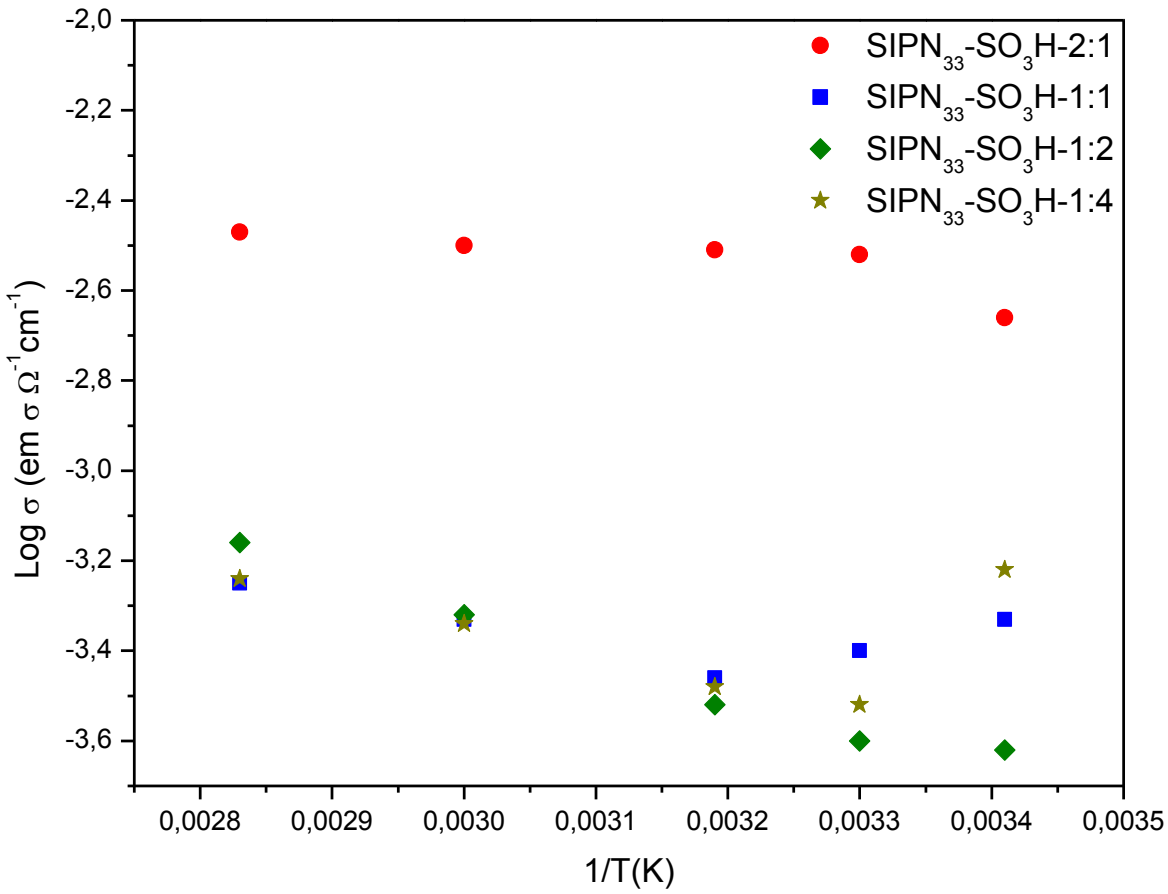


Figura 69. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{33}SO_3H$.

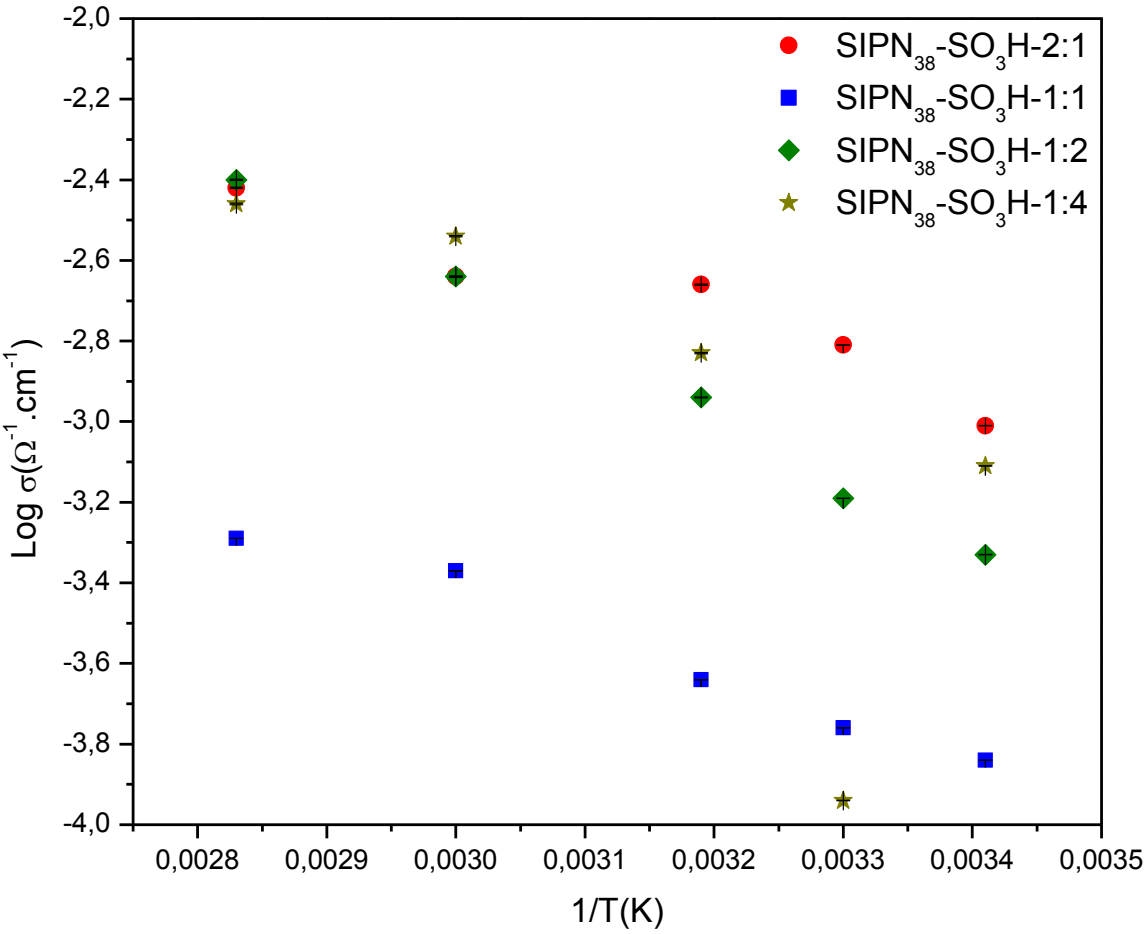


Figura 70. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{38}SO_3H$.

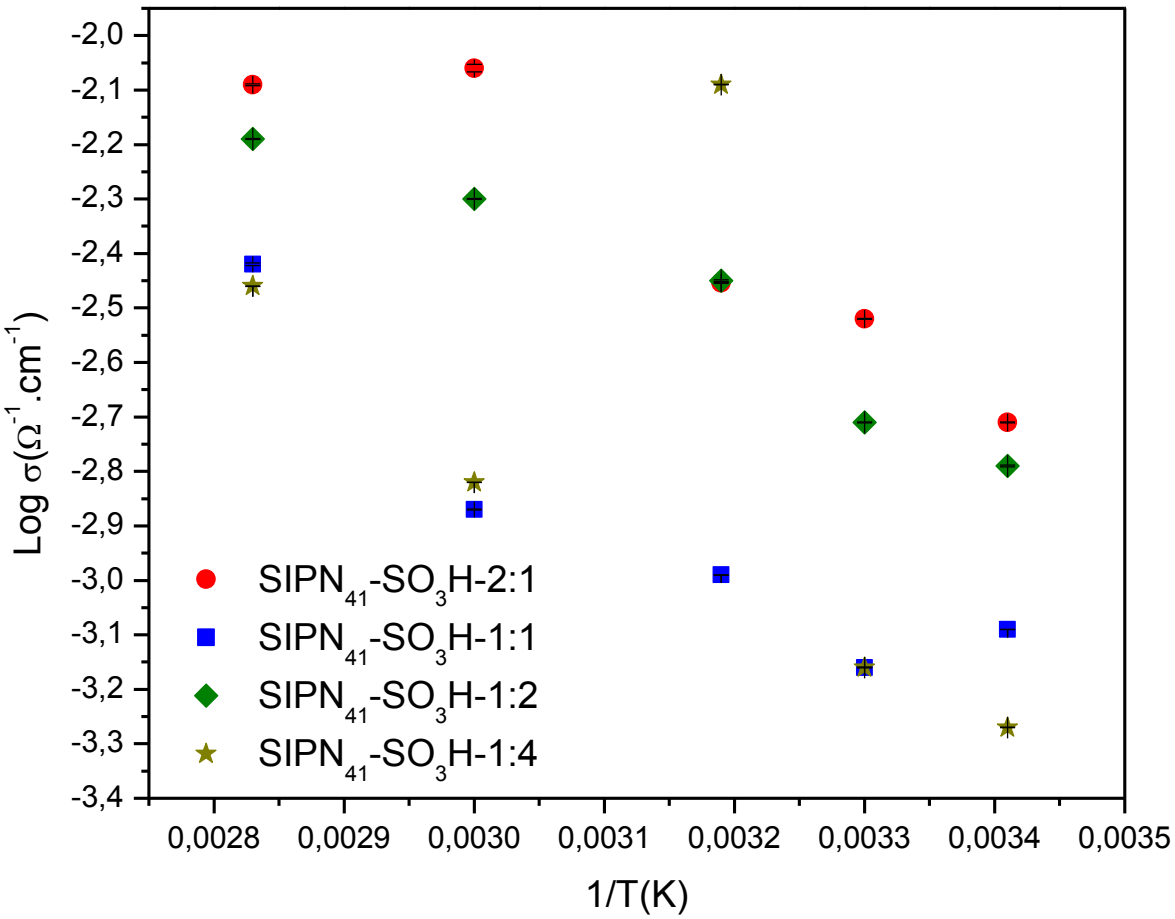


Figura 71. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{41}SO_3H$

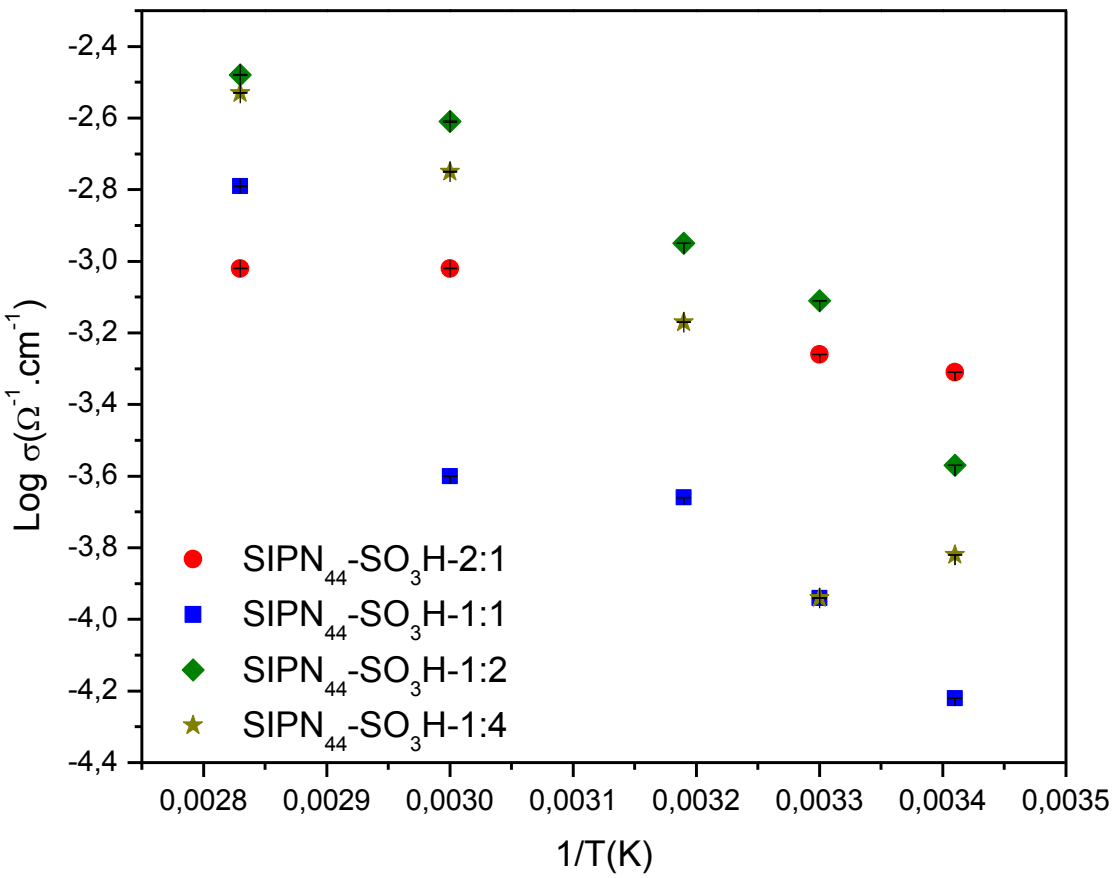


Figura 72. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{44}SO_3H$

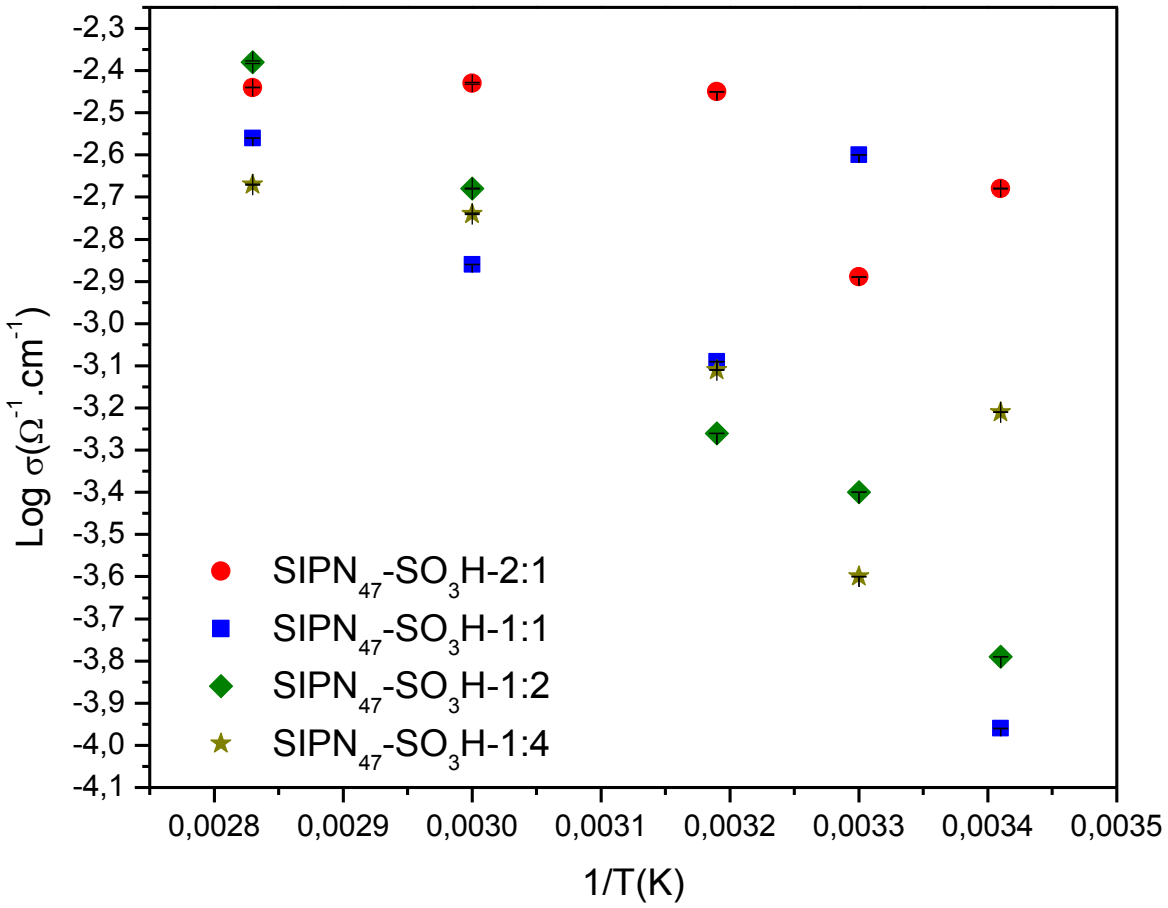


Figura 73. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{47}SO_3H$

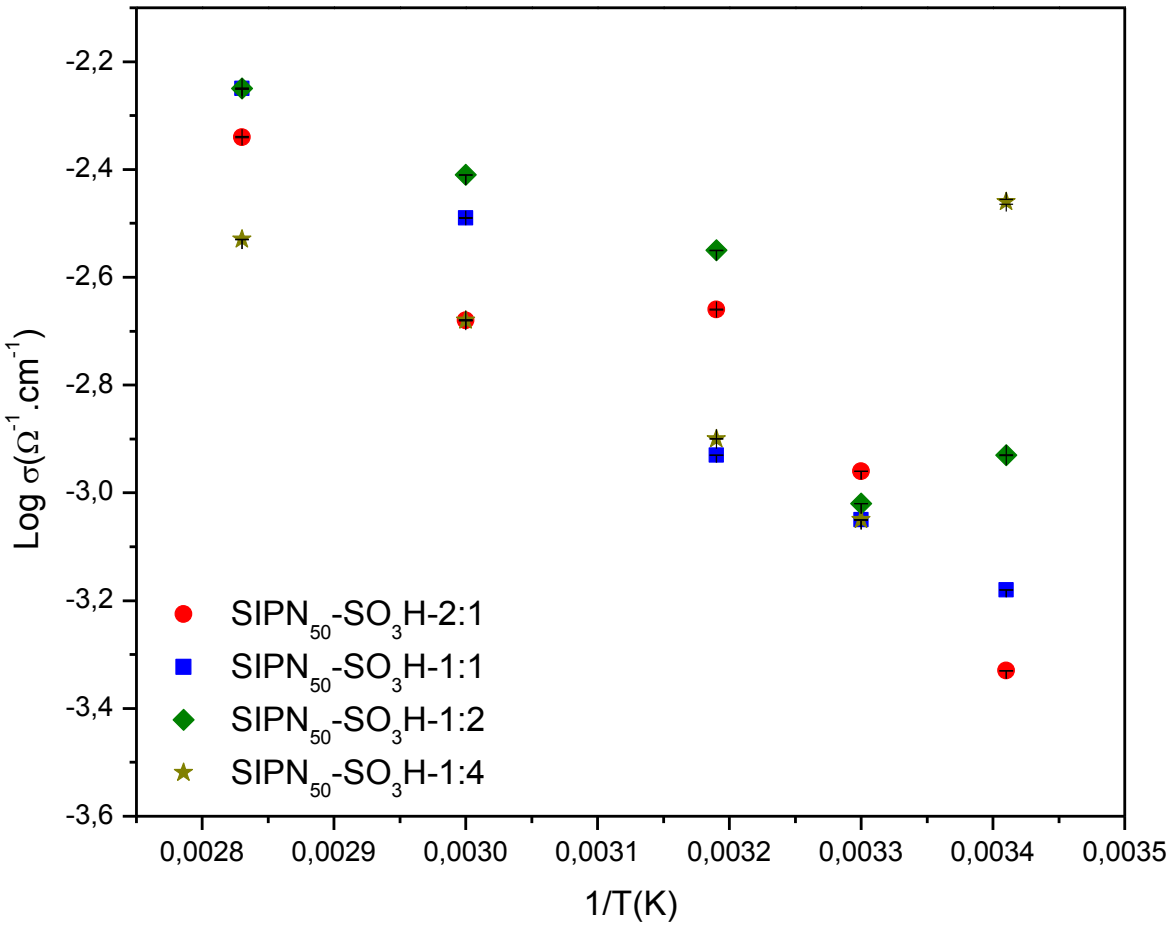


Figura 74. Dependência de log(σ) com 1/T para as membranas $SIPN_{50}SO_3H$.

A relação linear entre log (σ) e 1/T indica um processo termicamente ativado, comumente descrito em sistemas condutores de prótons.

Os desvios nas medidas em cada temperatura, representados pelas barras de erro (contidas no tamanho dos pontos) estão, provavelmente, relacionados a efeitos de relaxamento, bem como a rearranjos moleculares envolvendo mudanças no volume livre que, sob as condições empregadas, podem conter água e espécies iônicas. Entretanto, sendo o resultado de três medidas diferentes são considerados pequenos.

Observa-se da análise das Tabelas de 47 a 53 que os valores de E_a obtidos para as membranas $SIPN_xSO_3H$ variam em função da composição e grau de sulfonação.

Tabela 47. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{29}SO_3H$.

$SIPN_{29}SO_3H$	2:1	1:1	1:2	1:4
E_a (kJ.mol^{-1})	0,81	1,54	1,37	5,95
Log (A_0)	2,91	1,70	3,43	1,03
σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$, 20º C)	(2,62 ± 0,32)x10^{-3}	(1,71 ± 0,22)x10^{-3}	(2,01 ± 1,46)x10^{-3}	(3,79 ± 0,97)x10^{-4}
σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$, 80º C)	(2,31 ± 0,09)x10^{-3}	(3,83 ± 0,76)x10^{-3}	(2,88 ± 2,37)x10^{-3}	(8,96 ± 0,36)x10^{-4}

Tabela 48. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{33}SO_3H$.

$SIPN_{33}$-SO_3H	2:1	1:1	1:2	1:4
E_a (kJ.mol^{-1})	1,17	0,69	7,96	4,42
Log (A_0)	2,08	3,67	0,46	1,80
σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$, 20º C)	(2,16 ± 1,20)x10^{-3}	(4,72 ± 0,42)x10^{-4}	(2,39 ± 1,87)x10^{-4}	(6,06 ± 0,57)x10^{-4}
σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$, 80º C)	(3,34 ± 0,15)x10^{-3}	(5,57 ± 0,15)x10^{-4}	(6,94 ± 0,20)x10^{-4}	(5,75 ± 0,09)x10^{-4}

Tabela 49. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{38}SO_3H$.

$SIPN_{38}$-SO_3H	2:1	1:1	1:2	1:4
E_a (kJ.mol^{-1})	10,55	8,308	13,24	10,13
Log (A_0)	1,35	0,46	2,08	1,05
σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$, 20º C)	(9,73 ± 2,20)x10^{-4}	(1,43 ± 0,13)x10^{-4}	(4,62 ± 2,35)x10^{-4}	(7,66 ± 1,51)x10^{-4}
σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$, 80º C)	(3,82 ± 1,23)x10^{-3}	(5,04 ± 0,05)x10^{-4}	(3,90 ± 1,34)x10^{-3}	(3,44 ± 1,81)x10^{-3}

Tabela 50. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{41}SO_3H$.

$SIPN_{41}$-SO_3H	**2:1**	**1:1**	**1:2**	**1:4**
E_a (kJ.mol^{-1})	8,85	9,82	8,75	9,88
Log (A_0)	0,91	0,75	0,85	0,76
σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 20º C)	(1,96 ± 0,91)x10^{-3}	(7,99 ± 2,17)x10^{-4}	(1,59 ± 1,32)x10^{-3}	(5,37 ± 1,51)x10^{-4}
σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 80º C)	(8,04 ± 1,50)x10^{-3}	(3,82 ± 2,53)x10^{-2}	(6,35 ± 0,81)x10^{-3}	(3,42 ± 0,63)x10^{-3}

Tabela 51. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{44}SO_3H$.

$SIPN_{44}$-SO_3H	**2:1**	**1:1**	**1:2**	**1:4**
E_a (kJ.mol^{-1})	4,47	13,17	22,37	17,56
Log (A_0)	0,23	3,33	2,77	2,91
σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 20º C)	(4,80 ± 2,36)x10^{-4}	(5,95 ± 4,33)x10^{-5}	(2,71 ± 1,34)x10^{-4}	(1,50 ± 0,67)x10^{-4}
σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 80º C)	(8,62 ± 2,08)x10^{-4}	(1,61 ± 0,97)x10^{-3}	(3,30 ± 1,28)x10^{-3}	(2,92 ± 0,47)x10^{-3}

Tabela 52. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{47}SO_3H$.

$SIPN_{47}$-SO_3H	**2:1**	**1:1**	**1:2**	**1:4**
E_a (kJ.mol^{-1})	2,33	20,38	23,83	6,72
Log (A_0)	1,63	4,42	6,03	0,49
σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 20º C)	(2,06 ± 1,17)x10^{-3}	(1,09 ± 1,36)x10^{-4}	(2,91 ± 0,85)x10^{-4}	(6,14 ± 0,36)x10^{-4}
σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 80º C)	(3,57 ± 0,39)x10^{-3}	(2,75 ± 0,17)x10^{-3}	(4,11 ± 2,84)x10^{-3}	(2,69 ± 1,07)x10^{-3}

Tabela 53. Valores de log(A_0), E_a e σ a 20 e 80 ºC para as membranas $SIPN_{50}SO_3H$.

$SIPN_{50}$-SO_3H	**2:1**	**1:1**	**1:2**	**1:4**
E_a (kJ.mol^{-1})	8,398	12,89	15,14	8,884
Log (A_0)	0,37	2,08	3,07	1,62
σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 20º C)	(9,73 ± 2,20)x10^{-4}	(9,73 ± 2,20)x10^{-4}	(9,73 ± 2,20)x10^{-4}	(9,73 ± 2,20)x10^{-4}
σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 80º C)	(3,82 ± 1,23)x10^{-3}	(3,82 ± 1,23)x10^{-3}	(3,82 ± 1,23)x10^{-3}	(3,82 ± 1,23)x10^{-3}

Os valores de E_a obtidos para a série de membranas $SIPN_xSO_3H$ indicam que o mecanismo de condução varia com a concentração de PEI na membrana e com o grau de sulfonação.

Em geral, percebe-se que independentemente do grau de sulfonação são encontrados valores de Ea < 10kJ.mol^{-1} para a maioria das amostras com composição de PEI mais baixa, até 41%. Valores de Ea dessa ordem de magnitude indicam que o mecanismo predominante de condução protônica é o de Grotthus, que ocorre com um nível de hidratação mais baixo.

Para as concentrações de PEI nas amostras entre 44 e 50 %, observou-se para alguns graus de sulfonação uma tendência ao aumento de Ea para Ea > 10 kJ.mol^{-1}, chegando a valores maiores que 20 kJ.mol^{-1}. Esses valores indicam a presença do processo de condução veicular, que ocorre quando há mais água no sistema. Isso é coerente com o fato de haver concentração maior de PEI que contribui com o aumento dos grupos hidrofílicos.

Entretanto, é importante notar que para a razão de sulfonação 2:1, exceto para a amostra $SIPN_{38}SO_3H$, cuja Ea=10,55 kJ.mol^{-1}, em todas as outras composições de PEI a Ea < 10kJ.mol^{-1}. Aparentemente, o efeito do aumento significativo dos grupos de ácido sulfônico no sistema é preponderante sobre outros efeitos estruturais ou morfológicos. Há uma consequente aproximação física dos grupos ácidos e o aumento do número de portadores de carga no sistema,

determinando um mecanismo de condução protônica, menos dependente da concentração de água no sistema, o mecanismo de Grotthus.

Atualmente, três modelos são empregados para representar o processo de condução protônica, como mencionado anteriormente. O primeiro é o mecanismo de condução tipo “Grotthus”, também chamado difusão estrutural, o qual prevê o deslocamento de carga em domínios hidratados, nos quais o íon hidrônio apresenta uma fórmula estrutural [$(H_3O^+)(H_2O)n$] e o transporte de carga se dá pelo rearranjo (rápido) destas estruturas, favorecendo uma baixa energia de ativação [210]. O mecanismo veicular, por sua vez, é descrito como o transporte de uma espécie iônica (em geral, um próton), associado a uma espécie molecular (B:), formando uma estrutura $B{:}H^+$, a qual se desloca pela membrana. Em sistemas onde a água é a espécie B:, há uma forte influência do equilíbrio entre as estruturas formadas por interações intermoleculares (dipolo-dipolo e íon-dipolo) e a dissociação de grupos ácidos na membrana. Já no mecanismo de *hopping*, ocorre a transferência da espécie iônica entre sítios básicos adjacentes, e esse mecanismo é o comumente empregado para descrever a condução de íons lítio em eletrólitos sólidos poliméricos secos [211].

No presente estudo, foram observados dois comportamentos de condução distintos utilizando-se como critério os valores de energia de ativação. O modelo de condução de pela difusão estrutural, ou Grotthus ocorre predominantemente nas séries de membranas sulfonadas $SIPN_{29}SO_3H$, $SIPN_{33}$-SO_3H e $SIPN_{41}$-SO_3H. Essas apresentam menores valores de absorção de água, não excedendo a 30%.

Sob o ponto de vista da aplicação das membranas em PEMFC, visando evitar problemas de diminuição de condutividade ocasionados pela desidratação a altas temperaturas, é preferível que os sistemas apresentem condutividade regida tanto pelo mecanismo veicular [212], quanto pelo mecanismo estrutural [213]. Desta forma, independentemente das condições de hidratação, pode-se alcançar valores de condutividade adequados para a operação do dispositivo no qual a membrana será aplicada. É necessário ressaltar que embora a contribuição de cada mecanismo varie em função da condição de hidratação da membrana, ambos os mecanismos são inibidos sob condições extremas de desidratação da membrana, nas quais o

mecanismo de *hopping* pode ainda permitir a condução iônica. Na SIPN formulada neste trabalho, a PEI fornece grande números de sítios coordenantes para o processo de *hopping*.

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

CAPÍTULO 5

5.1 Conclusões

Membranas SIPN baseadas em DGEBA e PEI foram sintetizadas e caracterizadas por FTIR, TGA e EIS. Através do estudo de FTIR foi possível concluir a formação de uma SIPN não havendo evidência da formação de ligações da PEI com o DGEBA, uma vez que as bandas características de aminas primárias e secundárias da PEI não são suprimidas. Ao contrário, com o aumento da concentração de PEI nas membranas, ocorre um aumento na intensidade destas bandas. A confirmação espectroscópica da polimerização do DGEBA é o desaparecimento da banda em 915 cm^{-1} e o surgimento de bandas características de ligações O-H tanto em 1630 cm^{-1} e em 3700 a 3300 cm^{-1}. Esta região espectroscópica é também associada à presença de água nas membranas, dado o caráter hidrofílico da PEI o qual, juntamente aos grupos hidroxila (álcool), promove um aumento na intensidade destas bandas em função da concentração de PEI.

As análises termogravimétricas evidenciaram uma alta estabilidade térmica, chegando a 270 ºC para o início da decomposição das membranas. As análises de TGA também evidenciaram um comportamento de retenção de água até 210 ºC, para todas as membranas, uma característica promissora para sua futura aplicação em PEMFC. Este comportamento sugere ainda a formação de nanodomínios ao longo da matriz polimérica, os quais atuariam retendo água no interior (*bulk*) da matriz.

As análises de AFM e SAXS comprovam a existência de nanoestrutura evidenciando domínios nanométricos hidrofílicos dispersa sobre a matriz epóxi hidrofóbica. Através das imagens AFM foram observadas para todas as amostras nanodominios dispersos na matriz epóxi, os nanodomínios tornam-se aumentam em concentrações maiores de PEI, podendo causar a formação de nanocanais, devido a alta organização dos componentes hidrofílicos ao longo da membrana o que favorecerá o aumento da hidratação das membranas conforme relatado na análise de entumsecimento com água, levando também a altos valores de condução protônica das membranas como foi relatado nos espectros de EIS.

Os espectros EIS revelaram um comportamento capacitivo-resistivo, associado à condução protônica em membranas dopadas com H_3PO_4 em ambiente com 100% de umidade relativa. A 80 ºC a membrana $SIPN_{50}H_3PO_4$ 20% alcançou o valor de 8,79 $\times 10^{-2}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$. As membranas $SIPN_xSO_3H$ apresentaram valores de condutividade entre da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Os valores de condutividade obtidos resultam, dentre outros fatores, do comportamento de retenção de água, combinado à maior dissociação do ácido em altas temperaturas e uma nanoestrutura favorável.

As propriedades gerais das membranas $SIPN_xH_3PO_4$ estudadas no presente trabalho indicam que este é um sistema promissor para aplicação em uma PEMFC para funcionamento a temperaturas mais altas.

CAPÍTULO 6

6.1 Trabalhos Futuros

Na parte de resultados seria importante realizar novas medidas de DSC assim como um estudo detalhado sobre a reação de reticulação da resina epóxi utilizando o equipamento de DSC melhorando o controle das análises. Avaliar a estabilidade mecânica das membranas obtidas por Análise Dinâmica Mecânica (DMA). Realizar o estudo de volume livre no sistema estudado a fim de avaliar o efeito do agente de reticulação na reação de cura da resina epóxi. Para os estudos de desempenho de Célula à Combustível com a membrana de SIPN obtida, para futuros estudos será necessário fazer a Assimilação Eletrodo/Membrana (MEA), onde o estudo dará os valores de voltagem e a densidade de corrente aplicando as séries estudadas de membranas SIPNs num dispositivo de CaC.

A reação de sulfonação será feita utilizando agentes sulfonantes menos agressivos a membrana de SIPN ou utilizar outro método sulfonando diretamente o monômero do DGEBA antes de obter a membrana.

Modificar o agente de cura testando outros mais reativos e também alguns agentes de cura alifáticos e aromáticos.

CAPÍTULO 7

7.1 Referências

1 Chang H.P. et al.; **The design and cost analysis of a portable PEMFC UPS system.** International Journal of Hydrogen Energy; 32, (2007) 316-322.

2 Silveira J.L. et al. **The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, (2009) 2525-2534.

3 Solomon, B.D.; Banerjee, A. **A global survey of hydrogen energy research, development and policy**. Energy Policy. 34, (2006) 781-792.

4 Perez L.C. et al. **Segmented polymer electrolyte membrane fuel cells—A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 15, (2011), 169-185.

5 Crawley G., **Opening doors to fuel cell commercialization: Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells.** Fuel Cell Today; (2006).

6 Thiama, H.S.; Dauda, W.R.W.; Kamarudina, S.K.; Mohammada, A.B.; Kadhuma, A.A.H.; Loha, K.S.; Majlan, E.H.; **Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications**. International Journal of Hydrogen Energy; 36, (2011) 3187-3205.

7 Souzy, R.; Ameduri, B.; **Functional fluoropolymers for fuel cell membranes**. Progress in Polymer Science; 30, (2005) 644-687.

8 Chuang, S.W.; Hsu, S.L.C.; Yang, M.L.; **Preparation and characterization of fluorine-containing polybenzimidazole/imidazole hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells**. European Polymer Journal; 44, (2008) 2202-2206.

9 Moszczyński, P.; Kalita, M.; Parzuchowski, P.; Siekierski, M.; Wieczorek, W.; **Interpenetrating ionomer–polymer networks obtained by the in situ polymerization in pores of PVdF sponges as potential membranes in PEMFC applications.** Journal of Power Sources; 173, (2007) 648-656.

10 Varela-Junior, J.J.G.; **Desempenho de eletrodos Pt/C, Pt_3Cr/C, e PtCr/C para aplicações em catodos de células a combustivel de metanol direto**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Maranhão, 2006.

11 Carrette, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U.; **Fuel Cells – Fundamentals and Applications**. Fuel Cells; 1 (2001) 5-39.

12 Motupally, S.; Becker, A.J.; Weidner, J.W.; **Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes.** Journal of Electrochemical Society; 147, (2000) 3171-3177.

13 Gierke T.D.; Hsu W. Y., Eisenberg A.; Yeager H. L.; **Perfluorinated Ionomer Membranes**; ACS Symposium Series Nº 180; American Chemical Society; Washington, DC; 283, 1982.

14 Amphlett, J.C.; Baumert, R.M.; Mann, R.F.; Peppley, B.A.; Roberge, P.R.; **Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell: I . Mechanistic Model Development.** Journal of Electrochemical Society; 142, (1995) 1-8.

15 Kim, N.-I.; Seo, Y.; Kim, B.K.; Lee, N.; Lee, J.-H.; Song, I.; Choi, H.; Park, J.-S.; **Post-mortem analysis of a long-term tested proton exchange membrane fuel cell stack under low cathode humidification conditions.** Journal of Power Sources; 253, (2014) 90-97.

16 Acesso ao site http://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=UA&SID=3BTsGBIrC4l6Mx54kl1&search_mode=GeneralSearch=02 de abril de 2014.

17 Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A. A.; **Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review.** Journal of Membrane Science; 259, (2005) 10-26.

18 Kundu, P. P.; Sharma, V.; Shul, Y. G.; **Composites of proton-conducting polymer electrolyte membrane in direct methanol fuel cells.** Critical Review in Solid State and Materials Sciences, 32, (2007) 51-66.

19 Antoline, E.; **Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review.** Materials Chemistry and Physics, 78 (2003) 563-573.

20 Aricó, A. S., Stassi, A., Gatto, I., Monforte, G., Passalacqua, E., Antonucci, V.; **Surface Properties of Pt and PtCo Electrocatalysts and Their Influence on the Performance and Degradation of High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells.** Journal Physical Chemistry C, 37, (2010) 15823-15836.

21 Zawodzinski; T.A., Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R.J.; Smith, V.T.; Springer, T.E.; Gottesfeld, S.; **Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes.** Journal of Electrochemical Society, 140, (1993) 1041-1047.

22 Meresi, G., Wang, Y., Bandis, A., Inglefield, P.T., Jones, A.A.; **Morphology of dry and swollen perfluorosulfonate ionomer by fluorine-19 MAS, NMR and xenon-129 NMR.** Polymer, 42, (2001) 6153-6160.

23 Young, S.K.; Trevino, S.F.; Tan, N.C.B.; **Small-angle neutron scattering investigation of structural changes in nafion membranes induced by swelling with various solvents.** Journal of Polymer Science. Part B: Polymer. Physics; 40 (2002) 387-400.

24 Rollet, A.L.; Diat, O.; Gebel, G.; **A New Insight into Nafion Structure.** Journal of Physical Chemistry B; 106, (2002) 3033-3036.

25 Wang, Y.; Kawano, Y.; Aubuchon, S.R.; Palmer ,R.A.; **TGA and Time-Dependent FTIR Study of Dehydrating Nafion−Na Membrane.** Macromolecules; 36 (2003); 1138 - 1146.

26 Liang, Z.; Chen, W.; Liu, J.; Wang, S.; Zhou ,Z.; Li, W.; Sun, G.; Xin, Q.; **FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane.** Journal of Membrane Science; 233, (2004) 39 - 44.

27 Jang ,S.S.; Molinero, V.; Goddard III, W.A.; **Nanophase-Segregation and Transport in Nafion 117 from Molecular Dynamics Simulations: Effect of Monomeric Sequence.** Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004); 3149 - 3157.

28 Vishnyakov, A.; Neimark , A.V.; **Molecular Dynamics Simulation of Microstructure and Molecular Mobilities in Swollen Nafion Membranes.** Journal of Physical Chemistry B, 105, (2001) 9586 - 9594.

29 Kreuer, K.D.; **On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells.** Journal of Membrane Science; 185, (2001) 29-39.

30 Kreuer, K.D.; **On the development of proton conducting materials for technological applications.** Solid State Ionics; 97, (1997) 1-15.

31 Savienell, R.F.; Yeager, E.; Tryk, D.; Landau, U.; Wainright, J.S.; Weng, D.; Lux, K.; Litt, M.K; Rogers, C.; **Polyoxometallate-Based Layered Composite Films on Electrodes: Preparation Through Alternate Immersions in Modification Solutions.** Journal of Electrochemical Society. 141, (1994) 140 - 146.

32 Haubold, H.-G.; Vad, T.; Jungbluth, H.; Hiller, P.; **Nanostructure of NAFION: a SAXS study.** Electrochimica Acta; 46, (2001) 1559-1563.

33 Tricoli, V.; Nannetti, F.; **Zeolite–Nafion composites as ion conducting membrane materials.** Electrochimica Acta; 48, (2003) 2625-2630.

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

35 http://www.sigmaaldrich.com ; Acessado em 22/03/2014.

36 Tricoli, V.; Nannetti, F.; **Zeolite–Nafion composites as ion conducting membrane materials.** Electrochimica Acta; 48, (2003) 2625 - 2630.

37 Baglioa, V.; Di Blasia, A.; Aricòa, A.S. ; Antonuccia, V.; Antonuccib, P.L. ; Nannettic, F.; Tricolic, V. ; **Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes.** Electrochimica Acta; 50, (2005) 5181-5188.

38 Libby, B.; Smyrl ,W.H.; Cussler, E.L.; **Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells.** Electrochemical Solid State Letters; 12 (2001); A197 - A199.

39 Tricoli, V.; Nannetti, F.; **Zeolite–Nafion composites as ion conducting membrane materials.** Electrochimica Acta; 48 (2003); 2625 - 2630.

40 Polrtarzewski, Z.; Wieczorek, W.; Przyluski, J.; Antonucci, V.; **Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells.** Solid State Ionics; 119, (1999) 301-304.

41 Jiang, R.; Kunz, H.R.; Fenton, J.M.; **Influence of temperature and relative humidity on performance and CO tolerance of PEM fuel cells with Nafion®–Teflon®–Zr(HPO4)2 higher temperature composite membranes.** Electrochimica Acta; 51, (2006) 5596 - 5605.

42 Qingfeng, L.; Hjuler, H.A.; Bjerrrum, N.J.; **Oxygen reduction on carbon supported platinum catalysts in high temperature polymer electrolytes.** Electrochimica Acta; 45, (2000) 4219-4226.

43 Pereira, R.P.; Felisberti, M.I.; Rocco, A.M.; **Intermolecular interactions and formation of the hydration sphere in phosphonic acid model systems as an approach to the description of vinyl phosphonic acid based polymers.** Polymer; 47, (2006) 1414-1422.

44 Wu, G.M.; Lin, S.J.; Yang, C.C.; **Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes.** Journal of Membrane Science; 275, (2006) 127-133.

45 Reddy, M.J.; Kumar, J.S.; Rao, U.V.S.; Chu, P.P.; **Structural and ionic conductivity of PEO blend PEG solid polymer electrolyte.** Solid State Ionics; 177, (2006) 253-256.

46 Yuan, F.; Chen, H.Z.; Yang, H.Y.; Li, H.Y.; Wang, M.; **Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li2CO3 addition.** Material Chemistry and Physics; 89, (2005) 390-394.

47 Chen, S.; Krishman, L.; Srinivasan, S.; Benziger, J.; Bocarsly, A.B.; **Ion exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells.** Journal of Membrane Science; 243, (2004) 327-333.

48 Wu, G.M.; Lin, S.J.; Yang, C.C.; **Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes.** Journal of Membrane Science; 275, (2006) 127-133.

49 Yamada, M.; Honna, I.; **Anhydrous proton conductive membrane consisting of chitosan.** Electrochimica Acta; 50, (2005) 2837-2841.

50 Sivakumar, M.; Subadevi, R.; Rajendran, S.; Wu, N.-L.; Lee, J.-Y.; **Electrochemical studies on [(1 − x)PVA–xPMMA] solid polymer blend electrolytes complexed with LiBF4.** Materials Chemistry and Physics; 97, (2006) 330-336.

51 Niitani, T; Shimada, M.; Kawamura, K.; Kanamura, K; **Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure.** Journal of Power Sources; 146, (2005) 386-390.

52 Savadogo, O.; **Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications.** Journal of Power Sources; 127, (2004) 135-161.

53 Li, Q.; He, R.; Jensen, J.O.; Bjerrum, N.J.; **Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C.** Chemical Materials; 15 (2003); 4896 - 4915.

54 Hickner, M.A.; Ghassemi, H.; Kim, Y.S.; Einsla, B.R.; McGrath, J.E.; **Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs).** Chemical Reviews; 104, (2004) 4587-4612.

55 Martinelli, A.; Navarra, M.A.; Matic, A.; Panero, S.; Jacobsson, P.; Börjesson, I.; Scrosati, B.; **Structure and functionality of PVdF/PAN based, composite proton conducting membranes.** Electrochimica Acta; 50 (2005); 3992-3997.

56 Schmeisser, J.; Holdcroft, S.; Yu, J.; Ngo, T.; McLean, G; **Photocuring and Photolithography of Proton-Conducting Polymers Bearing Weak and Strong Acids.** Chemical Materials; 17, (2005) 387-394.

57 Panero, S.; Scrosati, B.; **Lithium alloy negative electrodes.** Journal of Power Sources; 90, (2000) 13-19.

58 Rajendran, S.; Mahendran, O.; Kannan, R.; **Characterisation of [(1−x)PMMA–xPVdF] polymer blend electrolyte with Li+ ion.** Fuel Cells; 81, (2002) 1077-1081.

59 Jenkins, A.D.; Kratochvfl, P.; Stepto, R.F.T.; Suter, U.W.; **Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996).** Pure Applied Chemistry; 68 (1996) 2287-2311.

60 Miller, J. R.; **Interpenetrating Polymer Networks Styrene-Diving Benzene Copolymers With Two and Three Interpenetrating Networks and Their Sulphonates.** Journal Chemistry Society; 26, (1960) 1313-1320.

61 Sperling, L.H.; **Interpenetrating polymer networks and related materials**. Plenum, New York (1981).

62 Lipatov Y.S., Alekseeva T. **"Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks"**, Advances in Polymer Science, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2007, pag.17.

63 Frish, K. C.; Klempner, D. P.; **Glass Translation of Topologically Interpenetrating Polymer Network;** Polymer Engineering Science; 14, (1974) 646-665.

64 Mishra, V.; Sperling, L. H.; **Current Status of Interpenetrating Polymer Networks.** Journal Polymer Materials; 13, (1996) 93-101.

65 Chakrabarty, D. D.; **Epoxy–poly(butyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: Morphology and various physical, mechanical, and thermal properties.** Journal Applied Polymer Science; 60, (1996) 2125-2132.

66 Paul, D. R.; Barlow, J. W.; Keskkula, H.; **''Polymer Blends,''** pp. 399–461 in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 12, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C.G., Menges, G.eds., Wiley-Interscience, New York, 1988.

67 Mark, F.H.; **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Copyright John Wiley & Sons, Inc. 4th Edition, 15 volume, 2014. All rights reserved, pp 685.

68 Kim, B. S.; Lee, D. S.; Kim, S. C.; **Polyurethane-polystyrene interpenetrating polymer networks: effect of photopolymerization temperature.** Macromolecules; 19, (1986) 2589-2593.

69 Klempner, D.; Berkowski, L.; **''Interpenetrating Polymer Networks,''** pag. 279–341 in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, eds., Wiley-Interscience, New York, 1987.

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

71 Odian J., **Principles of polymerization**, John Wiley & Sons, New Jersey, 4a Ed. (2004).

72 Sperling, L.H.; Klempner, D.; Sperling, L.H.; Utracki, L.A.; (eds) **Interpenetrating polymer networks.** Advanced in Chemistry Series 239, American Chemical Society, Washington, DC, (1994), p 3.

73 Lipatova, T.E., Shilov, V.V., Bazilevskaya, N.P., Lipatov, Y.S.; (1977) Br Polym J 9:159, apud Lipatova YS, Alekeseeva TT, **Phase-Separeted Interpenetrating Polymer Networks,** Springer-Verlag,Berlin Heidelberg 2007, pg. 19.

74 Bauer, B.J.; Briber, R.M.; Dickens, B.; Klempner, D.; Sperling, L.H.; Utracki, L.A.; (eds) **Interpenetrating polymer networks**. Advanced in Chemistry Series 239, American Chemical Society, Washington, DC, p 179.

75 Rikukawa, M.; Sanui, K.; **Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers;** Progress in Polymer Science. 25, (2000) 1463-1471.

76 Rozière, J.; Jones, D.J.; **Non-fluorinated polymer materials for proton Exchange membrane fuel cells**; Annual Review Materials Research; 33, (2003) 503-555.

77 Neburchilov, V.; Martin, J.; Wang, H.; Zhang, J.; **A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells;** Journal Power Sources; 169, (2007) 221.

78 Iojoiu, C.; Chabert, F.; Marechal, M.; Kissi, N.E.l.; Guindet, J.; Sanchez, J.-Y.; **From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes;** Journal Power Sources; 153, (2006) 198-209.

79 Kerres, J.A.; **Development of ionomer membranes for fuel cells;** Journal of Membrane Science; 185, (2001) 3-27.

80 Jones, D.J.; Rozière, J.; **Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications;** Journal of Membrane Science. 185 (2001) 41-58.

81 Kreuer, K.D.; **On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells;** Journal of Membrane Science; 185 (2001) 29-39.

82 Jagur-Grodzinski, J.; **Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies;** Polymer Advanced Technology; 18, (2007) 785-799.

83 Chikh, L.; Delhorbe, V.; Fichet, O.; **(Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes;** Journal of Membrane Science; 368, (2011) 1-17.

84 Acesso ao site **http://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=UA&search_mode=CitationReport&SID=4DFpUfDTYhKY6v8wKOg&page=1&cr_pqid=1&viewType=summary** 30 de abril de 2014.

85 Ravikumar, M.K., Shukla, A.K.; **Effect of Methanol Crossover in a Liquid-Feed Polymer-Electrolyte Direct Methanol Fuel Cell.** Journal Electrochemical Society; 143, (1996) 2601-2606.

86 Küver, A., Vielstich, W.; **Investigation of methanol crossover and single electrode performance during PEMDMFC operation: A study using a solid polymer electrolyte membrane fuel cell system.** Journal Power Sources; 74, (1998) 211-218.

87 Kreuer, K.D.; **On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells;** Journal Membrane Science; 185, (2001) 29–39.

88 Kreuer, K.D.; Weppner, W.; Rabenau, A.; **Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors.** Angewandte Chemie International Edition. 21, (1982) 208–209.

89 Hasa, J., Ilavsky, M., Dusek, K.; **Proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance of poly(isopropenyl acetate);** Polymer Science, 13 (1975) 253-257.

90 Tricoli, V.; **A Comparative Investigation of Proton and Methanol Transport in Fluorinated Ionomeric Membranes.** Journal Electrochemical Society; 147, (2000)1286-1290.

91 Cho, K.Y., Jung, H.Y., Shin, S.S., Choi, N.S., Sung, S.J., Park, J.K., Choi, J.-H., Park, K.W., Sung, Y.E.; **Proton conducting semi-IPN based on Nafion and crosslinked poly(AMPS) for direct methanol fuel cell.** Electrochimica Acta. 50, (2004) 588-593.

92 Pan, H., Pu, H., Wan, D., Jin, M., Chang, Z.; **Proton exchange membranes based on semi-interpenetrating polymer networks of fluorine-containing polyimide and Nafion®.** Journal Power Sources; 195, (2010) 3077-3083.

93 Li, T., Zhong, G., Fu, R., Yang, Y.; **Synthesis and characterization of Nafion/cross-linked PVP semi-interpenetrating polymer network membrane for direct methanol fuel cell.** Journal of Membrane Science. 354, (2010) 189-197.

94 Karlsson, L. E.; Wesslen, B.; Jannasch, P.; **Water absorption and proton conductivity of sulfonated acrylamide copolymers.** Electrochimica Acta, 47, (2002) 3269-3275.

95 Lee, S.; Jang, W.; Choi, S.; Tharanikkarasu, K.; Shul, Y.; Han, H.; **Sulfonated polyimide and poly (ethylene glycol) diacrylate based semi-interpenetrating polymer network membranes for fuel cells.** Journal Applied Polymer Science. 104, (2007) 2965-2972.

96 Lee, C. H.; Wang, Y.; **Synthesis and characterization of epoxy-based semi-interpenetrating polymer networks sulfonated polyimides proton-exchange membranes for direct methanol fuel cell applications.** Journal Polymer Science: Part A; 46, (2008) 2262-2276.

97 Pascault, Jean-Pierre and Williams, R. J. J.; **Epoxy Polymers New Materials and Inovations**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

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

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

100 Munza, M.; Sturma, H.; **Mechanical gradient interphase by interdiffusion and antiplasticisation effect—study of an epoxy/thermoplastic system.** Polymer. 46, (2005) 9097-9112.

101 Girotto, E.M.; De Paoli, M.-A.; **Transporte de Massa em Polímeros Intrinsecamente Condutores: Importância, Técnicas e Modelos Teóricos.** Química Nova; 22, (1999) 358-368.

102 MacDonald, J.R.; **Impedance Spectroscopy Emphasing Solid Materials and Systems;** Wiley; New York; 1987.

103 Neves, S.; Polo da Fonseca, C.M.N.; De Paoli, M.-A.; **Photoelectrochemical characterization of electrodeposited polyaniline.** Sintetic Metals; 89, (1997) 167-169.

104 Acres, G.J.K.; Hards, G.A.; **Electrocatalysts for fuel cells.** Catalysis Today, 38, (1997) 393-400.

105 Gierke, T.D.; Hsu, W.Y.; **The Cluster—Network Model of Ion Clustering in Perfluorosulfonated Membranes.** American Chemical Society; 180, (1982) 283-307.

106 Amphlett, J.C.; Baurmet,R.M.; **Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell: I. Mechanistic Model Development.** Journal of Electrochemical Society; 142, (1995) 1-8.

107 Vishnykov, A.; Neimark, A.V.; **Molecular Design for Octupolar Nonlinear Optical Systems: An ab Initio Study of First Hyperpolarizabilities of Symmetrically Heteroaromatic-Substituted Triazines.** Journal of Physical Chemistry; 105, (2001) 9586-9574.

108 Jiao, K.; Li, X.; **Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells.** Progress in Energy and Combustion Science; 37, (2011) 221-291.

109 Kreuer, K. D.; **On the development of proton conducting materials for technological applications.** Solid State Ionics; 97, (1997) 1-15.

110 Pawel, D. I.; Kulesza, J.; Faulkner L.R.; **Polyoxometallate-Based Layered Composite Films on Electrodes: Preparation Through Alternate Immersions in Modification Solutions.** Journal of Electrochemical Society; 141, (1994) 140-147.

111 Yamada, M.; Honma, I.; **Proton conducting acid–base mixed materials under water-free condition.** Electrochimica Acta; 48, (2003) 2411-2415.

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

113 Li, X. et al; **Morphology study of sulfonated poly(ether ether ketone ketone)s (SPEEKK) membranes: The relationship between morphology and transport properties of SPEEKK membranes.** Journal of Power Sources; 165, (2007) 701–707.

114 Zhou, S.; Zhao, Y.; Cai, Y.; Zhou, Y.; Wan, D.; Han, C.C.; Xu, D.; **Supramolecular complexes: lamellar structure and crystalline transformation.** Polymer; 45, (2004) 6261–6268.

115 Zeng, J.; Jiang, S.P.; **Characterization of High-Temperature Proton-Exchange Membranes Based on Phosphotungstic Acid Functionalized Mesoporous Silica Nanocomposites for Fuel Cells.** Journal Physics Chemistry C; 115, (2011) 11854-11863.

116 Kao, J.; Stein, R.S.; Macknight, W.J.; Taggart, W.P.; Cargill G.S.; **Structure of the Cesium Salt of an Ethylene-Methacrylic Acid Copolymer from Its Radial Distribution Function.** Macromolecules; 7, (1974) 95-100.

117 MacKnight, W.J.; Taggart, W.P.; Stein, R.S.; **A model for the structure of ionomers.** Journal Polymer Science Polymer Symposia; 45, (1974) 113-128.

118 White, S.R.; Mather, P.T.; Smith, M.J.; **Characterization of the cure-state of DGEBA-DDS epoxy using ultrasonic, dynamic mechanical, and thermal probes.** Polymer Engeenering and Science; 42, (2002) 51-67.

[119] Elabd, Y.A.; Napadensky, E.; **Sulfonation and characterization of poly (styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities.** Polymer; 45, (2004) 3037.

120 Nikolic, Z.; Zlatkovic, S.; Cakic, M.; Cakic, S.; Lacnjevac, C.; Rajic, Z.; **Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts.** Sensors; 10, (2010) 684-696.

121. Sanchez-Cortes, R.M.; Berenguel, A.; Madejón, M.; **Adsorption of Polyethyleneimine on Silver Nanoparticles and Its Interaction with a Plasmid DNA: A Surface-Enhanced Raman Scattering Study.** Biomacromolecules; 3, (2002) 655-660.

122 Cherdoud-Chiani, A.; Mouzali, M.; Abadie, M. J. M.; **Study of crosslinking acid copolymer/DGEBA systems by FTIR.** Journal Applied Polymer Science; 87, (2003) 2033-2051.

123 Zhang et. al.; **Synthesis of novel bisphenol containing phthalazinone and azomethine moieties and thermal properties of cured diamine/bisphenol/DGEBA polymers.** Polymer; 47, (2006) 1785-1795.

124 Morell, M.;Erber, M.; Ramis, X.; Ferrando, F.; Voit, B.; Serra, A.; **New epoxy thermosets modified with hyperbranched poly(ester-amide) of different molecular weight.** European Polymer Journal; 46 (2010) 1498-1509.

125 Shi, H.; Zhao, Y.; Jiang, S.; Xin, J.H.; Rottstegge, J.; Xu D.; Wang, D.; **Order–disorder transition in eicosylated polyethyleneimine comblike polymers.** Polymer; 48, (2007) 2762-2767.

126 Xu Y.Z., Li W.H., Peng Q., Xu Z.H., Weng S.F., Song R.F., Spectroscopy Spectral Analysis, 17 (1997) 55.

127 Silverstein, R., et. Al.; **Spectrometric Identification of Organic Compunds** 7th ed, (Wiley, 2005).

128 Gunzler H., Gremlich H.-U.; **IR Spectroscopy: An Introduction;** WILEY-VCH; Weinheim; Federal Reblubic of Germany, 2002. pp 229.

129 Billaud, C.; Vandeuren, M.; Legras, R.; Carlier, V.; **Quantitative Analysis of Epoxy Resin Cure Reaction: A Study by Near-Infrared Spectroscopy.** Soceity for Applied Spectroscopy; 56, (2002) 1413-1421.

130 Rigail-Ceden, A., Sung, C.S.P.; **Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines.** Polymer; 46, (2005) 9378-9384.

131 Colthup, N.B.; **Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region.** Journal American Optics Society; 40, (1950) 397-400.

132 Li, M., Liu, L.; **Curing mechanisms and kinetic analysis of DGEBA cured with a novel imidazole derivative curing agent using DSC techniques.** Journal of Applied Polymer Science; 117, (2010) 3220-3227.

133 Morell, M.; Erber, M.; Ramis, X.; Ferrando, F.; Voit, B.; **New epoxy thermosets modified with hyperbranched poly(ester-amide) of different molecular weight.** European Polymer Journal; 46, (2010) 1498-1509.

134 Singh, D.; Narula, A.K.; **Studies on the curing and thermal behaviour of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) in the presence of aromatic diimide–diacids.** Thermal Analysis and Calorimetric; 100, (2010) 199-205.

135 Zlatkovic, S.; Raskovic, L.J.; Nikolic, G.S., Stamenkovic, J. **Investigation of emulsified hydrous epoxy systems.** In Facta universitatis; Working and Living Environmental Protection Series; University of Nis: Nis, Sérvia, 2005; Vol. 2, pp. 401-407.

136 Raditoiu, V.; Dumitrache, L.; Raditoiu, A.; Ladaniuc, M.; Serban, S.; Wagner, L.; **Microwave-assisted Crosslinking of some Epoxy Resins with 4-aminoazobenzene.** Materials Plastice; 46, (2009) 129-134.

137 Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N.; **Mechanism and Kinetics of Epoxy−Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry.** Macromolecules; 29, (1996) 1867-1873.

138 Iwamoto, R.; Oguro, K.; Sato, M.; Iseki, Y. **Water in perfluorinated sulfonic acid nafion membranes.** Journal of Physical Chemistry B; 106, (2002) 6973-6979.

139 Atorngutjawat, P.; Runt, J.; **Dynamics of Sulfonated Polystyrene Ionomers Using Broadband Dielectric Spectroscopy**. Macromolecules; 40, (2007) 991-996.

140 Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; **The handbook of Infrared and Raman Characteristic frequencies of Organic Molecules.** New York: Academic Press. 1991.

141 Shang, X.; Li, X.; Xiao, M.; Meng, Y.; **Synthesis and characterization of sulfonated fluorene-containing poly (arylene ether ketone) for high temperature proton exchange membrane.** Polymer; 47, (2006) 3807 -3813.

142 Dang, S.; Kim D.; **Cross-linked poly(arylene ether ketone) membranes sulfonated on both backbone and pendant position for high proton conduction and low water uptake.** Journal of Power Sources; 222 (2013) 103-111.

143. Feng et al.; **Concentrated sulfonated poly (ether sulfone)s as proton exchange membranes.** Journal of Power Sources; 224 (2013); 42-49.

144 Cardiano, P.; **Hydrophobic properties of new epoxy-silica hybrids.** Journal of Applied Polymer Science; 108, (2008) 3380-3387.

145 Tavares, M.I.B.; D'Almeida, J.R.M.; Monteiro, S.N.; **13C Solid-State NMR Analysis of the DGEBA/TETA Epoxy System.** Journal of Applied Polymer Science; 78, (2000) 2358-2362.

146 Wolff, D.; Schlothauer, K.; Tanzer, W.; FedtKe, M.; **Determination of Network structure in butane -1,4-diol cured bisphenol A diglycidil ether using 13C CP-MASS n.m.r. and i.r. spectroscopy.** Polymer; 32, (1991) 1957-1966.

147 Pipatsantipong, S.; Rangsunvigit, P. Kulprathipanja, S.; **Towards CO_2 Adsorption Enhancement via Polyethyleneimine Impregnation.** International Journal of Chemical and Biological Engineering; 6, (2012) 291-300.

148 Su, W.-F.; Huanga, H.-W.; Pan, W.-P.; **Thermal properties of rigid rod epoxies cured with diaminodiphenylsulfone and dicyandiamide.** Thermochimica Acta; 392, (2002) 391-398.

149 Lee S.; Jang, W.; Choi, S.; Tharanikkarasu, K.; Shul Y.; Han, H.; **Sulfonated polyimide and poly (ethylene glycol) diacrylate based semi-interpenetrating polymer network membranes for fuel cells.** Journal of Applied Polymer Science; 104, (2010) 2965-2972.

150 Pan, H.; Pu, H.; Wan, D.; Jin, M.; Chang, Z.; **Proton exchange membranes based on semi-interpenetrating polymer networks of fluorine-containing polyimide and Nafion®.** Journal of Polymer Source; 195, (2010) 3077-3803.

151 Li, T.; Zhonga, G.; Fub, R.; Yang, Y.; **Synthesis and characterization of Nafion/cross-linked PVP semi-interpenetrating polymer network membrane for direct methanol fuel cell.** Journal of Membrane Science; 354, (2010) 189-197.

152 White, S.R.; Mather, P.T.; Smith, M.J.; **Characterization of the Cure-State of DGEBA-DDS Epoxy Using Ultrasonic, Dynamic Mechanical, and Thermal Probes.** Polymer Enginneering and Science; 41, (2002), 51-67.

153 Costa, M.L.; Pardini, L.C.; Rezende, M.C.; **Influence of aromatic amine hardeners in the cure kinetcs of epoxy resin used in advance composites.** Materials Research; 8, (2005) 65-70.

154 Chiu, Y.-C.; Huang, C.-C.; Tsai, H.-C.; Prasannan, A.; Toyoko, I.; **Effect of aromatic and aliphatic amines as curing agents in sulfone epoxy monomer curing process.** Polymer Bulletin; 70, (2013) 1367-1382.

155. Wang, F.; Hickner, M.; Kim, Y.S.; Zawodzinski T.A.; McGrath J.E.; **Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes.** Journal Membrane Science; 197, (2002) 231-242.

156. McLean, R.S.; Doyle, M.; Sauer, B.B.; **High-Resolution Imaging of Ionic Domains and Crystal Morphology in Ionomers Using AFM Techniques.** Macromolecules; 33, (2000) 6541-6550.

157. Marieta, C.; Harismendy, M. del Rio I.; Mondragon, I.; **Effect of the cure temperature on the morphology of a cyanate ester resin modified with a thermoplastic: characterization by atomic force microscopy**. European Polymer Journal, 36 (2000) 1445-1449.

158 Liu, G.; He, W.; Peng, Y.; Xia H.; **Shape-memory behavior of poly (methyl methacrylate-co –N-vinyl-2-pyrrolidone) / poly (ethylene glycol) semi-interpenetrating polymer networks based on hydrogen bonding.** Journal Polymer Research; 18, (2011) 2109-2117.

159 Hiesgen, R.; Aleksandrova, E.; Meichsner, G.; Wehl, I.; Roduner, E.; Friedrich, K.A.; **High-resolution imaging of ion conductivity of Nafion® membranes with electrochemical atomic force microscopy.** Electrochimica Acta 55, (2009) 423–429.

160 Lützen, H. et al; .Reactive & Functional Polymers, 73 (2013) 1038.

161 Saegusa, T.; Ikeda, H.; Fujii, H.; **Crystalline Polyethyleneimine.** Macromolecules; 5, (1972) 108-111.

162 Marieta, C.; Del Rio, M.; Harismendy, I.; Mondragon, I., **Effect of the cure temperature on the morphology of cyante Ester resin modified with a thermoplastic: characterization by atomic force microscopy.** Europen Polymer Journal; 36, (2000) 1445.

163 Guinier, A.; Fournet, G.; **Small Angle Scattering of X-Rays.** New York, Ed John Wiley & Sons, Inc. (1955), pag 148-170.

164 Zaioncz, S.; Dahmouche, K.; Paranhos, C.M.; San Gil, R.A.S.; Soares, B.G.; **Relationships between nanostructure and dynamic-mechanical properties of epoxy network containing PMMA-modified silsesquioxane.** eXPRESS Polymer Letters; 3, (2009) 340-351.

165 Beaucage, G.; **Approximations leading to a unified exponential power-law approach to small-angle scattering.** Journal of Applied Crystallography; 28, (1995) 717-728.

166 Gebel, G.; Moore, R.B.; **Small-angle scattering study of short pendant chain perfuorosulfonated ionomer membranes.** Macromolecules; 33, (2002) 4850–4855.

167 Gebel, G.; Lambard, J.; **Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes.** Macromolecules; 30, (1997) 7914–7920.

168 Mo, Z.S; Zhang, H.A; **Structure of crystalline Polymers by X-ray Diffraction.** Science Publishing Company in China, (2003), 307-311.

169 Li, X. et al; **Morphology study of sulfonated poly(ether ether ketone ketone)s (SPEEKK) membranes: The relationship between morphology and transport properties of SPEEKK membranes.** Journal of Power Sources, 165, (2007) 701–707.

170 Zhang, H. et al; **Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: Morphology characteristics and performance**. Journal of Membrane Science; 308, (2008) 66–74.

171Li, J.; Pana, M.; Tang, H.; **Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells.** Royal Society of Chemistry Advances; 4, (2014), 3944-3952.

172 Hashida, T.; Tashiro, K.; Ito, K.; Takata, M.; Sasaki, S.; Masunaga, H.; **Correlation of Structure Changes in the Water-Induced Phase Transitions of Poly(ethylenimine) Viewed from Molecular, Crystal, and Higher-Order Levels As**

Studied by Simultaneous WAXD/SAXS/Raman Measurements. Macromolecules; 43, (2010) 402-408.

173 Luu, D. X.; Cho, E. B.; Han, O. H.; Kim, D.; **SAXS and NMR Analysis for the Cast Solvent Effect on sPEEK Membrane Properties.** Journal of Physics Chemistry B; 113, (2009) 10072-10076.

174 Li, X.; et.al. **Morphology study of sulfonated poly(ether ether ketone ketone) (SPEEKK) membranes: The relationship between morphology and transport properties of SPEEKK membranes.** Journal Power Sources; 165, (2007), 701–707.

175 Song, J.-M.; et.al. **Ionic Aggregation Characterization of Sulfonated PEEK Ionomers Using by X – Ray and DMA Techiniques.** Macromolecular Research; 20, (2012), 477– 483.

176 Song, J.-M.; Oh, S.-H.; Kim, J.-S.; Kim, W.-G.; **Effects of compositional inhomogeneity on the mechanical properties and morphology of styrene-co-methacrylate random ionomer mixtures.** Polymer; 45 (2005) 12393.

177 Zhang, H.; et al; **Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: Morphology characteristics and performance.** Journal of Membrane Science; 308, (2008) 66–74.

178 Eisenberg, A.; **Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach, Macromolecules;** 3, (1970) 147–154.

179 Hensley, J.E.; Douglas, J.; **The relationship between proton conductivity and water permeability in composite carboxylate/sulfonate perfluorinated ionomer membranes;** Journal of Power Sources; 172, (2007) 57–66.

180. Perles, C.J.; **Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion® para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC.** Instituto de Química, UNICAMP. Polímeros: Ciência e Tecnologia; 18, (2008) 281-288.

181 Paddison, C. J.; **Anhydrous proton-conducting polymers.** Annual Review Material Resolutions; 33, (2003) 289-319.

182 Silva, A.L.A.; Pereira, R.P.; Rocco A.M.; **Dissertação de Tese de Mestrado; Membranas condutoras protônicas baseadas em copolímeros de acrilonitrila: caracterização espectroscópica, térmica e eletroquímica;** IQ/UFRJ; 2007.

183 Lufrano, F.; Baglio, V.; Staiti, P.; Antonucci, V.; Arico, A.S.; **Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells.** Journal of Power Sources; 243, (2013) 519-534.

184 Rocco, A.M.; Fonseca, C.F.; Loureiro, F.A.M.; Pereira, R.P.; **A polymeric solid electrolyte based on a poly(ethylene oxide)/poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) blend with $LiClO_4$.** Solid State Ionics; 166, (2004) 115–126.

185 Leykin, A.Y.; et al. **Dependence of some properties of phosphoric acid doped PBIs on their chemical structure.** Journal of Membrane Science; 347, (2010) 69-82.

186 Lobato et al, J.; **A novel titanium PBI-based composite membrane for high temperature PEMFCs.** Journal of Membrane Science; 369, (2011) 105-112.

187 Bai, H.; Ho, W.S.W.; **New sulfonated polybenzimidazole (SPBI) copolymer-based proton-exchange membranes for fuel cells;** Journal Taiwan Institute Chemical Engineering; 40, (2009) 260-268.

188 Che, Q.; **Phosphoric acid doped high temperature proton exchange membranes based on sulfonated polyetheretherketone incorporated with ionic liquids.** Electrochemistry Communications; 12, (2010) 647-653.

189 Li, X.; Zhang, H.; Jana, T.; Scanlon, E.; Chen, R.; Choe, E. W.; Ramanathan, L. S.; Yu, S.; Benicewicz, B. C.; **Synthesis and Characterization of Pyridine-Based Polybenzimidazoles for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications.** Fuel Cells; 5, (2005) 287-293.

190 Pu, H.T.; Meyer, W.H.; Wegner, G.; **Proton transport in polybenzimidazole blended with H_3PO_4 or H_2SO_4.** Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics; 40, (2002) 663-670.

191 Pei, H. Q.; Hong, L.; Lee, J. Y.; **Embedded Hydrophilic Nanogranules with Radiating Proton-Conducting Channels in a Hydrophobic Matrix.** Langmuir, 23 (2007) 5077-5084.9

192 Dai, C. A.; Liu, C. P.; Lee, Y. H.; Chang, C. J.; Chao, C. Y.; Cheng Y. Y.; **Fabrication of novel proton exchange membranes for DMFC via UV curing.** Journal of Power Sources; 177, (2008) 262-272.

193 Burnett, D.J.; Garcia, A.R.; Thielmann, F.; **Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus.** Journal of Power Sources; 160, (2006) 426-430.

194 Freire, T.J.P.; Gonzalez, E.R.; **Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells.** Journal of Electroanalytical Chemistry; 503, (2001) 57-68.

195 Daletou, M.K.; Kallitsis, J.K.; Voyiatzis, G.; Neophytides, S.G.; **The interaction of water vapors with H3PO4 imbibed electrolyte based on PBI/polysulfone copolymer blends.** Journal of Membrane Science; 326, (2009) 76-83.

196 Kongstein, O.E.; Berning, T.; Børresen, B.; Seland, F.; Tunold, R.; **Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes.** Energy; 32, (2007) 418-422.

197 Pu, H.; Meyer, W.H.; Wegner, G.; **Proton transport in polybenzimidazole blended with H_3PO_4 or H_2SO_4.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics; 40, (2002) 663-669.

198 Bouchet, R.; Siebert, E.; **Proton conduction in acid doped polybenzimidazole.** Solid State Ionics; 118, (1999) 287-299.

199 Kreuer, K.D.; **On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells.** Journal of Membrane Science; 185, (2001) 29-39.

200 Reiter, J.; Vondrák, J.; Michálek, J.; Mička Z.; **Ternary polymer electrolytes with 1-methylimidazole based ionic liquids and aprotic solvents.** Electrochimica Acta; 52, (2006) 1398-1408.

201 Asensio, J.A.; Borrós, S.; Gómez-Romero, P.; **Sulfonated poly(2,5-benzimidazole) (SABPBI) impregnated with phosphoric acid as proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells.** Electrochimica Acta; 49, (2004) 4461-4466.

202 Asensio, J.A.; Borrós, S.; Gómez-Romero, P.; **Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles.** Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry; 40, (2002) 3703-3710.

203 Pan, H.; Pu, H.; Wan, D.; Jin, M.; Chang, Z.; **Effects of crosslinkers on semi-interpenetrating polymer networks of Nafion® and fluorine-containing polyimide.** Electrochimica Acta; 55, (2010) 8476-8481.

204 P. Colomban, A. Novak, in: P. Colomban (Ed.), **Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels Materials and Devices,** Cambridge University Press, Cambridge, 1992, p. 38.

205 Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A.A.; **Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(acrylic acid) As Proton Exchange Membranes for Fuel Cells.** Macromolecules; 37, (2004) 2233-2239.

206 Yu, S., Zhang, H., Xiao, L., Choe, E.W., Benicewicz, C.; **Synthesis of Poly (2,2′-(1,4-phenylene) 5,5′-bibenzimidazole) (para-PBI) and Phosphoric Acid Doped Membrane for Fuel Cells (pages 318–324).** Fuel Cell; 9, (2009) 318-324.

207 Federico, J., Nores-Pondala, M., Pilar Buerab Horacio, R., Corti, C.; **Thermal properties of phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes in water and methanol–water mixtures.** Journal of Power Sources; 195, (2010) 6389-6397.

208 Jiao, K., Li, X.; **A Three-Dimensional Non-isothermal Model of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes.** Fuel Cells; 10, (2010) 351-362.

209 Chen, C.Y., Lai W.H.; Journal of Power Sources 195 (2010) 7152.

210 Kreuer, K. D.; Paddison, S. J.; Spohr, E.; Schuster, M.; **Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology.** Chemical Reviews, 104, (2004) 4637-4644.

211. Rocco A.M.; Carias, A.; Pacheco, R.; **Polymer electrolytes based on a ternary miscible blend of poly(ethylene oxide), poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) and poly(vinyl ethyl ether).** Polymer, 51, (2010) 5151-5159.

212 Dai, C. A., Liu, C. P., Lee, Y. H., Chang, C. J., Chao, C. Y., Cheng Y. Y.; **Fabrication of novel proton exchange membranes for DMFC via UV curing.** Journal of Power Sources; 177, (2008) 262-272.

213 Pei, H. Q., Hong, L., Lee, J. Y.; **Embedded Hydrophilic Nanogranules with Radiating Proton-Conducting Channels in a Hydrophobic Matrix.** Langmuir; 23, (2007) 5077-5084.

APÊNDICE – A: FIGURAS DE ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (^{13}C-RMN)/ FIGURAS (A1 – A8).

As figuras A1 a A8 mostram os espectros de RMN para as amostras de $SIPN_{23}$, $SIPN_{29}$, $SIPN_{33}$, $SIPN_{38}$, $SIPN_{41}$, $SIPN_{44}$**,** $SIPN_{47}$ e $SIPN_{50}$.

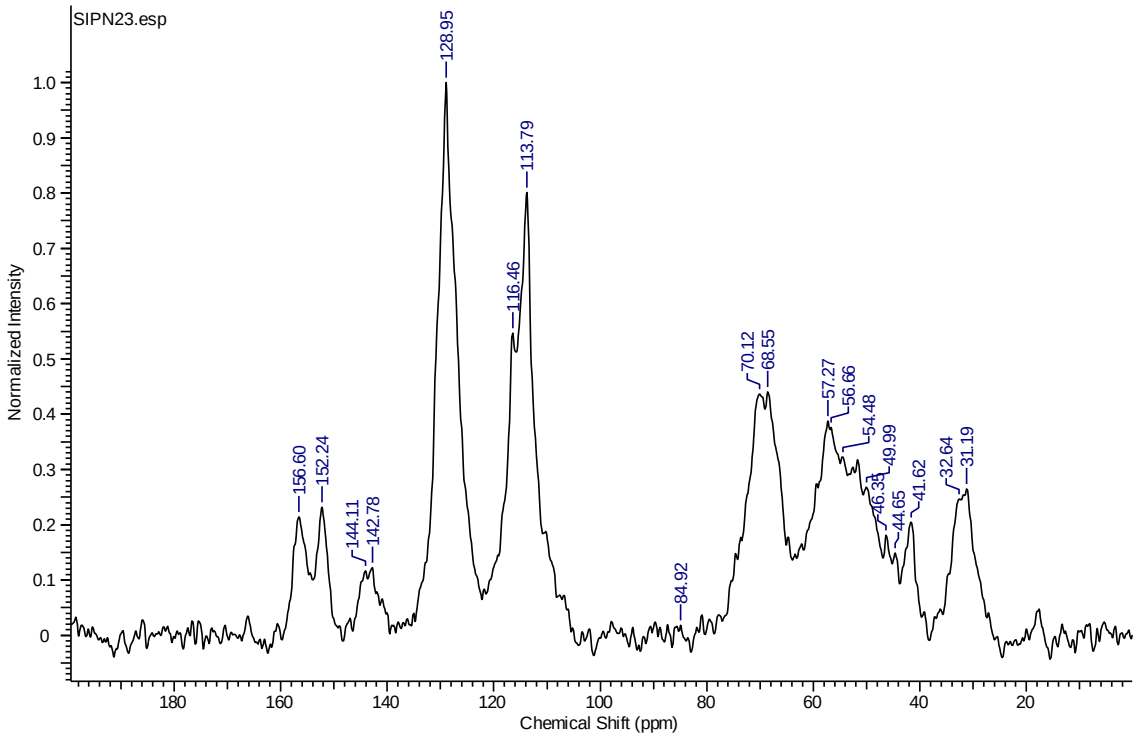


Figura A1. Espectro de RMN ^{13}C CP-MASS para a amostra de $SIPN_{23}$.

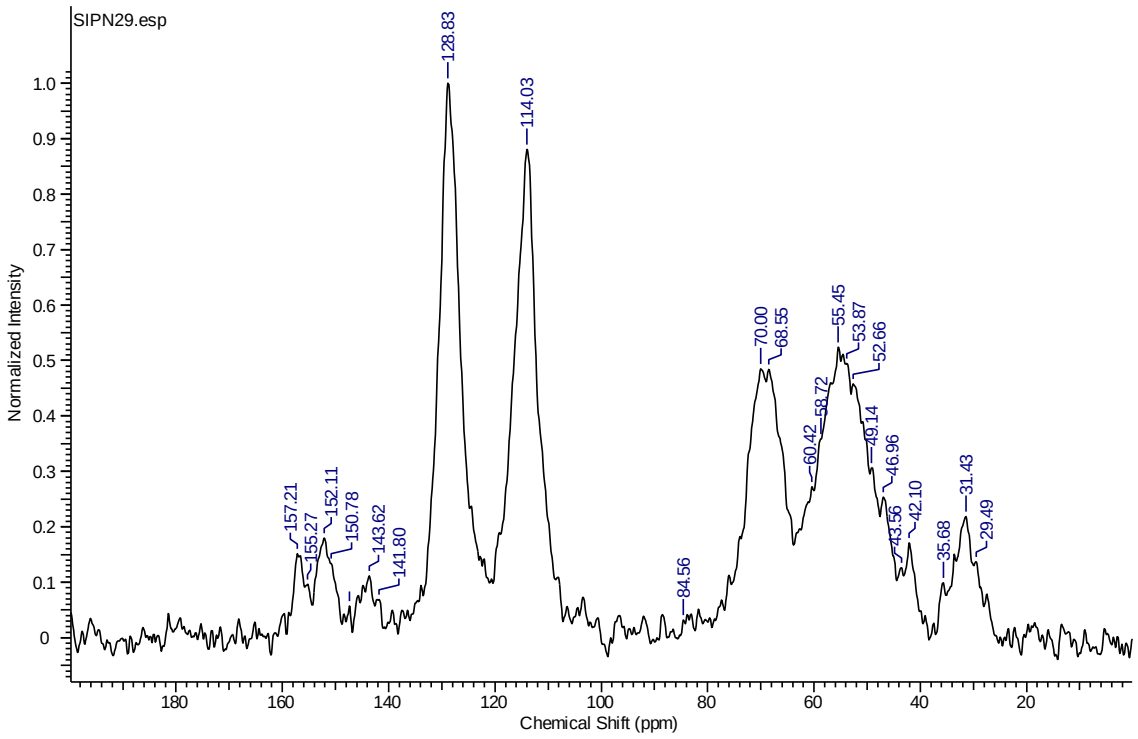


Figura A2. Espectro de RMN ^{13}C CP-MASS para a amostra de $SIPN_{29}$.

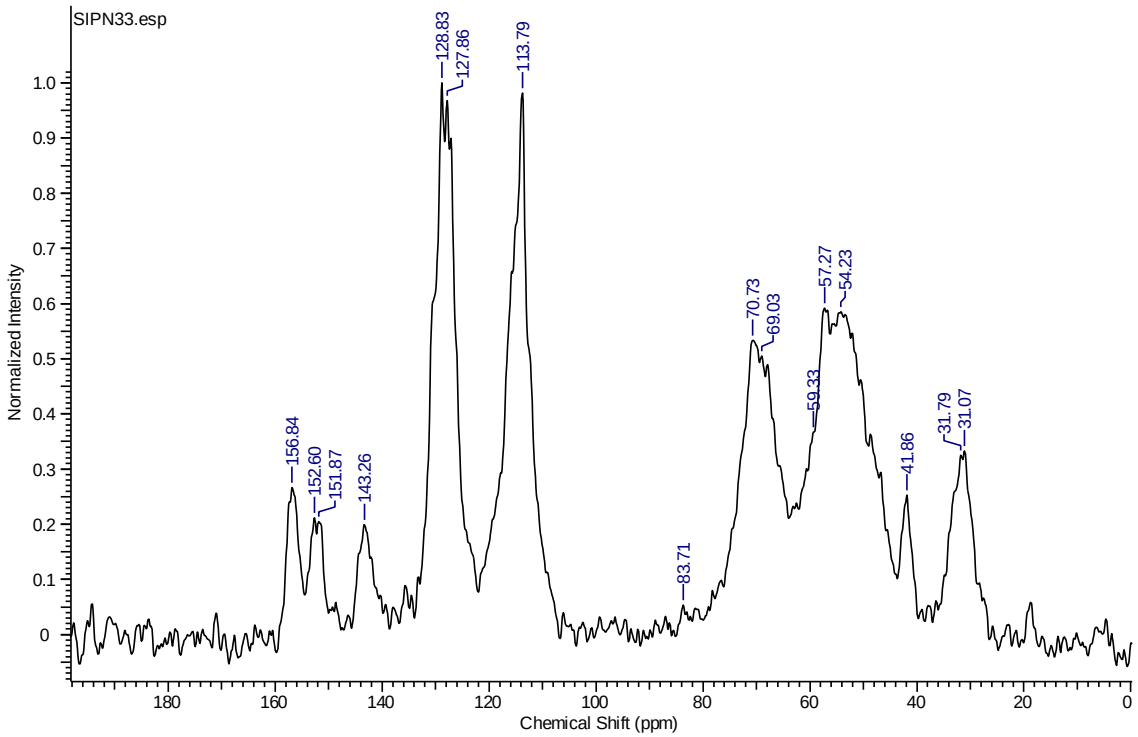


Figura A3. Espectro de RMN ^{13}C CP-MASS para a amostra de $SIPN_{33}$.

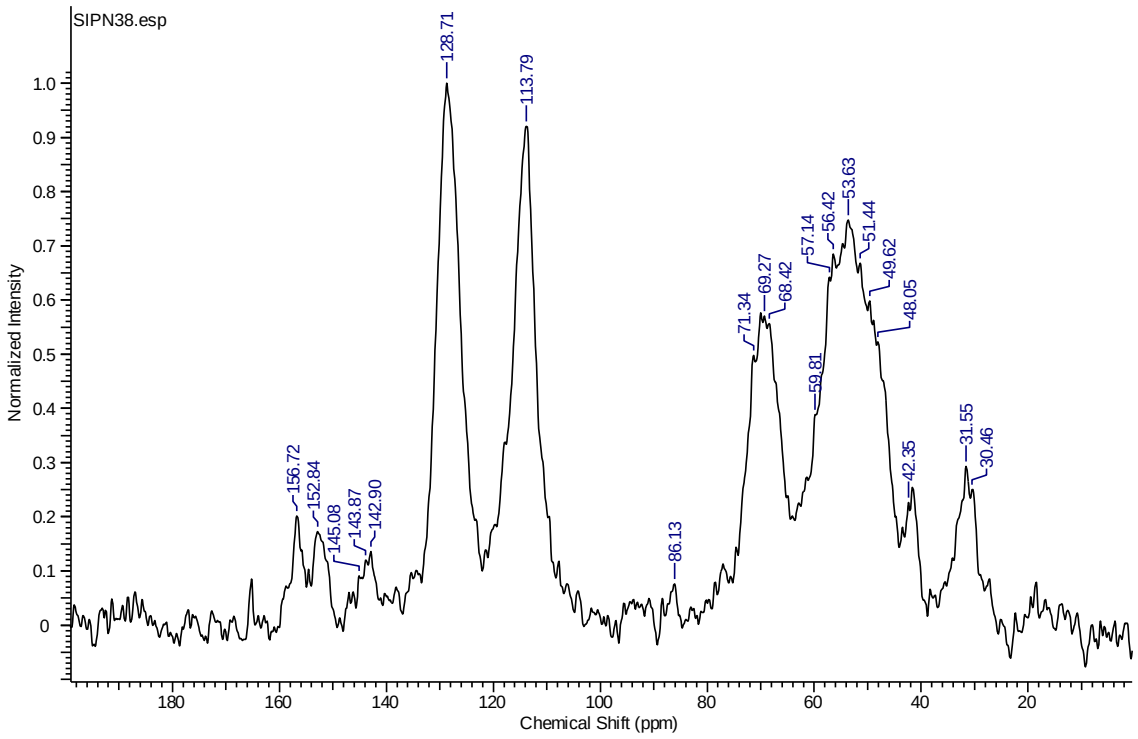


Figura A4. Espectro de RMN ^{13}C CP-MASS para a amostra de $SIPN_{38}$.

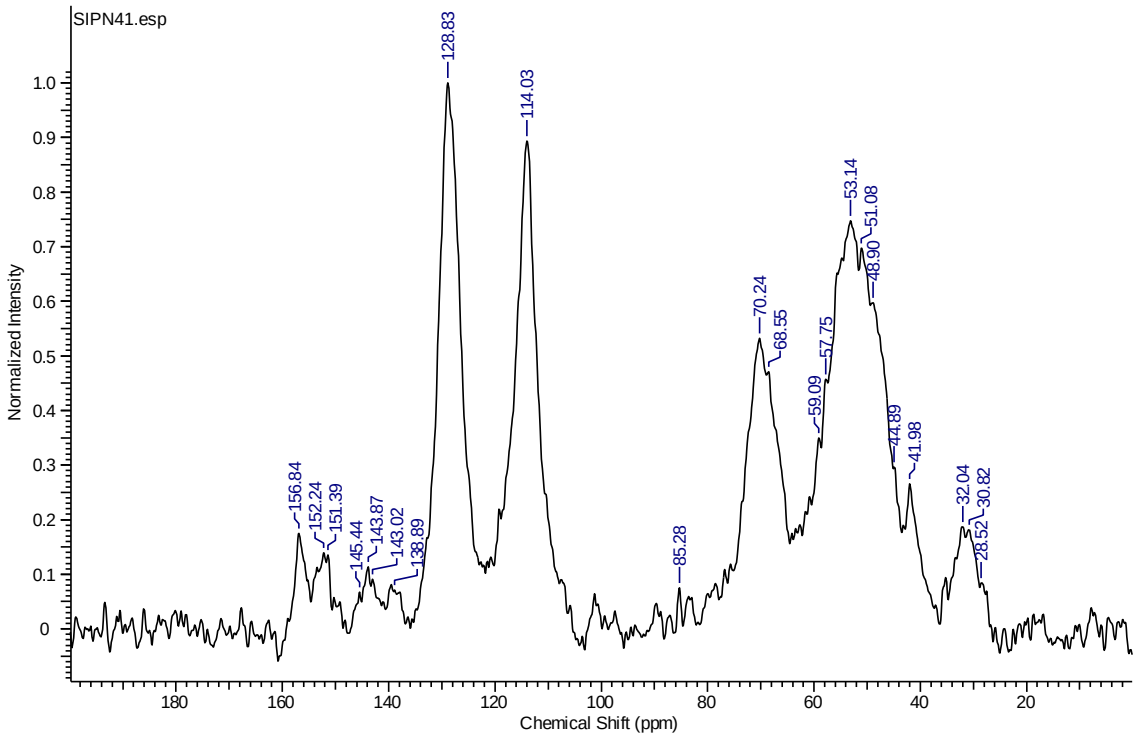


Figura A5. Espectro de RMN ^{13}C CP-MASS para a amostra de $SIPN_{41}$.

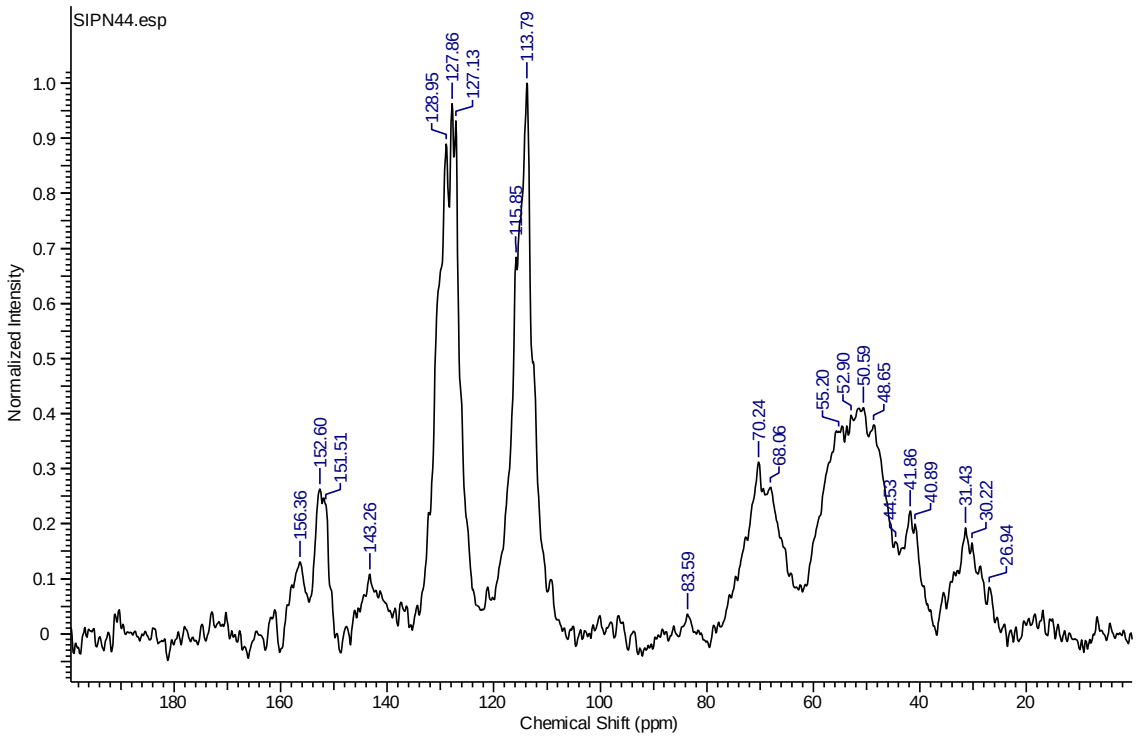


Figura A6. Espectro de RMN ^{13}C CP-MASS para a amostra de $SIPN_{44}$.

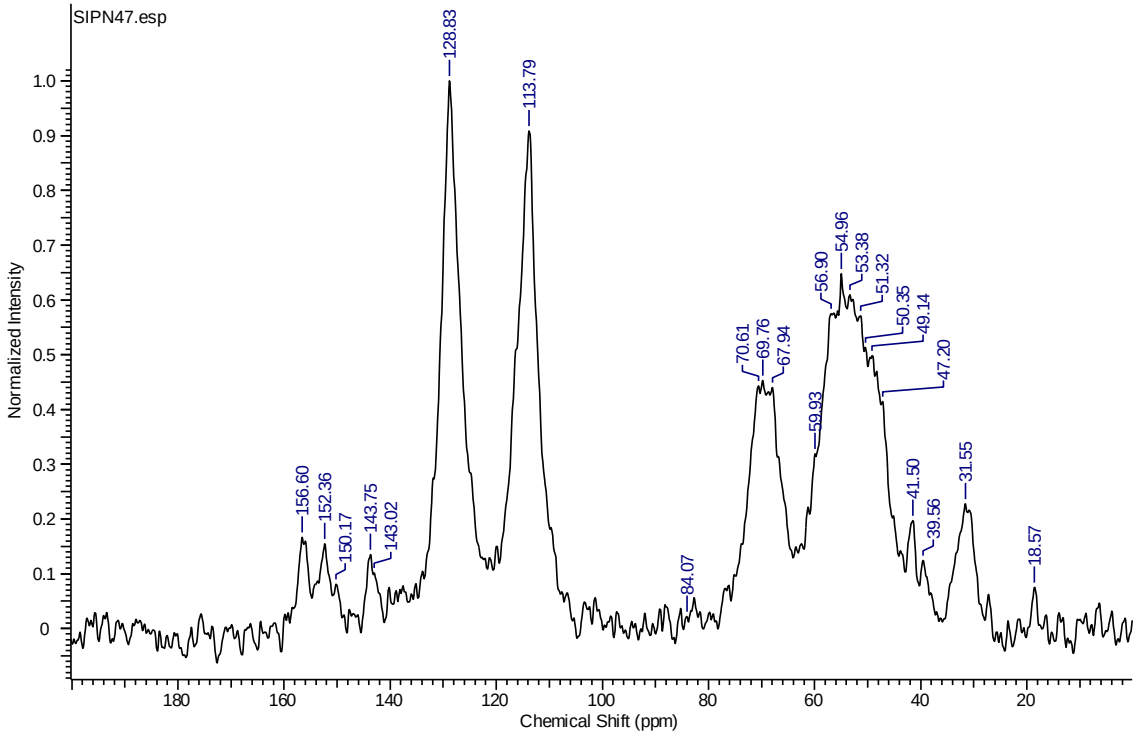


Figura A7. Espectro de RMN ^{13}C CP-MASS para a amostra de $SIPN_{47}$.

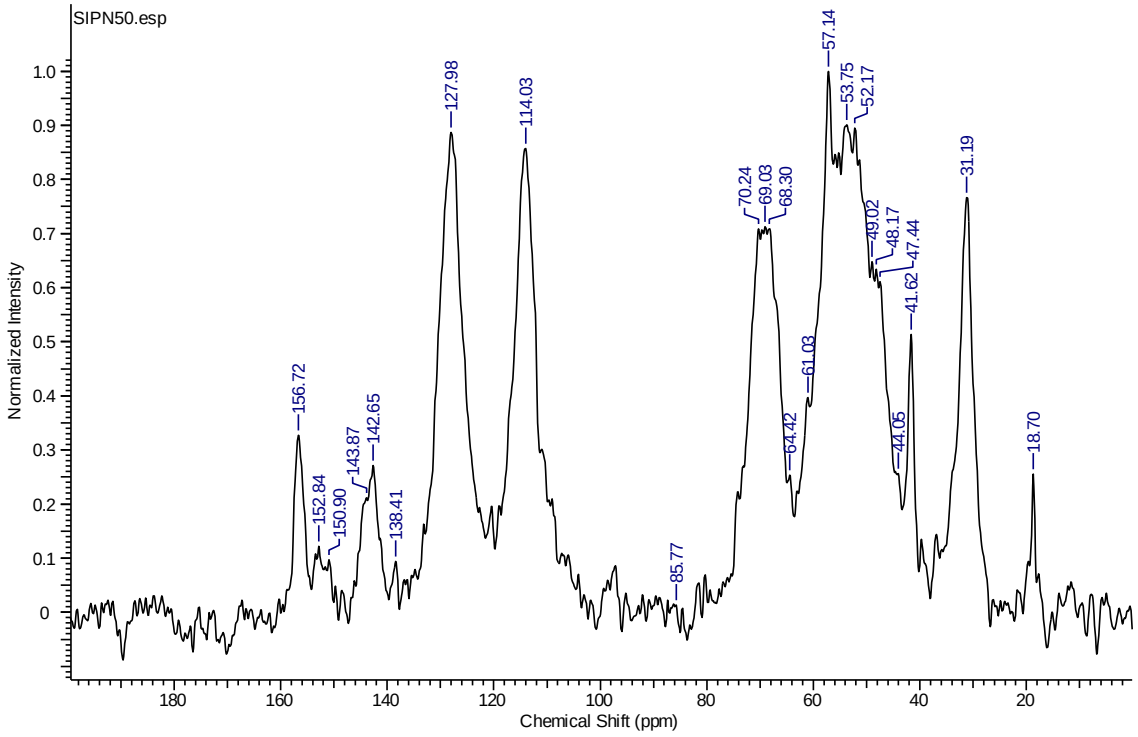


Figura A8. Espectro de RMN ^{13}C CP-MASS para a amostra de $SIPN_{50}$.

APÊNDICE – B: FIGURAS DE ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)/ FIGURAS (B1-B62).

As Figuras B1 a B33 mostram os espectros de impedância eletroquímica para a série de SIPN29, SIPN33, SIPN38, SIPN41, SIPN44 e SIPN47 dopadas com solução aquosa de H_3PO_4 nas concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 30% (v/v). As Figuras B34 a B62 para a série de amostras sulfonadas nas razões de grupos sulfonantes: grupos estirenos 2:1; 1:1; 1:2 e 1:4 para as membranas de $SIPN_{29}SO_3H$, $SIPN_{33}SO_3H$, $SIPN_{38}SO_3H$, $SIPN_{41}SO_3H$, $SIPN_{44}SO_3H$, $SIPN_{47}SO_3H$ e $SIPN_{50}SO_3H$.

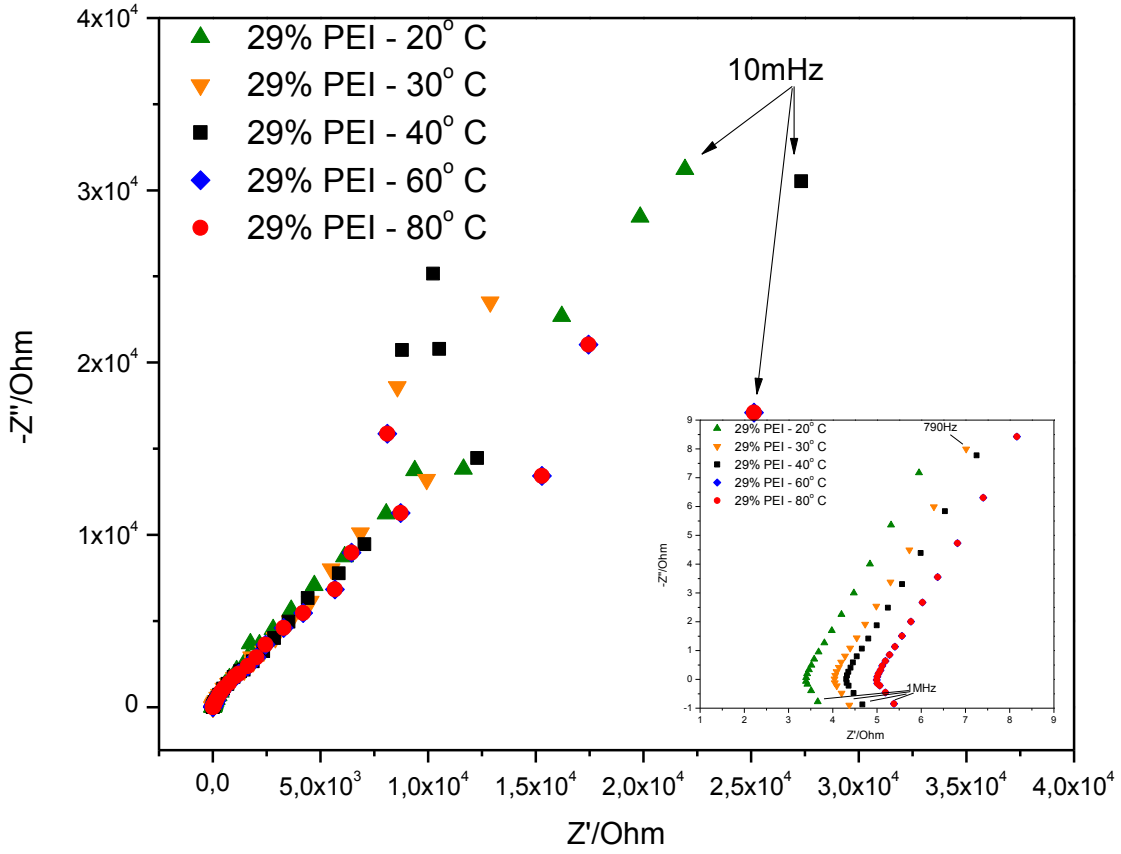


Figura B1. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{29}H_3PO_4$ 5%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

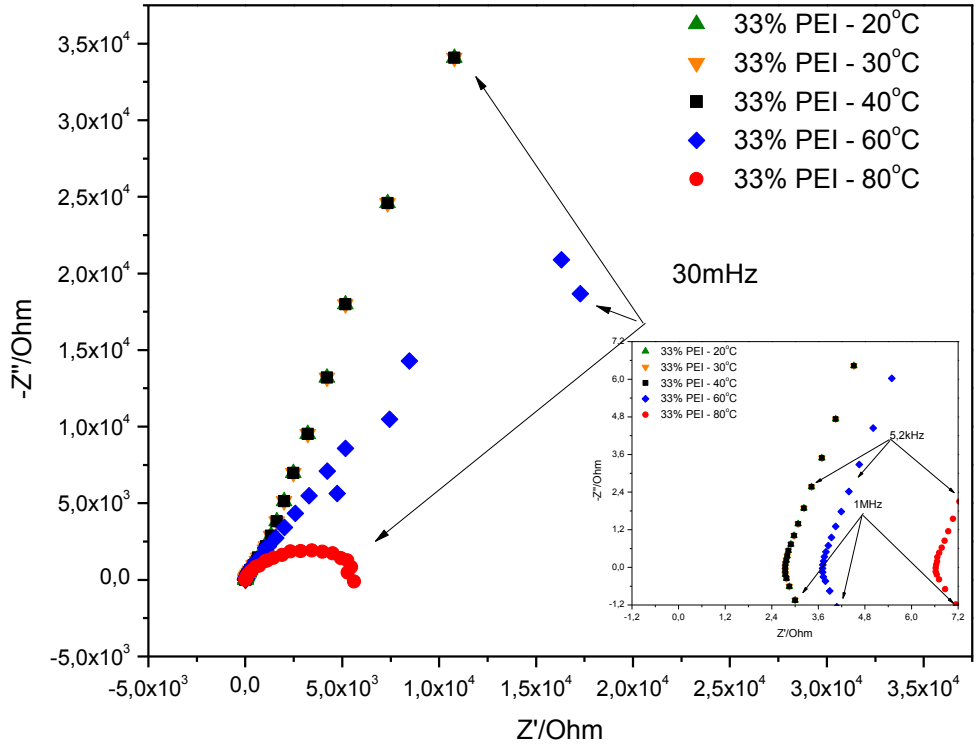


Figura B2. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{33}H_3PO_4$ 5%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

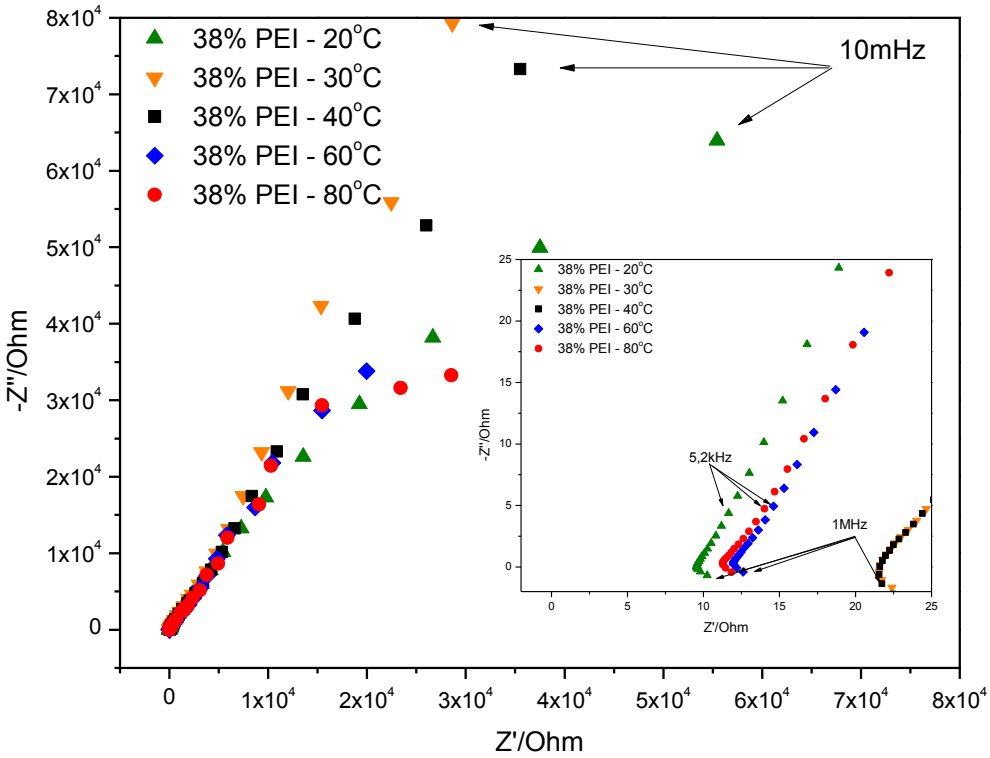


Figura B3. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{38}H_3PO_4$ 5%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

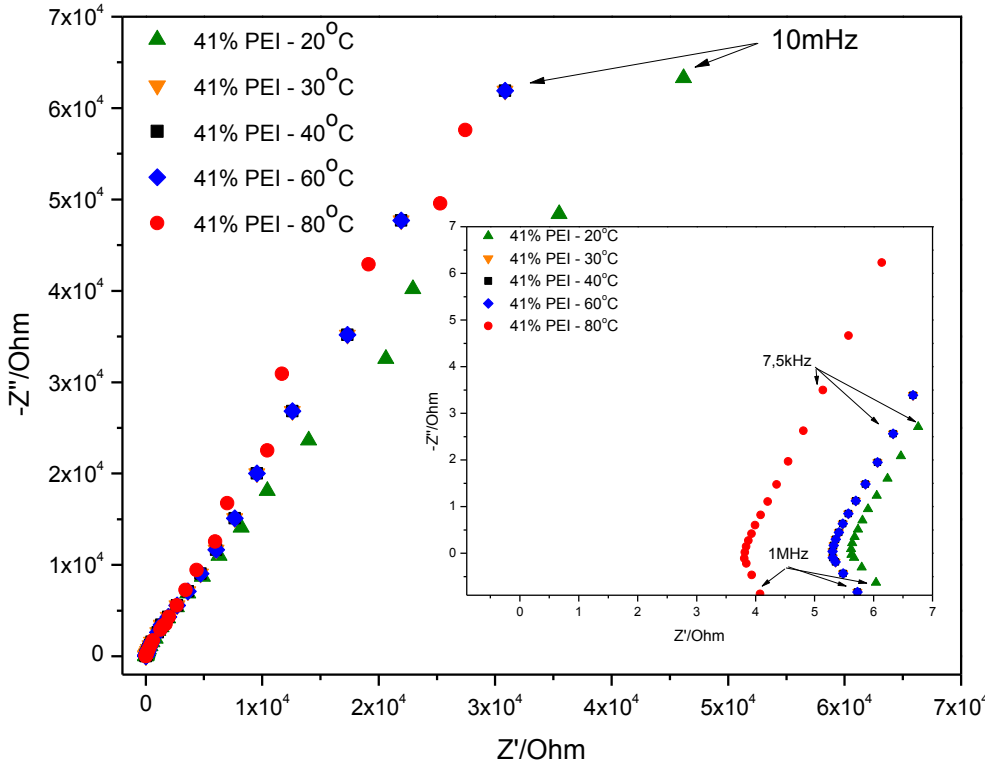


Figura B4. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{41}H_3PO_4$ 5%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

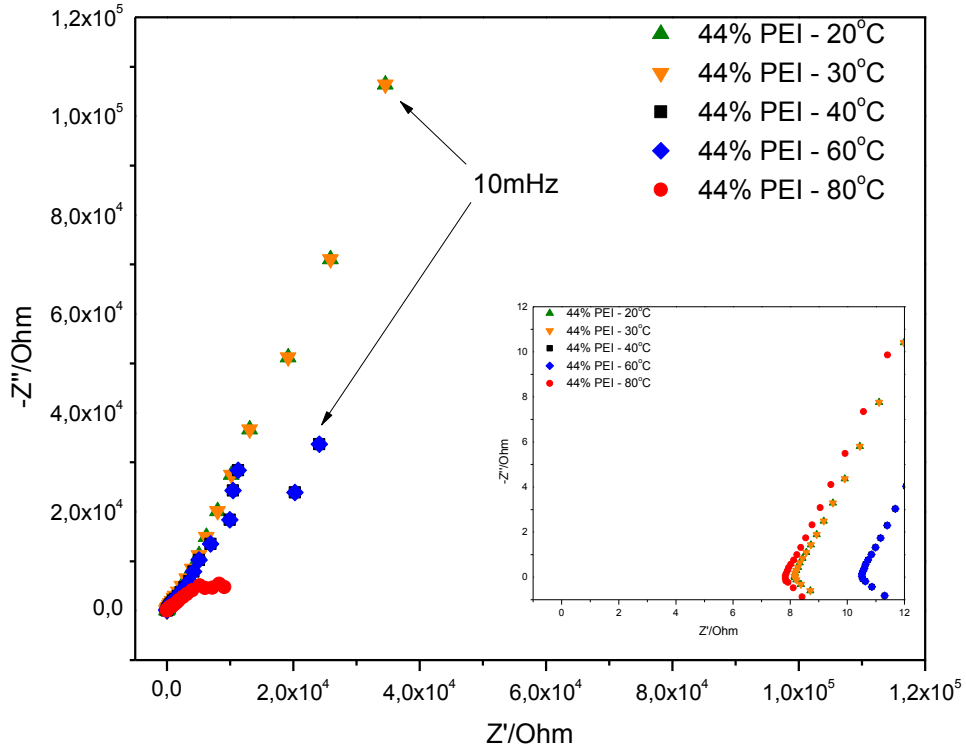


Figura B5. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}H_3PO_4$ 5%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

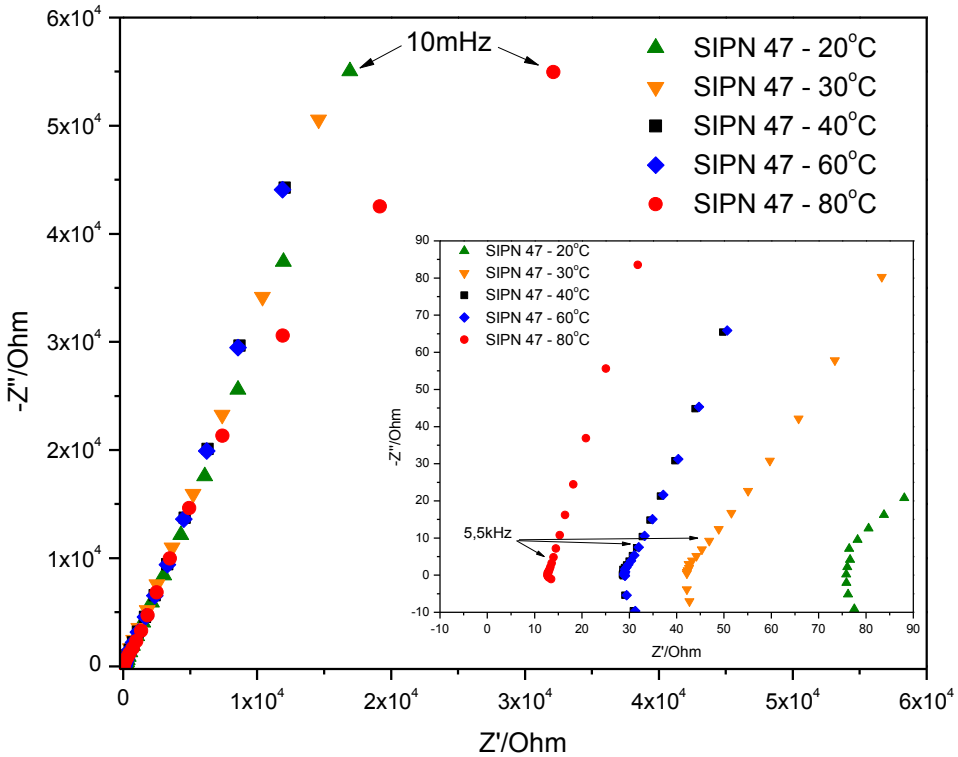


Figura B6. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{47}H_3PO_4$ 5%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

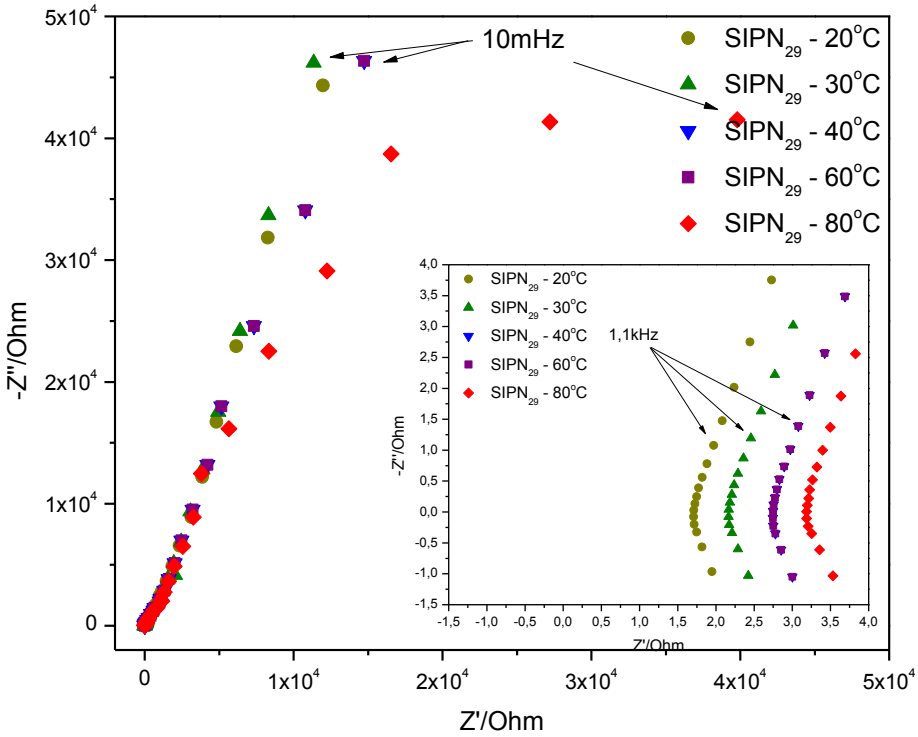


Figura B7. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{29}H_3PO_4$ 10%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

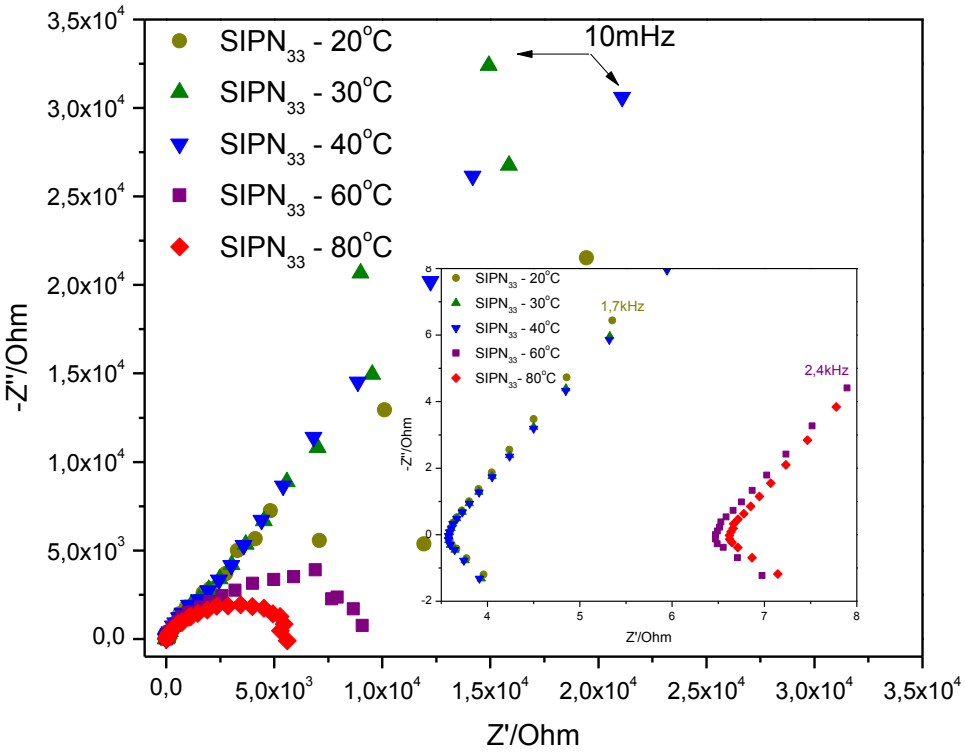


Figura B8. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{33}H_3PO_4$ 10%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

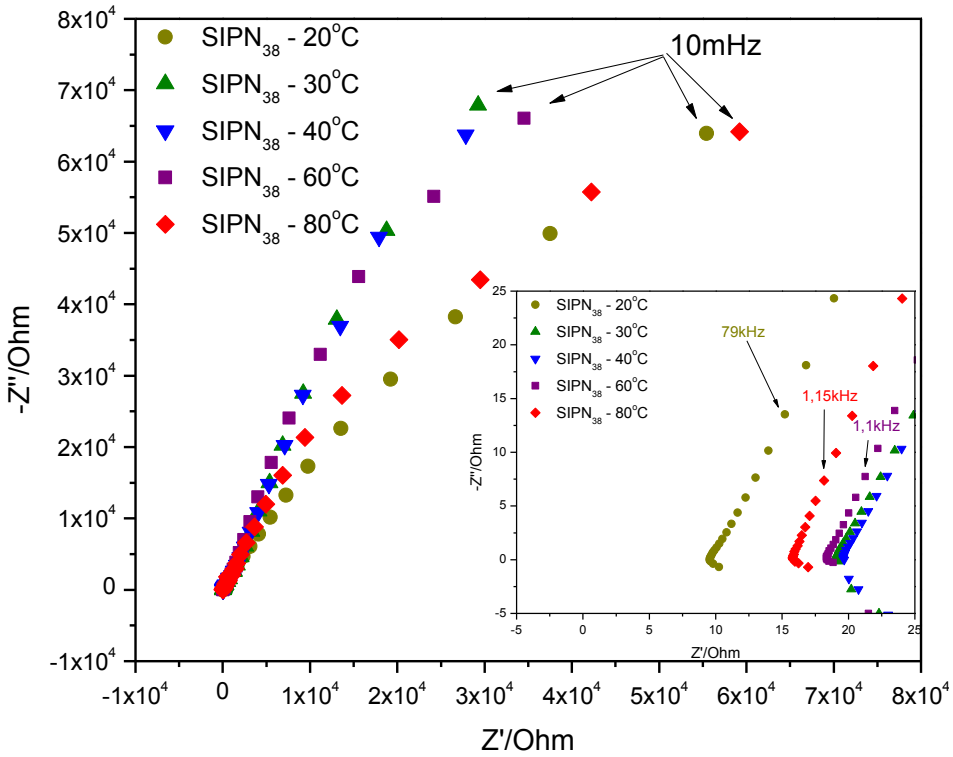


Figura B9. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{38}H_3PO_4$ 10%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

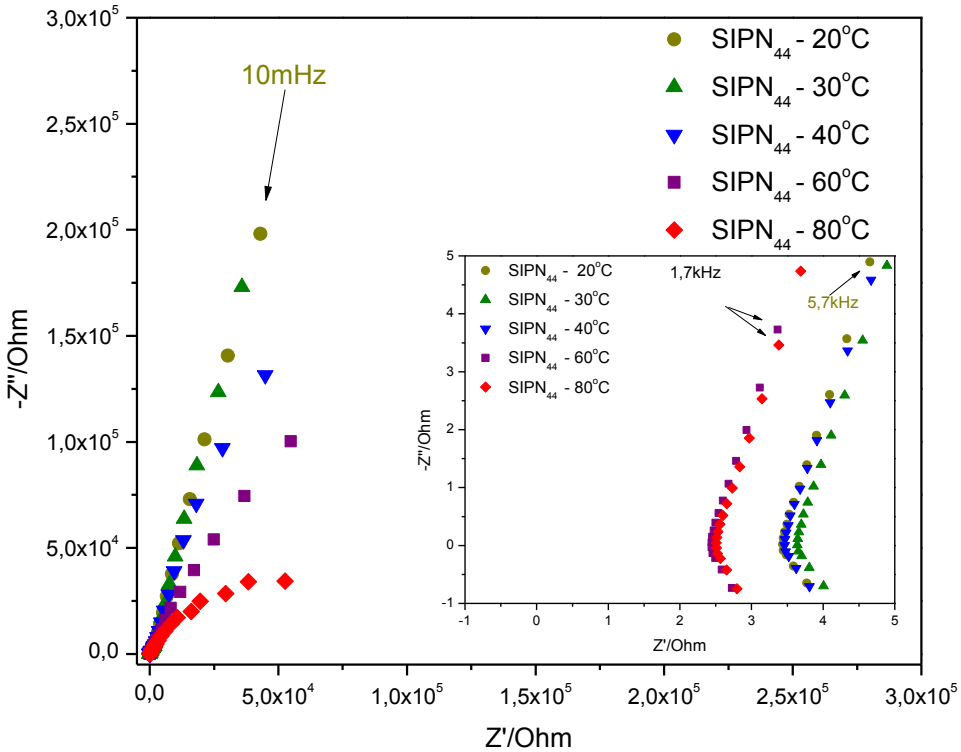


Figura B11. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}H_3PO_4$ 10%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

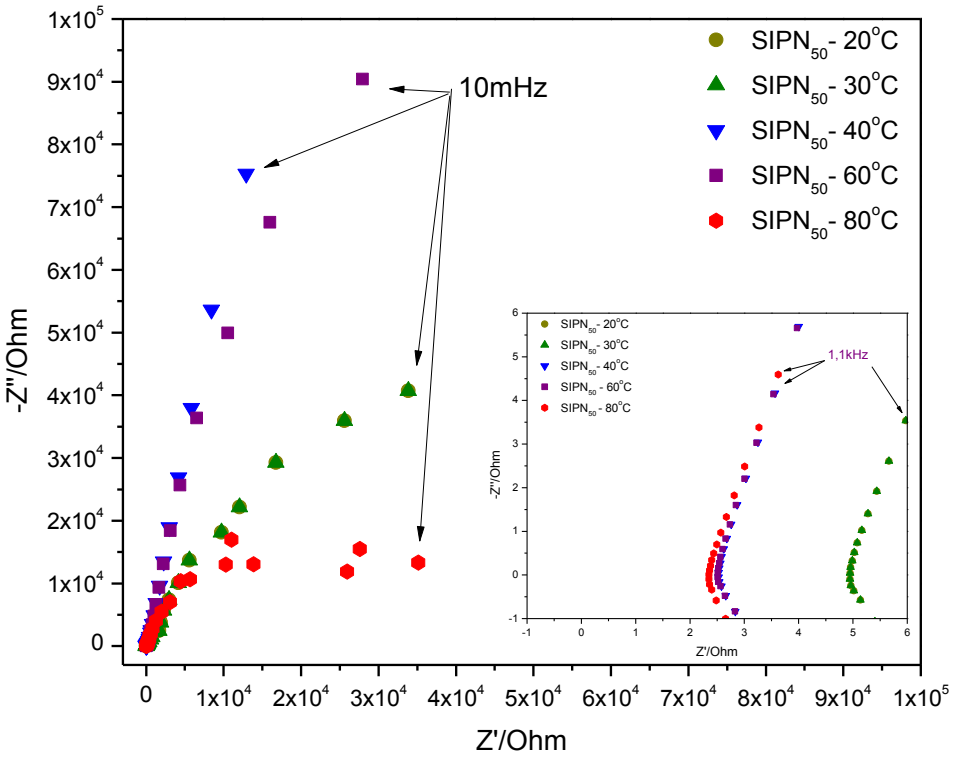


Figura B12. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}H_3PO_4$ 10%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

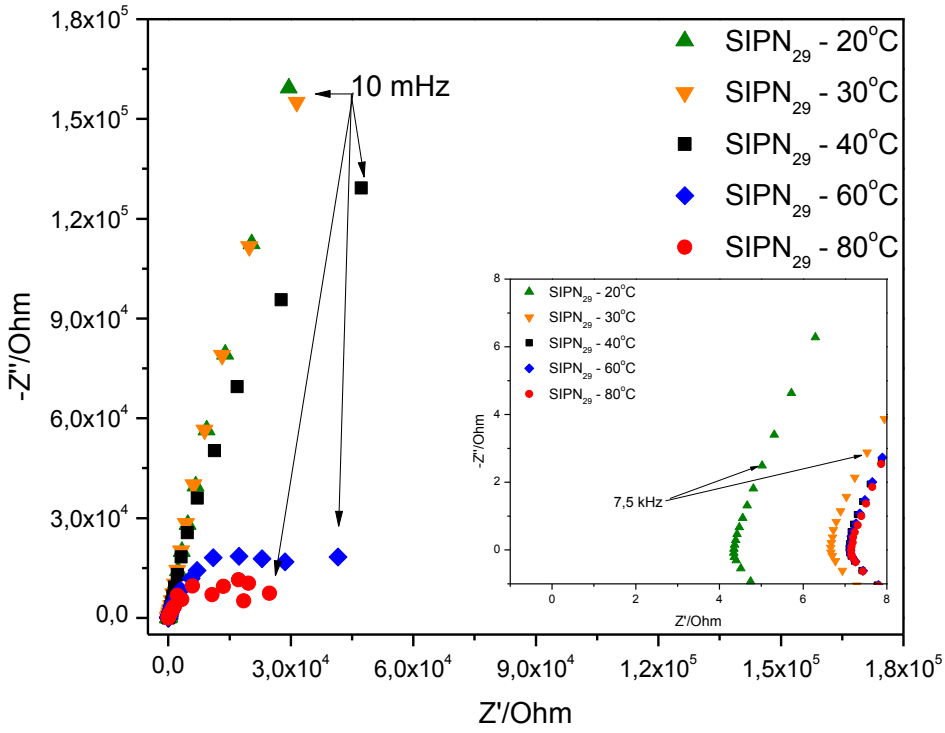


Figura B13. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{29}H_3PO_4$ 15%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

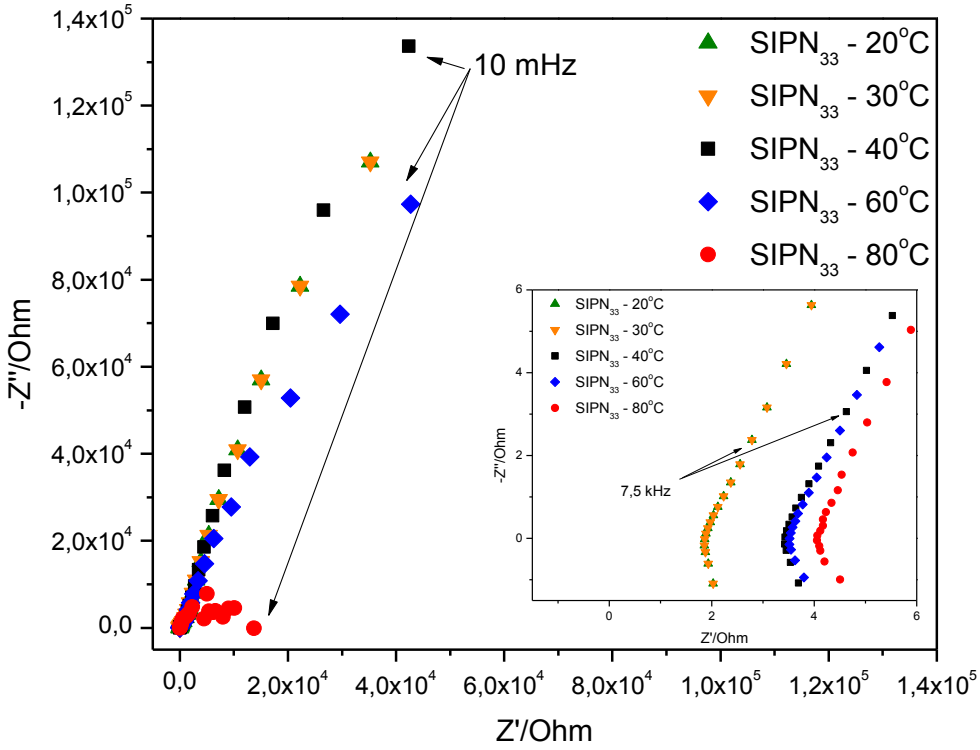


Figura B14. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{33}H_3PO_4$ 15%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

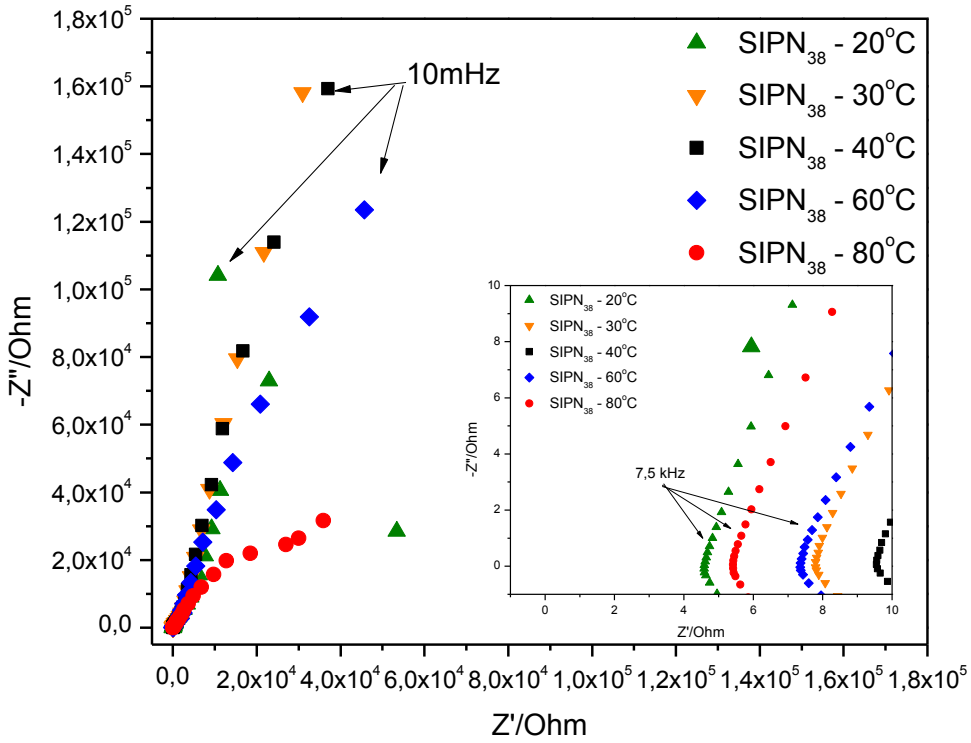


Figura B15. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{38}H_3PO_4$ 15%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

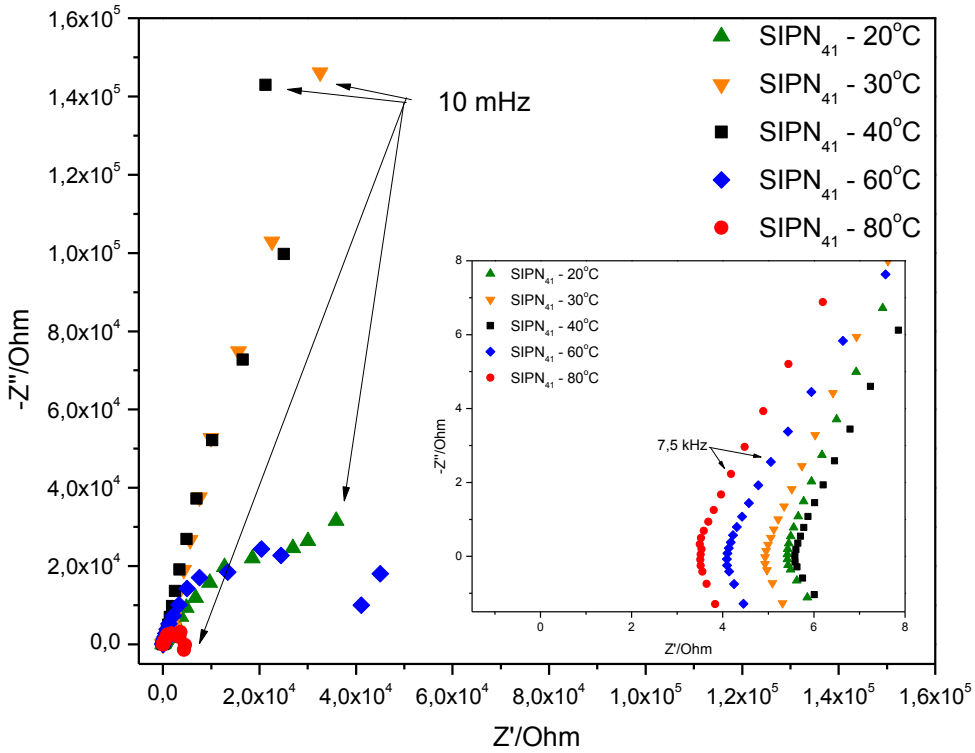


Figura B16. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{41}H_3PO_4$ 15%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

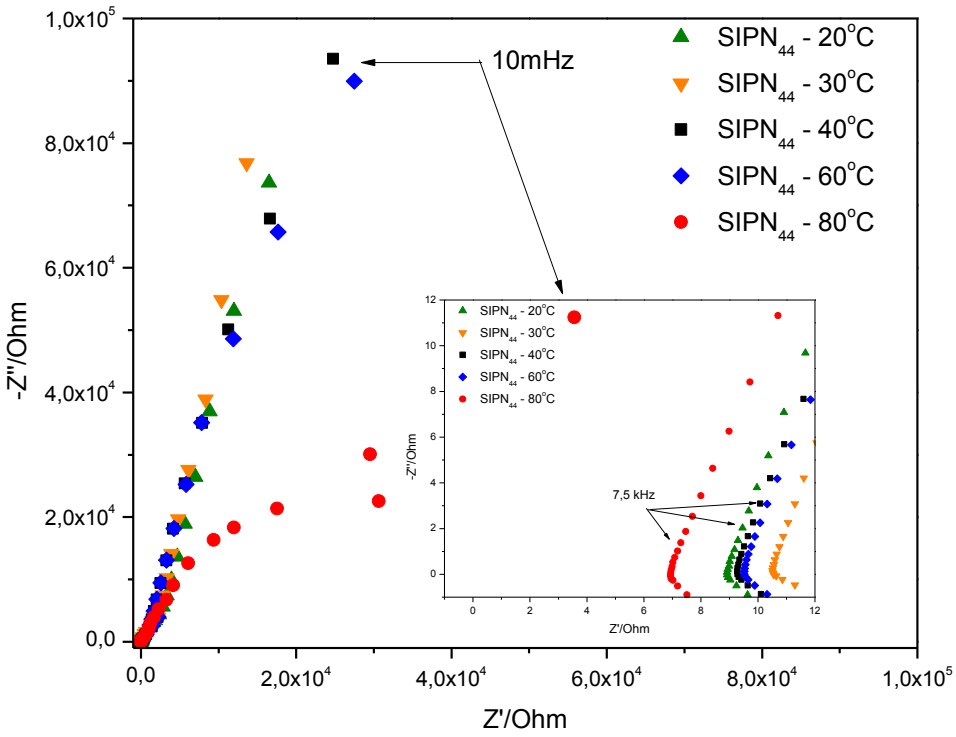


Figura B17. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}H_3PO_4$ 15%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

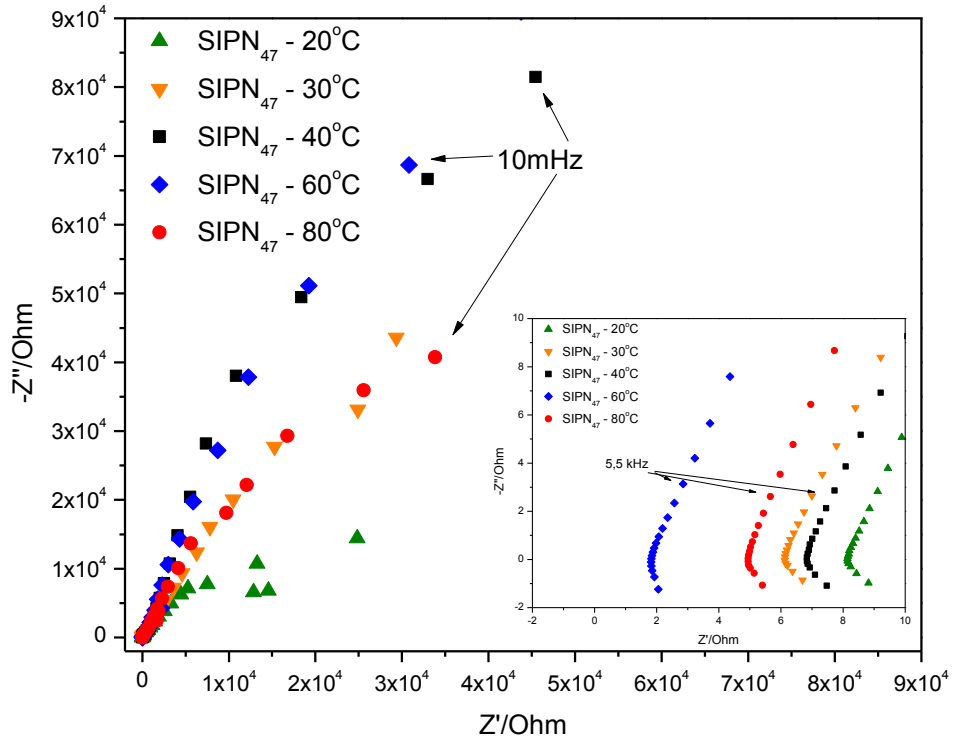


Figura B18. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{47}H_3PO_4$ 15%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

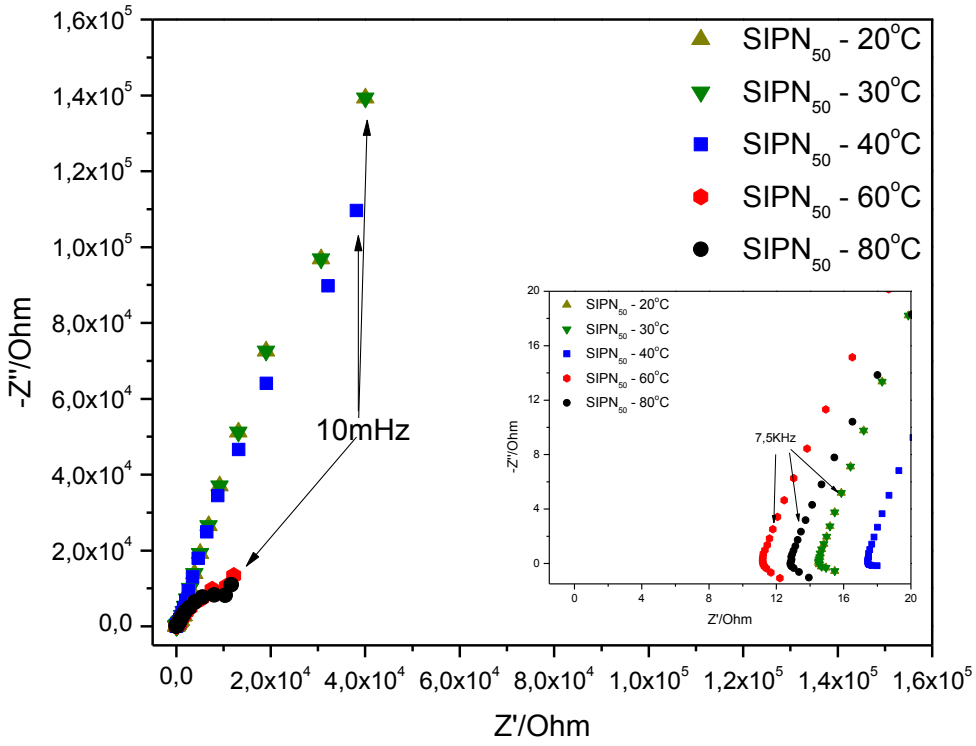


Figura B19. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}H_3PO_4$ 15%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

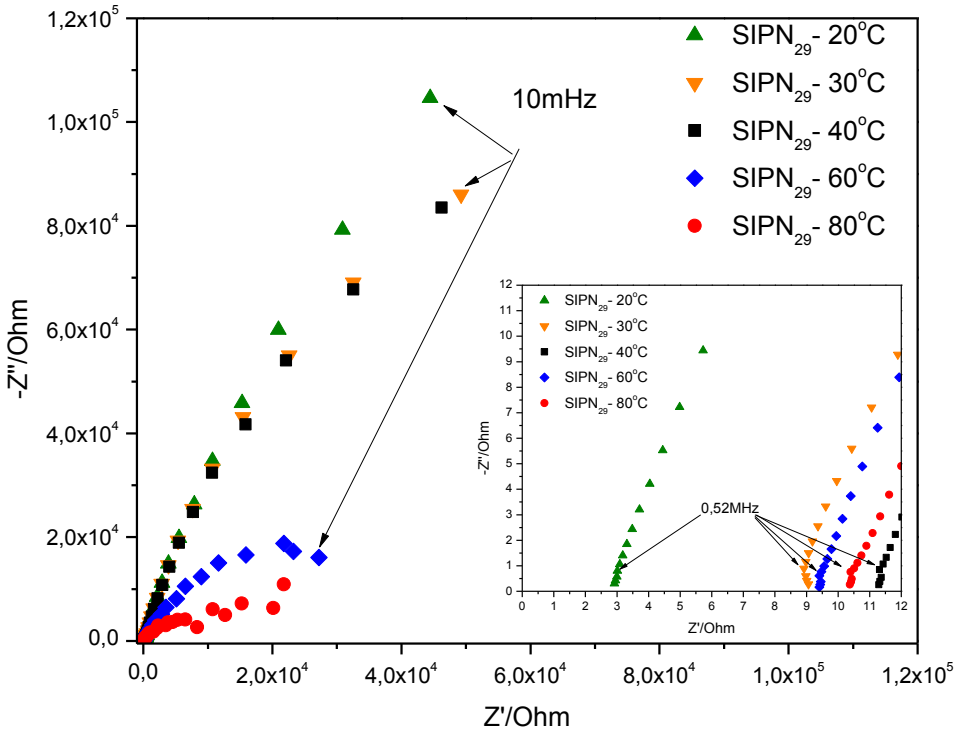


Figura B20. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{29}H_3PO_4$ 20%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

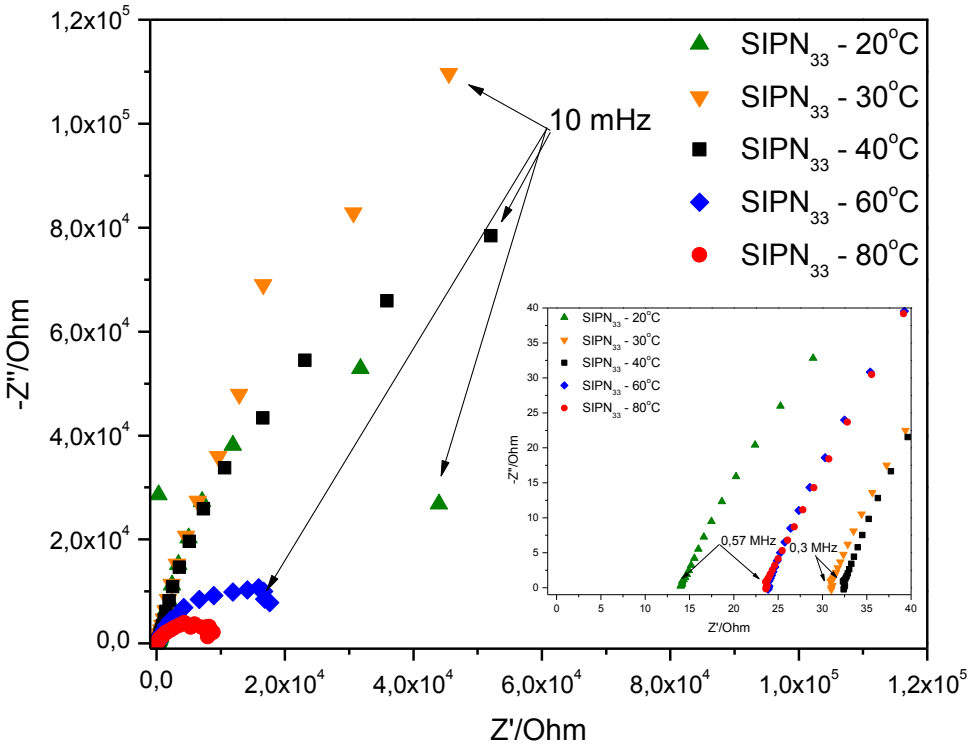


Figura B21. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{33}H_3PO_4$ 20%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

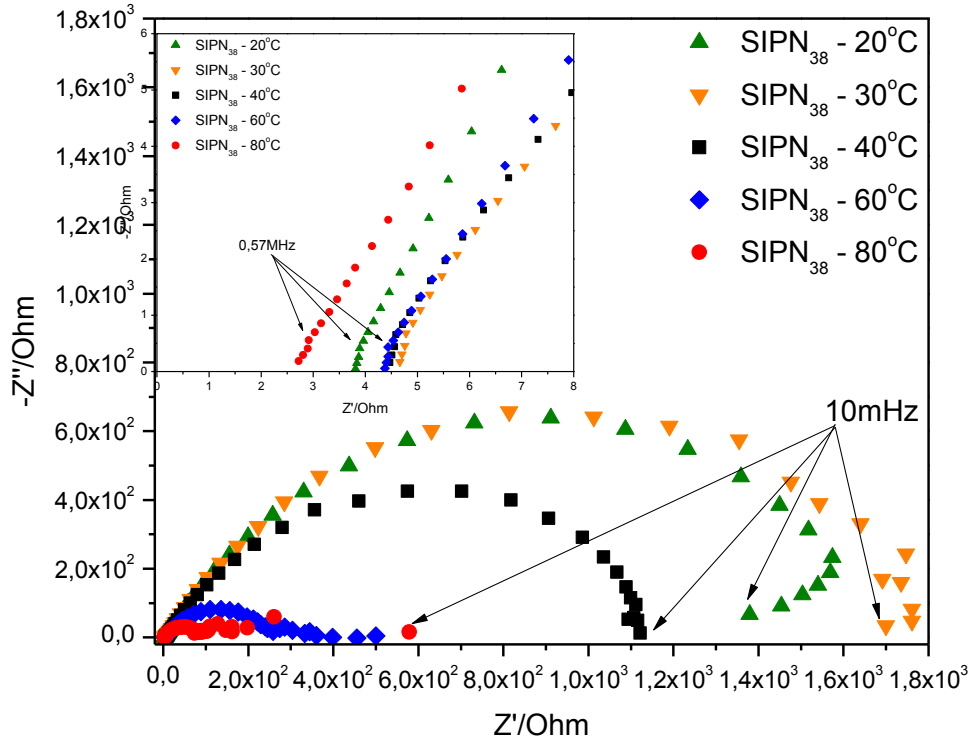


Figura B22. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{38}H_3PO_4$ 20%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

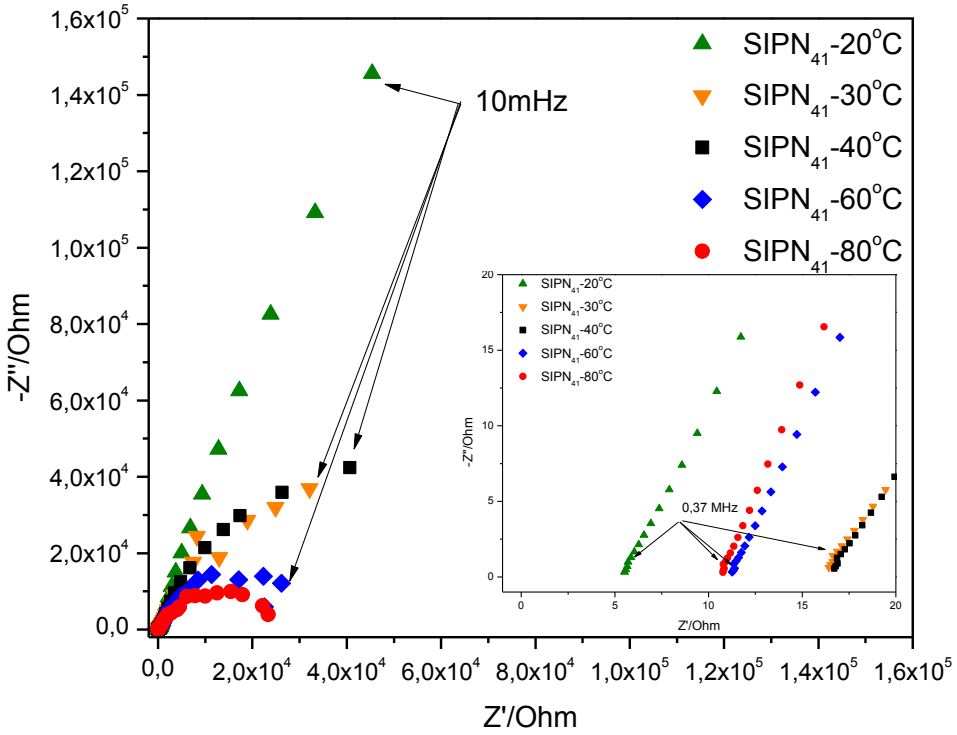


Figura B23. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{41}H_3PO_4$ 20%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

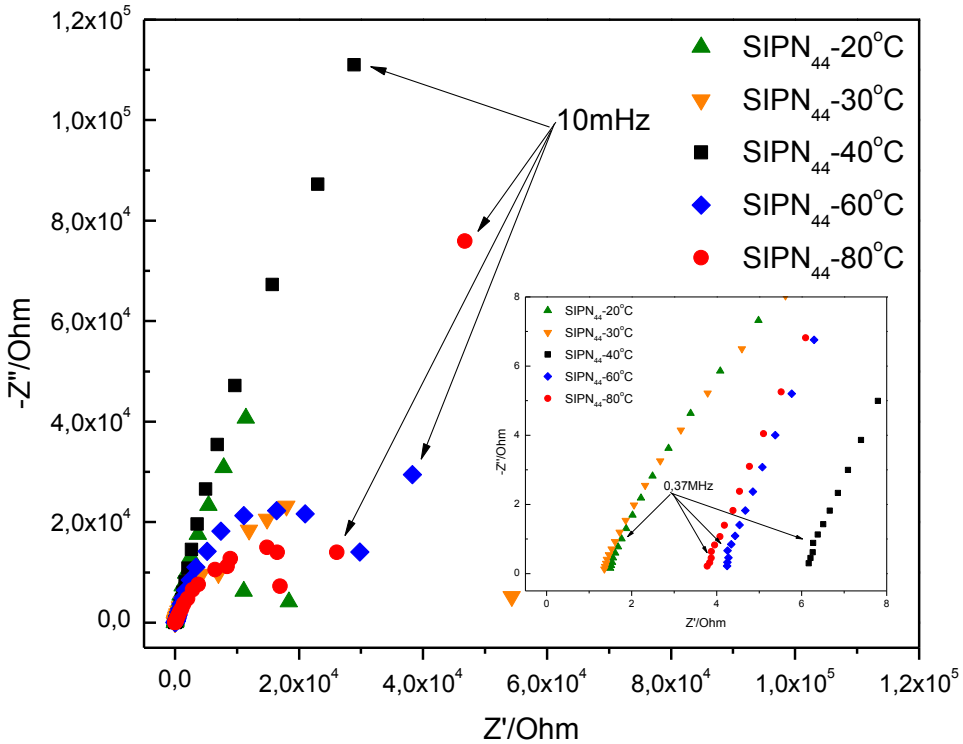


Figura B24. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}H_3PO_4$ 20%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

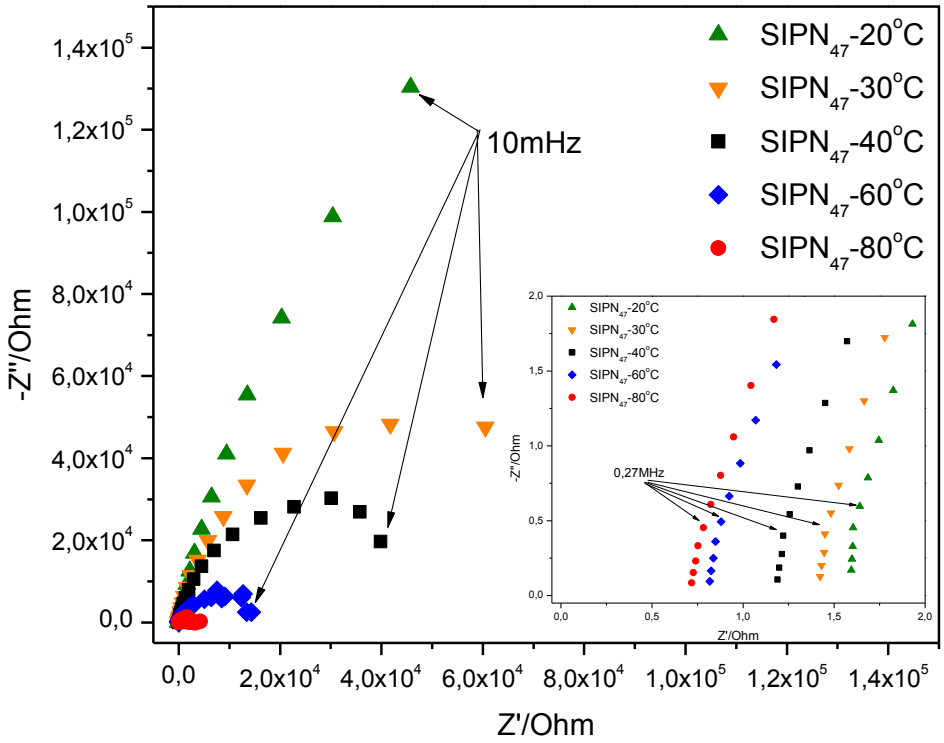


Figura B25. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{47}H_3PO_4$ 20%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

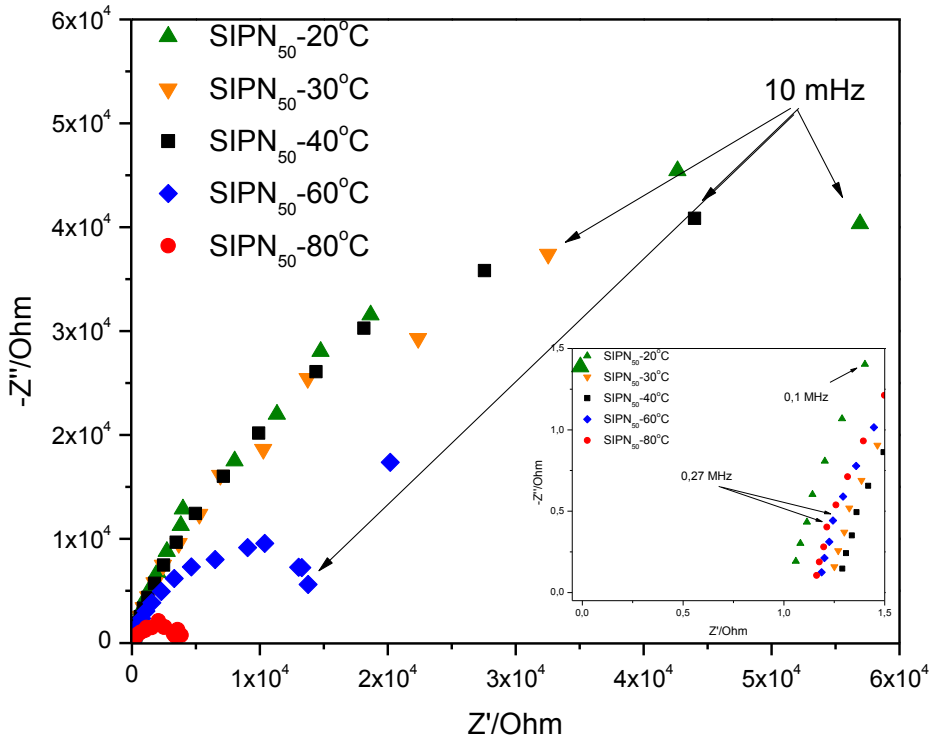


Figura B26. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}H_3PO_4$ 20%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

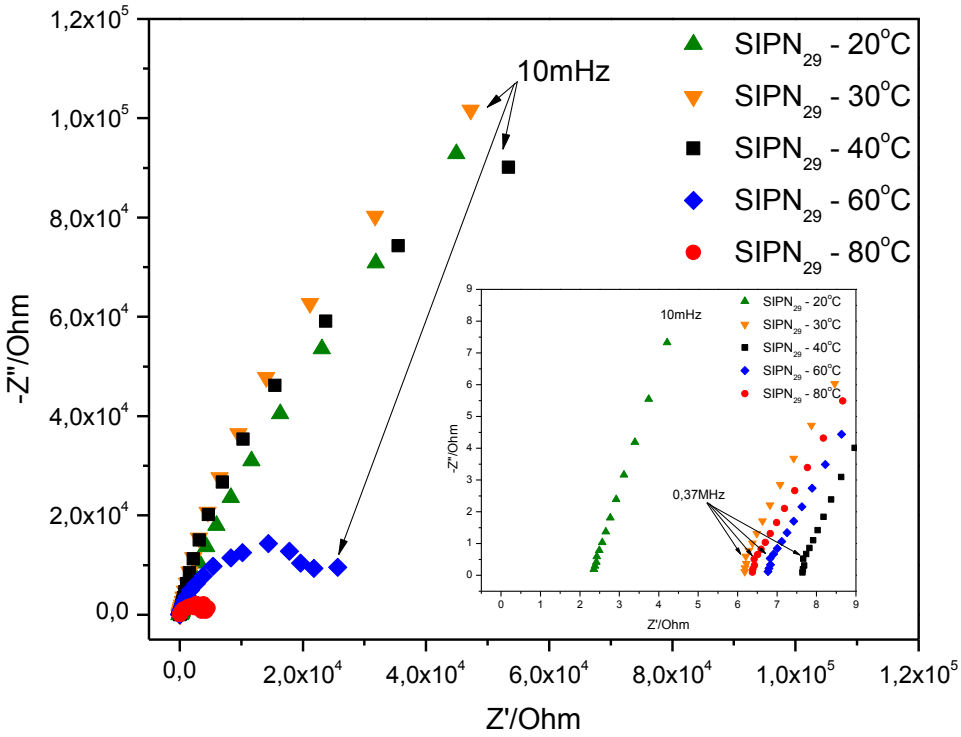


Figura B27. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{29}H_3PO_4$ 30%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

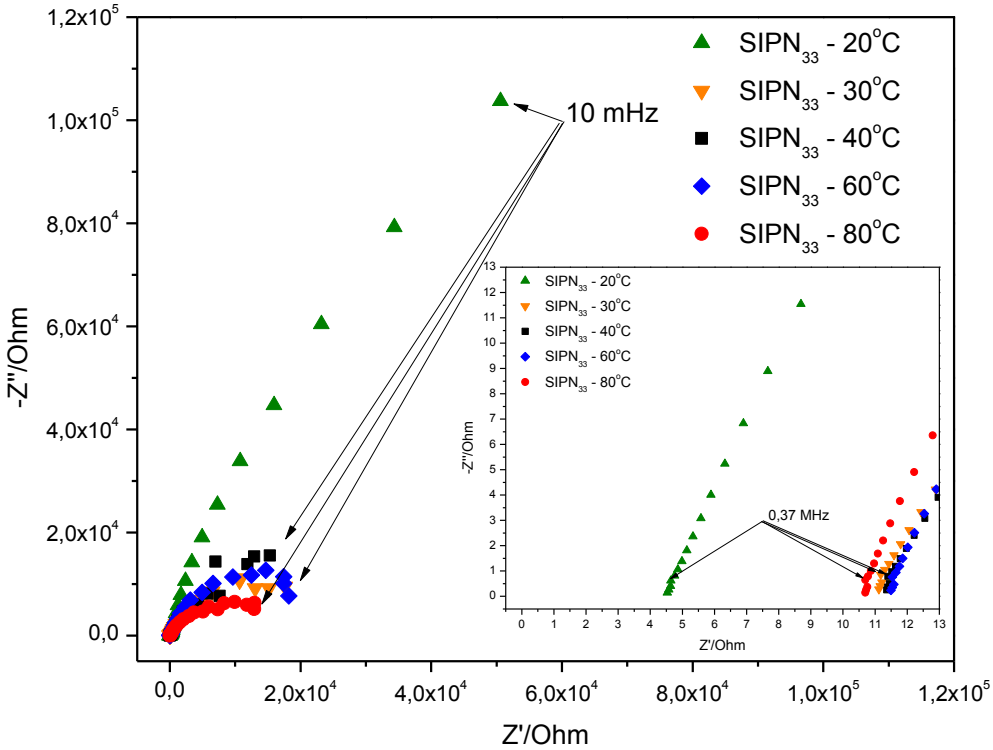


Figura B28. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{33}H_3PO_4$ 30%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

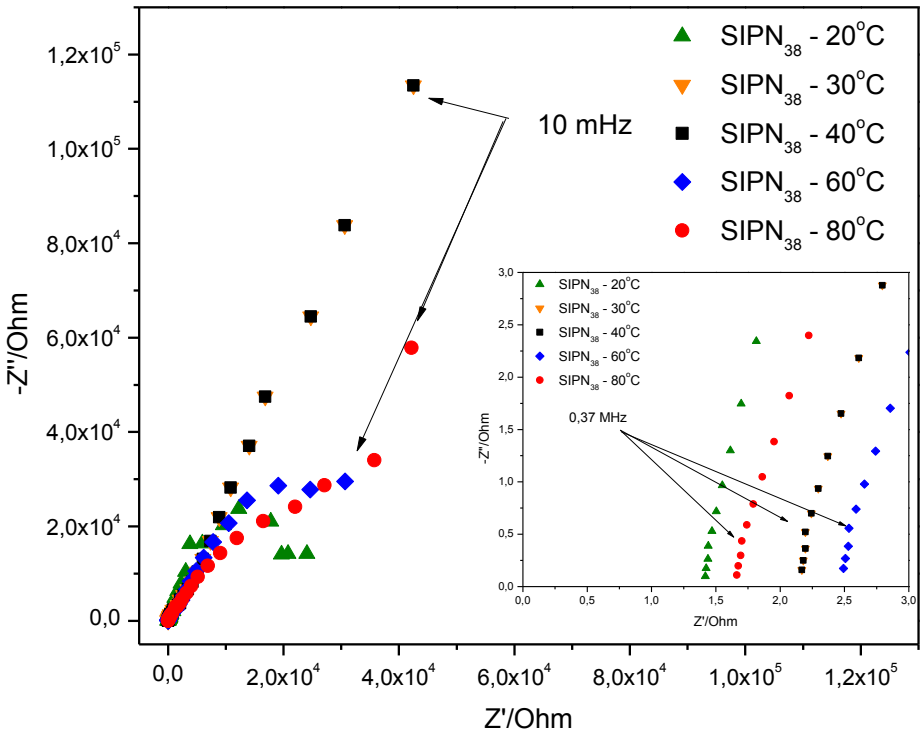


Figura B29. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{38}H_3PO_4$ 30%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

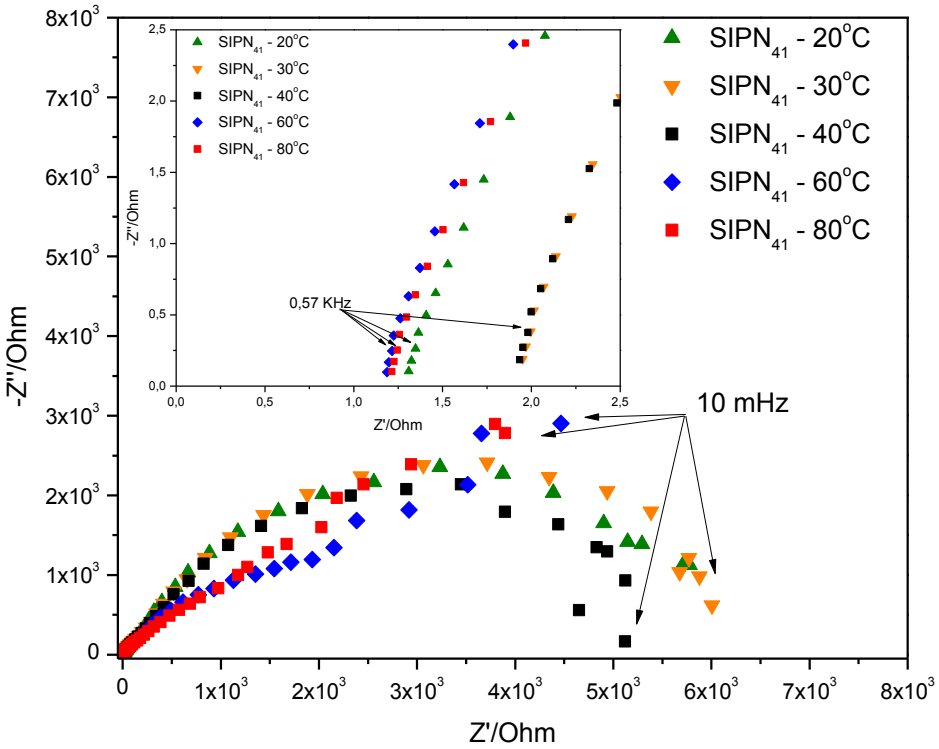


Figura B30. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{41}H_3PO_4$ 30%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

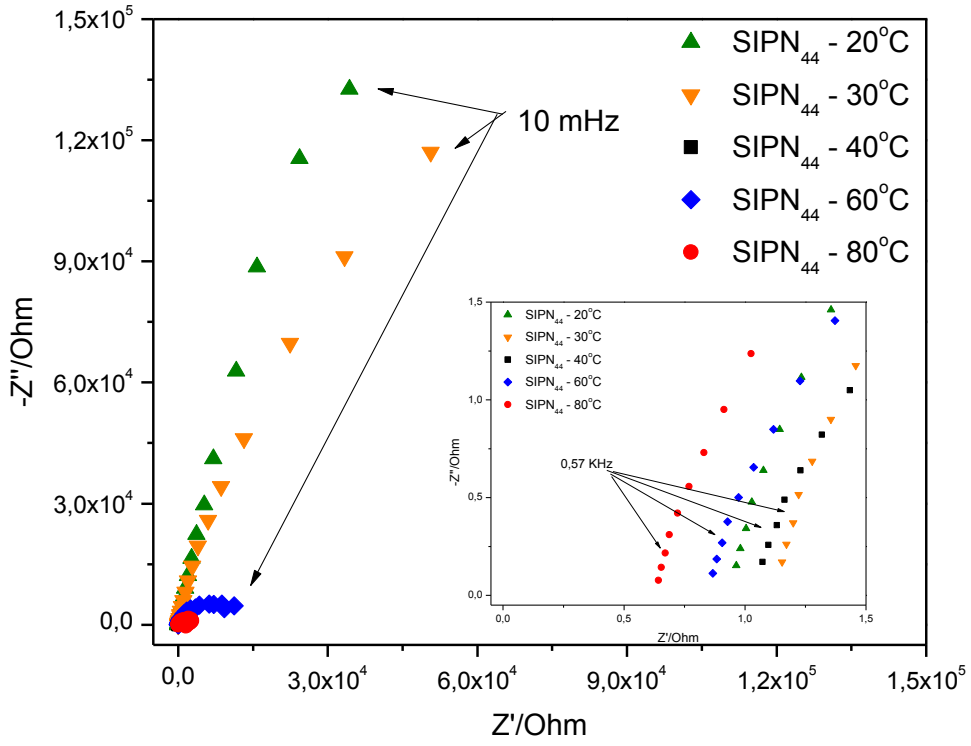


Figura B31. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}H_3PO_4$ 30%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

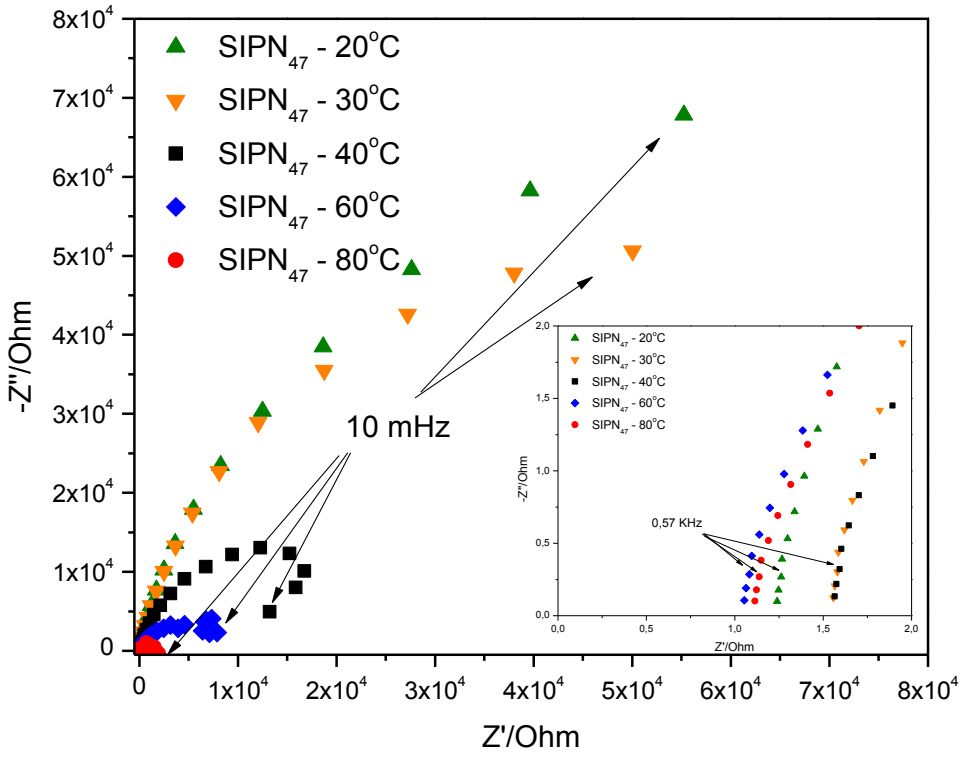


Figura B32. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{47}H_3PO_4$ 30%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

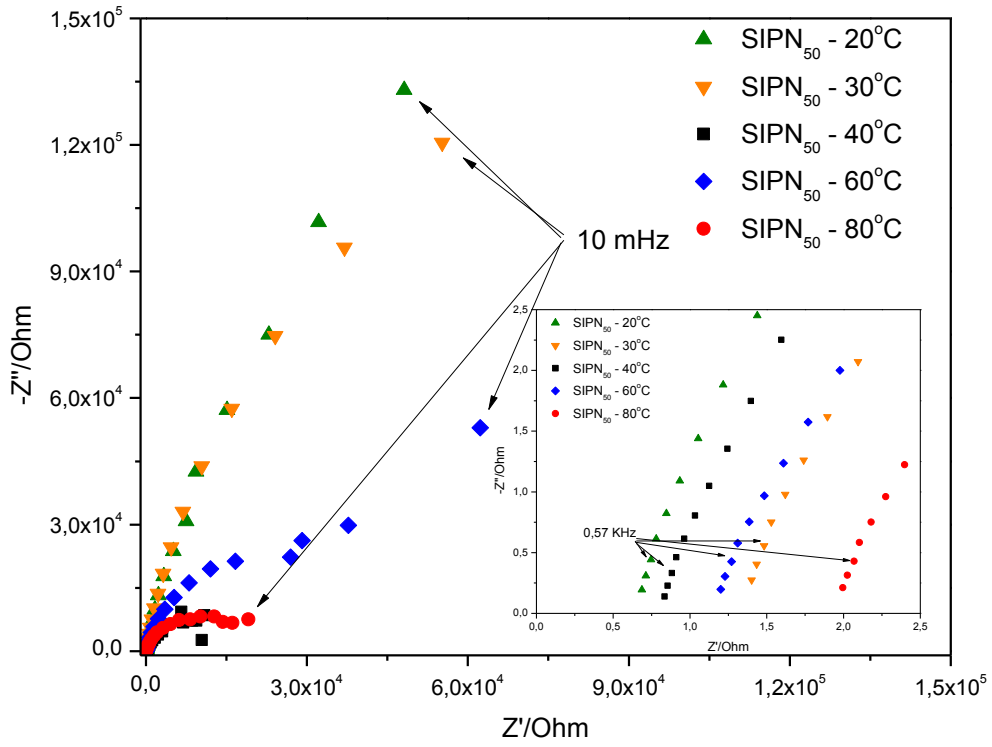


Figura B33. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}H_3PO_4$ 30%, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

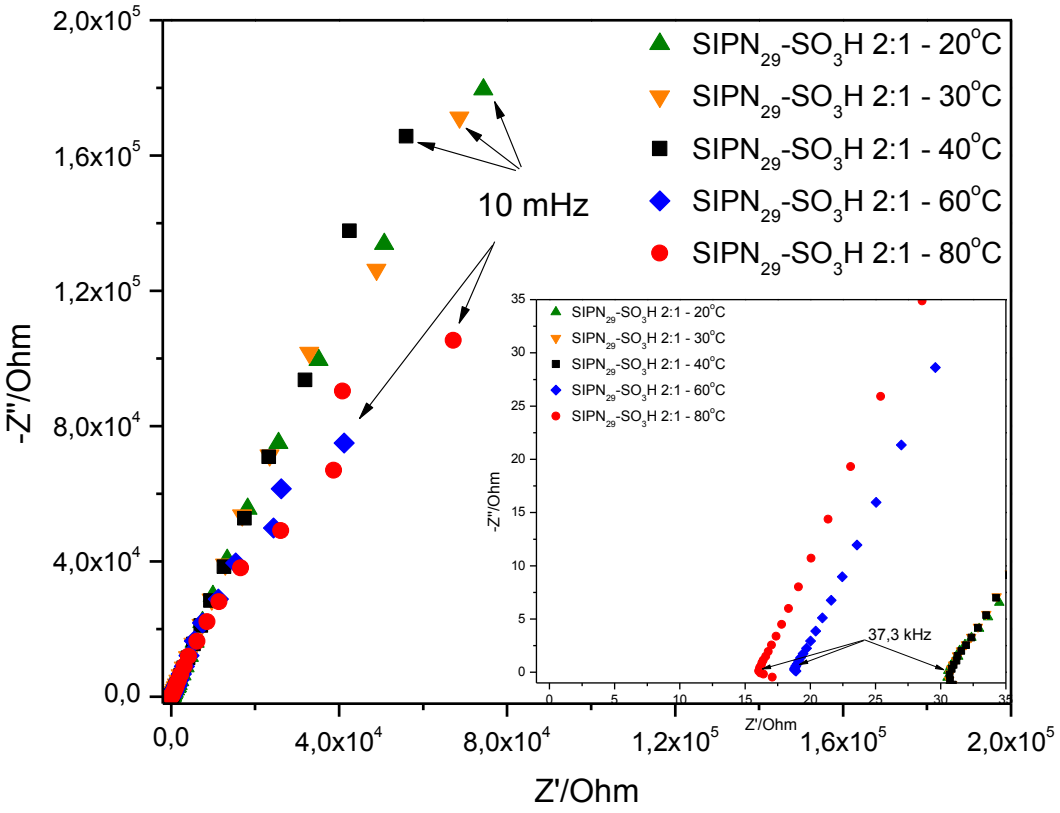


Figura B34. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{29}$-SO_3H, razão 2:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

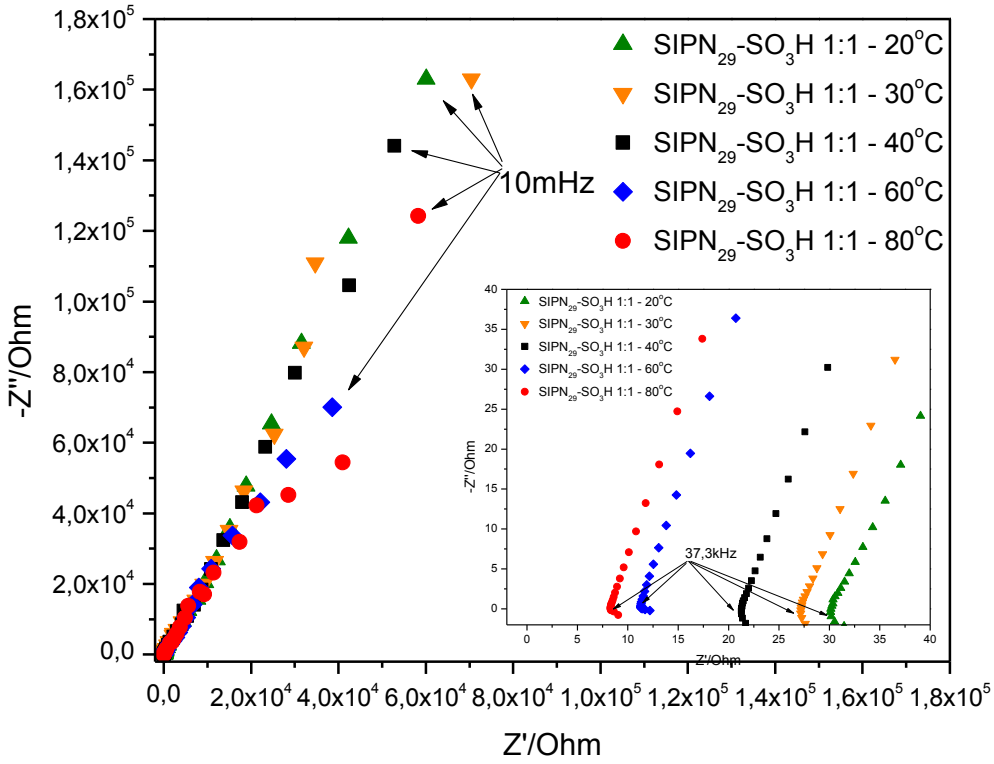


Figura B35. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{29}$-SO_3H, razão 1:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

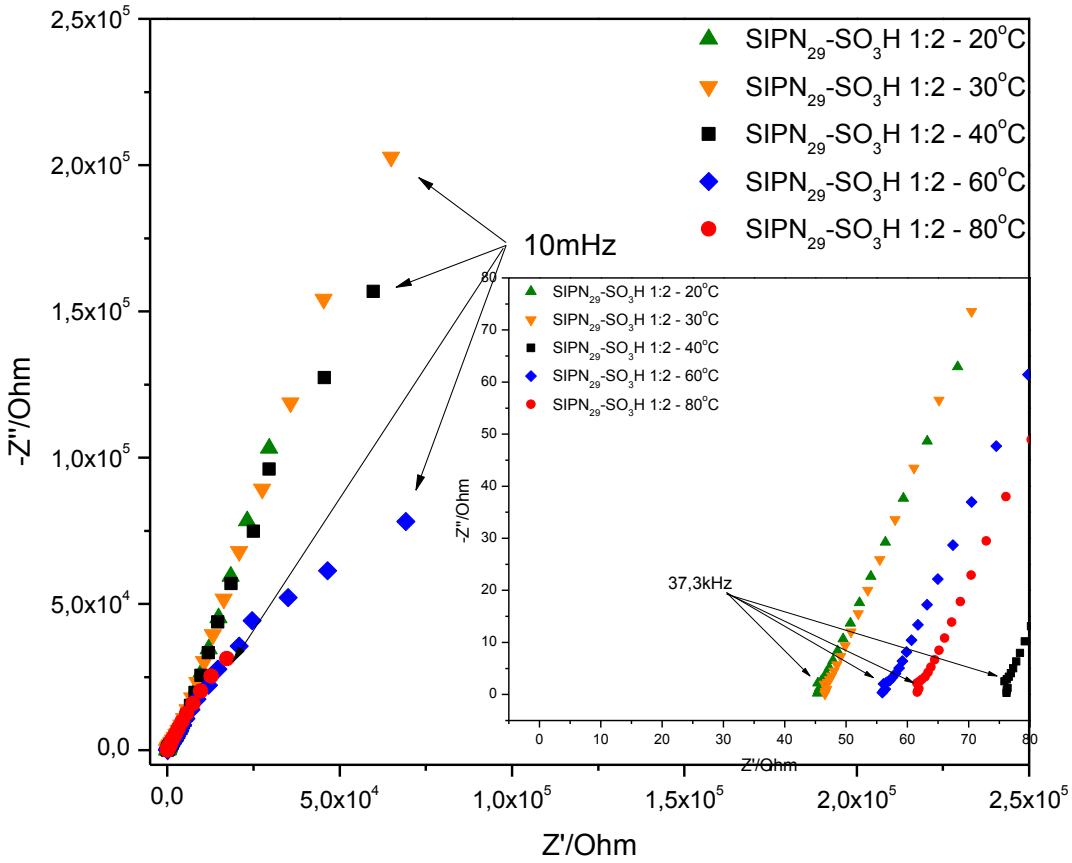


Figura B36. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{29}$-SO_3H, razão 1:2 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

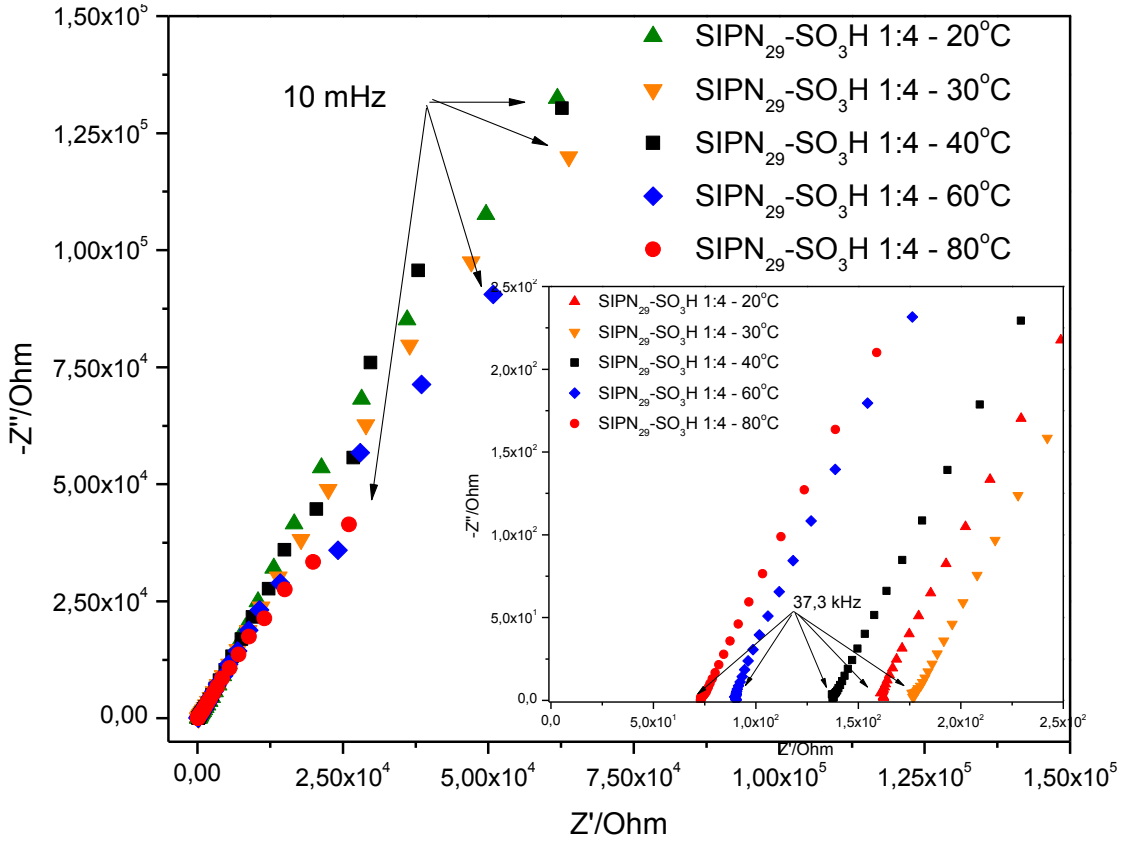


Figura B37. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{29}$-SO_3H, razão 1:4 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

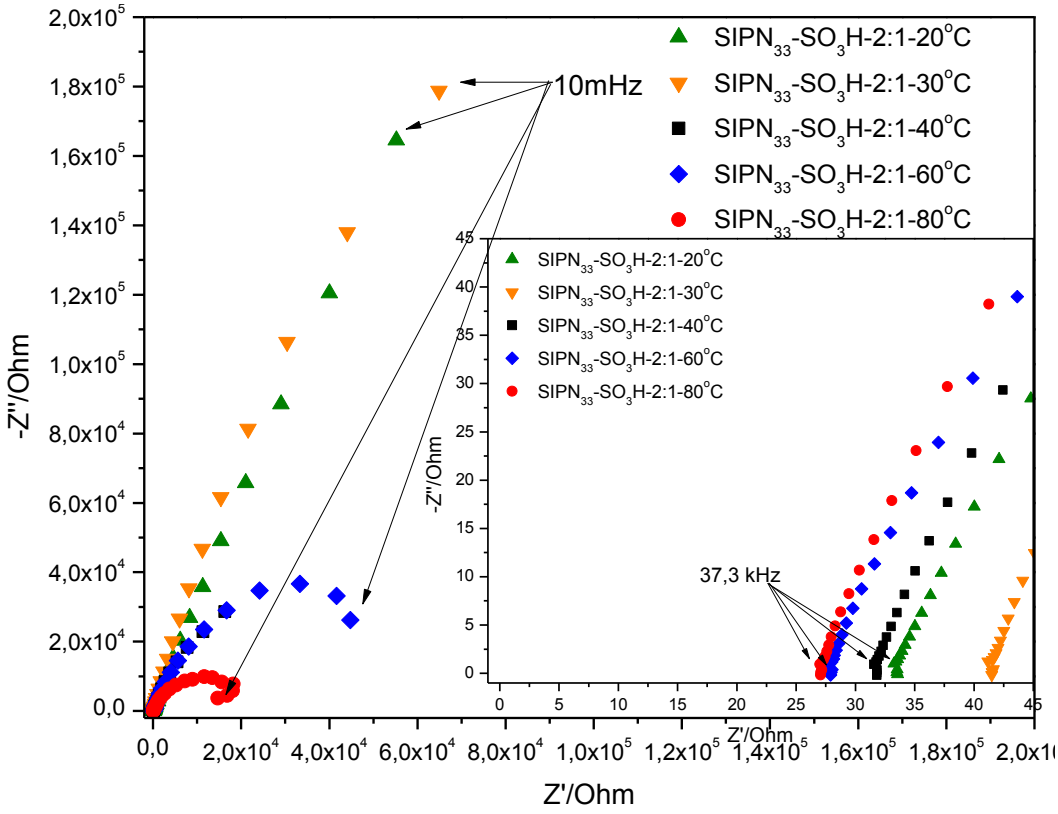


Figura B38. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{33}$-SO_3H, razão 2:1 de agente sulfonante:grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

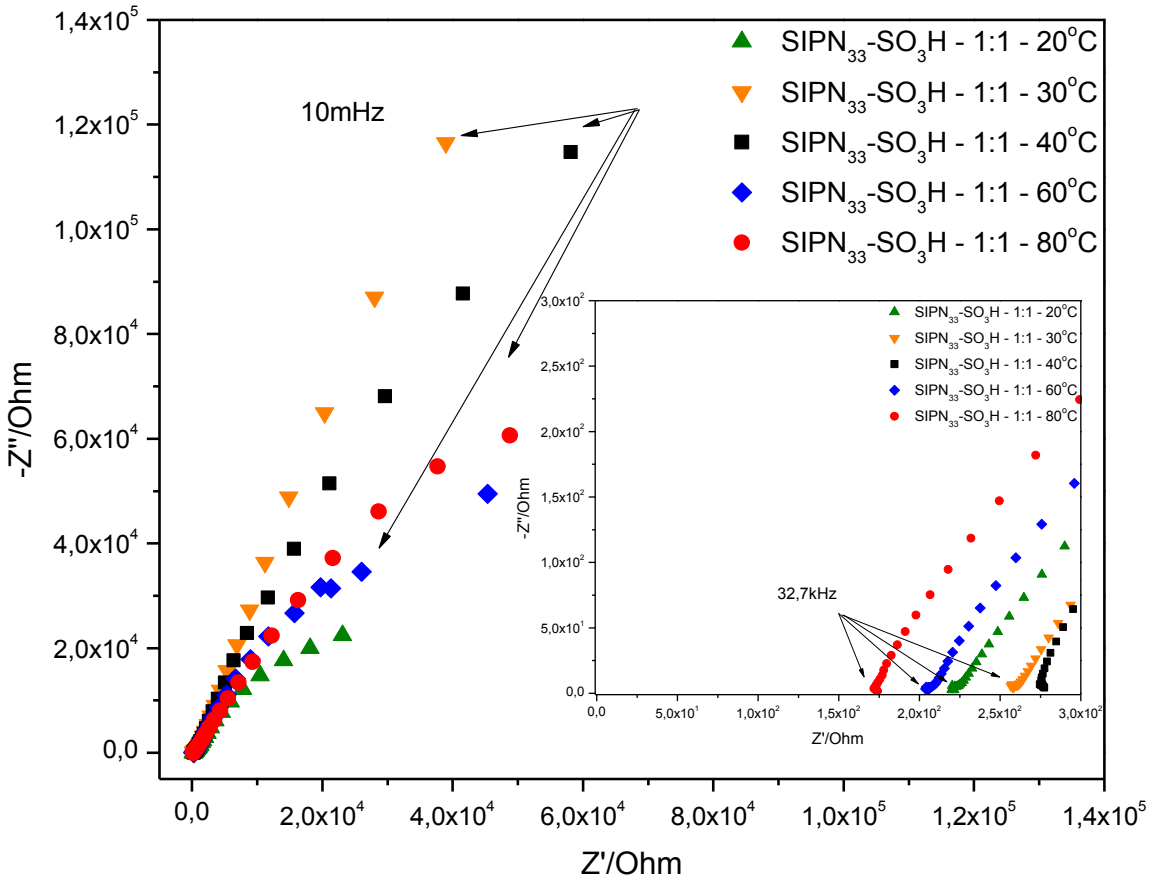


Figura B39. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{33}$-SO_3H, razão 1:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

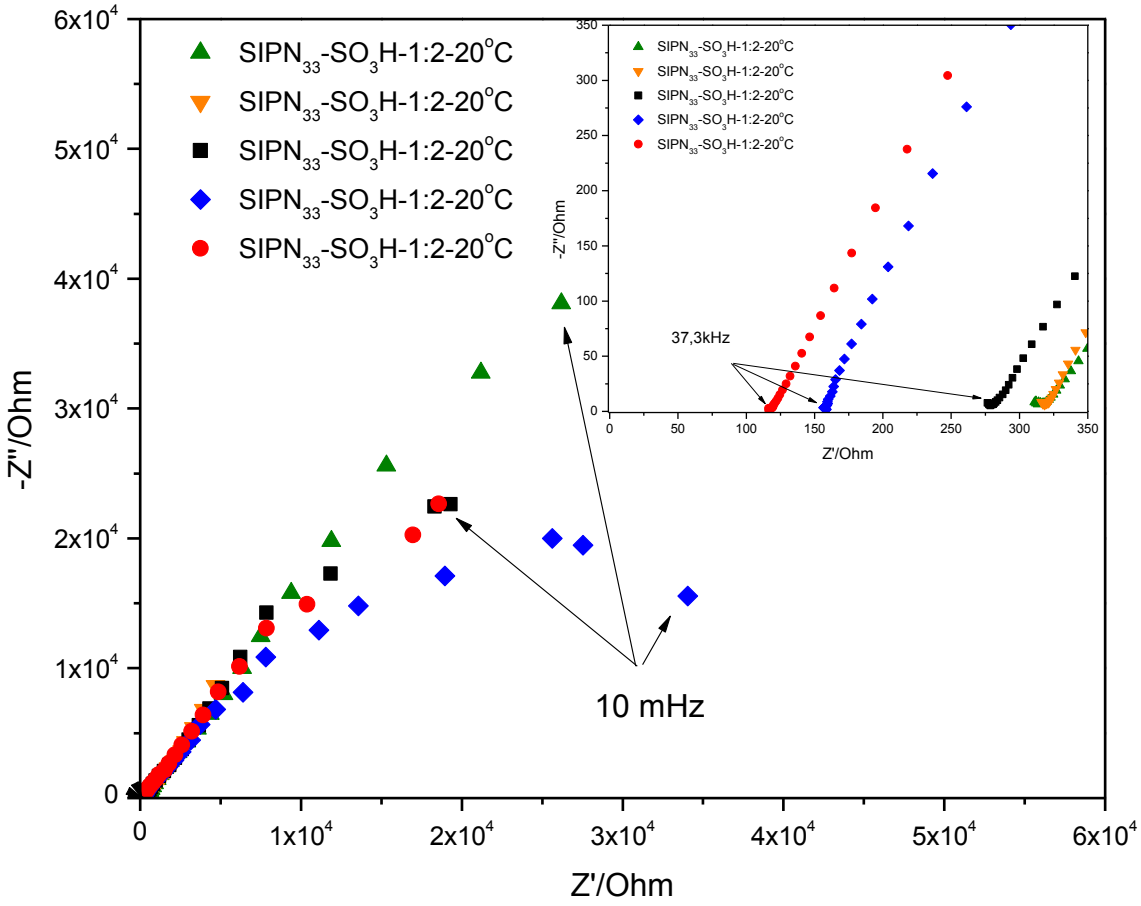


Figura B40. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{33}$-SO_3H, razão 1:2 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

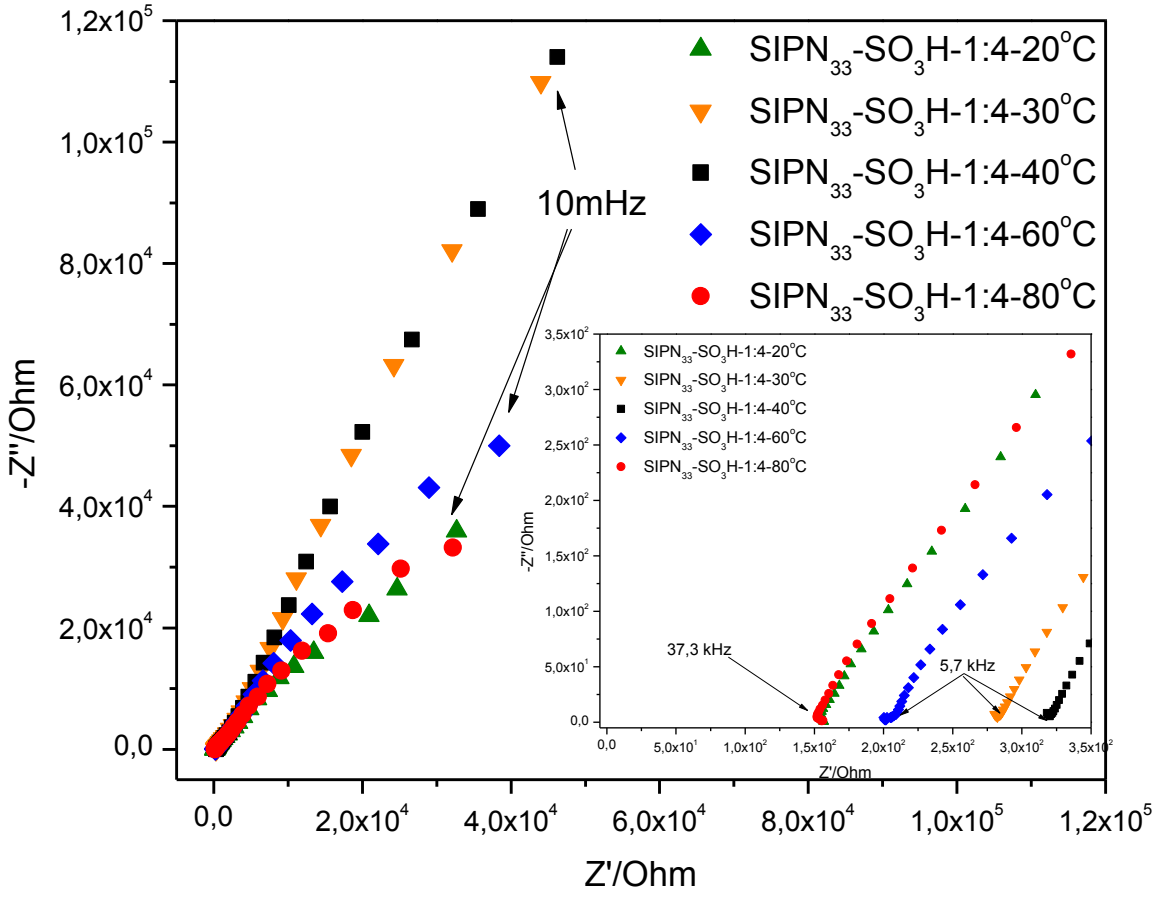


Figura B41. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{33}$-SO_3H, razão 1:4 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

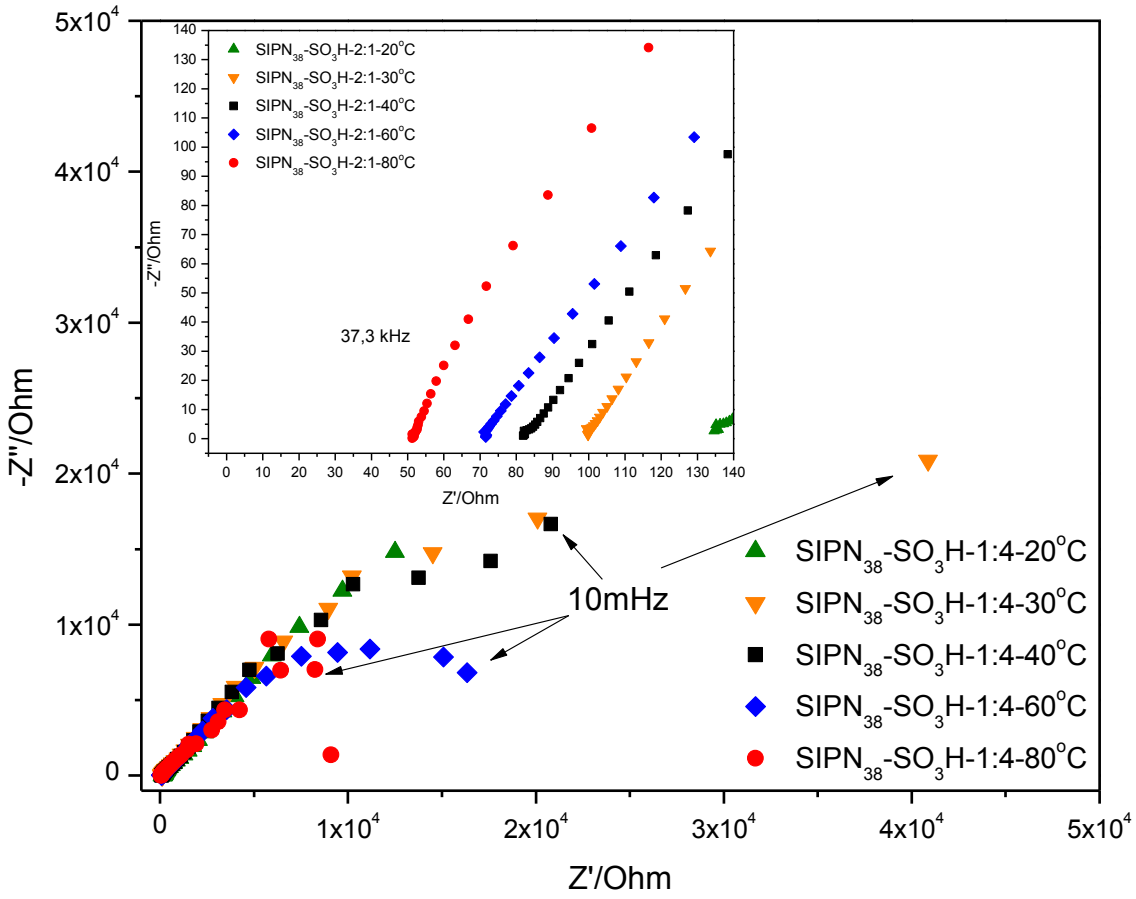


Figura B42. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{38}$-SO_3H, razão 2:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

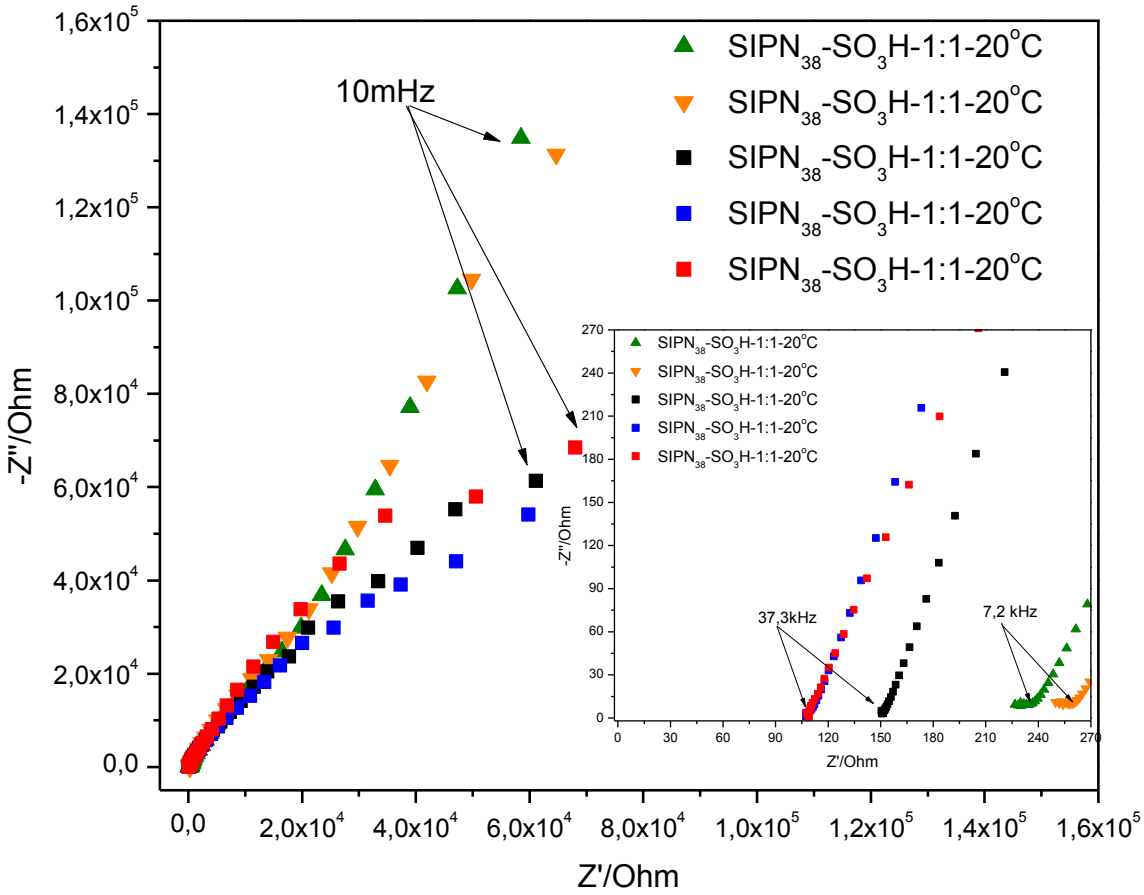


Figura B43. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{38}$-SO_3H, razão 1:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

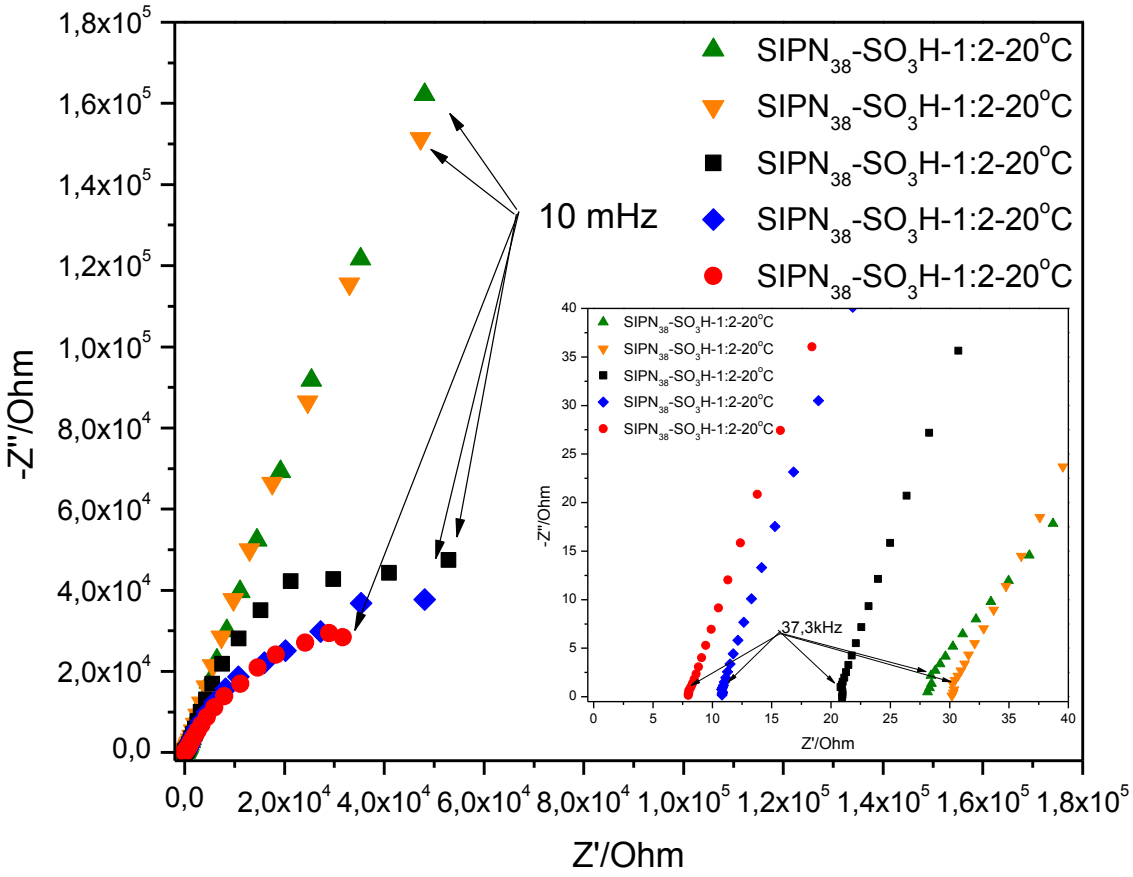


Figura B44. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{38}$-SO_3H, razão 1:2 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

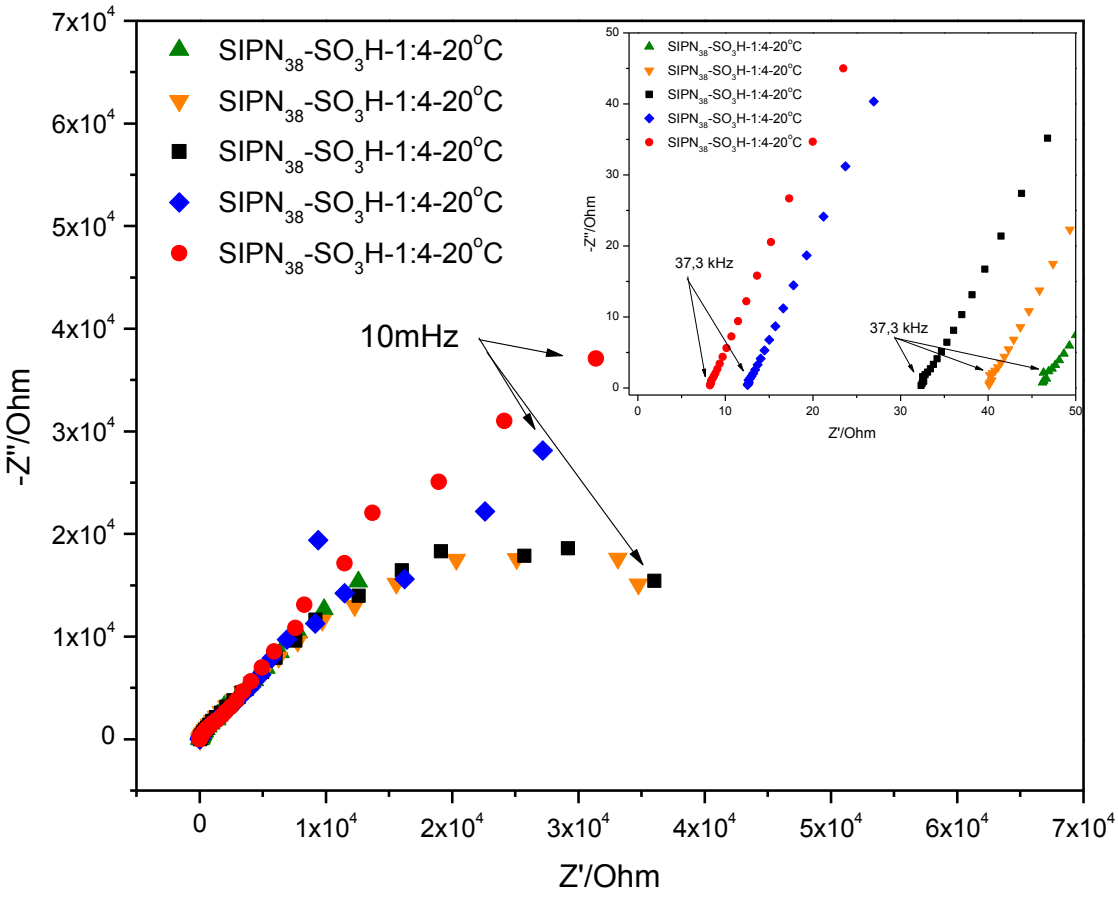


Figura B45. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{38}$-SO_3H, razão 1:4 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

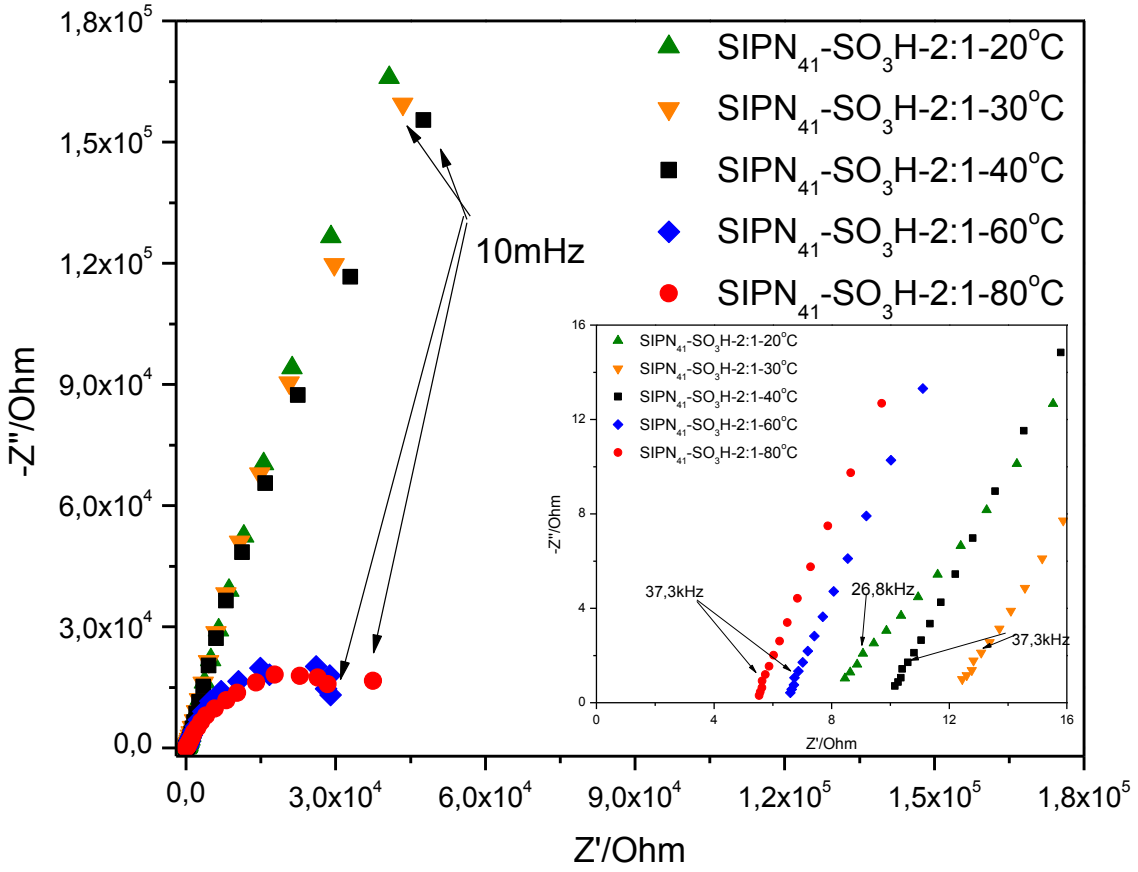


Figura B46. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{41}$-SO_3H, razão 2:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

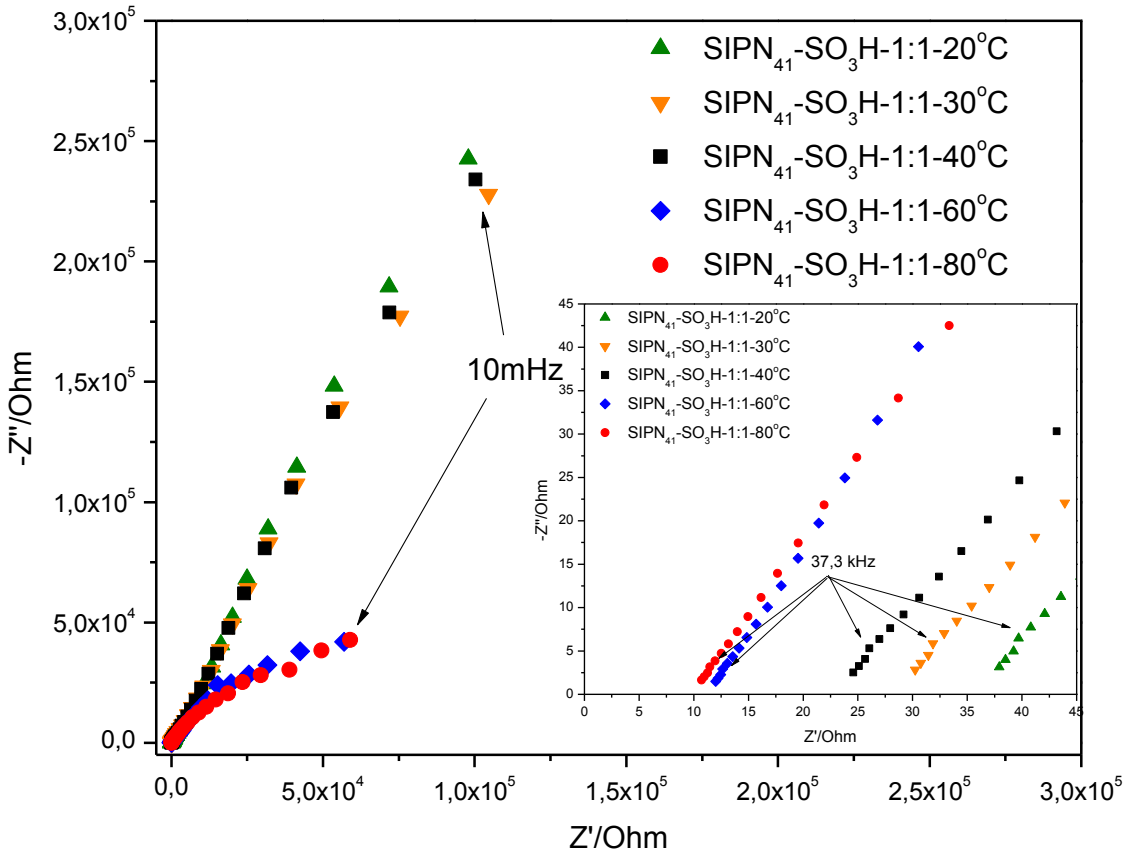


Figura B47. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{41}$-SO_3H, razão 1:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

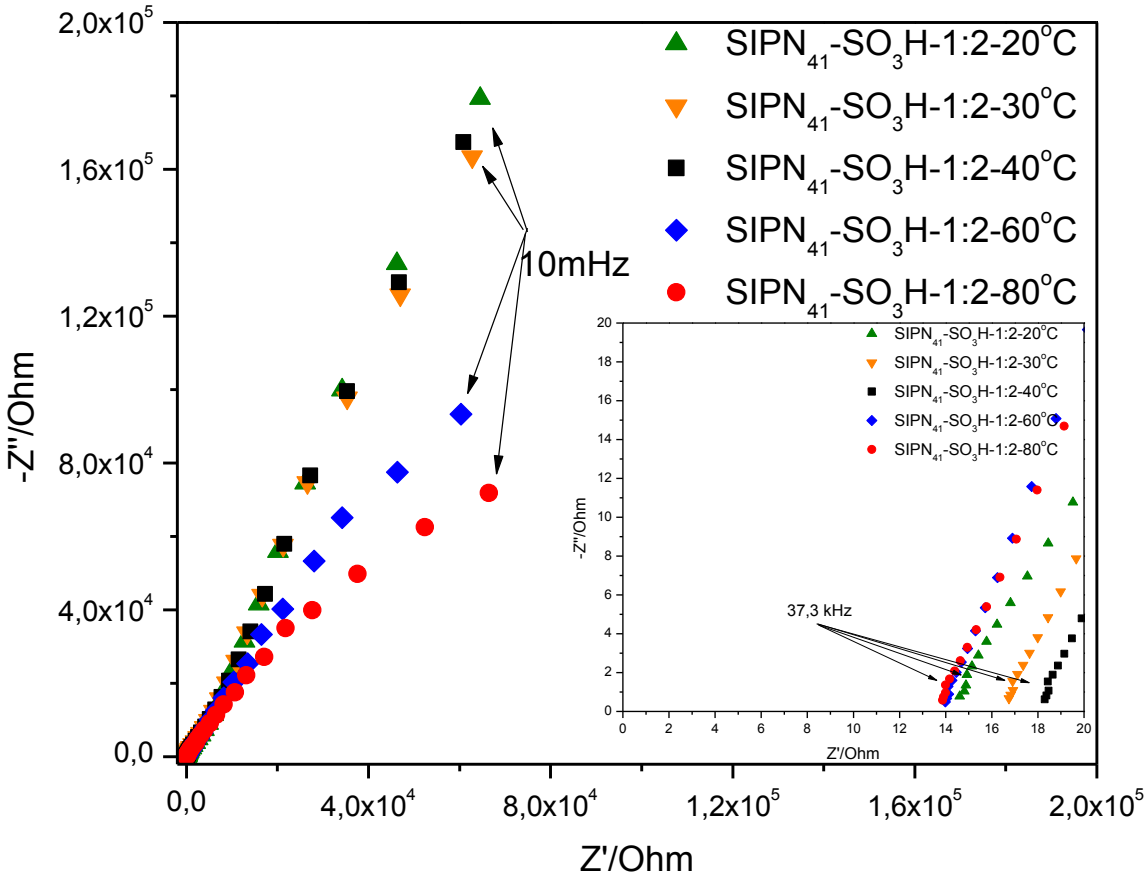


Figura B48. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{41}$-SO_3H, razão 1:2 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

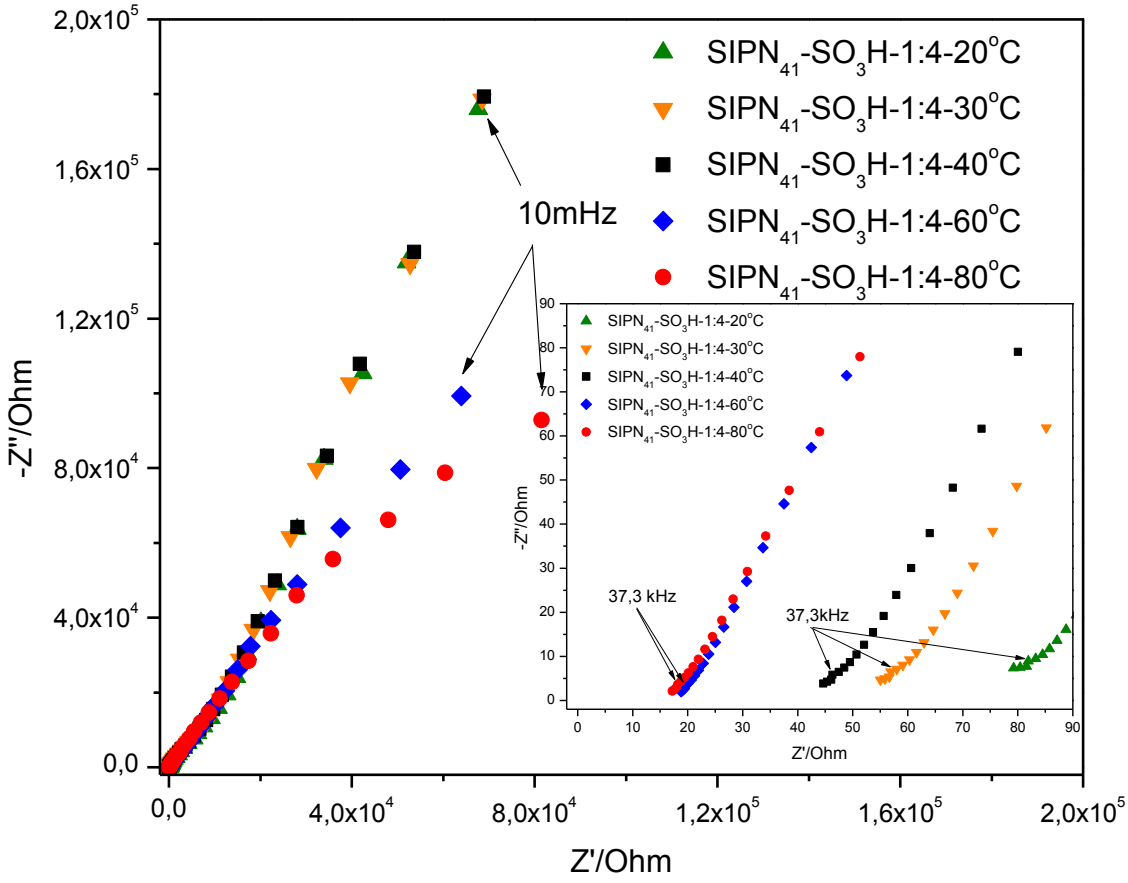


Figura B49. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{41}$-SO_3H, razão 1:4 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

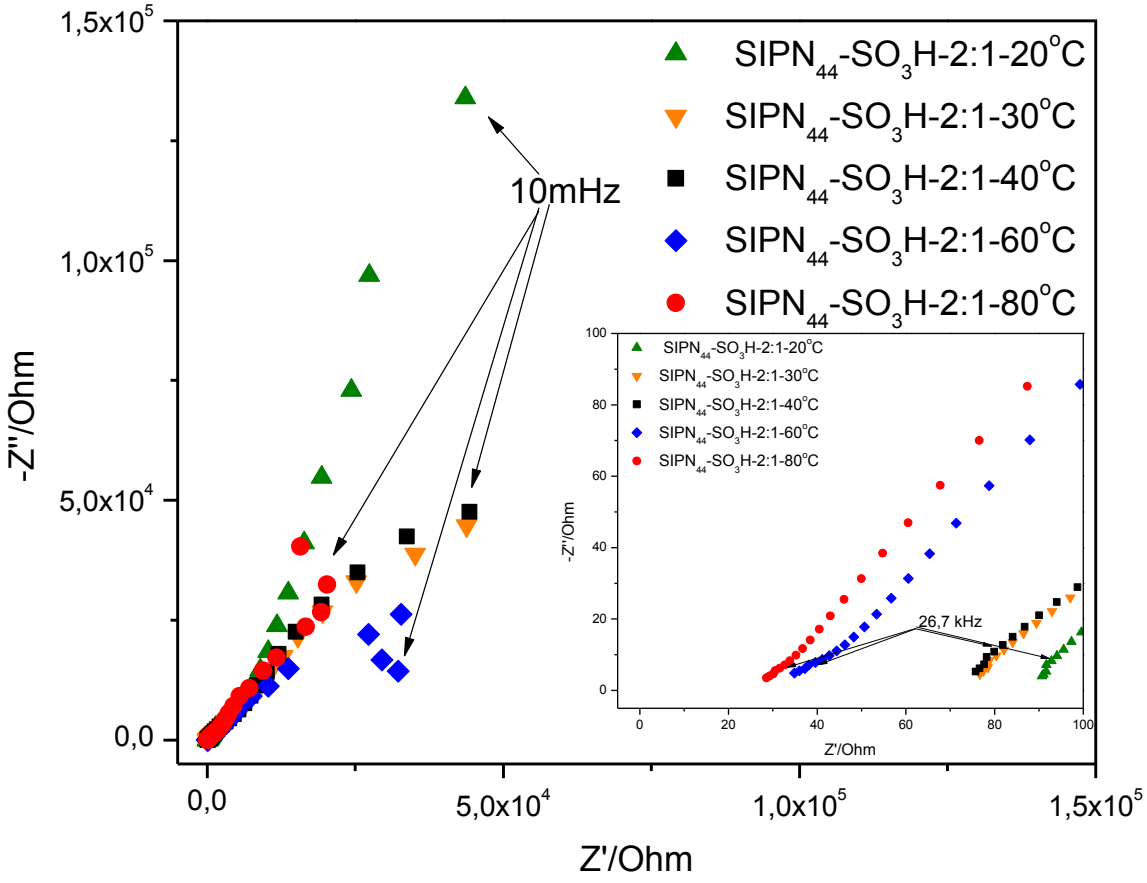


Figura B50. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}$-SO_3H, razão 2:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

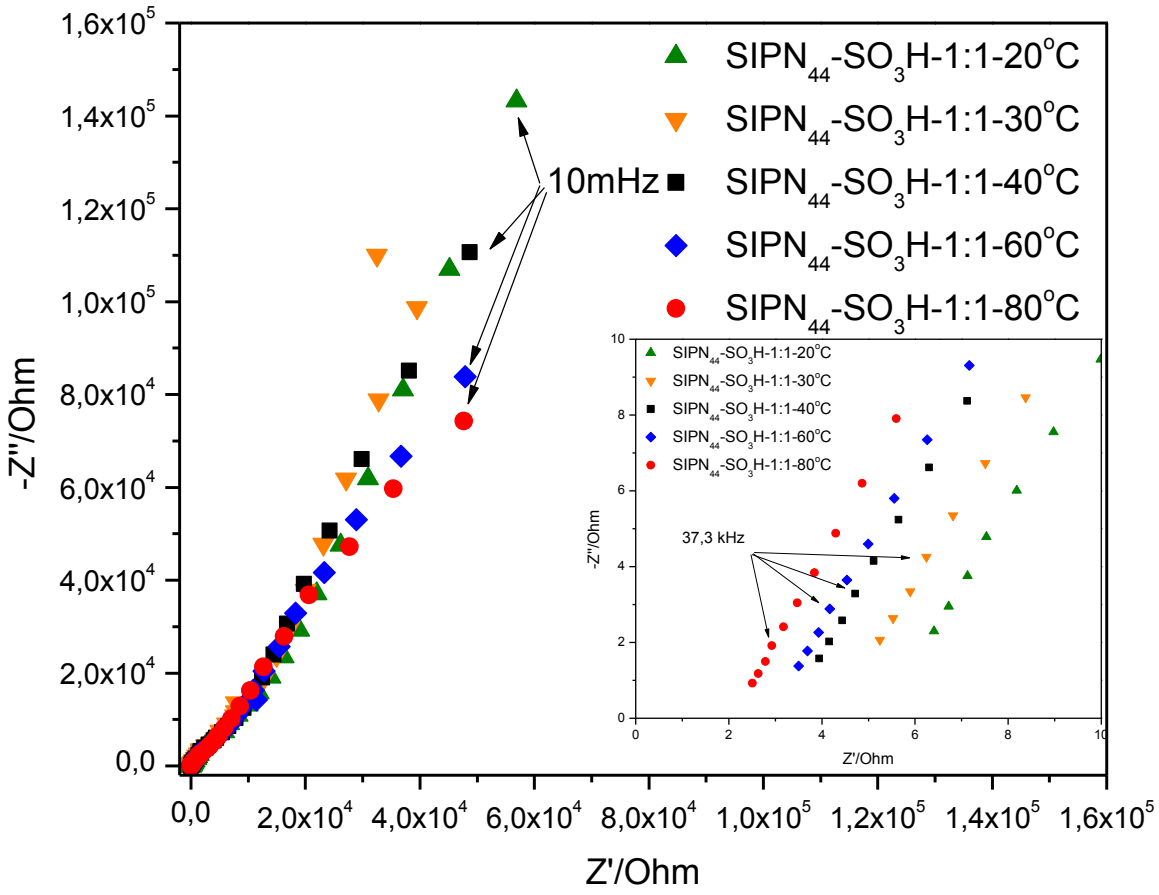


Figura B51. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}$-SO_3H, razão 1:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

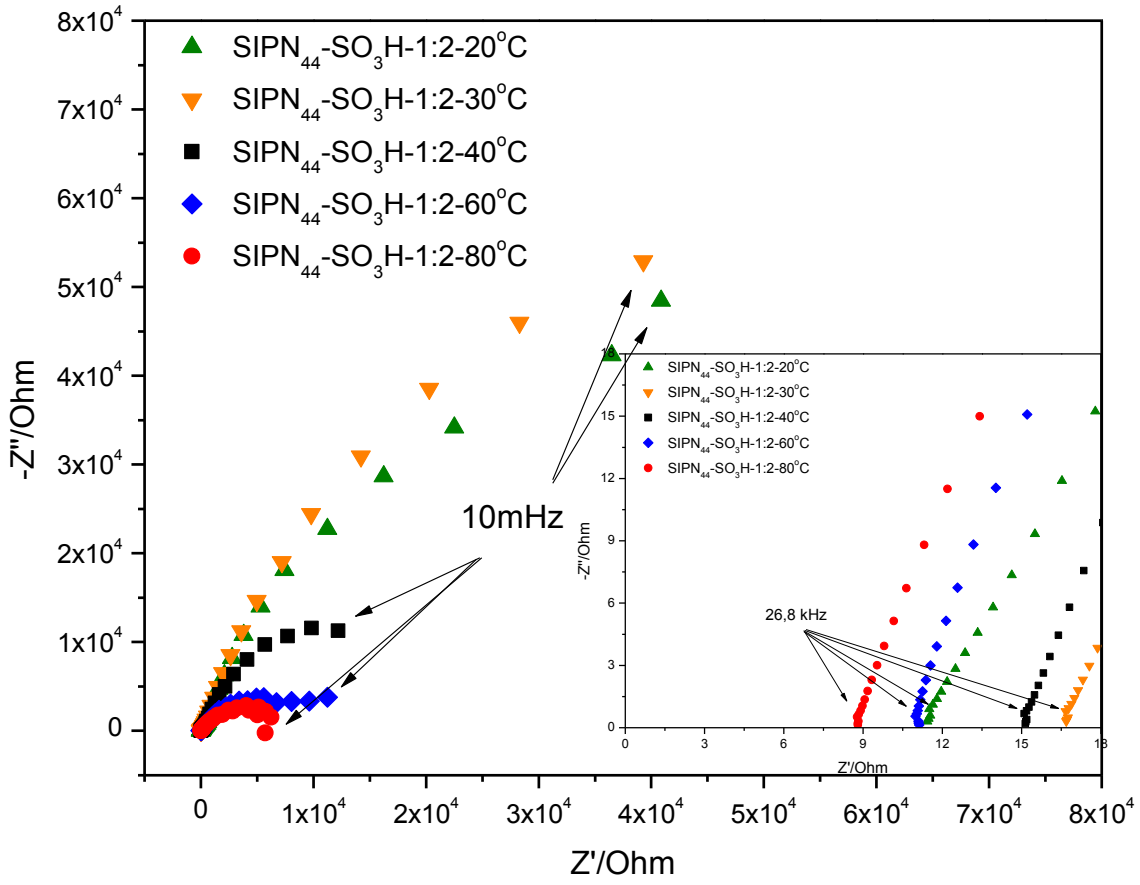


Figura B53. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}$-SO_3H, razão 1:2 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

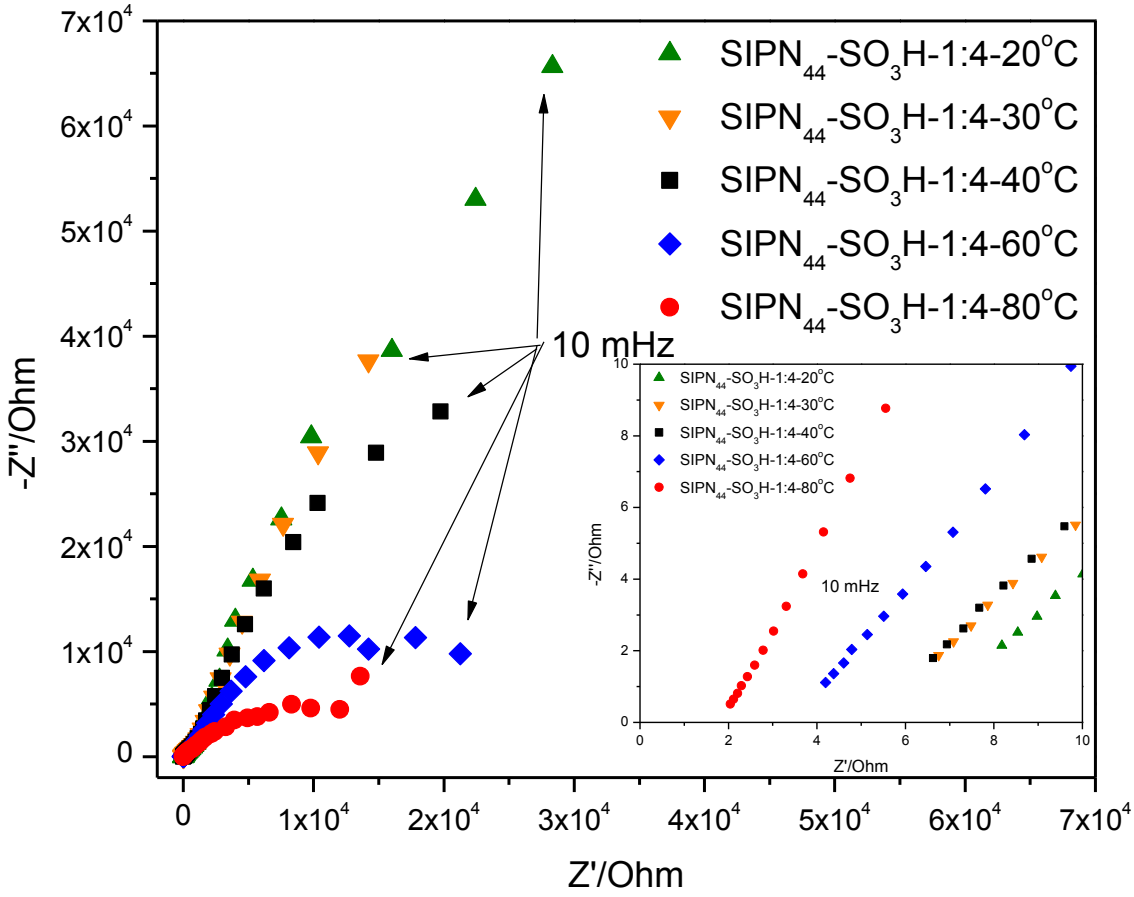


Figura B54. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}$-SO_3H, razão 1:4 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

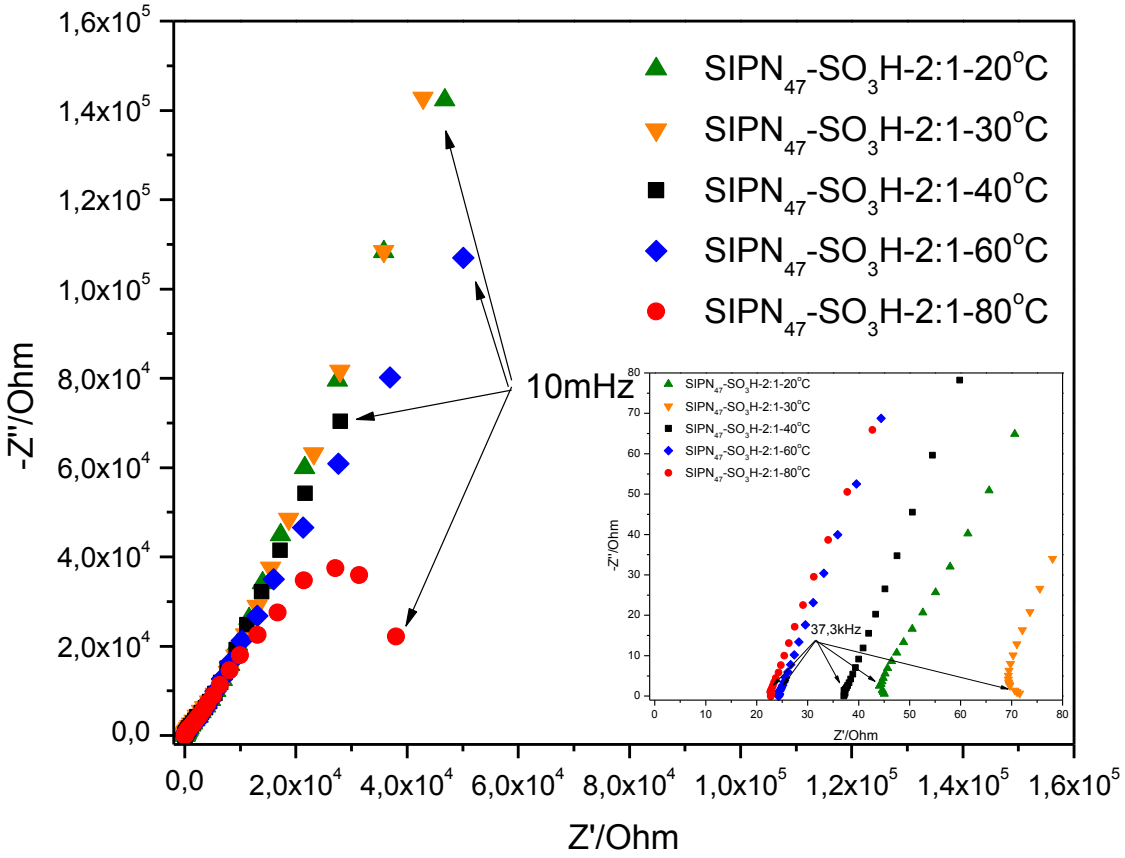


Figura B55. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{47}$-SO_3H, razão 2:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

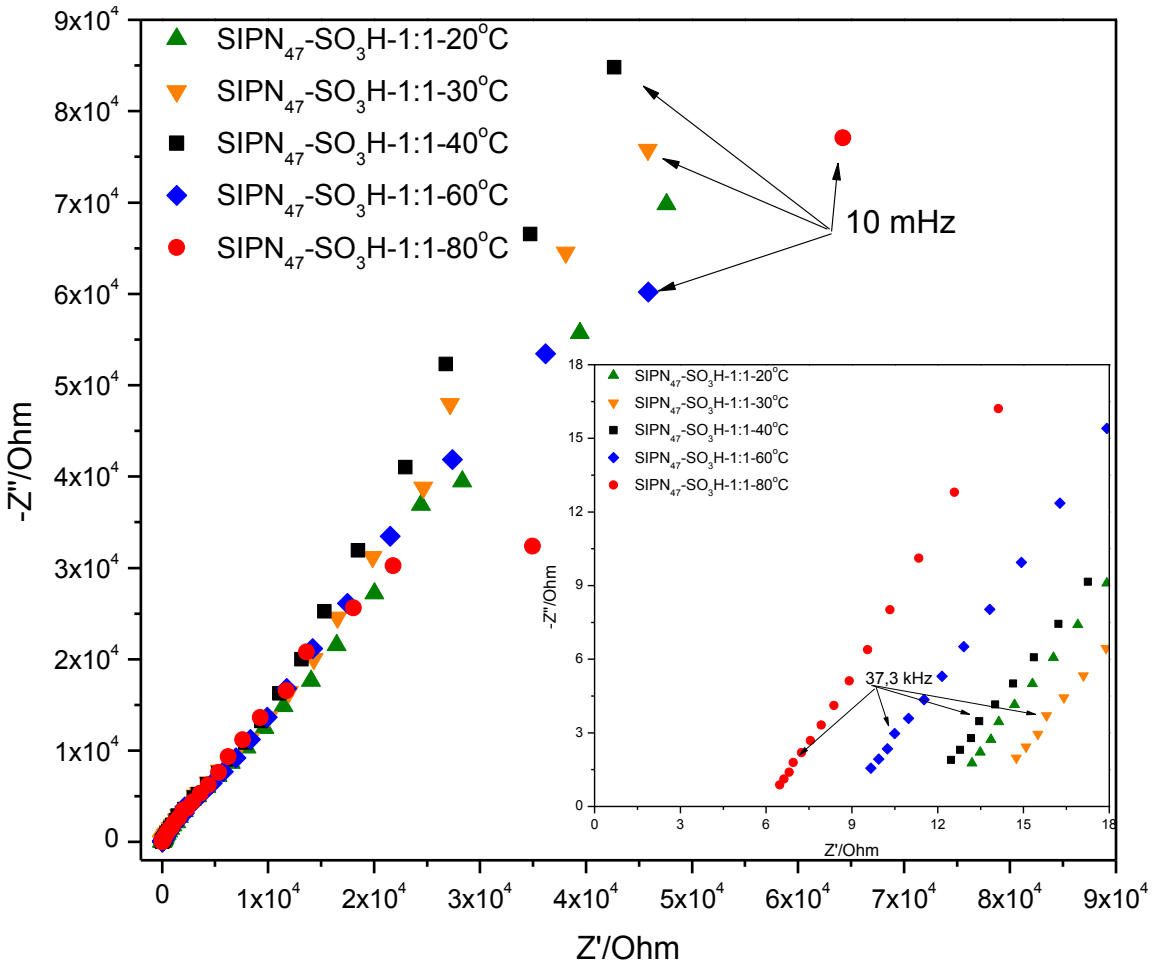


Figura B56. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{47}$-SO_3H, razão 1:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

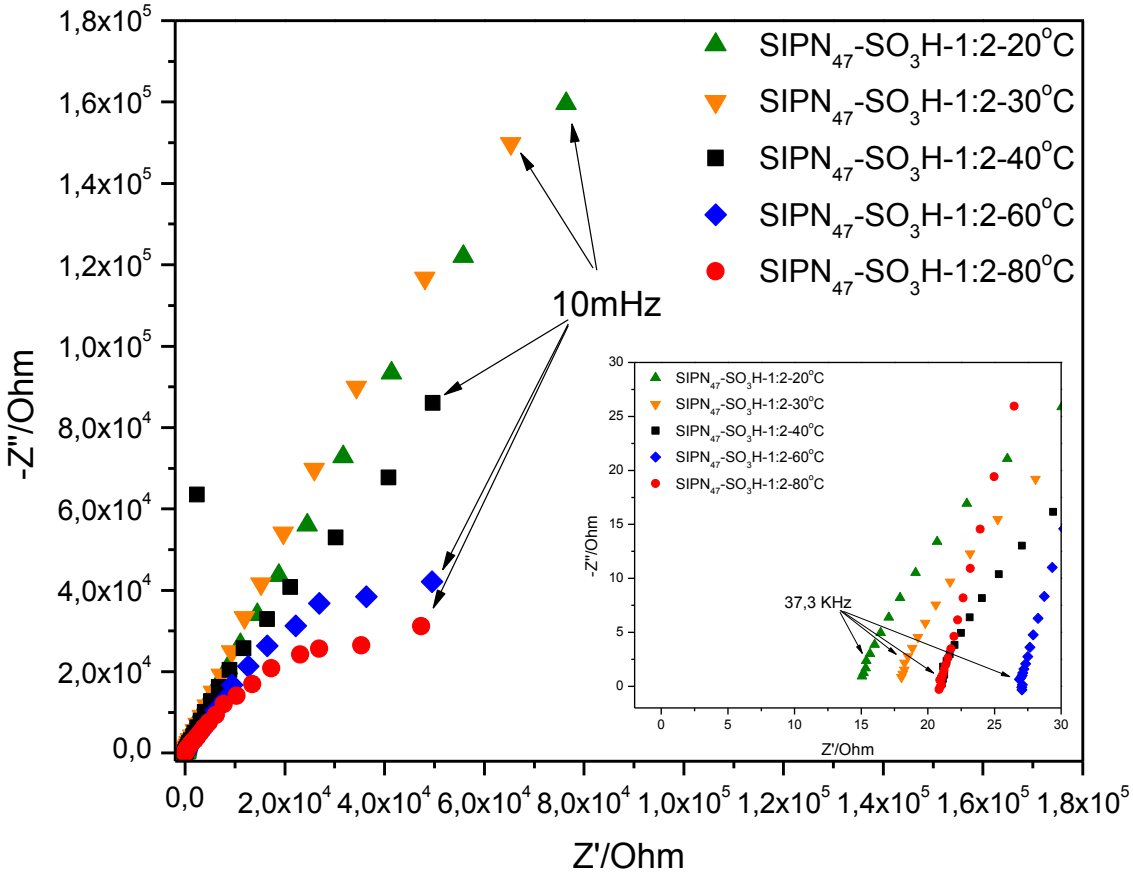


Figura B57. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{44}$-SO_3H, razão 1:2 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

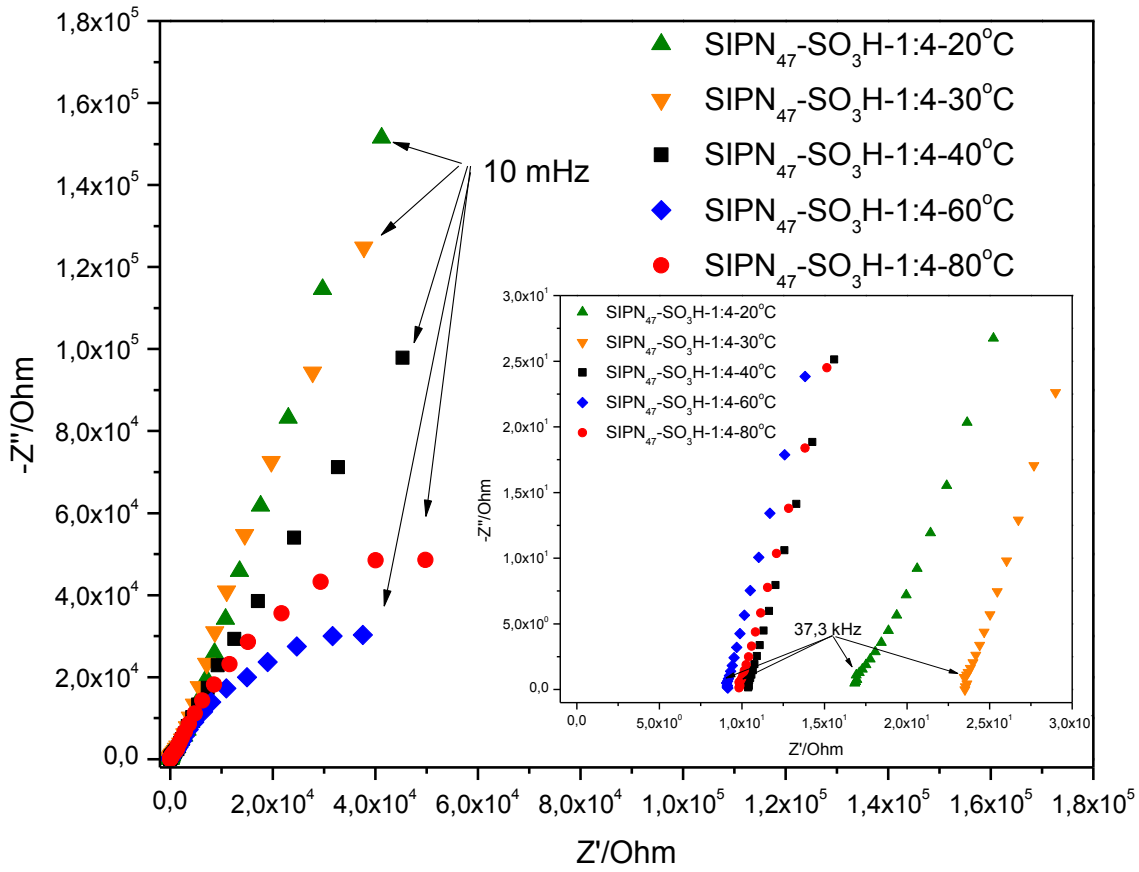


Figura B58. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{47}$-SO_3H, razão 1:4 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

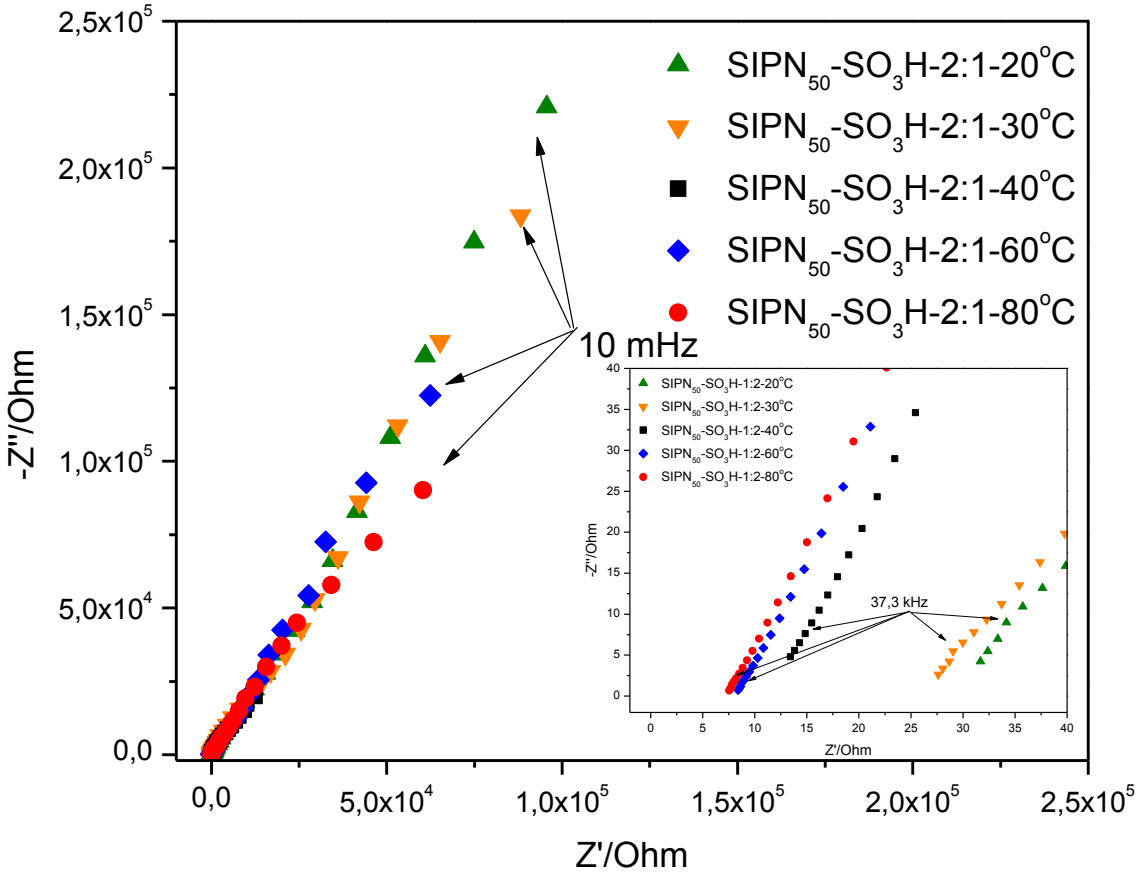


Figura B59. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}$-SO_3H, razão 2:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

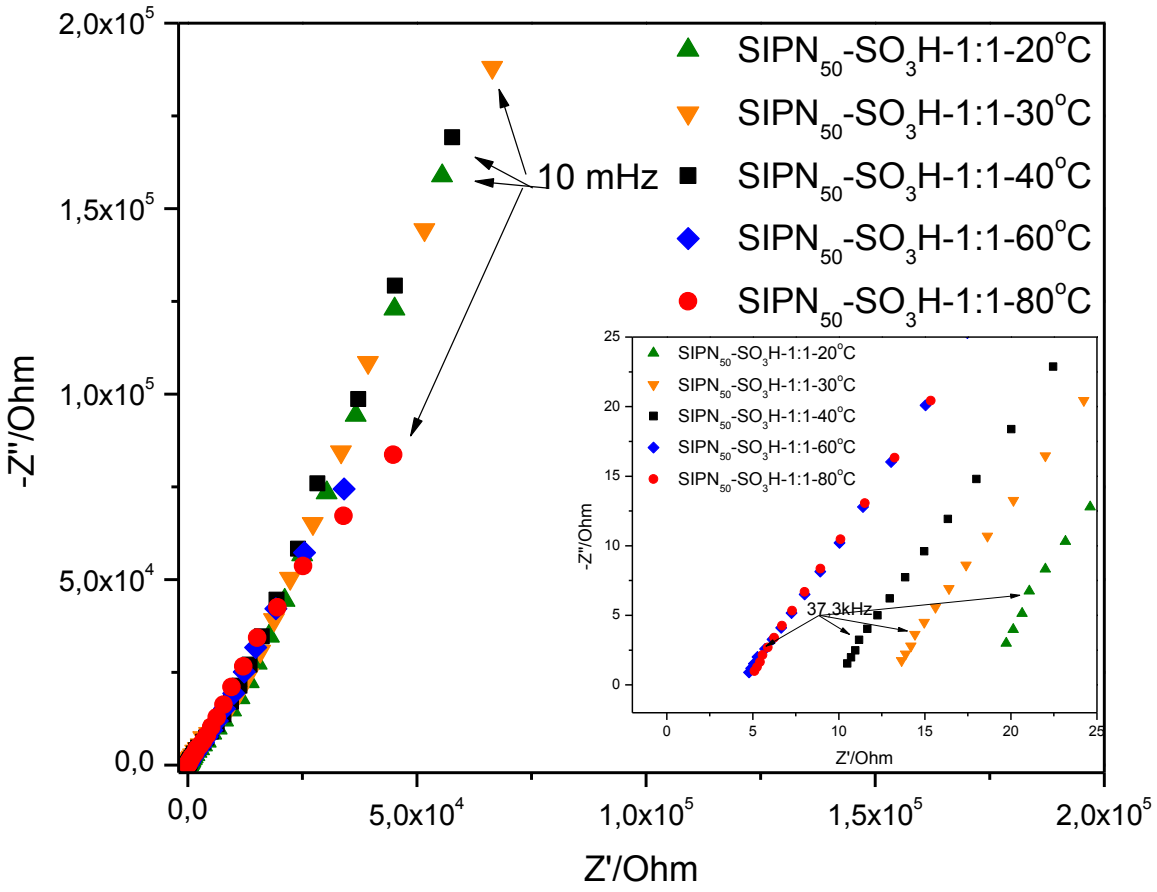


Figura B60. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}$-SO_3H, razão 1:1 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

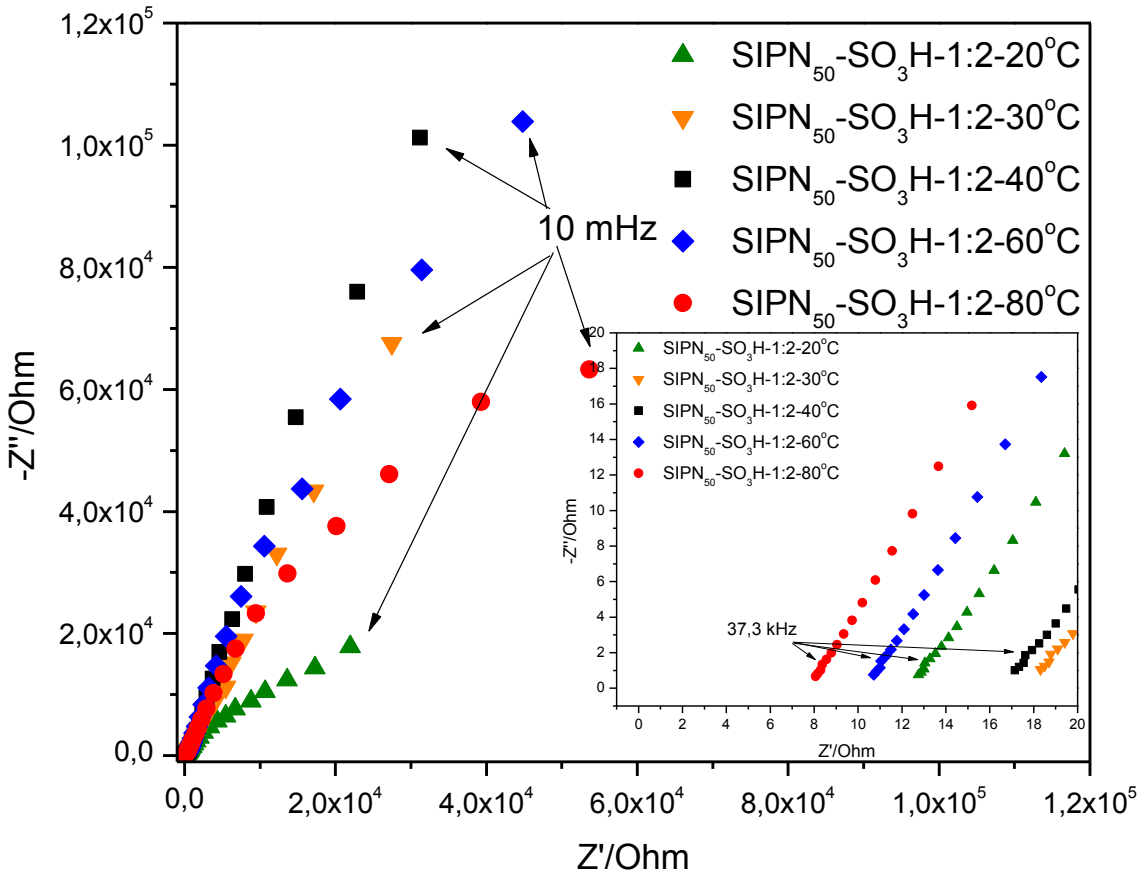


Figura B61. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}$-SO_3H, razão 1:2 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

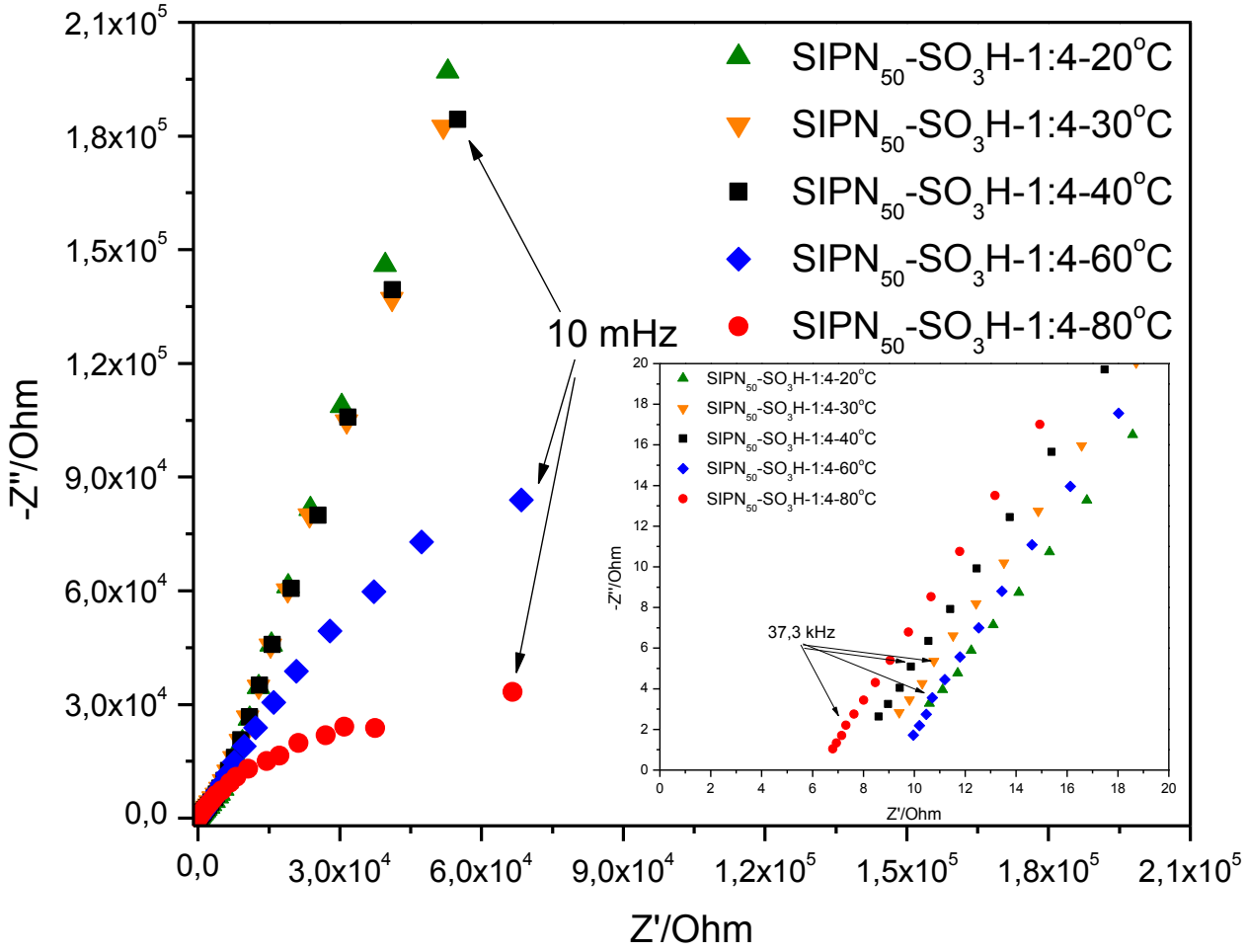


Figura B62. Espectros EIS para a membrana $SIPN_{50}$-SO_3H, razão 1:4 de agente sulfonante: grupo aromático, em diferentes temperaturas. No detalhe, a região de alta frequência dos espectros.

ANEXOS

ECS Transactions, 45 (23) 11-19 (2013)
10.1149/04523.0011ecst ©The Electrochemical Society

New Proton Conductive Membranes Based on Acid-Doped Interpenetrating Polymer Networks

F. A. M. Loureiro [a], R. P. Pereira [b], A.M. Rocco [a]

[a] Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 21941-909, Brasil
[b] Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24210-240, Brasil

Semi-interpenetrating polymer network (SIPN) membranes were synthesized from polyethyleneimine (PEI) and DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A) and immersed in H_3PO_4 solutions in order to obtain proton conductive membranes. The SIPN membranes were characterized by vibrational spectroscopy and thermogravimetric analysis, while the SIPN/H_3PO_4 systems were studied by electrochemical impedance spectroscopy. Membranes retained water up to 210 ^oC, with thermal stability higher than 270 ^oC. Conductivity values were found between 10^{-4} and 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, increasing for a temperature range between 20 and 80 ^oC. Activation energy values evidenced the predominance of a vehicular mechanism of proton conduction in the systems and the overall properties of the membranes point to a promising material for application in Fuel Cells.

Introduction

The optimization of high efficiency energy conversion devices such as Fuel Cells (FC) depends mostly on the development of electrode and electrolyte materials, as well as enhanced cell design and fuel storage systems, among other features (1). Particularly, in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (also Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFC), the development of new membranes with optimized characteristics is one of the key issues reported in the recent literature of energy and materials (2).

Among the different strategies for the development and optimization of membranes for PEMFC devices, the synthesis of polymer networks has received great attention lately (3). This is due, particularly, to the free volume control and dimensional stability, associated to mechanical and chemical stability usually observed in these systems.

According to the IUPAC definition, an interpenetrating polymer network (IPN) is "*A polymer comprising two or more networks which are at least partially interlaced on a molecular scale but not covalently bonded to each other and cannot be separated unless chemical bonds are broken. A mixture of two or more preformed polymer networks is not an IPN*". A SIPN (Semi-IPN) is "*A polymer comprising one or more networks and one or more linear or branched polymer(s) characterized by the penetration on a molecular scale of at least one of the networks by at least some of the linear or branched macromolecules.*" (4)

Currently, there are many applications in which IPN and, particularly, SIPN membranes play a key role and allow the fabrication of optimized systems and devices.

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

Proton conductive SIPN membranes are being developed by different research groups aiming their application in FC (5), mainly due to singular characteristics of such membranes, which can only be obtained from an interpenetrating polymer network.

Among the physicochemical properties of SIPN, some of the most distinguished for application in FC are controlled solvent and gas permeability (especially in direct methanol FC and in PEMFC), dimensional stability and usually high degradation temperatures. Membranes based on SIPN may exhibit micro and nanostructures which allow optimization of key characteristics for their technological application. The combination of hydrophilic/hydrophobic behavior, for instance, is a useful approach to obtain membranes containing highly hydrated nanodomains dispersed along a nearly hydrophobic continuous matrix. These micro and nanostructures are also capable of preventing the fuel crossover under operational conditions (6). Olah and co-workers (7) studied SIPN membranes formed by styrene/vinylidene fluoride polymers, submitted to sulfonation, for PEMFC applications. These SIPN membranes, in general, exhibit enhanced properties such as high conductivity, low fuel permeation and high thermal stability.

In the present work, a semi-interpenetrating polymer networks (SIPN) based on the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and polyethyleneimine (PEI) were synthesized, aiming to obtain membranes for posterior application in PEMFC devices.

Experimental

Materials and Samples Preparation

Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), polyethyleneimine (PEI) and 4,4'diaminodiphenyl-sulphone (DDS) were purchased from Sigma-Aldrich and utilized as received. Figure 1 depicts their chemical structures.

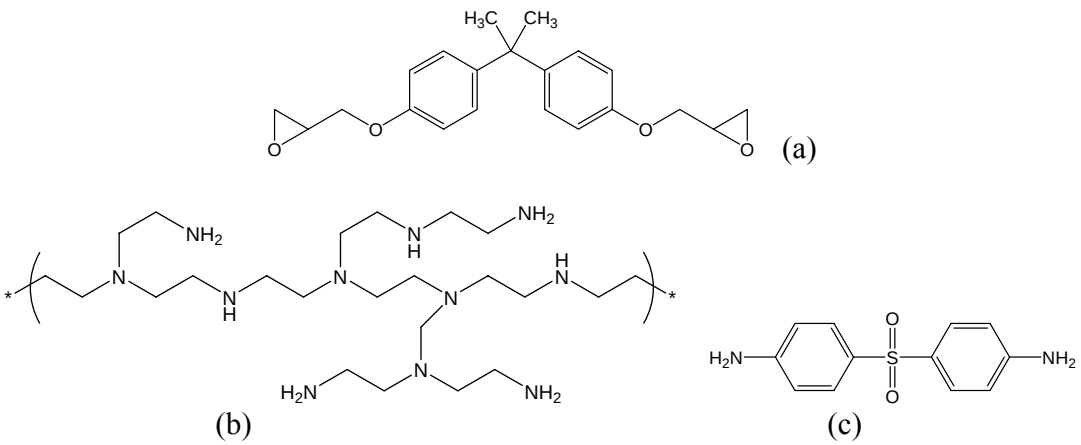


Figure 1. Representation of DGEBA (a), PEI (b) and DDS (c) chemical structures.

SIPN membranes were synthesized in ethanol solutions under reflux utilizing 47 and 50 wt% PEI, and DDS as curing agent. The membranes were obtained by casting from solutions onto Petry dishes and subsequent drying at room temperature, under vacuum,

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

until constant weight. SIPN membranes were then kept in a dessicator under vacuum prior to the spectroscopic and thermal analyses.

Spectroscopic Characterization

FTIR spectra of the SIPN membranes were obtained in a Nicolet 760 Magna-IR spectrometer in the spectral region from 4000 to 400 cm^{-1}, with 1 cm^{-1} resolution and 128 scans per spectrum. Thin SIPN membranes were obtained and dried under vacuum prior to the FTIR spectra collection.

Thermal Analyses

Thermogravimetric analyses were performed in a TA Instruments SDT Q600 thermoanalyzer from room temperature (25 ^{o}C) to 800 ^{o}C, at 10 ^{o}C/min under nitrogen flux.

Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies

SIPN samples were immersed in H_3PO_4 (5%) aqueous solution at room temperature during 24h, in order to obtain acid doped membranes (SIPN/H_3PO_4), prior to the electrochemical measurements. SIPN and SIPN/H_3PO_4 membranes were then kept in a dessicator under vacuum prior to the electrochemical analyses.

Impedance spectra of the membranes were obtained in an AUTOLAB PGSTAT30/FRA equipment in the frequency region from 10 mHz to 1 MHz and 0.8 cm^2 stainless steel blocking electrodes. SIPN membranes were studied from 20 to 80 ^{o}C under 100 % humidification.

The resistance (R) obtained at the semicircle intercept point on the real axis (Z') of the impedance spectra was used to calculate the proton conductivity (σ) values with Equation 1, in which L is the thickness of the film, A is the geometric area (0.8 cm^2) and R is the resistance, obtained trough simulation of the resistance response in the impedance spectra. The resistance was simulated geometrically, not assuming any particular equivalent circuit model.

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \qquad [1]$$

Results and Discussion

Dimensionally stable SIPN membranes of about 19 cm^2 were obtained after solvent drying. The membranes exhibited good homogeneity, evidenced by a regular aspect of the samples. Macroscopic homogeneity is a key requirement for the application of such membranes in fuel cells and other devices.

Infrared spectra of SIPN membranes are represented in Figure 2. The polymerization of DGEBA is evidenced by the disappearance of the band at 916 cm^{-1}, attributed to the epoxy ring asymmetric vibrational mode (8). Concomitantly, the relative intensity of the bands corresponding to the ether vibrations (1106, 1142 and 1183 cm^{-1}) exhibit a

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

tendency of increase, corroborating the hypothesis of an SIPN formed from the polymerization of DGEBA in the presence of PEI.

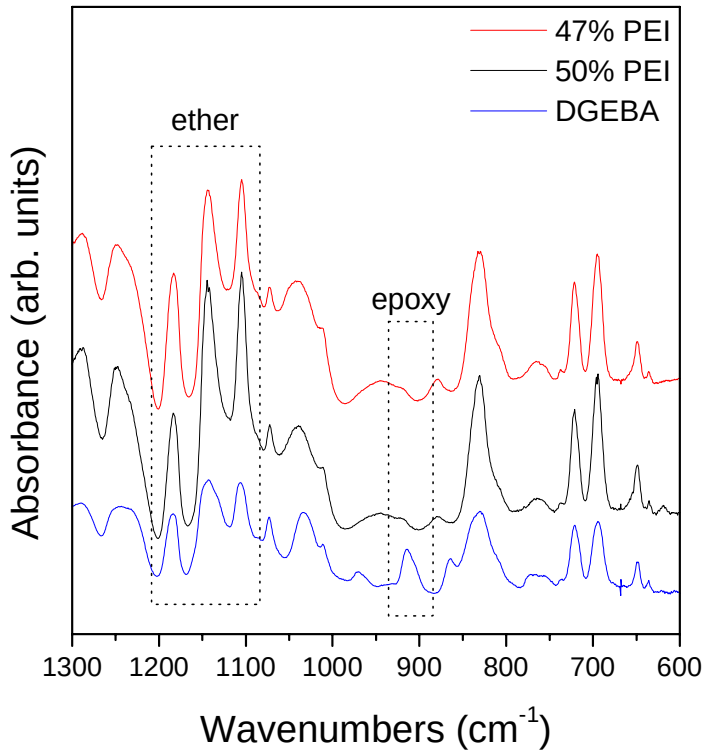


Figure 2. FTIR spectra of SIPN membranes in the region between 1300 and 600 cm^{-1}.

The formation of an SIPN under the experimental conditions utilized induces water absorption and retention, consequently affecting the proton conduction when the membranes are acid doped. The nanostructure of the PEI/DGEBA SIPN membranes would then consist of highly hydrophilic nanodomains dispersed along a continuous matrix.

Figure 3 shows the TGA and DTG curves of the SIPN membranes and Table 1 lists the characteristic temperatures and weight loss values for the samples studied.

TGA and DTG curves evidence an initial weight loss at approximately 80-85 ^{o}C, associated with elimination of adsorbed water from the samples. SIPN membranes containing 47 and 50% PEI exhibited 5.2 and 10.7% weight loss, respectively, indicating the amount of water retained in the samples. Since the samples were dried prior to the analysis, the amount of water eliminated was probably rapidly adsorbed during the sample handling, evidencing a highly hygroscopic behavior.

SIPN samples degradation starts at approximately 280 ^{o}C, which corresponds to the decomposition temperature of PEI, while DGEBA homopolymers usually exhibit decomposition temperatures in the range of 350 - 400 ^{o}C (9). The thermal stability exhibited by the SIPN membranes is sufficiently high to allow their application in PEMFC devices, which require operation above 110 ^{o}C, in order to prevent CO poisoning at platinum-based catalysts.

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

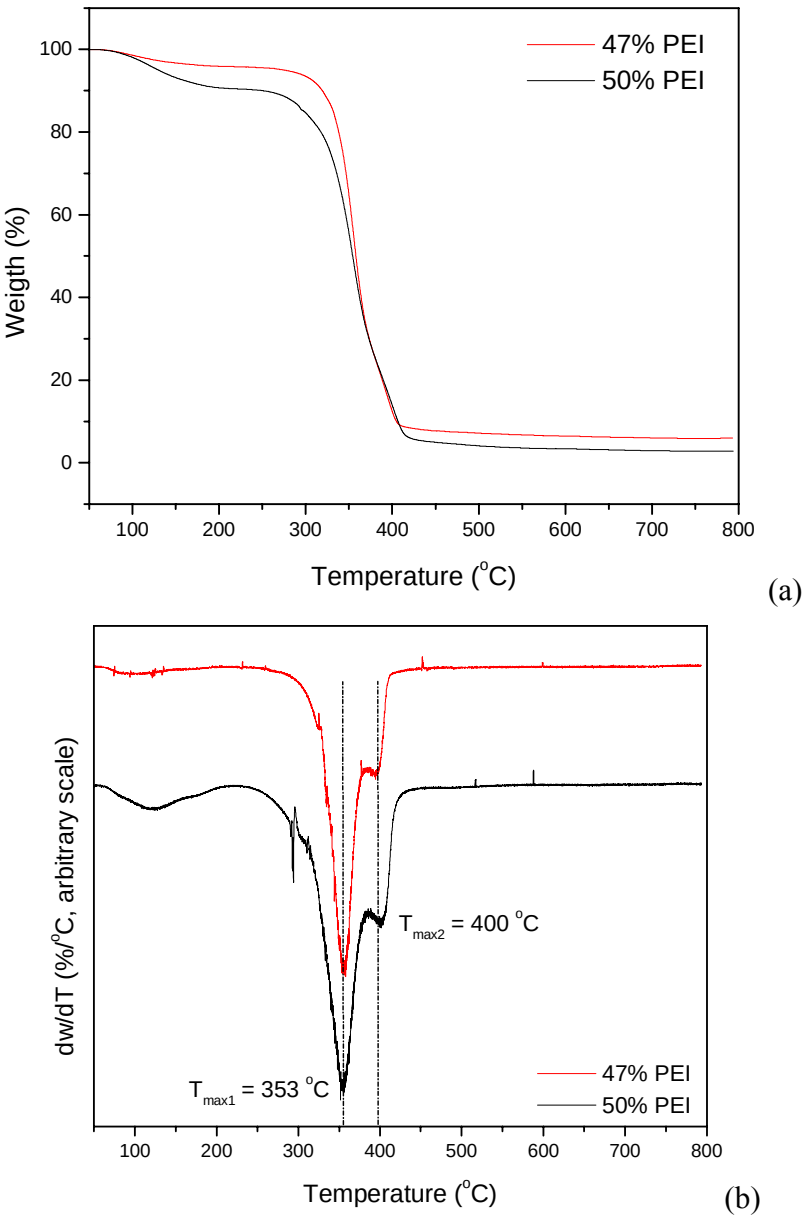


Figure 3. TGA (a) and DTG (b) curves of SIPN DGEBA-PEI membranes.

TABLE I. Characteristic temperatures and weight loss values of SIPN membranes.

Membrane	T_{-H2O} (°C)	Weight loss (H_2O, %)	T_{d1} (°C) *	$T_{max,1}$ (°C)	$T_{max,2}$ (°C)	Residual weight (%)
SIPN 47% PEI	85 – 274	5.2	302	353	400	6.1
SIPN 50% PEI	80 – 210	10.7	279	353	400	3.5

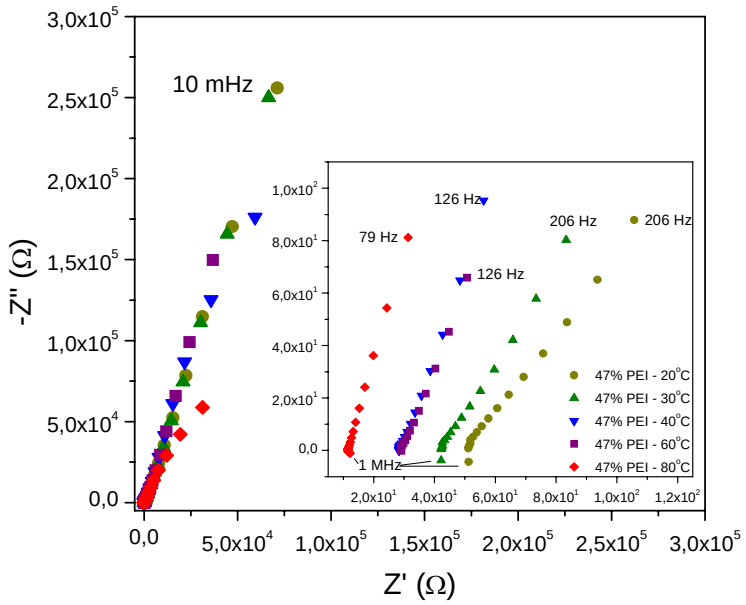
* Determined at 2 wt% weight loss, discounting the water loss.

The membranes exhibit water elimination in a broad temperature range, up to 200 °C. This is a very promising characteristic of the studied system, since water retention above 100 °C is one of the limiting features of polymer membranes for fuel cells, which, operating at temperatures higher than 120 °C, avoid the catalyst poisoning by CO.

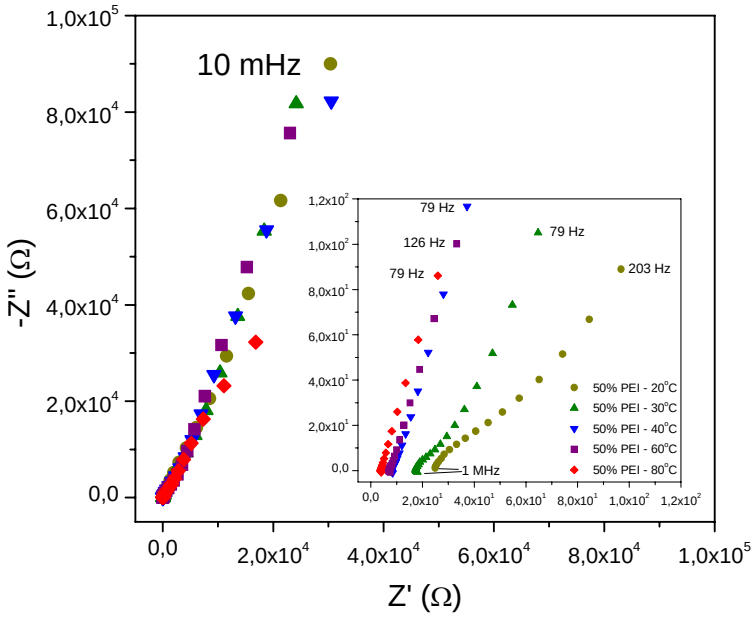
Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

The high thermal stability exhibited by the SSIPN membranes, above 270 °C, is sufficient for their application in PEMFC for intermediate temperature operation.

The impedance spectra of SIPN membranes are represented in Figure 4.



(a)



(b)

Figure 4. Impedance spectra of SIPN/H_3PO_4 membranes with (a) 47 and (b) 50 wt% PEI.

The impedance spectra exhibited a semicircle in the region of high frequencies and a straight line in the region of low frequencies, evidencing a capacitive-resistive behavior for all samples studied. The semicircle is associated with a resistive behavior of the charge transport across the membrane and, from the semicircle intercept with the abscissa (or an extrapolation of it), the resistance values were obtained, allowing the determination of the conductivity for each sample, according to Equation 1.

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

The conductivity values were found between 10^{-4} and 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, for a temperature range between 20 and 80 ^{o}C. The conductivity increase with the temperature is a consequence of different factors, including: higher mobility of water molecules, higher acid dissociation and homogenization of the membranes nanostructure, which allows the proton transport among different hydrated nanodomains inside the membrane.

The conductivity dependence on the temperature was studied assuming the Arrhenius model (Equation 2) for the SIPN/H_3PO_4 membranes.

$$\log \sigma = \log A_0 - \frac{E_a}{RT} \qquad [2]$$

In Equation 2, A_0 is a pre-exponential term, related to the number of effective charge carriers in the system, E_a is the apparent activation energy, R the gas constant and T the absolute temperature. The conductivity dependence on the temperature is depicted in Figure 5, which shows an Arrhenius plot for the SIPN/H_3PO_4 membranes studied.

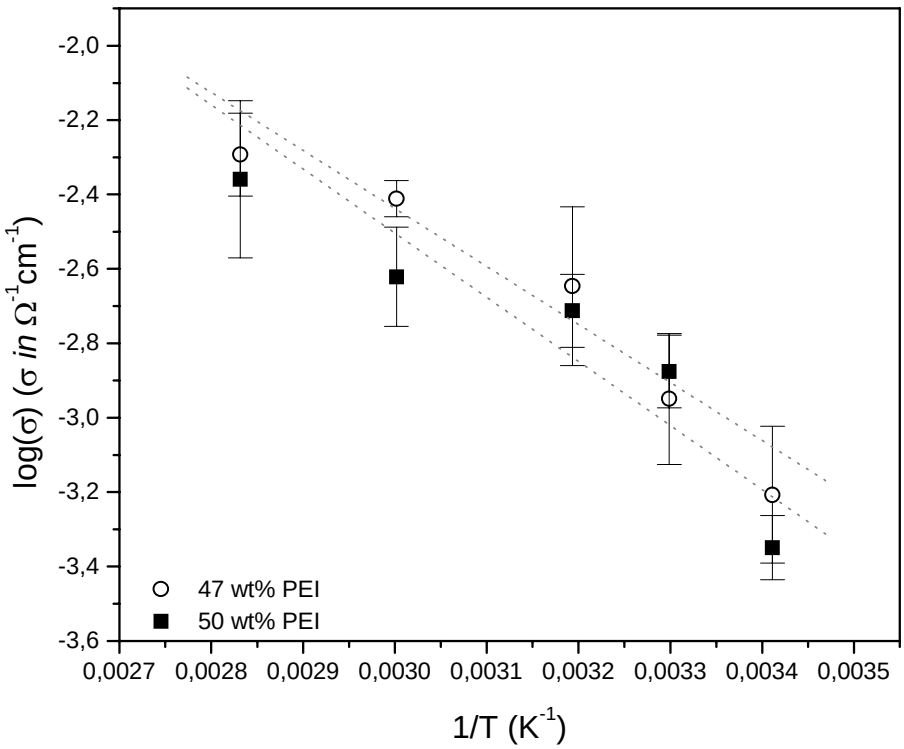


Figure 5. Dependence of log(σ) with 1/T (Arrhenius plots) for SIPN/H_3PO_4 membranes.

The almost linear relation between log(σ) and 1/T indicates a temperature-activated process, as well known in proton conductive systems. The deviations from linearity are more likely related to relaxation effects, as well as other molecular rearrangements involving change in the free volume which, under the experimental conditions, would contain water and dissociated H_3PO_4.

Table II lists the conductivity values at 20 and 80 ^{o}C, as well as log(A_0) and activation energy values for the SIPN/H_3PO_4 membranes.

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

TABLE II. Conductivity, $\log(A_0)$ and activation energy values obtained for $SIPN/H_3PO_4$ membranes.

Membrane	$\log(A_0)$	E_a (kJ.mol^{-1})	σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 20 ^oC)	σ (Ω^{-1}cm^{-1}, 80 ^oC)
$SIPN/H_3PO_4$ (47% PEI)	2.24	12.96	(4.53±0.91) 10^{-4}	(4.69±1.92) 10^{-3}
$SIPN/H_3PO_4$ (50% PEI)	2.66	14.33	(6.55±2.41) 10^{-4}	(5.21±1.31) 10^{-3}

The activation energy values obtained for the $SIPN/H_3PO_4$ membranes reflect the predominant contribution of a vehicular proton conduction mechanism, characterized by E_a values higher than 10 kJ.mol^{-1} (10, 11). Since the acid concentration was kept constant in both samples, $\log(A_0)$ exhibits very close values, reflecting a similar number of charge carriers.

Proton conductivity values in this order of magnitude are often found for polymer gels, highly hydrated systems or membranes with higher mobility, containing ionic liquids and aprotic solvents (12). In the present work, the nanostructure of the obtained SIPN, combined to their hydrophilic behavior, allows the high conductivity values achieved and the water retention up to high temperatures.

Conclusions

SIPN membranes were synthesized and characterized by FTIR, TGA and EIS. Membranes exhibited high thermal stability, up to 270 ^oC, with water retention up to 210 ^oC, which are key characteristics for their application in PEMFC.

The conductivity values were found between 10^{-4} and 10^{-3} Ω^{-1}cm^{-1}, for a temperature range between 20 and 80 ^oC. The conductivity increase, reaching 10^{-3} Ω^{-1}cm^{-1}, in the $SIPN/H_3PO_4$ membranes studied, is more likely a result of the water retention by the system, combined to the higher acid dissociation taking place at higher temperatures.

The overall properties of the $SIPN/H_3PO_4$ membranes studied in the present system make this material suitable for application in PEMFC for operation at 120-140 ^oC.

Acknowledgments

Authors would like to acknowledge FAPERJ, Rede $ProH_2$/MCT and CNPq for financial support and fellowships.

References

1. L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming. *Fuel Cells* **1,** 5 (2001).
2. M. Monroy-Barreto, J. L. Acosta, C. del Río, M. C. Ojeda, M. Muñoz, J. C. Aguilar, E. R. de San Miguel, J. de Gyves. *J Power Sources* **195,** 8052 (2010).
3. P. Moszczyński, M. Kalita, P. Parzuchowski, M. Siekierski, W. Wieczorek. *J Power Sources* **173,** 648 (2007).
4. A. D. Jenkins, P. Kratochvfl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter. *Pure Appl. Chem.* **68,** 2305 (1996).
5. Y. Guan, H. Pu, H. Pan, Z. Chang, M. Jin. *Polymer* **51,** 5473 (2010).
6. M. Walker, K.-M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich and E. Räuchle, *J Appl Polym Sci*, **74**, 67 (1999).

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

7. G. K. S. Prakash, M. C. Smart, Q.-J. Wang, A. Atti, V. Pleynet, B. Yang, K. McGrath, G. A. Olah, S. R. Narayanan, W. Chun, T. Valez, S. J. Surampudi, *Fluor Chem*, **125**, 1217 (2004).
8. A. Cherdoud-Chiani, M. Mouzali, M. J. M. Abadie, *J Appl Polym Sci*, **87**, 2033 (2003).
9. S. J. Park, J. R. Lee, *J Mat Sci Lett*, **20**, 773 (2001).
10. H. Q. Pei, L. Hong, J. Y. Lee, *Langmuir*, **23**, 5077 (2007).
11. C. A. Dai, C. P. Liu, Y. H. Lee, C. J. Chang, C. Y. Chao, Y. Y. Cheng. *J Power Sources*, **177**, 262 (2008).
12. J. Reiter, J. Vondrák, J. Michálek, Z. Mička Z, *Electrochim Acta*, **52**, 1398 (2006).

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

ECS Transactions, 45 (23) 21-29 (2013)
10.1149/04523.0021ecst ©The Electrochemical Society

Sulfonic Acid Bisphenol A Membranes For Fuel Cell Applications

L. T. Blanco [a], F. A. M. Loureiro [a], R. P. Pereira [b], A.M. Rocco [a]

[a] Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 21941-909, Brasil
[b] Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24210-240, Brasil

In the present work, sulfonated (SIPN-SO_3H) membranes were obtained from PEI/DGEBA semi-interpenetrating polymer network membranes and characterized by vibrational infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The membranes exhibited thermal stability higher than 230 ^oC and conductivity of about 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ at 80 ^oC, with activation energy values indicating different proton conduction mechanisms depending on the sulfonation degree. Due to the overall properties of the SIPN-SO_3H membranes, they can be considered promising materials for application in PEMFC.

Introduction

The increasing petroleum consumption and the current concerns about climate changes have driven many researchers to the development of materials and devices for energy conversion technologies, such as photovoltaic devices and fuel cells. These devices are intended to supply power for small stationary, vehicular and mobile applications (1). Fuel cells (FC) are, in a few words, conversion energy devices, in which the chemical energy is converted into electrical energy to be used as power source in stationary and vehicular applications. The main components of such devices are the cathode, the electrolyte and the anode. Optimization of electrolyte materials for application in FC is required in order to substitute the most common membranes commercially used by other with higher efficiency. Different polymer electrolytes for FC have been developed and tested, dependent, obviously, on the type of fuel to be employed. Among the cells already developed are the alkaline fuel cell (AFC), the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), the phosphoric acid fuel cell (PAFC), the molten carbonate fuel cell (MCFC), the solid oxide fuel cell (SOFC) and the direct methanol fuel cell (DMFC) (2).

The most important characteristics of PEMFC include low operation temperature, high power density, easy scale-up and comparative low cost (compared to other FC types). One of the major interests for PEMFC application is the automotive industry, due to the possibility of suppressing the fossil fuel dependency and reducing gas emissions, as well as noise. Companies such as General Motors, Honda, Hyundai, Daimler and Toyota already announced the intention of commercialization of FC-based vehicles by 2015 (1).

Proton conductive membranes are key components in PEMFC and in DMFC. These membranes should exhibit chemical and mechanical stability, as well as high proton conductivity. The Nafion® membrane is the most utilized in PEMFC prototypes, however, exhibits a markedly conductivity decrease as the temperature is increased to above 80 ^oC, due to dehydration. Besides Nafion®, other membranes based on

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

perfluorinated copolymers with sulfonic acid functionalized side chains for PEMFC devices are commercially available from many manufacturers, such as DuPont, Asahi Glass, Solvay and 3M (3). These membranes exhibit high proton conductivity, good thermal and chemical stability, and adequate mechanical properties for FC operating below 90 °C. Currently, the development of proton conductive membranes is based on synthesis of new polymers (4), chemical modifications on commercial polymers (5), formulation of nanocomposites (6) and blending (7).

The knowledge of the proton transport mechanisms and the nanostructure of polymer membranes are important to establish the molecular architecture and the nanostructure of optimized polymer electrolytes (8). The optimization of polymer membranes for fuel cells require a molecular based understanding of the mechanisms of proton transport as well as of the interfaces between the components of these devices (9, 10).

The main goal of the present work is to obtain sulfonated membranes of interpenetrating polymer networks (SIPN-SO_3H) and characterize these membranes by thermal analysis, vibrational spectroscopy and electrochemical impedance. These membranes are intended to exhibit high proton conductivity, *via* dissociation of their protogenic groups in hydrated media.

Experimental

Materials and Samples Preparation

Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), polyethyleneimine (PEI) and 4,4'diaminodiphenyl-sulphone (DDS) were purchased from Sigma-Aldrich and utilized as received. Figure 1 depicts their chemical structures.

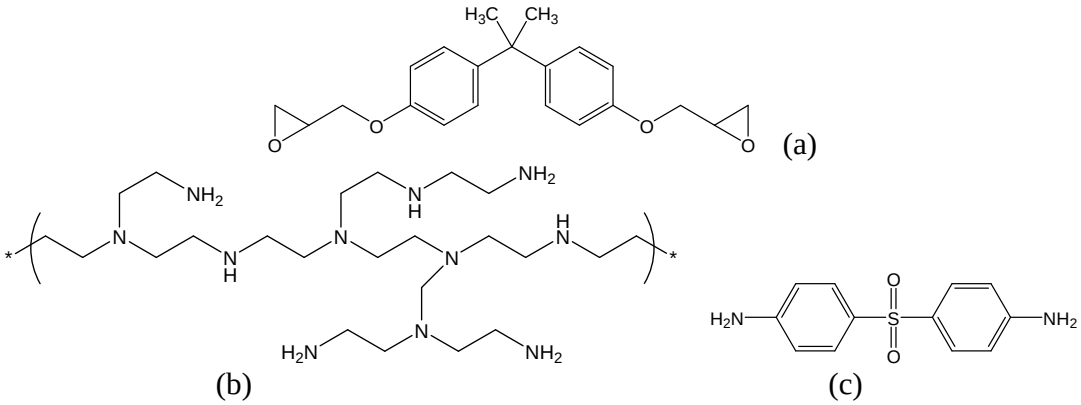


Figure 1. Representation of DGEBA (a), PEI (b) and DDS (c) chemical structures.

SIPN membranes were synthesized in ethanol solutions under reflux utilizing 38 wt% PEI, and DDS as curing agent. The membranes were obtained by casting from solutions onto Petry dishes and subsequent drying at room temperature, under vacuum, until constant weight. Membranes were then kept in a dessicator under vacuum prior to the analyses.

Sulfonated membranes (SIPN-SO_3H) were obtained utilizing a procedure adapted from Rocco and co-workers (11), employing nominal sulfonation degrees of 1:4, 1:2, 1:1

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

and 2:1. After the sulfonation procedure, membranes were kept in a dessicator under vacuum.

Spectroscopic Characterization

FTIR spectra of the SIPN-SO_3H membranes were obtained in a Nicolet 760 Magna-IR spectrometer in the spectral region from 4000 to 400 cm^{-1}, with 1 cm^{-1} resolution and 128 scans per spectrum. Thin SIPN-SO_3H membranes were obtained and dried under vacuum prior to the FTIR spectra collection.

Thermal Analyses

Thermogravimetric analyses were performed in a TA Instruments SDT Q600 thermoanalyzer from room temperature (25 ^oC) to 800 ^oC, at 10 ^oC/min under nitrogen flux.

Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies

Impedance spectra of the membranes were obtained in an AUTOLAB PGSTAT30/FRA equipment in the frequency region from 10 mHz to 1 MHz and 0.8 cm^2 stainless steel blocking electrodes. SIPN-SO_3H membranes were studied from 20 to 80 ^oC under and under 100% humidification.

The resistance (R) obtained at the semicircle intercept point on the real axis (Z') of the impedance spectra was used to calculate the proton conductivity (σ) values with Equation 1, in which L is the thickness of the film, A is the geometric area (0.8 cm^2) and R is the resistance, obtained trough simulation of the resistance response in the impedance spectra. The resistance was simulated geometrically, not assuming any particular equivalent circuit model.

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \qquad [1]$$

Results and Discussion

Dimensionally stable SIPN-SO_3H membranes of about 19 cm^2 were obtained after drying. The membranes exhibited good homogeneity, evidenced by a regular aspect of the samples. Macroscopic homogeneity is a key requirement for the application of such membranes in fuel cells and other devices.

Infrared spectra of SIPN-SO_3H membranes are represented in Figure 2 and evidenced the characteristic peaks of $\nu(-SO_3H)$, indicating the presence of covalently bonded sulfonic acid groups.

As seen in Figure 2, the wavenumbers associated with hydroxyl contributions do not shift with the sulfonation degree, however, exhibit small changes in their relative intensity. Since these membranes are hygroscopic and this spectral region is particularly sensitive to the presence of water, these variations are most probably related to the presence of water in the membranes. Nevertheless, the increase in the sulfonation degree results in an evident increase in water retention, which reflects in the vibrational spectra of the membranes.

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

The most significant change in the vibrational spectra of SIPN-SO_3H membranes (in comparison to original SIPN) is found in the region between 1300 and 1100 cm^{-1}, more specifically, the ν(-SO_3H) contribution, which is observed with maximum between 1241 and 1247 cm^{-1} (12). The increase in the relative intensity of this peak is directly related to the increase in the number of sulfonic acid groups present in the SIPN matrix.

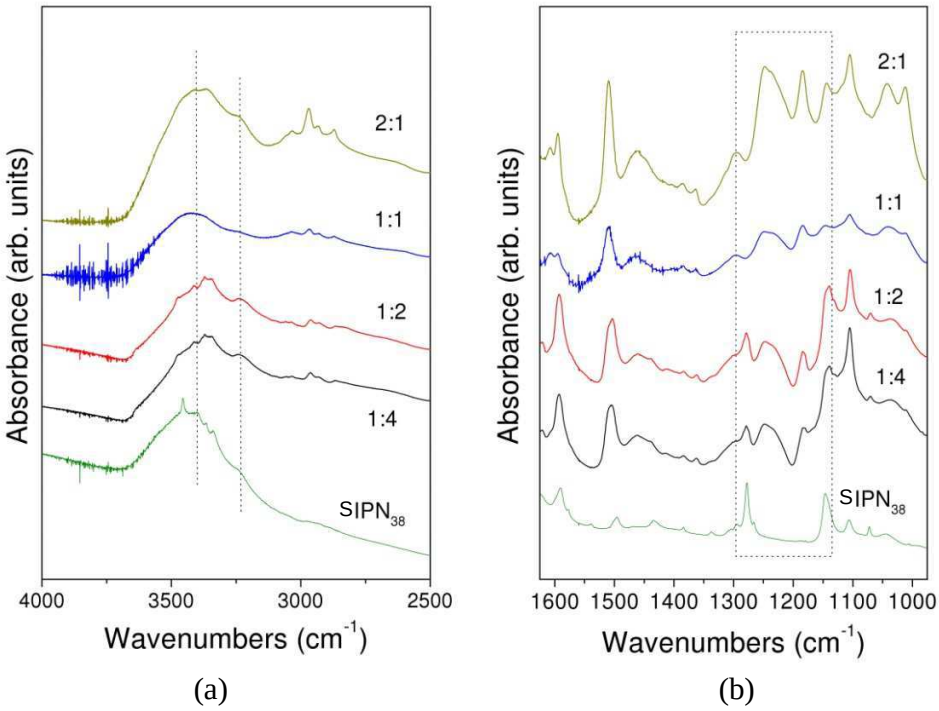


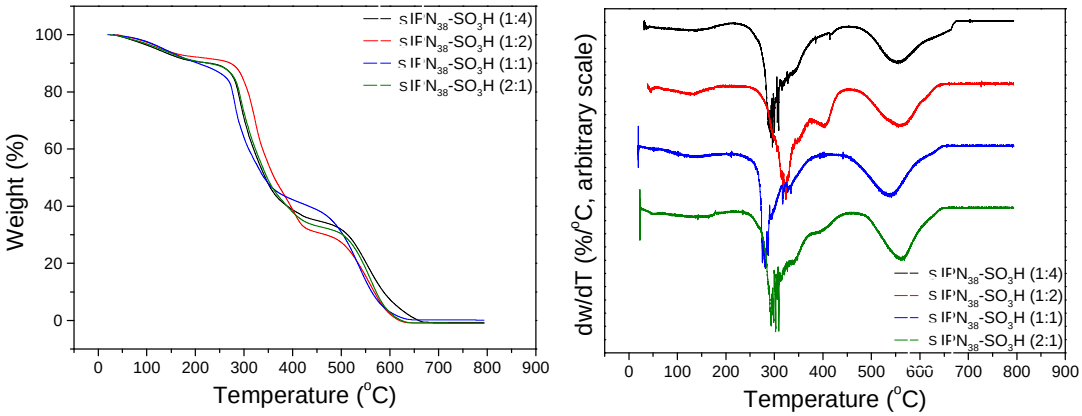
Figure 2. FTIR spectra of SIPN-SO_3H membranes, exhibiting the regions between (a) 4000-2500 cm^{-1} and (b) 1600-1000cm^{-1}.

The controlled increase in the concentration of sulfonic groups in the matrix is one of the approaches currently employed to obtain polymer membranes with high proton conductivity. Obtaining such membranes will allow the fabrication of more efficient PEMFC devices, operating at higher temperatures and/or other conditions.

Thermogravimetric (TG) and first derivative thermogravimetric (DTG) curves of SIPN membranes are represented in Figure 3.

Thermogravimetric analysis evidence an initial weight loss for all samples, attributed to water elimination from the membranes. This process occurs in a single step, ending at temperatures higher than 167 ^{o}C. The polymer matrix decomposition takes place in two steps and, as seen more clearly in the DTG curve, the first step actually consists of two consecutive steps. The second decomposition step (as detected in the TG curve) leads to the complete decomposition of the samples.

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use



(a) (b)

Figure 3. TG and DTG curves of SIPN-SO_3H membranes.

Table I lists the temperature ranges and weight loss values for the decomposition steps of SIPN-SO_3H membranes.

TABLE I. Characteristic temperatures and weight loss values of SIPN-SO_3H membranes.

Membrane	T_{-H2O} (°C)	Weight loss (H_2O, %)	T_{d1} (°C), 1st step*	Weight loss (%)	T_{d2} (°C), 2nd step)	Weight loss (%)
SIPN-SO_3H (1:4)	<208	9.6	243 – 423	53.2	477 – 673	33.5
SIPN-SO_3H (1:2)	<177	7.3	243 – 437	59.1	483 – 646	29.1
SIPN-SO_3H (1:1)	<167	8.5	239 – 392	44.9	452 – 645	38.7
SIPN-SO_3H (2:1)	<191	9.8	246 – 435	55.4	485 – 641	31.4

* The first step actually consists of two consecutive steps.

Dehydration of the samples occurs in a broad temperature range, as detected in TG curves. Despite the SIPN-SO_3H membranes were submitted to drying under vacuum until constant weight prior to the TG analysis, the samples still retain up to 9.8% water, which is only completely eliminated at higher temperatures. This hydrophilic characteristic of the sulfonated membranes is a strong advantage for the application of such systems in PEMFC devices, since the proton transport mechanisms usually involve water or other small molecules as carriers (in a vehicular mechanism).

The decomposition of the polymer matrix, with initial temperature of approximately 240 °C, is more likely related to the decomposition of PEI, which exhibits initial temperature at 270-280 °C, while DGEBA homopolymers usually undergo thermal decomposition in the range of 350 - 400 °C (13). Other authors observed the decomposition of sulfonated polymers, which exhibit water elimination between 70 and 150 °C and loss of sulfonic groups in a broad temperature range between 160 and 400 °C (14). In SIPN-SO_3H membranes, since the first decomposition step is a result of, at least, two different reactions, it is not unlikely that loss of sulfonic groups occurs concomitantly to the PEI decomposition.

Electrochemical impedance spectra of SIPN-SO_3H (1:2) membranes recorded at different temperatures are represented (as Nyquist plots) in Figure 4.

These spectra exhibit an inclined line in the region of low frequencies and a semicircle in the region of high frequencies. Under the conditions of these experiments, the semicircles can be associated with the resistance against ion transport in the polymer matrix bulk. Impedance spectra of SIPN-SO_3H membranes with other sulfonation degrees exhibited similar behavior.

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

The conductivity dependence on the temperature was studied assuming the Arrhenius model (Equation 2) for the SIPN-SO_3H membranes.

$$\log\sigma = \log A_0 - \frac{E_a}{RT} \qquad [2]$$

In Equation 2, A_0 is a pre-exponential term, related to the number of effective charge carriers in the system, E_a is the apparent activation energy, R the gas constant and T the absolute temperature. Figure 5 depicts the dependence of log(σ) with 1/T (Arrhenius plots) for SIPN-SO_3H membranes.

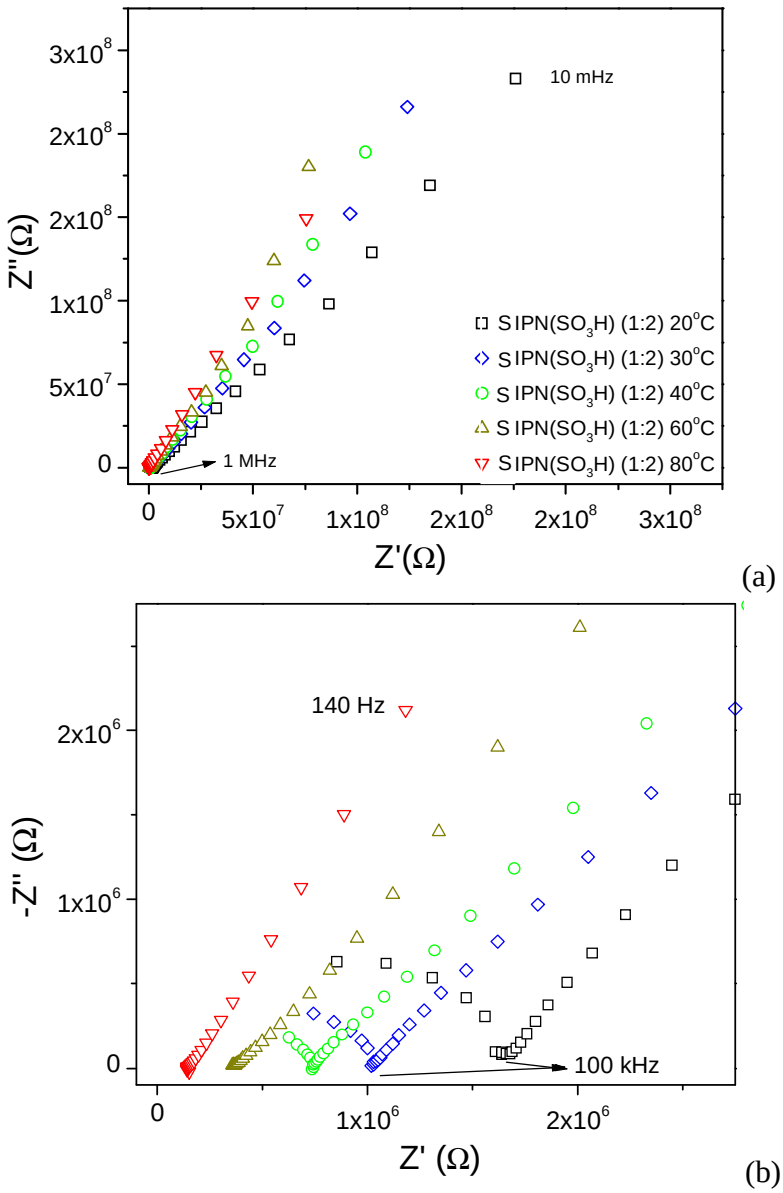


Figure 4. EIS spectra of SIPN-SO_3H (1:2) membranes in the region of low (a) and high (b) frequencies.

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

Figure 5. Dependence of log(σ) with 1/T (Arrhenius plots) for SIPN-SO_3H membranes.

Room temperature conductivities were found in the range of 10^{-6} to 10^{-5} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, while maximum conductivities of 10^{-3} to 10^{-4} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ were obtained at 80 ^oC under 100 % humidity. This conductivity increase is described in the literature as a consequence of the higher mobility of the charge carriers and polymer chains in the system, which results in faster rearrangements of free volume, allowing water molecules to form interconnected clusters capable of proton transport across the membrane.

The application of the Arrhenius model to the SIPN-SO_3H membranes results in a linear relation between $\log\sigma$ and $1/T$, allowing the determination of the activation energy values for each system. Maximum proton conductivity (σ) at room temperature and activation energy (E_a) values for SIPN-SO_3H membranes are listed in Table II.

TABLE II. Maximum conductivity at room temperature and activation energy values of SIPN-SO_3H membranes.

Membrane	σ(max, 20 ^oC) ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	E_a ($kJ.mol^{-1}$)
SIPN-SO_3H (1:4)	2.41×10^{-5}	13.12
SIPN-SO_3H (1:2)	3.83×10^{-5}	13.04
SIPN-SO_3H (1:1)	8.77×10^{-6}	6.74
SIPN-SO_3H (2:1)	1.87×10^{-5}	10.72

At room temperature, the conductivity exhibits a general tendency of increase with the sulfonation degree, which is a consequence of the concentration of protogenic groups (-SO_3H), as well as the increase in the water retained in the membrane. The sulfonic acid groups, as in other proton conductive membranes, would act as nucleation center for water clusters and hydrated nanodomains and, as the concentration of these acid/water structures (-$SO_3H[H_2O]_n$) increases, the conductivity also tends to increase.

Proton conduction in sulfonic and phosphonic acid membranes (15, 16) usually involve water clusters nucleated by the acid group. These clusters possess a variable number of water molecules, as well as variable size, ranging from a few angstroms up to several nanometers. In these domains, proton conduction takes place as in liquid water, due to the high mobility of water molecules and, especially, the possibility of a Grotthuss-like proton conduction mechanism, which would involve a molecular rearrangement combined to a charge redistribution on the system, resulting in a fast charge transport.

The Grotthuss mechanism is usually characterized by lower activation energy values, in general, E_a < 10 $kJ.mol^{-1}$ (17, 18). In the present study, SIPN-SO_3H membranes exhibit E_a values around this limit, evidencing the contributions of both vehicular and Grotthuss mechanisms. SIPN-SO_3H membranes with sulfonation degrees of 1:4 and 1:2 exhibit E_a values of approximately 13 $kJ.mol^{-1}$, indicating the major contribution of a vehicular mechanism, while SIPN-SO_3H (1:1) membranes have E_a ~ 6 $kJ.mol^{-1}$, evidencing a more significant contribution of the Grotthuss mechanism. The proton conduction mechanism in the membrane with sulfonation degree 2:1, due to the E_a in the limit of 10 $kJ.mol^{-1}$, is most probably a combination of both Grotthuss and vehicular mechanisms.

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

Conclusions

In the present work, sulfonated (SIPN-SO_3H) membranes were obtained from PEI/DGEBA semi-interpenetrating polymer network membranes and characterized by FTIR, TGA and EIS. FTIR spectra evidenced the presence of sulfonic groups covalently bonded to the polymer chains, confirming the formation of a sulfonated product. Samples of SIPN-SO_3H membranes exhibited approximately 10 wt% water retention, even after drying, which indicates a strong hydrophilic behavior. Thermal stability of the samples was found to be higher than 230 ^oC, which is sufficient for their application as membranes in PEMFC.

From the EIS spectra, a resistive-capacitive behavior of SIPN-SO_3H membranes was detected, and the conductivity values were calculated for temperatures between 20 and 80 ^oC. Conductivities achieved 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ at 80 ^oC with activation energy values in the range between 6 and 13 $kJ.mol^{-1}$, indicating different proton conduction mechanisms.

Due to the overall properties of the SIPN-SO_3H membranes, they can be considered promising materials for application in PEMFC devices.

Acknowledgments

Authors would like to acknowledge FAPERJ, Rede ProH_2/MCT and CNPq for financial support and fellowships.

References

1. Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, *Applied Energy*, **88**, 981 (2011).
2. L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells*, **1**, 5 (2001).
3. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.*, **107**, 3904 (2007).
4. X.Y. Shang, X.H. Li, M. Xiao, Y.Z. Meng, *Polymer*, **47**, 3807 (2006).
5. M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
6. S.Z. Ren, G.Q. Sun, C.N. Li, Z.X. Liang, Z.M. Wu, W. Jin, *J. Membr. Sci.*, **282**, 450 (2006).
7. J.A. Kerres, *J. Membr. Sci.*, **185**, 3 (2001).
8. H.G. Haubold, T.H. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, *Eletrochim. Acta*, **46**, 1559 (2001).
9. S.J. Paddison, J.A. Elliott, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7583 (2005).
10. K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.*, **104**, 4637 (2004).
11. A. L. A. Silva, I. Takase, R. P. Pereira, A. M. Rocco, *Eur Polym J*, **44**, 1462 (2008).
12. P. Atorngitjawat, J. Runt, *Macromolecules*, **40**, 991 (2007).

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use

13. S. J. Park, J. R. Lee. *J Mat Sci Lett*, **20**, 773 (2001).
14. D. D. Jiang, Q. Yao, M. A. McKinney, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **63**, 423 (1999).
15. R. P. Pereira, M. I. Felisberti, A. M. Rocco, *Polymer*, **47**, 1414 (2006).
16. M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, *Phys Chem Chem Phys*, **1**, 4619 (1999).
17. H. Q. Pei, L. Hong, J. Y. Lee, *Langmuir*, **23**, 5077 (2007).
18. C. A. Dai, C. P. Liu, Y. H. Lee, C. J. Chang, C. Y. Chao, Y. Y. Cheng. *J Power Sources*, **177**, 262 (2008).

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.156.100.23 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms_use