



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CONDUTORAS HÍBRIDAS BASEADAS EM POLI (ÉTER IMIDA) PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Daniele do Espírito Santo Loredo da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador (es): Alberto Claudio Habert

Maria Eugênia Ribeiro de Sena

Rio de Janeiro

Junho de 2011

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CONDUTORAS HÍBRIDAS
BASEADAS EM POLI (ÉTER IMIDA) PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Daniele do Espírito Santo Loredo da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Alberto Claudio Habert, Ph. D.

Prof.^a Maria Eugênia Ribeiro de Sena, D.Sc.

Prof. Aílton de Souza Gomes, Ph. D.

Prof. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Marcio Luiz Lyra Paredes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2011

Silva, Daniele do Espírito Santo Loreda da

Síntese e Caracterização de Membranas Condutoras Híbridas baseadas em poli (éter imida) para uso em Célula a Combustível/ Daniele do Espírito Santo Loreda da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XXVIII, 151 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alberto Claudio Habert

Maria Eugênia Ribeiro de Sena

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 128-134.

1. Poli (éter imida). 2. Membrana Híbrida. 3. Próton. 4. Célula a Combustível. I. Habert, Alberto Claudio, et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho...

Primeiramente a Deus, meu escudo, meu amigo e meu criador que tem me fortalecido, e de uma forma tão maravilhosa orientou-me, sustentou-me e ajudou-me a chegar até o final deste trabalho.

A minha mãe Diléa que tem sido além de mãe, amiga e tem acreditado no meu potencial a cada dia. Muito obrigada pela tua existência!!!

Ao meu irmão Samuel Junior e família que tem me apoiado a cada dia.

A minha tia Damaris e esposo que nestes últimos meses me ajudaram no processo de restabelecimento da saúde da minha mãe. Muito obrigada!!!

A Prof. Claudio Habert, meu querido orientador, por ter me concedido a oportunidade de desenvolver a minha tese com bastante liberdade, e por me ajudar nos momentos mais difíceis da tese. Muito obrigada!!!

A Prof.^a Maria Eugênia Sena, além de uma ótima orientadora, uma excelente amiga, que sempre com muita paciência e dedicação aconselhou-me com as suas discussões oportunas.

Dedicação, garra e força de vontade são atitudes fundamentais para aquele que deseja ser um vencedor. Tudo isso só conseguimos através de alguém que nos fortalece em todas as coisas: DEUS.

“Posso todas as coisas naquele que me fortalece”. (Fp. 4.13)

AGRADECIMENTOS...

Aos meus queridos orientadores Prof^o. Alberto Claudio Habert e Prof.^a Maria Eugênia Sena pela orientação, paciência e amizade nestes 4 anos. Foi bastante desafiador, mas valeu a pena o árduo trabalho. Amo vocês e espero que possamos colher muitos frutos desta etapa...

Aos meus queridos amigos do Laboratório de Membranas do PEQ (PAM) pela amizade e troca de informações que contribuíram para o desenvolvimento do trabalho. Em especial a Cristina, Beth, Mariana, Bob, Cátia, Silvana, toda a Sala 26 (Lucinda, Rômulo, Felipe, Gisele, Thaís, Nicolas), Valter, Jader, Daniela etc... Desejo muito sucesso a todos vocês!!!

Aos professores do PEQ que contribuíram para a minha formação: Prof. Cristiano Borges, Helen, Vera Salim, José Carlos Pinto e Claudio Habert.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE/ UFRJ por toda infraestrutura e suporte para a realização desta tese.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais da COPPE (METALMAT) na pessoa da Professora Renata Simão por ter-nos cedido à possibilidade realizarmos testes de XPS e AFM (Valeu Heleno pela prestatividade!!!). Também do mesmo programa gostaria de agradecer aos Professores Oscar e Suzana por ter-nos concedido a oportunidade de realizar ensaios de impedância eletroquímica do Laboratório de Ensaio Não Destrutivos.

Ao professor José Geraldo Furtado do CEPEL (Eletrobrás) pela amizade e orientação nos primeiros passos para a minha pesquisa de Tese e me colocou no circuito das Células a Combustível. Do mesmo lugar gostaria de agradecer o Dr. Márcio por ter-nos ajudado a realizar algumas medidas de condutividade em seu laboratório.

Ao Professor Aílton Gomes e Msc. José Carlos Dutra Filho do Instituto de Macromoléculas da UFRJ (IMA) por ter-nos cedido a oportunidade de realizarmos testes de impedância em diferentes temperaturas. Vocês me ajudaram muito!!!

Ao Laboratório de Xistoquímica da UFRJ pela realização da redução do tamanho de partícula da resina Ambelyst.

Ao Instituto de Pesquisas Eletronucleares da USP (IPEN) na pessoa do Professor Marcelo Linardi, Elisabeth Santiago e Mauro Dresch pelo treinamento na confecção de MEA e operação em Célula a Combustível Unitária.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS CONDUTORAS HÍBRIDAS
BASEADAS EM POLI (ÉTER IMIDA) PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Daniele do Espírito Santo Loredo da Silva

Junho/ 2011

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Maria Eugênia Ribeiro de Sena

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho foram desenvolvidas membranas poliméricas condutoras a partir da poli (éter imida), PEI. A condutividade destes materiais foi investigada através de duas rotas de modificação: a sulfonação da PEI e a inserção de partículas condutoras na matriz da PEI formando um material híbrido. A caracterização do polímero foi realizada através da termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), infravermelho (FTIR-ATR), diálise protônica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A análise térmica destes materiais mostrou que houve uma redução da Tg do polímero em 60°C sem prejuízo à estabilidade mecânica da membrana. A termogravimetria, dos materiais sulfonados e híbridos, mostrou que a degradação dos grupos sulfônicos ocorre na faixa de 150-270°C. O processo de diálise mostrou que as membranas modificadas apresentaram um melhor desempenho no transporte de prótons, após a adição das partículas condutoras. A EIE confirmou estes resultados, com o aumento da temperatura (acima de 100°C), quando se constatou uma redução na resistência à difusão de prótons. Estes resultados têm indicado que estes materiais podem ser excelentes candidatos a eletrólito em sistemas de célula a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING HYBRID MEMBRANES
BASED IN POLY (ETHER IMIDE) FOR USE IN FUEL CELL

Daniele do Espírito Santo Loreda da Silva

June/ 2011

Advisors: Alberto Claudio Habert

Maria Eugênia Ribeiro de Sena

Department: Chemical Engineering

This work has developed conductive polymer membranes from poly (ether imide), PEI. The conductivity of these materials was investigated using two routes of modification: the sulfonation of PEI and the insertion of conductive particles in the matrix of PEI to form a hybrid material. The polymer characterization was performed by thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared (ATR-FTIR), proton dialysis and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The Thermal analysis of these materials showed a reduction of Tg at 60 °C without loss of mechanical stability of membrane. The Thermogravimetry of sulphonated and hybrids materials showed a weight loss of sulfonic groups between 150-270 °C. The dialysis process using modified membranes showed better performance to protons transport, especially when conductive particles were added. The EIS confirmed these results, with the process temperature above 100°C, it was found a reduction at resistance of protons diffusion. These results have indicated that these materials can be excellent candidates for an electrolyte in fuel cell systems of PEM (Proton Exchange Membrane).

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xxiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xxvi
<i>CAPÍTULO I –INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</i>	1
1.1 – Objetivos da tese	6
1.2 – Objetivos específicos.....	6
1.3 – Organização do texto.....	7
<i>CAPÍTULO II –MEMBRANAS CONDUTORAS DE PRÓTONS</i>	9
2.1 – Tecnologia da célula a combustível	11
2.2 - Membranas trocadoras de prótons	14
2.3 – Mecanismo de condução protônica	30
2.4 - Medidas de condutividade protônica	36
<i>CAPÍTULO III –MATERIAIS E MÉTODOS</i>	41
3.1 – Síntese de membranas à base de poli (éter imida) sulfonada	41
3.1.1 - Reação de sulfonação.....	41
3.1.2 – Caracterização dos materiais	44
3.1.2.2 - Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	45

3.1.3	- Preparação das membranas sulfonadas	45
3.1.4	- Caracterização das membranas homogêneas	46
3.1.4.1	– Capacidade de troca iônica (IEC).....	46
3.1.4.2	– Estabilidade térmica (DSC E TGA)	46
3.1.4.3	– Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
3.1.4.4	– Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (ATR).....	47
3.1.4.5	– Transporte iônico por diálise.....	47
3.1.4.6	– Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	49
3.2	– Síntese das membranas compósitas à base de poli (éter imida) sulfonada e partículas condutoras	50
3.3	– Síntese de membranas híbridas a base de poli (éter imida) e sílica sulfonada.....	53
3.3.1	- Desenvolvimento de membranas híbridas de pei/ sílica sulfonada “ex situ” (PEI/ SSES)	53
3.3.1.1	– Síntese da sílica mesoporosa sulfonada	53
3.3.1.2	– Caracterização sílica mesoporosa sulfonada	54
3.3.1.3	– Preparação da membrana híbrida pei/ sílica sulfonada “ex-situ” (PEI/ SSES).....	54
3.3.2	- Preparação da membrana híbrida pei/ sílica sulfonada “in situ” (PEI/ SSIS).....	55
	<i>CAPÍTULO IV –SULFONAÇÃO DA POLI (ÉTER IMIDA)</i>	57
4.1.1	- Sulfonação a poli (éter imida) com H ₂ SO ₄ concentrado.....	57
4.1.2	- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.1.3	- Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	63
4.1.4	– Análise térmica (DSC E TGA).....	66
4.1.5	– Espectroscopia de infravermelho por reflectância atenuada (ATR).	69
4.1.6	- Ressonância magnética nuclear (RMN).....	71
4.1.7	- Transporte iônico das membranas sulfonadas.	73

4.1.8	– Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	76
<i>CAPÍTULO V –MEMBRANAS COMPÓSITAS DE POLI (ÉTER IMIDA) COM PARTÍCULAS CONDUTORAS.....</i>		<i>78</i>
5.2.1	– Caracterização das resinas de troca iônica	78
5.2.2	– Caracterização das membranas compósitas PEI(S)/ A35	80
5.2.2.1	– Microscopia eletrônica de varredura (mev) e microscopia de força atômica (AFM).	80
5.2.2.2	– Capacidade de troca iônica.....	84
5.2.2.3	– Análise termogravimétrica (TGA E DSC).....	86
5.2.2.4	– Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR).....	91
5.2.2.5	– Avaliação do transporte iônico.....	94
5.2.2.7	– Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	101
<i>CAPÍTULO VI –MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLI (ÉTER IMIDA) COM SÍLICA SULFONADA</i>		<i>104</i>
6.2.1	– Síntese da sílica mesoporosa	104
6.2.2	– Caracterização da sílica mesoporosa.....	105
6.2.3	- Caracterização das membranas híbrida de PEI/ SSES.....	109
<i>CAPÍTULO VII –CONCLUSÕES</i>		<i>124</i>
<i>CAPÍTULO VIII –SUGESTÕES</i>		<i>127</i>
<i>CAPÍTULO IX –REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>		<i>128</i>
ANEXO A.....		135
ANEXO B		147
B.1	- Tabelas de impedância eletroquímica	147

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Processos de Separação por Membranas – força motriz e transporte em membranas densas e porosas ($\Delta\mu$= gradiente de potencial químico, Δp= gradiente de pressão, ΔC= gradiente de concentração e ΔE= gradiente de energia elétrica).....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2 - Representação esquemática de diversas aplicações industriais com membranas de troca iônica.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 3 – Diferentes tipos de Células a Combustível e suas condições de operação.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 4 - Comparação da célula a combustível com outros sistemas de energia.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 5 - Membranas Condutoras de Prótons.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 6 – Estrutura química da Nafion[®].....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 7– Modelos da estrutura da Nafion[®]: (a) “Cluster Channel” (b) Separação da microfase hidrofílica/hidrofóbica na membrana hidratada.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 8- Condutividade de prótons do PBI/nH₃PO₄, como função da concentração de ácido fosfórico e umidade relativa (RH).....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 9 - Condutividade de prótons do PBI/nH₃PO₄, como função da temperatura e umidade relativa (RH)</i>	<i>20</i>
<i>Figura 10– Estrutura de uma poliimida apresentando os seus grupos ácidos e básicos.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 11 – Fórmula estrutural da poli (éter imida), PEI.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 12– Alguns ionômeros ácidos e básicos.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 13 - Mecanismo de degradação hidrolítica em polímeros.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 14- Polímero tipo ácido-base.....</i>	<i>23</i>

<i>Figura 15– Morfologia da mistura SPEKK/ PEI: (a) estrutura spinodal; (b) domínios de SPEEK orientados com corrente elétrica.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 16– Mecanismo de Transporte e estrutura das membranas compostas de (a) Nafion/sílica-SH e (b) Nafion-sílica-SO₃H.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 17– Estrutura química da poli (ftalazinona éter cetota) sulfonada, sPPEK, e nanopartículas de sílica.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 18- Estrutura do poliácido: a) Estrutura primária (Keggin); b) Estrutura secundária (SAVADOGO, 2004)</i>	<i>28</i>
<i>Figura 19 - Dois modelos descrevendo as microfases das membranas Nafion[®] inchada. (a) Sugestão de Gierke's de micelas aquosas esféricas conectadas por canais cilíndricos de água. (b) Sugestão de Yeager e Steck's com um modelo de três regiões com uma mistura água/ionômero sem uma estrutura regular.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 20 – Simulações de sistemas água/ Nafion[®] (a) $\lambda = 5$ (160 H₂O (cinza claro), 40 H₃O⁺ (cinza) e 2 Nafion[®] (20 meros) (grupo sulfônico (preto), e $\lambda = 10$ (360 H₂O, 40 H₃O⁺ e 2 Nafion[®] (20 meros) (SPOHR, 2005).</i>	<i>31</i>
<i>Figura 21 - Esquema dos mecanismos de transporte de próton; (a) mecanismo veicular, (b) mecanismo de Grotthus.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 22 - Resposta da Corrente Senoidal em um Sistema Linear.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 23 - Diagrama de Nyquist para um circuito equivalente simples.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 24 - Circuito de Randles.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 25– Diagrama de Nyquist para o Circuito de Randles.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 26 - Esquema do Sistema reacional para a sulfonação da poli (éter imida).....</i>	<i>42</i>

<i>Figura 27 – Preparo de membranas.</i>	45
<i>Figura 28 - Montagem experimental para medidas de permeação de prótons por diálise.</i>	47
<i>Figura 29 - Princípios de separação das membranas de troca iônica: a exclusão de co-íons na membrana.</i>	48
<i>Figura 30 – Potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT 30.</i>	50
<i>Figura 31 - Equipamento (Malvern Mastersizer Micro Plus - MAF 5001) para caracterização da distribuição granulométrica da resina.</i>	51
<i>Figura 32- Membranas Compósitas de PEI/ A35 (a) na forma de grão (b) e em pó.</i>	52
<i>Figura 33 – Processo de preparação da membrana híbrida de PEI/ SSIS.</i>	56
<i>Figura 34 – Sulfonação da poli (éter imida) em quatro possíveis sítios de sulfonação.</i>	57
<i>Figura 35- Fotomicrografia das membranas: a) PEI (superfície), b) PEI (seção transversal), c) PEIS 01 (superfície), d) PEIS 01 (seção transversal), e) PEIS 02 (superfície) e f) PEIS 02 (seção transversal).</i>	60
<i>Figura 36 - Fotomicrografia das membranas: a) PEIS 04 (superfície), b) PEIS 04 (seção transversal), c) PEIS 06 (superfície), d) PEIS 06 (seção transversal), e) PEIS 08 (superfície) e f) PEIS 08 (seção transversal).</i>	61
<i>Figura 37 - Fotomicrografia das membranas: a) PEIS 09 (superfície), b) PEIS 09 (seção transversal), c) PEIS 10 (superfície), d) PEIS 10 (seção transversal), e) PEIS 12 (superfície) e f) PEIS 12 (seção transversal).</i>	62
<i>Figura 38 – Representação gráfica de uma solução de polieletrólito diluída na forma de entanglement.</i>	65
<i>Figura 39 - Termogravimetria das membranas de poli (éter imida) sulfonada.</i>	66

<i>Figura 40 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas de poli (éter imida) sulfonada na região de 1600-1800 cm⁻¹.</i>	69
<i>Figura 41 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas de poli (éter imida) sulfonada, PEIS</i>	70
<i>Figura 42 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas de poli (éter imida) sulfonada na região de 650-900 cm⁻¹.</i>	71
<i>Figura 43– Ressonância magnética nuclear em ¹³C (a) PEI e (b) PEIS 01.</i>	72
<i>Figura 44 - Avaliação da diálise de NaCl/ HCl 0,1N nas membranas Nafion 117 (%S=0,79), PEIS 08 (%S= 0,03) e PEIS 10(%S= 1,09) (a) pH vs tempo e (b) [H⁺] vs tempo.</i>	73
<i>Figura 45 – Modelagem da Diálise da PEIS 08: (a) pH vs t e (b) n_{H+} vs t.</i>	74
<i>Figura 46 - Modelagem da Diálise da PEIS 10: (a) pH vs t e (b) n_{H+} vs t.</i>	75
<i>Figura 47 - Modelagem da Diálise da Nafion 117: (a) pH vs t e (b) n_{H+} vs t.</i>	76
<i>Figura 48 - EIE da membrana PEIS 08 em diferentes temperaturas.</i>	77
<i>Figura 49 - Distribuição de Tamanho das Resinas Catiônicas trituradas.</i>	79
<i>Figura 50 - Espectros de FTIR da resina catiônica A35 nas formas granulada e em pó.</i>	80
<i>Figura 51 - Fotomicrografia das membranas: a) PEIS 08 A 3% (superfície), b) PEIS 08 A 3% (seção transversal), c) PEIS 08 A 4% (superfície), d) PEIS 08 A 4%(seção transversal), e) PEIS 08 A 5% (superfície) e f) PEIS 08 A 5% (seção transversal).</i>	82
<i>Figura 52 - Fotomicrografia das membranas: a) PEIS 10 A 3% (superfície), b) PEIS 10 A 3% (seção transversal), c) PEIS 10 A 4% (superfície), d) PEIS 10 A 4%(seção transversal), e) PEIS 10 A 5% (superfície) e f) PEIS 10 A 5% (seção transversal).</i>	83
<i>Figura 53- AFM das membranas híbridas (a) PEI A 3%; b) PEI A 5%.</i>	84

<i>Figura 54 - AFM das membranas híbridas: a) PEIS 10 A 3%; b) PEIS 10 A 5%.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 55– Influência do teor de resina nas membranas PEI e PEIS.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 56 - Termogravimetria das membranas de PEI com a resina A-35.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 57 - Termogravimetria das membranas de PEIS 08 com a resina A-35.</i>	<i>88</i>
<i>Figura 58 - Termogravimetria das membranas de PEIS 10 com a resina A-35.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 59- Termogravimetria das diferentes membranas compósitas em relação à Nafion 117.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 60 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas compósitas de PEI com resina A35, em diferentes composições, na região de 1600-1800 cm⁻¹.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 61 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas compósitas de PEI com resina A35, em diferentes composições: região de 650-900 cm⁻¹.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 62 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas compósitas de PEIS 08 com resina A35, em diferentes composições: (a) região 1600-1800 cm⁻¹ e (b) região de 650-900 cm⁻¹.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 63- Espectroscopia de Infravermelho das membranas compósitas de PEIS 10 com resina A35, em diferentes composições: (a) região 1600-1800 cm⁻¹ e (b) região de 650-900 cm⁻¹.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 64– Transporte dos íons H⁺/Na⁺ nas membranas de PEI-A: pH vs tempo.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 65 - Transporte dos íons H⁺/Na⁺ nas membranas de PEIS 08-A: pH vs tempo.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 66 - Transporte dos íons H⁺/Na⁺ nas membranas de PEIS 10-A: pH vs tempo.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 67 – Comparação do transporte dos íons H⁺/Na⁺ nas diferentes membranas de PEI/PEIS A (b) [H⁺] vs tempo.</i>	<i>97</i>

<i>Figura 68 - Modelagem da Diálise da PEI A 3%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 70 - Modelagem da Diálise da PEIS 08 A 3%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 71- Modelagem da Diálise da PEIS 08 A 4%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 72 - Modelagem da Diálise da PEIS 08A 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 73 - Modelagem da Diálise da PEIS 10 A 4%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t. ...</i>	<i>100</i>
<i>Figura 74 - Modelagem da Diálise da PEIS 10 A 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t. ...</i>	<i>100</i>
<i>Figura 75 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da PEI-A 5% a 80°C e 100% U.R.</i>	<i>101</i>
<i>Figura 76 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da PEIS 08-A 5% a 100°C e 120°C e 100% U.R.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 77 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da PEIS 10-A 3% a T_{amb} e 100% U.R.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 78 – Síntese da Sílica Organofuncionalizada Mesoporosa.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 79 - MEV das partículas de sílica organofuncionalizada mesoporosa a partir do MPTS/ TEA.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 80 - EDX das partículas de sílica mesoporosa a partir do MPTS/ TEA (a) sem oxidação e (b) após a oxidação.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 81 - Espectroscopia de Infravermelho das partículas de sílica (a) Aerosil® (b) organo e (c) organo sulfonada.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 82- Microscopia eletrônica de varredura da PEIS 10/ SSES.</i>	<i>109</i>

<i>Figura 83- Espectroscopia de Infravermelho da das membranas híbridas: PEI, PEIS 08, PEIS 10, PEIS 08/ SSES 5% e PEIS 10/ SSES 5%.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 84 - Termogravimetria das membranas de PEIS 08/ SSES.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 85 – Preparação da solução polimérica PEI/ NMP/MPTS (11/ 84/ 5) para a produção das membranas híbridas. Reação de Hidrólise e Condensação in situ (a) Após a adição do MPTS/ NMP: Inversão de Fase e (b) Após 30 minutos da adição: Solução límpida.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 86 - Microscopia eletrônica de varredura da PEI/ SSIS (a) superfície e (b) seção transversal.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 87 - Microscopia eletrônica de varredura da PEI/ SSIS com o agente compatibilizante APTES.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 88 – Membrana de PEI/ MPTS/ APTES obtida no laboratório.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 89 - Espectroscopia de Infravermelho da das membranas híbridas PEI, PEI/SSIS e PEI//SSIS com o agente compatibilizante APTES.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 90 – Comparação dos termogramas das membranas híbridas PEI/ SSIS.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 91 - Transporte dos íons H^+ / Na^+ nas membranas de PEIS 08 e 10/ SSES: pH vs tempo.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 92- Transporte dos íons H^+ / Na^+ nas membranas de PEI/ SSIS: pH vs tempo.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 93 – Modelagem da Diálise da PEIS 08/ SSES 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_t/n_{H^+0}$ vs t.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 94- Modelagem da Diálise da PEIS 10/ SSES 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_t/n_{H^+0}$ vs t.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 95 - Modelagem da Diálise da PEI/ SSIS (MPTS) 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_t/n_{H^+0}$ vs t.....</i>	<i>119</i>

<i>Figura 96 – Modelagem da Diálise da PEI/ SSIS (MPTS/ APTES) 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t.</i>	<i>120</i>
<i>Figura 97 - Diagrama de Nyquist para membranas de PEIS 08 / SSES em várias temperaturas (30, 50 e 80°C) com 100% U.R.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 98- Diagrama de Nyquist para membranas de PEIS 10 / SSES em várias temperaturas (30, 50 e 80°C) com 100% U.R.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 99 – Diagrama de Nyquist para membranas de PEI/ SSIS em várias temperaturas (30, 50, 80, 100, 110 e 120°C) com 100%U.R.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 100 - Diagrama de Nyquist para membranas de PEI/ SSIS com o agente compatibilizante APTES a 80 e 100°C com 100% U.R.</i>	<i>123</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Redução da emissão de gases do efeito estufa</i>	<i>2</i>
<i>Tabela 2– Mercados para os principais produtores de PEMFC.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 3 - Variáveis independentes e os níveis dos fatores de planejamento.</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 4 - Planejamento para as reações de sulfonação da poli (éter imida).</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 5 - Composições das Soluções Poliméricas para o preparo das Membranas Compósitas.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 6 - Sulfonação da poli (éter imida) em diferentes condições reacionais.</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 7 - Resultados das massas molares encontrados para as amostras de PEI e PEIS. ...</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 8 - Massa Molar do mero da Poli (éter imida) Sulfonada com diferentes sítios de sulfonação.</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 9 - Massa Molar da Poli (éter imida) Sulfonada com diferentes sítios de sulfonação.</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 10 - Resultados das massas molares encontrados para as amostras de PEI e PEIS. .</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 11 - Percentual de massa perdida dos compostos em diferentes temperaturas.</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 12 - Resultados de Tg encontrados para as amostras de PEI e PEIS.</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 13 - Capacidade de Troca Iônica das resinas em forma de pó.</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 14 - Propriedades Físico-Químicas das membranas Compósitas PEI (S)/ A35.</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 15 - Percentual de massa perdida das membranas de PEI com a resina A-35 em diferentes temperaturas.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 16- Percentual de massa perdida das membranas de PEI com a resina A-35 em diferentes temperaturas.....</i>	<i>88</i>

<i>Tabela 17- Percentual de massa perdida das membranas de PEI com a resina A-35 em diferentes temperaturas.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabela 18 – Coeficientes de difusão de prótons estimados para as membranas compósitas PEI/ resina A35.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 19 – Percentual de massa perdida das membranas híbridas PEI/ SSIS em diferentes temperaturas.....</i>	<i>116</i>
<i>Tabela 20 – Coeficientes de difusão estimados para a diálise das membranas híbridas PEI(S)/ SSES e PEI/ SSIS.....</i>	<i>120</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MDL - Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

RCE - Redução Certificada de Emissão

PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell

MEA - Membrane Electrode Assembly

PSM - Processo de Separação por Membranas

COPPE - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

IMA - Instituto de Macromoléculas

IEC – Ion Exchange Capacity

CTI - Capacidade de Troca Iônica

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

TGA - Análise Termogravimétrica

FTIR - Análise de Infravermelho

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX - Análise Elementar

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

DMFC - Direct Methanol Fuel Cell

IPEN – Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear

USP – Universidade de São Paulo

UNICAMP – Universidade de Campinas

UFF – Universidade Federal Fluminense

UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos

UFBA – Universidade Federal da Bahia

UEM – Universidade Estadual de Maringá

INT – Instituto Nacional de Tecnologia

PFSA - ácido perfluorossulfônico

PFCA - ácido perfluorocarboxílico

PFSI - ionômero perfluorossulfonado

PTFE-g-TFS - poli (tetrafluor etileno) trifluor estireno sulfonado grafitizado

*BAM3G - α,β,β - trifluoroestireno-*m*-CF₃- α,β,β -trifluoroestireno*

SPEEK/ PEI - poli (éter éter cetona) sulfonada com poli (éter imida)

PBI - poli (benzimidazol)

PI - poliimida

PEI - poli (éter imida)

PPS - sulfeto de polifenileno

PSU - polissulfona

PESU - poli (éter sulfona)

PEEK - poli (éter éter cetona)

PPQ - poli (fenil quinolaxalino)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TEOS - tetraetoxissilano

APTES - 3-aminopropiletoxisilano

MPTS - mercaptopropiltrimetoxissilano

sPPEK - poli (ftalazinona éter cetona) sulfonada

HPA - heteropoliácido

PWA – ácido fosfotungstico

PDMS - poli (dimetilsiloxano)

SAXS - Raios-X de pequeno ângulo

SANS - espalhamento de nêutrons

EIE - espectroscopia de impedância eletroquímica

NMP – n- metil-2-pirrolidona

TEA – Trietilamina

AFM - Microscopia de Força Atômica

SSIS – Sílica Sulfonada In Situ

SSES – Sílica Sulfonada Ex Situ

LISTA DE SÍMBOLOS

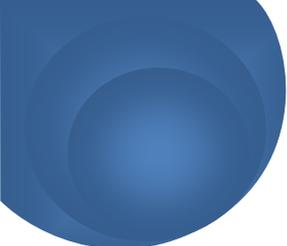
F_i - força de atrito	[N]
R - constante universal dos gases	[J/mol.K]
T - temperatura	[K]
a_i - atividade da espécie i	[L/mol]
\varnothing - fração em volume	
z_i - valência da espécie iônica	
F - constante de Faraday	[C]
\bar{V}_i - volume molar da espécie i	[mol/m ³]
p - pressão	[Pa]
ζ_{ij} - coeficiente de atrito entre as espécies i e j	
x_j - fração molar da espécie j	
$(u_i - u_j)$ - diferença de velocidade entre as espécies.	
γ - coeficiente de atividade	
A - constante de Debye Hückel	
I - força iônica	
E_t - potencial no tempo t	[V]
I_t - corrente no tempo t	[A]

ω - frequência radial	[rad/s]
ϕ - ângulo de fase.	
σ - representa a condutividade protônica	[S/cm]
R_p - resistência a transferência de prótons	[Ohm, Ω]
d - distância entre os eletrodos	[cm]
S - área da membrana	[m ²]
Δm - quantidade transportada	
D_{H^+} - coeficiente de difusão de prótons	[cm ² /s]
C_c - concentração de H^+ nas células de HCl	[mol/L]
C_d - concentração de H^+ nas células de NaCl	[mol/L]
δ - espessura da membrana	[μ m]
Z_{real} - impedância real	[Ohm, Ω]
Z_{im} - impedância imaginária	[Ohm, Ω]
r_d - comprimento de Debye	
W_e - trabalho para conferir a carga	
ρ_i - densidade de carga	
c_k - concentração molar na espécie k na solução	[mol/ L]
c'_k - concentração molar na espécie k na atmosfera iônica	[mol/ L]

m^* - molalidade de referência

ϕ_{atm} - potencial da atmosfera iônica

$\phi_{central}$ - potencial do íon central



CAPÍTULO I –

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A questão da sustentabilidade do meio ambiente tem sido um dos temas mais discutidos e estudados pelos meios acadêmicos. A explosão demográfica mundial associada ao modelo econômico capitalista tornou a degradação do meio ambiente não só uma questão ética, mas uma ameaça à qualidade de vida das pessoas (SARON, 2007). Estes fatores contribuíram para o descarte irregular no meio ambiente de substâncias ou produtos gerados durante a fabricação dos bens de consumo e no pós-consumo. A partir da Revolução Industrial, as mudanças climáticas passaram a ser influenciadas pelo homem em virtude da emissão de gases poluentes para a atmosfera. Essas mudanças geraram conseqüências catastróficas como a escassez de alimentos, graves problemas sociais e a ameaça à vida no planeta. Em fevereiro de 2005, entrou em vigor o Protocolo de Kyoto, documento que impõe aos países mais industrializados a redução na emissão de gases poluentes na atmosfera que são: CO₂, CH₄, N₂O e três gases contendo flúor (HFC, PFC e SF₆), como mostra a Tabela 1. Diante dessas circunstâncias, as indústrias viram a necessidade de desenvolver processos que ofereçam conversão de energia mais eficiente e com a menor liberação de gases poluentes. Paralelamente, a tecnologia empregando membranas poliméricas tem sido considerada para substituir alguns processos convencionais de separação, tais como destilação, extração por solvente, troca iônica, absorção etc. Além de terem menor gasto energético também podem apresentar menores volumes de resíduos nocivos ao meio ambiente.

Tabela 1: Redução da emissão de gases do efeito estufa (SARON, 2007).

PAÍSES	REDUÇÃO PROPOSTA (%)
Japão	-6,0
Canadá	-6,0
Alemanha	-21,0
Grã-Bretanha	-12,5
Itália	-6,5
Espanha	15,0
Outros países europeus	-8,0

Neste contexto, o Brasil é um país muito propício para o desenvolvimento do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), ação imposta no Protocolo de Kyoto que visa promover o desenvolvimento sustentável em países subdesenvolvidos, estimulando a produção de energia limpa e a remoção de carbono na atmosfera. E ainda, em função da sua riqueza em recursos naturais, o Brasil apresenta uma alta expectativa na Redução Certificada de Emissão (RCE), que se encontra em torno de 41%.

A idéia principal para a minimização de riscos ao meio ambiente seria a produção de energia com um menor custo e menor produção de gases poluentes. Neste contexto muitas tecnologias têm sido desenvolvidas com o objetivo de produzirem novos processos e produtos com o menor risco de desastre ambiental. Diversos processos já têm sido estudados para minimizar os impactos ambientais gerados pela emissão de gases poluentes. Destes, a célula a combustível tem sido foco de atenção por parte de algumas indústrias, que necessitam desenvolver ou utilizar energia para o prosseguimento das suas atividades. Esta tecnologia possui a propriedade de converter energia química em elétrica, gerando para o meio ambiente vapor d'água, e em alguns casos, baixos teores de CO e CO₂. Um tipo de célula a combustível no qual se verificou um potencial de rápida implementação é a do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Esta pode ser utilizada em veículos automotores, espaçonaves e também em geração estacionária de energia elétrica. A célula a combustível de membrana polimérica tem sido bastante testada para a produção de energia elétrica. Este tipo de material é utilizado em processos que operam a baixas temperaturas (80 – 110°C). As

membranas utilizadas neste processo devem possuir alta condutividade protônica, nenhuma condutividade elétrica, boa resistência mecânica e estabilidade química e eletroquímica.

Para a aplicação da tecnologia da célula a combustível tipo PEMFC alguns desafios têm sido abordados como:

- Desenvolvimento de membranas condutoras com alta resistência térmica, química e mecânica;
- Utilização de combustíveis alternativos geradores de hidrogênio, como o etanol;
- Utilizar membranas condutoras com baixa permeabilidade ao etanol;
- Desenvolvimento de células tipo PEMFC que operem a temperaturas superiores a 100°C para minimizar os efeitos com o envenenamento do catalisador (Pt) com o CO;
- Aumentar a atividade catalítica de redução do O₂;
- Minimizar o custo de produção do conjunto eletrodo (ânodo)/ membrana/ eletrodo (cátodo, denominado MEA (Membrane Electrode Assembly)).

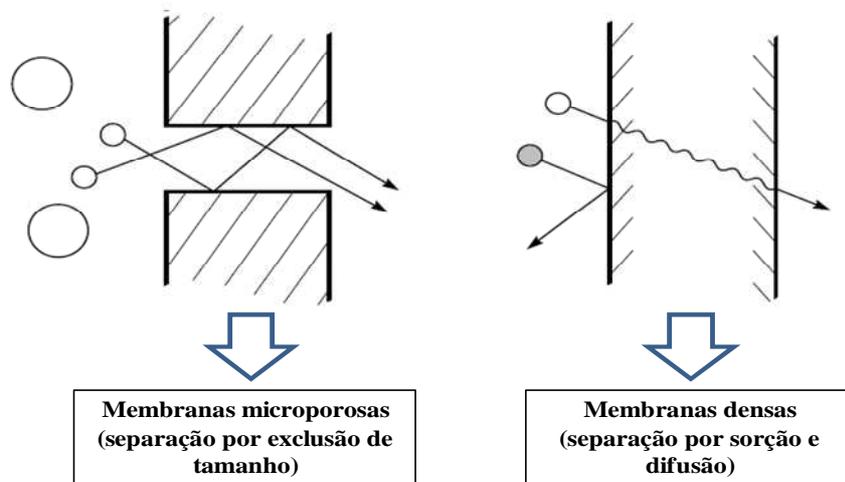
Para o desenvolvimento de membranas condutoras deve-se entender como funciona o Processo de Separação por Membranas (PSM). Com a finalidade de substituir os processos químicos de separação que gastam altos níveis energéticos e pouca eficiência na separação começaram a ser desenvolvidos os Processos de Separação por Membranas (PSM). Para entender o PSM é necessário que seja definido o conceito de membrana.

“De maneira geral, a membrana é uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases.” (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O transporte de espécies em uma membrana depende basicamente de uma força motriz agindo sobre a mesma e da sua morfologia, que definirão os princípios que regerão a sua capacidade seletiva. Dos processos com membranas existentes são utilizados como força motriz o gradiente de potencial químico, expresso como gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial) e/ ou o gradiente de potencial elétrico. Dependendo da força motriz ou da morfologia utilizada, o mecanismo de transporte pode acontecer através da convecção, onde em membranas porosas as espécies são transportadas pelos poros e excluídas pelo tamanho. Outro mecanismo também utilizado é o da difusão, onde, em membranas densas, o transporte

ocorrerá através de três etapas: sorção, difusão e dessorção. Este mecanismo está relacionado com a afinidade química da espécie pela superfície da membrana (sorção) que posteriormente permitirá a sua difusão das espécies permanentes ao longo da matriz até acontecer a dessorção. Em alguns casos, a adição de alguns elementos como metais de transição ou grupos iônicos podem ser utilizados para melhorar o transporte de algumas espécies em membranas densas. Este mecanismo é chamado de transporte facilitado.

Processo de Separação por Membranas



Força Motriz para o Transporte

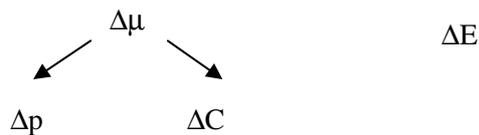


Figura 1 – Processos de Separação por Membranas – força motriz e transporte em membranas densas e porosas ($\Delta\mu$ = gradiente de potencial químico, Δp = gradiente de pressão, ΔC = gradiente de concentração e ΔE = gradiente de energia elétrica).

Os PSM apresentam inúmeras aplicações na indústria química, área médica, biotecnologia, indústria alimentícia, farmacêutica, tratamento de águas industriais e municipais e geração de energia elétrica. Dentre os processos desenvolvidos pode-se destacar a diálise convencional (hemodiálise), separação de gases (separação propano/ propeno), pervaporação (recuperação de aromas, etanol, etc.), eletrodiálise (dessalinização, recuperação de ácidos orgânicos etc.), osmose inversa (dessalinização etc.) e para dispositivos como a célula a combustível (geração

de energia elétrica a partir do H₂, etanol, gás natural, etc.). Esta última aplicação tem sido exaustivamente pesquisada pelas suas características funcionais, pois é capaz de produzir a mesma quantidade de energia com um menor consumo de combustível e menor produção de gases poluentes (BAKER, 2004).

Em uma membrana catiônica, o transporte de prótons ocorre em meios hidratados, associado com íons fixos carregados negativamente (íon sulfônico, íon fosfato, grupos iônicos carboxilados, etc.) ou através de moléculas de água na membrana. O mecanismo de transporte de prótons é muito complexo, e o modelo veicular ou de saltos é muito bem aceito como hipótese de transporte. Os materiais utilizados para esta finalidade são ionômeros perfluorados, que têm apresentado melhor desempenho, mas alternativas tem sido investigadas dentre polímeros aromáticos e alifáticos, complexos ácido-base e polímeros impregnados de nanopartículas (SAVADOGO, 2004). A membrana Nafion[®] é originada de um polímero perfluorossulfonado, que tem sido bastante utilizada em sistemas tipo PEMFC, porém fatores como alto custo e limitações na temperatura de operação têm limitado a comercialização deste processo, impulsionando desenvolvimento de novos materiais. Fatores como estabilidade química e térmica, resistência mecânica, custo e condutividade de prótons têm sido considerados para o desenvolvimento destes materiais. As poliimidas representam uma classe de polímeros que reúnem propriedades bastante interessantes visando sua aplicação em célula a combustível do tipo PEMFC, pois atendem a boa parte dos requisitos acima citados. Por se tratar de um polímero básico, a poliimida em contato com polímeros ácidos ou quando funcionalizada por um ácido forte pode levar a formação de um complexo ácido-base. Este fenômeno tem propiciado o aumento da condutividade de prótons, mesmo a altas temperaturas (superiores a 100°C). Contorna-se o que acontece com a Nafion acima de 80° C quando a membrana desidrata e reduz o desempenho da célula.

Em 2001, iniciou-se uma linha de pesquisa no Programa de Engenharia Química da COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) com a modificação química da poli (éter imida) através da sulfonação (BASTOS, 2005). Em 2004, deu-se continuidade a esta linha de pesquisa na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese deste material com um agente sulfonante fraco, sulfato de acetila, e avaliar as propriedades de transporte das membranas em sistemas de permeação de gás, osmose inversa e diálise. Deste trabalho, verificou-se que a modificação química no material proporcionou

um aumento em sua hidrofiliidade em sistemas de diálise. Observou-se que a rota utilizada permitiu a produção de polímeros cuja estabilidade térmica foi pouco modificada, abrindo perspectivas de desenvolvimento de um material com propriedades aplicáveis em sistemas de células a combustível se novas rotas de modificação química forem testadas (SILVA, 2006).

1.1 – Objetivos da Tese

Diante da necessidade em se desenvolver membranas condutoras de prótons que operem em temperaturas superiores a 100°C, esta tese tem como objetivo principal desenvolver membranas homogêneas e híbridas de poli (éter imida) sulfonada com sílica sulfonada e outros materiais condutores de prótons. A síntese e a caracterização do polímero sulfonado, o preparo e caracterização das membranas, assim como a avaliação do transporte protônico farão parte das etapas do desenvolvimento da Tese.

Este trabalho está inserido na linha de pesquisa do Laboratório de Membranas do Programa de Engenharia Química da COPPE/ UFRJ, que desenvolve novas membranas e processos que proporcionem menor consumo energético com rotas viáveis economicamente. Neste laboratório foram realizadas as reações de modificação do polímero e a sua caracterização, a produção das membranas e as suas propriedades de transporte obtidas através de diálise. No Instituto de Macromoléculas da UFRJ (IMA) foram realizados ensaios de medidas de impedância no equipamento de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

1.2 – Objetivos Específicos

Especificamente, o objetivo deste trabalho foi a síntese e a caracterização de membranas poli (éter imida) sulfonada através do ácido sulfúrico concentrado para a obtenção de membranas condutoras de prótons. Para a avaliação da poli (éter imida) como polímero base para a obtenção destas membranas foi avaliada a utilização deste material em membranas compósitas com partículas catiônicas em diferentes concentrações de resina e também como membranas híbridas, utilizando partículas de sílica funcionalizada dentro (in situ) e fora (ex-situ) da solução polimérica.

Este trabalho apresenta os seguintes objetivos e metas:

- i) realização da reação de sulfonação da poli (éter imida) variando condições operacionais como concentração de agente sulfônico, temperatura e tempo reacional;
- ii) Caracterização dos polímeros e membranas modificadas através de diferentes técnicas, tais como Capacidade de Troca Iônica (CTI ou IEC), Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV ou DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise de Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Elementar (EDX), Cromatografia de Permeação em gel (GPC), etc.;
- iii) Preparação das membranas compósitas com resina catiônica e avaliação das suas propriedades químicas, térmicas e de transporte;
- iv) Síntese de nanopartículas de sílica organofuncionalizada mesoporosa e caracterização;
- v) Síntese de nanopartículas de sílica organofuncionalizada “*in situ*” em solução polimérica;
- vi) Obtenção de membranas híbridas e avaliação das suas propriedades químicas, térmicas e de transporte.

1.3 – Organização do Texto

Este trabalho foi dividido em 8 capítulos.

No Capítulo 2 uma revisão da literatura sobre a tecnologia de célula a combustível é apresentada, incluindo o estado da arte das membranas de PEMFC, o desenvolvimento de materiais híbridos incluindo a síntese e a incorporação de nanopartículas no polímero sulfonado, o mecanismo de condução de prótons e as medidas de condutividade.

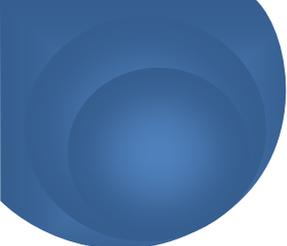
No Capítulo 3 a metodologia experimental utilizada é apresentada na sulfonação da poli (éter imida), PEI, bem como a caracterização, produção das membranas e avaliação do transporte iônico. Serão apresentadas as metodologias para a obtenção das membranas compósitas baseadas em PEI e também a metodologia para o desenvolvimento de membranas híbridas a base de PEI e sílica organofuncionalizada, bem como a sua caracterização e avaliação do transporte.

No Capítulo 4 os resultados experimentais obtidos na síntese da poli (éter imida) sulfonada são apresentados e discutidos, bem como as membranas obtidas.

No Capítulo 5 os resultados experimentais obtidos na síntese das membranas compósitas de poli (éter imida) e resina catiônica são apresentados e discutidos, em diferentes composições.

No Capítulo 6 os resultados experimentais obtidos na síntese das membranas híbrida de poli (éter imida) e sílica organofuncionalizada são apresentados e discutidos. Neste capítulo são apresentados os resultados da síntese de partículas de sílica mesoporosa para a obtenção das membranas híbridas. Também serão apresentados os resultados da obtenção das membranas híbridas com a síntese das nanopartículas de sílica in situ à solução polimérica.

Nos Capítulo 7 e 8 a conclusão da tese e as sugestões para o próximo trabalho serão apresentados.



CAPÍTULO II –

MEMBRANAS CONDUTORAS DE PRÓTONS

“Este capítulo apresentará uma visão panorâmica da tecnologia de célula a combustível que utiliza membrana polimérica como eletrólito, seu desenvolvimento, aplicações, novas tendências e perspectivas.”

Dentre os materiais utilizados para a confecção das membranas podemos destacar as membranas de troca iônica (BAKER, 2004). Estes materiais contêm uma alta concentração de grupos iônicos fixos, tipicamente 3-4 meq H⁺/g, que lhe conferem hidrofiliidade e a capacidade de transportar espécies iônicas. A repulsão da carga dos grupos iônicos pode causar um inchamento excessivo na membrana, porém quando estão altamente reticuladas possuem um grau de inchamento limitado. Este material vem sendo estudado há alguns anos para aplicação em processos de separação envolvendo transporte iônico, onde se incluem a osmose inversa, eletrodialise e diálise, e o transporte de prótons na célula a combustível (KERRES, 2001).

As membranas de troca iônica podem ser classificadas como catiônicas, quando se deseja a permeação de cátions, e aniônicas, quando se deseja a permeação de ânions. As membranas catiônicas são compostas de grupos fixos negativos como $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, etc., responsáveis pela repulsão de íons com a mesma carga (co-íons) e a permeação de íons de cargas opostas (contra-íons) (XU, 2005). De acordo com a conexão dos grupos fixos, na matriz ou na estrutura química do polímero, as membranas de troca iônica podem ser classificadas como homogêneas ou heterogêneas. As membranas homogêneas possuem uma distribuição uniforme dos grupos carregados ao longo da matriz e inchamento uniforme quando expostas à água e podem ser preparadas a partir de resinas de troca iônica, monômero funcionalizado ou polímero funcionalizado. As membranas heterogêneas podem ser preparadas a partir da mistura destes materiais, ou de materiais condutores com não

condutores. Suas propriedades eletroquímicas são inferiores as da membrana homogênea, porém a sua resistência mecânica é superior.

As membranas de troca iônica podem ser utilizadas em diversas aplicações como a recuperação e a concentração de ácidos orgânicos, recuperação de ácidos inorgânicos, sensores etc. (ROWSHANZAMIR, PEIGAMBARDOUST e AMJADI, 2010). A Figura 2 apresenta os diferentes processos de separação onde as membranas de troca iônica podem ser aplicadas. Dos processos apresentados pode-se destacar a aplicação deste material em sistemas de célula a combustível. Este processo tem sido nos últimos anos bastante estudado como uma alternativa de geração de energia, haja vista os conflitos mundiais relacionados à distribuição de energia e a problemática gerada em relação à emissão dos gases poluentes na atmosfera (SARON, 2007).

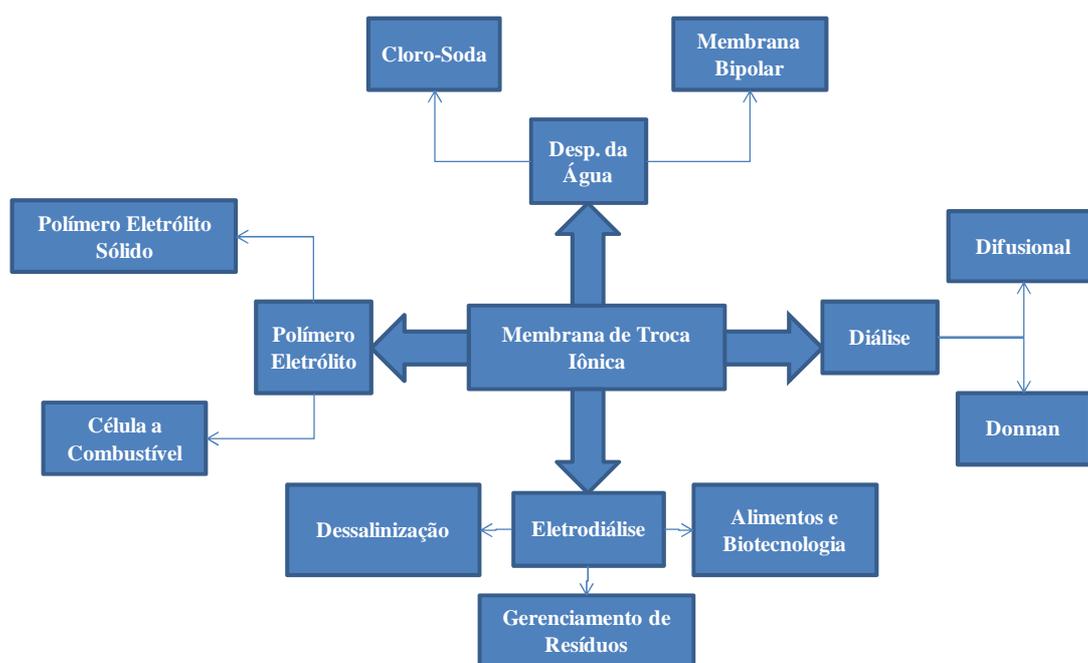
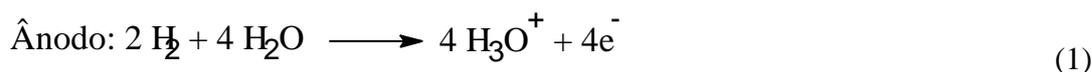


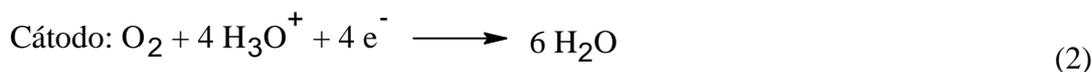
Figura 2 - Representação esquemática de diversas aplicações industriais com membranas de troca iônica [NAGARALE, 2006].

2.1 – Tecnologia da Célula a Combustível

A célula a combustível pode ser definida como um dispositivo que converte energia química em elétrica. É uma espécie de bateria que funciona em sistema contínuo através do processo de eletrólise do combustível gasoso, geralmente o hidrogênio. O sistema de funcionamento de uma célula a combustível pode ser apresentado a partir da Figura 3. O hidrogênio é oxidado a próton em um dos eletrodos que libera elétrons segundo a reação:



A membrana catiônica será a responsável pelo transporte do próton até o eletrodo oposto. Este transporte pode ser denominado de difusão gasosa e sofrerá a seguinte reação:



A importância deste processo reside na redução dos impactos ambientais, ocasionados pela pouca ou nenhuma liberação de gases poluentes.

A eficiência teórica das células a combustível não é dada pelo ciclo de Carnot, mas pelo quociente entre a energia livre de Gibbs para a reação (ΔG_r) e a entalpia da reação (ΔH_r), segundo a equação 3:

$$\eta_{\text{máx(teórico)}} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r} \quad (3)$$

A Figura 3 apresenta os diferentes tipos de células a combustível existentes. Para a maioria das células, com exceção da célula direta a metanol (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell), o hidrogênio opera como combustível (LINARDI, WENDT e GÖTZ, 2000). O hidrogênio pode ser obtido através de recursos fósseis (carvão, petróleo e gás natural), renováveis (biomassa) e a partir da eletricidade, pela eletrólise da água, usando energia eólica, fotovoltaica, geotérmica, hidráulica e energia nuclear. Os recursos fósseis podem possuir uma mistura gasosa, cuja reação é chamada de gás de reforma e provém da transformação catalítica do gás natural ou metanol com vapor d'água. Estas reações exigem uma grande quantidade de energia.

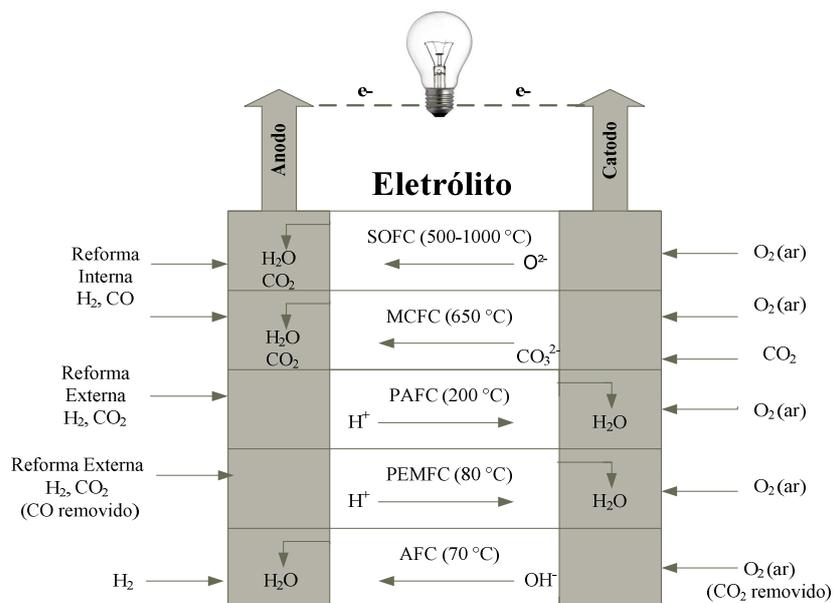


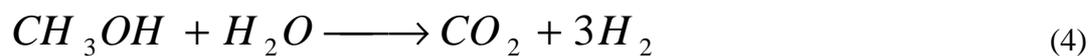
Figura 3 – Diferentes tipos de Células a Combustível e suas condições de operação.

A tecnologia da célula a combustível pode ser utilizada em diversas aplicações como a geração de energia elétrica estacionária de potências moderadas (centenas de kW) e baixas (alguns kW); geração de energia elétrica para a propulsão de veículos como automóveis (70 kW) e ônibus (250 kW) e a geração de energia elétrica portátil para o carregamento de baterias para celulares, laptops, etc. (LINARDI, 2010).

O desenvolvimento da célula a combustível não é muito recente. A idéia básica remonta do século XIX com o desenvolvimento da célula elétrica de Willian Groove em 1838. Com o aumento da problemática ambiental, ocasionada pelo uso intensivo dos combustíveis fósseis para a produção de energia, tem-se retomado esta opção de geração de energia, e diversos trabalhos de pesquisa têm sido desenvolvidos, a fim de que esta tecnologia seja inserida rapidamente no mercado (KERRES, 2001).

A utilização de hidrogênio puro como combustível não é muito seguro, pois exige cuidados em sua armazenagem e manuseio nos cilindros de alta pressão. É necessário que o custo para a sua produção e comercialização seja compatível, para que se possibilite o seu emprego em segmentos de transporte e a geração de energia elétrica. Sendo assim, tem-se optado pela utilização de rotas alternativas para a produção de hidrogênio, como mencionados no parágrafo anterior. O processo de eletrólise da água produz hidrogênio de elevada pureza,

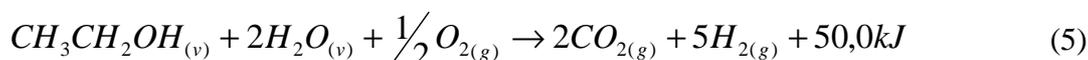
porém requer um alto custo nos eletrolisadores e na eletricidade (FURTADO, SERRA, *et al.*, 2005). Sendo assim, o metanol é o combustível mais adequado para armazenar energia. Sua reforma catalítica ocorre a 200°C, enquanto a do metano é a 1000°C. A reforma do metanol pode ser expressa na equação abaixo:



Este processo produz 1% de monóxido de carbono (CO), que pode ser considerado um veneno para o catalisador de platina. Para que esse gás venha ser utilizado como combustível é necessário minimizar o teor de CO até 10 ppm (LINARDI, 2008).

Diante disto, alguns grupos de pesquisa brasileiros tem se inserido na área de desenvolvimento de novos recursos energéticos. Nos últimos anos a criação do Programa Brasileiro de Célula a Combustível foi incentivada. Várias instituições de pesquisas (IPEN, COPPE/UFRJ, USP/São Carlos, UNICAMP, UFF. UFSCAR, UFBA, UEM, INT) vem desenvolvendo células estacionárias (com potência até 50 kW) e de hidrogênio, utilizando preferencialmente o etanol, ou outras fontes renováveis como o gás natural.

A utilização do etanol como fonte de H₂ tem sido bastante discutida devido as suas vantagens, tais como a menor toxidez em relação ao metanol, maior eficiência energética quando comparado ao hidrogênio obtido do etanol em célula a combustível em relação à queima direta do produto, viabilidade de distribuição desta matéria-prima no Brasil, etc. A obtenção do hidrogênio a partir do etanol é a reforma catalítica e pode acontecer por diferentes rotas, como: a reforma por oxidação parcial, que apresenta como vantagem o tempo de rápido de resposta e reator mais compacto, e como desvantagem o risco de inflamabilidade; a reforma a vapor, que apresenta como vantagem o alto rendimento do hidrogênio e desvantagem o fato da reação ser altamente exotérmica; reforma autotérmica, que apresenta como vantagem o alto rendimento e um ótimo balanço térmico, e uma das desvantagens deste processo é a diluição do H₂ com o N₂ do ar, que pode ser contornado com reatores acoplados ou confinados com membranas de paládio (LINARDI, 2008).



Dentre os diferentes tipos de célula a combustível, o tipo PEMFC tem merecido destaque devido a sua utilização em sistemas estacionários. Esta nomenclatura se refere à utilização em unidades geradoras fixas (em prédios, fabricas, hospitais, etc.), em contrapartida com as que são destinadas ao uso para tração automotiva (veículos de transporte). A Tabela 2 apresenta os principais produtores e fornecedores de PEMFC, assim como os possíveis mercados-alvo (FURTADO, SERRA, *et al*, 2005).

Tabela 2– Mercados para os principais produtores de PEMFC.

Produtor	Mercados-Alvo
Ballard Power Systems	Transporte: leve (automóveis), médio (ônibus) Estacionário: residencial (1–10 kW), comercial (250 kW)
Plug Power	Transporte e Estacionário (residencial)
Energy Partners	Transporte e Estacionário (residencial)
H-Power	Transporte Estacionário: residencial (2–5 kW), subst. de baterias
International Fuel Cells	Transportes
Honeywell (Alied Signal)	Transporte e Estacionário (residencial)
American Fuel Cell Corp.	Transporte e Estacionário
Electro Chem	Portáteis
Delphi (uma divisão da GM)	Transportes
Nuvera	Transporte e Estacionário (residencial)
Northwest Power Systems	Estacionário: residencial, geração remota
Avista Labs	Estacionário: residencial, comercial e industrial
Shatz – Energy	Estacionário: residencial eletrificação rural
Fuji Electric	Estacionário: residencial
DCH Technology	Estacionário: fonte portátil de energia

2.2 - Membranas trocadoras de prótons

Em 1890, Ostwald estudando as membranas permeáveis a solventes descobriu que estes materiais eram impermeáveis a cátions ou ânions. Para ilustrar isto, ele denominou de

“potencial da membrana“ a região do líquido imediatamente adjacente à membrana, e isto foi postulado como consequência da diferença de concentração iônica entre a solução e a membrana. Em 1911, Donnan propôs um modelo matemático para descrever a mudança de concentração nesta região, que resultou na chamada “potencial de exclusão de Donnan”(XU, 2005).

Atualmente muitos pesquisadores têm intensificado os seus estudos para o desenvolvimento deste tipo de material para a aplicação em sistemas de célula a combustível devido a sua eficiência energética em relação a outros processos (FURTADO, SERRA, *et al.*, 2005; KERRES, 2001; KHAN, SMITHA e SRIDHAR, 2005; ROWSHANZAMIR, PEIGAMBARDUST e AMJADI, 2010), como ilustra a Figura 4. As células a combustível a base de membranas poliméricas condutora de prótons, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC), ganharam destaque depois de 1959 quando a empresa General Electric, GE, introduziu a resina de troca iônica como um eletrólito para uma aplicação em veículo espacial. As principais características da PEMFC são: a alta condutividade de prótons e nenhuma condutividade elétrica, estabilidade química e eletroquímica nas condições de operação, boa estabilidade térmica e mecânica associado a custos moderados (KHAN, SMITHA e SRIDHAR, 2005). Estas membranas devem ser íon-seletivas e podem ser produzidas através da modificação ou combinação de polímeros.

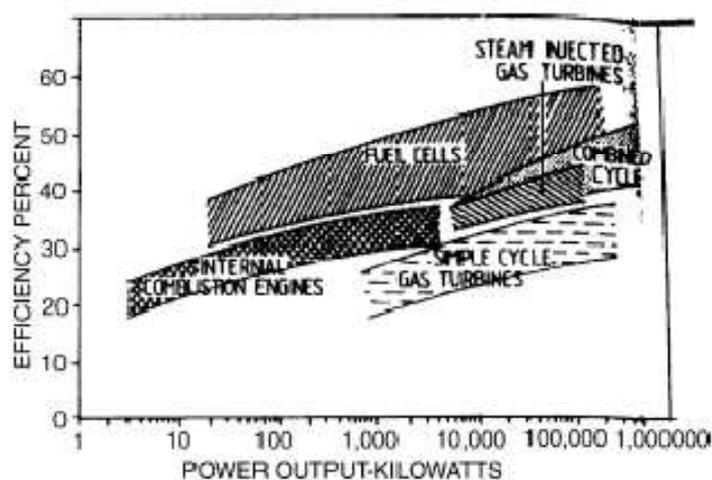
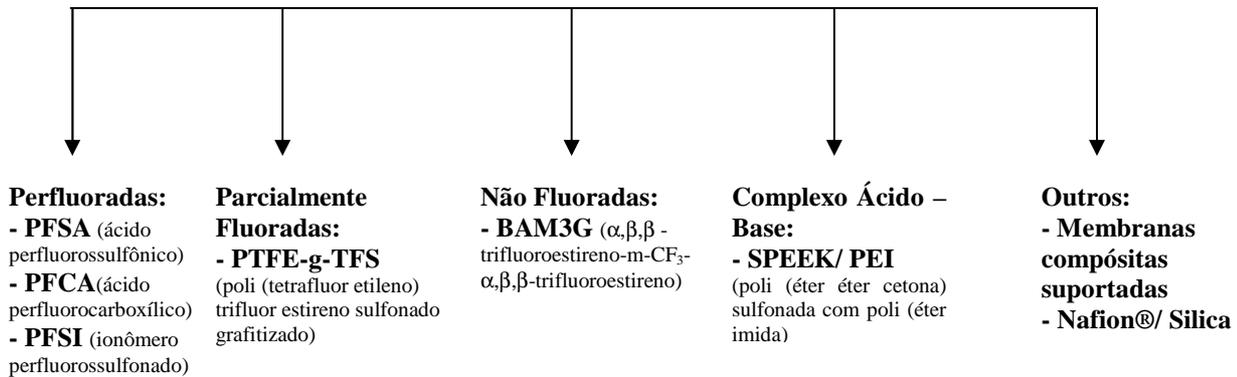


Figura 4 - Comparação da célula a combustível com outros sistemas de energia

A Figura 5 classifica os materiais mais usados como membranas em sistemas de célula a combustível.

Figura 5 - Membranas Condutoras de Prótons.



Atualmente os ionômeros perfluorados são os que apresentam as melhores propriedades para aplicação como PEMFC. Estes polímeros combinam uma parte hidrofóbica da cadeia principal com uma parte hidrofílica, constituída pelos grupos sulfônicos. A presença de água em sua estrutura gera a separação dos grupos hidrofílicos/ hidrofóbicos. O grupo sulfônico forma um agregado para gerar um domínio hidrofílico. Quando é hidratada a região com carga portadora de prótons gera um espaço interno, com a dissociação dos grupos funcionais ácidos, e a condutância de prótons acontece com o fluxo de água. Enquanto o domínio hidrofílico é responsável pelo transporte de prótons e água, o hidrofóbico garante a estabilidade de morfologia e evita à dissolução do polímero (ROSHANZAMIR, PEIGAMBARDOUST e AMJADI, 2010).

Um exemplo deste material é a membrana comercial Nafion[®] (Figura 6), desenvolvida pela DuPont em 1960. Este material apresenta boas propriedades de resistência química, mecânica e térmica, capacidade de troca iônica e insolubilidade a água. Apesar destas vantagens, este material perde as suas propriedades hidrolíticas a temperaturas superiores a 80°C, sendo este fator algo de relevada importância para células a combustível baseada em membranas trocadoras de prótons (PEM).

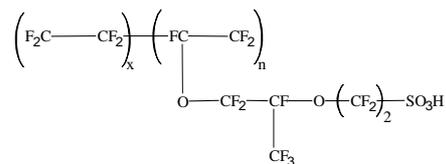


Figura 6 – Estrutura química da Nafion[®].

A estrutura da Nafion[®] é complexa, porém modelos foram propostos a fim de que se entendesse melhor o seu comportamento em relação as suas propriedades. O primeiro modelo proposto foi o de “cluster channel” (Figura 7), que consistia numa distribuição de íons sulfônicos aglomerados com 4 nm de diâmetro e com canais interconectados de 1 nm. A presença das interações eletrostáticas entre os íons aumenta a força intermolecular do polímero fazendo com que isto se reflita em suas propriedades. Esta morfologia foi baseada na estrutura simplificada dos polímeros perfluorossulfonados.

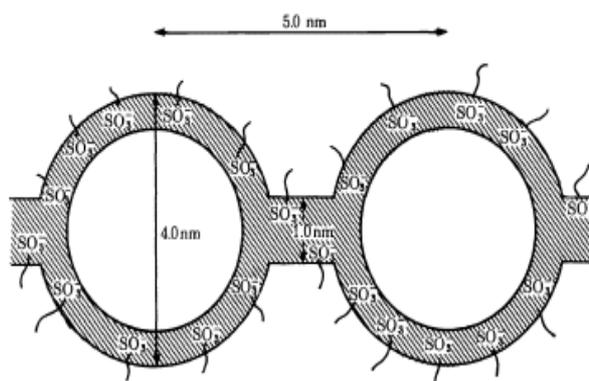


Figura 7– Modelos da estrutura da Nafion[®]: “Cluster Channel” (SATA, 2004)

As membranas e os parâmetros de operação podem influenciar no desenvolvimento das PEMFC, incluindo temperatura de operação, pressão e umidade relativa. O bom desempenho da membrana está correlacionado com a alta condutividade de prótons, que por sua vez está relacionada com o nível de hidratação do polímero. Todavia a partir de um determinado nível de hidratação, a quantidade de água poderá molhar o catodo e dificultar a reação de oxidação (KHAN, SMITHA e SRIDHAR, 2005). A espessura da membrana também é algo que deve ser considerado, pois quanto menor for acontece no sistema uma menor resistência ao transporte, um menor custo de material e uma hidratação mais rápida. Entretanto, a durabilidade do material e a passagem de combustível podem ser prejudicadas com a menor espessura do material. Sendo assim, uma opção seria controlar o espaço das regiões ácidas e aumentar a densidade de carga na microestrutura química para obter polímeros mais condutores de prótons. O controle espacial das regiões ácidas pode ser feito modificando quimicamente a superfície do material.

Além das membranas perfluoradas, polímeros não fluorados (alifáticos ou aromáticos) e complexos ácido-base têm sido investigados para a fabricação de membranas condutoras.

Uma das alternativas em viabilizar a utilização da célula tipo PEMFC é modificação química de polímeros aromáticos (XU, 2005). Estes materiais quando modificados devem unir propriedades como boa estabilidade térmica, hidrolítica e química, alta resistência mecânica, estabilidade a vapores de O₂ e H₂ em atmosferas acima de 200°C, boa condutividade protônica e baixo custo para a sua produção. As membranas não perfluoradas incluem uma variedade de polímeros dos quais podemos destacar: cristais líquidos de poliéster aromático, poli (benzimidazol) (PBI), poliimidas (PI), poli (éter imida) (PEI), sulfeto de polifenileno (PPS), polissulfona (PSU), poli (éter sulfona) (PESU), poli (éter éter cetona) (PEEK), poli (fenil quinolaxalino) (PPQ), etc. (SAVADOGO, 2004). Dentre os polímeros que estão em desenvolvimento, as poliimidas tem sido avaliada como possíveis candidatas a membranas trocadoras de prótons, pois apresentam excelentes estabilidade térmica e química e boa estabilidade mecânica.

A sulfonação de polímeros tem sido investigada nas últimas décadas como uma alternativa para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades de transporte iônico. O mecanismo de transporte discutido no capítulo II é influenciado pelo número de grupos funcionalizados presentes e pela morfologia do material. No grupo de membranas da UERJ (SILVA, 2008; BIANCA, 2007) e COPPE/ UFRJ (BASTOS, 2006) foram desenvolvidas membranas poliméricas baseadas em poli (éter imida), PEI, utilizando como rotas alternativas a sulfonação a partir do acetato de acetila e ácido sulfúrico. Nestes trabalhos foi constatado que a capacidade de troca iônica e transporte de íons destas membranas foram distintas devido às condições reacionais e a acidez do meio. A variação do grau de sulfonação do polímero influenciou na característica hidrofílica do material. Baseado nisto, neste capítulo será abordada uma rota alternativa para a sulfonação da PEI utilizando como agente de sulfonação o ácido sulfúrico concentrado.

Os complexos ácido-base têm sido considerados uma alternativa viável para a produção de membranas com alta condutividade em temperaturas elevadas sem sofrer desidratação. Estes materiais são formados a partir da incorporação de componentes ácidos em uma matriz polimérica básica. A interação ácido-base permite a formação de ligação cruzada iônica (forças eletrostáticas) e ligação de hidrogênio, que permitem um controle do grau de inchamento e reduz a flexibilidade do material (ROWSHANZAMIR, PEIGAMBARDOUST, e AMJADI, 2010). Os dados de transporte de PBI-H₃PO₄ e os seus híbridos com partículas

inorgânicas têm sido intensamente estudados por alguns pesquisadores. Estes materiais possuem menor permeabilidade a gás que os polímeros ácidos hidratados, e não há praticamente coeficiente de arraste eletro-osmótico, mesmo com alta relação de umidade. Nestes materiais, a condutividade prótonica está relacionada com o nível de dopagem ácida, umidade relativa e da temperatura. Esta dependência pode ser apresentada nas Figuras 8 e 9 (KREUER, PADDISON, *et al.*, 2004). Os dados sugerem que a presença de água possui dois efeitos sobre a condutividade: (i) um valor mínimo de umidade relativa pode condensar o ácido fosfórico em temperaturas superiores 100°C; e (ii) um aumento da umidade relativa, proporciona uma maior hidratação da membrana, que leva a um aumento da condutividade. Quanto maior for a temperatura, maior será a condutividade devido ao fenômeno de relaxação provocado na membrana.

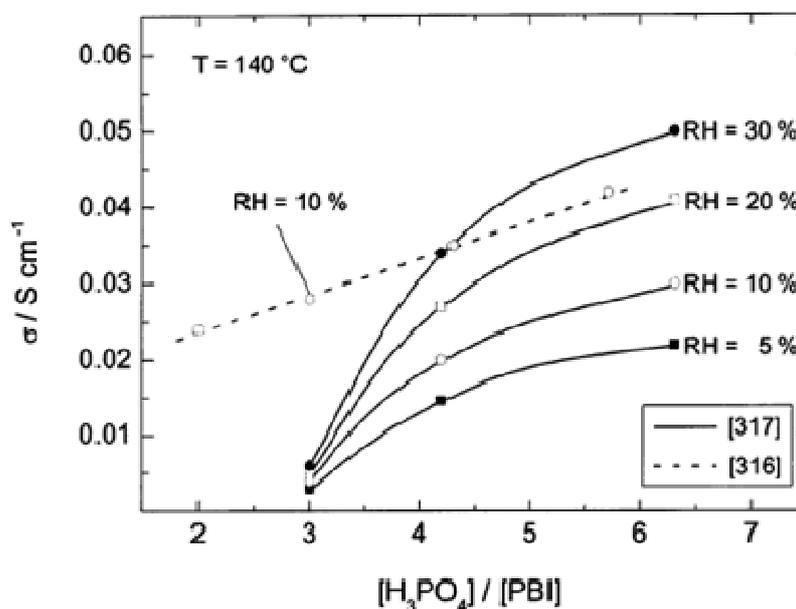


Figura 8- Condutividade de prótons do PBI/nH₃PO₄, como função da concentração de ácido fosfórico e umidade relativa (RH). (KREUER, PADDISON, *et al.*, 2004)

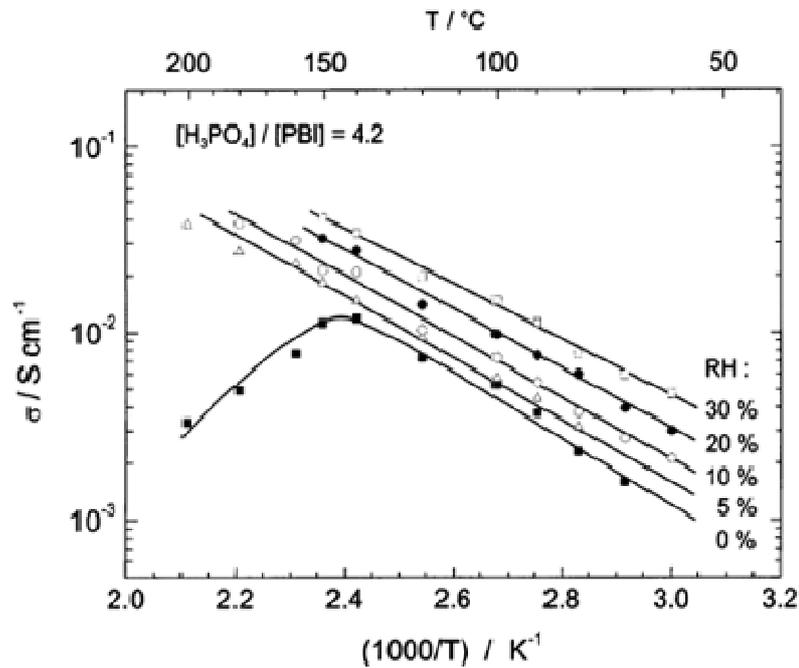


Figura 9 - Condutividade de prótons do PBI/nH₃PO₄, como função da temperatura e umidade relativa (RH) (KREUER, PADDISON, *et al.*, 2004).

2.2.1 - Membranas de poliimidas

As poliimidas são conhecidas como materiais semicondutores, formadas pela reação de um dianidrido orgânico com uma diamina. São polímeros de alto desempenho e com uma enorme versatilidade devido as suas excelentes propriedades como estabilidade térmica, resistência mecânica, facilidade para a formação de filmes, resistência química, baixa constante dielétrica e boas propriedades de adesão (WESSA, BARIÉ, *et al.*, 1998; VARMA, LAKSHMI, *et al.*, 2006). Suas propriedades estão associadas as suas características estruturais como a presença de grupos doadores e aceptores de elétrons tornando-as um material para aplicação como semicondutores (Figura 10). A interação dos grupos doadores com os aceptores confere ao polímero uma maior rigidez à estrutura polimérica.

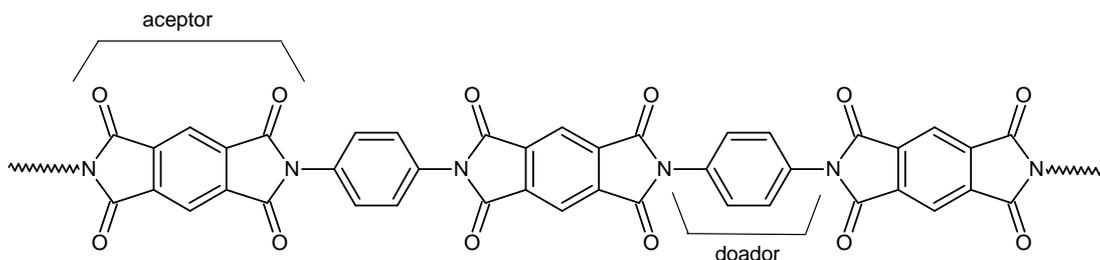


Figura 10– Estrutura de uma poliimida apresentando os seus grupos ácidos e básicos.

A poli (éter imida), PEI, é uma poliimida da classe dos heterociclos, que possui uma maior flexibilidade na sua estrutura devido à existência do grupo fenil éter e dos grupos metila (ver Figura 11). É um termoplástico amorfo com alta resistência ao calor, alta constante dielétrica, excelente propriedade mecânica, transparência, etc. (TAN, 1999). Este polímero apresenta características similares as das poli (éter cetonas), PEEK, porém possui um menor custo, US\$255,4/ kg (SAVADOGO, 2004; OH, RAJAGOPALAN, *et al.*, 2010). Sua utilização como polímero termorresistente tem sido amplamente investigado para aplicação em células a combustível.

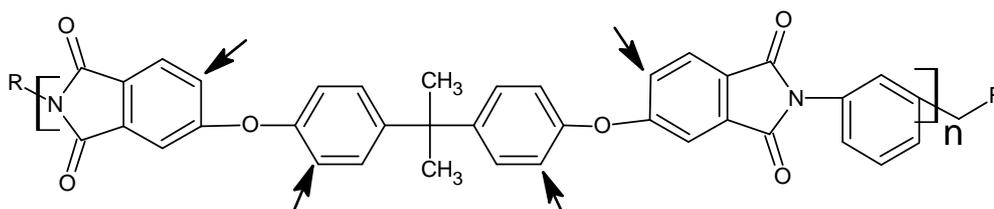


Figura 11 – Fórmula estrutural da poli (éter imida), PEI.

A reação de polímeros básicos com ácidos inorgânicos ou com polímeros ácidos tem levado à produção de compostos poliméricos com características muito interessantes. Estes materiais são chamados de complexos ácido-base e podem ser representados através da Figura 12. A complexação ácida de polímeros básicos tem sido investigada nos últimos anos como uma nova forma de obter membranas condutoras de prótons (KERRES, 2001). A presença de um grupo aceptor de prótons na estrutura da membrana pode ser feita através da sulfonação direta com H_2SO_4 ou ácido clorossulfônico, via introdução de uma ramificação de grupo alquil sulfonado ou síntese de polímeros através de monômeros sulfonados, etc. A sulfonação de direta de polímeros poliaromáticos não é recomendada, pois tende a levar a um baixo grau de sulfonação no polímero e a uma maior fragilidade da cadeia. Sendo assim, um fator relevante no processo de modificação do polímero deve ser o método escolhido para o ataque eletrofílico pelo agente de modificação.

As poliimidas sulfonadas apresentam propriedades de inchamento interessantes quando há adição de agentes condutores iônicos, podendo ser consideradas como material promissor para aplicação em PEMFC. Um dos grandes questionamentos sobre a sulfonação das poliimidas é o mecanismo de reação. Propõe-se que nesta reação possam acontecer reações paralelas: funcionalização dos grupos aromáticos através da reação de substituição eletrofílica

e a funcionalização do grupo imino. Esta última pode ser observada através de técnicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear (MERCIER, GENIES, *et al.*, 2001). Este último efeito pode levar a formação do complexo ácido-base que proporciona um aumento na condutividade do polímero a altas temperaturas, sem que o mesmo sofra os efeitos da desidratação (KERRES, 2001). Em alguns casos, a interação do grupo ácido com o básico leva a clivagem hidrolítica favorecendo a clivagem da ligação do grupo imida, levando a ácido amídico, que pode ser observada através de RMN (Figura 13). A Figura 14 apresenta uma possível interação dos grupos ácidos de um polímero com o grupo básico da poli (éter imida).

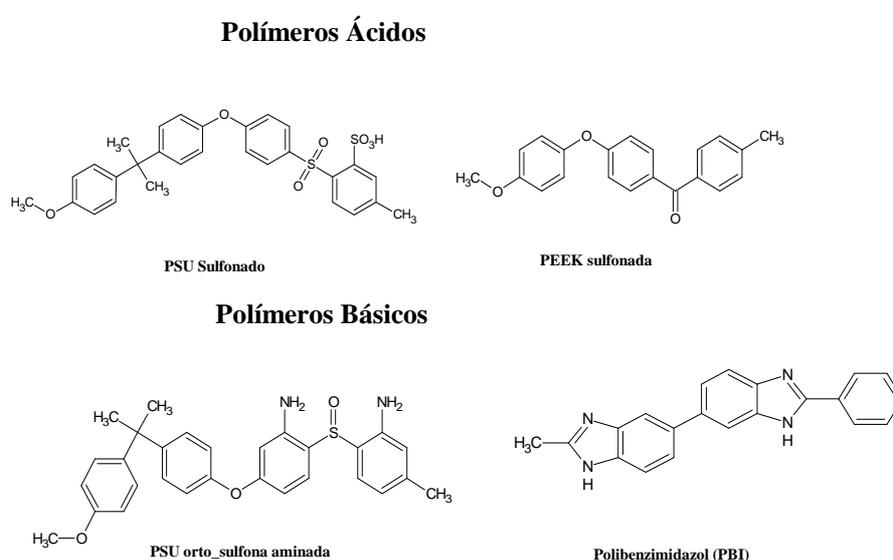


Figura 12– Alguns ionômeros ácidos e básicos.

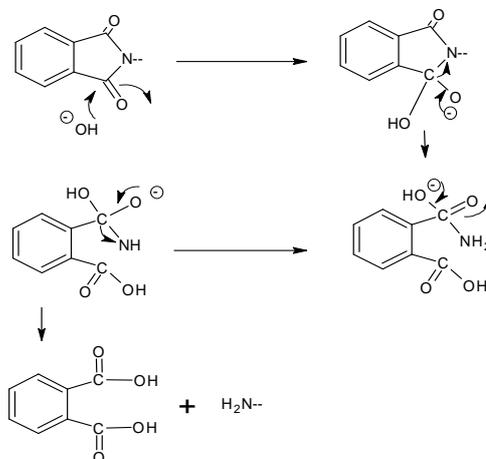


Figura 13 - Mecanismo de degradação hidrolítica em polímeros.

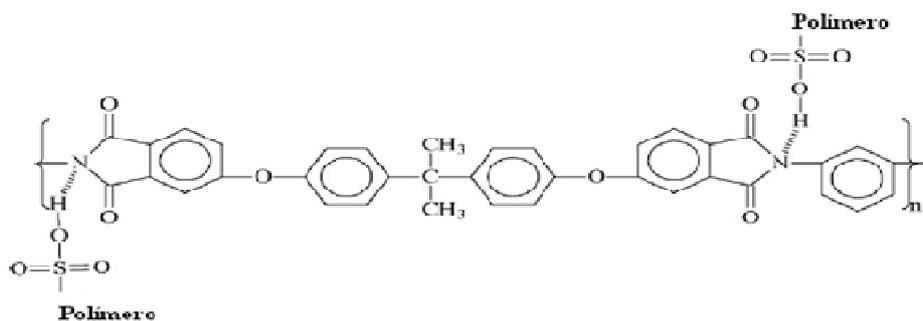


Figura 14- Polímero tipo ácido-base (JIAN, ZHU, *et al.*, 2007).

SAVADOGO (2004) expõe algumas razões para que a poli (éter imida) possa ser uma nova classe de membranas de troca iônica:

- Apresenta pouca sensibilidade a condições externas devido à natureza vítrea da sua cadeia polimérica;
- A condutividade não depende somente do conteúdo de água na membrana;
- A microestrutura da membrana é provavelmente lamelar ou como um disco, e difere fundamentalmente de outras membranas de troca iônica que possuem essencialmente domínios iônicos esféricos.

SHEN *et al.* (2003) realizaram a sulfonação da poli (éter imida) com o ácido clorossulfônico para a obtenção de membranas para o processo de ultrafiltração. Foi verificado que o aumento do grau de sulfonação proporcionou um aumento na capacidade de troca iônica do polímero de até 2,80 mmol de H⁺/ g de polímero. Foi observado também um aumento na temperatura de transição vítrea do polímero de 45°C, sendo justificado pelo aumento da interação intermolecular. As membranas apresentaram um elevado grau de poros que contribuíram para aumentar a capacidade de sorção de água pelo polímero.

VARMA *et al.* (2006) estudaram o efeito da sulfonação nas propriedades térmicas da poli (éter imida). Foi verificado que a sulfonação não proporcionou a cisão hidrolítica do grupo imida e que o aumento do grau de sulfonação contribuiu para uma redução na massa molar do polímero.

SILVA (2006) desenvolveu membranas de poli (éter imida) sulfonada a partir do sulfato de acetila. Neste trabalho observou-se que o polímero apresentou um baixo grau de sulfonação, mesmo variando-se o tempo e a temperatura reacional de 40 a 80°C. Neste trabalho foi verificado que a sulfonação promoveu uma redução na massa molar e na Tg do polímero. As membranas apresentaram um baixo fluxo de prótons que foi relacionado ao baixo teor de grupo sulfônico presente na membrana.

WEISS e SHAW (2004) estudaram as principais características das misturas de polímeros ácidos e básicos, relacionando a morfologia da membrana com o desempenho das membranas como permeadoras de prótons. O interesse em se estudar a morfologia da mistura foi associada à criação de regiões condutoras de íons na interface do polímero a fim de que houvesse a interação ácido base. Para o controle da morfologia da mistura foram feitas duas abordagens: uma termodinâmica, que considerou a mistura ternária (polímero 1 + polímero 2 + solvente) para a construção da microestrutura spinodal (Figura 15a) e outra eletrodinâmica, em que uma corrente elétrica é aplicada durante a preparação do filme, a fim de orientar a fase condutora (Figura 15b). Esta técnica foi empregada ao longo da espessura da membrana bem como também sobre a sua superfície plana.

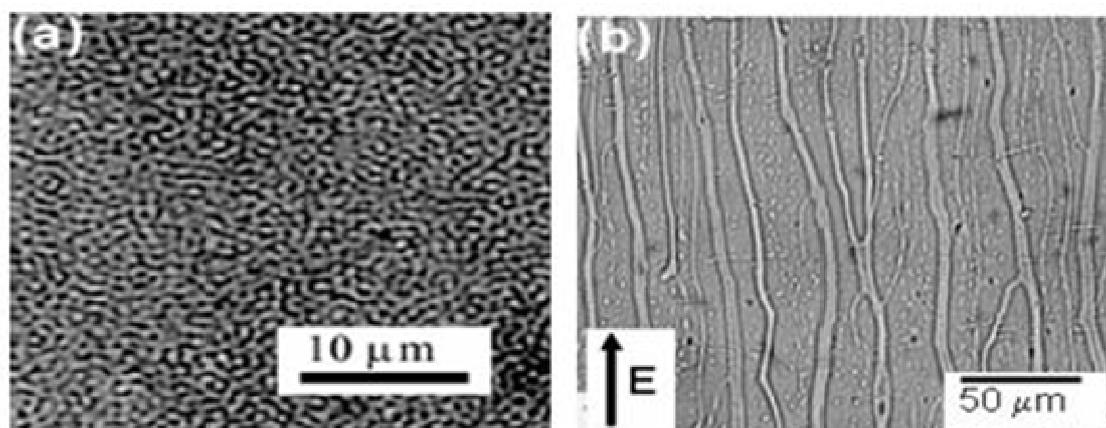


Figura 15– Morfologia da mistura SPEKK/ PEI: (a) estrutura spinodal; (b) domínios de SPEEK orientados com corrente elétrica.

Uma alternativa utilizada para proporcionar o aumento das propriedades do material é a inserção de partículas inorgânicas no polímero. Em alguns casos, quando esta partícula é um material condutor de prótons, poderá contribuir para a confecção de membranas híbridas com estas características (GUIVER, LIU, *et al.*, 2007). Isto será discutido no próximo tópico.

2.2.2 - Membranas híbridas

Com o objetivo de obter materiais com propriedades superiores as convencionais, alguns autores tem buscado desenvolver materiais híbridos orgânico-inorgânicos, sendo este último utilizado para quantidades muito pequenas de partículas inorgânicas. Sabe-se que um pequeno percentual dessas partículas pode alterar radicalmente as propriedades desses polímeros, mas o aumento desta concentração pode diminuir também drasticamente as propriedades do polímero devido problemas de aglomeração. Para minimizar estes efeitos alguns trabalhos têm sido desenvolvidos. Dentre os materiais estudados a sílica tem sido amplamente investigada como compósito em misturas de polímeros, principalmente com a finalidade de aumentar as propriedades mecânicas destes materiais (JOSÉ e PRADO, 2008).

Nunes e colaboradores desenvolveram membranas de poli (éter imida) com sílica através do processo sol-gel. O precursor utilizado foi o tetraetoxisilano (TEOS). Através da microscopia de eletrônica de varredura (MEV) foi verificada uma separação de fase ao longo da seção transversal da membrana. Uma alternativa foi utilizar o 3-aminopropiletoxissilano (APTES) para aumentar a afinidade partícula/ polímero (NUNES, PEINEMANN, *et al.*, 1999). O 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) tem sido muito utilizado para a produção de sílica sulfonada. A presença do grupo tiol (-SH) em sua estrutura permite a produção do grupo sulfônico (-SO₃H) através da reação de oxidação com H₂O₂ o que confere ao material uma maior hidrofiliabilidade (GUIVER, LIU, *et al.*, 2007).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos apresentam propriedades que não são encontradas em um único material. Possuem grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, químicas e em alguns casos, elétricas. Estes materiais podem ser preparados através de três modos: a incorporação física dos constituintes, através de ligações químicas entre os componentes e pela combinação dos dois tipos de interações. O processo de sol-gel é um dos métodos mais utilizados para a obtenção de materiais híbridos (JOSÉ e PRADO, 2008; WALCARIUS e COLLINSON, 2009; SHEN, ZOU e WU, 2008).

Uma alternativa para aumentar o desempenho das PEMFC é a incorporação de nanopartículas na matriz polimérica. Estes materiais podem ser classificados como híbridos. Uma alternativa

para membranas poliméricas é a utilização de membranas híbridas orgânico-inorgânicas com nanopartículas e interfaces, pois além de garantir o aumento da estabilidade térmica do material poderá aumentar a estabilidade mecânica e a condutividade a prótons. As nanopartículas possuem uma área específica elevada e quando dispersa em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades do polímero, relacionada à interação da carga e o polímero (TRINDADE, TIMMONS e ESTEVES, 2004). Estas interações podem confinar o espaço acessível às cadeias poliméricas. Este fator pode influenciar a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações na sua estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea (T_g).

Uma das alternativas utilizadas para a preparação de materiais híbridos é a modificação química da superfície das partículas. Normalmente é utilizado um agente de derivação que promove a compatibilidade química entre os componentes através de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas ou ligações covalentes na interface inorgânica/ orgânica.

Uma alternativa que vem sendo utilizada nos últimos anos é adição de partículas condutoras em polímeros de engenharia sulfonados (REN, SUN, *et al.*, 2006; RAMANI e SAMBANDAM, 2007; SCHIESTEL, ROELOFS e HIRTH, 2010). Além de garantir o aumento na condução de prótons as partículas hidrofílicas podem diminuir a passagem de metanol por exclusão de tamanho. A Figura 16 pode representar como funciona o mecanismo de transporte.

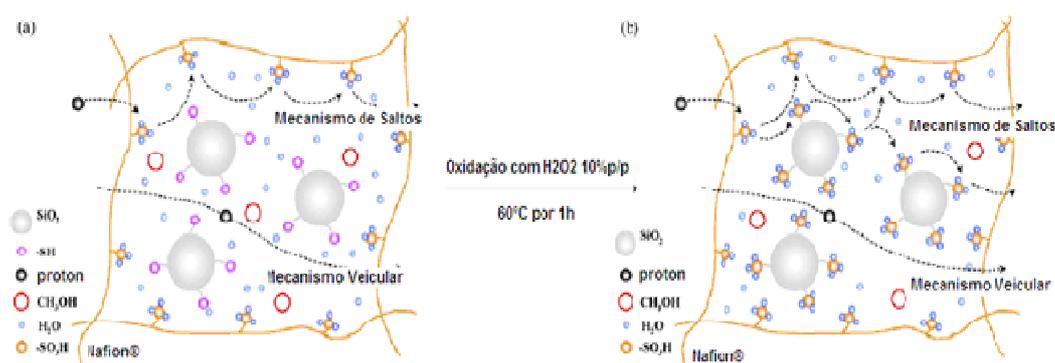


Figura 16– Mecanismo de Transporte e estrutura das membranas compostas de (a) Nafion/sílica-SH e (b) Nafion-sílica-SO₃H.

A reação sol-gel é um método muito empregado para a introdução de partículas inorgânicas em matriz poliméricas. O sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (1 a 1000 nm) em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida em seus interstícios e envolve etapas simultâneas de policondensação e hidrólise (TRINDADE, TIMMONS e ESTEVES, 2004). Uma partícula inorgânica que vem sendo utilizada em alguns trabalhos é a sílica. Sua modificação pode acontecer através de precursores com grupos funcionais alcoxi-silanos que auxiliarão na modificação química da sílica e na homogeneização da partícula com o polímero. GUIVER *et al.* (2007) desenvolveram membranas de poli (ftalazinona éter cetona) sulfonada, sPPEK, com nanopartículas de sílica sulfonada. Foi observado que o aumento do percentual de partículas na matriz do polímero pode contribuir para o aumento da condutividade aos prótons, aumento da estabilidade térmica e redução da permeabilidade ao metanol. A Figura 17 apresenta a estrutura do polímero utilizado e da sílica modificada.

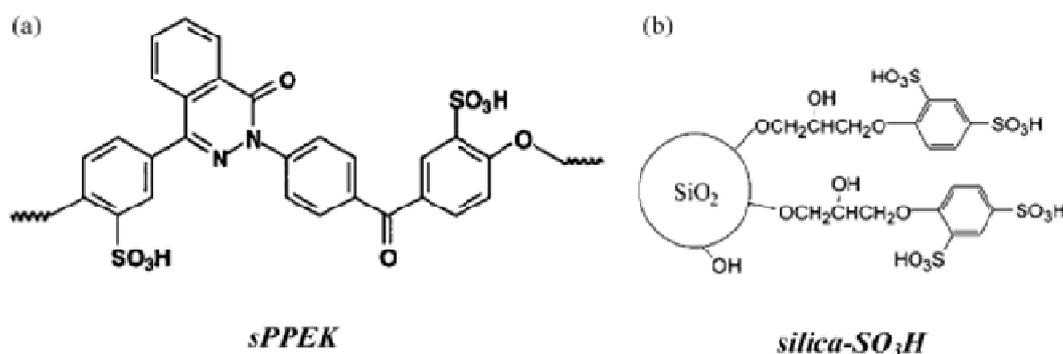


Figura 17– Estrutura química da poli (ftalazinona éter cetona) sulfonada, sPPEK, e nanopartículas de sílica.

A confecção de membranas híbridas tem sido motivo de bastante interesse para a produção de membranas trocadoras de prótons. O uso de partículas com propriedades condutoras têm sido uma proposta alternativa para a obtenção de materiais com melhores propriedades de transporte e estabilidade térmica e mecânica. A preparação destes materiais pode-se dar através da mistura simples entre os componentes (nanopartícula/ polímero), a síntese das nanopartículas *in situ* (precursor inorgânico/ polímero), e a polimerização da matriz *in situ*

(nanopartícula/ monômero). Os precursores inorgânicos tem sido uma alternativa para a incorporação de partículas inorgânicas na matriz polimérica.

Alguns autores têm reportado a utilização de heteropoliácidos (HPAs) na composição das membranas híbridas visando o aumento da condutividade protônica do material. Os HPAs são modificadores inorgânicos que na forma cristalina possuem alta condutividade e estabilidade térmica. Eles são conhecidos por suas diferentes estruturas hidratadas. Na sua forma desidratada, ou em solventes polares, a sua estrutura primária pode ser chamada de unidade de Keggin, conforme a Figura 18. Usualmente os HPAs se encontram na sua forma mais hidratada, com mais de 50 moléculas de água por ânion formando hidratos sólidos (SAVADOGO, 2004). O ácido fosfotungstênio ($H_3PW_{12}O_{40}$), PWA, é muito usado como sólido condutor de prótons. A condutividade deste material a temperatura ambiente chega a $1,9 \times 10^{-1} S/cm$. Este ácido possui solubilidade em solventes polares devido a produção de tipos aniônicos estáveis como $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (ZAIDI, MIKHAILENKO, *et al.*, 2000), todavia o seu uso se torna limitado devido a sua solubilidade em água.

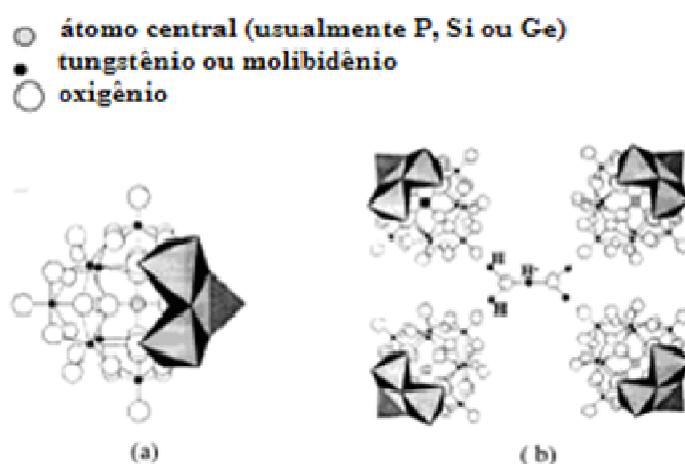


Figura 18- Estrutura do poliácido: a) Estrutura primária (Keggin); b) Estrutura secundária (SAVADOGO, 2004)

Uma alternativa apresentada por SHUL *et al* (2006) é a incorporação deste material com a sílica, onde foi observada uma alta condutividade protônica e atividade catalítica. Em trabalhos posteriores foi utilizada a incorporação de nanopartículas de HPA-SiO₂ funcionalizada com grupos sulfônicos. As nanopartículas foram sintetizadas combinando o

método sol-gel e a técnica de microemulsão. As membranas preparadas apresentaram um aumento no desempenho da célula a combustível tipo DMFC em temperaturas de operações superiores a 200°C (SHUL, KIM e HAN, 2006). JOSÉ e PRADO (2008) investigaram o desempenho de membranas híbridas do poli (dimetilsiloxano), PDMS, com o tetraetoxisilano, TEOS, e diferentes proporções de PWA, em células à combustível do tipo PEMFC. Observou-se que as membranas desenvolvidas apresentaram boa estabilidade (130-180°C), porém inferior ao material puro, devido à dessorção da água de hidratação do PWA. Foi verificado que a adição dos condutores próximos ao ponto de gel proporcionou uma distribuição mais homogênea do material à membrana. Esta homogeneidade pode garantir uma boa conectividade entre os condutores, facilitando a condução de prótons.

HANG *et al.* (2007) para minimizar o efeito da solubilidade do HPA em água utilizaram a mistura deste material com poliimidaz sulfonadas. A forma sulfonada da poliimida foi usada para dar à matriz polimérica uma característica hidrofílica e os grupos sulfônicos seguram o HPA através da ligação de hidrogênio em grupos fixos. Além disso, o aumento de HPA garante a retenção de água em alta temperatura, aumentando assim a condutividade protônica. A incorporação de HPA aumentou a acidez dos grupos ácidos aromáticos devido à interação destes com aqueles através da ligação de hidrogênio. Foi observado também que o aumento da incorporação do HPA ao polímero promoveu uma redução na capacidade de troca iônica. Isto pode ser associado também a forte interação entre o HPA e os grupos sulfônicos, levando a uma menor população de grupos sulfônicos livres. Isto levou a um aumento da condutividade protônica, pois a transferência de prótons é facilitada com a presença de moléculas de água. A quantidade de moléculas de água presas no polímero aumenta com o conteúdo de água, e a condutividade aumenta com o aumento de HPA a elevadas temperaturas. Também foi verificada pelo autor a estabilidade das poliimidaz sulfonadas a água, visto que estes materiais são suscetíveis à degradação hidrolítica quando em operação em células a combustível tipo PEMFC, devido a sua estrutura linear não resistir ao inchamento em água que também contribui para redução da sua estabilidade mecânica. O aumento desta estabilidade foi verificado com o aumento do conteúdo de HPA, pois o inchamento do polímero é reduzido com a introdução desse componente.

2.3 – Mecanismo de Condução Protônica

Os modelos utilizados para explicar a difusão e a condução na membrana fornecem também informação sobre os efeitos de perturbação pequenos, tais como a não homogeneidade dos poros e do campo elétrico no transporte, bem como os efeitos estruturais em pequena escala (XU, 2005).

Um dos maiores problemas das membranas trocadoras de prótons usadas em célula a combustível é a difusão da água na membrana. O desempenho da membrana depende do nível de hidratação. O controle da água no processo de células de combustível é um dos mais críticos para resolver em PEMFC, pois altos níveis de hidratação podem impedir a reação de oxidação no catodo da célula (KHAN, SMITHA e SRIDHAR, 2005). O co-transporte de água em prótons é de certa forma inevitável, pelo menos em meio aquoso, pois os prótons através da membrana migram uma parte em aglomerados protonados $H_{2n+1}O_n^+$ (SPOHR, 2005). A quantidade da água deve, no entanto, ser reduzida tanto quanto possível por várias razões:

- A condutividade de prótons em muitos materiais aumenta com o aumento da umidade. Sendo assim, o arraste de água levará a secagem da membrana sobre o lado do anodo, favorecendo o aumento da resistência da membrana e assim, a redução do seu desempenho;
- Devido à pequena solubilidade do oxigênio na água, o excesso de água no catodo pode bloquear o acesso do oxigênio para o catalisador, reduzindo assim a eficiência da célula;
- Um aumento do transporte de água do anodo para o catodo perturba o balanço de água e calor da célula.

Alguns modelos da estrutura da Nafion têm sido compilados através dos dados de Raios-X de pequeno ângulo (SAXS) e espalhamento de nêutrons (SANS). A Figura 19 apresenta dois modelos: o de micelas esféricas invertidas de Gierke e o modelo das três regiões desordenadas de Yeager e colaboradores. A simulação de sistemas utilizando a água/ Nafion com conteúdo de água intermediária é mostrada na Figura 20 e mostra a irregularidade dos domínios hidrofílicos que crescem com o aumento do conteúdo de água.

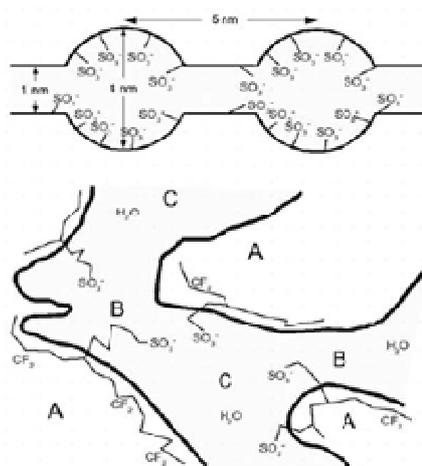


Figura 19 - Dois modelos descrevendo as microfases das membranas Nafion[®] inchada. (a) Sugestão de Gierke's de micelas aquosas esféricas conectadas por canais cilíndricos de água. (b) Sugestão de Yeager e Steck's com um modelo de três regiões com uma mistura água/ ionômero sem uma estrutura regular.

Duas áreas de interesse têm sido investigadas com a membrana Nafion[®], representada pelos fenômenos de transporte dentro da membrana e as modificações feitas na membrana para aumentar o seu desempenho e a capacidade de retenção da água. O transporte de próton na Nafion[®] foi observado na presença de vários parâmetros operacionais, tais como temperatura, espessura da membrana e conteúdo de água (SPOHR, 2004).

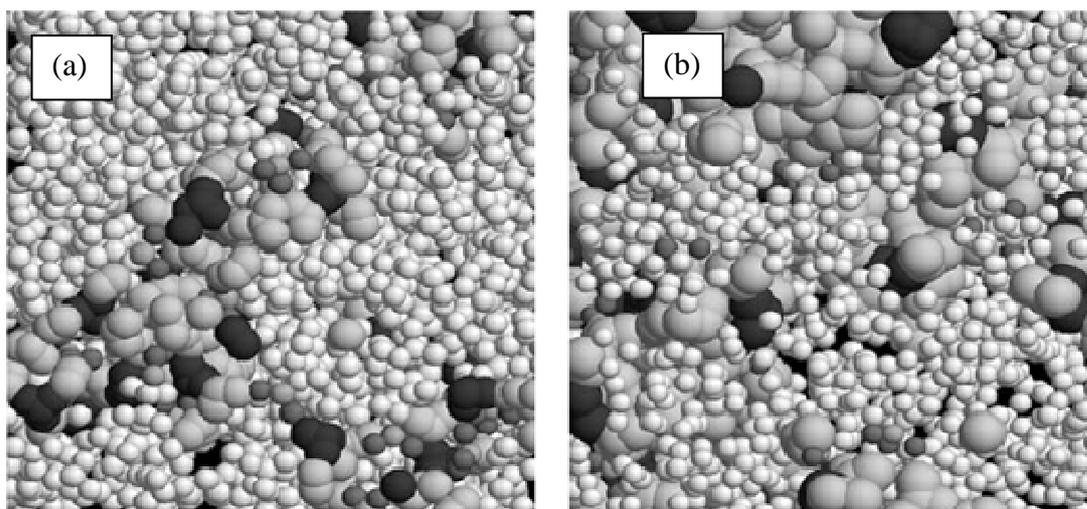


Figura 20 – Simulações de sistemas água/ Nafion[®] (a) $\lambda = 5$ (160 H₂O (cinza claro), 40 H₃O⁺ (cinza) e 2 Nafion[®] (20 meros) (grupo sulfônico (preto), e $\lambda = 10$ (360 H₂O, 40 H₃O⁺ e 2 Nafion[®] (20 meros) (SPOHR, 2005).

2.3.1 - Eletro-Osmose

Quando um campo elétrico é aplicado a uma membrana de troca iônica, os contra-íons se movem ao longo da membrana pela ação de forças elétricas. O transporte de íons é acompanhado pelo transporte de solvente através da membrana. O solvente é transportado devido a uma associação com o íon. Este fenômeno é denominado de eletro-osmose. O número de moléculas transportadas com o íon é o coeficiente de arraste de transporte eletro-osmótico e é a medida como ocorre a eletro-osmose, em um sistema íon/membrana/solvente.

Em sistemas de célula a combustível os prótons são os íons, e a água é o solvente de interesse. Neste caso, a eletro-osmose e o coeficiente de arraste eletro-osmótico se referem ao fluxo de água devido ao fluxo de prótons ou ao número de água transportada por próton.

A ausência de nuvens eletrônicas nos prótons isolados os impede de existirem como espécies livres em solução. Dessa forma, os prótons interagem com a densidade de elétrons das moléculas de água formando uma espécie dinâmica constituída de agregados de moléculas de água e excesso de prótons (H_3O^+ , H_5O_2^+ (Zundel ion), ou H_9O_4^+ (Eigen ion)). Acredita-se que possam existir dois mecanismos concorrentes para o transporte de prótons em solução: o mecanismo veicular e o mecanismo de saltos de Grotthus (Figura 21). O mecanismo veicular envolve o movimento de prótons hidratados, agregados em meio aquoso, um processo semelhante à difusão molecular. O mecanismo de Grotthus envolve o salto de prótons através das moléculas de água.

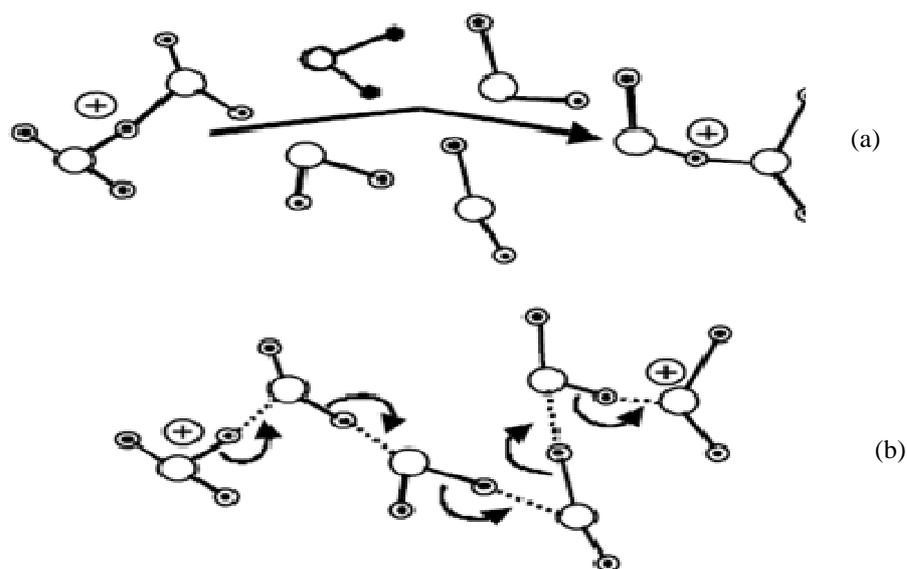


Figura 21 - Esquema dos mecanismos de transporte de próton; (a) mecanismo veicular, (b) mecanismo de Grotthus.

2.3.2 - Mecanismos de Transporte

O transporte de íons em membranas de iônica tem sido estudado através do formalismo de Stefan-Maxwell e de forma simplificada pela equação de Nernst-Planck. Esta abordagem é válida para processos como diálise e eletrodiálise que envolve o transporte de mais de uma espécie iônica, porém em sistemas de célula a combustível ela deverá sofrer algumas modificações.

2.3.2.1- Formalismo de Stefan-Maxwell

A equação de Stefan-Maxwell é formalizada para o balanço de espécies em uma mistura (BAKER, 2004):

$$\boxed{\text{Força motriz da espécie } i = \text{Força de atrito de outras espécies } j}$$

A primeira contribuição para a força motriz é o gradiente de atividade ($RTV \ln a_i$) (que é relatado como concentração), o segundo termo é o efeito do gradiente de potencial elétrico

utilizado para o transporte iônico e o terceiro é o gradiente de pressão. Este último termo é importante em experimentos que apresentam uma diferença de pressão entre a membrana.

$$F_i = -RT\nabla \ln a_i - z_i F \nabla \phi - \bar{V}_i \nabla p \quad (6)$$

Onde F_i é a força de atrito, R a constante universal dos gases, T é a temperatura, a_i é a atividade da espécie i , ϕ é a fração em volume, z_i é a valência da espécie iônica, F é constante de Faraday, \bar{V}_i é o volume molar da espécie i e p é a pressão.

A força de atrito (F_i) pode ser discutida baseando-se na diferença de velocidade entre as espécies i e j :

$$F_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \zeta_{ij} x_j (u_i - u_j) \quad (7)$$

Onde ζ_{ij} é o coeficiente de atrito entre as espécies i e j , x_j é a fração molar da espécie j e $(u_i - u_j)$, a diferença de velocidade entre as espécies.

A equação completa fica da seguinte forma:

$$-RT\nabla \ln a_i - z_i F \nabla \phi - \bar{V}_i \nabla p = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \zeta_{ij} x_j (u_i - u_j) \quad (8)$$

O coeficiente de atrito pode ser expresso em termos de difusividade:

$$\zeta_{ij} = \frac{RT}{D_{ij}} \quad (9)$$

As velocidades das espécies podem ser representadas em termos de fluxo:

$$n_i = \frac{N_i}{c_i x_i} \quad (10)$$

Substituindo as expressões temos:

$$x_i \nabla \ln a_i - \frac{x_i z_i F \nabla \phi}{RT} - \frac{x_i \bar{V}_i}{RT} \nabla p = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{c_i D_{ij}} \quad (11)$$

A simplificação da equação de Stefan-Maxwell se reduz a equação de Nernst Planck. Para esta simplificação foram feitas as seguintes considerações:

- não idealidade para soluções diluídas;

- pouca influência do gradiente de pressão em soluções eletrolíticas;
- pouca interação entre os íons em soluções diluídas, existindo somente a interação do íon e a água;
- coeficiente de difusão da espécie i na água é igual a sua própria difusão

Dessa forma:

$$\nabla x_i + \frac{x_i z_i F}{RT} \nabla \phi = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{c_i D_{iw}} \quad (12)$$

Simplificando ainda mais:

$$\nabla x_i + \frac{x_i z_i F}{RT} \nabla \phi = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{-x_w N_i}{c_i D_{iw}} \quad (13)$$

Isolando N_i chega-se a equação de Nernst-Panck:

$$N_i = -D_i \left[\nabla c_i + \frac{c_i z_i F}{RT} \nabla \phi \right] \quad (14)$$

Para o cálculo do coeficiente de difusão de prótons nesta membrana é necessário entender como funciona o mecanismo de transporte no sistema estudado. Para o transporte de íons particularmente é utilizada a abordagem de Stefan-Maxwell e a de Nernst-Plank.

SILVA *et al.* (2008) desenvolveram um modelo cinético e termodinâmico para descrever o transporte de prótons em membranas de poli (éter imida) sulfonada em sistemas de diálise. Nesse trabalho foi utilizado o modelo de Debye Hückel estendido para a estimativa dos coeficientes de atividade dos eletrólitos em solução, usado para soluções diluídas até a concentração de 1M:

$$\ln(\gamma^\pm) = -A |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \delta I \quad (15)$$

Onde, γ é o coeficiente de atividade, A é a constante de Debye Hückel, z é a valência do íon e I é a força iônica.

Baseado neste modelo foi possível estimar os valores de coeficiente de difusão efetivo de prótons em sistemas onde não é utilizado o potencial elétrico como força motriz. Para o desenvolvimento de membranas condutoras de prótons isto é muito importante, principalmente porque permite obter uma resposta rápida sobre o transporte de prótons pela membrana.

2.4 - Medidas de Condutividade Protônica

Dentre as técnicas utilizadas para o estudo do fenômeno de transporte de massa em polímeros condutores, as mais usadas são as técnicas eletroquímicas tradicionais como a voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e cronocoulometria, e as técnicas eletroquímicas menos tradicionais que são a microbalança de cristal de quartzo, efeito miragem e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Dentre estas a EIE tem sido muito utilizada para identificar os mecanismos de condução existentes nas membranas poliméricas (DE PAOLI e GIROTTO, 1999). A EIE pode ser definida como uma técnica de caracterização eletroquímica que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. O seu funcionamento dá através da aplicação de uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência ω , gerando assim uma corrente ac provocada por um potencial $E \cdot \sin(\omega t)$ que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância. A Figura 22 apresenta o comportamento da corrente e da tensão em sistemas que não obedecem a Lei de Ohm. Observa-se que a uma diferença de fase entre a corrente e a tensão aplicada ao sistema analisado. Dessa forma, a tensão e a corrente deverão apresentar uma expressão que represente a perturbação senoidal e a diferença de fase entre eles. As equações abaixo podem ser representadas:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (16)$$

e

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (17)$$

Onde E_t e I_t são o potencial e a corrente no tempo t , respectivamente, E_0 e I_0 são a amplitude do sinal, ω é a frequência radial e ϕ é o ângulo de fase.

Sendo assim pode-se expressar a impedância (Z) da seguinte forma:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (18)$$

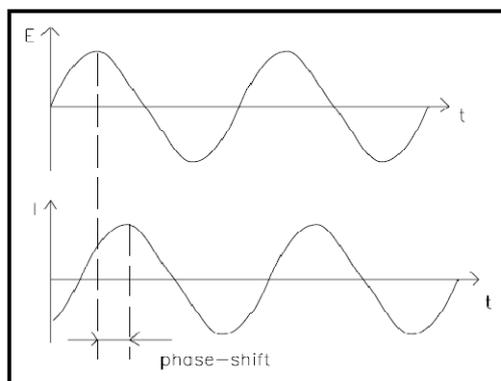


Figura 22 - Resposta da Corrente Senoidal em um Sistema Linear.

A passagem da corrente elétrica através da célula eletroquímica representa a transição entre a condutividade eletrônica (no eletrodo) e a condutividade iônica (na solução). Esta implica que a corrente elétrica não seja controlada só pela resistência da solução, mas também pela impedância entre o eletrodo e a solução. Esta última depende da velocidade de transferência dos elétrons que fluem através da superfície do eletrodo (processo cinético), da capacitância interfacial e das limitações do transporte de massa.

Através da figura de Lissajous e da relação de Euler é possível expressar a impedância como uma função complexa:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (19)$$

Onde o potencial pode ser descrito por

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (20)$$

e a corrente por

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \tag{21}$$

Dessa forma, uma maneira de analisar o processo de impedância é através do diagrama de Nyquist que correlaciona a impedância real com a imaginária. A Figura 23 apresenta o diagrama de Nyquist para um circuito equivalente simples.

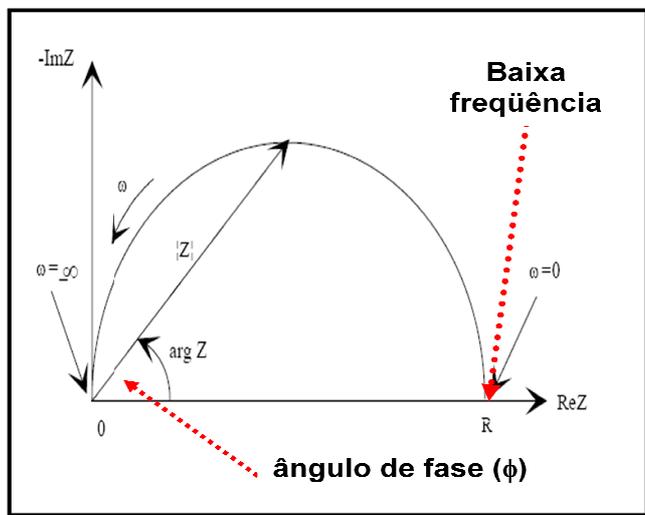


Figura 23 - Diagrama de Nyquist para um circuito equivalente simples.

Quando a resistência ao transporte é uma membrana, o circuito elétrico é representado por um circuito equivalente chamado de Randles (ver Figura 24 e 25). Neste circuito, R_{ct} refere-se a resistência à transferência de carga e, W (ou Z_w) a impedância de Warburg, que indica a resistência à transferência de massa.

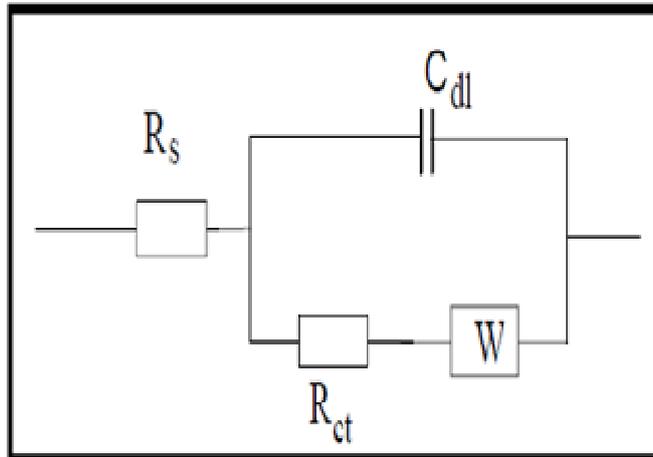


Figura 24 - Circuito de Randles.

O diagrama de Nyquist para o circuito de Randles se assemelha ao Nyquist convencional, porém nas regiões de baixa frequência apresenta uma reta cujo coeficiente angular é 1, conforme ilustrado na Figura 25. Esta região representa a resistência à transferência de massa, chamada de impedância de Warburg, nela identifica-se a resistência ao transporte de prótons em membranas condutoras.

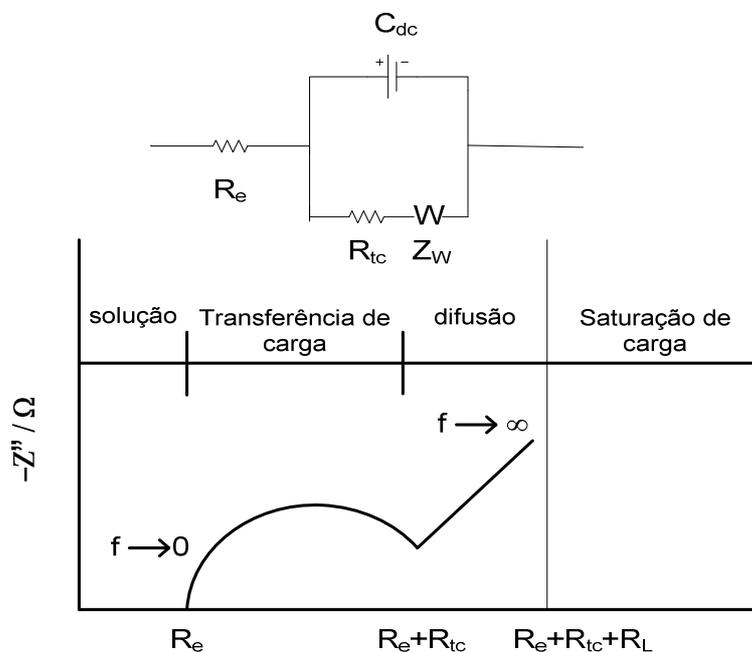


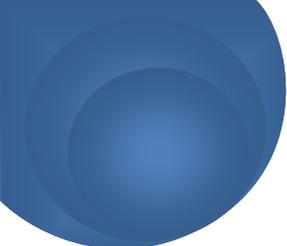
Figura 25– Diagrama de Nyquist para o Circuito de Randles.

A determinação da condutividade protônica tem sido calculada por alguns autores a partir da intersecção da reta do digrama de Nyquist com o eixo real, obtendo-se então a resistência a transferência de prótons, R_{tp} (GUIVER, LIU, *et al.*, 2007). A condutividade pode ser obtida através da seguinte fórmula:

$$\sigma = \frac{d}{R_{tp} * S} \quad (22)$$

Onde σ representa a condutividade protônica, R_{tp} a resistência a transferência de prótons, d a distância entre os eletrodos e S a área da membrana.

A EIE pode ser utilizada para a medida de impedância em diferentes materiais. Dependendo da microestrutura e das condições de análise empregadas o Diagrama de Nyquist pode ser representado de diferentes formas (MACDONALD, 1987).



CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

“Este capítulo abordará o desenvolvimento das membranas de poli (éter imida) como eletrólito para célula a combustível tipo PEMFC. Para tal foram desenvolvidas membranas através de 3 conceitos de: Membrana homogênea, compósita e híbrida. As membranas homogêneas foram preparadas através da reação de sulfonação da poli (éter imida). As membranas compósitas foram preparadas através da mistura da poli (éter imida) sulfonada com resinas catiônicas. As membranas híbridas foram preparadas através da inserção de partículas de sílica organofuncionalizada sulfonada in situ e ex-situ à matriz de poli (éter imida). As propriedades destes materiais foram avaliadas em função da modificação química, estabilidade térmica, transporte iônico e condutividade a altas temperaturas.”

3.1 – Síntese de membranas à base de poli (éter imida) sulfonada

3.1.1 - Reação de sulfonação

Os reagentes utilizados para a reação foram a poli (éter imida), PEI (ULTEM[®]), o solvente n-metil-2-pirrolidona, NMP (VETEC[®]), H₂SO₄ 98% (VETEC). Para a realização da sulfonação o polímero foi cuidadosamente seco em estufa a 60°C por 24 horas. Para evitar problemas relacionados à dessulfonação, ou outras reações paralelas, tomou-se o devido cuidado de remover a umidade do NMP através da adição de peneiras moleculares que foram previamente secas em mufla. O sistema reacional é constituído por um balão de três bocas esmerilhadas 24/40 de 1000 mL, equipado com conexões de vidro esmerilhadas, um agitador mecânico, banho de glicerina, placa de aquecimento e um tubo de entrada de nitrogênio super seco. O sistema reacional pode ser representado pela Figura 26.

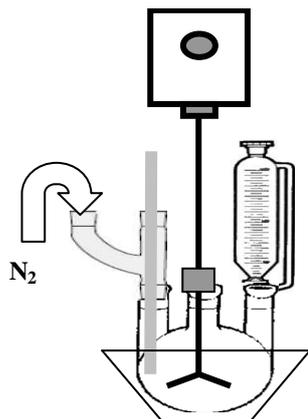


Figura 26 - Esquema do Sistema reacional para a sulfonação da poli (éter imida).

Para a realização dos experimentos foi utilizado um planejamento experimental para a obtenção das melhores condições de sulfonação para a poli (éter imida), PEI. Neste planejamento de reações foram utilizadas as variáveis: concentração de agente sulfonante, tempo e temperatura reacional. A influência de diversos fatores na sulfonação da PEI foi verificada através de um planejamento fatorial, constituído de 2^3 experimentos com triplicata no ponto central.

A escolha dos fatores, bem como de seus níveis, foi baseada em estudos preliminares. Os fatores foram denominados da seguinte forma: razão molar (A), tempo reacional (B) e temperatura reacional (C). Os níveis foram adotados: razão molar entre o ácido sulfúrico e a PEI (0,5: 1 e 1,5:1), tempo reacional (30 e 120 minutos) e temperatura reacional (30 e 60°C). Para este planejamento foram considerados como variável resposta do processo que são a capacidade de troca iônica (IEC) e massa molar. A matriz do experimento é mostrada na Tabela 3, com os valores reais empregados nas sínteses incluindo o ponto central. Todos os experimentos foram efetuados de forma aleatória. Três experimentos foram realizados no ponto central, para estimativa do erro experimental.

Tabela 3 - Variáveis independentes e os níveis dos fatores de planejamento.

Variáveis Independentes	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
A: H ₂ SO ₄ / Polímero (mol/ mol)	0,5: 1	1: 1	1,5: 1
B: Tempo Reacional (min)	30	75	120
C: Temperatura Reacional (°C)	30	45	60

As reações foram realizadas segundo o planejamento experimental de forma aleatória e denominadas de PEIS (poli (éter imida) sulfonada). Além dos experimentos presentes na matriz de planejamento foram acrescentados outros três com parâmetros bem próximos ao estabelecido no ponto central (H₂SO₄/PEI: 1:1; t (min.): 60; T (°C): 40). O planejamento das reações de sulfonação pode ser apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Planejamento para as reações de sulfonação da poli (éter imida).

SÍMBOLOS	RAZÃO MOLAR (H ₂ SO ₄ /PEI)	T (MIN.)	T (°C)
PEIS-01	1:1	60	40
PEIS-02	0,5: 1	30	30
PEIS-03	1,5: 1	30	30
PEIS-04	1:1	60	40
PEIS-05	1,5: 1	120	60
PEIS-06	0,5: 1	120	60
PEIS-07	0,5: 1	30	60
PEIS-08	0,5: 1	120	30
PEIS-09	1,5: 1	120	30
PEIS-10	1:1	60	40
PEIS-11	1,5: 1	30	60
PEIS-12	1:1	75	45
PEIS-13	1:1	75	45
PEIS-14	1:1	75	45

Para a realização da reação de sulfonação primeiramente foi preparada uma solução polimérica de PEI/ NMP (30/70 % m/m) no balão de vidro de 1000 mL. O protocolo para a reação de sulfonação é apresentado nos seguintes itens:

- 1º passo: Solubilização do polímero em NMP a T_{amb} e condicionamento do meio com N_2 .
- 2º passo: Adição de H_2SO_4 conc. em 250 mL de NMP a $0^\circ C$, por 3 minutos, separadamente.
- 3º passo: Condicionamento do agente sulfonante em T_{amb} por 10 minutos.
- 4º passo: Ajuste da temperatura do meio reacional e do banho de glicerina através do termostato.
- 5º passo: Adição do agente sulfonante ao meio reacional contendo a solução polimérica.
- 6º passo: Cronometragem a reação, após o término da adição do agente sulfonante.
- 7º passo: Precipitação do polímero em etanol com o auxílio de um funil de separação.
- 8º passo: Lavagem abundante com etanol até $pH \cong 6,0$.
- 9º passo: Secagem do polímero modificado em estufa a $60^\circ C$ por 48 h.

Os polímeros secos foram pesados e caracterizados para a confecção de membranas homogêneas.

3.1.2 – Caracterização dos materiais

Após a reação de sulfonação os polímeros foram caracterizados através da fluorescência de raios-X e cromatografia de permeação em gel (GPC).

3.1.2.1 – Fluorescência de raios-X

As análises foram realizadas no espectrômetro de Fluorescência de raios-X, modelo: Rigaku RIX 3100, Tubo de Ródio (4KW). Para esta técnica 5 mg de PEIS na forma de grânulos foram prensados e colocados sob um orifício dentro do equipamento. Um feixe de luz entrou em contato com a amostra fazendo uma análise semi-quantitativa dos elementos presentes na amostra.

3.1.2.2- Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Para a verificação da distribuição de massa molar, bem como o índice de polidispersão dos polímeros modificados estes foram submetidos à cromatografia de permeação em gel (GPC). Este experimento foi operado no equipamento Varian – Mercoli 300 VX, com solvente n-metil-2-pirrolidona (NMP).

3.1.3 - Preparação das membranas sulfonadas

Para a preparação das membranas foi utilizada a técnica de evaporação do solvente (ver Figura 27). Através desta técnica é possível a obtenção de membranas densa, ou seja, isenta de poros. Foi utilizada uma solução polimérica a 30% m/V em CHCl_3 (solvente volátil). Dessa forma, 10 mL da solução foram vertidos transversalmente em uma placa de vidro e espalhada com o auxílio de uma faca, de espessura conhecida. A evaporação do solvente foi controlada quando a placa foi colocada em um compartimento fechado. Após um período de 4 horas as membranas foram removidas através de um banho em água e deixadas imersas por 48h para uma melhor remoção do solvente residual.

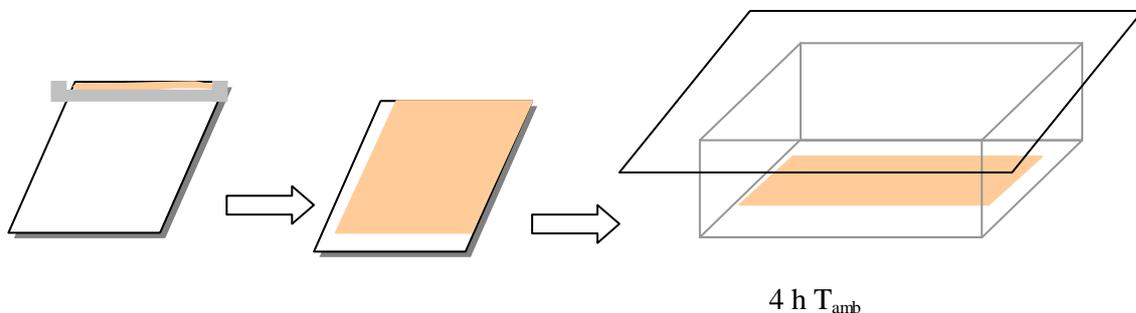


Figura 27 – Preparo de membranas.

As membranas preparadas foram avaliadas quanto à capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, diálise e impedância eletroquímica.

3.1.4 - Caracterização das membranas homogêneas

3.1.4.1 – Capacidade de troca iônica (IEC)

Para a verificação da capacidade de troca iônica das membranas foi utilizado o método titulação ácido-base, bastante utilizado na literatura (JIANG, GUO, *et al.*, 2010). As membranas preparadas foram protonadas com H₂SO₄ 0,5M por 1h e em seguida secas até massa constante (60°C). Baseado nisto, foram pesadas aproximadamente 0,06g (+/-0,001g) em triplicata e colocadas em contato com 25 mL de NaCl 0,1M por 24h. Após esta etapa a solução foi filtrada e titulada com NaOH 0,05M utilizando a fenolftaleína como indicador. A capacidade de troca iônica foi calculada através da seguinte expressão:

$$IEC(\text{meq } H^+ / \text{g } \text{polímero}) = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{m_{\text{seca}}(\text{g})} \quad (23)$$

Onde V_{NaOH}, C_{NaOH} são respectivamente o volume e a concentração de NaOH utilizados na titulação, e m_{seca}, equivale a massa de membrana seca. O resultado foi expresso em meq H⁺/g membrana seca.

3.1.4.2 – Estabilidade térmica (DSC e TGA)

A estabilidade térmica da membrana foi verificada através de análise termogravimétrica (TGA-*Thermal Gravimetric Analysis*) e temperatura de transição vítrea (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*). Ambos os equipamentos, da Perkin Elmer, foram operados sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min. Os polímeros sofreram pré-tratamento térmico no equipamento (etapa de secagem a 100°C) para em seguida, serem resfriados e analisados na faixa de 50-700°C para o TGA e de 50-300°C para o DSC.

3.1.4.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias das membranas foram analisadas através do microscópio de varredura Quanta 200 (FEI Company), com detector ETD e corrente na faixa de 90 - 100 μA, sob auto vácuo.

3.1.4.4 – Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (ATR)

Os filmes foram analisados por espectrômetro FT-IR, Spectrum 100 Perkin-Elmer, através da refletância total atenuada (ATR). A região analisada foi entre $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, utilizando 32 varreduras para cada amostra.

3.1.4.5 – Transporte iônico por diálise

Para avaliar o transporte de íons pela membrana sulfonada foi realizado o experimento em célula de diálise, como representado na Figura 28. Neste caso, o íon de interesse a ser transportado é o H^+ (próton), que se movimentará impulsionado pelo seu gradiente de potencial químico.

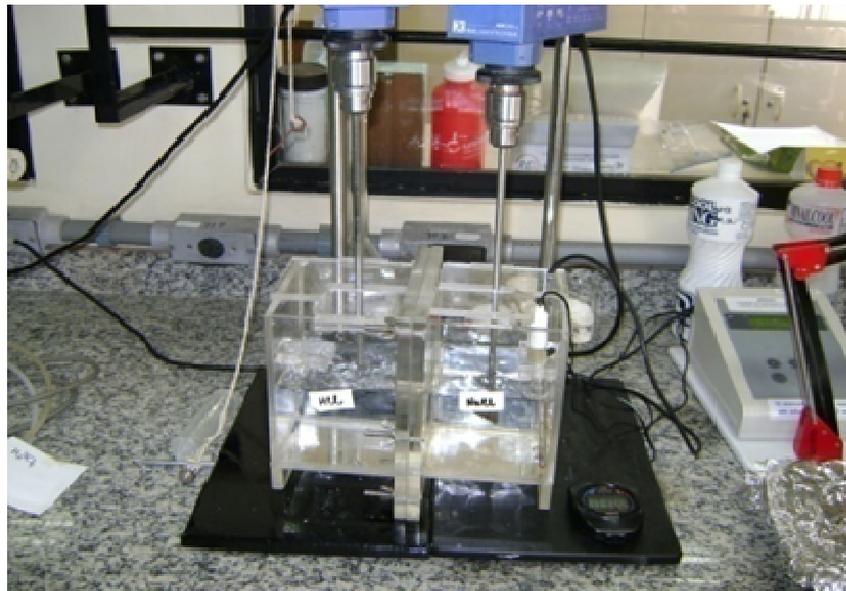


Figura 28 - Montagem experimental para medidas de permeação de prótons por diálise.

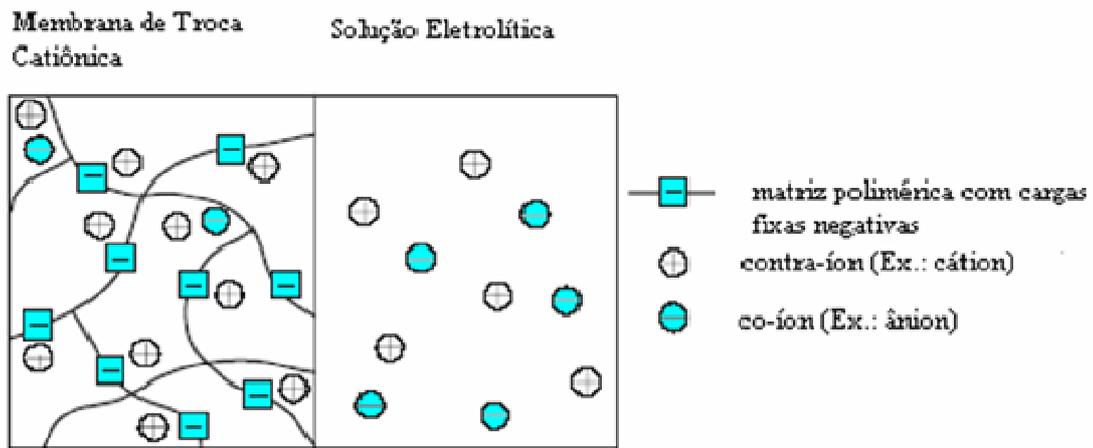


Figura 29 - Princípios de separação das membranas de troca iônica: a exclusão de co-íons na membrana.

Para a modelagem do transporte de prótons nas membranas no processo de diálise foi utilizada a metodologia da dissertação de mestrado de SILVA (2006). Sendo assim, foi aplicado o conceito de termodinâmica dos processos eletrolíticos, onde foram utilizados o potencial químico elétrico e utilização do modelo estendido de Debye-Hückel. Para a transferência de massa considerou-se que o potencial elétrico é o mesmo para qualquer espécie na região em questão, e eletro-neutralidade da solução. Foram feitas as seguintes considerações para a modelagem e a estimação do coeficiente de difusão:

A simulação da diálise foi feita no programa Scilab 5.3.2 utilizando as seguintes considerações:

- ✓ Integração por Diferenças finitas
- ✓ Derivadas centrais (no início, derivada para frente)
- ✓ Número de intervalos entre os tempos selecionados é variável
- ✓ A estimação minimizou somatório dos quadrados dos desvios no número de moles das espécies, com função penalidade para coeficiente de difusão negativo
- ✓ Método Numérico na Otimização: Simplex

Para a estimação de parâmetros foram realizadas estimativas iniciais para os coeficientes de difusão das espécies com o objetivo de se obter um mínimo da função objetivo. O procedimento adotado foi o seguinte:

- ✓ Estimativa inicial: Assumiu-se que os valores das difusividades das espécies na membrana como os mesmos encontrados em solução aquosa.
- ✓ Segunda Estimativa: Utilizou-se o modelo de transferência de massa em membranas de troca iônica proposto por SATA (2004) para calcular o D_{H^+} :

$$\Delta m = D_{H^+} \times \frac{S (C_c - C_d)}{\delta} \quad (24)$$

Onde Δm é quantidade transportada, D_{H^+} é o coeficiente de difusão de prótons, C_c e C_d é a concentração de H^+ nas células de HCl (C_c) e NaCl (C_d), S é a área da membrana e δ é a espessura da membrana.

Verificando a conversão dos valores, foi-se variando aleatoriamente os valores de difusidade de cada espécie. Estimando as difusividades das quatro espécies (H^+ , Na^+ , Cl^- e H_2O), foi verificado que a função objetivo possuía mínimos locais com valores bem próximos e difusividades diferentes.

- ✓ 1ª hipótese simplificadora sobre as difusividades.

As concentrações das soluções utilizadas em cada compartimento da célula de diálise são iguais, não há força motriz para o transporte de água e cloreto, e logo a sensibilidade da estimação a esses parâmetros é baixa. Assim, considerou-se que $D_{Cl^-} = 0$ e $D_{H_2O} = 0$. Apesar desta consideração, continuou a presença de mínimos locais, encontrando-se mínimos onde a difusividade de prótons é consideravelmente maior do que a do sódio; onde o oposto ocorre; e onde ambos os valores eram próximos.

- ✓ 2ª hipótese simplificadora sobre as difusividades: Considerou-se que a relação entre as difusividades de H^+ e Na^+ em água e na membrana deve ser igual, ou seja,

$$\frac{D_{H^+, H_2O}}{D_{Na^+, H_2O}} = \frac{D_{H^+}}{D_{Na^+}}. \text{ Esta hipótese foi a menos conservadora, porém foi a que}$$

permitiu a presença de um único mínimo local.

3.1.4.6 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para a verificação do comportamento eletroquímico da membrana foi realizado o experimento de impedância eletroquímica. A partir desta análise é possível determinar as regiões de resistência ao transporte eletroquímico da membrana. Conforme discutido no capítulo II, na

região de baixa frequência é possível determinar a resistência à transferência de massa, que no estudo em questão é atribuída à região de resistência à difusão de prótons. Este experimento foi realizado no equipamento AUTOLAB PGSTAT 30 com módulo FRA2, modo potenciotástico (1MHz a 1Hz) com área de membrana: 2827 cm². As membranas foram protonadas em H₂SO₄ 0,05 M por 1h (T_{amb}) e em seguida colocadas em água destilada e deionizada. Os testes foram realizados a 30-120°C em 100% de U.R. (Umidade Relativa). O equipamento utilizado pode ser visualizado através da Figura 30.

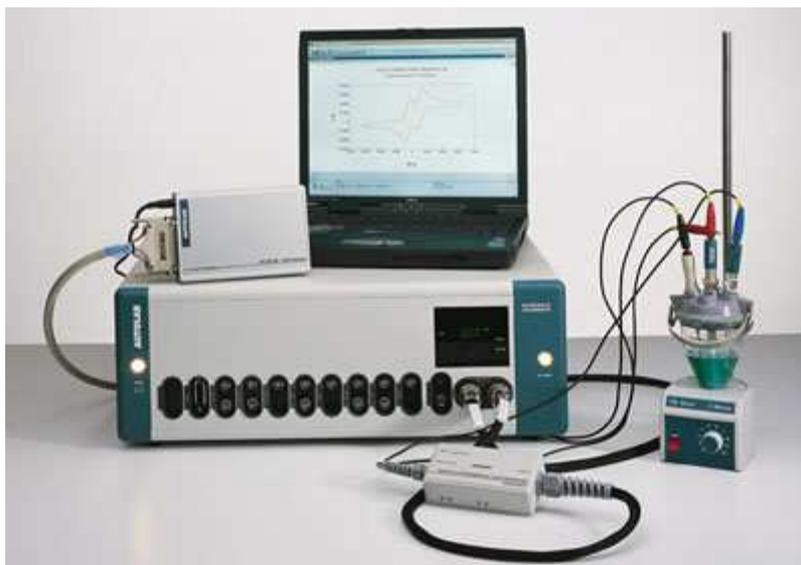


Figura 30 – Potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT 30.

3.2 – Síntese das membranas compósitas à base de poli (éter imida) sulfonada e partículas condutoras

A confecção de membranas para a célula a combustível tipo PEMFC foi desenvolvida com resina catiônica Amberlyst. A resina utilizada foi oriunda da Romm Haas, com capacidade de troca iônica de 5,0 meq H⁺/ g polímero.

Para a confecção das membranas, primeiramente foi realizada a redução do tamanho de partícula da resina. Todo o protocolo para a confecção das membranas será apresentado nos subitens que se seguem.

3.2.1 - Produção da Resina Particulada

Nesta etapa foi realizada a redução do tamanho de partícula da resina. Para tal, foram colocados cerca de 5 g de resina em grão, previamente seca em estufa à 100°C por 24 h, no pulverizador. O equipamento utilizado foi o PULVERIZETTE (FRITSCH) com rotação de 10000-14000 rpm, gerando partículas na forma pulverizada. Após esta etapa a resina foi separada por faixa de granulometria em peneiras vibratórias de 45 - 450 μm .

A fim de caracterizar a distribuição granulométrica da resina, foi utilizado o equipamento *Malvern Mastersizer Micro Plus - MAF 5001*, que possui faixa de diâmetro de 0,05 a 550 μm (Figura 31).



Figura 31 - Equipamento (*Malvern Mastersizer Micro Plus - MAF 5001*) para caracterização da distribuição granulométrica da resina.

A distribuição de tamanho das partículas utiliza a técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo, conhecida genericamente por “espalhamento de luz”.

Nesta análise, as partículas são diluídas em água e submetidas a ultra-som dentro do próprio equipamento. Desta forma, possíveis aglomerados são dispersos e a solução de partículas é atravessada pelo laser. Os detectores para espalhamento de luz emitem mensagens para o computador, que calcula a distribuição granulométrica e apresenta os resultados.

3.2.2 – Preparação das Membranas Compósitas

As membranas compósitas foram preparadas através da mesma técnica utilizada para as membranas homogêneas. O solvente utilizado para a confecção das membranas foi o clorofórmio, CHCl_3 . Para verificar a afinidade da PEI com a partícula, primeiramente foram preparadas membranas com a resina em forma de grão. Para isto foi utilizada uma composição de 3% m/m resina A35/ PEI. Em seguida foram preparadas membranas com o tamanho de partícula na faixa de 75-150 μm . Nesta formulação, optou-se por fixar o conteúdo da poli (éter imida) e variar o conteúdo da resina. A solução polimérica foi espalhada em placa de vidro e evaporada a temperatura ambiente. As membranas obtidas estão ilustradas na Figura 32.

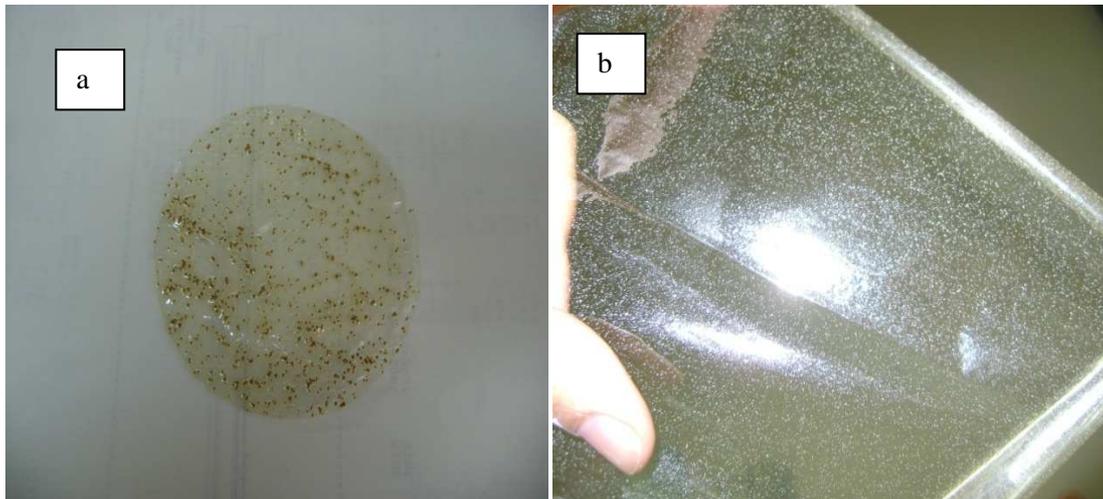


Figura 32- Membranas Compósitas de PEI/ A35 (a) na forma de grão (b) e em pó.

Tabela 5 - Composições das Soluções Poliméricas para o preparo das Membranas Compósitas.

<i>Membrana de PEI-A</i>			
	3% m/m	4% m/m	5% m/m
PEI(S)	15	15	15
A35	0,15	0,2	0,25

As membranas preparadas foram caracterizadas da mesma forma que as membranas homogêneas.

3.3 – Síntese de membranas híbridas a base de poli (éter imida) e sílica sulfonada

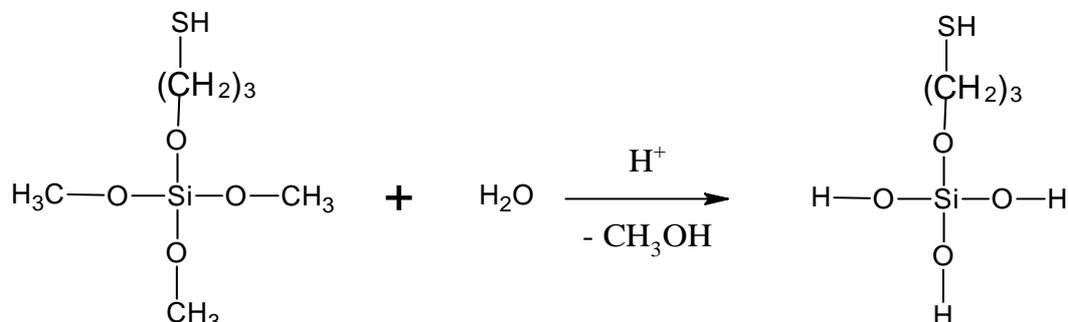
3.3.1 - Desenvolvimento de Membranas Híbridas de PEI/ sílica sulfonada “ex situ” (PEI/ SSES)

3.3.1.1 – Síntese da Sílica Mesoporosa Sulfonada

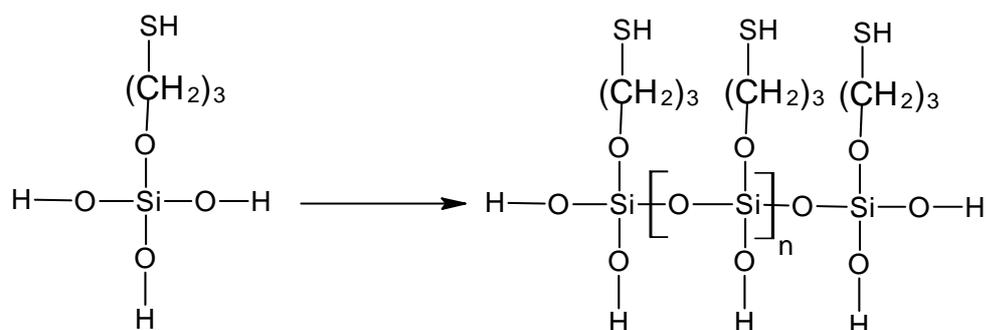
Para a produção da partícula de sílica organofuncionalizada utilizou-se como precursor o 3-mercaptopriltrimetoxissilano (MPTS), produzido pela Sigma Aldrich. A escolha deste precursor foi devido a presença do grupo tiol (-SH) na cadeia principal, pois foi condição ideal para melhorar a compatibilidade entre o polímero sulfonado e a sílica. Baseado em trabalhos anteriores, sabe-se que este grupo em presença de H₂O₂ sofre reação de oxidação, levando o grupo -SH a - SO₃H (TRAU, JOHNSTON e BATTERSBY, 2005; REN, SUN, *et al.*, 2006).

Para a produção da sílica utilizou-se a metodologia sol-gel. Em um frasco Schott de 100 mL foram colocados 80 mL de água com pequenas alíquotas de HCl 0,24M até pH 2,7 sobre uma placa de agitação magnética. Em seguida foram adicionados 10 mL de MPTS. Nesta etapa a solução ficou inicialmente insolúvel formando em seguida uma emulsão. Após 2 horas de reação a solução ficou incolor, completando o processo de hidrólise. Após 18 horas de agitação foram adicionados 100 µL de trietilamina (TEA). Esta etapa é chamada de condensação básica, onde o organossilano é polimerizado e transformado em microesferas. Após 30 minutos de reação observou-se a formação de microesferas de sílica organofuncionalizada. A mistura solução/ partícula foi centrifugada (2000 g por 5 minutos) e lavada exaustivamente com etanol em centrífuga (TRAU, JOHNSTON e BATTERSBY, 2005) e (TRAU, MILLER, *et al.*, 2005). As partículas obtidas foram secas em estufa a 60°C até massa constante. A reação de hidrólise e condensação pode ser representada pelo esquema a seguir:

Reação de Hidrólise



Reação de Condensação



Para a sulfonação da sílica organofuncionalizada foram colocados em um erlemmeyer de 50 mL, 0,3 g de MPTS na forma particulada e 10 g de H₂O₂ 10% m/m. Esta mistura foi colocada em ultrassom por 15 minutos para uma melhor dispersão das partículas. Em seguida a dispersão foi aquecida a 70°C sob agitação por 1 hora. O pó foi seco em estufa a 60°C até peso constante.

3.3.1.2 – Caracterização Sílica Mesoporosa Sulfonada

As partículas sintetizadas foram analisadas através do infravermelho (FTIR-ATR), DSC, IEC, Distribuição do Tamanho de Partícula e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.3.1.3 – Preparação da Membrana Híbrida PEI/ Sílica Sulfonada “ex-situ” (PEI/ SSSES)

As membranas híbridas foram preparadas a partir de uma solução polimérica de 11% m/m PEI ou PEIS em NMP adicionando 5% m/m de partículas de MPTS sulfonado. Os polímeros

sulfonados foram identificados como PEIS 08 (%S=0,03) e PEIS 10 (%S=1,09) preparados em reações anteriores. As membranas foram espalhadas em placa de vidro e secas em estufa a 100°C por 24h. As membranas foram removidas e lavadas com água microfiltrada e deionizada. As membranas foram protonadas com H₂SO₄ 0,5M a 80°C por 1h para em seguida serem testadas.

3.3.2 - Preparação da Membrana Híbrida PEI/ Sílica Sulfonada “in situ” (PEI/ SSIS)

Para a produção da partícula *in situ* à solução polimérica foi utilizado o método sol-gel baseados na literatura (NUNES, PEINEMANN, *et al.*, 1999; REN, SUN, *et al.*, 2006; JOSÉ e PRADO, 2008). O polímero foi primeiramente seco em estufa à 60°C até massa constante.

A solução polimérica de PEI/NMP a 11% m/m foi colocada em contato com o precursor de sílica diluído em NMP. Neste caso, a reação de hidrólise e condensação acontece *in situ*, ou seja, dentro da solução polimérica. Baseado nisto, em paralelo o MPTS foi diluído em NMP, sendo em seguida adicionado o HCl 0,24 M até pH \cong 2,7 para a hidrólise ácida do precursor. Em seguida foi realizada a mistura da solução polimérica ao MPTS diluído, por 24h a temperatura ambiente. A solução polimérica foi espalhada cuidadosamente em estufa à 100°C, por 12h em placas planas de vidro.

A oxidação do grupo tiol (-SH) em sulfônico (-SO₃H) foi realizada através de um banho com H₂O₂, 10% p/V, por 24h a 60°C. Decorrido este processo, as membranas obtidas foram colocadas em um recipiente de vidro, de forma retangular, preenchido com água, destilada e deionizada. Foram realizadas lavagens sucessivas para garantir a remoção do solvente residual. Como no caso anterior, as membranas foram protonadas com H₂SO₄ 0,5M a 80°C por 1h para em seguida serem testadas. O esquema para a preparação da membrana pode ser observado na Figura 33.

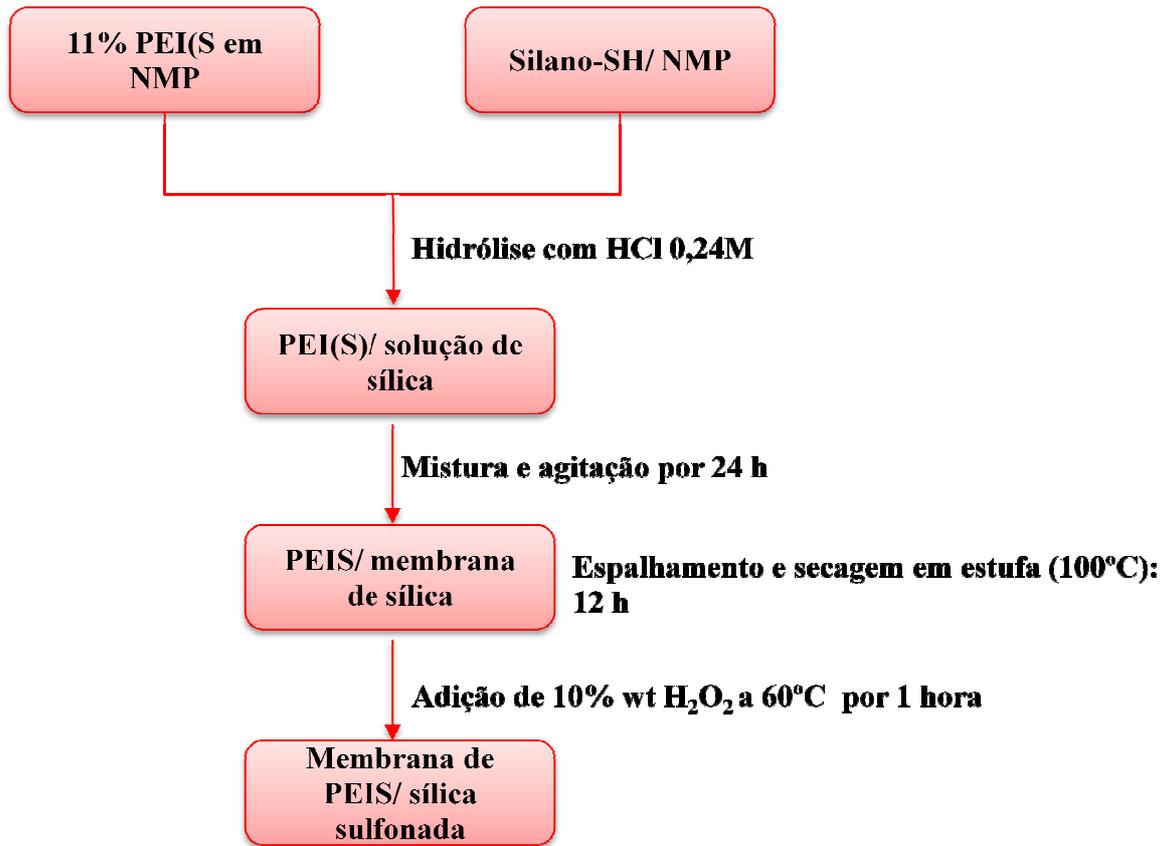


Figura 33 – Processo de preparação da membrana híbrida de PEI/ SSIS.

CAPÍTULO IV –

SULFONAÇÃO DA POLI (ÉTER IMIDA)

“Neste capítulo, os produtos obtidos de diferentes condições reacionais (tempo, temperatura e concentração de H_2SO_4) serão apresentados na forma de membranas (ou filmes) poliméricas, cujas propriedades físico-químicas e de transporte iônico serão avaliadas através da diálise e impedância eletroquímica.”

4.1 – Resultados e Discussão

4.1.1 - Sulfonação a poli (éter imida) com H_2SO_4 concentrado.

O mecanismo de sulfonação foi descrito por alguns autores. Segundo o mecanismo, o grupo sulfônico ataca preferencialmente na posição orto do grupo fenil-éter da cadeia (ver Figura 34). Como existem quatro possibilidades para o ataque do grupo sulfônico na cadeia, o controle da reação de sulfonação é algo bastante difícil.

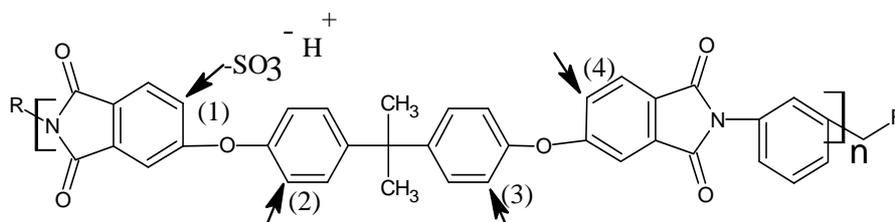


Figura 34 – Sulfonação da poli (éter imida) em quatro possíveis sítios de sulfonação.

WEISS *et al.* (2004) estudaram a cinética da reação de sulfonação da poli (éter cetona cetona), PEKK. Nesse trabalho foram propostos dois mecanismos para o ataque do grupo $-SO_3H$ nos sítios ativos do grupo fenil-éter. Nestes mecanismos são apresentados modelos de reações parcialmente ou totalmente sulfonadas por cada mero de PEKK. Analogamente podemos propor um modelo cinético para a inserção do grupo $-SO_3H$ na matriz da PEI. GILBERT e JONES (1956) discutiram em seus trabalhos a possibilidade acontecer reações paralelas durante a sulfonação. Estas reações podem produzir grupos sulfonas, quando geradas a partir

de agente sulfonante forte; dessulfonação, quando utilizado como agente sulfonante o H_2SO_4 diluído, e a formação de isômeros instáveis quando a relação temperatura/tempo reacional estiverem correspondendo a temperaturas baixas (próximas a $50^\circ C$) em um curto intervalo de tempo.

A rota utilizada para a sulfonação da PEI foi capaz de produzir polímeros com diferentes graus de sulfonação. Os resultados decorrentes das condições reacionais empregadas estão apresentados na Tabela 6. Baseado nesta tabela pode-se verificar que todos os polímeros desenvolvidos apresentaram a capacidade de troca iônica e teor de enxofre inferiores à membrana comercial Nafion[®]. Estes resultados informam que a rota utilizada para a sulfonação da PEI foi capaz de produzir polímeros com baixo teor de grupos sulfônicos.

Os resultados da Tabela 6 mostram que o grau de sulfonação é função da razão molar, tempo e temperatura. Através da técnica de Fluorescência de Raios-X e Capacidade de Troca Iônica confirmou-se a inserção do grupo funcional nas diferentes condições reacionais empregadas. Fazendo uma análise dos pontos centrais (PEIS 12, 13 e 14) e da condição reacional extra (PEIS 01, 04 e 10) pode-se observar que não existe uma linearidade nos resultados obtidos. Estes resultados mostram a dificuldade em se manter o controle reacional nas condições empregadas. Em relação aos polímeros obtidos, algumas membranas apresentaram flexibilidade e outras ficaram quebradiças. As membranas quebradiças foram novamente preparadas utilizando como solvente o NMP e em seguida foram secas em estufa a $100^\circ C$ por 12 horas.

Tabela 6 - Sulfonação da poli (éter imida) em diferentes condições reacionais.

Membranas	Razão Molar (H ₂ SO ₄ /PEI)	t (min.)	T (°C)	IEC(meq H ⁺ /g pol.) (±0,05)	%S	Obs
NAFION	-	-	-	1,0	0,80	a
PEI	-	-	-	0	0	a
PEIS 01	1:1	60	40	0,16	0,53	b
PEIS 02	0,5: 1	30	30	0,16	0,12	a
PEIS 03	1,5: 1	30	30	0,08	0,25	a
PEIS 04	1:1	60	40	0,42	0,39	a
PEIS 05	1,5: 1	120	60	0,42	0,95	b
PEIS 06	0,5: 1	120	60	0,25	0,01	a
PEIS 07	0,5: 1	30	60	n.a	0,09	b
PEIS 08	0,5: 1	120	30	0,08	0,03	a
PEIS 09	1,5: 1	120	30	0,29	0,48	b
PEIS 10	1:1	60	40	0,10	1,09	a, c
PEIS 11	1,5: 1	30	60	n.a	0,89	b
PEIS 12	1:1	75	45	0,33	0,06	a
PEIS 13	1:1	75	45	0,50	2,08	b, c
PEIS 14	1:1	75	45	0,30	0,38	b, c

a: filme flexível, b: filme quebradiço, c: filmes preparados com NMP

4.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das membranas de poli (éter imida) sulfonada foi verificada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As membranas planas foram analisadas tanto na superfície quanto na seção transversal. Pode-se observar que as membranas desenvolvidas apresentaram a morfologia característica de membranas densa e isotrópica (ver Figuras 35, 36 e 37). Este resultado mostra que no processo para a formação da membrana a evaporação do solvente não danificou a microestrutura do material. Pode-se dizer também que a transferência de massa, decorrente do processo de evaporação, foi eficiente para não permitir a produção de vazios. As membranas procedentes dos polímeros PEIS 09 e 10 apresentaram pequenos defeitos na sua superfície. Este fenômeno está associado ao processo de inversão de decorrente da evaporação do solvente volátil do grupo sulfônico (domínio hidrofílico) com a poli (éter imida) (domínio hidrofóbico) a temperatura ambiente. Na verdade, a água presente no ambiente proporciona uma interação desta com o grupo sulfônico, gerando assim regiões com defeitos no processo de evaporação do solvente.

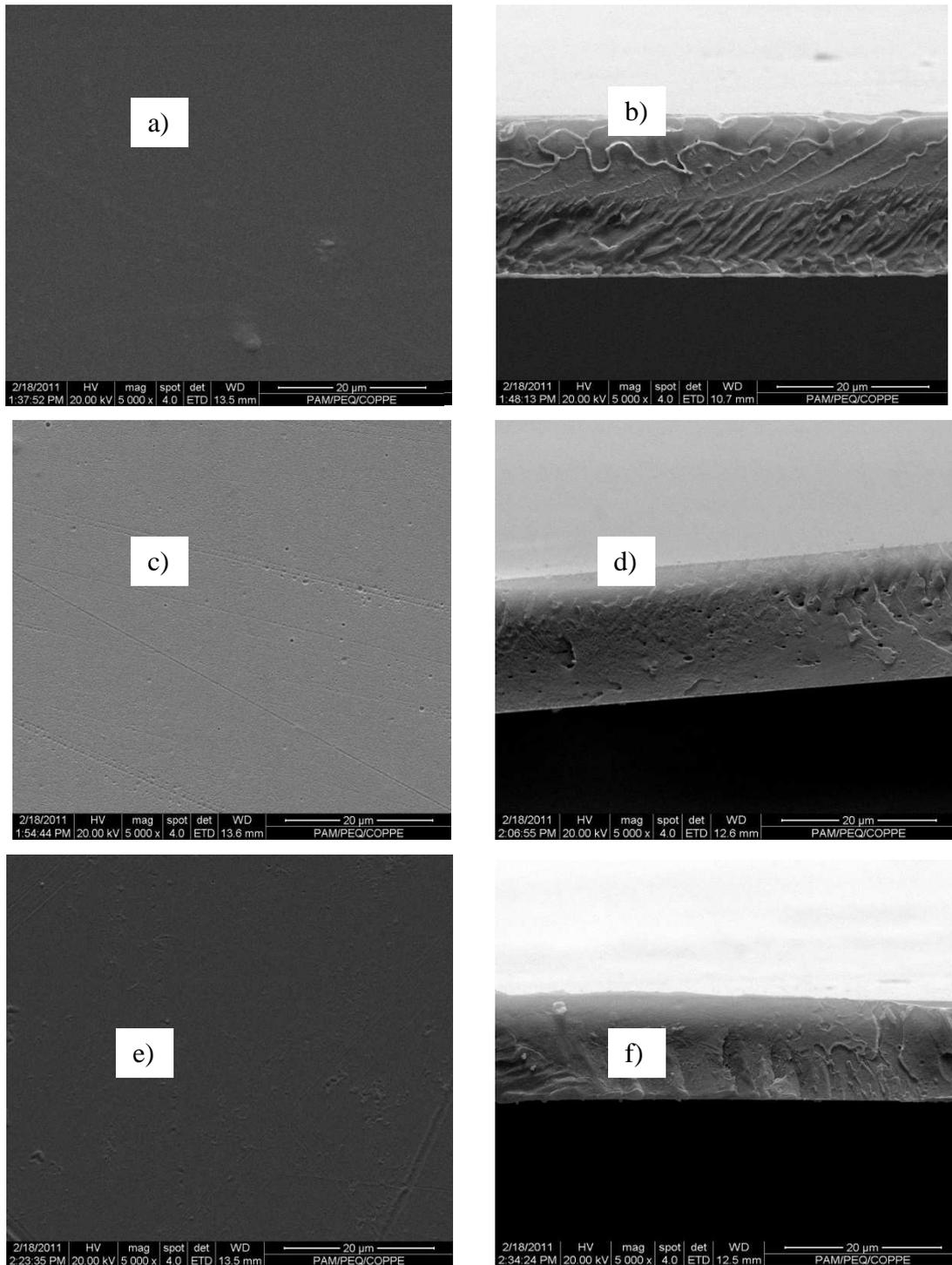


Figura 35- Fotomicrografia das membranas: a) PEI (superfície), b) PEI (seção transversal), c) PEIS 01 (superfície), d) PEIS 01 (seção transversal), e) PEIS 02 (superfície) e f) PEIS 02 (seção transversal).

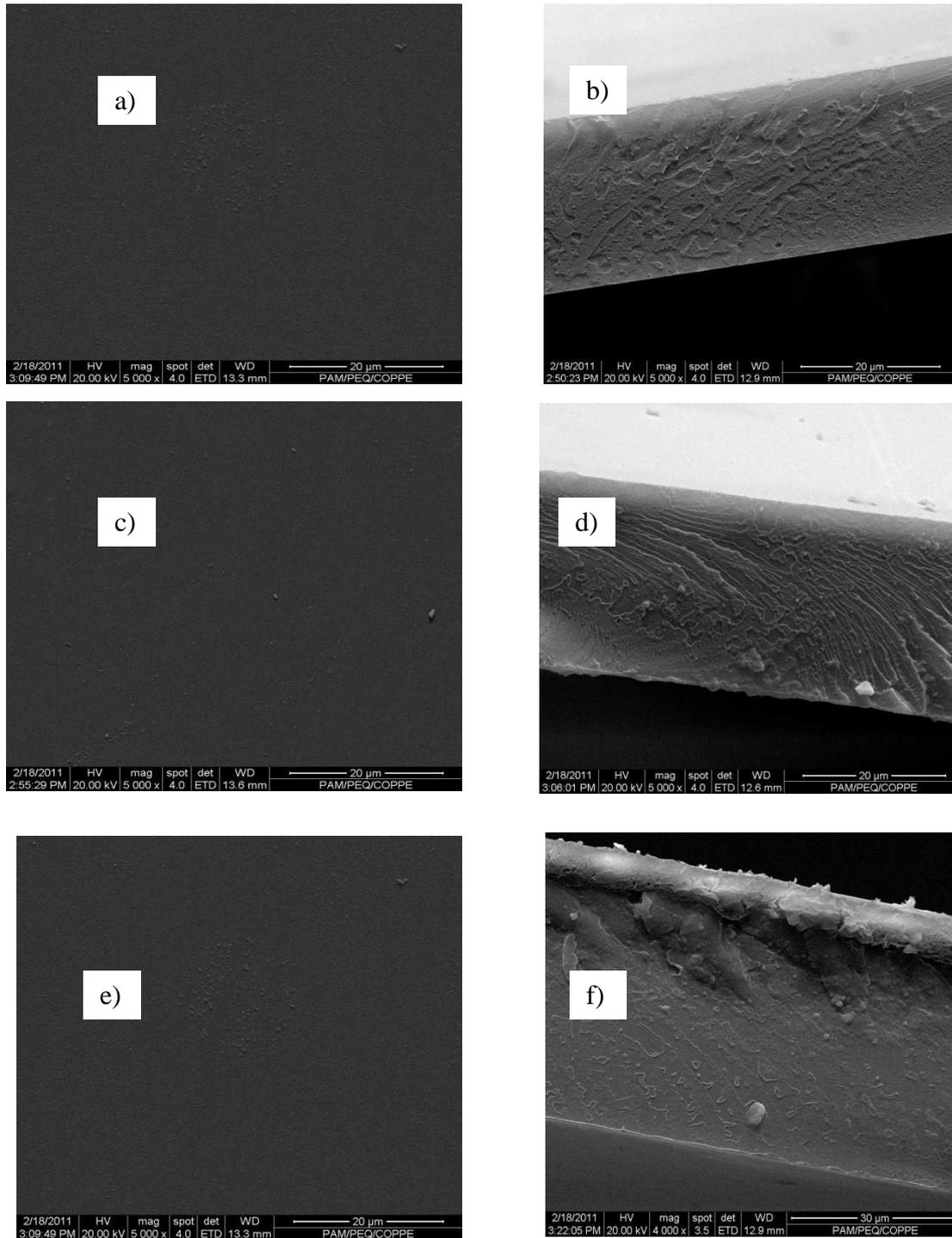


Figura 36 - Fotomicrografia das membranas: a) PEIS 04 (superfície), b) PEIS 04 (seção transversal), c) PEIS 06 (superfície), d) PEIS 06 (seção transversal), e) PEIS 08 (superfície) e f) PEIS 08 (seção transversal).

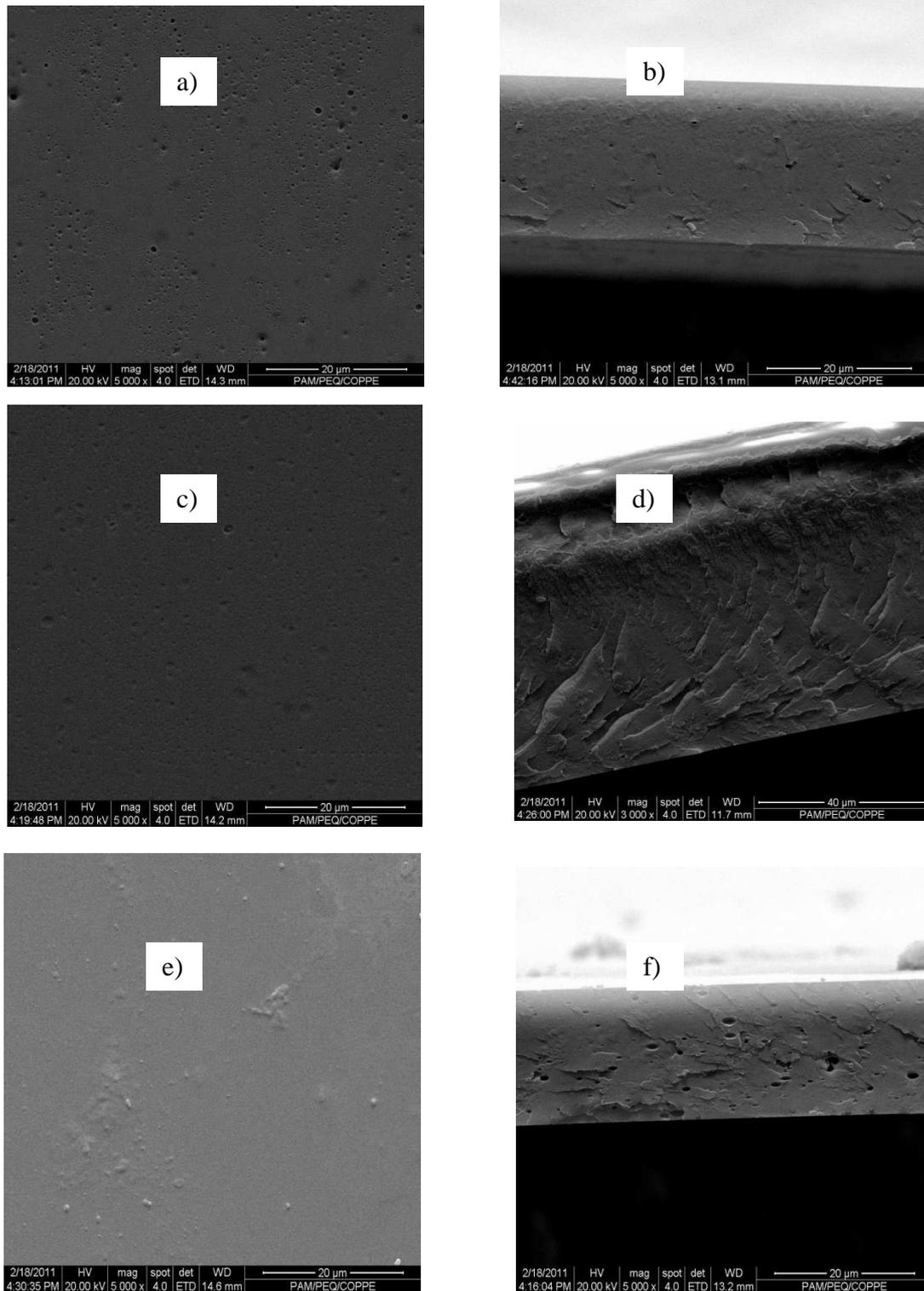


Figura 37 - Fotomicrografia das membranas: a) PEIS 09 (superfície), b) PEIS 09 (seção transversal), c) PEIS 10 (superfície), d) PEIS 10 (seção transversal), e) PEIS 12 (superfície) e f) PEIS 12 (seção transversal).

4.1.3 - Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Através da cromatografia de permeação em gel (GPC) foi possível verificar a distribuição da massa molar dos polímeros desenvolvidos (ver Tabela 7).

Tabela 7 - Resultados das massas molares encontrados para as amostras de PEI e PEIS.

Polímero	Mw (Da)	Balanco de Massa	IEC
PEI	77266	0	0
PEIS01	115074	37808	0,16
PEIS02	132193	54927	0,16
PEIS03	84545	7279	0,08
PEIS04	87072	9806	0,42
PEIS05	122843	45577	0,42
PEIS06	96877	19611	0,25
PEIS07	100707	23441	n.a
PEIS08	108123	30857	0,08
PEIS09	133849	56583	0,29
PEIS10	110651	33385	0,10
PEIS11	163400	86134	n.a
PEIS12	136845	59579	0,33
PEIS13	144643	67377	0,50
PEIS14	179039	101773	0,30

Pode-se verificar através desta análise que houve um aumento significativo da massa molar do polímero após o processo de sulfonação. Baseado nestes resultados foi realizado o balanço de massa para verificar a quantidade de grupos sulfônicos e o número de sítios ativos presentes em cada amostra:

- Se 1 mero de PEI equivale 594,61Da, logo 77266 Da de PEI equivalem 129,94 meros. Cada grupo sulfônico (-SO₃H) equivale 81 Da, então calculando a massa molar cada mero de 1 até quatro sítios pode ser visualizado na Tabela 8:

Tabela 8 - Massa Molar do mero da Poli (éter imida) Sulfonada com diferentes sítios de sulfonação.

Sítios de Sulfonação na Poli (éter imida)	Massa Molar (Da)
1 Sítio	675,61
2 Sítios	756,61
3 Sítios	837,61
4 Sítios	918,61

Baseando-se na Tabela 8 pode-se calcular a massa molar da poli (éter imida) com diferentes sítios de sulfonação (Tabela 9):

Tabela 9 - Massa Molar da Poli (éter imida) Sulfonada com diferentes sítios de sulfonação.

Poli (éter imida) Sulfonada	Massa Molar (Da)
1 Sítio	87788
2 Sítios	98314
3 Sítios	108839
4 Sítios	119364

A análise realizada pelo GPC mostrou que a reação de sulfonação proporcionou um aumento na massa molar do polímero. Segundo BILLMEYER (2004), a inserção de grupos polares pode proporcionar um aumento na massa molar, no entanto se houver um rearranjo na organização das cadeias, o valor real da massa molar calculado pela análise de GPC pode não ser o real.

Uma das formas para determinar a massa molar em polieletrólitos é o GPC, onde o polímero é dissolvido em um solvente com sal de lítio. Para obter uma melhor compreensão da organização das cadeias poliméricas, foi realizada uma nova análise da massa molar destes polímeros utilizando como solvente o NMP com LiBr. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10. Baseado neste resultados pode-se verificar uma redução na massa molar do

polímero em até quatro vezes. Este resultado levanta a hipótese de que a sulfonação da poli(éter imida) proporcionou a formação de emaranhados iônicos, formando *entanglements* (RUBINSTEIN, COLBY e DOBRYNIN, 1995). A Figura 38 apresenta o arranjo de um polieletrólito na forma de *entanglement*. Neste arranjo as cadeias se encontram entrelaçadas, podendo então dar uma aparência de um maior volume hidrodinâmico.

Tabela 10 - Resultados das massas molares encontrados para as amostras de PEI e PEIS.

Polímero	Mw (Da) (NMP)	Mw (Da) (NMP/ LiBr)	IEC
PEI	77266	71703	0
PEIS01	115074	48771	0,16
PEIS02	132193	65404	0,16
PEIS03	84545	65680	0,08
PEIS04	87072	57255	0,42
PEIS05	122843	54035	0,42
PEIS06	96877	n.a	0,25
PEIS07	100707	63767	n.a
PEIS08	108123	64952	0,08
PEIS09	133849	48669	0,29
PEIS10	110651	55771	0,10
PEIS11	163400	46103	n.a
PEIS12	136845	48763	0,33
PEIS13	144643	47915	0,50
PEIS14	179039	54506	0,30

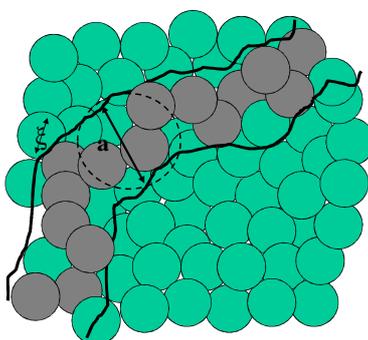


Figura 38 – Representação gráfica de uma solução de polieletrólito diluída na forma de *entanglement*.

4.1.4 – Análise Térmica (DSC e TGA)

A estabilidade térmica das membranas de poli (éter imida) sulfonada foi avaliada através do TGA e DSC. A variação da massa do polímero no processo de degradação térmica em diferentes faixas de temperatura pode ser verificada através da Figura 39. Nas regiões analisadas foi possível identificar algumas etapas de degradação térmica. No primeiro aquecimento pode-se verificar a perda de água na região de 50-100°C. A presença de água no polímero é um indício de um aumento em sua hidrofiliicidade decorrente do processo da sulfonação. Após a etapa de evaporação da água superficial é possível observar outra etapa de degradação na faixa de 100-350°C decorrente da dessulfonação do polímero que leva a perda dos gases SO_2 e SO_3 . A outra etapa de degradação está relacionada a decomposição da cadeia carbônica da PEI na faixa de 400-700°C. Verifica-se que os polímeros que apresentaram o maior teor de enxofre conseguiram manter a estabilidade térmica do material até 600°C. Nesta faixa de temperatura os outros polímeros mantiveram a estabilidade térmica da PEI. Através da Tabela 11 pode-se verificar que a Nafion® apresenta uma boa retenção do grupo sulfônico até 350°C, porém na etapa de degradação a estabilidade térmica do polímero fica comprometida. Pela mesma tabela, observa-se que a PEI apresenta boa estabilidade térmica mesmo após o processo de modificação química (sulfonação).

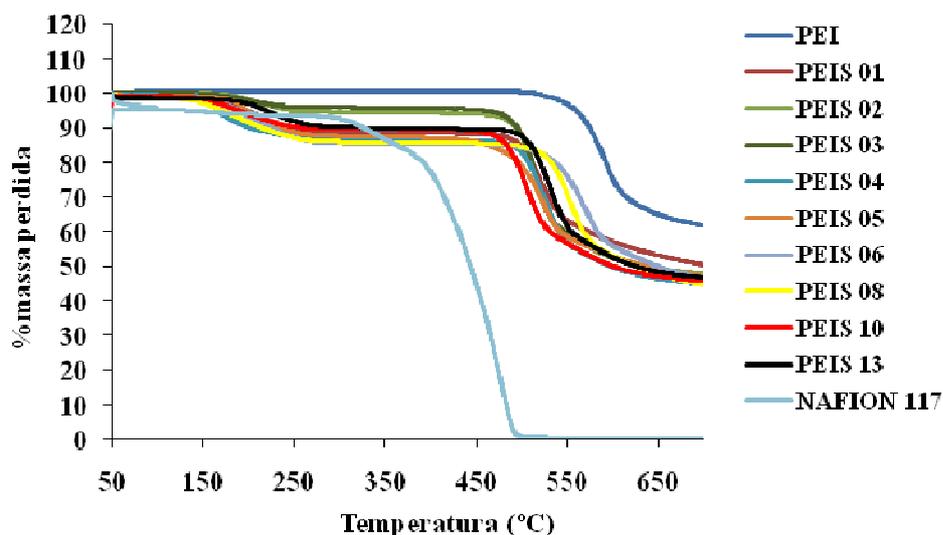


Figura 39 - Termogravimetria das membranas de poli (éter imida) sulfonada.

Através da Tabela 11 pode-se verificar que os polímeros PEIS 02 e 03 que apresentaram a mesma temperatura e tempo reacional, 30°C e 30 min., apresentaram as menores perdas de massa em todo intervalo de degradação térmica. Este resultado indica que nestes polímeros a sulfonação não foi capaz de afetar drasticamente a estabilidade térmica da PEI. Os polímeros PEIS 05 e 06, que apresentaram a mesma temperatura e tempo reacional, 60°C e 120 min, apresentaram a mesma característica de degradação térmica. Estes resultados mostram que o aumento da concentração de agente sulfonante para ambos os casos não alterou a estabilidade térmica do polímero. Pode-se perceber que a temperatura e o tempo reacional são os que mais influenciam na termoestabilidade. Fixando a razão de agente sulfonante em 0,5, o tempo reacional em 120 min. e variando-se a temperatura reacional de 30 para 60°C temos os polímeros PEIS 08 e 06. Estes polímeros exibiram as maiores perdas de massa decorrentes da presença do grupo sulfônico na faixa de 200-400°C. Dessa forma, pode-se dizer que o aumento da temperatura reacional de 30-60°C não impactou significativamente na estabilidade térmica do polímero.

Tabela 11 - Percentual de massa perdida dos compostos em diferentes temperaturas.

Membranas	Massa Perdida (%)						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
PEI	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,5	38,2
PEIS 01	1,1	5,6	11,7	12,0	16,0	43,1	49,9
PEIS 02	0,6	2,5	6,1	6,5	13,3	48,0	52,6
PEIS 03	0,8	2,3	5,5	5,7	14,1	47,4	52,6
PEIS 04	0,7	9,9	13,5	13,9	17,3	50,3	55,2
PEIS 05	1,9	5,4	12,1	12,7	13,8	40,4	48,6
PEIS 06	1,8	6,6	14,4	14,6	15,7	44,0	53,4
PEIS 08	1,3	8,3	14,0	14,2	15,4	46,9	55,3
PEIS 10	0,8	6,0	10,1	10,4	23,4	49,9	54,3
PEIS 13	1,3	3,0	9,7	10,2	12,4	47,3	53,3
NAFION 117	4,6	6,1	7,4	22,6	99,2	99,8	99,9

Através do DSC pode-se verificar que a sulfonação dos polímeros promoveu uma redução na temperatura de transição vítrea das membranas (Tabela 12). Estes resultados mostram que a presença do grupo sulfônico na cadeia do polímero proporcionou uma desordem estrutural na cadeia polimérica. Percebe-se que existe uma relação entre a mobilidade segmental e o teor

de grupo sulfônico presente na estrutura do polímero. De fato, a presença de grupos polares na estrutura do polímero tende a aproximar fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias. No caso da PEI, a presença do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ em diferentes concentrações e organizações na cadeia polimérica podem levar a um arranjo espacial que pode gerar regiões mais empacotadas que outras. Outra conclusão para este fato também pode ser discutida a partir da ocorrência de interações iônicas entre os grupos sulfônicos. No entanto, neste trabalho observou-se que as membranas apresentaram uma redução na Tg em torno de 60°C, discordando a afirmação anteriormente feita. Como os polímeros modificados comportam-se como polieletrólitos, pode-se dizer que o decréscimo da massa molar e da Tg, mostram que o polímero sofreu degradação no processo de sulfonação. A degradação da cadeia pode indicar que o polímero apresenta diferentes localizações na terminação da cadeia, sendo assim, a Tg sofrerá um decréscimo. Em alguns materiais não foi possível observar a transição vítrea, principalmente devido à formação desses aglomerados iônicos. SILVA *et al* (2008) observaram a redução da Tg da PEI quando esta foi sulfonada com o sulfato de acetila. Por ser este um agente de sulfonação menos enérgico observou-se que a redução da Tg não ultrapassou a 20°C.

Tabela 12 - Resultados de Tg encontrados para as amostras de PEI e PEIS.

MEMBRANAS	Tg (°C)	%S
PEI	218,80	0
PEIS 01	144,50	0,53
PEIS 02	169,70	0,12
PEIS 03	165,14	0,25
PEIS 04	172,21	0,39
PEIS 05	153,50	0,95
PEIS 06	n.a	0,01
PEIS 07	n.a	0,09
PEIS 08	n.o	0,03
PEIS 09	153,80	0,48
PEIS 10	n.o	1,09
PEIS 11	n.o	0,89
PEIS 12	85,64	0,06
PEIS 13	n.o	2,08
PEIS 14	n.o	0,38

n.a: não avaliado; n.o: não observado

4.1.5 – Espectroscopia de Infravermelho por Reflectância Atenuada (ATR).

Para uma melhor compreensão da modificação química ocasionada pela sulfonação da poli (éter imida), foram verificados os espectros nas membranas planas. A Figura 40 apresenta os espectros de infravermelho da PEI e PEIS na região de 1600-1800 cm^{-1} . Pode-se verificar que todas as absorbâncias dos grupos funcionais do polímero são afetadas com a sulfonação. A poli (éter imida) apresenta na região de 1777-1720 cm^{-1} , banda característica da vibração das carbonilas, presentes no grupamento imida (BASTOS, 2005; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005; VARMA, LAKSHMI e BHATTACHARYA, 2006). Contudo, com a sulfonação dos polímeros observou-se uma redução na banda de absorção e alargamento do pico na região de 1700-1650 cm^{-1} . A redução na banda característica do estiramento da carbonila é ocasionada pela ligação de hidrogênio intramolecular entre a carbonila do grupo imida e a hidroxila do grupo sulfônico (HAN, JANG, *et al.*, 2005; BASTOS, 2005).

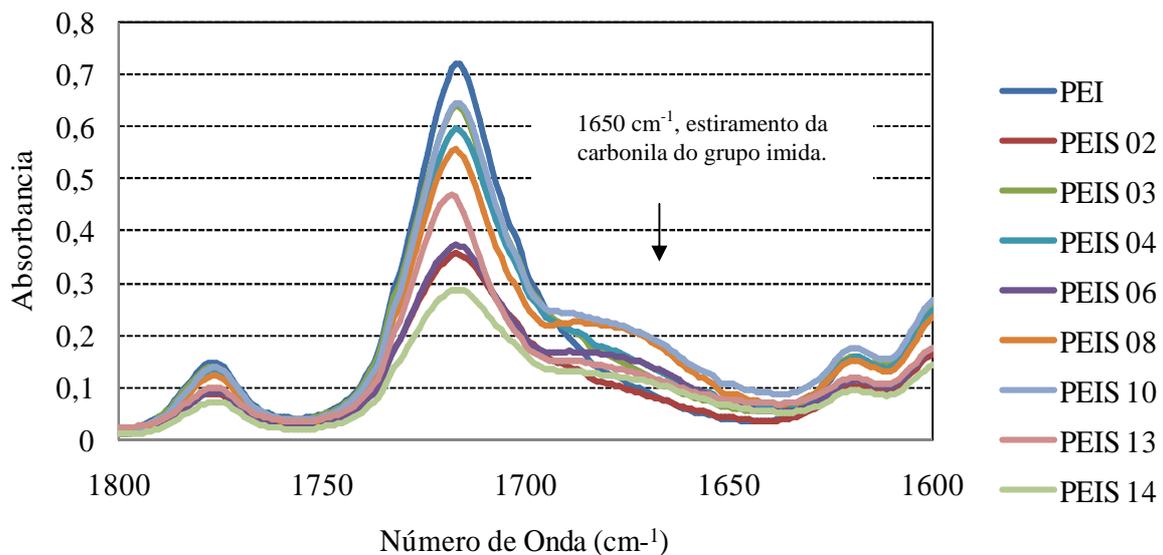


Figura 40 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas de poli (éter imida) sulfonada na região de 1600-1800 cm^{-1} .

Na Figura 41 é apresentado o espectro de infravermelho na região de 900-1400 cm^{-1} . Nesta região observa-se a redução da banda de absorção em torno de 1360 cm^{-1} , quando o polímero é sulfonado. Em poliimidas ftálicas ocorre o estiramento da ligação-CN do grupo imida na região de 1370-1300 cm^{-1} . Baseado no resultado apresentado pode-se dizer que a presença do grupo sulfônico na matriz da PEI possibilitou uma interação $\text{SO}_3\text{H}: \text{N}-\text{C}=\text{O}$. JIAN *et al.*

(2007) apresentaram em seu trabalho a possibilidade de formação de complexos ácido-base da poli (éter imida) com materiais sulfonados. Este fenômeno ocorre através da interação do nitrogênio do grupo imida e o grupo sulfônico (MERCIER, GENIES, *et al.*, 2001). Baseado nisso pode-se compreender a formação de um ombro na região de 1680 cm^{-1} , característico da deformação causada pela interação do grupo sulfônico com o grupamento imida. Isto indica que nestes materiais pode acontecer a formação do complexo ácido-base. SILVA (2006) em sua dissertação de mestrado verificou a ocorrência de um pico na mesma região observada neste trabalho, porém a análise foi realizada com o polímero em solução de CHCl_3 .

A sulfonação do polímero proporcionou uma redução na banda de absorção na faixa de $1125\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. Nesta região pode-se destacar o estiramento assimétrico da ligação C-O-C em 1250 cm^{-1} . Em 1090 cm^{-1} também pode-se destacar a redução da banda característica do estiramento do grupo sulfônico.

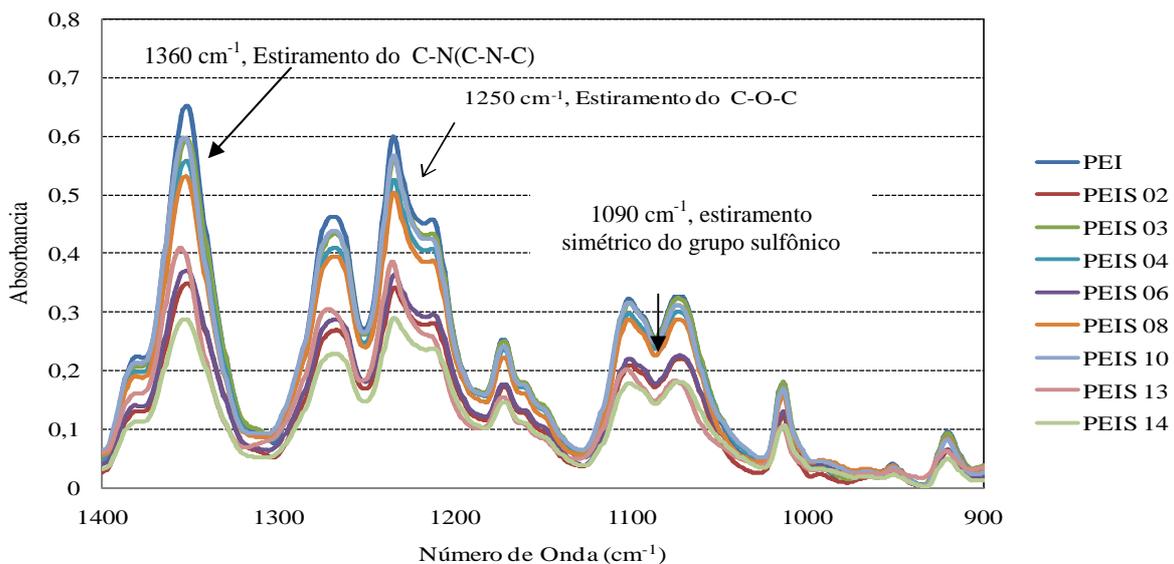


Figura 41 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas de poli (éter imida) sulfonada, PEIS.

Na Figura 42 é apresentado o espectro de infravermelho na região de 650-900 cm^{-1} . Na região de 770-735 cm^{-1} observa-se redução da banda de absorção decorrente da deformação angular de 4 hidrogênios adjacentes (anéis orto-substituídos). Na região de 860-800 cm^{-1} ocorre a deformação angular do anel aromático tetra-substituído (THAKURTA, 2009).

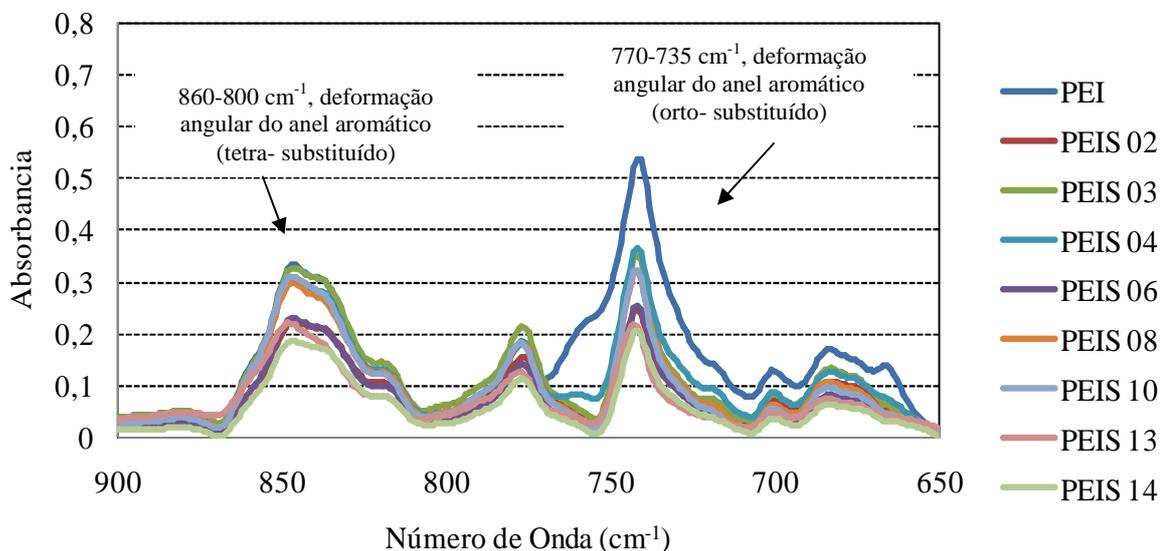


Figura 42 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas de poli (éter imida) sulfonada na região de 650-900 cm^{-1} .

4.1.6 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A avaliação da estabilidade química da reação em relação à cisão hidrolítica, foi verificada através da análise de ressonância magnética nuclear (RMN). O principal objetivo desta técnica foi avaliar a possível hidrólise entre o nitrogênio do grupo imida e o hidrogênio do grupo sulfônico. Conforme apresentado do capítulo II, a reação de sulfonação em um polímero básico pode gerar a formação de um complexo ácido-base, através da forte ligação de hidrogênio. MERCIER *et al.* (2001) realizaram um estudo sobre a estabilidade das poliimidas sulfonadas em meio aquoso. Neste estudo, a estabilidade dos polímeros na forma ftálica e naftalênica foi avaliada através da técnica de RMN em ^{13}C . A PEIS, comparada a uma poliimida ftálica, apresenta carbonilas do grupo imida na região de 166,56 e 166,40 ppm, respectivamente. Quando acontece a hidrólise do polímero, o grupo imida pode ser convertido em ácido-amídico e em casos extremos a ácido dicarboxílico, gerando um deslocamento das regiões observadas.

Neste trabalho, observou-se que todos os polímeros sulfonados (PEIS) apresentaram espectros semelhantes ao polímero precursor não modificado, descartando a possibilidade de cisão do grupo imida. A Figura 43 ilustra o RMN da PEI e PEIS 01.

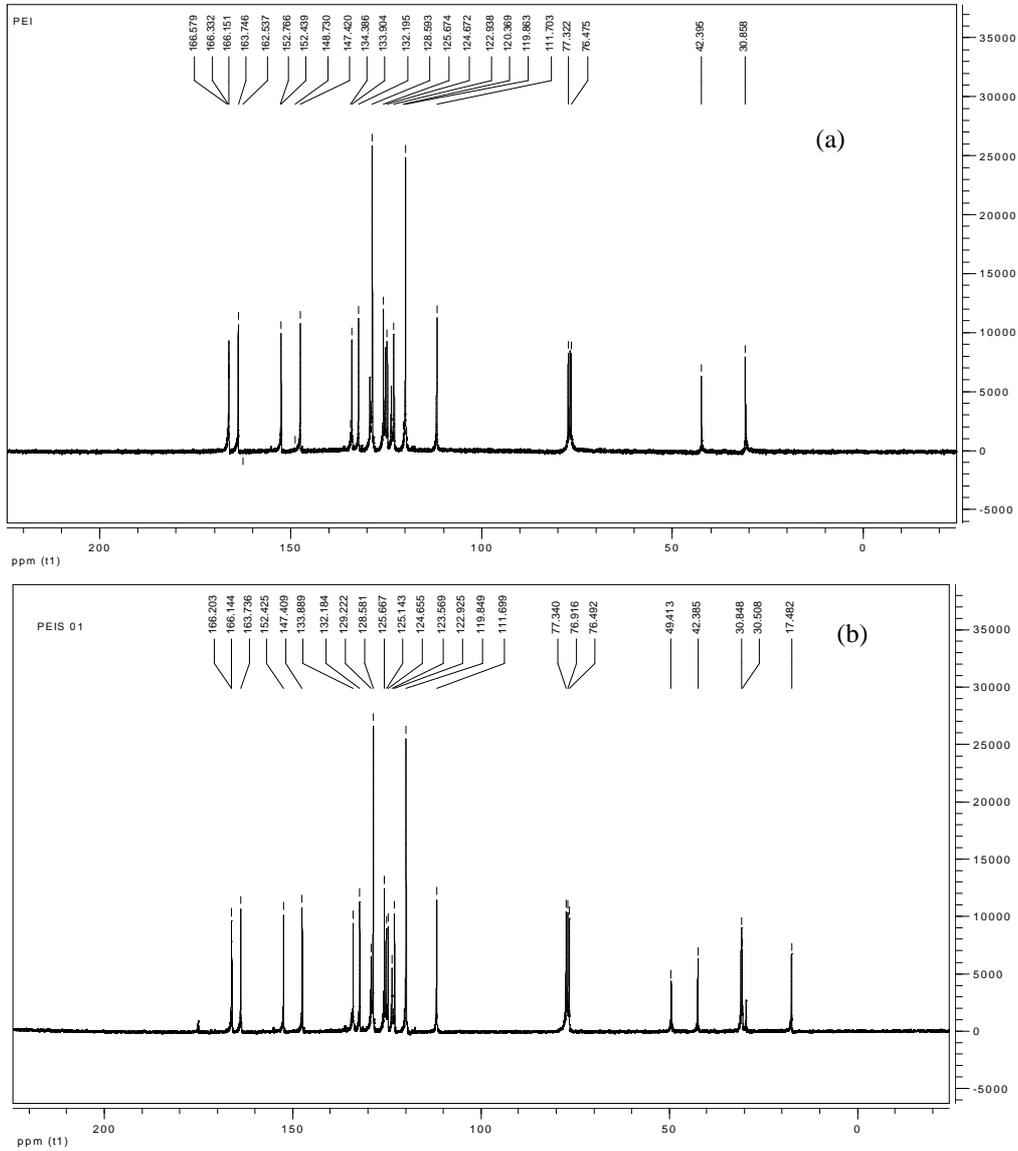


Figura 43– Ressonância magnética nuclear em ^{13}C (a) PEI e (b) PEIS 01.

4.1.7 - Transporte Iônico das Membranas Sulfonadas.

Baseado nos resultados de teores de grupo sulfônico presentes na membrana foram selecionadas duas membranas PEIS 08 e 10 para o teste de diálise, em NaCl/ HCl 0,1N. As membranas foram selecionadas de acordo com o seu grau de sulfonação, menor e maior %S entre as membranas que não formaram filmes quebradiços (PEIS 08 e PEIS 10). O transporte de íons nestas membranas foi comparado com o da membrana comercial NAFION (ver Figura 44). A morfologia deste material, associado a sua mobilidade segmental, contribuiu para um aumento no transporte de prótons a temperatura ambiente. Pode-se verificar que as membranas de poli (éter imida) sulfonada, submetidas ao mesmo condicionamento apresentaram um menor desempenho no transporte de prótons. Quanto à hidrofiliicidade das membranas de PEIS, foi verificado que todas apresentaram baixa sorção em água, quanto condicionados em até 48 horas a temperatura ambiente. Dessa forma, pode-se dizer que o baixo grau de sulfonação e a baixa hidrofiliicidade da matriz polimérica contribuíram para que houvesse um baixo transporte de prótons na PEIS.

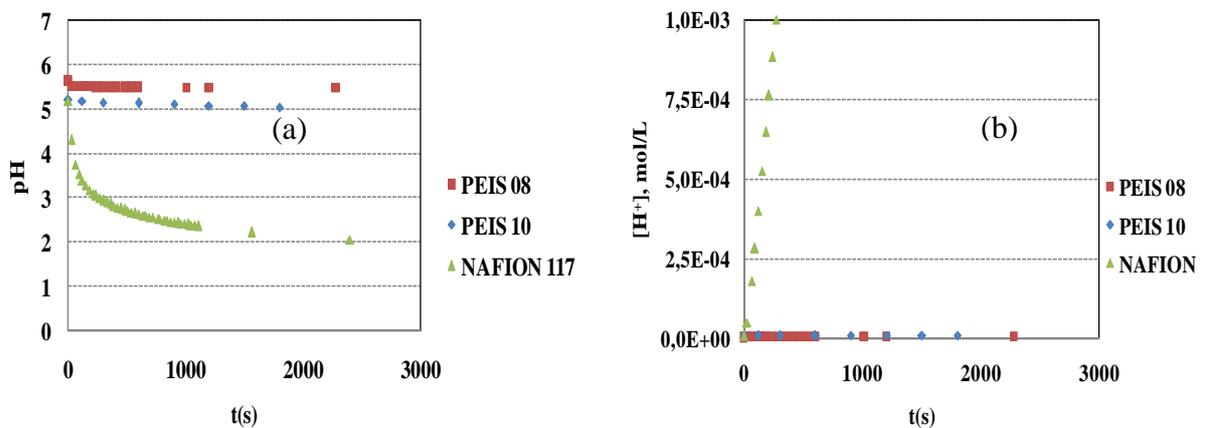


Figura 44 - Avaliação da diálise de NaCl/ HCl 0,1N nas membranas Nafion 117 (%S=0,79), PEIS 08 (%S= 0,03) e PEIS 10 (%S= 1,09) (a) pH vc tempo e (b) [H⁺] vs tempo.

Da mesma maneira, pode-se dizer que a baixa permeabilidade de prótons na poli (éter imida) sulfonada pode estar associada à presença de canais estreitos e com baixa conectividade que dificultam o transporte veicular através da água.

4.1.7.1- Modelagem da Diálise nas membranas de poli (éter imida) sulfonada, PEIS.

Utilizando os dados experimentais como dados de entrada para encontrar o modelo de transporte nas membranas de poli (éter imida) sulfonada pode-se estimar os coeficientes de difusão de prótons. Para a PEIS 08 utilizou-se como chute inicial o coeficiente de difusão calculado pela expressão de SATA, descrito no capítulo III. O valor inicial utilizado foi de $6,29 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, e o valor que o modelo calculou foi $7,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Foi verificado que para membrana de PEIS 08 o modelo só é adequado para intervalos de tempos muito curtos (ver Figura 45).

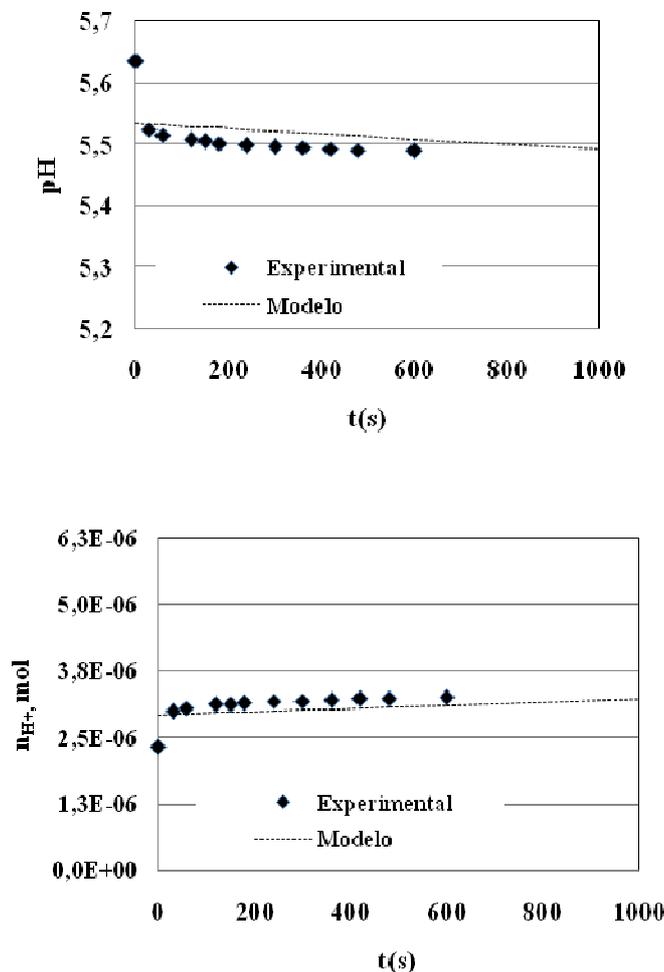


Figura 45 – Modelagem da Diálise da PEIS 08: (a) pH vs t e (b) n_{H^+} vs t.

Para a PEIS 10 utilizou-se como chute inicial o valor $5,86 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, e a estimativa do modelo para o cálculo da difusividade foi de $2,99 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Baseado nestes dados o modelo estimou o pH e o número de moles de H^+ que atravessam a membrana PEIS 10 (ver Figura 46).

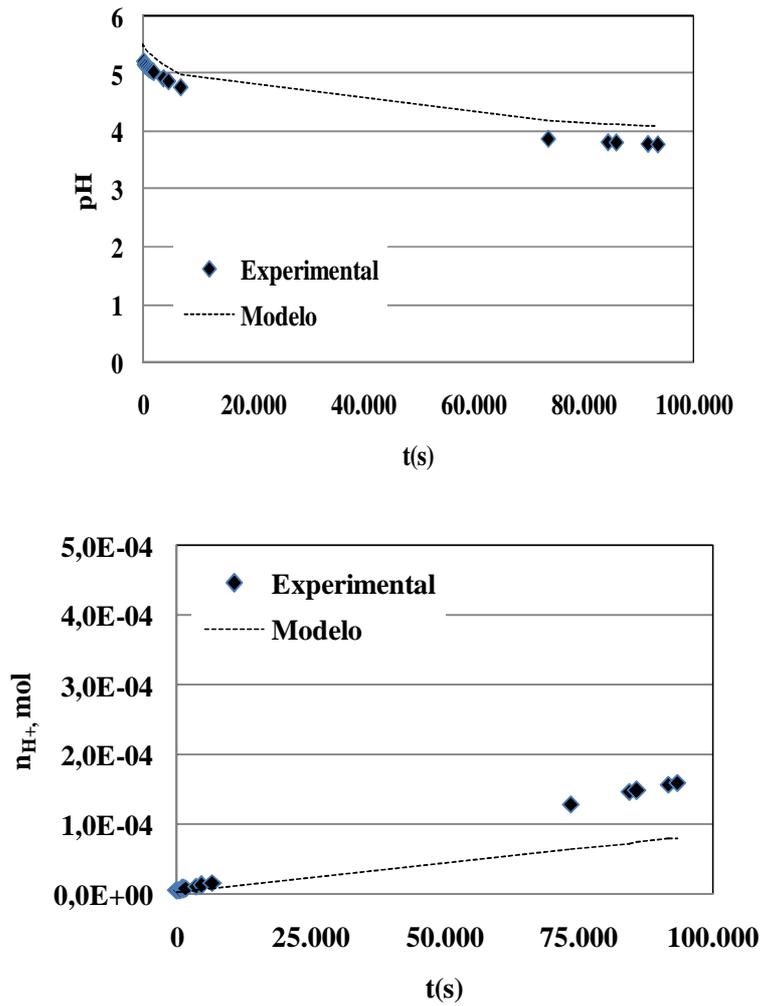


Figura 46 - Modelagem da Diálise da PEIS 10: (a) pH vs t e (b) n_{H^+} vs t.

Para a Nafion 117, o valor calculado para a difusividade foi $1,39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, que foi usado como chute inicial. O coeficiente de difusão calculado pelo modelo foi $8,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Com este valor o modelo se mostrou adequado e estimou os valores de pH e números de moles de H^+ que são transportados para a célula salina (ver Figura 47).

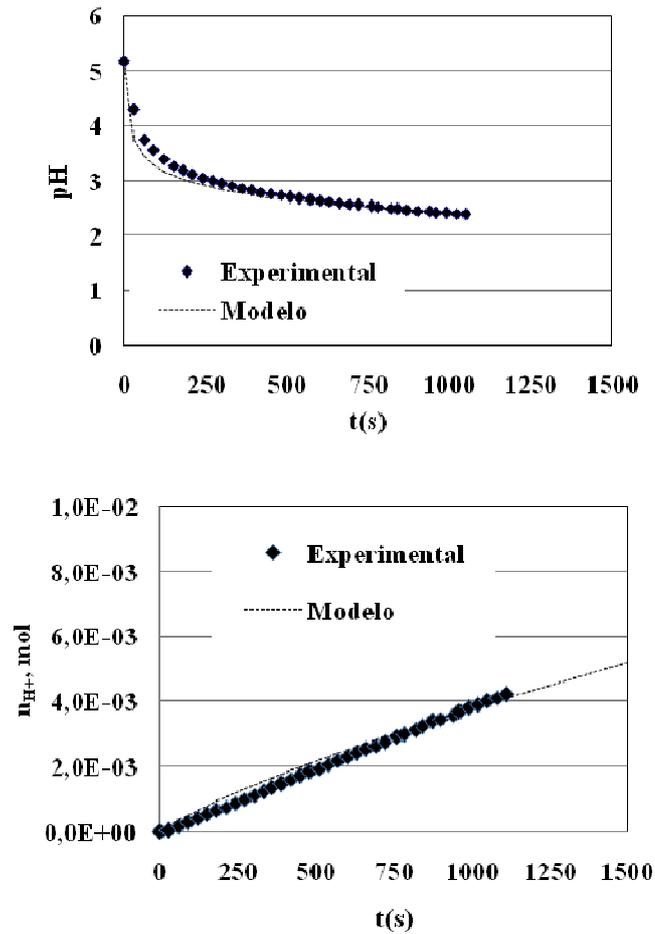


Figura 47 - Modelagem da Diálise da Nafion 117: (a) pH vs t e (b) n_{H^+} vs t.

Como pode ser observado, os valores estimados mostram que as membranas de poli (éter imida) sulfonada apresentam uma baixa difusão aos prótons, em relação à membrana comercial Nafion. É válido reforçar que todos os experimentos de diálise foram realizados a temperatura ambiente.

4.1.8 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para avaliar o comportamento da PEI como membrana trocadora de prótons, as membranas desenvolvidas foram avaliadas pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Para este teste foi utilizada a membrana do polímero PEIS 08 que apresentou um baixo teor de grupo sulfônico (%S=0,03). As análises foram realizadas em diferentes temperaturas feitas a 30, 50 e 80°C com 100% U. R.

Através da Figura 48 pode-se verificar que o diagrama de Nyquist apresentado assemelha-se ao circuito de Randles, conforme discutido no capítulo II. Através do tratamento da metodologia empregada pode-se observar o aumento da condutividade protônica com a temperatura (MACDONALD, 1987).

Os valores de impedância referentes a resistência à transferência de carga mostram que a PEIS 08 apresenta um comportamento de um material eletricamente resistivo. Verifica-se que a 30°C o diagrama de Nyquist apresenta um grande semicírculo, e que a resistência a transferência de carga é muito alta. Este resultado está relacionado com a microestrutura da PEI, que impossibilita a sua mobilidade segmental em temperatura ambiente. Observa-se que em baixas frequências a inclinação apresenta uma pequena extensão. Isto mostra que nesta região o efeito de polarização relacionado à transferência de carga não é muito extensa. O aumento da temperatura de 30-80°C proporcionou uma redução na resistência ao transporte difusivo. Este fato está relacionado com a mobilidade segmental do polímero. Com o aumento da temperatura as cadeias poliméricas se rearranjam ou passam por um processo de relaxação (RODRIGUEZ, COHEN, *et al.*, 2003).

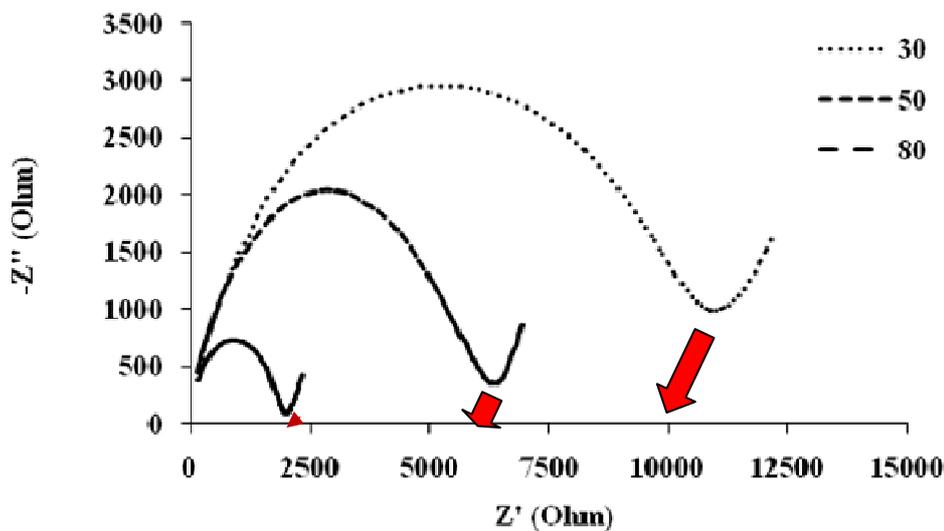
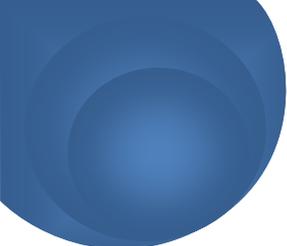


Figura 48 - EIE da membrana PEIS 08 em diferentes temperaturas.



CAPÍTULO V –

MEMBRANAS COMPÓSITAS DE POLI (ÉTER IMIDA) COM PARTÍCULAS CONDUTORAS

5.1 – Introdução

Com a finalidade de entender melhor o comportamento do transporte iônico nas membranas de poli (éter imida) sulfonada, foi proposto o desenvolvimento de membranas compósitas deste material com partículas de resina de troca catiônica. O preparo destas membranas foi baseado em um estudo anterior realizado por BASTOS [2005], que avaliou a utilização deste material para transporte iônico. Neste estudo foram desenvolvidas membranas planas com diferentes concentrações de resina de troca iônica pulverizada.

5.2 – Resultados e Discussão

5.2.1 – Caracterização das resinas de troca iônica

Após o processo de pulverização da resina A35 foi possível a obtenção de partículas de tamanhos diferentes. As resinas foram separadas por faixa de granulometria em peneiras vibratórias, com mesh na faixa de: 45, 75, 125, 250 e 425 μm . As resinas retidas em cada peneira foram analisadas quanto à distribuição do tamanho de partícula no MALVERN.

A Figura 49 mostra que as resinas podem ser classificadas em 3 faixas de distribuição para as partículas igual a, b e c, respectivamente. A resina a corresponde à resina com menor tamanho de partícula, onde 90% das partículas se encontram em torno de 55,51 μm . A resina b corresponde à resina com o tamanho intermediário, onde 90% das partículas se encontram em torno de 185 μm . A resina c corresponde à resina com o maior tamanho de partícula, onde 90% das partículas se encontram em torno de 284,62 μm .

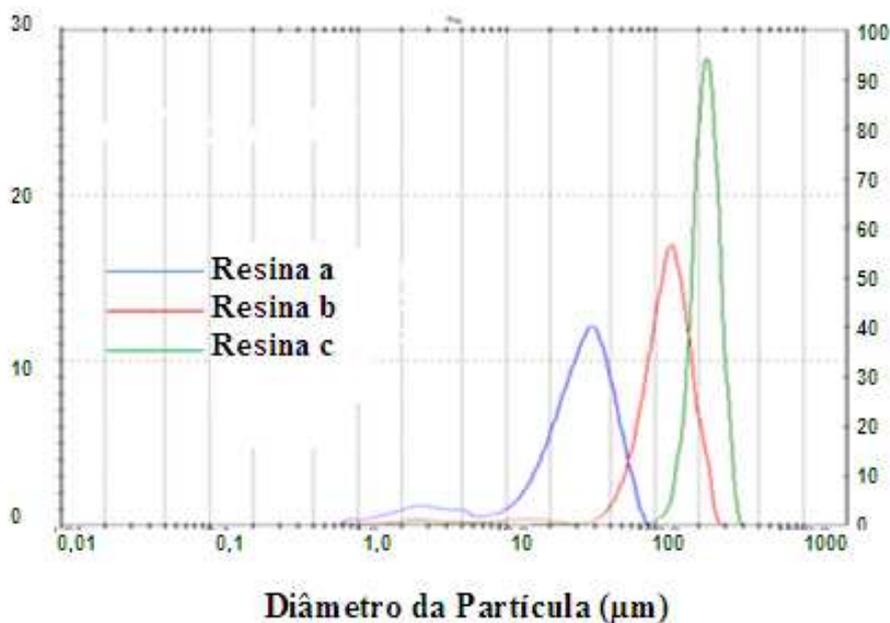


Figura 49 - Distribuição de Tamanho das Resinas Catiônicas trituradas.

A Tabela 13 apresenta a capacidade de troca iônica das resinas. Pode-se verificar que as resinas trituradas apresentaram o IEC inferior ao da resina em grão. Este resultado mostra que o processo de pulverização provocou uma redução do número de sítios ativos na resina.

Tabela 13 - Capacidade de Troca Iônica das resinas em forma de pó.

<i>Resina A35 (µm)</i>	<i>IEC (meq H⁺/g resina)</i>
RESINA < 45	3,750
RESINA 75-100	3,750
RESINA 150-250	3,750
RESINA 250-425	4,167
RESINA GRÃO	5,000

Através da espectroscopia do infravermelho pode-se verificar na região de 3465 cm^{-1} uma menor intensidade na absorção da hidroxila e em 1700 cm^{-1} uma menor absorção do grupamento vinila presente na resina catiônica de estireno-divinilbenzeno (ver Figura 50). Este resultado mostra que a redução do tamanho da partícula não foi capaz de danificar a estrutura do material.

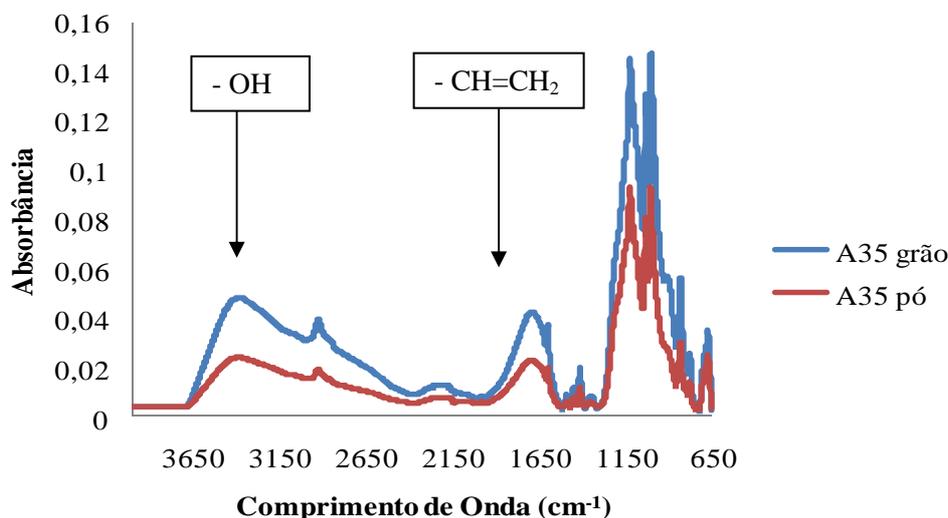


Figura 50 - Espectros de FTIR da resina catiônica A35 nas formas granulada e em pó.

5.2.2 – Caracterização das membranas compósitas PEI(S)/ A35

5.2.2.1– Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia de força atômica (AFM).

A microscopia eletrônica de varredura pode mostrar a morfologia das membranas compósitas de PEI/ PEIS/ em diferentes composições de 3, 4 e 5% m/m (resina/ PEI(S)). Nas Figuras 51 e 52 pode-se observar que a dispersão da resina na matriz PEI em diferentes concentrações foi capaz de produzir membranas compósitas, com uma boa dispersão da resina. Através da seção transversal pode-se observar que a membrana manteve a sua característica densa e que a resina dispersa foi coberta com o polímero base. Durante o processo de mistura verificou-se que a resina catiônica se comportou com uma carga na solução polimérica PEI/ CHCl_3 , mas no processo de produção do filme observou-se uma boa adesão da resina com o polímero. O aumento da concentração da resina na solução polimérica possibilitou a saturação do material em até 5% m/m. Acima desta concentração foi verificado que a membrana fica quebradiça.

Pela Microscopia de Força Atômica (AFM) foi possível observar a separação de fase da resina. Na Figura 53 verifica-se que o aumento do teor de resina de 3 para 5% contribuiu para um aumento da dispersão na matriz do polímero. Na mistura PEI/ resina, foi verificada uma maior separação de fase entre estes componentes. Na Figura 54 verifica-se que a mistura PEIS 10/ resina permitiu a formação de membranas mais homogêneas devido ao aumento de grupos sulfônicos dispersos na matriz polimérica. Este resultado indica que os grupos sulfônicos presentes na matriz da PEI interagiram com os grupos sulfônicos presentes na resina.

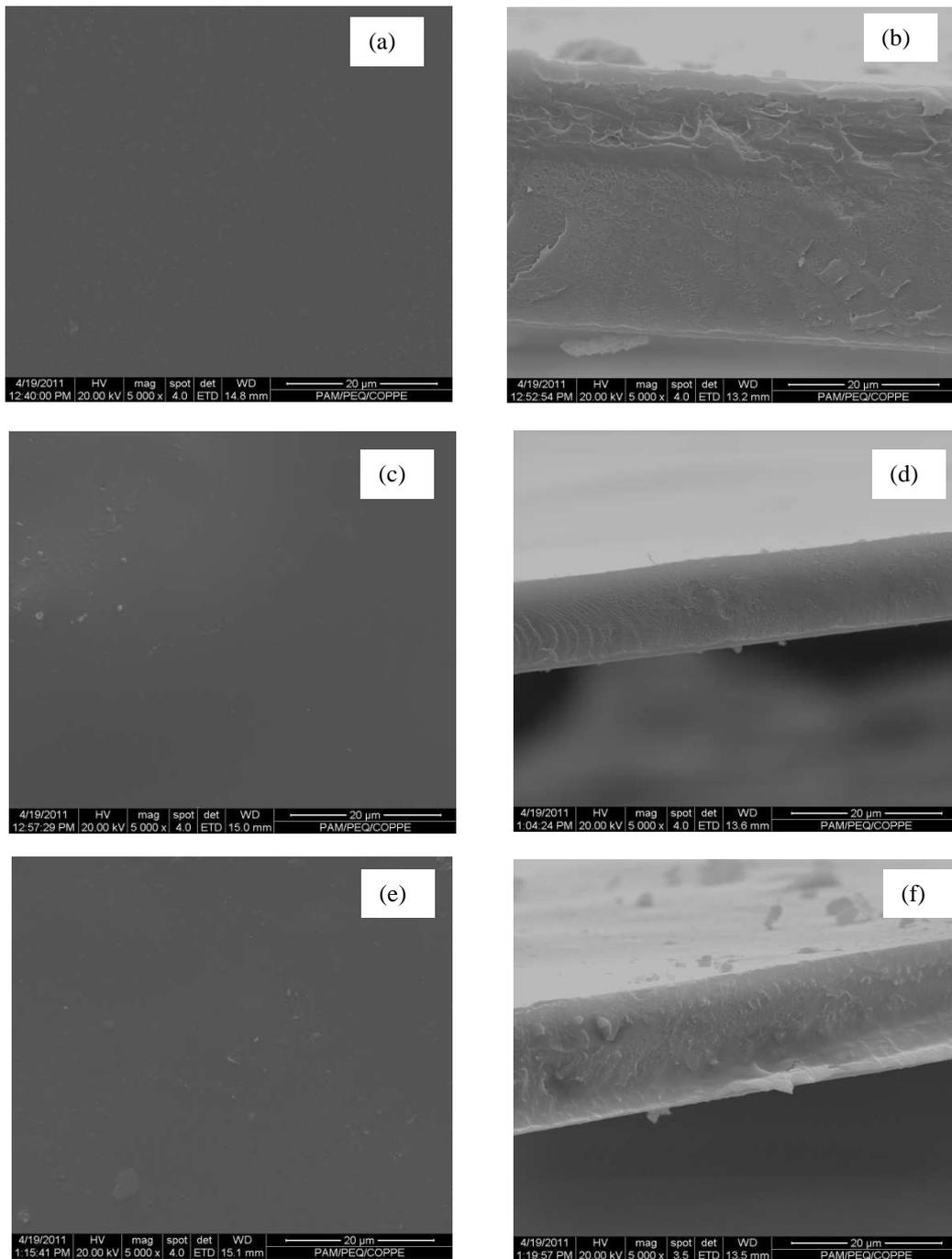


Figura 51 - Fotomicrografia das membranas: a) PEIS 08 A 3% (superfície), b) PEIS 08 A 3% (seção transversal), c) PEIS 08 A 4% (superfície), d) PEIS 08 A 4%(seção transversal), e) PEIS 08 A 5% (superfície) e f) PEIS 08 A 5% (seção transversal).

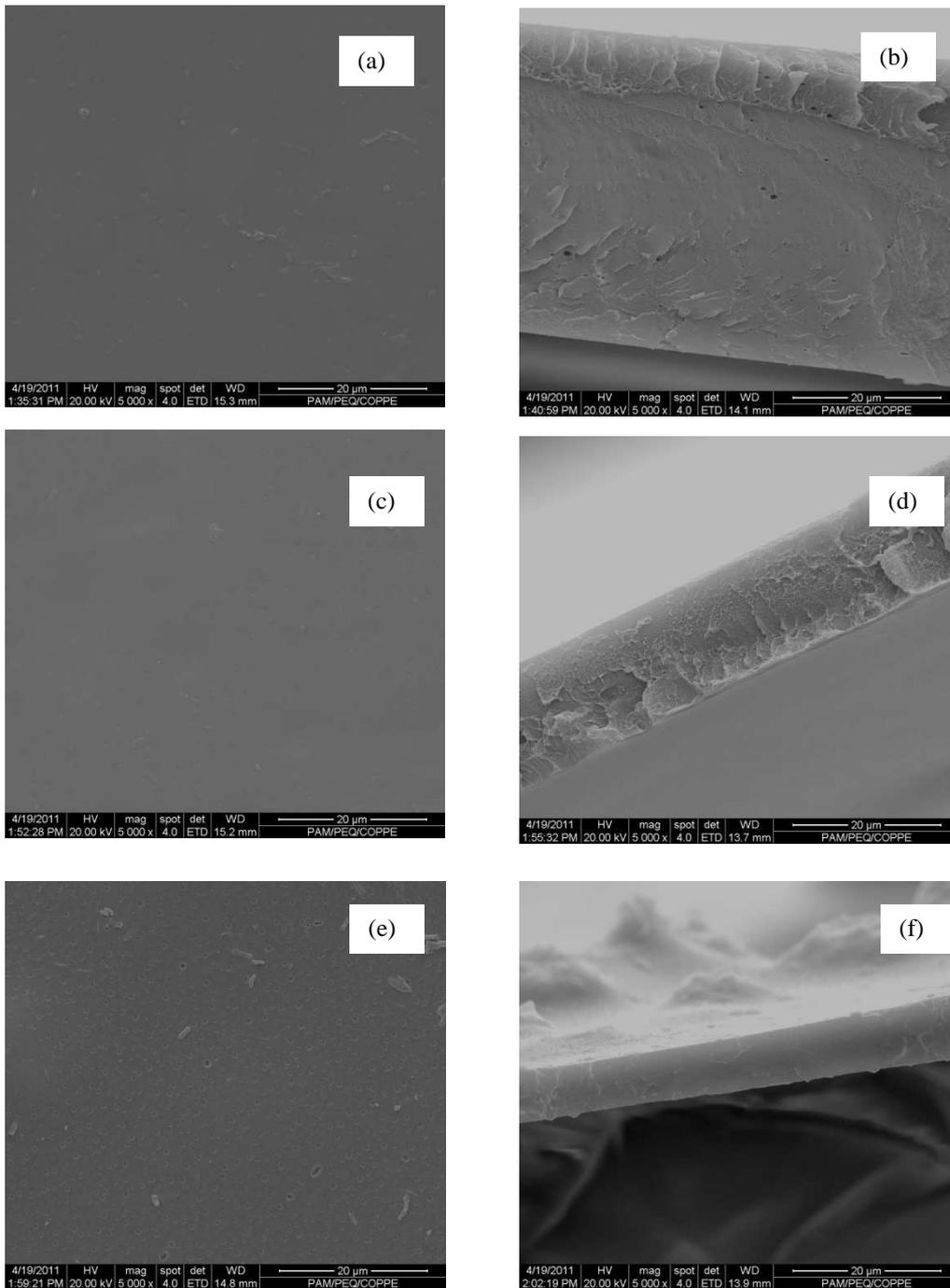


Figura 52 - Fotomicrografia das membranas: a) PEIS 10 A 3% (superfície), b) PEIS 10 A 3% (seção transversal), c) PEIS 10 A 4% (superfície), d) PEIS 10 A 4%(seção transversal), e) PEIS 10 A 5% (superfície) e f) PEIS 10 A 5% (seção transversal).

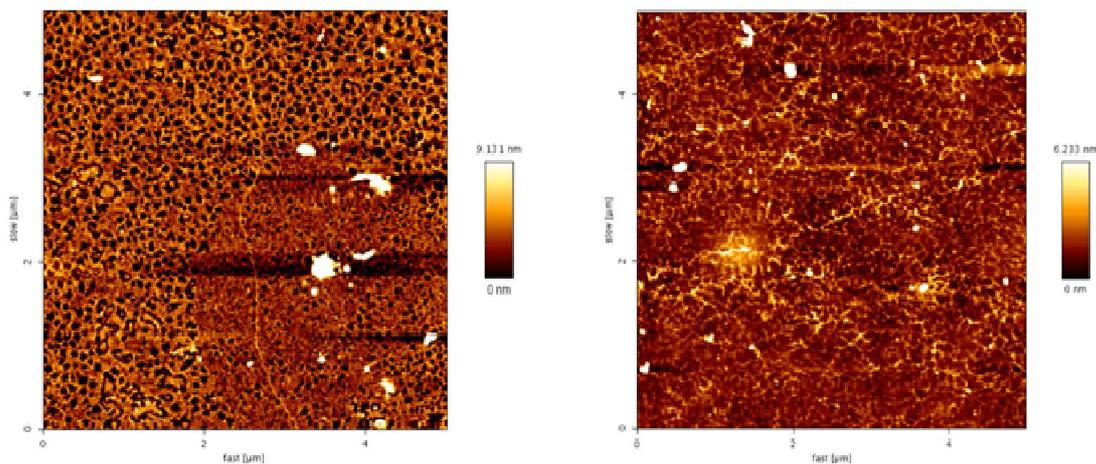


Figura 53- AFM das membranas híbridas (a) PEI A 3%; b) PEI A 5%.

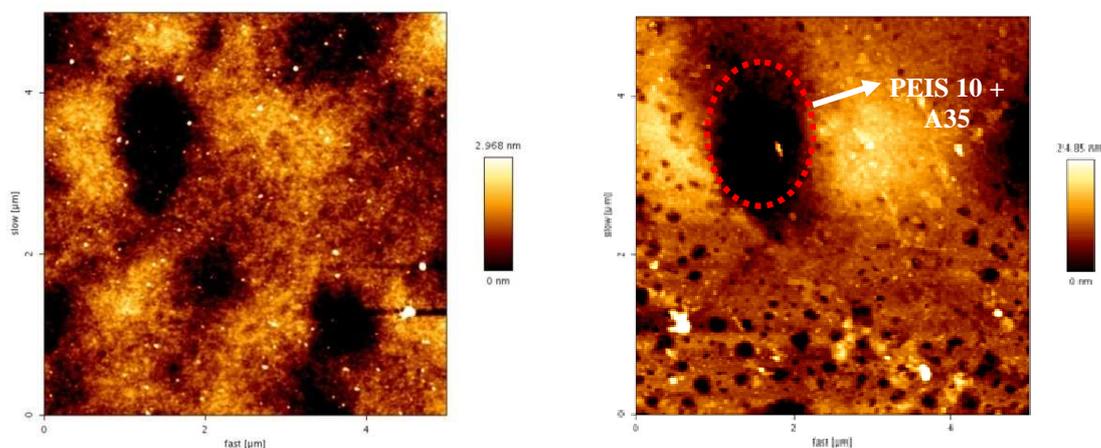


Figura 54 - AFM das membranas híbridas: a) PEIS 10 A 3%; b) PEIS 10 A 5%.

5.2.2.2– Capacidade de Troca Iônica

Através das medidas de capacidade de troca iônica pode-se verificar que a introdução da resina na matriz de PEI(S) é responsável pelo aumento desta propriedade conforme esperado. Este resultado mostra que os grupos sulfônicos presentes na resina ainda mantém a sua atividade devido a sua porosidade (ver Tabela 14). Verifica-se que o aumento do conteúdo de resina pode proporcionar um aumento no IEC e que a presença de grupos sulfônicos pode contribuir para o aumento em sua troca de íons. Além do aumento da concentração de grupos sulfônicos na matriz da PEI, a interação PEI/ A35 pode promover a formação do complexo ácido-base $R-CO-N-----SO_3H-R'$ que pode possibilitar um aumento na condutividade iônica, conforme descrito no Capítulo II.

Tabela 14 - Propriedades Físico-Químicas das membranas Compósitas PEI (S)/ A35.

Amostra	IEC (meq H⁺/ g polímero)
PEI A 3%	0,190
PEI A 4%	0,193
PEI A 5%	0,150
PEIS 08 A 3%	0, 160
PEIS 08 A 4%	0, 230
PEIS 08 A 5%	0, 250
PEIS 10 A 3%	0, 330
PEIS 10 A 4%	0, 420
PEIS 10 A 5%	0, 420

A Figura 55 ilustra a influência do teor de resina na capacidade de troca iônica dos polímeros PEI, PEIS 08 e PEIS 10. Pode-se verificar que a PEIS 08, que possui um baixo teor de grupo sulfônico, apresenta pouca diferença na troca iônica quando comparado com a PEI com um teor de resina de 3% m/m. A partir de 4% observa-se que a concentração da resina passa a contribuir para o aumento do IEC. Este resultado mostra que a concentração de grupos sulfônicos na membrana, decorrente da resina catiônica e o polímero sulfonado, contribuíram para a troca do íon H⁺ pelo Na⁺. O comportamento da PEIS 10 confirma a explicação anterior, pois mostra que a adição da resina catiônica contribui para o aumento do IEC. Em todos os casos, verifica-se que a concentração de 5% m/m é a limitante para a troca iônica. Foi verificado experimentalmente que em concentrações maiores que 5% as membranas possuem uma menor estabilidade mecânica.

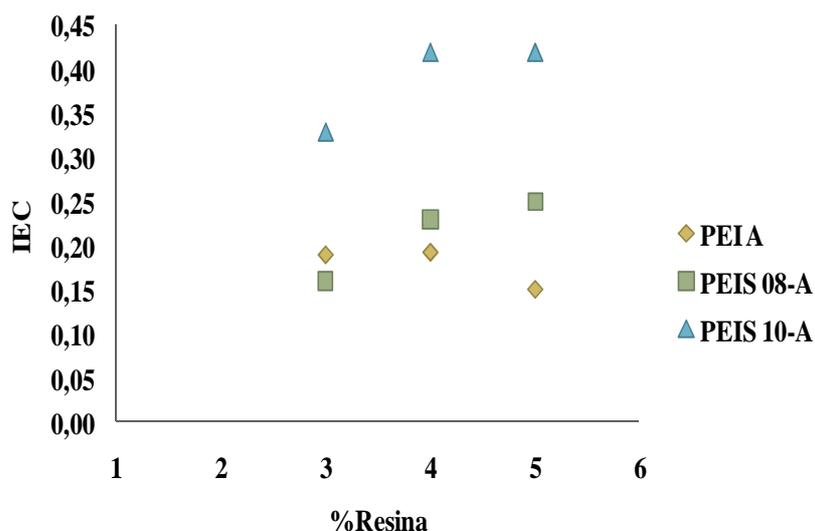


Figura 55– Influência do teor de resina nas membranas PEI e PEIS.

5.2.2.3– Análise Termogravimétrica (TGA e DSC)

A termogravimetria foi capaz de mostrar a estabilidade térmica das membranas compósitas com diferentes proporções de resina. A degradação térmica das membranas a base de PEI pode ser observada na Figura 56. Pode-se observar na região de 150-300°C uma perda de massa decorrente do processo de dessulfonação. Os grupos sulfônicos presentes na resina são liberados na forma de SO₂ e SO₃ (BASTOS, 2005; VARMA, LAKSHMI e BHATTACHARYA, 2006; LOREDO, PAREDES e SENA, 2008). A presença da resina em pequenas proporções não afetou significativamente a estabilidade térmica do polímero, pois após a eliminação do grupo sulfônico a degradação foi basicamente da matriz polimérica da PEI. A degradação da membrana se dividiu basicamente em duas etapas: a dessulfonação (150-300°C) e a decomposição da cadeia carbônica (550-700°C). A Tabela 15 apresenta a perda de massa em diferentes temperaturas. Na região de dessulfonação observou-se uma perda de massa de 15,85% (PEI A 3%), 11,12% (PEI A 4%) e 8,90% (PEI A-5%), conforme esperado.

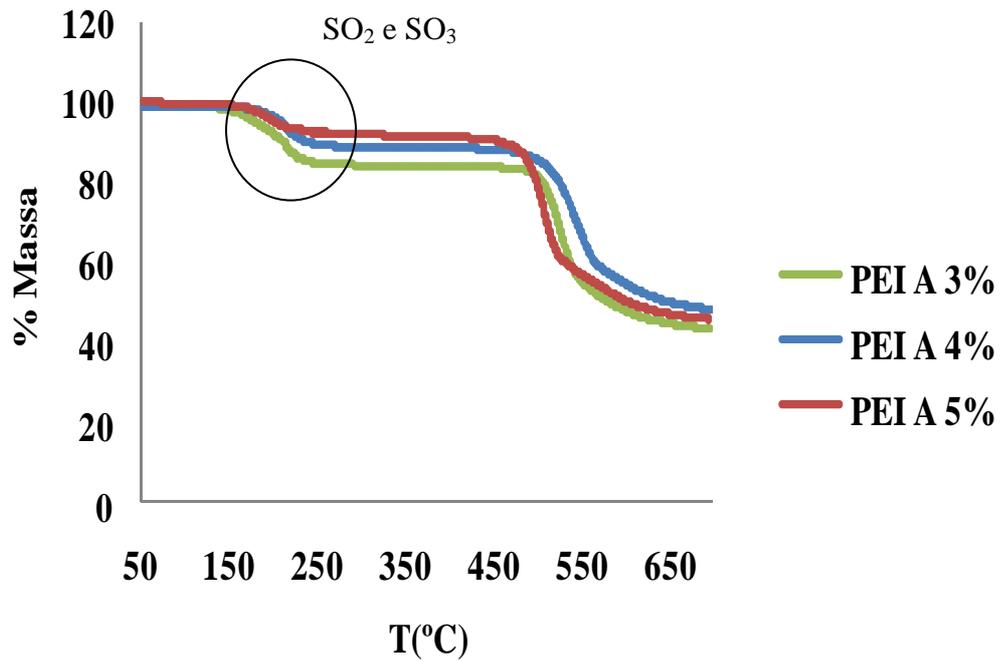


Figura 56 - Termogravimetria das membranas de PEI com a resina A-35.

Tabela 15 - Percentual de massa perdida das membranas de PEI com a resina A-35 em diferentes temperaturas

Membranas	Massa Perdida (%)						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
PEI	0	0	0	0	0	24,5	38,2
PEI A 3%	0,82	7,64	15,85	16,09	18,26	51,95	56,76
PEI A 4%	0,93	3,52	11,12	11,52	14,3	45,27	51,91
PEI A 5%	0,44	4,44	8,09	8,82	19,68	49,48	54,29

A degradação térmica das membranas compósitas de poli (éter imida) sulfonada (PEIS) podem ser apresentadas pelas Figuras 57 e 58. Pode-se verificar que as membranas compósitas, baseadas na PEIS 08, apresentaram uma maior resistência térmica quanto a dessulfonação das membranas sulfonadas precursoras e as membranas baseadas em PEI em diferentes composições de resina. Observa-se que na etapa de decomposição do grupo sulfônico das membranas compósitas se encontra na faixa de 200-300°C e da cadeia carbônica na faixa de 500-700°C. Na região de dessulfonação observou-se uma perda de 7,16% (PEIS 08-A 3%), 9,60 % (PEIS 08-A 4%) e 4,42% (PEIS 08-A 5%) (ver Tabela 16).

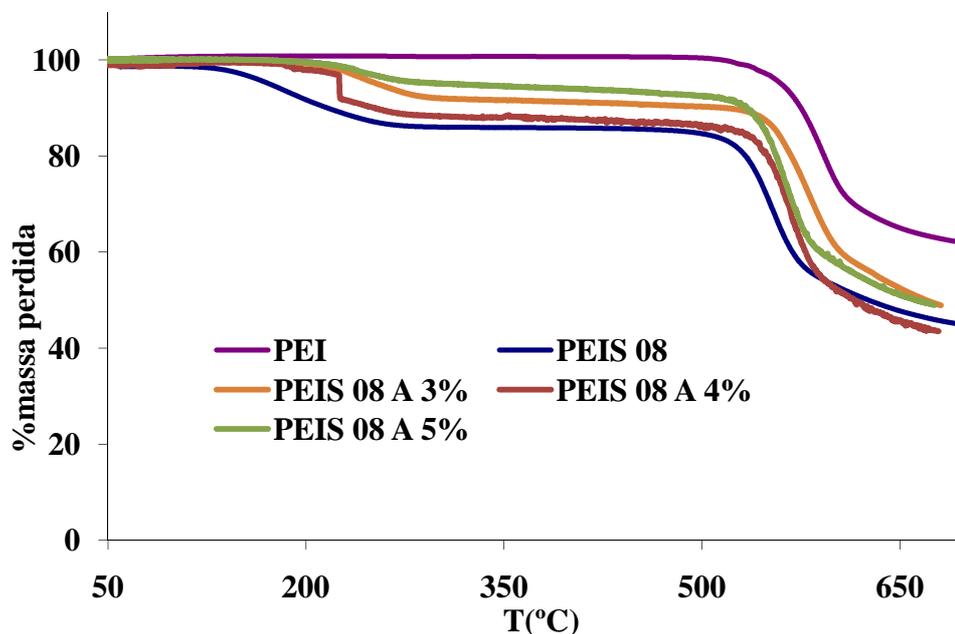


Figura 57 - Termogravimetria das membranas de PEIS 08 com a resina A-35.

Tabela 16- Percentual de massa perdida das membranas de PEI com a resina A-35 em diferentes temperaturas.

Membranas	Massa Perdida (%)						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
PEI	0	0	0	0	0	24,5	38,2
PEIS 08	1,30	8,30	14	14,20	15,4	46,90	55,30
PEIS 08 A 3%	0,30	0,84	8,01	8,8	9,77	38,34	52,5
PEIS 08 A 4%	0,87	2,11	11,71	12,35	13,69	47,31	57,48
PEIS 08 A 5%	0	0,52	4,94	6,03	7,56	41,97	52,2

Para as membranas compósitas baseadas em PEIS 10 é possível observar que a degradação térmica se assemelha a degradação das membranas homogêneas, baseadas em PEIS, onde a dessulfonação ocorre na faixa de 150-300°C. Na região de dessulfonação observou-se uma perda de 11,6 % (PEIS 10-A3%), 11,6 % (PEIS 10 A-4%) e 7,6% (PEIS 10-A5%) (ver Tabela 17).

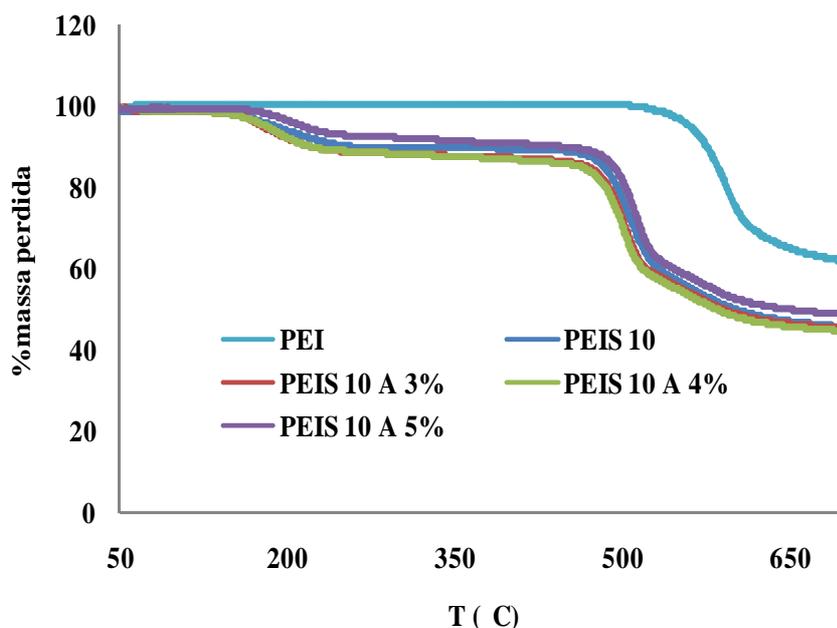


Figura 58 - Termogravimetria das membranas de PEIS 10 com a resina A-35.

Tabela 17- Percentual de massa perdida das membranas de PEI com a resina A-35 em diferentes temperaturas.

Membranas	Massa Perdida (%)						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
PEI	0	0	0	0	0	24,5	38,2
PEIS 10	0,8	6,0	10,1	10,4	23,4	49,9	54,3
PEIS 10 A 3%	1,2	7,9	11,6	12,6	28,7	50,9	54,5
PEIS 10 A 4%	1,1	7,7	11,6	13,0	30,0	51,7	55,2
PEIS 10 A 5%	0,5	3,5	7,6	9,1	18,7	47,3	51,2

Para todas as membranas compósitas foi possível observar que a concentração de 5% m/m de resina proporcionou um aumento da estabilidade térmica em relação as outras composições avaliadas. Isto evidencia que a presença da resina proporciona um aumento da resistência térmica do material e retenção do grupo sulfônico em temperaturas superiores a 100°C. A Figura 59 aborda uma comparação entre os diferentes materiais compósitos e a membrana comercial Nafion 117. Observa-se que após a perda do grupo sulfônico, a Nafion 117 perde a sua estabilidade térmica, comprometendo assim a integridade da sua cadeia polimérica. As membranas compósitas baseadas em PEI/PEIS conseguiram manter a sua estabilidade térmica após a decomposição do grupo sulfônico em até 550°C. Este resultado valoriza as membranas compósitas com PEI/ resina.

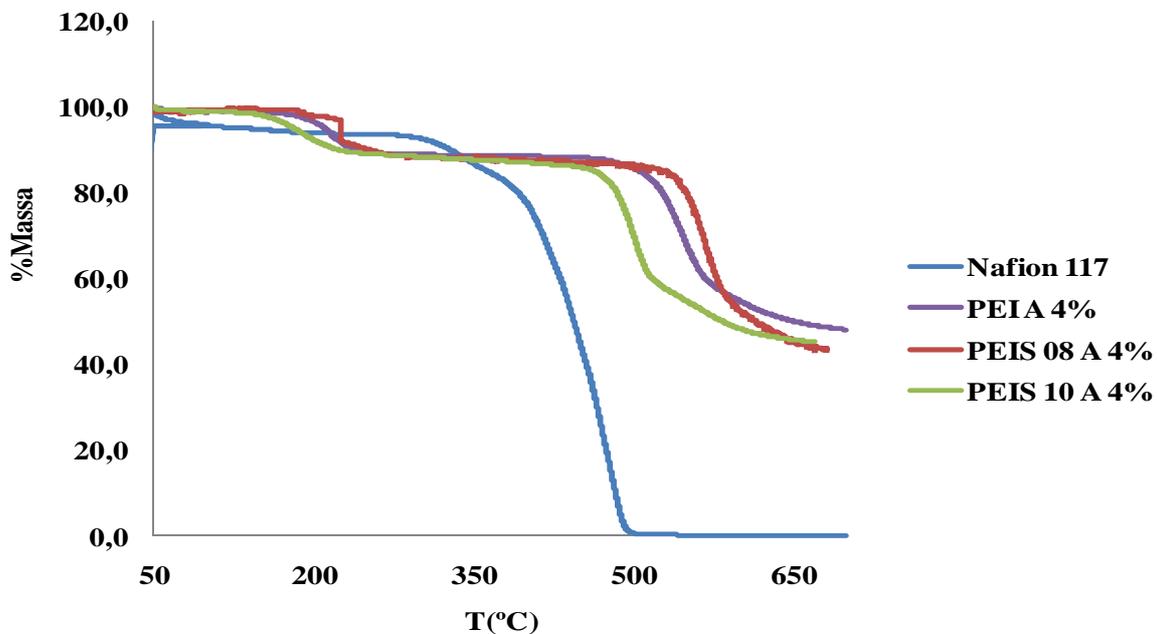


Figura 59- Termogravimetria das diferentes membranas compósitas em relação à Nafion 117.

5.2.2.4– Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Através do FTIR foi possível observar a influência da composição da resina na estrutura química da PEI(S). Pode-se verificar que as membranas baseadas em PEI A apresentaram poucas modificações estruturais após a inserção da resina A35 em todas as composições. Isto indica que neste polímero não ocorreram interações químicas do tipo ligação de hidrogênio. Para estes materiais possivelmente tenha ocorrido à formação interações fracas.

Para as membranas sulfonadas foi possível verificar que a presença de resina catiônica promoveu uma redução em todas as bandas de absorção da poli (éter imida). Isto mostra que a concentração do grupo sulfônico na matriz polimérica na membrana possibilitou a formação de interações intermoleculares entre os grupos funções. Na região $1700-1650\text{ cm}^{-1}$ é possível verificar a redução da banda correspondente a carbonila. Verifica-se que o aumento do teor de grupo sulfônico possibilitou um aumento na interação entre a carbonila do grupo imida e a hidroxila do grupo sulfônico. Analisando a concentração de resina a 5%, pode-se dizer que as interações químicas aumentam em concordância com o grau de sulfonação da membrana (ver Figura 60). Na região de 745 cm^{-1} ocorre o estiramento da ligação $-C-N-C-$ do grupo imida. Verifica-se que a inserção da resina na matriz proporcionou uma redução na banda de absorção. Este resultados mostram a possibilidade da formação do complexo ácido-base através das membranas de PEIS/ resina (ver Figura 61).

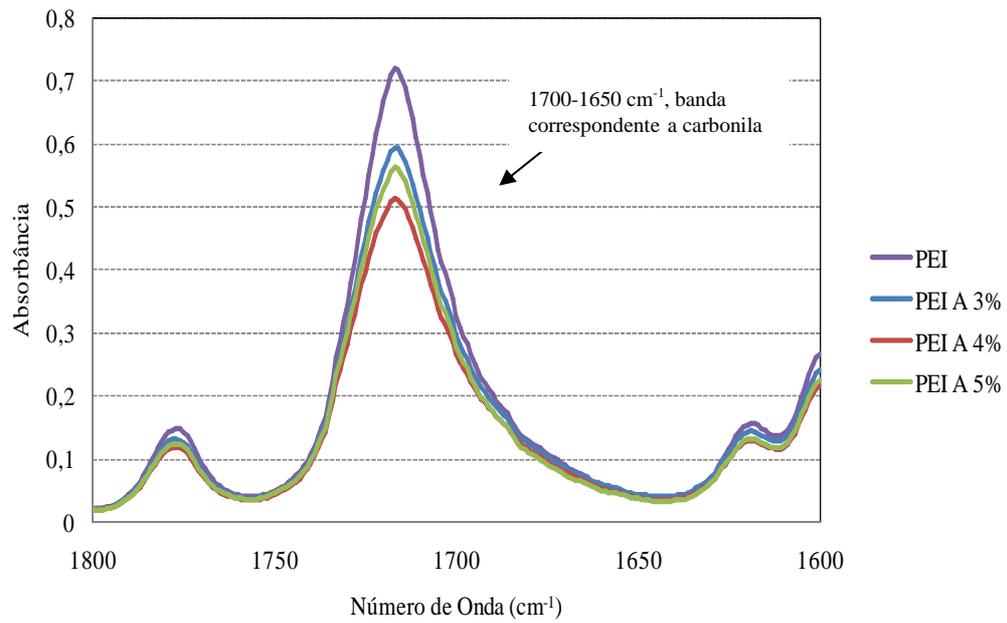


Figura 60 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas compósitas de PEI com resina A35, em diferentes composições, na região de 1600-1800 cm⁻¹.

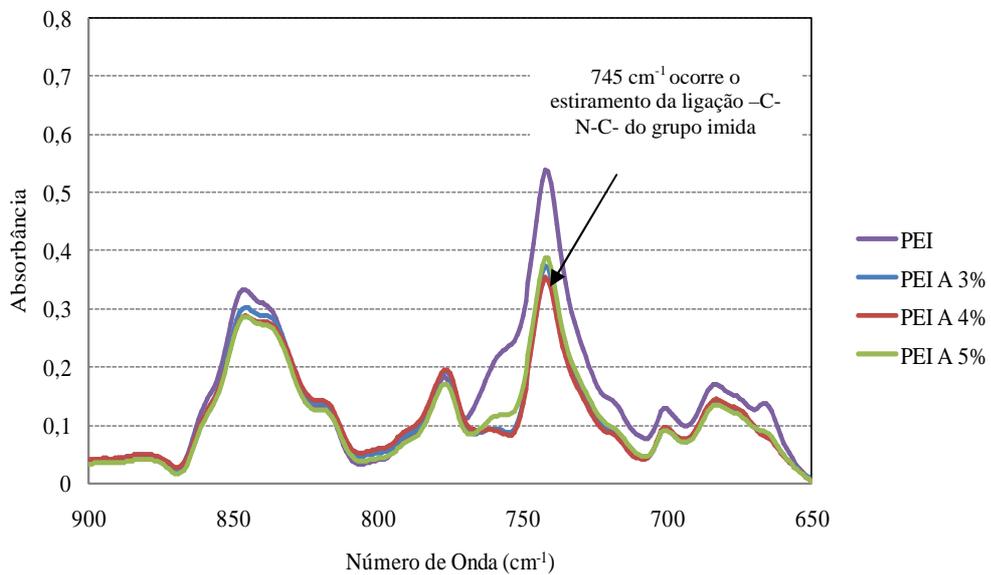


Figura 61 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas compósitas de PEI com resina A35, em diferentes composições: região de 650-900 cm⁻¹.

Nas membranas sulfonadas foi possível observar a mesma característica apresentada nas membranas PEIS 08 e PEIS 10 (ver Figuras 62 e 63). Como a técnica de refletância atenuada analisa a superfície do filme, um fator pode ser acrescentado para compreender melhor o resultado, que é a dispersão da resina na membrana. Como a concentração de 5% foi bem mais dispersa na matriz, pode-se dizer que as regiões que apresentaram uma redução na absorbância, na verdade, mostram que a presença da resina não permitiu que a região da carbonila fosse absorvida pela luz.

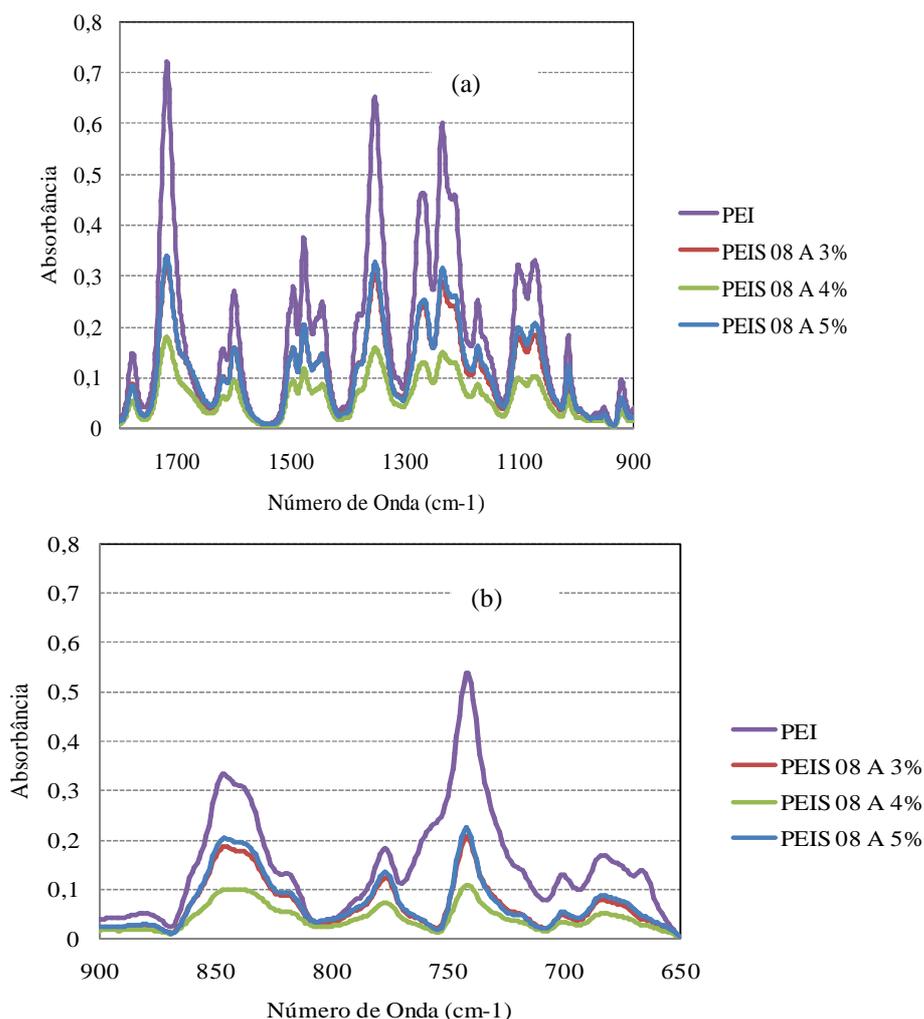


Figura 62 - Espectroscopia de Infravermelho das membranas compósitas de PEIS 08 com resina A35, em diferentes composições: (a) região 1600-1800 cm⁻¹ e (b) região de 650-900 cm⁻¹.

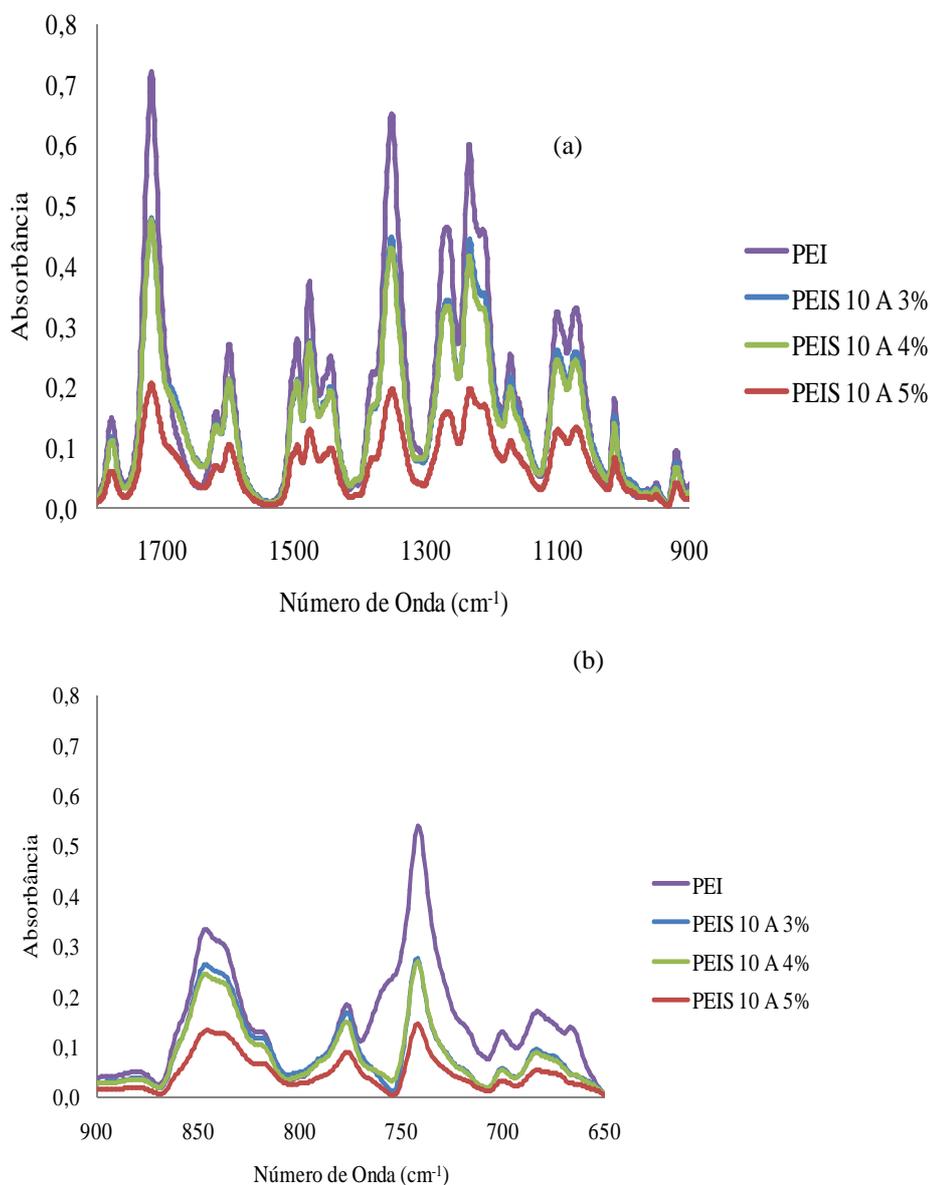


Figura 63- Espectroscopia de Infravermelho das membranas compósitas de PEIS 10 com resina A35, em diferentes composições: (a) região 1600-1800 cm^{-1} e (b) região de 650-900 cm^{-1} .

5.2.2.5– Avaliação do Transporte Iônico

Para avaliar o efeito da introdução da resina no transporte de prótons foram realizados experimentos na célula de diálise.

A Figura 64 apresenta o transporte de íons nas membranas de PEI/A35. Observa-se que as membranas apresentaram uma baixa difusão de íons comparada a Nafion[®]. Este resultado indica que morfologia da PEI ainda dificultou o transporte de íons, entretanto percebe-se que ocorre um aumento da difusão de prótons com o teor de resina.

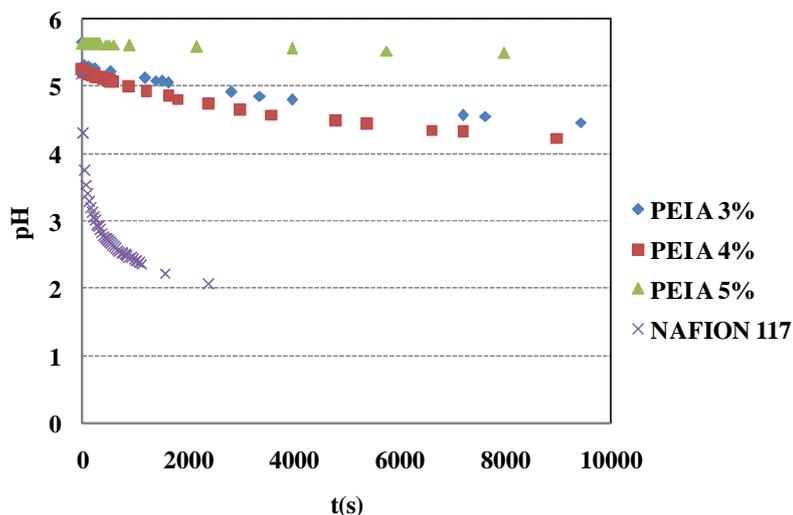


Figura 64– Transporte dos íons H⁺/ Na⁺ nas membranas de PEI-A: pH vs tempo.

A Figura 65 apresenta o transporte de íons nas membranas compósitas baseadas na PEIS 08. Verifica-se que ambos os materiais apresentaram aumento no transporte de íons ao longo da membrana. Observa-se que mesmo aumentando o grau de sulfonação da membrana o teor de 4% para a resina foi o limitante para garantir o transporte de íons. Verifica-se que mesmo utilizando uma resina com alta capacidade de troca iônica, o fluxo difusivo de íons ainda é baixo em relação à Nafion.

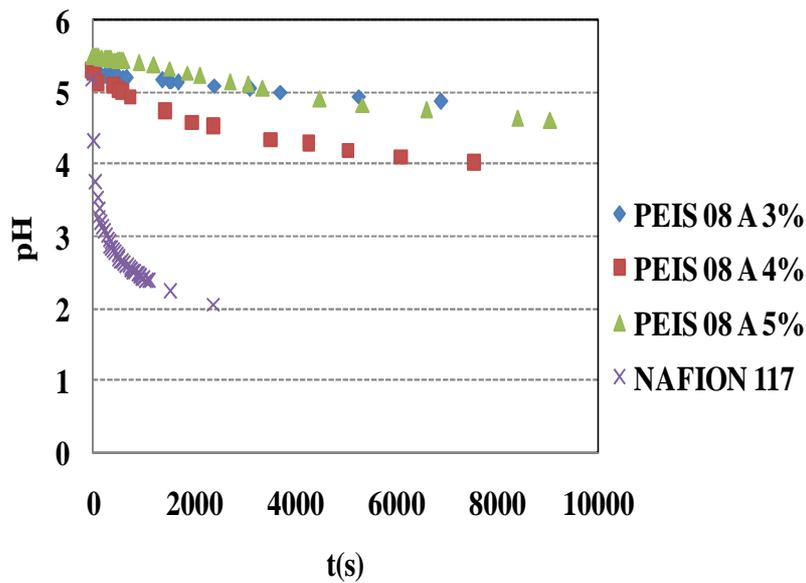


Figura 65 - Transporte dos íons H^+ / Na^+ nas membranas de PEIS 08-A: pH vs tempo.

Nas membranas sulfonadas, baseadas na PEIS 10, foi possível verificar um aumento no transporte de íons ao longo do tempo. Este comportamento está de acordo com os resultados de capacidade de troca iônica, entretanto o fluxo de prótons ainda é pequeno em relação à membrana comercial Nafion[®] (ver Figura 66). O teor de 4% de resina apresentou o maior transporte de H^+ , mostrando que a resina pode ajudar no processo de difusão iônica.

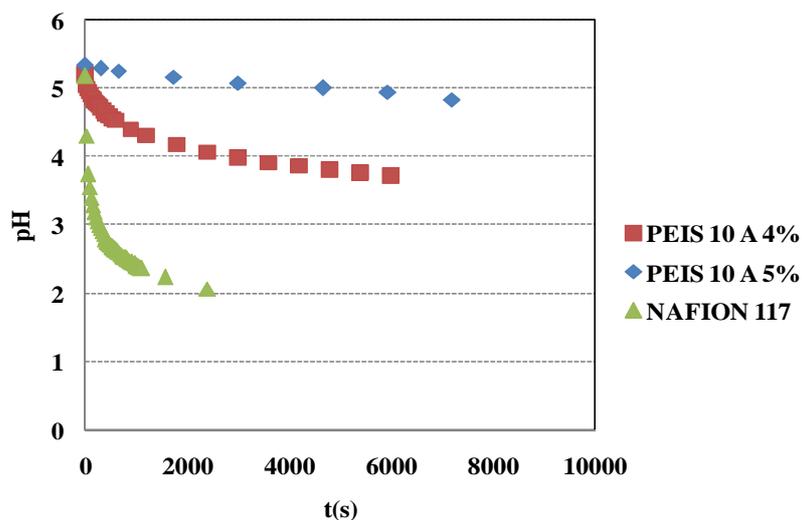


Figura 66 - Transporte dos íons H^+ / Na^+ nas membranas de PEIS 10-A: pH vs tempo.

Comparando as membranas preparadas verifica-se que a introdução da resina contribui para o aumento do transporte iônico das membranas à base de PEI (ver Figura 67).

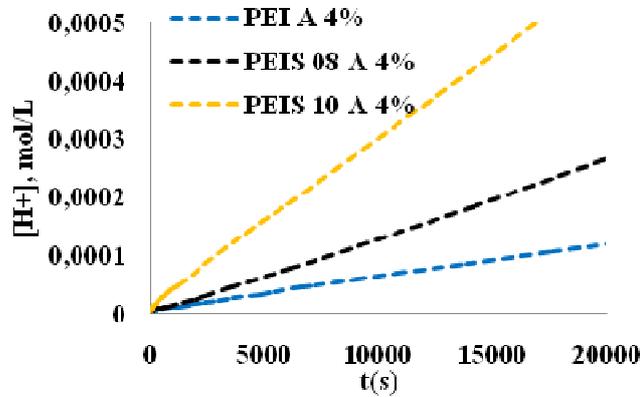


Figura 67 – Comparação do transporte dos íons H⁺/ Na⁺ nas diferentes membranas de PEI/ PEIS A (b) [H⁺] vs tempo.

5.2.2.6- Modelagem do Transporte de Prótons nas membranas compósitas de PEI(S) - A

Baseados nos dados experimentais da diálise foram estimados os parâmetros do modelo de transporte abordado no capítulo III e detalhado no anexo A. As figuras a seguir apresentam a modelagem do transporte de prótons nas membranas compósitas de PEI e PEIS com diferentes concentrações de resina catiônica.

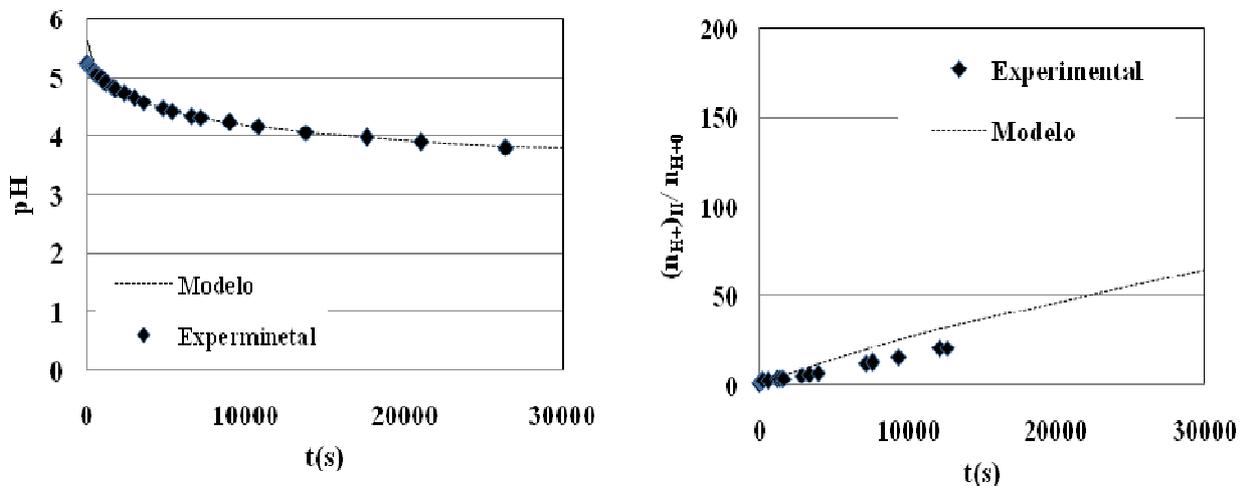


Figura 68 - Modelagem da Diálise da PEI A 3%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t.

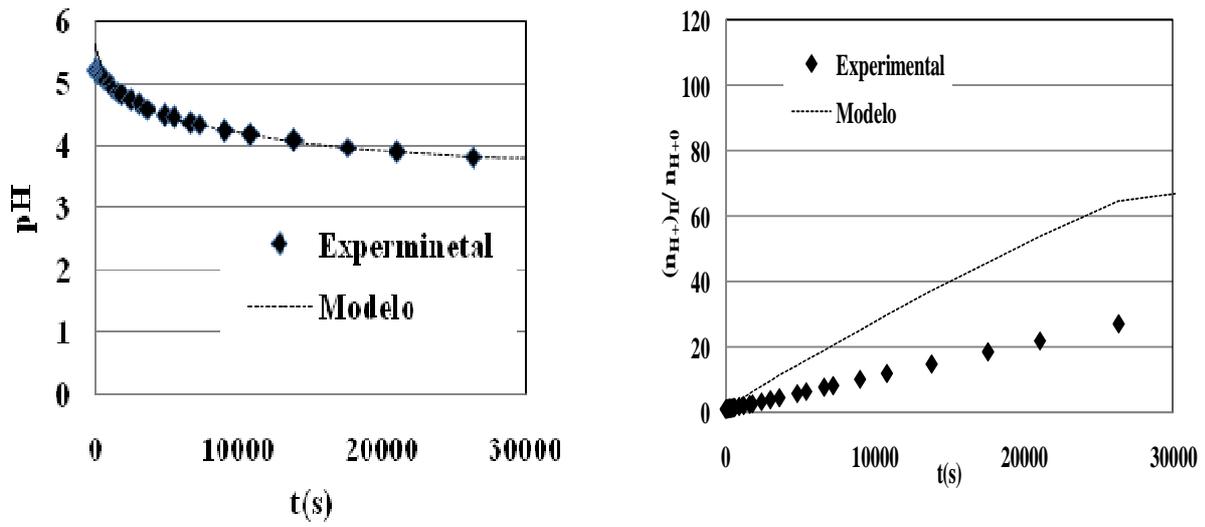


Figura 69 - Modelagem da Diálise da PEI A 4%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H+})_{II}/n_{H+0}$ vs t.

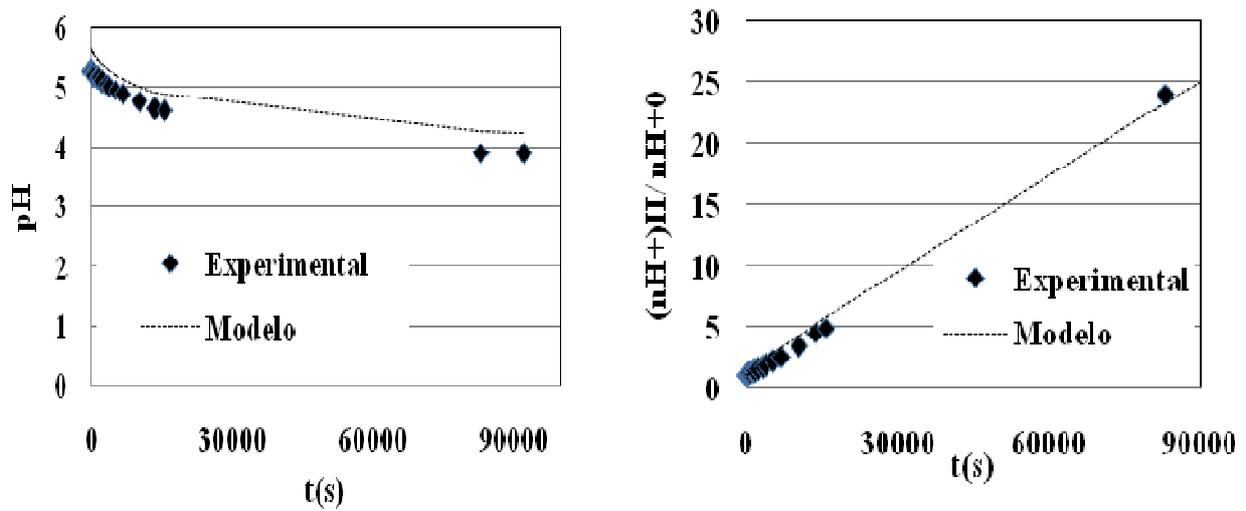


Figura 70 - Modelagem da Diálise da PEIS 08 A 3%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H+})_{II}/n_{H+0}$ vs t.

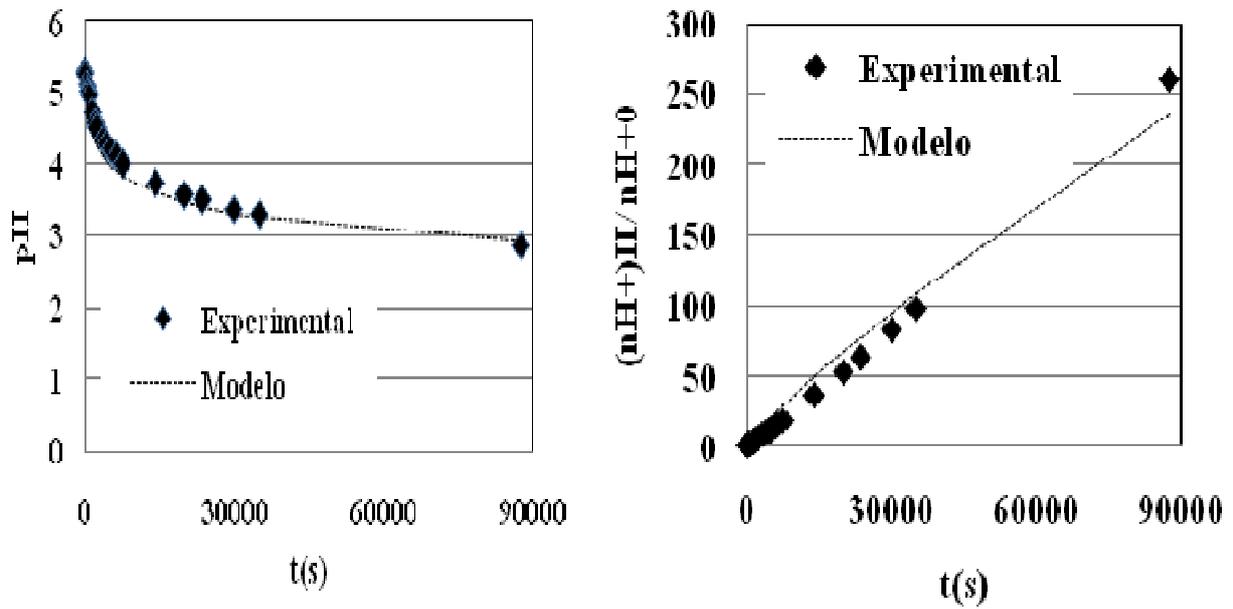


Figura 71- Modelagem da Diálise da PEIS 08 A 4%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H+})_{II}/n_{H+0}$ vs t.

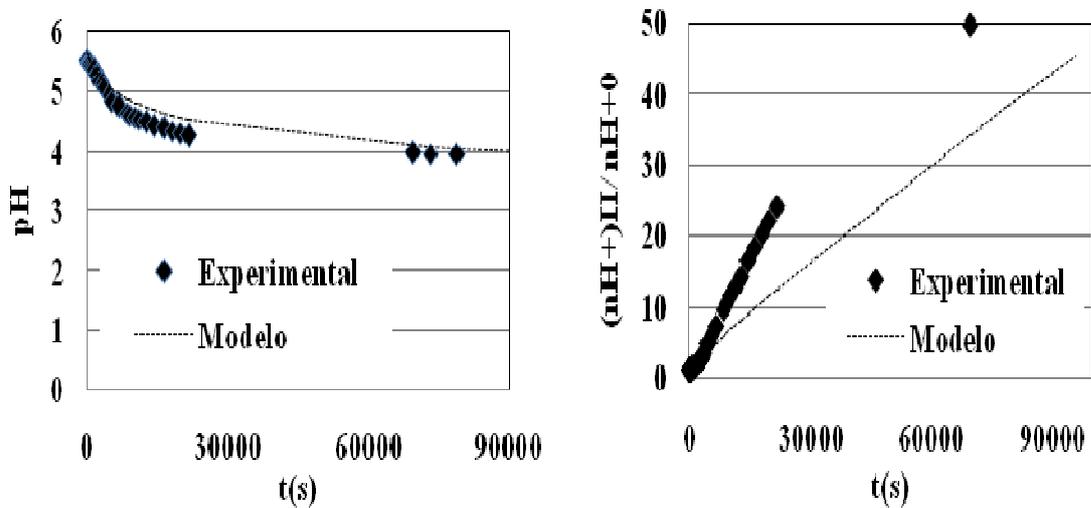


Figura 72 - Modelagem da Diálise da PEIS 08A 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H+})_{II}/n_{H+0}$ vs t.

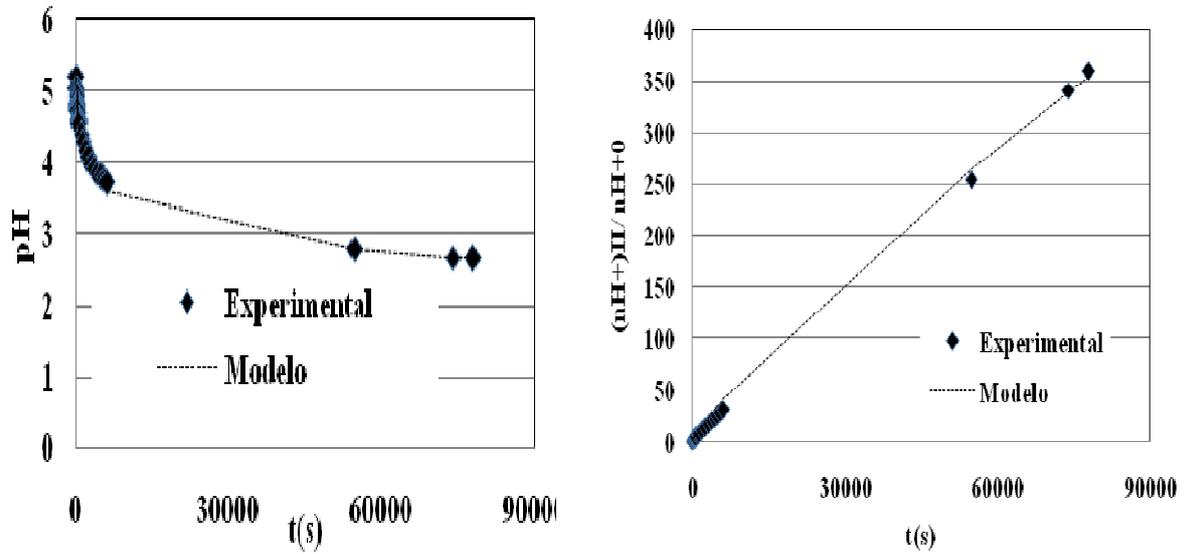


Figura 73 - Modelagem da Diálise da PEIS 10 A 4%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H+})_{II}/n_{H+0}$ vs t.

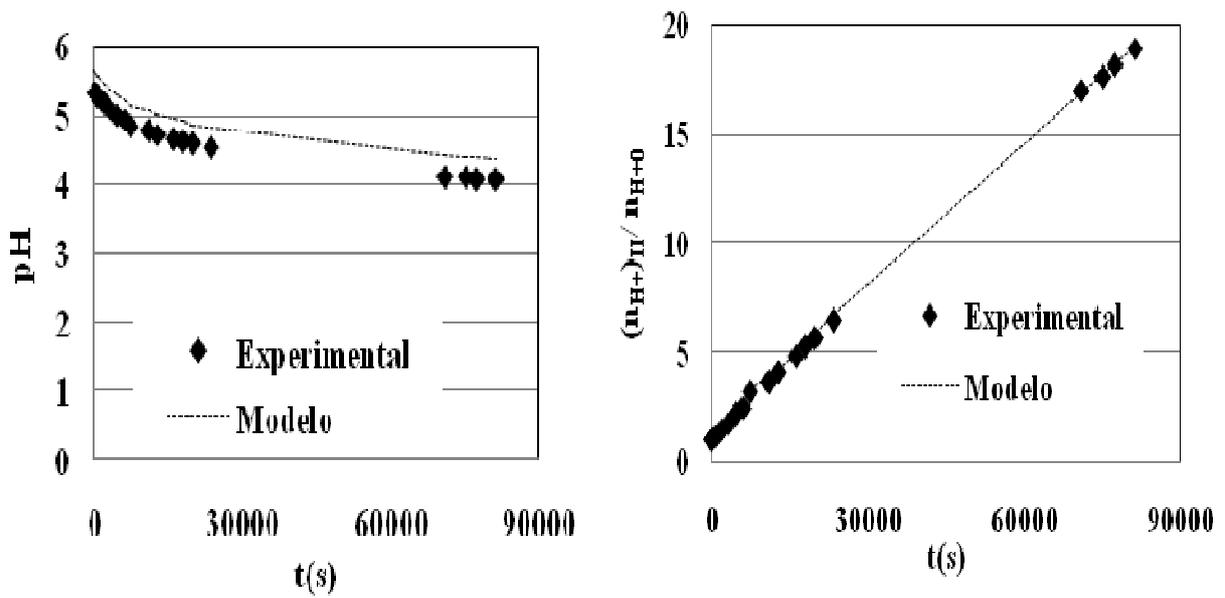


Figura 74 - Modelagem da Diálise da PEIS 10 A 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H+})_{II}/n_{H+0}$ vs t.

Tabela 18 – Coeficientes de difusão de prótons estimados para as membranas compósitas PEI/ resina A35.

Membranas	IEC (meq H ⁺ / g polímero)	D _{H+} (cm ² /s)
PEI A 3%	0,190	1,34 x 10 ⁻⁸
PEI A 4%	0,193	2,05 x 10 ⁻⁹
PEI A 5%	0,150	1,58 x 10 ⁻¹⁰
PEIS 08 A 3%	0, 160	2,09 x 10 ⁻¹⁰
PEIS 08 A 4%	0, 230	2,47 x 10 ⁻⁸
PEIS 08 A 5%	0, 250	0,98 x 10 ⁻⁹
PEIS 10 A 4%	0, 420	1,72 x 10 ⁻⁸
PEIS 10 A 5%	0, 420	1,69 x 10 ⁻¹⁰

5.2.2.7– Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Baseados nos dados experimentais obtidos das propriedades físico-químicas das membranas compósitas foram realizadas medidas de impedância eletroquímica em alguns destes materiais. Na Figura 75 é apresentada a EIE da PEI A5% a 80°C. Este resultado mostra uma grande região de semicírculo que indica a influencia da cinética de transferência de carga (DE PAOLI e GIROTTO, 1999).

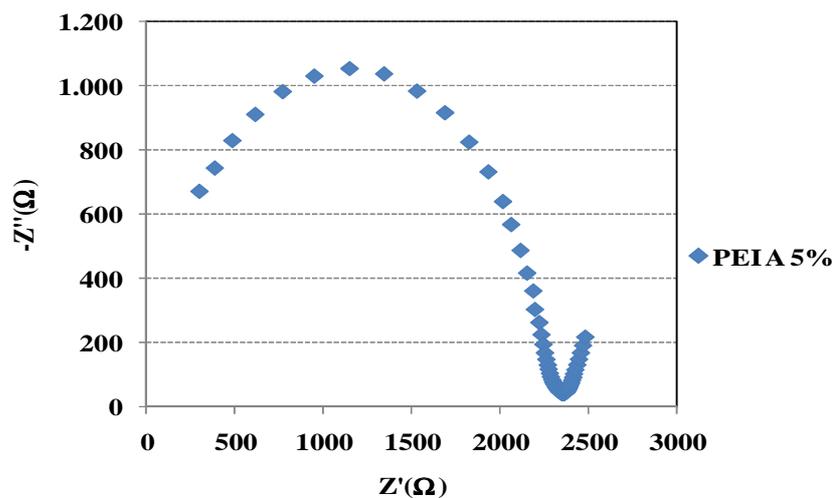


Figura 75 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da PEI-A 5% a 80°C e 100% U.R.

A presença da resina na matriz polimérica não pode favorecer o aumento da velocidade da reação redox com a liberação de elétrons. Em baixas frequências observa-se que a etapa de controle difusional é pequena.

Para as membranas compósitas sulfonadas foi possível verificar a redução do diâmetro do semicírculo mostrando haver uma menor resistência à transferência de carga, porém observa-se um aumento na extensão da reta que corresponde à impedância de Warburg (ver Figura 76). Este resultado mostra haver uma tendência pseudocapacitiva da dupla camada elétrica junto às transições eletrônicas do polímero (RUBINSON e KAYINAMURA, 2009). Neste material observa-se que $|Z_{\text{real}}| > |Z_{\text{im}}|$ indicando que a impedância assume uma característica resistiva dominante. Este fenômeno é proveniente da migração dos prótons através da cadeia polimérica durante a oscilação do campo elétrico (CRISPIN, LARSSON, *et al.*, 2010). Observa-se, entretanto, um aumento na condutividade protônica em relação ao polímero sem sulfonação.

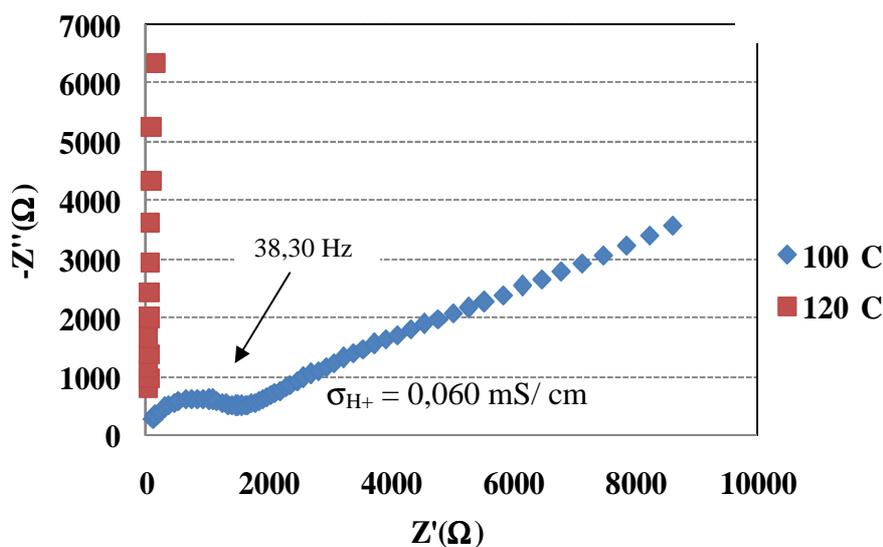


Figura 76 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da PEIS 08-A 5% a 100°C e 120°C e 100% U.R.

Quando a membrana é submetida a 120°C observa-se um comportamento capacitivo, característico de materiais semicondutores. Nesta condição não foi possível medir a condutividade protônica.

Para a PEIS 10 A 3% foi verificado que a T_{amb} o material apresentou uma resistência a transferência de massa inferior às membranas a base de PEIS 08. Isto mostra que a influência da resina sulfonada na PEIS auxilia no processo de transferência de prótons (ver Figura 77).

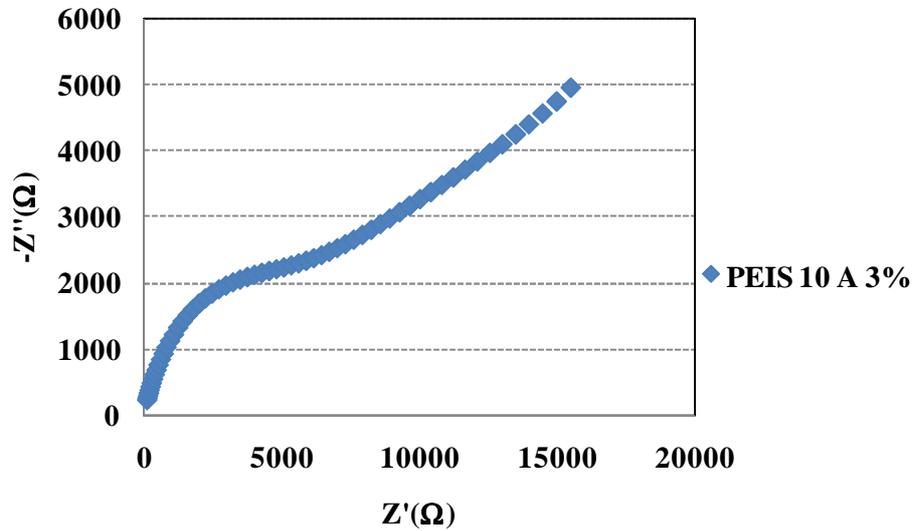


Figura 77 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da PEIS 10-A 3% a T_{amb} e 100% U.R.

CAPÍTULO VI –

MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLI (ÉTER IMIDA) COM SÍLICA SULFONADA

“Este capítulo apresenta os resultados decorrentes do desenvolvimento de membranas híbridas de poli (éter imida)/ sílica sulfonada e a avaliação das suas propriedades de transporte.”

6.1 - Introdução

Para avaliar o efeito da interação do grupo sulfônico e o grupamento imida para a formação do complexo ácido-base foi proposta a introdução de sílica organofuncionalizada sulfonada na composição de PEI e PEIS. A incorporação da sílica ao polímero ocorreu de duas formas: *ex-situ*, onde a reação de hidrólise e condensação para a obtenção da sílica organofuncionalizada particulada aconteceu separadamente, e *in situ*, onde a reação para a produção da sílica organofuncionalizada ocorreu dentro da solução polimérica.

6.2 – Resultados e Discussão

6.2.1 – Síntese da Sílica Mesoporosa

A reação de hidrólise e condensação do MPTS produziu partículas na forma de pó que foram lavadas exaustivamente com etanol e água e separadas por decantação (TRAU, MILLER, *et al.*, 2005). As partículas obtidas foram secas em estufa a 60°C por 24h e guardadas em frascos de vidro. Foi possível observar a formação de um pó branco, finamente dividido dando um rendimento na faixa de 80-90% (ver Figura 78).

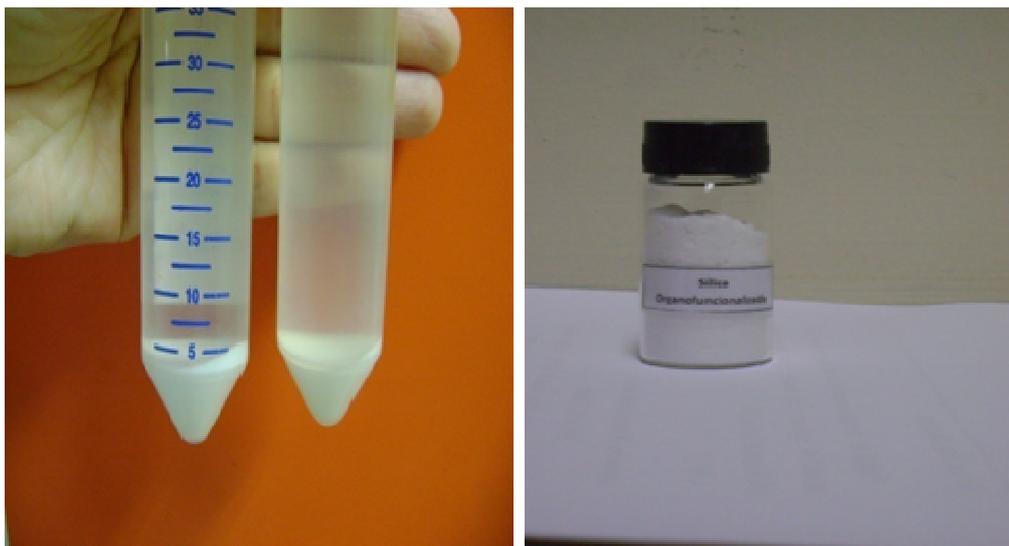


Figura 78 – Síntese da Sílica Organofuncionalizada Mesoporosa.

Após a etapa de oxidação das partículas foi possível verificar a mudança de coloração de branca a amarelo claro. Esta mudança de coloração evidencia oxidação do grupo tiol (-SH) a sulfônico (-SO₃H).

6.2.2 – Caracterização da Sílica Mesoporosa

6.2.2.1– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Distribuição do Tamanho de Partícula e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Neste trabalho, o tempo da reação de condensação foi de aproximadamente 30 minutos sendo capaz de gerar microesferas com pequenos aglomerados destas partículas (ver Figura 79). Foi verificado que a reação de hidrólise e condensação do MPTS produziu partículas mesoporosas com diâmetro na faixa de 2-4 μm . Os mesoporos presentes na partícula são decorrentes do processo de condensação. Trau e colaboradores verificaram que o tamanho das partículas pode ser controlado com o aumento da concentração do organosilano e com do tempo de reação de condensação. Eles verificaram que somente após 70, 120 e 300 minutos da adição do TEA foi possível obter partículas esféricas com distribuição multimodal (TRAU, MILLER, *et al.*, 2005). Também foi verificado que reduzindo a concentração do catalisador o tamanho das partículas tende a aumentar. Sendo assim, pode-se dizer que a formação dos

aglomerados nas partículas de organosílica pode estar relacionada com o curto tempo utilizado após a adição de TEA.

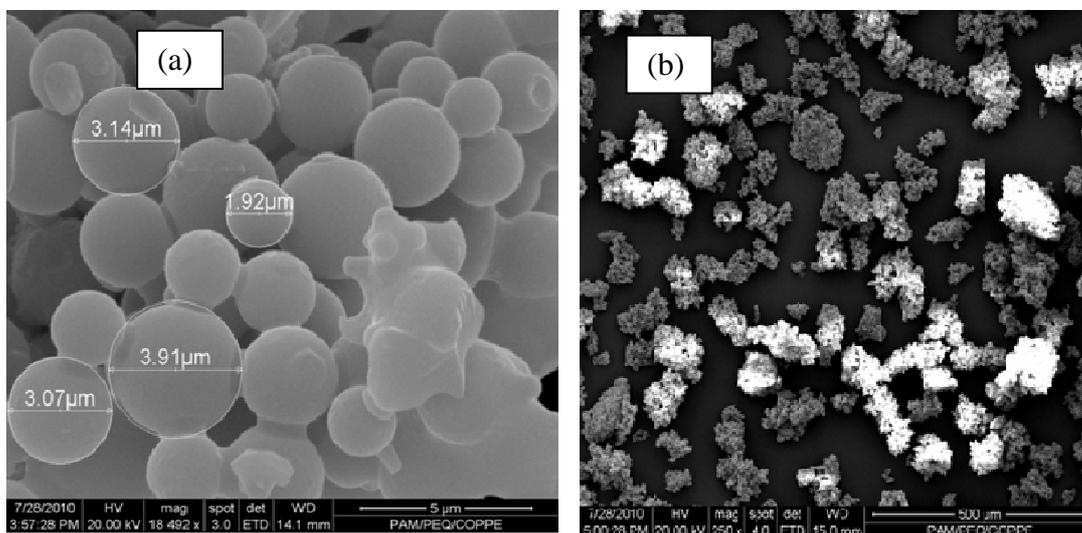
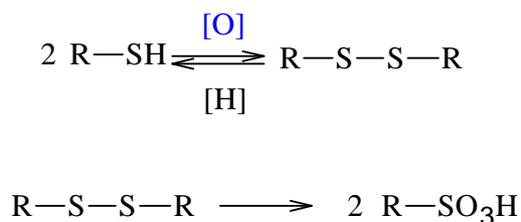


Figura 79 - MEV das partículas de sílica organofuncionalizada mesoporosa a partir do MPTS/ TEA.

Através do EDX pode-se observar que o método utilizado para a oxidação das partículas permitiu uma redução na concentração de enxofre (ver Figura 80). Este resultado pode mostrar que além da produção de $-\text{SO}_3\text{H}$ possivelmente pode acontecer à formação de bissulfeto, conforme a seguinte reação:



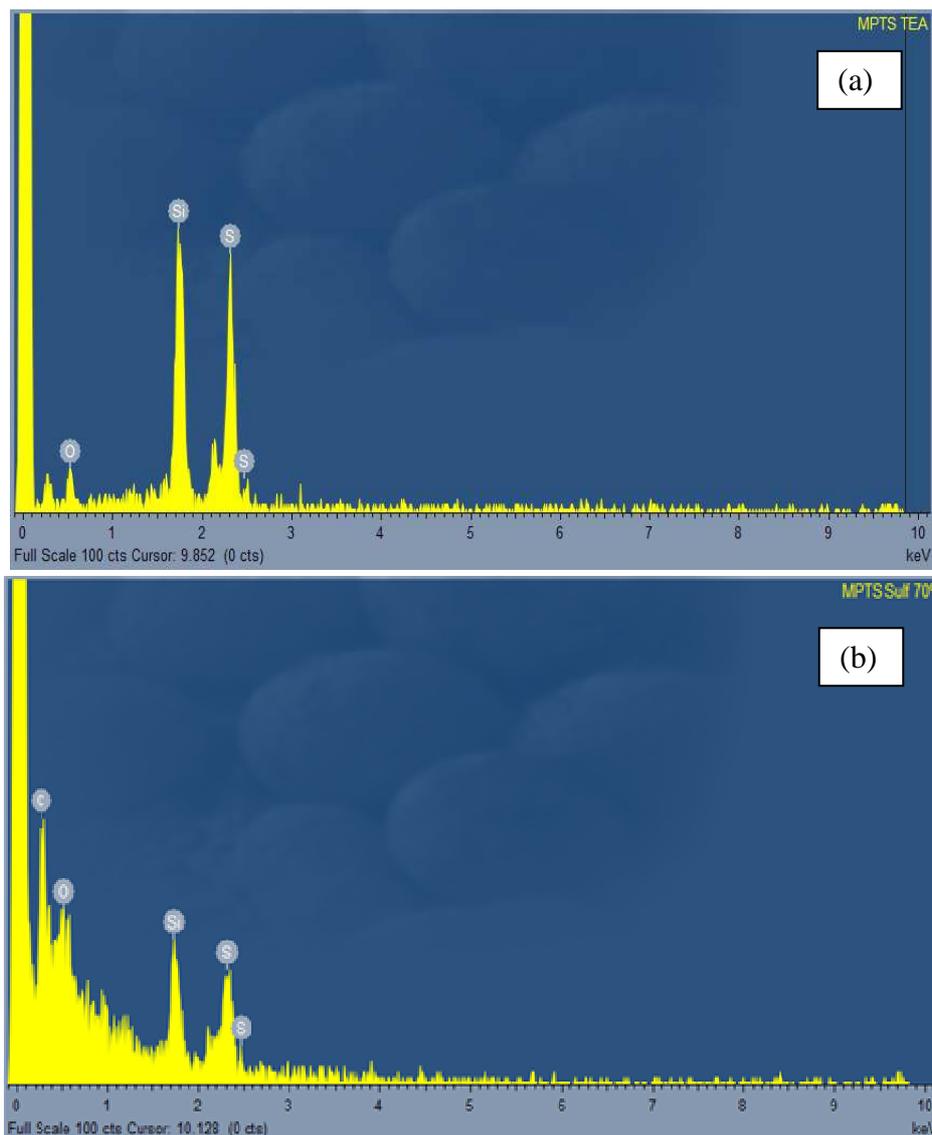


Figura 80 - EDX das partículas de sílica mesoporosa a partir do MPTS/ TEA (a) sem oxidação e (b) após a oxidação.

6.2.2.2– Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR).

A análise de infravermelho foi utilizada para verificar a estrutura química do MPTS em forma de pó. Destes materiais pode-se fazer a comparação da sílica sulfonada com a Aerosil®. Pode-se perceber através da Figura 81 que as partículas organofuncionalizadas de sílica apresentaram a absorvância menor que a sílica Aerosil® na região de 1100-1200 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si. Outra região na qual é verificada a redução da absorvância fica próxima a 850 cm^{-1} . Esta região refere-se ao estiramento da

ligação Si-OH, presente no material após a etapa de hidrólise. Após a etapa de oxidação verifica-se que este pico praticamente desaparece. As regiões correspondentes a ligação C-S e S=O não estão totalmente definidas devido a forte absorção do siloxano. Entretanto, nas regiões referentes ao estiramento da ligação C-S ($960-950\text{ cm}^{-1}$) observa-se a formação de um singlete. Na região de $1028, 1254$ e 1054 cm^{-1} acontece o estiramento da ligação S=O (KIM, OH, *et al.*, 2006).

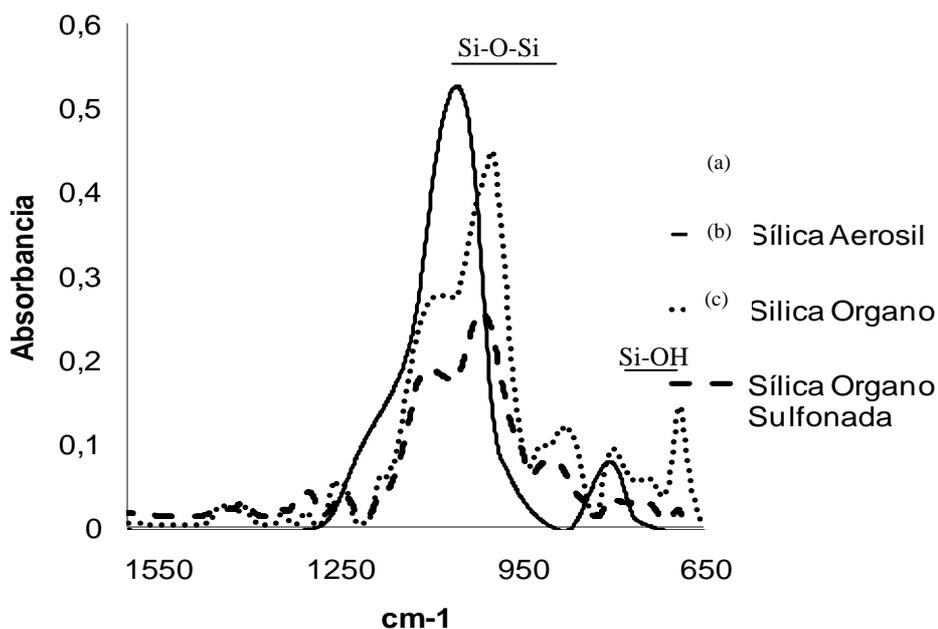


Figura 81 - Espectroscopia de Infravermelho das partículas de sílica (a) Aerosil[®] (b) organo e (c) organo sulfonada.

6.2.2.3– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Assim como nas membranas compósitas, a incorporação da sílica sulfonada na matriz da PEI, na forma ex-situ, permitiu a formação de membranas densas (ver Figura 82). Nestas membranas não foi possível observar a separação de fase entre os materiais componentes mostrando boa afinidade das partículas organofuncionalizadas com a matriz da PEIS.

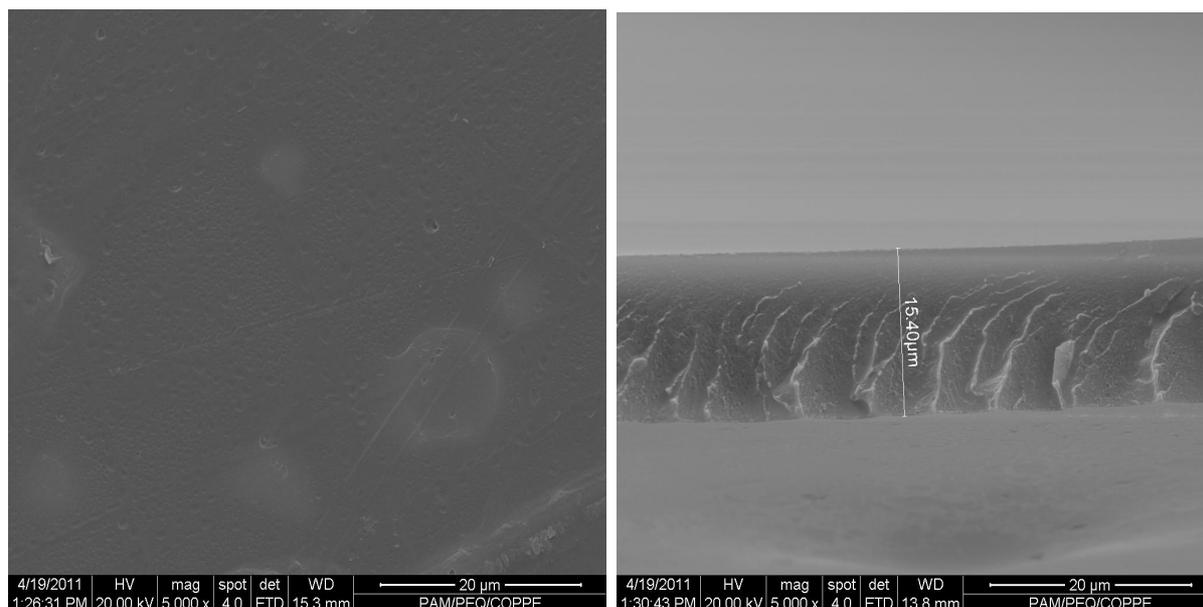


Figura 82- Microscopia eletrônica de varredura da PEIS 10/ SSES.

6.2.3 - Caracterização das Membranas Híbrida de PEI/ SSES

6.2.3.1- Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Através do FTIR representado pela Figura 83 pode-se verificar que o aumento do grau de sulfonação contribuiu para a redução das bandas de absorção características do polímero precursor PEI. Os picos das regiões 1780 e 1720 cm^{-1} são devido ao estiramento simétrico e assimétrico das 2 carbonilas do grupo imida, e os picos da região de 1690 e 1650 cm^{-1} são devido a interação do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ com a carbonila do grupo imida (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005). Os picos na região de 1380 e 720 cm^{-1} representam a vibração do grupo $-\text{C}=\text{N}$ que confirma a formação de imida do poli (ácido amídico). Desta forma, pode ser descartada a hidrólise do grupo imida.

Após a adição das partículas de sílica, a absorbância na região de $1080\text{-}1025\text{ cm}^{-1}$ diminuiu devido a contribuição da absorção de O-Si-O . Este resultado indica a presença de sílica nas membranas híbridas de PEIS 08 e PEIS 10.

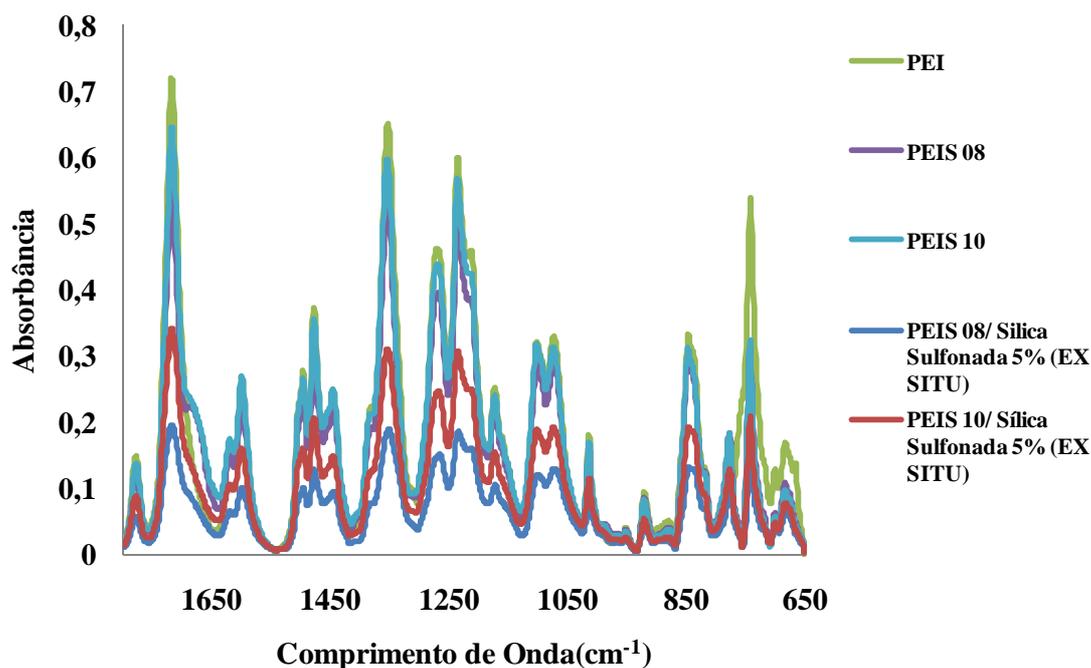


Figura 83- Espectroscopia de Infravermelho da das membranas híbridas: PEI, PEIS 08, PEIS 10, PEIS 08/ SSES 5% e PEIS 10/ SSES 5%.

Para as membranas híbridas preparadas na forma ex situ pode-se verificar a estabilidade térmica através da Figura 84. Observa-se que tanto a PEIS 08 quanto as membranas híbridas apresentaram boa estabilidade térmica e três regiões de degradação. A primeira etapa de degradação que ocorre na faixa de 50-100°C refere-se à perda da água. A segunda etapa de degradação ocorre a 200-270°C devido à dessulfonação do grupo $-SO_3H$ ligado ao anel benzênico da cadeia da poli (éter imida).

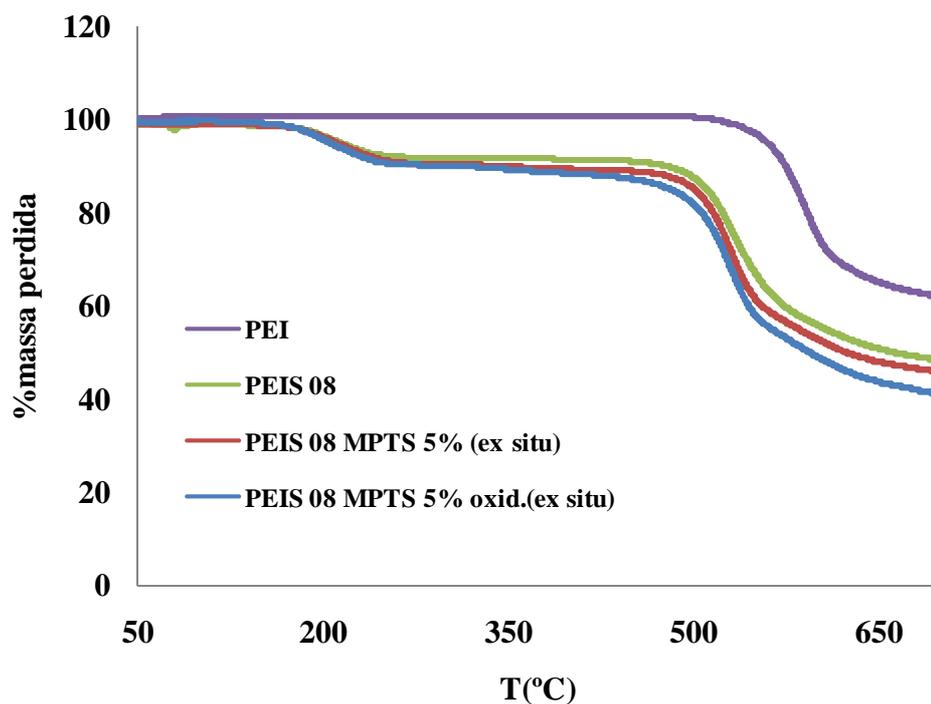


Figura 84 - Termogravimetria das membranas de PEIS 08/ SSIS.

6.2.4 - Preparação da Membrana Híbrida PEI/ SSIS

Na etapa de preparação da solução de PEI/ MPTS foi possível observar a inversão de fase após a adição da solução do MPTS (Figura 85a). Após 30 minutos, observou-se que toda a solução ficou homogênea (ver Figura 85b). Este fato ocorreu devido à hidrólise promovida no agente precursor MPTS. O ajuste do pH para 2,7 foi o fator preponderante para garantir que a reação fosse completa. Diferente da reação de hidrólise e condensação do MPTS ex situ, neste caso não houve a necessidade de realizar a condensação com um agente externo, pois isto já acontece dentro da solução.

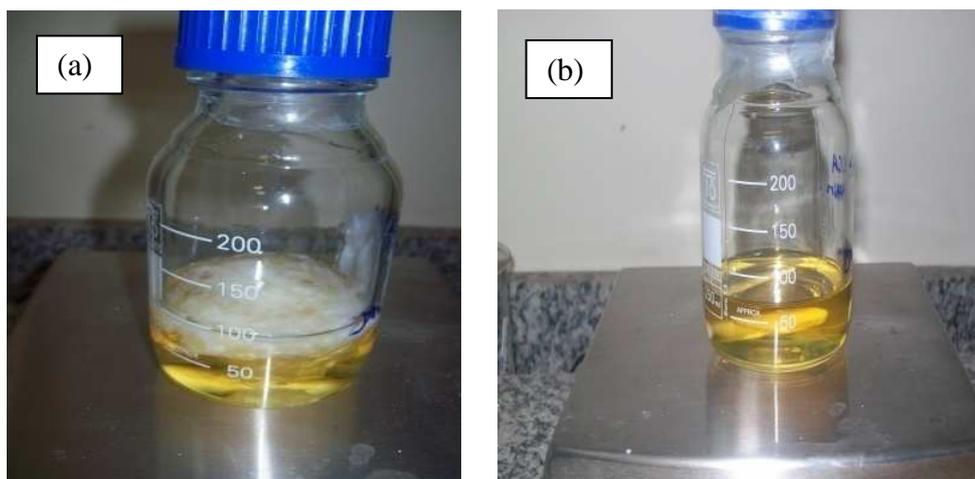


Figura 85 – Preparação da solução polimérica PEI/ NMP/MPTS (11/ 84/ 5) para a produção das membranas híbridas. Reação de Hidrólise e Condensação in situ (a) Após a adição do MPTS/ NMP: Inversão de Fase e (b) Após 30 minutos da adição: Solução límpida.

6.2.2.4– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as membranas híbridas produzidas na forma in situ foi possível observar a existência de heterogeneidade na mistura PEI/ SiO₂-SO₃H. Na superfície da membrana foi possível verificar, em algumas regiões, a formação de dendrímeros, provenientes do pH da reação de hidrólise (ver Figura 86a). Este fenômeno está relacionado com o processo de formação das partículas in situ. A seção transversal mostra claramente a separação de fase ocasionada pela formação de partículas de sílica organofuncionalizada dentro da matriz polimérica (ver Figura 86b).

A presença de interstícios na matriz proporcionou um aumento na porosidade do material. A adição do agente compatibilizante APTES permitiu um aumento na afinidade da mistura PEI/ SiO₂-SO₃H (ver Figura 87). Para a adição do agente compatibilizante (APTES) verificou-se que a solução polimérica apresentou um aumento em sua viscosidade. Este fator limitante fez com que a concentração deste fosse fixada em 0,26% m/m, a partir desta concentração a solução assume a característica de um gel. Neste material não foi possível observar claramente a formação de partículas de sílica na matriz polimérica devido ao aumento da afinidade gerada após a adição do agente compatibilizante. A membrana obtida apresentou

uma cor amarelada e transparência. Este resultado já mostra uma melhor compatibilidade da sílica pela PEI (ver Figura 88).

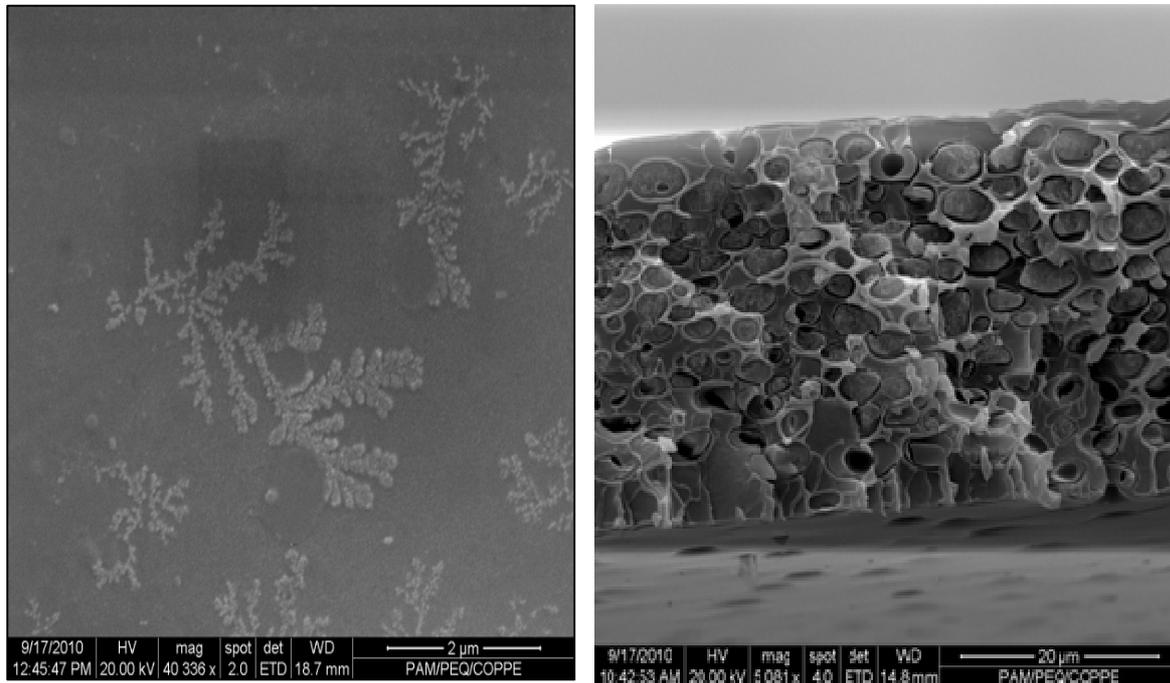


Figura 86 - Microscopia eletrônica de varredura da PEI/ SSIS (a) superfície e (b) seção transversal.

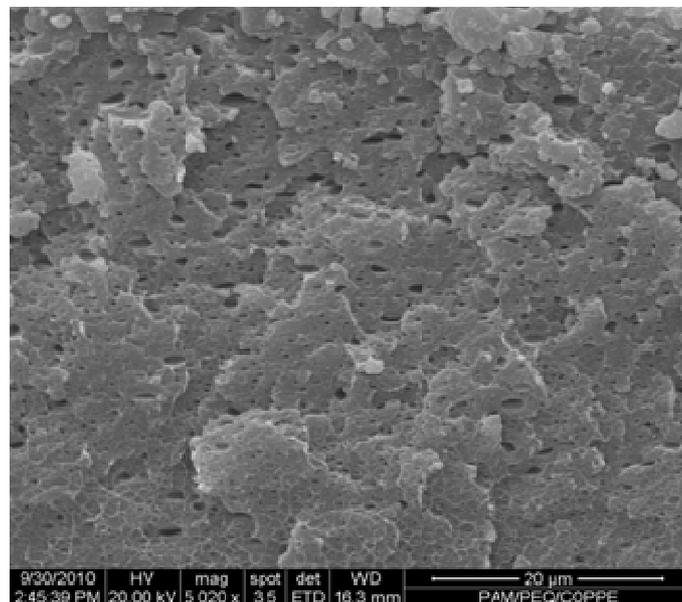


Figura 87- Microscopia eletrônica de varredura da PEI/ SSIS com o agente compatibilizante APTES.

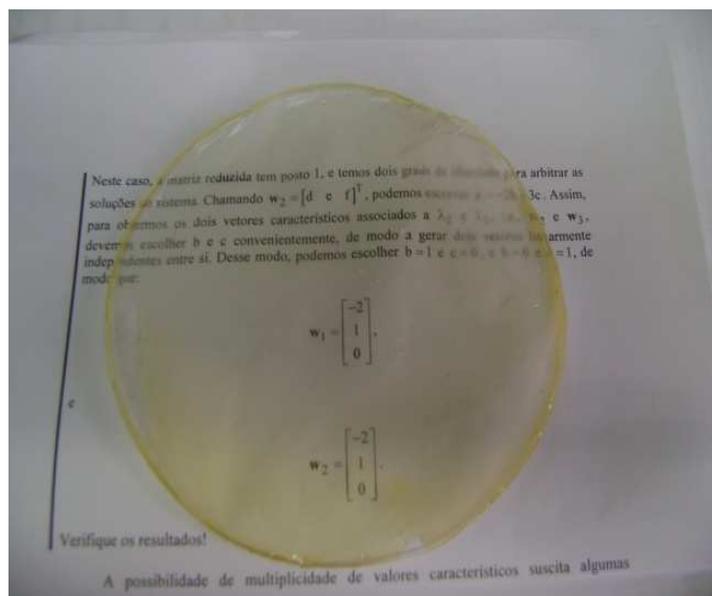


Figura 88 – Membrana de PEI/ MPTS/ APTES obtida no laboratório.

Para as membranas preparadas na forma in situ, pode-se verificar na região de $1150-900\text{ cm}^{-1}$ um alargamento da banda de absorção referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si. Após a adição do APTES foi possível verificar um alargamento na região referente a ligação Si-O-Si. Pode-se perceber que as membranas híbridas não apresentaram mudanças químicas significativas em relação ao polímero precursor (ver Figura 89).

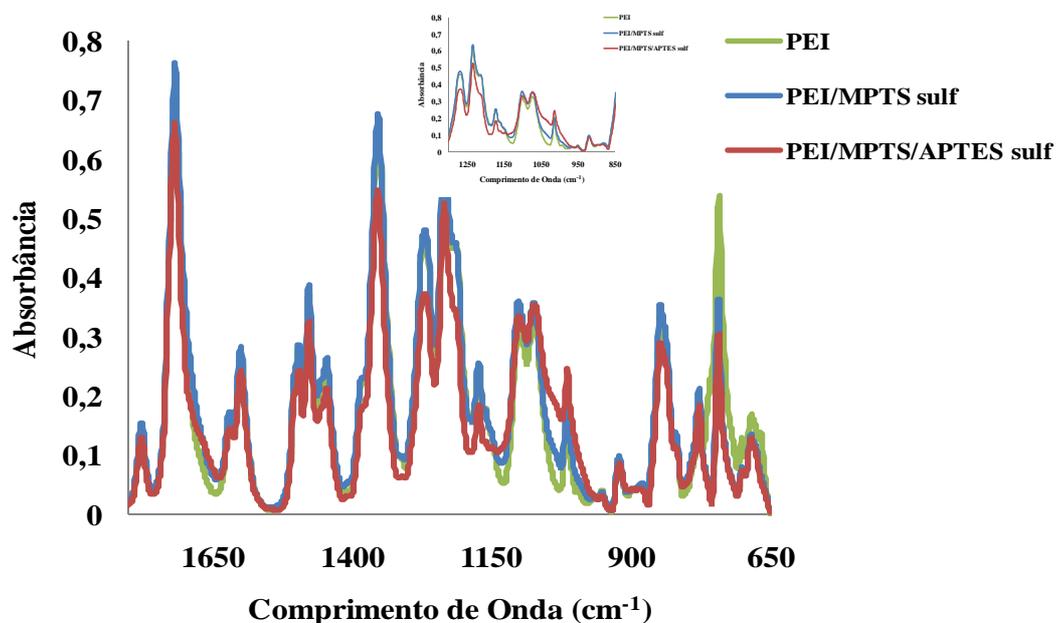


Figura 89 - Espectroscopia de Infravermelho da das membranas híbridas PEI, PEI/SSIS e PEI//SSIS com o agente compatibilizante APTES.

6.2.2.5- Análise Termogravimétrica

As membranas apresentaram quatro etapas de degradação. A Figura 90 mostra a primeira região de perda de massa em 50-100°C, devido a perda das moléculas de água absorvidas pelo grupo sulfônico. A segunda etapa de degradação, observada na região de 150-300°C, está relacionada a decomposição do grupo sulfônico, levando a perda dos gases SO₂ e SO₃. A terceira etapa de degradação está relacionada a decomposição do MPTS/ PEI. A quarta etapa foi referente a degradação da poli (éter imida). Todas as membranas apresentaram boa estabilidade térmica para serem usadas como eletrólito em PEMFC na temperatura de operação de 130-150°C. A oxidação do grupo -SH a -SO₃H não foi capaz de destruir significativamente a história térmica da poli (éter imida). Após a adição do agente compatibilizante APTES conseguiu aumentar a retenção do grupo sulfônico acima de 200°C. O aumento da afinidade química gerada pela introdução do APTES permitiu que a PEI reduzisse a sua estabilidade térmica. Observou-se, neste caso, a decomposição da cadeia em 500°C. Assim como no caso anterior, observa-se que após a etapa de oxidação da membrana não houve uma mudança significativa da história térmica do material. Comparando os materiais desenvolvidos com a membrana Nafion[®] pode-se perceber que as membranas à base de PEI/MPTS/APTES apresentaram estabilidade térmica superior conseguindo reter o grupo sulfônico em temperaturas superiores a 100°C. A Tabela 19 mostra que a adição do agente compatibilizante reduziu a estabilidade térmica da membrana em relação a PEI na região de 200-350°C. Como discutido nos capítulos anteriores, nesta região ocorre a dessulfonação do polímero. Após esta etapa o polímero ainda conseguir manter a sua estabilidade até aproximadamente 500°C.

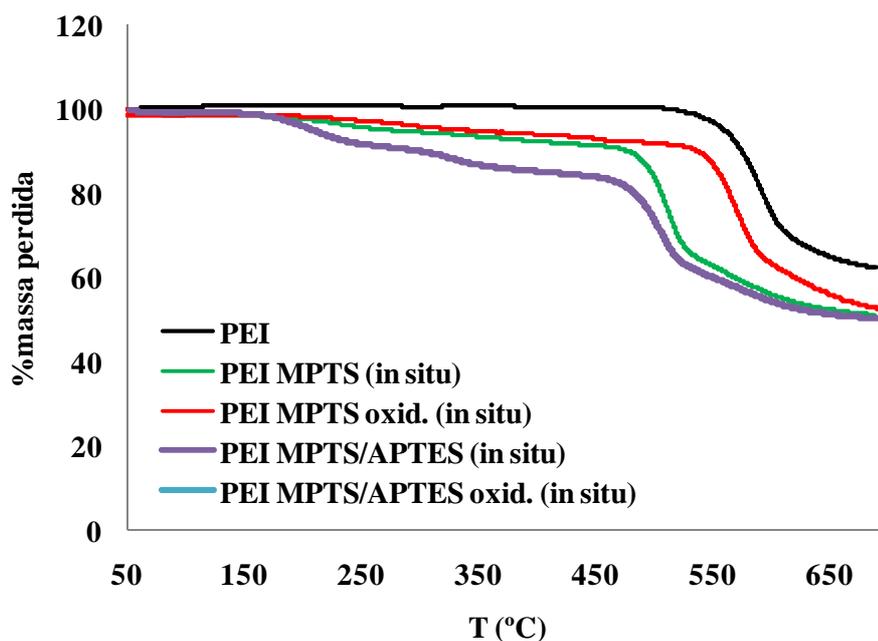


Figura 90 – Comparação dos termogramas das membranas híbridas PEI/ SSIS.

Tabela 19 – Percentual de massa perdida das membranas híbridas PEI/ SSIS em diferentes temperaturas.

Membranas	Massa Perdida (%)						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
PEI	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,5	38,2
PEI MPTS (in situ)	1,2	2,4	5,4	7,2	16,2	44,0	49,0
PEI MPTS oxid. (in situ)	1,3	1,7	4,1	6,0	8,0	36,7	47,8
PEI MPTS/APTES (in situ)	0,8	4,0	10,0	14,8	26,3	45,6	49,8
PEI MPTS/APTES oxid. (in situ)	1,1	3,6	11,6	15,6	27,4	46,6	49,5

6.2.2.6– Avaliação do Transporte em Diálise

Através da diálise foi possível observar o transporte de prótons em solução eletrolítica pelas membranas híbrida PEI (S) / sílica.

A diálise das membranas obtidas a partir da inserção da sílica ex-situ é apresentada na Figura 91. Pode-se verificar que a sílica proporcionou um aumento na hidrofilicidade nas membranas de PEIS. Este resultado está relacionado com o aumento da concentração de grupos sulfônicos na matriz da PEI e com a espessura da membrana.

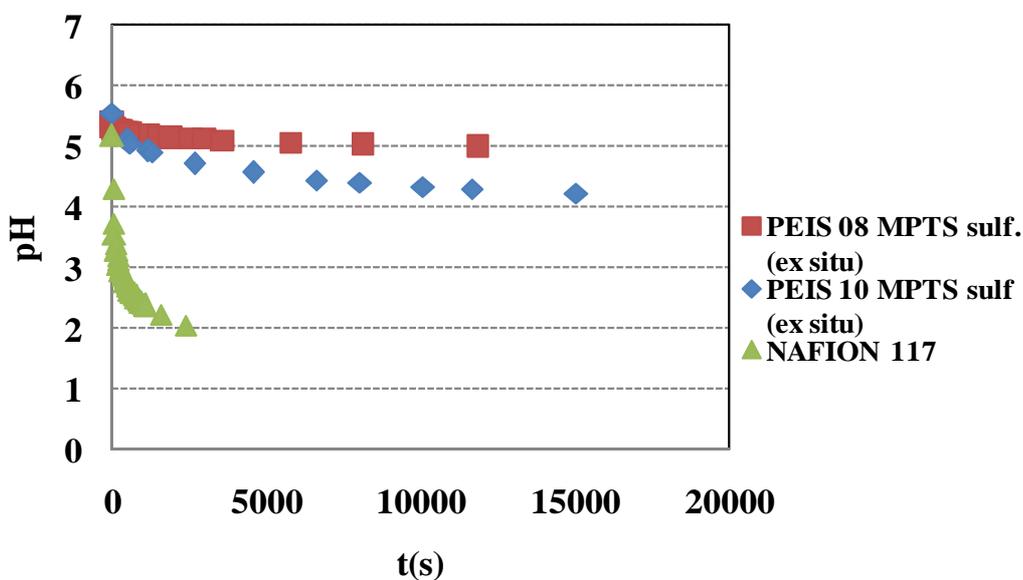


Figura 91 - Transporte dos íons H^+ / Na^+ nas membranas de PEIS 08 e 10/ SSES: pH vs tempo.

Nas membranas híbridas de PEI/ SSIS foi possível verificar uma redução no fluxo de prótons após a adição do agente compatibilizante (ver Figura 92). Este resultado mostra a eficiência no método quanto à redução dos interstícios na membrana, tornando o transporte apenas difusivo.

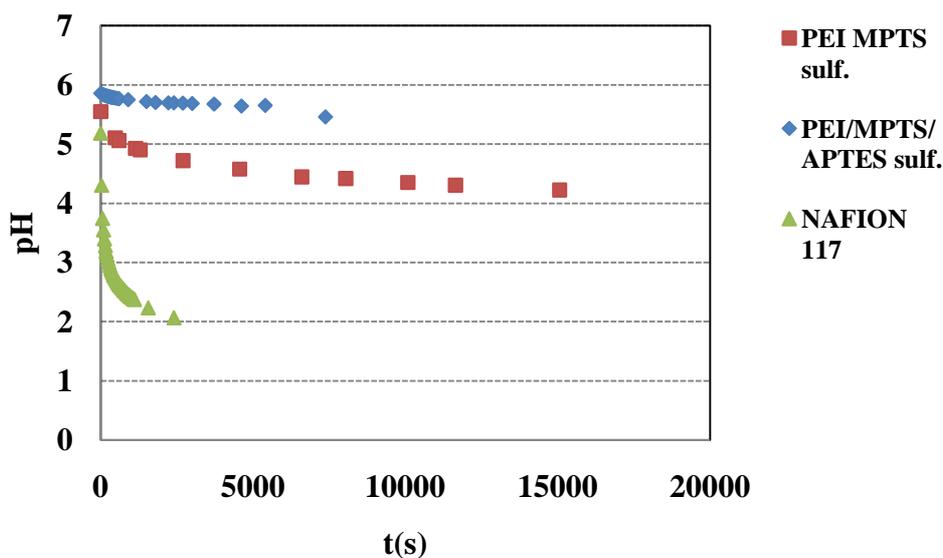


Figura 92- Transporte dos íons H^+ / Na^+ nas membranas de PEI/ SSIS: pH vs tempo.

6.2.2.6.1 - Modelagem do Transporte de Prótons nas membranas compósitas de PEI(S) - A

As figuras a seguir apresentam os resultados decorrentes da modelagem do transporte de prótons no processo de diálise nas membranas híbridas de PEI(S)/ SSES e PEI/ SSIS.

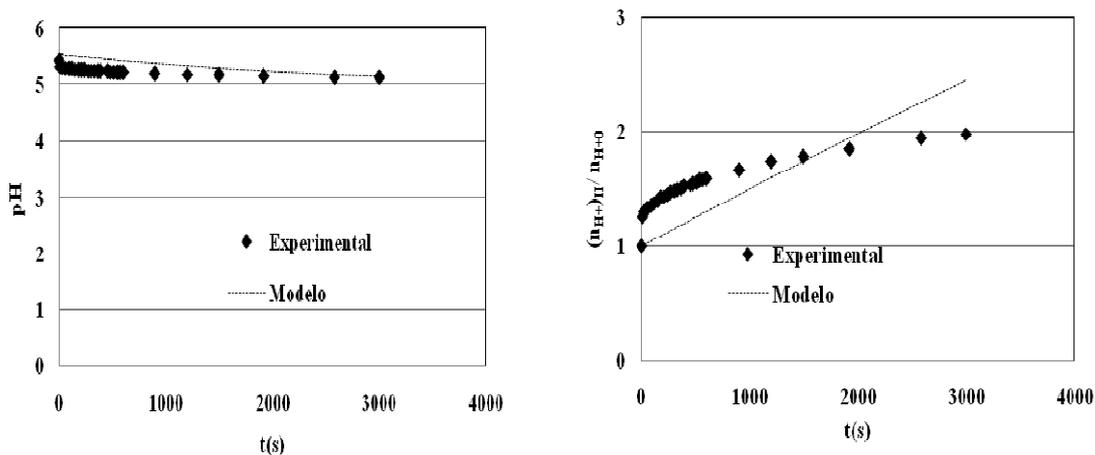


Figura 93– Modelagem da Diálise da PEIS 08/ SSES 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II} / n_{H^+0}$ vs t.

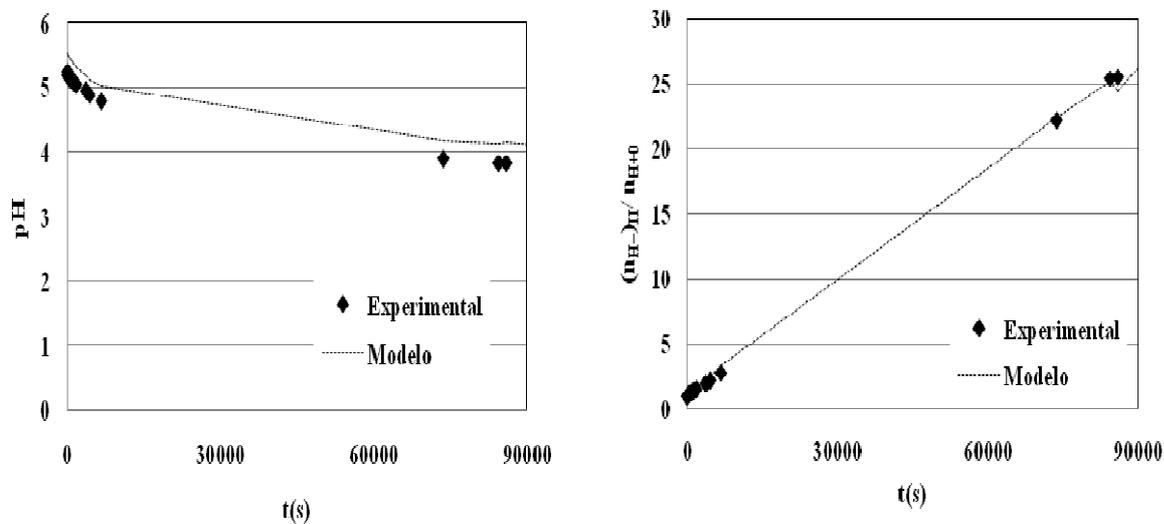


Figura 94 - Modelagem da Diálise da PEIS 10/ SSES 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t.

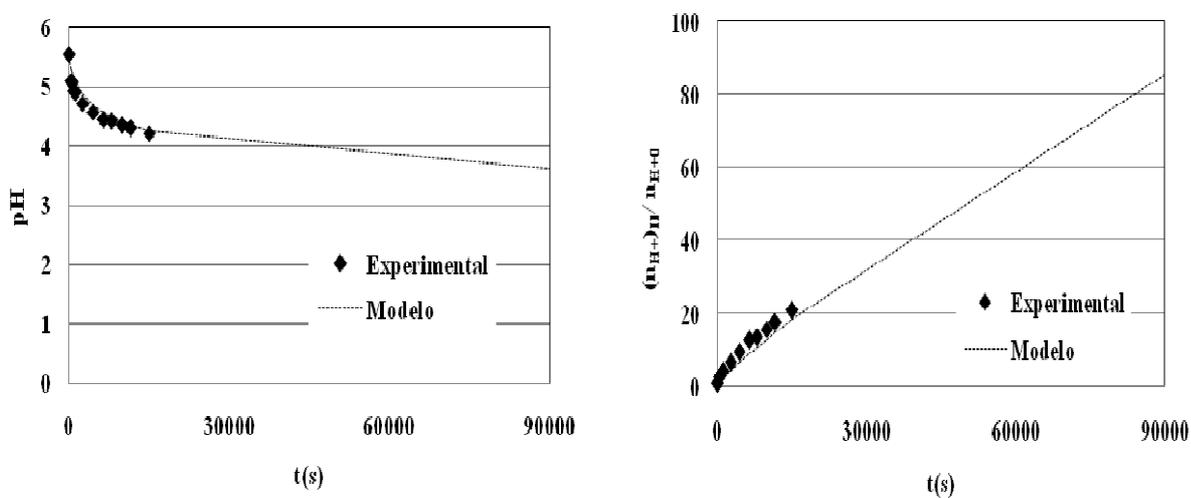


Figura 95 - Modelagem da Diálise da PEI/ SSIS (MPTS) 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H^+})_{II}/n_{H^+0}$ vs t.

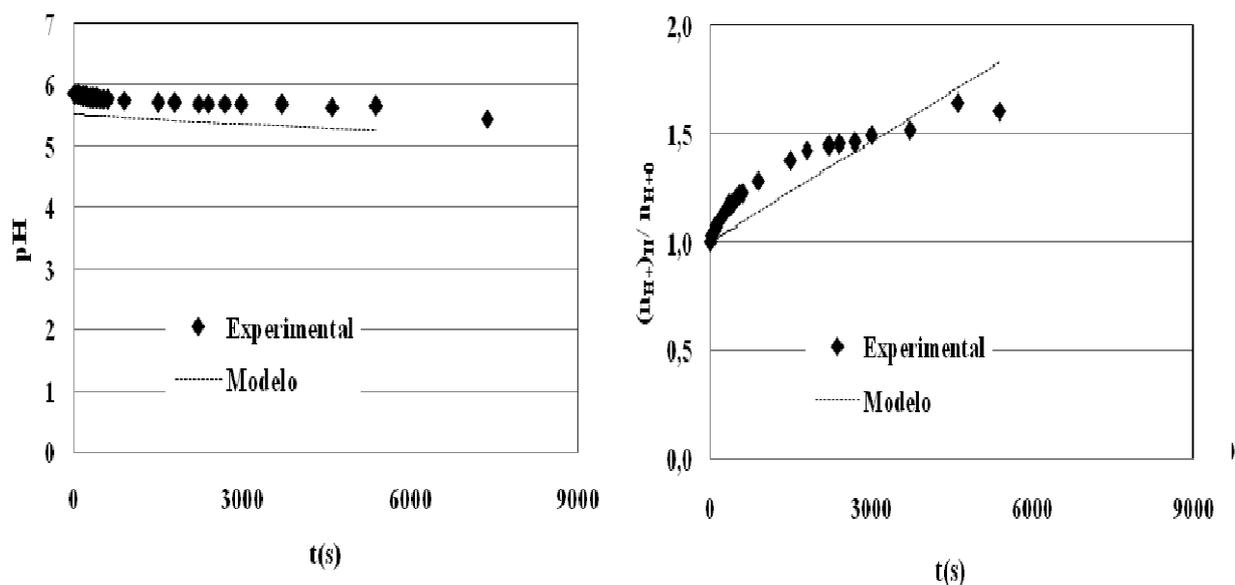


Figura 96– Modelagem da Diálise da PEI/ SSIS (MPTS/ APTES) 5%: (a) pH vs t e (b) $(n_{H+})_{II}/n_{H+0}$ vs t.

Verifica-se que o modelo se ajustou aos dados experimentais em intervalos curtos de tempo. Os coeficientes de difusão para as membranas híbridas produzidas na forma in situ e ex situ estão apresentados na Tabela 20. Pode-se perceber que as membranas continuaram a obter uma baixa difusão, mesmo na forma sulfonada. Isto mostra que a morfologia da poli (éter imida) contribui muito nas propriedades de transporte do material. A temperatura ambiente ainda não é possível observar o transporte de prótons neste material.

Tabela 20 – Coeficientes de difusão estimados para a diálise das membranas híbridas PEI(S)/ SSES e PEI/ SSIS.

Membranas	D_{H^+} (cm^2/s)
PEIS 08/SSES	$4,07 \times 10^{-10}$
PEIS 10/SSES	$2,99 \times 10^{-10}$
PEI/ SSIS	$1,15 \times 10^{-10}$
PEI/SSIS com APTES	$1,26 \times 10^{-10}$

6.2.2.7 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 97 apresenta o gráfico de Nyquist para as membranas híbridas de poli (éter imida) sulfonada. A curva consiste em um semicírculo em altas frequências, representando um resistor e um capacitor conectados em paralelo e uma reta em baixas frequências, representando a impedância de Warburg caracterizada por processos de transporte de massa por difusão de íons. Observa-se que a 30 e 50°C as membranas a base de PEIS 08/ SSES possuem uma alta resistência a difusão de prótons. Assim como nas membranas compósitas, percebe-se que $|Z_{real}| > |Z_{im}|$. Sendo assim, a impedância está influenciada basicamente pelo fenômeno de transferência de carga. Com o aumento da temperatura para 80°C observa-se uma redução em quase 50% da resistência a difusão. Este resultado pode estar relacionado com o processo de relaxação das cadeias poliméricas, o qual possibilita uma maior interação entre os grupos funcionais presentes na membrana. A presença da água na célula do equipamento também favorece a ocorrência do mecanismo veicular e o conteúdo de sílica funcionalizada permite uma maior conexão dos grupos sulfônicos, permitindo o transporte através do mecanismo de saltos. A PEIS 10/ SSES apresenta um comportamento semelhante ao observado com PEIS 08/ SSES, porém verifica-se uma redução significativa da resistência à transferência de carga nas temperaturas 80 e 100°C. Isto mostra que o conteúdo de grupos sulfônicos da PEIS aliados aos da SSES incrementam a condutividade iônica neste material (ver Figura 98).

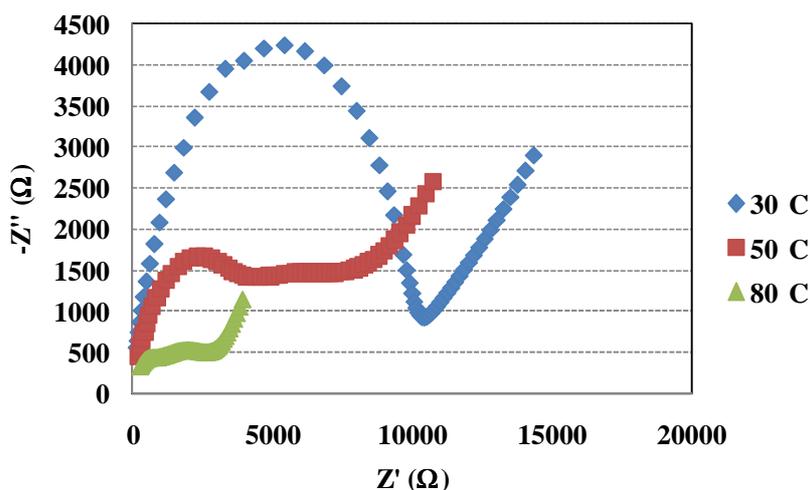


Figura 97 - Diagrama de Nyquist para membranas de PEIS 08 / SSES em várias temperaturas (30, 50 e 80°C) com 100% U.R.

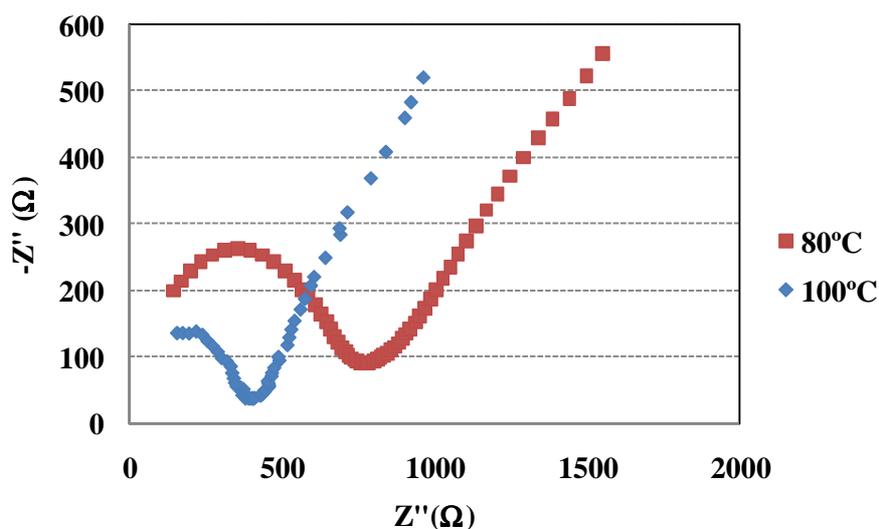


Figura 98- Diagrama de Nyquist para membranas de PEIS 10 / SSES em várias temperaturas (30, 50 e 80°C) com 100% U.R.

As membranas híbridas PEI/ SSIS apresentaram alta resistência ao transporte de prótons em baixas temperaturas. Contudo, o aumento da temperatura possibilitou o aumento da condutividade (ver Figura 99). Em temperaturas superiores a 100°C observou-se uma Este resultado mostra que a membrana apresenta um aumento na condutividade, porém nas condições empregadas observou-se uma redução na estabilidade mecânica do material.

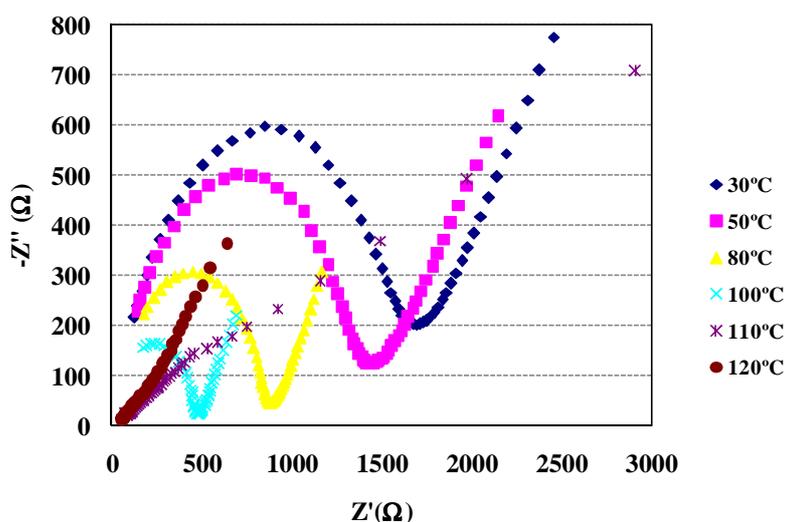


Figura 99 – Diagrama de Nyquist para membranas de PEI/ SSIS em várias temperaturas (30, 50, 80, 100, 110 e 120°C) com 100%U.R.

Após a introdução do agente compatibilizante a membrana de PEI/ SSIS, observa-se que acontece a redução da resistência à transferência de massa em altas temperaturas. A 100°C é possível verificar a redução da impedância real, relacionada à transferência de carga, em 50% em relação às outras membranas híbridas a 100°C. Como se pode observar, a condutividade do material foi superior a do polímero sem o agente compatibilizante e chegou a 0,04 mS/cm. Este resultado é uma indicação que este material pode ser utilizado como membrana condutora de prótons em altas temperaturas (ver Figura 100).

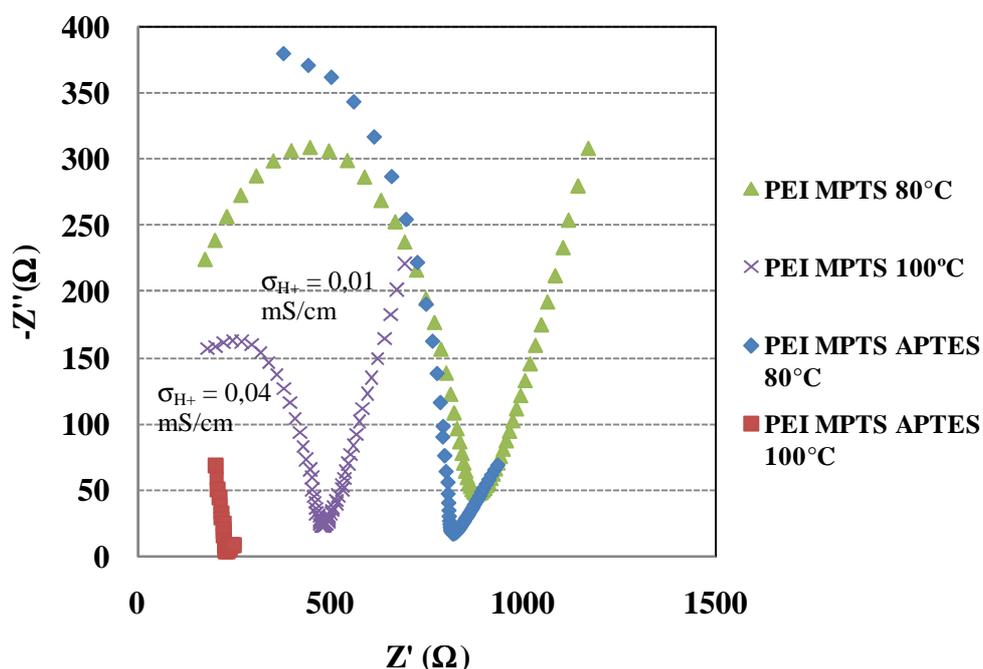
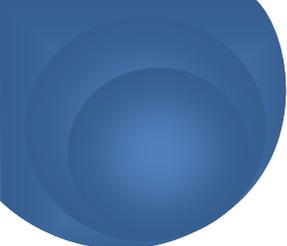


Figura 100 - Diagrama de Nyquist para membranas de PEI/ SSIS com o agente compatibilizante APTES a 80 e 100°C com 100% U.R.



CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a síntese e caracterização de membranas baseadas em poli (éter imida) para a utilização como eletrólito em célula a combustível em altas temperaturas. Três rotas para a confecção de membranas foram avaliadas: membranas baseadas em poli (éter imida) sulfonada, membranas compósitas de poli (éter imida) com resina catiônica, e membranas híbridas de poli (éter imida) com sílica sulfonada.

A **sulfonação da PEI** é algo possível, porém a rota e os mecanismos de modificação química precisam ser amplamente investigados para que seja evitada a ocorrência de reações paralelas. O planejamento experimental utilizado mostrou, através de medidas realizadas no ponto central, a dificuldade na reprodutibilidade dos resultados. Entretanto, com os resultados obtidos experimentalmente, pode-se verificar a influência da razão molar do agente sulfonante associada a temperatura e tempo reacional sobre o aumento no grau de sulfonação. E ainda, que a metodologia utilizada permitiu a formação de materiais com boa estabilidade térmica. O aumento da massa molar dos polímeros com o processo de sulfonação também mostrou que a rota utilizada não permitiu a degradação da cadeia polimérica.

O processo de sulfonação proporcionou apenas uma pequena redução na Tg do polímero, em torno de 60°C, possibilitando um aumento em sua mobilidade segmental. A diálise mostrou que a temperatura ambiente é muito difícil verificar o transporte de prótons. Este resultado foi evidenciado através da impedância eletroquímica, quando em temperaturas superiores a 80°C.

A **inserção de partículas condutoras** na matriz da PEI se mostrou uma excelente alternativa para a obtenção de membranas trocadoras de prótons. Com o incremento da resina amberlyst A35, pode-se verificar que houve um aumento na capacidade de troca iônica das membranas

de 0,08 a 0,25 meq H⁺/g polímero para a PEIS 08 e de 0,10 a 0,42 meq H⁺/g para a PEIS 10, o que possibilitou um aumento no transporte de prótons no processo de diálise de $7,00 \times 10^{-9}$ para $2,47 \times 10^{-8}$ cm²/s para a PEIS 08 e de $2,99 \times 10^{-10}$ para $1,72 \times 10^{-8}$ cm²/s para a PEIS 10.

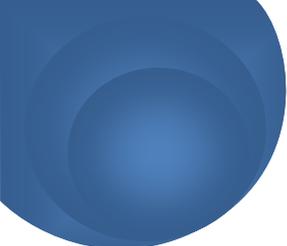
Através do infravermelho foi possível observar que a resina amberlyst interage quimicamente apenas quando a membrana é sulfonada. Este resultado contribuiu para o aumento da estabilidade térmica do polímero e a retenção do grupo sulfônico na faixa de 200-300°C. Através dos experimentos de impedância eletroquímica pode-se perceber que as membranas compósitas com resina sulfonada apresentaram um bom desempenho a 100°C. Porém, em 120°C observou-se que a impedância imaginária prevaleceu sobre a real, indicando que nesta condição o comportamento do material é capacitivo.

A confecção de **membranas híbridas com sílica sulfonada** mostrou-se bastante satisfatória através dos dois processos utilizados. A utilização do mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS), como o precursor da sílica foi bastante eficiente para a obtenção de materiais com propriedades condutoras. A produção das partículas na forma ex-situ foi eficiente, porém é necessário um estudo mais sistemático para evitar a aglomeração das partículas na etapa de condensação.

As **membranas híbridas PEI(S) / SSES** mostraram uma boa incorporação da sílica organofuncionalizada com a matriz polimérica. Este resultado foi evidenciado pelo infravermelho e MEV. O TGA mostrou que a membrana conseguiu manter uma excelente estabilidade térmica, podendo reter o grupo sulfônico até 270°C. O transporte iônico destes materiais mostrou que a presença da sílica sulfonada pode aumentar o transporte de prótons nas membranas sulfonadas na PEIS 08 para $6,83 \times 10^{-11}$ e na PEIS 10 para $1,15 \times 10^{-9}$ cm²/s, pela equação de SATA (2004). Este resultado foi confirmado pela impedância eletroquímica, que mostrou uma redução na resistência à transferência de massa pela membrana em relação a membrana homogênea. Com o aumento da temperatura este fenômeno foi mais significativo.

O preparo das **membranas híbridas PEI/ SSIS** se mostrou satisfatório com a utilização dos precursores MPTS/APTES. O agente compatibilizante melhorou a incorporação da sílica organofuncionalizada à matriz da PEI. Além de reduzir a porosidade e evitar a inversão de fase, uma boa estabilidade térmica e uma excelente redução da resistência a transferência de massa no processo de transporte de prótons em altas temperaturas.

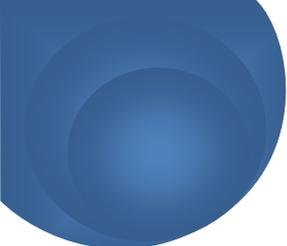
E finalmente, baseado em todo o trabalho realizado, pode-se concluir que é possível o desenvolvimento de membranas flexíveis e permeáveis a prótons baseadas em poli (éter imida), com propriedades condutoras superiores a Nafion, em especial quando submetidas a temperaturas entre 80°C-100°C. Estes resultados indicam que este material pode ser um forte candidato a membrana em sistemas tipo PEMFC.



CAPÍTULO VIII – SUGESTÕES

Para a continuação do próximo trabalho serão dadas algumas sugestões:

- Realização de um estudo sistemático das variáveis reacionais para a reação de sulfonação da PEI, utilizando agentes sulfonantes alternativos. Estes devem possuir compatibilidade química com o material, mas levando em consideração a razão molar entre o agente sulfonante-polímero, associada ao tempo e temperatura reacional;
- Confeção de membranas do tipo fibra-oca com espessura reduzida para avaliação destes materiais em outros processos como dessalinização, permeação de gases, pervaporação, eletrodialise, etc.;
- Confeção de MEA's (*Membrane Electrode Assembly*) para serem usadas em células unitárias tipo PEMFC com temperaturas na faixa de 100-120°C;
- Avaliar o efeito da concentração da sílica nas propriedades físico-químicas da membrana;
- Realizar ensaios de pervaporação de etanol/ água para avaliar se a sílica sulfonada funciona como barreira ao etanol;
- Devido as propriedades observadas na impedância eletroquímica, pode-se avaliar a utilização destes materiais como sensores, ou até mesmo como polímeros eletroativos que são usados para a confecção de músculos artificiais na robótica, cateteres ativos e robôs biométricos.



CAPÍTULO IX – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P., PAULA, J. **Físico-Química**. 7ª Edição, Editora LTC, 2004.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. Second Edition. ed. Menlo Park, California: John Wiley & Sons, Ltd., 2004.

BASTOS, M. G. A., 2005, *Polímeros Termorresistentes Modificados com a Inserção de Grupos Iônicos para o Preparo de Membranas de Íons Seletivos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3 re edition. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984.

CRISPIN, X. et al. “Proton motion in a polyelectrolyte: A probe for wireless humidity sensors”. **Sensors and Actuators B**, v. 143, p. 482-486, 2010.

DE PAOLI, M. A.; GIROTTO, E. M. “Transporte de Massa em Polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnica e modelos teóricos”. **Química Nova**, v. 22, p. 358-368, 1999.

FURTADO, J. G. M. et al. **Células a Combustível: Uma alternativa para geração de energia no mercado brasileiro**. Rio de Janeiro:CEPEL - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica: [s.n.], v. 1, 2005.

GEBEL, G. et al. “Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel conditions”. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 293-301, 2006.

GILBERT, E. E.; JONES, E. P. “Sulfonation and Sulfation”. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1658–1669, 1956. ISSN DOI: 10.1021/ie51401a011.

- GIROTTI, E. M.; DE PAOLI, M. A. “Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos”. **Química Nova**, v. 22, p. 358-368, 1999.
- GUIVER, M. D. et al. “Proton exchange membranes modified with sulfonated silica nanoparticles for direct methanol fuel cells”. **Journal of Membrane Science**, v. 296, p. 21-28, 2007.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1ª Edição. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, v. 1, 2006.
- HAN, H.; JANG, W.; LEE, C.; SUNDAR, S.; SHUL, Y. G. “Thermal and hydrolytic stability of sulfonated polyimide membranes with varying chemical structure”. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 431-440, 2005.
- HAN, H.; JANG, W.; CHO, S.; LE, S.; SHUL, Y. “Characterizations and stability of polyimide phosphotungstic acid composite electrolyte membranes for fuel cell”. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1289-1296, 2007.
- JIAN, X. G.; ZHU, X. L.; LIANG, Y. F.; PAN, H. Y.; ZHANG, Y. X. “Studies on synthesis and property of novel acid–base proton exchange membranes”. **Chinese Chemical Letters**, v. 18, p. 609–612, 2007.
- JIANG, Z.; GUO, M.; LIU, B.; GUAN, S.; LI, L.; LIU, C.; ZHANG, Y. “Novel sulfonated poly(ether ether ketone)s containing nitrile groups and their composite membranes for fuel cells”. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 4613–4621, 2010.
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. “Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações”. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2008.
- KERRES, J. A. “Development of ionomer membranes for fuel cells”. **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 3–27, 2001.
- KHAN, A. A.; SMITHA, B.; SRIDHAR, S. “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review”. **Journal of Membrane Science**, v. 259, p. 10-26, 2005.

- KIM, D-P; OH, Y-K; HONG, L-Y; ASTHANA, Y. “Synthesis of Super-hydrophilic Mesoporous Silica via a Sulfonation Route”. **Journal Industrial Engeneerig Chemistry**, v. 12, p. 911-917, 2006.
- 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**, v. 104, p. 4637–4678, 2004.
- LINARDI, M. “Hidrogênio e células a combustível”. **Economia & Energia Ano XI**, p. n° 66, 2008. ISSN 1518-2932.
- LINARDI, M.; ARICÓ, E. M.; WENDT, H. “Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias”. **Química Nova**, v. 25, 2002.
- LINARDI, M.; WENDT, H.; GÖTZ, M. “Tecnologia de células a combustível”. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
- LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. 1ª Edição. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., v. 1, 2010.
- LIU, YING-LING; SU, YU-HUEI; SUN, YI-MING; LAI, JUIN-YIH; WANG, DA-MING; YAN, GAOE; LIU, BAIJUN; GUIVER, M. D. “Proton exchange membranes modified with sulfonated silica nanoparticles for direct methanol fuel cells”. **Journal of Membrane Science**, v. 296, p. 21-28, 2007.
- LOREDO, D. E. S.; PAREDES, M. L. L.; SENA, M. E. “Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether imide) membranes using thermo-analysis and dialysis processes”. **Material Letters**, v. 62, p. 3319-3321, 2008.
- MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems**. North Carolina: John Wiley & Sons, v. 1, 1987.
- MERCIER, R.; GENIES, C.; SILLION, B.; PETIAUD, R.; CORNET, N.; GEBEL, G.; PINERI, M. “Stability study of sulfonated phthalic and naphthalenic polyimide structures in aqueous medium”. **Polymer**, v. 42, p. 5097-5105, 2001.

- NAHM, K. S.; KUMAR, G. G.; KIM, A.R.; ELIZABETH, R. “Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC”. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 9788–9794, 2009.
- NUNES, S.P.; PEINEMANN, K.V.; OHLROGGE, K.; ALPERS, A.; KELLER, M.; PIRES, A.T.N. “Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica”. **Journal of Membrane Science**, v. 157, p. 219-226, 1999.
- OH, I.-K.; RAJAGOPALAN, M.; JEON, J.-H. “Electric-stimuli-responsive bending actuator based on sulfonated polyetherimide”. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 151, p. 198-204, 2010.
- RAMANI, V.; SAMBANDAM, S. “SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells”. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 259–267, 2007.
- REN, S.; SUN, G.; LI, C.; LIANG, Z.; WU, Z.; JIN, W.; QIN, X.; YANG, X. “Organic silica/Nafion® composite membrane for direct methanol fuel cells”. **Journal of Membrane Science**, v. 282, p. 450–455, 2006.
- ROBINSON, R. A., STOKES, R. H. *Electrolyte Solutions*, 2aEd., **Butterworth Scientific Publications**, Londres, 1959.
- RODRIGUEZ, F.; COHEN, C.; OBER, C. K.; ARCHER, L. A. **Principles of Polymer Systems**. 5ª edição. ed. New York: Taylor & Francis, 2003.
- ROMERO, A. I.; PARENTIS, M. L.; HABERT, A. C.; GONZO, E. E. “Synthesis of polyetherimide/ silica hybrid membranes by the sol-gel process influence of the reaction conditions on the membrane properties”. **Journal of Materials Science**, 2011. ISSN DOI 10.1007/s10853-011-5380-4.
- ROWSHANZAMIR, S.; PEIGAMBARDOUST, S. J.; AMJADI, M. “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications”. **Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-36, 2010.

- RUBINSON, J. F.; KAYINAMURA, Y. P. “Charge transport in conducting polymers: insights from impedance spectroscopy”. **The Royal Society of Chemistry**, v. 38, p. 3339-3347, 2009.
- RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H.; DOBRYNIN, A. V. Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions. **Macromolecules**, v. 28, p. 1859-1871, 1995.
- SANTA MARIA, L. C.; PINTO, B. P.; SENA, M. E. “Sulfonated poly(ether imide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogeneous sulfonation”. **Materials Letters**, v. 61, p. 2540-2543, 2007.
- SARON, C. “Mudanças climáticas globais e o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível”. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.2, p. 16-18, 2007.
- SATA, T. “Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application”. **The Royal Society of Chemistry**, 2004.
- SAVADOGO, O. “Emerging membranes for electrochemical systems Part II: High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications”. **Journal Power Sources**, v. 127, p. 135-161, 2004.
- SCHIESTEL, T.; ROELOFS, K. S.; HIRTH, T. “Sulfonated poly(ether ether ketone)-based silica nanocomposite membranes for direct ethanol fuel cells”. **Journal of Membrane Science**, v. 346, p. 215–226, 2010.
- SHEN, J.; ZOU, H.; WU, S. “Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications”. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 3893–3957, 2008.
- SHEN, L. Q.; XU, Z.K.; YANG, Q.; SUN, H.L.; WANG, S.Y.; XU, Y.Y. “Ultrafiltration hollow fiber membranes of sulfonated polyetherimide/ polyetherimide blends: preparation, morphologies and anti-fouling properties”. **Journal Membrane Science**, v. 218, p. 279-293, 2003.
- SHUL, Y.-G.; KIM, H.-J.; HAN, H. “Synthesis of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀) nanoparticles and their catalytic properties”. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, p. 46–51, 2006.

- SHUL, Y.-G.; KIM, H.-J.; HAN, H. “Sulfonic-functionalized heteropolyacid–silica nanoparticles for high temperature operation of a direct methanol fuel cell”. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 137–142, 2006.
- SILVA, D. E. S. L., 2006, *Desenvolvimento de membranas de poli (éter imida) sulfonada para a permeação de cátions*. Dissertação de M.Sc., UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Seventh Edition. ed. United States of America: John Wiley & Sons INC., 2005.
- SPOHR, E. “Proton Transport in Polymer Electrolyte fuel cell membranes: An overview over the recent experimental, theoretical and simulation studies”. **Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications**, v. 206, p. 361-379, 2005.
- THAKURTA, S. G. *Anhydrous state proton and lithium ion conducting solid polymer electrolytes based on sulfonated bisphenol-a-poly(arylene ethers)*. University of Akron, Tese DSc. Akron, p. 1-248. 2009.
- TRAU, M.; MILLER, C. R.; VOGEL, R.; SURAWSKI, P. P. T.; JACK, K. S.; CORRIE, S. R. “Functionalized Organosilica Microspheres via a Novel Emulsion-Based Route”. **Langmuir**, v. 21, p. 9733-9740, 2005.
- TRAU, M.; JOHNSTON, A. P. R.; BATTERSBY, B. J. . L. G. A. “Porous functionalised silica particles: a potential platform for biomolecular screening”. **The Royal Society of Chemistry**, p. 848-850, 2005.
- TRINDADE, T.; TIMMONS, A. B.; ESTEVES, A. C. C. “Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos”. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004.
- VARMA, I. K.; LAKSHMI, R. T. P. S. M.; BHATTACHARYA, S. “Effect of sulfonation on thermal properties of poly(ether imide)”. **High Performance Polymers**, v. 18, p. 115-126, 2006.

- WALCARIUS, A.; COLLINSON, M. M. “Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional Routes to New Materials for Chemical Analysis”. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 121–143, 2009.
- WEISS, R. A.; SHAW, M. T. Polymer blend proton exchange membranes. **DOE Hydrogen Program**. Institute of Materials Science. University of Connecticut 97. N. Eagleville. 2004. p. 357-361.
- WEISS, R. A.; SWIER, S.; GASA, J.; SHAW, M. T. “Sulfonation Reaction Kinetics of Poly(ether ketone ketone) (PEKK) Using a Mixture of Concentrated and Fuming Sulfuric Acid”. **Industrial Engineer Chemical Research**, v. 43, p. 6948-6954, 2004.
- WESSA, T.; BARIÉ, N.; RAPP, M.; ACHE, H.J. “Polyimide, a new shielding layer for sensor applications”. **Sensors and Actuators B**, v. 53, p. 63-68, 1998.
- XU, T. “Ion exchange membranes: State of their development and perspective”. **Journal of Membrane Science**, v. 263, p. 1–29, 2005.
- YEN, C-Y; LEE, C-H; LIN, Y-F; LIN, H-L; HSIAO, Y-H; LIAO, S-H; CHUANG, C-Y; MA, C-C M. “Sol–gel derived sulfonated-silica/Nafion® composite membrane for direct methanol fuel cell”. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 36-44, 2007.
- ZAIDI, S.M.J.; MIKHAILENKO, S.D.; ROBERTSON, G.P.; GUIVER, M.D.; KALIAGUINE, S. “Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications”. **Journal of Membrane Science**, v. 173, p. 17-34, 2000.

ANEXO A

Este anexo que será apresentado mostrará os elementos de termodinâmica de sistemas eletrolíticos utilizando-se como referência o livro-texto de ATKINS (2004). Este material foi utilizado na dissertação de mestrado de SILVA (2006).

A.1 – Potencial químico e coeficiente de atividade de espécies iônicas

Nesse item é apresentado um formalismo para a descrição do potencial químico de uma espécie iônica, na ausência de campo elétrico, como função da concentração das espécies envolvidas. Para discutirmos a estimação dos coeficientes de atividade primeiramente iremos discutir a atividade das soluções eletrolíticas. Esta abordagem foi utilizada na dissertação de mestrado de SILVA (2006).

Seja a dissociação de um mol de um eletrólito j em $\nu_{j,+}$ mols do cátion e $\nu_{j,-}$ mols do ânion. Os potenciais químicos do eletrólito, do cátion e do ânion são, respectivamente, μ_j , $\mu_{j,+}$ e $\mu_{j,-}$. Sendo válido o equilíbrio químico, tem-se que

$$\mu_j = \nu_{j,+} \mu_{j,+} + \nu_{j,-} \mu_{j,-} \quad (\text{A1})$$

O total de mols produzidos por mol de eletrólito é

$$\nu_j = \nu_{j,+} + \nu_{j,-} \quad (\text{A2})$$

Em um sistema multicomponente, vale a seguinte relação, que define o *potencial químico iônico médio* μ_{\pm} :

$$\nu \mu_{\pm} = \mu = \sum_j \nu_{j,+} \mu_{j,+} + \nu_{j,-} \mu_{j,-}, \text{ onde } \nu = \sum_j \nu_{j,+} + \nu_{j,-} \quad (\text{A3})$$

Os potenciais químicos apresentados podem ser escritos como função das respectivas atividades:

$$\mu - \mu^* = R T \ln(a); \mu_{\pm} - \mu_{\pm}^* = R T \ln(a_{\pm}); \quad (\text{A4})$$

$$\mu_{j,+} - \mu_{j,+}^* = R T \ln(a_{j,+}); \mu_{j,-} - \mu_{j,-}^* = R T \ln(a_{j,-}) \quad (\text{A5})$$

Sendo a , a_{\pm} , $a_{j,+}$ e $a_{j,-}$, respectivamente, as atividades do eletrólito, a *atividade iônica média*, e as atividades do cátion e do ânion do eletrólito j . Os potenciais químicos μ^* , μ_{\pm}^* , $\mu_{j,+}^*$ e $\mu_{j,-}^*$ correspondem aos potenciais químicos de referência para o eletrólito, o iônico médio, para o cátion e para o ânion do eletrólito j , respectivamente, sendo os potenciais quando as atividades correspondentes forem iguais a 1. Pela relação entre os potenciais químicos do eletrólito e o iônico médio com os potenciais químicos do cátion e do ânion, é conveniente definir

$$v\mu_{\pm}^* = \mu^* = \sum_j v_{j,+}^* \mu_{j,+}^* + v_{j,-}^* \mu_{j,-}^* \quad (\text{A6})$$

Uma vez que $\mu = v\mu_{\pm}$ e $\mu^* = v\mu_{\pm}^*$, tem-se que

$$a = (a_{\pm})^v = \prod_j (a_{j,+})^{v_{j,+}} (a_{j,-})^{v_{j,-}} \quad (\text{A7})$$

Os coeficientes de atividade (γ) são definidos a seguir, sendo m a molalidade das espécies (quantidade de mols da espécie por quilo de solvente).

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}; a_{j,+} = \gamma_{j,+} m_{j,+}; a_{j,-} = \gamma_{j,-} m_{j,-} \quad (\text{A8})$$

Assim, tem-se que

$$(\gamma_{\pm} m_{\pm})^v = \prod_j (\gamma_{j,+} m_{j,+})^{v_{j,+}} (\gamma_{j,-} m_{j,-})^{v_{j,-}} = \prod_j (\gamma_{j,+})^{v_{j,+}} (\gamma_{j,-})^{v_{j,-}} \cdot \prod_j (m_{j,+})^{v_{j,+}} (m_{j,-})^{v_{j,-}} \quad (\text{A9})$$

Definindo

$$(m_{\pm})^v = \prod_j (m_{j,+})^{v_{j,+}} (m_{j,-})^{v_{j,-}} \quad (\text{A10})$$

Obtém-se que

$$(\gamma_{\pm})^v = \prod_j (\gamma_{j,+})^{v_{j,+}} (\gamma_{j,-})^{v_{j,-}} \quad (\text{A11})$$

Uma vez que a molalidade de cada íon está diretamente relacionada à molalidade do eletrólito que o originou, considerando dissociação completa, tem-se:

$$(m_{\pm})^v = \prod_j (v_{j,+})^{v_{j,+}} (v_{j,-})^{v_{j,-}} (m_j)^{v_j} \quad (\text{A12})$$

A.1.1 - Teoria de Debye-Hückel

A partir das definições apresentadas anteriormente, podem-se escrever as relações:

$$\frac{\mu}{RT} - \frac{\mu^*}{RT} = \ln(a) = \ln(a_{\pm}^{\nu}) = \nu \ln(\gamma_{\pm} m_{\pm}) = \nu \ln(m_{\pm}) + \nu \ln(\gamma_{\pm}) \quad (\text{A13})$$

$$\nu \ln(m_{\pm}) = \ln \left(\prod_j (\nu_{j,+})^{\nu_{j,+}} (\nu_{j,-})^{\nu_{j,-}} \right) + \sum_j \nu_j \ln(m_j) \quad \therefore \quad (\text{A14})$$

$$\frac{\mu}{RT} = \frac{\mu'}{RT} + \sum_j \nu_j \ln(m_j) + \nu \ln(\gamma_{\pm}) \quad (\text{A15})$$

onde μ' é um novo potencial químico de referência, independente da composição. Se não fosse pelo último termo, essa expressão seria análoga à expressão para o potencial químico de uma espécie em uma solução ideal. Soluções envolvendo apenas não-eletrólitos apresentam, em geral, comportamento ideal em uma faixa muito mais ampla de molalidades do que ocorre para as soluções envolvendo eletrólitos. Nesse último caso, o comportamento ideal ocorre, em geral, apenas à diluição infinita do eletrólito no solvente. Uma vez que a força de interação iônica é bem maior que as forças de interação dispersivas (forças de London ou de van der Waals), para uma mesma distância entre as espécies, a não-idealidade em sistemas eletrolíticos é devida, principalmente, às forças iônicas. Sendo assim, o termo de não-idealidade $RT\nu \ln(\gamma_{\pm})$ pode ser calculado, como uma boa aproximação, como sendo a energia necessária para transformar um sistema de não-eletrólitos em um sistema de eletrólitos, dada uma configuração das espécies (dessa forma, toda a não-idealidade do sistema é atribuída às forças iônicas). Sendo assim,

$$\ln(\gamma_{\pm}) = \frac{We}{RT\nu} \quad (\text{A16})$$

onde We é o trabalho para conferir a carga desejada às espécies inicialmente (e hipoteticamente) sem carga, na configuração do sistema. De forma análoga, define-se

$$\ln(\gamma_{j,+}) = \frac{We_{j,+}}{RT} \quad \text{e} \quad \ln(\gamma_{j,-}) = \frac{We_{j,-}}{RT} \quad (\text{A17})$$

onde $We_{j,+}$ e $We_{j,-}$ são, respectivamente, os trabalhos para carregar as espécies positivas e as negativas do eletrólito j .

O potencial de Coulomb para uma distância r de um íon isolado de carga $z_i e^-$ em um meio com permissividade ϵ é dado por:

$$\phi_i = \frac{z_i e^-}{4 \pi \epsilon r} \quad (\text{A18})$$

Uma importante característica do sistema eletrolítico é que, devido à atração entre íons de cargas opostas e à repulsão entre íons de mesma carga, em volta de um cátion é mais provável encontrar ânions do que cátions, e vice-versa. As espécies em torno de um íon central formam a chamada “atmosfera iônica”. Nessa situação, o potencial de Coulomb deve ser substituído por:

$$\phi_i = \frac{z_i e^-}{4 \pi \epsilon r} \exp\left(\frac{-r}{r_d}\right) \quad (\text{A19})$$

onde r_d é o *comprimento de Debye*. Essa constante pode ser calculada como função do potencial ϕ_i e da densidade de carga ρ_i . Para tal, utiliza-se a equação de Poisson:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) = -\frac{\rho_i}{\epsilon} \quad (\text{A20})$$

Substituindo a última expressão para ϕ_i na equação anterior, obtém-se

$$r_d^2 = -\frac{\epsilon \phi_i}{\rho_i} \quad (\text{A21})$$

Para obter-se o valor de r_d é necessária uma relação entre ϕ_i e ρ_i . Para tal, Debye e Hückel utilizaram a distribuição de Boltzmann para determinar a probabilidade de ocorrer uma dada energia de interação entre duas espécies (e, conseqüentemente, de estarem afastados de uma certa distância). A energia potencial associada à interação é:

$$E_p = z_j e^- \phi_i \quad (\text{A22})$$

A razão entre a concentração molar na espécie k na atmosfera iônica (c'_k) e a concentração molar na solução (c_k) é dada por:

$$\frac{c'_k}{c_k} = \exp\left(-\frac{z_k e^- \phi_k}{k_b T}\right) = \exp\left(-\frac{z_k F \phi_k}{R T}\right) \quad (\text{A23})$$

onde k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A densidade de carga é dada pela soma das concentrações molares dos íons multiplicada pela carga por mol de íons, ou seja,

$$\rho_i = \sum_j c'_{j,+} z_{j,+} F + c'_{j,-} z_{j,-} F = \sum_j c_{j,+} z_{j,+} F \exp\left(-\frac{z_{j,+} F \phi_i}{RT}\right) + c_{j,-} z_{j,-} F \exp\left(-\frac{z_{j,-} F \phi_i}{RT}\right) \quad (\text{A24})$$

Considerando que a energia de interação eletrostática média é pequena quando comparada com $k_b T$ sendo uma boa aproximação para sistemas diluídos, pode-se simplificar a expressão anterior, obtendo-se

$$\rho_i \approx \sum_j (c_{j,+} z_{j,+} + c_{j,-} z_{j,-}) F - \sum_j (c_{j,+} (z_{j,+})^2 + c_{j,-} (z_{j,-})^2) \frac{F^2 \phi_i}{RT} \quad (\text{A25})$$

O primeiro termo é nulo, pois a solução é eletricamente neutra. Em soluções diluídas a concentração molar pode ser aproximada pelo produto entre a molalidade e a massa específica do solvente (d). Assim,

$$\rho_i \approx \sum_j (m_{j,+} (z_{j,+})^2 + m_{j,-} (z_{j,-})^2) \frac{F^2 \phi_i d}{RT} \quad (\text{A26})$$

Definindo a *força iônica* I como

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum_j m_{j,+} (z_{j,+})^2 + m_{j,-} (z_{j,-})^2}{m^*} \right) \quad (\text{A27})$$

tem-se que

$$\rho_i = -2 m^* I \frac{F^2 \phi_i d}{RT} \quad (\text{A28})$$

sendo m^* uma molalidade de referência, usualmente 1 molal. A partir desse resultado pode-se determinar a constante r_d , sendo

$$r_d = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2 m^* I F^2 d}} \quad (\text{A29})$$

O potencial da atmosfera iônica (ϕ_{atm}) é o potencial do conjunto (atmosfera mais o íon central) menos o potencial do íon central (ϕ_{central}), ou seja,

$$\phi_{\text{atm}} = \phi - \phi_{\text{central}} = \frac{z_i e^-}{4\pi\epsilon r} \left[\exp\left(\frac{-r}{r_d}\right) - 1 \right] \quad (\text{A30})$$

O potencial no íon central é dado por

$$\phi_{\text{atm}}(r \rightarrow 0) = -\frac{z_i e^-}{4\pi\epsilon r_d} \quad (\text{A31})$$

Esse resultado indica que o potencial da atmosfera iônica é equivalente ao potencial de uma espécie única, com carga oposta à do íon central (mas de mesmo módulo), estando essa carga a uma distância r_d do íon central. Sendo q a carga do íon central,

$$\phi_{\text{atm}}(r \rightarrow 0) = -\frac{q}{4\pi\epsilon r_d} \quad (\text{A32})$$

Dessa forma, o trabalho necessário para carregar um mol de íons é

$$We_i = N_A \int_0^{z_i e^-} \phi_{\text{atm}}(r \rightarrow 0) dq = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon r_d} \int_0^{z_i e^-} q dq = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon N_A r_d} \quad (\text{A33})$$

onde N_A é o número de Avogrado. A partir desse resultado pode-se calcular, então, $We_{j,+}$ e $We_{j,-}$, sendo

$$\begin{aligned} v_{j,+} \ln(\gamma_{j,+}) &= \frac{v_{j,+} We_{j,+}}{RT} = -\frac{v_{j,+} z_{j,+}^2 F^2}{8\pi\epsilon N_A r_d RT} & e \\ v_{j,-} \ln(\gamma_{j,-}) &= \frac{v_{j,-} We_{j,-}}{RT} = -\frac{v_{j,-} z_{j,-}^2 F^2}{8\pi\epsilon N_A r_d RT} \end{aligned} \quad (\text{A34})$$

Uma vez que

$$v \ln(\gamma_{\pm}) = \sum_j v_{j,+} \ln(\gamma_{j,+}) + v_{j,-} \ln(\gamma_{j,-}) \quad (\text{A35})$$

tem-se que

$$v \ln(\gamma_{\pm}) = -\frac{F^2 \sum_j v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_{j,-} z_{j,-}^2}{8\pi\epsilon N_A r_d RT} \quad (\text{A36})$$

A exigência de neutralidade quando da dissolução de um eletrólito acarreta:

$$v_{j,+} z_{j,+} + v_{j,-} z_{j,-} = 0 \quad \forall \quad (\text{A37})$$

Multiplicando por $z_{j,+}$ e por $z_{j,-}$,

$$v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_{j,-} z_{j,-} z_{j,+} = 0 \quad e \quad v_{j,+} z_{j,+} z_{j,-} + v_{j,-} z_{j,-}^2 = 0 \quad (\text{A38})$$

Somando as duas expressões,

$$\begin{aligned} v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_{j,-} z_{j,-} z_{j,+} + v_{j,+} z_{j,+} z_{j,-} + v_{j,-} z_{j,-}^2 &= v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_j z_{j,+} z_{j,-} \\ + v_{j,-} z_{j,-}^2 &= 0 \quad \therefore v_{j,+} z_{j,+}^2 + v_{j,-} z_{j,-}^2 = -v_j z_{j,+} z_{j,-} = v_j |z_{j,+} z_{j,-}| \end{aligned} \quad (\text{A39})$$

Sendo assim,

$$v \ln(\gamma_{\pm}) = - \frac{F^2 \sum_j v_j |z_{j,+} z_{j,-}|}{8\pi \epsilon N_A r_d R T} \quad (\text{A40})$$

Substituindo a expressão para r_d , tem-se que

$$\ln(\gamma_{\pm}) = - \frac{F^2 \sum_j \frac{v_j}{v} |z_{j,+} z_{j,-}|}{8\pi \epsilon N_A R T} \sqrt{\frac{2 m^* I F^2 d}{\epsilon R T}} \quad \therefore \ln(\gamma_{\pm}) = -A \sum_j \frac{v_j}{v} |z_{j,+} z_{j,-}| \sqrt{I} \quad (\text{A41})$$

sendo que

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A} \sqrt{\frac{m^* d}{2(\epsilon R T)^3}} \quad e I = \frac{1}{2} \sum_j \frac{m_{j,+}}{m^*} z_{j,+}^2 + \frac{m_{j,-}}{m^*} z_{j,-}^2 \quad (\text{A42})$$

Para a água a 25 °C, $A \approx 1,174$. Ainda, tem-se que:

$$\ln(\gamma_{j,+}) = - \frac{z_{j,+}^2 F^2}{8\pi \epsilon N_A r_d R T} = -A z_{j,+}^2 \sqrt{I} \quad e \quad \ln(\gamma_{j,-}) = -A z_{j,-}^2 \sqrt{I} \quad (\text{A43})$$

Logo,

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{j,+} - \mu_{j,+}^*}{RT} &= \ln(a_{j,+}) = \ln(m_{j,+}) + \ln(\gamma_{j,+}) = \ln(m_{j,+}) - A z_{j,+}^2 \sqrt{I} \\ e \quad \frac{\mu_{j,-} - \mu_{j,-}^*}{RT} &= \ln(m_{j,-}) - A z_{j,-}^2 \sqrt{I} \end{aligned} \quad (\text{A44})$$

Adicionalmente, pode-se escrever o gradiente de potencial químico para um eletrólito em um sistema isotérmico, mantido o mesmo solvente, como:

$$\frac{\partial}{\partial z} \frac{\mu_{j,+}}{RT} = \frac{\partial \ln(m_{j,+})}{\partial z} - A z_{j,+}^2 \frac{\partial \sqrt{I}}{\partial z} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial}{\partial z} \frac{\mu_{j,-}}{RT} = \frac{\partial \ln(m_{j,-})}{\partial z} - A z_{j,-}^2 \frac{\partial \sqrt{I}}{\partial z} \quad (\text{A45})$$

A.1.2 – Modelo de Bromley

Em uma mistura multicomponente de eletrólitos ca , um único coeficiente de atividade iônica pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \quad (\text{A46})$$

A constante de Debye-Hückel é relatada como constante osmótica de Debye-Hückel a 25°C, com $A = 1,303A_0$. O valor de A_0 é 0,39095. Para um cátion específico C e um ânion A, o termo F_i fica representado:

$$F_c = \sum_a B'_{ca} Z_{ca}^2 m_a \quad \text{e} \quad F_a = \sum_c B'_{ca} Z_{ca}^2 m_c \quad (\text{A47})$$

onde B'_{ca} e Z_{ca} são respectivamente:

$$B'_{ca} = \frac{(0,06 - 0,6B_{ca})|z_c z_a|}{\left(1 + \frac{1,5I}{|z_c z_a|}\right)^2} + B_{ca} \quad \text{e} \quad Z_{ca} = \frac{z_c + |z_a|}{2} \quad (\text{A48})$$

Como falado anteriormente, o único parâmetro para o modelo de Bromley é a constante de Bromley (B_{ca}). Os valores deste parâmetro estão listados na tabela abaixo. Neste modelo não são consideradas as interações cátion-cátion e ânion-ânion.

Tabela 1 – Parâmetro de Bromley B_{ca} e desvio em $\log \gamma$ para a seleção de eletrólitos

Eletrólito	B_{ca}	desvio em $\log \gamma$
HCl	0,1433	0,003
NaCl	0,0606	0,002
NaOH	0,0574	0,010
H ₂ SO ₄	0,0747	0,175
Na ₂ SO ₄	-0,204	0,008

Fonte: BAKER, 2004.

A.1.3 – Modelo de Debye-Hückel Estendido

O modelo de Debye-Hückel em sua forma original representa o coeficiente de atividade iônico médio de soluções eletrolíticas até, em geral, 0,01 N. Com o objetivo de se chegar a concentrações maiores com a representação adequada das propriedades do sistema, pode-se utilizar a versão estendida desse modelo, como apresentado na Equação A49 para um único eletrólito [ATKINS, 2004].

$$\ln(\gamma_{\pm}) = -A |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{A49})$$

Em geral, essa abordagem permite estender a faixa de concentração onde o modelo é acurado para 0,1 N. Visando ampliar ainda mais essa faixa de concentração, pode-se incluir um termo adicional na expressão [ROBINSON, STOKES, 1959]:

$$\ln(\gamma_{\pm}) = -A |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \delta I \quad (\text{A50})$$

onde δ é um termo associado às interações dos íons devido a forças de London, que se fazem presentes em concentrações maiores, e à camada de hidratação do íon. A partir de dados disponíveis em ATKINS (2004), pode-se obter os valores de δ para HCl e NaCl para molalidades até 1 N em água, minimizando-se a soma dos quadrados dos desvios entre experimental e calculado com o modelo.

Cada parâmetro obtido leva a uma relação entre os parâmetros do cátion e do ânion, como apresentado a seguir:

$$\delta_{\text{HCl}} = \delta_{\text{H}^+} + \delta_{\text{Cl}^-} \quad \text{e} \quad \delta_{\text{NaCl}} = \delta_{\text{Na}^+} + \delta_{\text{Cl}^-} \quad (\text{A51})$$

Uma vez que esses parâmetros estão relacionados à hidratação do íon, optou-se por fazer com que a razão entre δ de duas espécies fosse aproximadamente igual à razão da variação de entalpia na hidratação dessas espécies, sendo esses últimos resultados retirados de ATKINS (2004). Os parâmetros então obtidos são apresentados na Tabela A1.

Tabela A1. Parâmetros da Equação A.51

Espécie	H ⁺	Na ⁺	Cl ⁻
δ	0,600	0,184	0,182

A.2 - Eletro-neutralidade

Outro aspecto a ser considerado para a modelagem do transporte das espécies é o princípio da eletroneutralidade, que requer que as soluções sejam eletricamente neutras. Sendo assim, em um sistema eletrolítico o fluxo de uma espécie iônica i para uma fase, deve ser contrabalançado com o fluxo de outra espécie. Este princípio pode ser representado através das equações abaixo:

$$\text{- Somatório de Cargas: } \sum c_i z_i = 0 \quad (\text{A52})$$

$$\text{- Somatório do Fluxo de Cargas: } \sum_i N_i z_i = 0 \quad (\text{A53})$$

Assim, tem-se que

$$-\sum_i A c_i^t \mathfrak{D}_{i,m} \left(\frac{d \ln(a_i)}{dl} + z_i F \frac{d\phi}{dl} \right) z_i = 0 \therefore -F \frac{d\phi}{dl} = \frac{\sum_i z_i c_i^t \mathfrak{D}_{i,m} \frac{d \ln(a_i)}{dl}}{\sum_i (z_i)^2 c_i^t \mathfrak{D}_{i,m}} \quad (\text{A54})$$

Para a transferência de massa, a abordagem de Stefan-Maxwell pode ser utilizada:

$$\frac{d}{dz} \frac{\tilde{\mu}_i}{RT} = \sum_j x_j \frac{v_j - v_i}{D_{i,j}} = \frac{d \ln(a_i)}{dz} + z_i F \frac{d\phi}{dz} \quad (\text{A55})$$

Como hipóteses tem-se que:

- Sistema binário (membrana m e espécie i);
- Não há inchamento da membrana;
- Apenas as espécies iônicas possuem mobilidade em solução aquosa (v_m).

Logo

$$\sum_j x_j \frac{v_j - v_i}{D_{ij}} = x_m \frac{0 - v_i}{D_{i,m}} = \frac{-v_i}{\mathfrak{D}_{i,m}} \quad (\text{A56})$$

Sendo

$$\mathfrak{D}_{i,m} = \frac{D_{i,m}}{x_m} \quad (\text{A57})$$

onde $D_{i,j}$ é o coeficiente de difusão de i em j a diluição infinita de i , e v é a velocidade.

Sendo c_i^t a concentração molar total, o fluxo molar N é dado por:

$$N_i = c_i^t v_i = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} \therefore \frac{dn_i}{dt} = A c_i^t v_i = -A c_i^t \mathfrak{D}_{i,m} \left(\frac{d \ln(a_i)}{dl} + z_i F \frac{d\phi}{dl} \right) \quad (\text{A58})$$

Para a abordagem deste sistema considera-se que o gradiente de potencial químico é linear, a resistência dominante é a membrana e em diálise, o sistema de agitação é perfeito nas células e a concentração em cada célula é constante.

A.3 - Integração Numérica

Uma vez que a resistência ao transporte é considerada como sendo devido à presença da membrana, e considerando ainda que a membrana seja fina o suficiente para poder-se considerar que o potencial químico das espécies apresenta perfil linear como função da posição na membrana. Sendo δ a espessura da membrana, tem-se que:

$$\frac{d \ln(a_i)}{dl} \approx \frac{\ln(a_i^{\text{II}}) - \ln(a_i^{\text{I}})}{\delta} \quad (\text{A59})$$

onde os sobrescritos I e II indicam as semi-células da diálise. Para o cálculo do primeiro termo é necessário apenas conhecer as concentrações das espécies em cada semi-célula. Uma vez que a concentração total é conhecida, conhecendo-se a taxa de variação de quantidade de matéria em um dado tempo t , obtêm-se novas concentrações das espécies em um tempo $t + dt$, e a Equação A58 pode ser integrada por diferenças finitas utilizando-se derivadas centrais:

$$\left. \frac{dn_i}{dt} \right|_t \approx \frac{n_i|_{t+dt} - n_i|_{t-dt}}{2 dt} \therefore n_i|_{t+dt} = n_i|_{t-dt} + 2 dt \left. \frac{dn_i}{dt} \right|_t \quad (\text{A60})$$

Assim, para que a integração possa ser realizada, é necessário conhecer as concentrações do sistema em dois intervalos de tempo anteriores ao tempo no qual se deseja obter as novas concentrações. Esse procedimento é válido para todos os intervalos de tempo, menos para o primeiro (são conhecidas apenas as concentrações no tempo 0). Nesse caso, utiliza-se a derivada para frente até o tempo $dt/2$, como apresentado a seguir:

$$\left. \frac{dn_i}{dt} \right|_0 \approx \frac{n_i|_{dt/2} - n_i|_0}{dt/2} \therefore n_i|_{dt/2} = n_i|_0 + \frac{dt}{2} \left. \frac{dn_i}{dt} \right|_0 \quad (A61)$$

Com o resultado apresentado na Equação A60 é possível realizar um procedimento análogo ao da Equação A59:

$$\left. \frac{dn_i}{dt} \right|_{dt/2} \approx \frac{n_i|_{dt} - n_i|_{dt/2}}{dt} \therefore n_i|_{dt} = n_i|_{dt/2} + dt \left. \frac{dn_i}{dt} \right|_{dt/2} \quad (A62)$$

As equações A59 a A61 permitem a integração numérica do problema de diálise.

A.4 - Tamanho do intervalo

O tamanho do intervalo foi definido para cada problema a partir de subdivisões do intervalo de tempo entre dois dados experimentais, de tal maneira que a diminuição do passo de integração não causasse modificação significativa dos resultados. Tipicamente, para o primeiro intervalo, 1000 subdivisões foram suficientes, e para os últimos intervalos, 50 divisões bastaram.

ANEXO B

B.1 - TABELAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

PEI A 5% - 80°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	3,0E+02	6,7E+02
825409	3,8E+02	7,4E+02
681290	4,8E+02	8,3E+02
562347	6,1E+02	9,1E+02
464157	7,7E+02	9,8E+02
383118	9,5E+02	1,0E+03
316231	1,1E+03	1,1E+03
261017	1,3E+03	1,0E+03
215443	1,5E+03	9,8E+02
177830	1,7E+03	9,2E+02
146778	1,8E+03	8,3E+02
121153	1,9E+03	7,3E+02
100000	2,0E+03	6,4E+02
82541	2,1E+03	5,7E+02
68129	2,1E+03	4,9E+02
56234	2,1E+03	4,2E+02
46416	2,2E+03	3,6E+02
38312	2,2E+03	3,0E+02
31623	2,2E+03	2,6E+02
26102	2,2E+03	2,2E+02
21544	2,2E+03	1,9E+02
17783	2,2E+03	1,7E+02
14678	2,3E+03	1,5E+02
12115	2,3E+03	1,3E+02
10000	2,3E+03	1,2E+02
8254	2,3E+03	1,0E+02
6813	2,3E+03	9,3E+01
5623	2,3E+03	8,4E+01
4642	2,3E+03	7,7E+01
3831	2,3E+03	7,0E+01
3162	2,3E+03	6,4E+01
2610	2,3E+03	5,9E+01
2154	2,3E+03	5,5E+01
1778	2,3E+03	5,2E+01
1468	2,3E+03	4,8E+01
1212	2,3E+03	4,6E+01
1000	2,3E+03	4,4E+01
825	2,3E+03	4,2E+01
681	2,3E+03	4,1E+01
562	2,3E+03	4,0E+01
464	2,4E+03	4,0E+01
383	2,4E+03	4,0E+01
316	2,4E+03	4,1E+01
261	2,4E+03	4,2E+01
215	2,4E+03	4,4E+01
178	2,4E+03	4,6E+01
147	2,4E+03	4,8E+01
121	2,4E+03	5,2E+01
100	2,4E+03	5,6E+01
83	2,4E+03	6,1E+01
68	2,4E+03	6,7E+01
56	2,4E+03	7,4E+01
46	2,4E+03	8,2E+01
38	2,4E+03	9,1E+01
32	2,4E+03	1,0E+02
26	2,4E+03	1,2E+02
22	2,4E+03	1,3E+02
18	2,4E+03	1,5E+02
15	2,5E+03	1,7E+02
12	2,5E+03	1,9E+02
10	2,5E+03	2,2E+02

PEIS 08 A 5% - 100°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,3E+02	2,9E+02
825409	1,6E+02	3,3E+02
681290	1,9E+02	3,8E+02
562347	2,4E+02	4,2E+02
464157	3,0E+02	4,7E+02
383118	3,7E+02	5,2E+02
316231	4,5E+02	5,6E+02
261017	5,4E+02	5,9E+02
215443	6,3E+02	6,2E+02
177830	7,3E+02	6,3E+02
146778	8,3E+02	6,4E+02
121153	9,3E+02	6,3E+02
100000	1,0E+03	6,1E+02
82541	1,1E+03	6,1E+02
68129	1,2E+03	5,8E+02
56234	1,2E+03	5,6E+02
46416	1,3E+03	5,5E+02
38312	1,4E+03	5,3E+02
31623	1,4E+03	5,2E+02
26102	1,5E+03	5,1E+02
21544	1,5E+03	5,1E+02
17783	1,6E+03	5,1E+02
14678	1,6E+03	5,2E+02
12115	1,7E+03	5,3E+02
10000	1,7E+03	5,5E+02
8254	1,8E+03	5,7E+02
6813	1,8E+03	5,9E+02
5623	1,9E+03	6,2E+02
4642	2,0E+03	6,5E+02
3831	2,0E+03	6,9E+02
3162	2,1E+03	7,3E+02
2610	2,2E+03	7,7E+02
2154	2,3E+03	8,2E+02
1778	2,4E+03	8,7E+02
1468	2,5E+03	9,2E+02
1212	2,6E+03	9,8E+02
1000	2,7E+03	1,0E+03
825	2,8E+03	1,1E+03
681	2,9E+03	1,2E+03
562	3,1E+03	1,2E+03
464	3,2E+03	1,3E+03
383	3,4E+03	1,4E+03
316	3,6E+03	1,5E+03
261	3,7E+03	1,6E+03
215	3,9E+03	1,6E+03
178	4,1E+03	1,7E+03
147	4,3E+03	1,8E+03
121	4,5E+03	1,9E+03
100	4,8E+03	2,0E+03
83	5,0E+03	2,1E+03
68	5,3E+03	2,2E+03
56	5,5E+03	2,3E+03
46	5,8E+03	2,4E+03
38	6,2E+03	2,5E+03
32	6,5E+03	2,7E+03
26	6,8E+03	2,8E+03
22	7,1E+03	2,9E+03
18	7,5E+03	3,1E+03
15	7,8E+03	3,2E+03
12	8,2E+03	3,4E+03
10	8,6E+03	3,6E+03

PEIS 08 A 5% - 120°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	5,3E+01	8,2E+02
825409	6,0E+01	9,6E+02
681290	5,6E+01	1,1E+03
562347	5,7E+01	1,4E+03
464157	5,4E+01	1,7E+03
383118	5,9E+01	2,0E+03
316231	5,6E+01	2,4E+03
261017	6,9E+01	2,9E+03
215443	7,8E+01	3,6E+03
177830	8,9E+01	4,3E+03
146778	9,8E+01	5,3E+03
121153	1,7E+02	6,3E+03
100000	1,8E+02	7,6E+03
82541	1,1E+01	9,3E+03
68129	5,2E+01	1,1E+04
56234	5,7E+01	1,4E+04
46416	3,3E+02	1,6E+04
38312	3,9E+02	2,0E+04
31623	4,3E+02	2,4E+04
26102	5,2E+02	2,9E+04
21544	6,5E+02	3,5E+04
17783	7,9E+02	4,3E+04
14678	9,1E+02	5,2E+04
12115	1,1E+03	6,3E+04
10000	1,5E+03	7,5E+04
8254	1,8E+03	9,1E+04
6813	2,1E+03	1,1E+05
5623	2,6E+03	1,3E+05
4642	3,1E+03	1,6E+05
3831	3,8E+03	2,0E+05
3162	4,8E+03	2,4E+05
2610	6,0E+03	2,9E+05
2154	7,5E+03	3,5E+05
1778	9,4E+03	4,2E+05
1468	1,2E+04	5,0E+05
1212	1,5E+04	6,1E+05
1000	1,8E+04	7,4E+05
825	2,4E+04	8,9E+05
681	3,0E+04	1,1E+06
562	3,8E+04	1,3E+06
464	4,7E+04	1,6E+06
383	5,9E+04	1,9E+06
316	7,3E+04	2,3E+06
261	9,1E+04	2,8E+06
215	1,1E+05	3,3E+06
178	1,4E+05	4,0E+06
147	1,8E+05	4,9E+06
121	2,3E+05	5,9E+06
100	2,8E+05	7,1E+06
83	3,6E+05	8,5E+06
68	4,5E+05	1,0E+07
56	5,7E+05	1,2E+07
46	7,2E+05	1,5E+07
38	9,0E+05	1,8E+07
32	1,1E+06	2,2E+07
26	1,4E+06	2,6E+07
22	1,8E+06	3,1E+07
18	2,3E+06	3,8E+07
15	2,9E+06	4,6E+07
12	3,6E+06	5,5E+07
10	6,1E+05	6,6E+07

PEIS 10 A 3% - 30°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,1E+02	2,2E+02
825409	1,3E+02	2,5E+02
681290	1,5E+02	2,9E+02
562347	1,7E+02	3,3E+02
464157	2,0E+02	3,7E+02
383118	2,3E+02	4,2E+02
316231	2,7E+02	4,8E+02
261017	3,2E+02	5,4E+02
215443	3,8E+02	6,1E+02
177830	4,5E+02	6,7E+02
146778	5,2E+02	7,5E+02
121153	6,1E+02	8,3E+02
100000	7,0E+02	9,2E+02
82541	7,9E+02	1,0E+03
68129	9,2E+02	1,1E+03
56234	1,1E+03	1,2E+03
46416	1,2E+03	1,3E+03
38312	1,4E+03	1,4E+03
31623	1,6E+03	1,5E+03
26102	1,8E+03	1,6E+03
21544	2,0E+03	1,7E+03
17783	2,2E+03	1,8E+03
14678	2,4E+03	1,8E+03
12115	2,7E+03	1,9E+03
10000	2,9E+03	1,9E+03
8254	3,2E+03	2,0E+03
6813	3,5E+03	2,0E+03
5623	3,7E+03	2,1E+03
4642	4,0E+03	2,1E+03
3831	4,2E+03	2,1E+03
3162	4,5E+03	2,2E+03
2610	4,8E+03	2,2E+03
2154	5,1E+03	2,2E+03
1778	5,3E+03	2,2E+03
1468	5,6E+03	2,3E+03
1212	5,9E+03	2,3E+03
1000	6,1E+03	2,4E+03
825	6,4E+03	2,4E+03
681	6,7E+03	2,5E+03
562	7,0E+03	2,5E+03
464	7,3E+03	2,6E+03
383	7,6E+03	2,6E+03
316	7,9E+03	2,7E+03
261	8,2E+03	2,8E+03
215	8,5E+03	2,9E+03
178	8,9E+03	2,9E+03
147	9,2E+03	3,0E+03
121	9,6E+03	3,1E+03
100	1,0E+04	3,2E+03
83	1,0E+04	3,3E+03
68	1,1E+04	3,5E+03
56	1,1E+04	3,6E+03
46	1,2E+04	3,7E+03
38	1,2E+04	3,8E+03
32	1,2E+04	3,9E+03
26	1,3E+04	4,1E+03
22	1,3E+04	4,2E+03
18	1,4E+04	4,4E+03
15	1,4E+04	4,5E+03
12	1,5E+04	4,7E+03
10	1,5E+04	4,9E+03

PEI MPTS 5% - 30°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,2E+02	2,2E+02
825409	1,4E+02	2,4E+02
681290	1,7E+02	2,7E+02
562347	1,9E+02	3,0E+02
464157	2,3E+02	3,3E+02
383118	2,7E+02	3,7E+02
316231	3,2E+02	4,1E+02
261017	3,7E+02	4,5E+02
215443	4,4E+02	4,9E+02
177830	5,1E+02	5,2E+02
146778	5,9E+02	5,5E+02
121153	6,7E+02	5,7E+02
100000	7,6E+02	5,9E+02
82541	8,5E+02	6,0E+02
68129	9,5E+02	5,9E+02
56234	1,0E+03	5,8E+02
46416	1,1E+03	5,6E+02
38312	1,2E+03	5,2E+02
31623	1,3E+03	4,9E+02
26102	1,3E+03	4,5E+02
21544	1,4E+03	4,1E+02
17783	1,4E+03	3,7E+02
14678	1,5E+03	3,4E+02
12115	1,5E+03	3,1E+02
10000	1,5E+03	2,9E+02
8254	1,6E+03	2,7E+02
6813	1,6E+03	2,5E+02
5623	1,6E+03	2,3E+02
4642	1,6E+03	2,2E+02
3831	1,6E+03	2,1E+02
3162	1,7E+03	2,1E+02
2610	1,7E+03	2,0E+02
2154	1,7E+03	2,0E+02
1778	1,7E+03	2,0E+02
1468	1,7E+03	2,1E+02
1212	1,8E+03	2,1E+02
1000	1,8E+03	2,2E+02
825	1,8E+03	2,3E+02
681	1,8E+03	2,4E+02
562	1,8E+03	2,5E+02
464	1,9E+03	2,7E+02
383	1,9E+03	2,8E+02
316	1,9E+03	3,1E+02
261	1,9E+03	3,3E+02
215	2,0E+03	3,6E+02
178	2,0E+03	3,9E+02
147	2,1E+03	4,2E+02
121	2,1E+03	4,6E+02
100	2,1E+03	5,0E+02
83	2,2E+03	5,4E+02
68	2,3E+03	5,9E+02
56	2,3E+03	6,5E+02
46	2,4E+03	7,1E+02
38	2,5E+03	7,8E+02
32	2,5E+03	8,5E+02
26	2,6E+03	9,2E+02
22	2,7E+03	1,0E+03
18	2,8E+03	1,1E+03
15	3,0E+03	1,2E+03
12	3,1E+03	1,3E+03
10	3,2E+03	1,4E+03

PEI MPTS 5% - 50°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,4E+02	2,3E+02
825409	1,6E+02	2,5E+02
681290	1,9E+02	2,8E+02
562347	2,2E+02	3,0E+02
464157	2,6E+02	3,4E+02
383118	3,0E+02	3,7E+02
316231	3,5E+02	4,0E+02
261017	4,1E+02	4,3E+02
215443	4,7E+02	4,6E+02
177830	5,4E+02	4,8E+02
146778	6,2E+02	4,9E+02
121153	7,0E+02	5,0E+02
100000	7,8E+02	5,0E+02
82541	8,5E+02	5,0E+02
68129	9,3E+02	4,8E+02
56234	1,0E+03	4,5E+02
46416	1,1E+03	4,3E+02
38312	1,1E+03	3,9E+02
31623	1,2E+03	3,5E+02
26102	1,2E+03	3,2E+02
21544	1,2E+03	2,9E+02
17783	1,3E+03	2,6E+02
14678	1,3E+03	2,3E+02
12115	1,3E+03	2,1E+02
10000	1,3E+03	1,9E+02
8254	1,3E+03	1,8E+02
6813	1,4E+03	1,6E+02
5623	1,4E+03	1,5E+02
4642	1,4E+03	1,4E+02
3831	1,4E+03	1,4E+02
3162	1,4E+03	1,3E+02
2610	1,4E+03	1,3E+02
2154	1,4E+03	1,2E+02
1778	1,4E+03	1,2E+02
1468	1,5E+03	1,2E+02
1212	1,5E+03	1,2E+02
1000	1,5E+03	1,3E+02
825	1,5E+03	1,3E+02
681	1,5E+03	1,3E+02
562	1,5E+03	1,4E+02
464	1,5E+03	1,4E+02
383	1,5E+03	1,5E+02
316	1,6E+03	1,6E+02
261	1,6E+03	1,7E+02
215	1,6E+03	1,8E+02
178	1,6E+03	1,9E+02
147	1,6E+03	2,0E+02
121	1,7E+03	2,2E+02
100	1,7E+03	2,3E+02
83	1,7E+03	2,5E+02
68	1,7E+03	2,7E+02
56	1,8E+03	2,9E+02
46	1,8E+03	3,2E+02
38	1,8E+03	3,4E+02
32	1,9E+03	3,7E+02
26	1,9E+03	4,0E+02
22	1,9E+03	4,4E+02
18	2,0E+03	4,8E+02
15	2,0E+03	5,2E+02
12	2,1E+03	5,7E+02
10	2,1E+03	6,2E+02

PEI MPTS 5% - 80°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,8E+02	2,2E+02
825409	2,0E+02	2,4E+02
681290	2,3E+02	2,6E+02
562347	2,7E+02	2,7E+02
464157	3,1E+02	2,9E+02
383118	3,5E+02	3,0E+02
316231	4,0E+02	3,1E+02
261017	4,5E+02	3,1E+02
215443	5,0E+02	3,1E+02
177830	5,4E+02	3,0E+02
146778	5,9E+02	2,9E+02
121153	6,3E+02	2,7E+02
100000	6,7E+02	2,5E+02
82541	6,9E+02	2,4E+02
68129	7,2E+02	2,2E+02
56234	7,5E+02	1,9E+02
46416	7,7E+02	1,8E+02
38312	7,9E+02	1,6E+02
31623	8,0E+02	1,4E+02
26102	8,1E+02	1,2E+02
21544	8,2E+02	1,1E+02
17783	8,3E+02	9,5E+01
14678	8,4E+02	8,6E+01
12115	8,4E+02	7,7E+01
10000	8,5E+02	7,0E+01
8254	8,5E+02	6,3E+01
6813	8,6E+02	5,9E+01
5623	8,6E+02	5,5E+01
4642	8,6E+02	5,2E+01
3831	8,7E+02	5,0E+01
3162	8,7E+02	4,8E+01
2610	8,8E+02	4,7E+01
2154	8,8E+02	4,6E+01
1778	8,8E+02	4,6E+01
1468	8,9E+02	4,7E+01
1212	8,9E+02	4,8E+01
1000	9,0E+02	4,9E+01
825	9,0E+02	5,0E+01
681	9,1E+02	5,3E+01
562	9,1E+02	5,5E+01
464	9,2E+02	5,8E+01
383	9,2E+02	6,1E+01
316	9,3E+02	6,5E+01
261	9,4E+02	7,0E+01
215	9,4E+02	7,5E+01
178	9,5E+02	8,0E+01
147	9,6E+02	8,6E+01
121	9,7E+02	9,3E+01
100	9,7E+02	1,0E+02
83	9,8E+02	1,1E+02
68	9,9E+02	1,2E+02
56	1,0E+03	1,3E+02
46	1,0E+03	1,4E+02
38	1,0E+03	1,6E+02
32	1,0E+03	1,7E+02
26	1,1E+03	1,9E+02
22	1,1E+03	2,1E+02
18	1,1E+03	2,3E+02
15	1,1E+03	2,5E+02
12	1,1E+03	2,8E+02
10	1,2E+03	3,1E+02

PEI MPTS 5% - 100°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,8E+02	1,6E+02
825409	2,0E+02	1,6E+02
681290	2,2E+02	1,6E+02
562347	2,5E+02	1,6E+02
464157	2,7E+02	1,6E+02
383118	3,0E+02	1,6E+02
316231	3,2E+02	1,5E+02
261017	3,4E+02	1,5E+02
215443	3,6E+02	1,4E+02
177830	3,8E+02	1,3E+02
146778	4,0E+02	1,2E+02
121153	4,1E+02	1,0E+02
100000	4,2E+02	9,3E+01
82541	4,3E+02	8,2E+01
68129	4,4E+02	7,2E+01
56234	4,5E+02	6,5E+01
46416	4,5E+02	5,8E+01
38312	4,5E+02	5,0E+01
31623	4,6E+02	4,4E+01
26102	4,6E+02	4,0E+01
21544	4,6E+02	3,5E+01
17783	4,7E+02	3,2E+01
14678	4,7E+02	3,0E+01
12115	4,7E+02	2,7E+01
10000	4,8E+02	2,6E+01
8254	4,8E+02	2,4E+01
6813	4,8E+02	2,3E+01
5623	4,8E+02	2,2E+01
4642	4,8E+02	2,2E+01
3831	4,8E+02	2,2E+01
3162	4,8E+02	2,2E+01
2610	4,9E+02	2,3E+01
2154	4,9E+02	2,3E+01
1778	4,9E+02	2,4E+01
1468	5,0E+02	2,5E+01
1212	5,0E+02	2,7E+01
1000	5,0E+02	2,8E+01
825	5,0E+02	2,9E+01
681	5,0E+02	3,1E+01
562	5,1E+02	3,3E+01
464	5,1E+02	3,6E+01
383	5,2E+02	3,9E+01
316	5,2E+02	4,1E+01
261	5,2E+02	4,5E+01
215	5,3E+02	5,0E+01
178	5,3E+02	5,3E+01
147	5,4E+02	5,8E+01
121	5,4E+02	6,3E+01
100	5,5E+02	6,9E+01
83	5,5E+02	7,6E+01
68	5,6E+02	8,3E+01
56	5,7E+02	9,1E+01
46	5,8E+02	1,0E+02
38	5,9E+02	1,1E+02
32	6,0E+02	1,2E+02
26	6,1E+02	1,3E+02
22	6,2E+02	1,5E+02
18	6,4E+02	1,6E+02
15	6,6E+02	1,8E+02
12	6,8E+02	2,0E+02
10	7,0E+02	2,2E+02

PEI MPTS 5% - 110°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	8,0E+01	2,4E+01
825409	8,1E+01	2,3E+01
681290	8,3E+01	2,1E+01
562347	8,5E+01	2,1E+01
464157	8,7E+01	2,1E+01
383118	9,0E+01	2,2E+01
316231	9,2E+01	2,2E+01
261017	9,5E+01	2,3E+01
215443	9,7E+01	2,3E+01
177830	1,0E+02	2,4E+01
146778	1,0E+02	2,5E+01
121153	1,1E+02	2,6E+01
100000	1,1E+02	2,7E+01
82541	1,1E+02	2,8E+01
68129	1,1E+02	2,9E+01
56234	1,2E+02	3,0E+01
46416	1,2E+02	3,2E+01
38312	1,3E+02	3,3E+01
31623	1,3E+02	3,5E+01
26102	1,3E+02	3,6E+01
21544	1,4E+02	3,8E+01
17783	1,4E+02	4,0E+01
14678	1,5E+02	4,1E+01
12115	1,5E+02	4,3E+01
10000	1,6E+02	4,5E+01
8254	1,6E+02	4,7E+01
6813	1,7E+02	4,9E+01
5623	1,7E+02	5,1E+01
4642	1,8E+02	5,3E+01
3831	1,9E+02	5,5E+01
3162	1,9E+02	5,7E+01
2610	2,0E+02	5,9E+01
2154	2,1E+02	6,1E+01
1778	2,2E+02	6,4E+01
1468	2,2E+02	6,6E+01
1212	2,3E+02	6,9E+01
1000	2,4E+02	7,1E+01
825	2,5E+02	7,4E+01
681	2,6E+02	7,6E+01
562	2,6E+02	8,0E+01
464	2,7E+02	8,3E+01
383	2,9E+02	8,6E+01
316	3,0E+02	9,0E+01
261	3,1E+02	9,4E+01
215	3,2E+02	9,8E+01
178	3,3E+02	1,0E+02
147	3,5E+02	1,1E+02
121	3,7E+02	1,1E+02
100	3,9E+02	1,2E+02
83	4,1E+02	1,3E+02
68	4,3E+02	1,3E+02
56	4,6E+02	1,4E+02
46	5,3E+02	1,5E+02
38	5,8E+02	1,6E+02
32	6,7E+02	1,8E+02
26	7,5E+02	2,0E+02
22	9,2E+02	2,3E+02
18	1,2E+03	2,9E+02
15	1,5E+03	3,7E+02
12	2,0E+03	4,9E+02
10	2,9E+03	7,1E+02

PEI MPTS 5% - 120°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	6,0E+01	1,3E+01
825409	6,1E+01	1,2E+01
681290	6,1E+01	1,2E+01
562347	6,2E+01	1,3E+01
464157	6,3E+01	1,3E+01
383118	6,5E+01	1,4E+01
316231	6,6E+01	1,5E+01
261017	6,8E+01	1,5E+01
215443	6,9E+01	1,6E+01
177830	7,1E+01	1,7E+01
146778	7,3E+01	1,8E+01
121153	7,5E+01	1,8E+01
100000	7,7E+01	1,9E+01
82541	7,9E+01	2,1E+01
68129	8,2E+01	2,2E+01
56234	8,4E+01	2,3E+01
46416	8,6E+01	2,4E+01
38312	9,0E+01	2,6E+01
31623	9,2E+01	2,7E+01
26102	9,6E+01	2,9E+01
21544	9,9E+01	3,0E+01
17783	1,0E+02	3,2E+01
14678	1,1E+02	3,4E+01
12115	1,1E+02	3,6E+01
10000	1,1E+02	3,8E+01
8254	1,2E+02	4,0E+01
6813	1,2E+02	4,2E+01
5623	1,3E+02	4,4E+01
4642	1,3E+02	4,6E+01
3831	1,4E+02	4,8E+01
3162	1,4E+02	5,0E+01
2610	1,5E+02	5,3E+01
2154	1,6E+02	5,5E+01
1778	1,6E+02	5,8E+01
1468	1,7E+02	6,0E+01
1212	1,8E+02	6,3E+01
1000	1,8E+02	6,6E+01
825	1,9E+02	6,9E+01
681	2,0E+02	7,3E+01
562	2,1E+02	7,7E+01
464	2,2E+02	8,1E+01
383	2,2E+02	8,5E+01
316	2,3E+02	9,0E+01
261	2,4E+02	9,6E+01
215	2,5E+02	1,0E+02
178	2,6E+02	1,1E+02
147	2,8E+02	1,1E+02
121	2,9E+02	1,2E+02
100	3,0E+02	1,3E+02
83	3,1E+02	1,4E+02
68	3,3E+02	1,5E+02
56	3,4E+02	1,6E+02
46	3,6E+02	1,7E+02
38	3,8E+02	1,9E+02
32	4,0E+02	2,0E+02
26	4,2E+02	2,2E+02
22	4,4E+02	2,3E+02
18	4,7E+02	2,5E+02
15	5,0E+02	2,8E+02
12	5,6E+02	3,1E+02
10	6,4E+02	3,6E+02

PEIS 08 MPTS SULF 5% - 30°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,5E+02	5,6E+02
825409	1,8E+02	6,4E+02
681290	2,2E+02	7,4E+02
562347	2,7E+02	8,7E+02
464157	3,3E+02	1,0E+03
383118	4,0E+02	1,2E+03
316231	5,0E+02	1,4E+03
261017	6,2E+02	1,6E+03
215443	7,8E+02	1,8E+03
177830	9,7E+02	2,1E+03
146778	1,2E+03	2,4E+03
121153	1,5E+03	2,7E+03
100000	1,8E+03	3,0E+03
82541	2,2E+03	3,4E+03
68129	2,7E+03	3,7E+03
56234	3,3E+03	3,9E+03
46416	4,0E+03	4,0E+03
38312	4,7E+03	4,2E+03
31623	5,4E+03	4,2E+03
26102	6,2E+03	4,2E+03
21544	6,9E+03	4,0E+03
17783	7,5E+03	3,7E+03
14678	8,0E+03	3,4E+03
12115	8,5E+03	3,1E+03
10000	8,8E+03	2,8E+03
8254	9,1E+03	2,5E+03
6813	9,4E+03	2,2E+03
5623	9,6E+03	1,9E+03
4642	9,7E+03	1,7E+03
3831	9,8E+03	1,5E+03
3162	9,9E+03	1,3E+03
2610	1,0E+04	1,2E+03
2154	1,0E+04	1,1E+03
1778	1,0E+04	1,0E+03
1468	1,0E+04	9,8E+02
1212	1,0E+04	9,5E+02
1000	1,0E+04	9,3E+02
825	1,0E+04	9,2E+02
681	1,1E+04	9,3E+02
562	1,1E+04	9,5E+02
464	1,1E+04	9,8E+02
383	1,1E+04	1,0E+03
316	1,1E+04	1,1E+03
261	1,1E+04	1,1E+03
215	1,1E+04	1,2E+03
178	1,1E+04	1,2E+03
147	1,1E+04	1,3E+03
121	1,2E+04	1,4E+03
100	1,2E+04	1,4E+03
83	1,2E+04	1,5E+03
68	1,2E+04	1,6E+03
56	1,2E+04	1,7E+03
46	1,2E+04	1,8E+03
38	1,3E+04	1,9E+03
32	1,3E+04	2,0E+03
26	1,3E+04	2,1E+03
22	1,3E+04	2,2E+03
18	1,4E+04	2,4E+03
15	1,4E+04	2,5E+03
12	1,4E+04	2,7E+03
10	1,4E+04	2,9E+03

PEIS 08 MPTS SULF 5% - 50°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,9E+02	4,6E+02
825409	2,3E+02	5,1E+02
681290	2,7E+02	5,8E+02
562347	3,3E+02	6,6E+02
464157	3,9E+02	7,5E+02
383118	4,8E+02	8,5E+02
316231	5,8E+02	9,5E+02
261017	7,0E+02	1,1E+03
215443	8,4E+02	1,2E+03
177830	1,0E+03	1,3E+03
146778	1,2E+03	1,4E+03
121153	1,4E+03	1,5E+03
100000	1,6E+03	1,5E+03
82541	1,8E+03	1,6E+03
68129	2,1E+03	1,7E+03
56234	2,3E+03	1,7E+03
46416	2,6E+03	1,7E+03
38312	2,8E+03	1,6E+03
31623	3,0E+03	1,6E+03
26102	3,2E+03	1,6E+03
21544	3,4E+03	1,5E+03
17783	3,6E+03	1,5E+03
14678	3,8E+03	1,5E+03
12115	3,9E+03	1,4E+03
10000	4,1E+03	1,4E+03
8254	4,2E+03	1,4E+03
6813	4,4E+03	1,4E+03
5623	4,6E+03	1,4E+03
4642	4,7E+03	1,4E+03
3831	4,9E+03	1,4E+03
3162	5,1E+03	1,4E+03
2610	5,3E+03	1,5E+03
2154	5,4E+03	1,5E+03
1778	5,6E+03	1,5E+03
1468	5,8E+03	1,5E+03
1212	6,0E+03	1,5E+03
1000	6,2E+03	1,5E+03
825	6,4E+03	1,5E+03
681	6,5E+03	1,5E+03
562	6,7E+03	1,5E+03
464	6,9E+03	1,5E+03
383	7,1E+03	1,5E+03
316	7,2E+03	1,5E+03
261	7,4E+03	1,5E+03
215	7,6E+03	1,5E+03
178	7,8E+03	1,5E+03
147	7,9E+03	1,5E+03
121	8,1E+03	1,5E+03
100	8,3E+03	1,6E+03
83	8,5E+03	1,6E+03
68	8,6E+03	1,6E+03
56	8,8E+03	1,7E+03
46	9,0E+03	1,7E+03
38	9,2E+03	1,8E+03
32	9,4E+03	1,9E+03
26	9,6E+03	2,0E+03
22	9,8E+03	2,1E+03
18	1,0E+04	2,2E+03
15	1,0E+04	2,3E+03
12	1,0E+04	2,4E+03
10	1,1E+04	2,6E+03

PEIS 08 MPTS SULF 5% - 80°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	2,4E+02	3,2E+02
825409	2,8E+02	3,4E+02
681290	3,3E+02	3,6E+02
562347	3,8E+02	3,8E+02
464157	4,3E+02	4,0E+02
383118	4,9E+02	4,2E+02
316231	5,5E+02	4,3E+02
261017	6,1E+02	4,3E+02
215443	6,7E+02	4,3E+02
177830	7,3E+02	4,3E+02
146778	7,8E+02	4,3E+02
121153	8,4E+02	4,3E+02
100000	8,9E+02	4,3E+02
82541	9,3E+02	4,4E+02
68129	9,8E+02	4,4E+02
56234	1,0E+03	4,5E+02
46416	1,1E+03	4,5E+02
38312	1,1E+03	4,6E+02
31623	1,2E+03	4,6E+02
26102	1,3E+03	4,7E+02
21544	1,3E+03	4,8E+02
17783	1,4E+03	4,9E+02
14678	1,4E+03	4,9E+02
12115	1,5E+03	5,0E+02
10000	1,6E+03	5,1E+02
8254	1,6E+03	5,1E+02
6813	1,7E+03	5,2E+02
5623	1,7E+03	5,2E+02
4642	1,8E+03	5,2E+02
3831	1,9E+03	5,2E+02
3162	1,9E+03	5,3E+02
2610	2,0E+03	5,2E+02
2154	2,1E+03	5,2E+02
1778	2,1E+03	5,2E+02
1468	2,2E+03	5,2E+02
1212	2,3E+03	5,2E+02
1000	2,3E+03	5,1E+02
825	2,4E+03	5,1E+02
681	2,5E+03	5,0E+02
562	2,5E+03	5,0E+02
464	2,6E+03	5,0E+02
383	2,6E+03	5,0E+02
316	2,7E+03	5,0E+02
261	2,7E+03	5,0E+02
215	2,8E+03	5,1E+02
178	2,8E+03	5,1E+02
147	2,9E+03	5,2E+02
121	3,0E+03	5,4E+02
100	3,0E+03	5,5E+02
83	3,1E+03	5,7E+02
68	3,1E+03	6,0E+02
56	3,2E+03	6,3E+02
46	3,3E+03	6,6E+02
38	3,3E+03	7,0E+02
32	3,4E+03	7,4E+02
26	3,5E+03	7,9E+02
22	3,6E+03	8,5E+02
18	3,6E+03	9,1E+02
15	3,7E+03	9,8E+02
12	3,8E+03	1,1E+03
10	3,9E+03	1,1E+03

PEIS 10 MPTS SULF 5% - 80°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,4E+02	2,0E+02
825409	1,7E+02	2,1E+02
681290	2,0E+02	2,3E+02
562347	2,3E+02	2,4E+02
464157	2,7E+02	2,5E+02
383118	3,1E+02	2,6E+02
316231	3,5E+02	2,6E+02
261017	3,9E+02	2,6E+02
215443	4,3E+02	2,5E+02
177830	4,7E+02	2,4E+02
146778	5,0E+02	2,3E+02
121153	5,3E+02	2,2E+02
100000	5,6E+02	2,0E+02
82541	5,8E+02	1,9E+02
68129	6,0E+02	1,8E+02
56234	6,2E+02	1,7E+02
46416	6,4E+02	1,5E+02
38312	6,5E+02	1,4E+02
31623	6,7E+02	1,3E+02
26102	6,8E+02	1,2E+02
21544	6,9E+02	1,2E+02
17783	7,0E+02	1,1E+02
14678	7,1E+02	1,1E+02
12115	7,2E+02	1,0E+02
10000	7,3E+02	9,9E+01
8254	7,4E+02	9,6E+01
6813	7,5E+02	9,5E+01
5623	7,6E+02	9,4E+01
4642	7,7E+02	9,4E+01
3831	7,8E+02	9,4E+01
3162	7,9E+02	9,5E+01
2610	8,0E+02	9,7E+01
2154	8,0E+02	9,7E+01
1778	8,1E+02	9,9E+01
1468	8,2E+02	1,0E+02
1212	8,3E+02	1,1E+02
1000	8,4E+02	1,1E+02
825	8,6E+02	1,1E+02
681	8,7E+02	1,2E+02
562	8,8E+02	1,2E+02
464	8,9E+02	1,3E+02
383	9,1E+02	1,4E+02
316	9,2E+02	1,5E+02
261	9,4E+02	1,6E+02
215	9,6E+02	1,7E+02
178	9,7E+02	1,8E+02
147	9,9E+02	1,9E+02
121	1,0E+03	2,1E+02
100	1,0E+03	2,2E+02
83	1,1E+03	2,4E+02
68	1,1E+03	2,6E+02
56	1,1E+03	2,8E+02
46	1,1E+03	3,0E+02
38	1,2E+03	3,3E+02
32	1,2E+03	3,5E+02
26	1,3E+03	3,7E+02
22	1,3E+03	4,0E+02
18	1,3E+03	4,2E+02
15	1,4E+03	4,5E+02
12	1,5E+03	4,8E+02
10	1,5E+03	5,0E+02

PEIS 10 MPTS SULF 5% - 100°C		
f	Z'	-Z''
Hz	Ohm	Ohm
1000000	1,6E+02	1,4E+02
825409	1,7E+02	1,4E+02
681290	1,9E+02	1,4E+02
562347	2,2E+02	1,4E+02
464157	2,4E+02	1,3E+02
383118	2,6E+02	1,2E+02
316231	2,7E+02	1,2E+02
261017	2,9E+02	1,1E+02
215443	3,0E+02	9,9E+01
177830	3,2E+02	9,4E+01
146778	3,3E+02	8,7E+01
121153	3,4E+02	7,7E+01
100000	3,4E+02	6,9E+01
82541	3,5E+02	6,2E+01
68129	3,5E+02	5,7E+01
56234	3,6E+02	5,5E+01
46416	3,7E+02	5,3E+01
38312	3,7E+02	4,8E+01
31623	3,7E+02	4,4E+01
26102	3,8E+02	4,3E+01
21544	3,8E+02	4,0E+01
17783	3,8E+02	3,9E+01
14678	3,9E+02	3,9E+01
12115	3,9E+02	3,9E+01
10000	4,0E+02	3,9E+01
8254	4,0E+02	3,9E+01
6813	4,0E+02	3,8E+01
5623	4,1E+02	3,9E+01
4642	4,1E+02	4,0E+01
3831	4,3E+02	4,3E+01
3162	4,3E+02	4,5E+01
2610	4,3E+02	4,6E+01
2154	4,3E+02	4,6E+01
1778	4,4E+02	4,9E+01
1468	4,4E+02	5,1E+01
1212	4,6E+02	5,6E+01
1000	4,6E+02	5,9E+01
825	4,5E+02	6,2E+01
681	4,5E+02	6,5E+01
562	4,6E+02	7,2E+01
464	4,7E+02	7,7E+01
383	4,7E+02	8,5E+01
316	4,9E+02	9,6E+01
261	4,9E+02	1,0E+02
215	5,2E+02	1,2E+02
178	5,2E+02	1,3E+02
147	5,3E+02	1,4E+02
121	5,4E+02	1,6E+02
100	5,6E+02	1,7E+02
83	5,7E+02	1,9E+02
68	5,9E+02	2,1E+02
56	6,0E+02	2,2E+02
46	6,4E+02	2,5E+02
38	6,9E+02	2,8E+02
32	6,9E+02	2,9E+02
26	7,1E+02	3,2E+02
22	7,9E+02	3,7E+02
18	8,4E+02	4,1E+02
15	9,0E+02	4,6E+02
12	9,2E+02	4,8E+02
10	9,6E+02	5,2E+02