

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

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS COM  
CARACTERÍSTICAS DE CONDUÇÃO PROTÔNICA A  
PARTIR DE COMPOSTOS DE  
POLI(VINILPIRIDINA)/ÁCIDO**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a  
obtenção de grau de Mestre em Química.

Paula Nunes de Oliveira

Florianópolis, 2008.

Paula Nunes de Oliveira

Preparação de membranas com características de condução protônica a partir  
de compostos de poli(vinilpiridina)/ácido

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Co-orientador: Prof. Dr. José Roberto Bertolino

Florianópolis – SC  
2008

Preparação de membranas com características de condução protônica a partir  
de compostos de poli(vinilpiridina)/ácido.

---

Paula Nunes de Oliveira

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Química

---

Prof.Dr. Ademir Neves  
Coordenador da Pós –graduação em Química

Banca examinadora

---

Prof. Dr. Alfredo Tibúcio Nunes Pires  
Departamento de Química UFSC

---

Prof. Dr. José Roberto Bertolino  
Departamento de Química UFSC

---

Prof. Dr. Almir Spinelli  
Departamento de Química UFSC

---

Prof. Dr. Valdir Soldi  
Departamento de Química UFSC

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
Departamento de Engenharia Mecânica  
UFSC

“O sábio conhece o seu não-saber;  
Essa consciência do não saber o preserva de  
toda ilusão.”

...  
Tao Te King.

## **Agradecimentos**

- ✓ A minha família por todo apoio e confiança;
- ✓ Aos professores Alfredo T.N. Pires e José Roberto Bertolino pela orientação, confiança e paciência durante os anos em que trabalhamos;
- ✓ A todos que fazem parte do grupo POLIMAT, em especial ao professor Valdir Soldi;
- ✓ Ao grupinho das membranas: Maria, Thiago, Carol, Karine, porf. Guilherme e os enxertos Larissa e Rodrigo;
- ✓ A Marly, pela grande ajuda e paciência;
- ✓ Aos amigos do curso pelas conversas de fundo científico e não científico também;
- ✓ Aos amigos-amigos que tiveram paciência para me ouvir, mesmo sem saber direito de que eu estava falando (S, T, S, T, M, D, M, P);
- ✓ A Suellen e o Luciano pela convivência diária, amizade e compreensão;
- ✓ A Universidade Federal de Santa Catarina pela estrutura;
- ✓ A CAPES pelo apoio financeiro;

## SUMÁRIO

<b>Banca Examinadora.....</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimentos.....</b>	<b>V</b>
<b>Sumário.....</b>	<b>VI</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>XII</b>
<b>Lista de Abreviações.....</b>	<b>XIII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIV</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XV</b>
<b>CAPITULO 1.....</b>	<b>1</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 - Polímeros Condutores.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.1 - Condutores Elétricos.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.2 – Condutores Protônicos.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 - Poli(vinilpiridinas).....</b>	<b>11</b>
<b>CAPITULO 2.....</b>	<b>13</b>
<b>2 – OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 - Objetivos Gerais.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 - Objetivos Específicos.....</b>	<b>13</b>
<b>CAPITULO 3.....</b>	<b>14</b>
<b>3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1 - Materiais.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1.1 - Reagentes.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2 - Métodos.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.1 - Preparação dos Compostos Polímero/Ácido.....</b>	<b>15</b>
	<b>VI</b>

3.2.2- Obtenção das Membranas.....	15
3.3 - Caracterização.....	16
3.3.1 - Análises Espectroscópicas.....	16
3.3.1.1 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	16
3.3.1.1 - Espectroscopia Raman.....	16
3.3.2- Análises Térmicas.....	17
3.3.2.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial.....	17
3.3.2.2 - Termogravimetria.....	17
3.3.2.3 - Análise de resíduos.....	18
3.3.3 - Absorção de Água.....	18
3.3.4 – Medidas de Condutividade.....	19
3.3.4.1 - Condutividade Elétrica.....	19
3.3.4.2 - Condutividade Protônica.....	20
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>22</b>
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>22</b>
4.1 - Análises Espectroscópicas.....	22
4.2 - Análises Térmicas.....	35
4.2.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial.....	35
4.2.2 - Termogravimetria.....	37
4.2.3 – Análise de Resíduos.....	42
4.3 - Absorção de Água.....	49
4.4. - Medidas de Condutividade.....	50
4.4.1 – Condutividade Elétrica.....	50
4.4.2 – Condutividade Protônica.....	51
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>54</b>
<b>5 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>54</b>
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>55</b>
<b>6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Representação esquemática do transporte de moléculas através de membrana porosa e densa.....	3
<b>Figura 2</b> – Fórmulas estruturais de unidades monoméricas de polímeros intrinsecamente condutores.....	4
<b>Figura 3</b> – Condutividade eletrônica de alguns materiais a temperatura ambiente.....	5
<b>Figura 4</b> – Estrutura eletrônica de polímeros intrinsecamente condutores.....	6
<b>Figura 5</b> – Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível.....	7
<b>Figura 6</b> – Representação dos domínios hidrofóbicos e hidrofílicos, e dos canais onde ocorre o transporte dos prótons, juntamente com a unidade monomérica do Nafion.....	8
<b>Figura 7</b> – (A) estruturas das unidades monoméricas dos polímeros SPEEK e SPS. (B), ilustração dos domínios hidrofóbicos e hidrofílicos, e dos canais onde ocorre o transporte dos prótons em uma membrana de SPEEK.....	9
<b>Figura 8</b> – Estruturas das unidades monoméricas dos polímeros básicos indicados.....	10
<b>Figura 9</b> – Representação do transporte de prótons em uma membrana de PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , via mecanismo de Grotthuss.....	11
<b>Figura 10</b> - Estrutura da unidade monomérica dos polímeros poli(2-vinilpiridina) [P2VP] e poli(4vinilpiridina) [P4VP].....	14
<b>Figura 11</b> – Representação esquemática do equipamento utilizado nas análises de Raman.....	16
<b>Figura 12</b> – Esquema da célula utilizada para realizar as medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas.....	19
<b>Figura 13</b> – Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica.....	21
<b>Figura 14</b> – Espectros na região do infravermelho de 2000 a 400 cm <sup>-1</sup> dos polímeros P4VP (A) e P2VP (B), juntamente com os espectros dos compostos formados com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , nas proporções indicadas.....	23

<b>Figura 15</b> – Espectros na região do infravermelho de 2000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ dos polímeros P4VP e P2VP, juntamente com os espectros dos sais $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .....	24
<b>Figura 16</b> – Desconvolução das curvas de infravermelho dos compostos indicados.....	25
<b>Figura 17</b> – Espectro de Raman dos polímeros P4VP e P2VP puros e dos compostos formados com $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nas diversas proporções indicadas, na região de 2000 a 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	26
<b>Figura 18</b> – Espectro de Raman do polímero P4VP e dos compostos indicados, na região de 2000 a 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	27
<b>Figura 19</b> – Espectros de infravermelho do polímero P4VP e das membranas formadas pelos compostos (1) P4VP/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , (2) P4VP/ $(\text{COOH})_2$ e (3) P4VP/ $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4\text{Br}_2$ , na região de 2000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . (*ombro).....	28
<b>Figura 20</b> – Espectros de infravermelho do polímero P2VP e das membranas formadas pelos compostos (1) P2VP/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , (2) P2VP/ $(\text{COOH})_2$ e (3) P2VP/ $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4\text{Br}_2$ , na região de 2000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	29
<b>Figura 21</b> – Espectros de infravermelho do polímero P4VP e das membranas formadas pelos compostos de P4VP/ $\text{FeCl}_3$ , nas proporções indicadas, na região de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . Ampliação da região de 1800 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ .....	31
<b>Figura 22</b> – Espectros de infravermelho do polímero P4VP e das membranas formadas pelos compostos de P4VP/ $\text{FeCl}_3$ , nas proporções indicadas, na região de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . Ampliação da região de 1800 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ .....	32
<b>Figura 23</b> – Desconvolução dos espectros de infravermelho das membranas formadas pelo composto P4VP/ $\text{FeCl}_3$ nas três proporções estudadas na região de 1700 a 1500 $\text{cm}^{-1}$ e respectivas áreas ocupadas pelas bandas indicadas por A1, A2 e A3.....	33
<b>Figura 24</b> - Desconvolução dos espectros de infravermelho das membranas formadas pelo composto P2VP/ $\text{FeCl}_3$ nas três proporções estudadas na região de 1700 a 1520 $\text{cm}^{-1}$ e respectivas áreas ocupadas pelas bandas indicadas por A1, A2 e A3.....	34

<b>Figura 25</b> – Curvas termogravimétricas do polímero P4VP e das membranas formadas pelos compostos P4VP/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e P4VP/(COOH) <sub>2</sub> . juntamente com as derivadas primeiras das curvas de TG.....	38
<b>Figura 26</b> – Curvas termogravimétricas do polímero P2VP e das membranas formadas pelos compostos P2VP/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e P2VP/(COOH) <sub>2</sub> . juntamente com as derivadas primeiras das curvas de TG.....	39
<b>Figura 27</b> – Curvas termogravimétricas do polímero P4VP e das membranas formadas pelos compostos P4VP/FeCl <sub>3</sub> , nas proporções indicadas, juntamente com as derivadas primeiras das curvas de TG.....	40
<b>Figura 28</b> – Curvas termogravimétricas do polímero P2VP e das membranas formadas pelos compostos P2VP/FeCl <sub>3</sub> , nas proporções indicadas, juntamente com as derivadas primeiras das curvas de TG.....	41
<b>Figura 29</b> – Sobreposição da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de termogravimetria (TG) das membranas formadas com os compostos P4VP/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e P2VP/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	43
<b>Figura 30</b> – Sobreposição da análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial das membranas formadas com os compostos P4VP/FeCl <sub>3</sub> e P2VP/FeCl <sub>3</sub> na proporção 2/1.....	44
<b>Figura 31</b> – Espectros de infravermelho do polímero P4VP, da membrana preparada com o composto P4VP/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e do resíduo da mesma membrana, na região de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> .....	45
<b>Figura 32</b> – Espectros de infravermelho do polímero P2VP, da membrana preparada com o composto P2VP/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e do resíduo da mesma membrana, na região de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> .....	46
<b>Figura 33</b> – Espectros de infravermelho do polímero P4VP, da membrana formada pelo composto P4VP/FeCl <sub>3</sub> (1), do composto P4VP/FeCl <sub>3</sub> (2) e do resíduo da membrana (3), na região de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> , juntamente com a ampliação da região de 2000 a 400 cm <sup>-1</sup> .....	47

**Figura 34** – Espectros de infravermelho do polímero P2VP, da membrana formada pelo composto P2VP/FeCl<sub>3</sub> (1), do composto P2VP/FeCl<sub>3</sub> (2) e do resíduo da membrana (3), na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, juntamente com a ampliação da região de 2000 a 400 cm<sup>-1</sup>..... 48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Ácidos e sal utilizados no desenvolvimento do trabalho.....	14
<b>Tabela 2</b> – Temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima no primeiro estágio de decomposição:.....	17
<b>Tabela 3</b> – Temperatura até a qual as amostras foram submetidas para posterior análise do resíduo:.....	18
<b>Tabela 4</b> – Valores de temperatura de transição vítrea dos polímeros puros e das membranas:.....	35
<b>Tabela 5</b> – Temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima no primeiro estágio de decomposição P42VP/FeCl <sub>3</sub> :.....	41
<b>Tabela 6</b> – Temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima no primeiro estágio de decomposição P2VP/FeCl <sub>3</sub> :.....	42
<b>Tabela 7</b> – Valores em porcentagem de máxima absorção de água para os polímeros puros e membranas.....	49
<b>Tabela 8</b> – Condutividade elétrica das membranas:.....	50
<b>Tabela 9</b> – Condutividade protônica das membranas:.....	51

## LISTA DE ABREVIACOES

### *Notacoes*

DSC	calorimetria exploratória diferencial
TG	termogravimetria
BC	banda de condução
BV	banda de valência
SCE	eletrodos de calomelano saturado

### *Polímeros*

SBR	copolímero estireno butadieno
PU	poliuretano
PLLA	poli(L-cido láctico)
Nafion	polímero iônico a base de tetrafluoroetileno
PA	poliacetileno
PT	politiofeno
PPV	poli(4-fenilenovinileno)
PANI	polianilina
PS	poliestireno
PEMFCs	membrana de eletrólito polimérico para célula a combustível
PFSA	poli(perfluoro ácido sulfônico)
SPEEK	poli(ter éter cetona)
SPS	poliestireno sulfonado
PBI	poli(benzilimidazol)
P4VI	poli(4- vinilimidazol)
PI	polimida
PSU	poli(ter sulfona)
P4VP	poli(4-vinilpiridina)
P2VP	poli(2-vinilpiridina)

## RESUMO

Neste trabalho foram preparadas membranas a partir de poli(4-vinilpiridina) [P4VP] e poli(2-vinilpiridina) [P2VP] com ácidos fosfórico, oxálico, 2,3-dibromosuccinico, bem como com o cloreto de ferro (III). As membranas foram caracterizadas e estudadas por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, testes de absorção de água e condutividades elétrica e protônica. Os espectros na região do infravermelho, bem como os espectros Raman indicam uma significativa interação polímero/ácido através dos átomos de nitrogênio dos anéis de piridina e íons  $H^+$ , e também com o íon  $Fe^{3+}$ . As curvas termogravimétricas mostraram que as membranas apresentam estabilidade até a temperatura da ordem de 300 °C e os valores de  $T_g$  obtidos pela análise de calorimetria exploratória diferencial que a mobilidade da cadeia dos polímeros podem apresentar comportamentos distintos com relação a natureza do ácido. A retenção de água pelas membranas estudadas foi significativa, chegando em alguns casos a 25% em peso. Os resultados de condutividade elétrica e protônica, da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-8}$  S  $cm^{-1}$  e  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  S  $cm^{-1}$ , respectivamente, destacam a potencialidade do uso dessas membranas em células a combustível.

Palavra chave: membranas; condutividade protônica e células a combustível

## ABSTRACT

In the present study membranes of poly(4-vinylpyridine) [ P4VP] and poly(2-vinylpyridine) [ P2VP ] with phosphoric, oxalic and 2,3-dibromosuccinic acid as well as with iron chloride (III) were prepared. The membranes were characterized and studied by spectroscopy in the infrared region, and by Raman spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, tests of water absorption and electrical and protonic conductivity. The spectra in the infrared region as well as the Raman spectra indicate a significant polymer/acid interaction through nitrogen atoms of the pyridine rings and H<sup>+</sup> ion, and also with the Fe<sup>3+</sup> ion. The thermogravimetric curves showed that the membranes had stability up to 300 °C of temperature. Additionally, the curves of differential scanning calorimetry demonstrated that the mobility of the polymers chains can show a particular behavior with regard to the nature of the acid. The water retention for the studied membranes was significant, occasionally reaching 25% in weight. The results of electric and protonic conductivity  $10^{-6}$   $10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup> and  $10^{-3}$   $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>, respectively, indicate the potentiality of the use of these membranes in fuel cells.

Keywords: membranes; protonic conductivity and fuel cells

# CAPÍTULO 1

## 1 – INTRODUÇÃO

Na antiguidade, com os egípcios e os romanos, o homem teve o primeiro contato com materiais resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas, que eram utilizados para carimbar, colar documentos e para vedação. No século XVI, espanhóis e portugueses tiveram contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas. Esse extrato apresentava características de alta elasticidade e flexibilidade até então desconhecidas. Levada para a Europa foi denominada borracha. Sua utilização foi bastante restrita até a descoberta da vulcanização pelo americano Charles Goodyear, em 1839 [1].

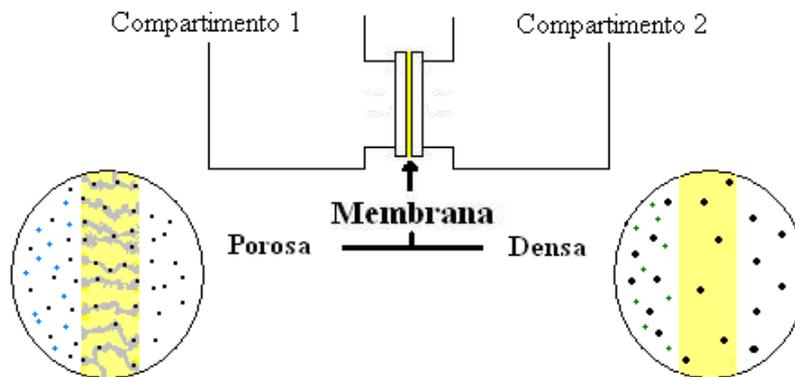
Até o fim da I Guerra Mundial ocorreram poucos avanços na área de polímeros. Apenas em 1920, Staudinger, cientista alemão, propõe a definição de macromolécula, que levou décadas para que fosse definitivamente aceita e então em reconhecimento, recebeu o Premio Nobel de Química em 1953. Com o advento da II Guerra Mundial houve uma aceleração do desenvolvimento de polímeros sintéticos. Podemos citar a borracha sintética SBR desenvolvida na Alemanha devido a falta de borracha natural pelo fechamento de suas fronteiras.

A partir da década de 60, devido ao aumento na produção e da utilização de materiais poliméricos, o interesse tecnológico foi voltado a novos produtos resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros, denominados de blendas, que apresentam propriedades diferentes com relação aos polímeros puros [2]. Outras pesquisas se desenvolveram sobre a compatibilização dos materiais poliméricos entre si e com outros aditivos [3]. Foi também nesta década que os cientistas perceberam que polímeros insaturados conjugados poderiam ter a propriedade de condução elétrica, pois a deslocalização de elétrons, causada pela ligação  $\pi$ , poderia se mover ao longo da cadeia principal do polímero. Como resultado, a estrutura eletrônica em polímeros condutores é determinada pela simetria da cadeia e pode exibir semicondutividade ou propriedade condutora semelhante ao metal [4].

Devido aos polímeros serem macromoléculas compostas por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente, caracterizam-se por apresentar propriedades tais como: tenacidade, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência térmica,

mecânica e química. Estas propriedades conferem, a esta classe de materiais, características de aplicação e custos, que podem ser mais adequados, que materiais convencionais como metal e cerâmica, sendo largamente empregados na indústria. Como exemplo, poliuretano (PU) que é uma classe de polímeros com a mais ampla variabilidade nas estruturas e propriedades, sendo utilizada também como membrana de separação [5]. O poli(L-ácido láctico) (PLLA) é um biopolímero empregado na área médica, em implantes, suturas de cirurgia, liberação de drogas por apresentar biocompatibilidade e degradação em meio aquoso [6]. A modificação de eletrodos através da cobertura da superfície com um filme fino de polímeros perfluorados e sulfonados para a determinação de Cd, Pb, Zn e Cu, em análises ambientais [7], entre outras aplicações.

A obtenção de novos polímeros com propriedades e aplicações específicas vem sendo o principal objetivo das pesquisas na área de novos materiais poliméricos, como por exemplo, polímeros que permitam a obtenção de membranas principalmente no sentido de uso como barreira seletiva, que regula o transporte de substância entre os dois compartimentos [8]. Membranas podem se apresentar sob a forma de filme poroso ou denso. A membrana porosa limita a passagem das moléculas permeadas pelo tamanho dos poros. Na membrana densa as moléculas a serem permeadas difundem através da membrana, onde primeiramente há a adsorção na superfície, seguida da difusão através da membrana e dissolução na superfície do permeado. A diferença no potencial químico entre os compartimentos induz a mudança na concentração que leva a difusão em direção do potencial químico mais baixo [9]. A Figura 1 ilustra o processo descrito acima para as membranas porosas e densas.



**Figura 1** – Representação esquemática do transporte de moléculas através de membrana porosa e densa.

Membranas são empregadas em processos de remoção de partículas, de purificação de água e separação de gases. Podemos citar como alguns exemplos: i) a membrana seletiva de ânion e de cátion formadas por copolímero de estireno-divinil benzeno utilizadas no tratamento de efluentes [10]; ii) a membrana formada pelo polímero polissulfona e fibras utilizada em bioreatores para o tratamento de água que contém produtos tóxicos provindos da indústria [11]; iii) a membrana de poli(4-vinilpiridina) com etil-celulose, utilizada na separação e como sensores de gases [12].

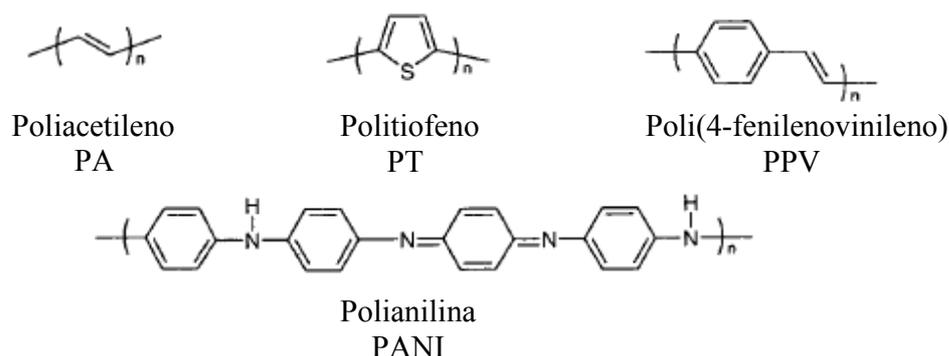
O desenvolvimento de membranas com características de condução protônica para a utilização em células a combustível vem sendo o foco de interesse de muitos grupos de pesquisa. Dentre as tecnologias disponíveis de células a combustível, a célula a combustível de membrana polimérica é a mais promissora. A célula a combustível utiliza como combustível o hidrogênio, que pode ser armazenado, transportado, não contamina, é independente de fontes primárias e renovável. Brevemente, as células a combustível serão utilizadas em sistemas geradores de energia no próprio local de consumo, em meios de transporte e equipamentos portáteis [8]. As membranas poliméricas utilizadas em célula a combustível são formadas por polímeros condutores e devem apresentar características específicas como alta estabilidade química e térmica, boa resistência mecânica, baixa permeabilidade as espécies reagentes, seletividade e alta condutividade iônica.

## 1.1 – Polímeros Condutores

### 1.1.1 – Condutores Elétricos

Os polímeros condutores elétricos foram desenvolvidos a partir da observação do poliacetileno, que devido a presença de elétrons  $\pi$  deslocalizados apresentavam condução elétrica, e passaram a apresentar diferentes alternativas para a utilização de novos processos e tecnologias.

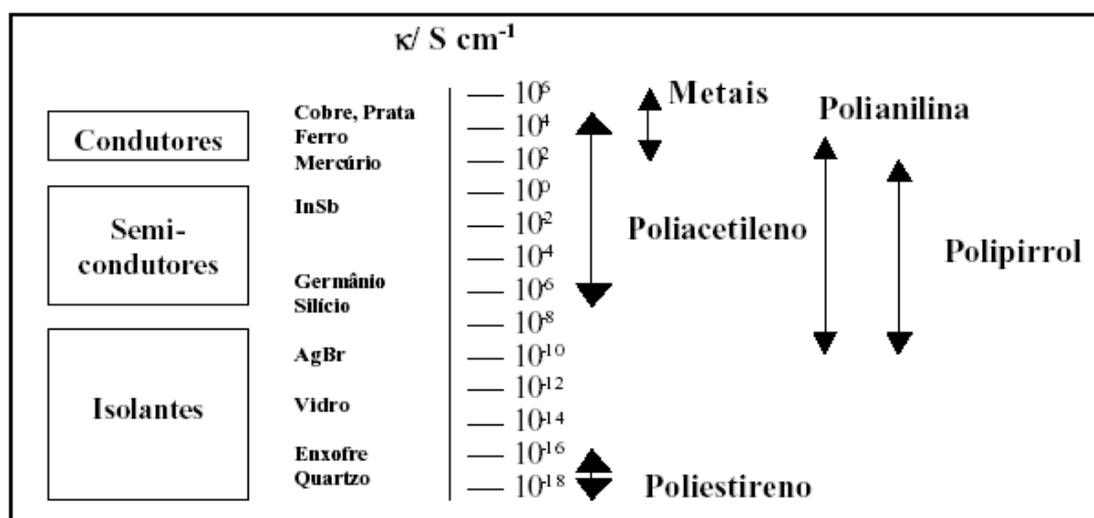
Polímeros condutores apresentam preferencialmente anéis aromáticos ou insaturações alifáticas conjugadas, onde os elétrons de caráter  $\pi$  podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. Algumas estruturas, em termos de unidades monoméricas, desses polímeros estão apresentadas na Figura 2.



**Figura 2** – Fórmulas estruturais de unidades monoméricas de polímeros intrinsecamente condutores.

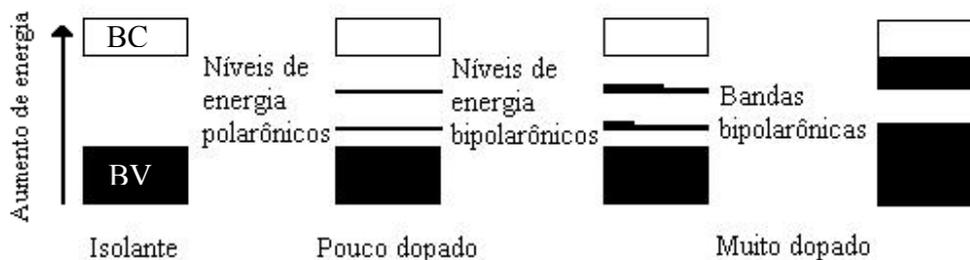
As membranas de condução elétrica são formadas por polímeros condutores intrínsecos, que são polímeros onde a condutividade é controlada por uma dopagem química ou eletroquímica. Um exemplo de dopagem é a da polianilina por um ácido, com a protonação da polianilina ocorre uma reação redox interna, passando de um polímero semiconductor (a base esmeraldina) para um polímero com condução semelhante ao metal (o sal esmeraldina), ocorrendo a condução por deslocalização eletrônica [4].

A condutividade elétrica dos polímeros encontra-se na faixa que varia dos materiais isolantes, como o poliestireno (PS) de condutividade de  $10^{-18} \text{ S cm}^{-1}$ , aos condutores metálicos de condutividade acima de  $10^2 \text{ S cm}^{-1}$ . A Figura 3 mostra uma faixa característica de condutividade eletrônica para diferentes materiais e a correspondente classificação como condutores, semi-condutores e isolantes [13].



**Figura 3** - Condutividade elétrica de alguns materiais a temperatura ambiente.

A condutividade elétrica pode ser explicada mediante uma analogia com os semicondutores inorgânicos através da teoria de bandas [4]. Em materiais isolantes a banda de condução (BC) e a de valência (BV) são separadas por uma zona proibida, *gap*. No polímero intrinsecamente condutor ao remover um elétron do topo da banda de valência cria-se uma lacuna, ou seja um radical-cátion que não deslocaliza (Figura 4). Por possuir deslocalização parcial, o nível de energia ficará entre a banda de valência e a banda de condução, e é denominado polaron. Os íons do dopante fazem o balanceamento de cargas. Um outro elétron pode ser removido da cadeia em um outro ponto da cadeia, formando outro polaron ou pode ocorrer onde já houve a saída de um elétron, formando um bipolaron (dicátion). A adição de elétrons na banda de condução ou a remoção de elétrons da banda de valência ocorre via dopagem [4].



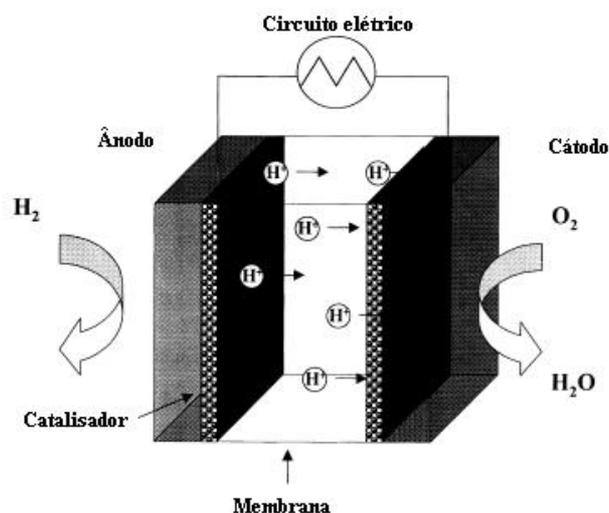
**Figura 4** – Estrutura eletrônica de polímeros intrinsecamente condutores.

Um polímero semiconductor pode ser preparado pela adição de pequenas quantidades de um sal de metal. O metal forma um complexo com o polímero e a condução pode ocorrer por sobreposição do orbital  $\pi$  do polímero (quando este tiver insaturações) com orbital d do metal, pela sobreposição dos orbitais d-d do metal, ou pela formação de um caminho condutor [14].

### 1.1.2 – Condutores Protônicos

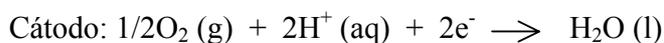
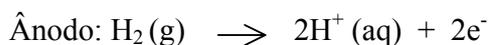
Polímero condutor de prótons é um eletrólito de condução protônica que contém grupos iônicos que podem sofrer ionização. São utilizados geralmente em processos onde é aplicada uma diferença de potencial, funcionando como uma barreira seletiva de íons, impermeável aos gases reagentes e separando os eletrodos [15].

Nos últimos anos vem aumentando o interesse em estudar a modificação química de polímeros, de maneira que apresentem características que viabilizem a condução protônica e possam ser utilizados em células a combustível. A Figura 5 ilustra o funcionamento de uma célula a combustível, onde o combustível (hidrogênio ou metanol, que são os mais comumente usados) é permeado através do eletrodo anódico e, ao interagir com o catalisador, gera elétrons e prótons. Os elétrons são conduzidos através de um circuito externo até o cátodo, ao mesmo tempo em que os prótons são transportados via condução iônica até o cátodo. No cátodo é adicionado oxigênio, que vai até a superfície catalisada, onde recebe elétrons e reage com os prótons formando água. Nas células onde o combustível é o hidrogênio, o produto da reação é água, calor e eletricidade [16].

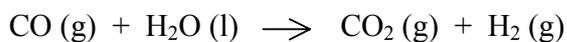


**Figura 5** – Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível.

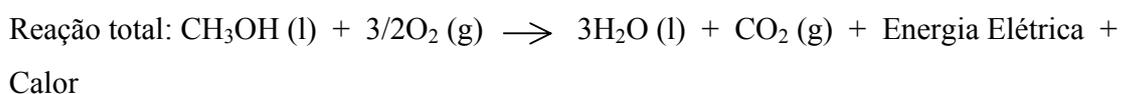
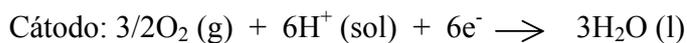
As reações eletroquímicas que ocorrem entre os eletrodos quando combustível é o hidrogênio são as seguintes:



Outro combustível que está sendo testado é o metanol. O metanol pode passar por um processo de reforma para produzir o hidrogênio, seguindo as reações abaixo:

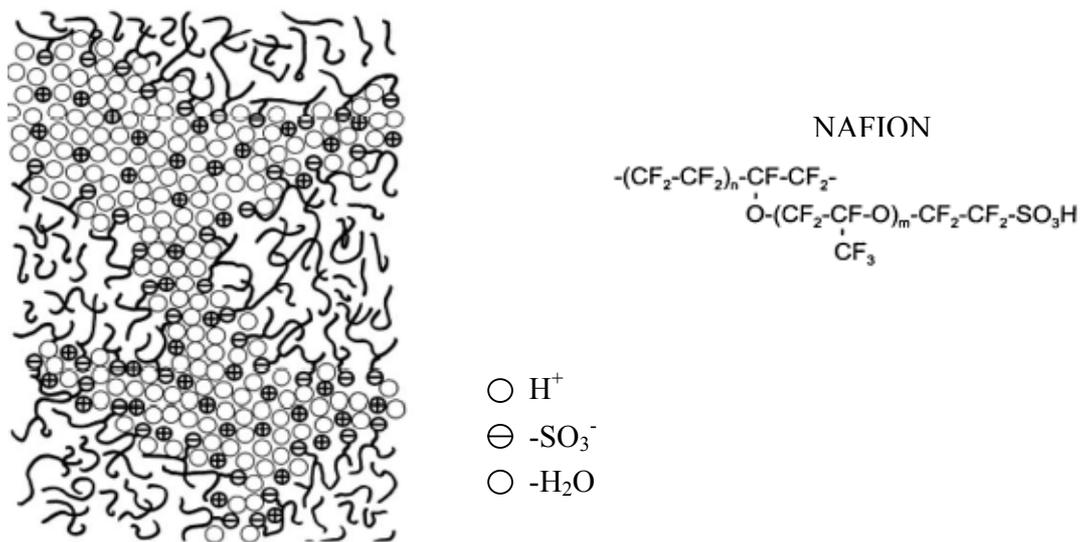


Ou ser aplicado direto na célula a combustível, seguindo as reações abaixo:



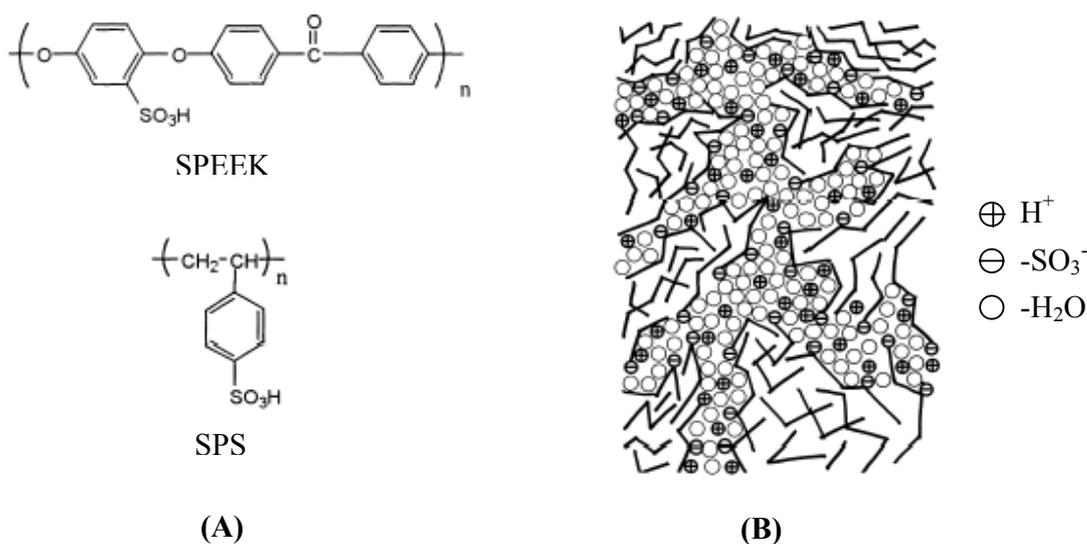
Nos eletrólitos, a condução se dá por transporte iônico e é dependente da mobilidade da cadeia, ou seja, o deslocamento do íon é assistido pelo polímero. O mecanismo de condutividade tem origem em um processo de solvatação-desolvatação ao longo da cadeia polimérica, como no Nafion onde moléculas de água realizam o transporte de íons [15].

As membranas de Nafion são consideradas material padrão de membrana de eletrólito polimérico para célula a combustível (*polymer electrolyte membrane fuel cells* PEMFCs). Estas membranas são formadas por poli(perfluoro ácido sulfônico) [PFSA], mas apresentam algumas limitações como: a pobre condutividade iônica com baixa umidade e/ou alta temperatura, a suscetibilidade a degradação a altas temperaturas e o custo das membranas [16]. Membranas de PFSA exibem separação de fases, como pode ser visto na Figura 6, onde há domínios extremamente hidrofóbicos, formados pela cadeia polimérica principal que é responsável pela estabilidade morfológica e domínios hidrofílicos, que contêm os grupos ácido sulfônicos e a água, onde ocorre a dissociação do grupo ácido e a condução [17].



**Figura 6** – Representação dos domínios hidrofóbicos e hidrofílicos, e dos canais onde ocorre o transporte dos prótons, juntamente com a unidade monomérica do Nafion [17].

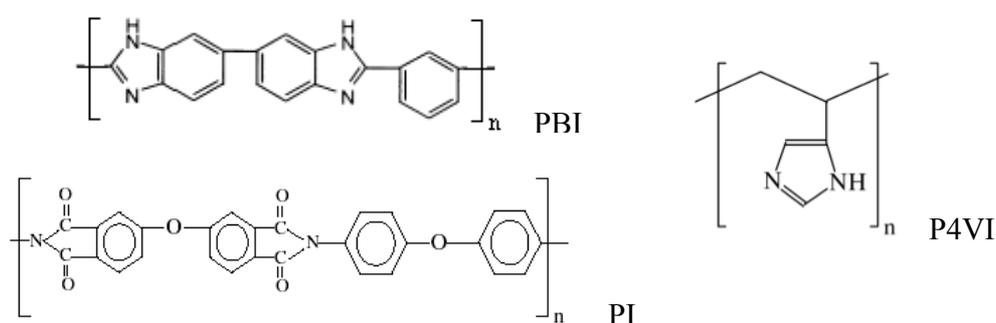
Uma alternativa para se conseguir condução protônica sanando algumas das limitações do Nafion é a funcionalização de polímeros formados por hidrocarbonetos através da sulfonação. Podemos citar o poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) e o poliestireno sulfonado (SPS) [8], cujas estruturas das unidades monoméricas estão apresentadas na Figura 7 A. As membranas formadas por SPEEK e SPS também apresentam domínios como o Nafion, como se observa na Figura 7 B, mas os canais de condução são mais estreitos e os grupos  $-\text{SO}_3^-$  ficam mais separados [17].



**Figura 7** – (A) estruturas das unidades monoméricas dos polímeros SPEEK e SPS. (B), ilustração dos domínios hidrofóbicos e hidrofílicos, e dos canais onde ocorre o transporte dos prótons em uma membrana de SPEEK [17].

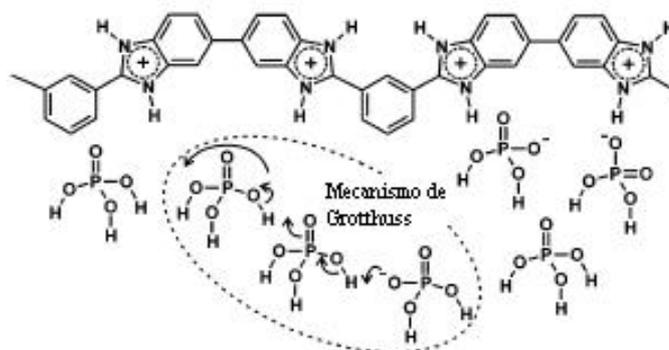
As membranas funcionalizadas pela sulfonação possuem algumas vantagens frente às membranas de Nafion. Devido à presença de anéis benzênicos na estrutura apresentam alta estabilidade térmica, a retenção de água é vinculada aos grupos sulfônicos, conferindo uma temperatura de trabalho mais ampla e são mais baratas. A condutividade das membranas funcionalizadas depende do grau de sulfonação, mas o aumento do grau de sulfonação pode modificar as características do material, impossibilitando a obtenção de membranas [16, 18].

O outro tipo de membrana que vem se destacando como condutora protônica é a membrana formada pelo complexo ácido-base, incluindo dois polímeros que tenham estes grupos como componentes. Apesar de apresentarem algumas limitações nas propriedades eletroquímicas e na condução de prótons a altas temperaturas, são materiais relativamente baratos e de fácil processabilidade. São formadas geralmente através das interações entre átomos doadores de elétrons da cadeia polimérica e um ácido. Exemplos são, o poli(benzilimidazol) (PBI) [19], o poli(4- vinilimidazol) (P4VI) [20] e a polimida (PI) [21], cujas estruturas monoméricas estão apresentadas na Figura 8, e o ácido fosfórico.



**Figura 8** – Estrutura da unidade monomérica dos polímeros básicos indicados.

O mecanismo proposto para a condução nas membranas ácido-base ocorre por migração do próton ao longo da cadeia aniônica via mecanismo de Grotthuss (Figura 9). O mecanismo de Grotthuss consiste na troca de prótons entre as formas aniônicas do ácido fosfórico através da quebra e restauração de ligação de hidrogênio, entretanto a presença da forma aniônica  $\text{HPO}_4^{2-}$  só é observada quando se tem um baixo grau de dopagem do material [22].



**Figura 9** – Representação do transporte de prótons em uma membrana de PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, via mecanismo de Grotthuss [22].

A membrana ácido-base pode também ser formada pela mistura de dois polímeros, através da interação entre as duas cadeias poliméricas, como por exemplo o polímero poli(éter sulfona) (PSU) e o poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK), que contêm grupos ácidos sulfonados, e os polímeros poli(4-vinilpiridina), poli(benzilimidazol) e poli(etilenoimina), que contém grupos básicos. As membranas formadas por essas blendas apresentam alta condutividade protônica, com um moderado aumento no valor de condutividade aliado a uma alta estabilidade térmica [23].

## 1.2 – Poli(vinilpiridinas)

As poli(vinilpiridinas) são polímeros caracterizados por apresentarem o anel piridínico ancorado em uma cadeia alifática saturada. Poli(4-vinilpiridina) (P4VP) apresenta o nitrogênio piridínico na posição *para* e poli(2-vinilpiridina) (P2VP) na posição *orto*. São polímeros estáveis termicamente devido a presença do anel piridínico, embora apresentem algumas diferenças, como na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). As poli(vinilpiridinas) podem interagir através do par de elétrons do nitrogênio e devido a esta particularidade têm sido objetivo de inúmeros estudos, como por exemplo na formação de complexos com metais [14], inibidores de corrosão [24], pré concentração de metais [25] e como eletrólito polimérico para a condução protônica [26].

No complexo polímero-metal há a formação de ligação coordenada entre o íon metálico e o átomo doador de elétrons do polímero [27]. Quando isso ocorre a estrutura de

coordenação, do complexo polímero-metal, pode não ser bem definida. Interações polímero-metal podem ser favorecidas e/ou desfavorecidas por efeitos estéreos ou conformação da cadeia polimérica, fazendo com que a coordenação não se dê necessariamente entre todas as “porções” da cadeia polimérica e os íons metálicos. A interação específica geralmente pode ser caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho por que estas interações afetam a densidade eletrônica dos átomos, provocando mudanças em ordens de ligações e conseqüentemente deslocamentos das bandas de absorção podem ser observados [28, 29].

Os complexos polímero-metal têm alcançado considerável importância devido ao potencial de suas aplicações, tais como, síntese orgânica [30], tratamento de águas residuais [31], liberação controlada de drogas [32] e recuperação de íons metálicos [33]. Muitos deles possuem alta eficiência catalítica, semicondutividade, resistência ao calor e potenciais biomédicos [34].

Estudos envolvendo poli(vinilpiridinas) em membranas de célula a combustível têm sido feitos com ácido fosfórico [26] e destacam a potencialidade dessa classe de polímeros para o uso em células a combustível. O campo de estudo, em termos de modificação dos métodos de obtenção das membranas de diferentes ácidos e mesmo a inserção de íons metálicos, são aspectos interessantes e que merecem a devida atenção e pesquisas. Assim, neste projeto, serão estudadas as formações das membranas a partir das poli(vinilpiridinas) com os ácidos oxálico e dibromosuccínico além do ácido fosfórico, bem como com íon Fe(III) no sentido de obter novos materiais estáveis química e termicamente e que possam ser aplicados como condutores protônicos.

## CAPÍTULO 2

### 2 - OBJETIVOS

#### 2.1 - Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho foi preparar compostos de poli(vinilpiridinas) e diferentes ácidos, para a partir destes gerar membranas com propriedades que viabilizem a utilização em células a combustível.

#### 2.2 - Objetivos Específicos

- Preparar compostos, utilizando etanol como solvente, a partir da mistura dos polímeros poli(4-vinilpiridina) ou poli(2-vinilpiridina), ácido fosfórico (ácido de Brønsted) e cloreto de ferro (ácido de Lewis), com diferentes proporções polímero/ácido (mol/mol);
- Avaliar a formação da ligação ácido-base nos compostos formados pelo polímero/ácido fosfórico, para ambos os polímeros, através de técnicas espectroscópicas e determinar onde há o máximo grau de protonação dos nitrogênios piridínicos, para então obter os compostos com os demais ácidos próticos (ácido oxálico e 2,3-dibromosuccínico);
- Obter membranas pela dissolução dos compostos polímero/ácido de Brønsted na concentração pré-determinada e dos compostos polímero/ácido de Lewis em todas as proporções obtidas;
- Caracterizar através de espectroscopia na região do infravermelho a formação de ligação polímero/ácido em todas as membranas.
- Estudar a estabilidade térmica das membranas através das técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial;
- Determinar a absorção de água das membranas quando submetidas à umidade relativa específica;
- Caracterizar a condução protônica e elétrica das membranas;

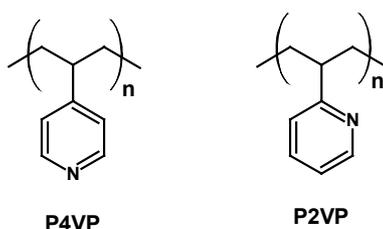
## CAPÍTULO 3

### 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 – Materiais

##### 3.1.1 - Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os polímeros poli (2-vinil piridina) [P2VP] e poli(4-vinil piridina) [P4VP] comerciais, com massa molar média de  $200.000 \text{ g mol}^{-1}$ , fornecidos pela Scientific Polymer Products. As estruturas das unidades monoméricas dos polímeros estão apresentadas na Figura 10.



**Figura 10** - Estruturas das unidades monoméricas dos polímeros poli(4-vinilpiridina) [P4VP] e poli(2-vinilpiridina) [P2VP].

Os ácidos e os respectivos fornecedores, assim como o cloreto de ferro que atua como ácido de Lewis, utilizados nesse trabalho estão apresentados na Tabela 1:

**Tabela 1** – Ácidos e sal utilizados no desenvolvimento do trabalho.

ÁCIDOS	PROCEDÊNCIA
Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	Grupo Química
Ácido oxálico $(\text{COOH})_2$	Grupo Química
Ácido 2,3-dibromosuccínico ( $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4\text{Br}_2$ )	Aldrich
Cloreto de ferro hexaidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	Nuclear

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram utilizados sem purificação prévia.

## **3.2 – Métodos**

### **3.2.1 - Preparação dos Compostos Polímero/Ácido**

Os compostos polímero/ácido foram preparados utilizando 1,0 g de polímero e a massa de ácido correspondente a diferentes números de mols em relação à unidade monomérica dos polímeros. Foram preparadas as proporções 4/1, 2/1, 1/1, 1/2 para polímero/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 4/1, 2/1 e 1/1 para polímero/Fe(III). Para obtenção do composto polímero/ácido foi seguido o procedimento utilizado por Narayanan e col., com algumas modificações [26]. Inicialmente foram preparadas soluções etanólicas (20 mL) dos ácidos utilizando as quantidades previamente calculadas e soluções etanólicas dos polímeros. Em seguida a solução do polímero foi gotejada lentamente à solução de ácido sob agitação, resultando em um precipitado. Esse precipitado foi lavado com etanol, para a retirada do excesso de polímero e/ou ácido que possivelmente estivessem presentes no meio, filtrado e seco em estufa a vácuo.

Após caracterização espectroscópica dos sólidos, preparados com o ácido fosfórico foi escolhida a proporção 1/2 (unidade monomérica do polímero/ácido) para preparação dos compostos com ácido oxálico e ácido 2,3-dibromosuccínico.

### **3.2.2 - Obtenção das Membranas**

Para preparação das membranas, foi inicialmente preparada uma solução aquosa do composto polímero/ácido, de maneira que a massa de polímero nas membranas fosse de aproximadamente 0,5 g. A solução foi mantida sob agitação durante 4 h e posteriormente vertida em uma placa de poliestireno de 10 cm de diâmetro, seguida de evaporação do solvente a temperatura ambiente e secagem sob vácuo.

### 3.3 - Caracterização

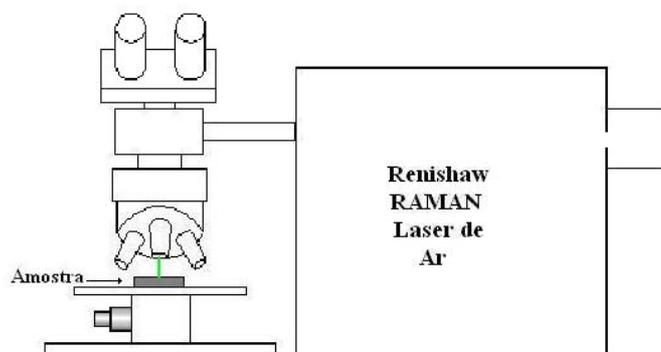
#### 3.3.1 – Análises Espectroscópicas

##### 3.3.1.1 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin–Elmer modelo 16 PC, operando na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 12 acumulações por espectro, em pastilhas de KBr ou obtendo-se filmes preparados em placas de silício.

##### 3.3.1.2 - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman Renishaw, acoplado a um microscópio óptico. Para a excitação foi utilizado um laser de  $\text{Ar}^*$  com comprimento de onda da radiação de 514,5 nm e intensidade de 1,1  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  e como referência o espalhamento do Si a 520,7 $\text{cm}^{-1}$ . A resolução espectral foi de 2,0  $\text{cm}^{-1}$  e o arranjo do equipamento está mostrado na Figura 11. Os espectros foram obtidos para o composto P4VP/ácido fosfórico em todas as proporções estudadas, na proporção 1/2 para os compostos P4VP/ácido oxálico e P4VP/ácido 2,3-dibromosuccinico e para os compostos P2VP/ácido fosfórico nas proporções 4/1 e 2/1, na região de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com acumulações espectrais variando de 4 a 6.



**Figura 11** – Representação esquemática do equipamento utilizado nas análises de Raman.

### 3.3.2 – Análises Térmicas

#### 3.3.2.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial

As temperaturas de transição vítrea das membranas foram determinadas fazendo-se duas corridas. A primeira a uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  para as membranas polímero/ácidos próticos e para as membranas polímero/ $\text{FeCl}_3$  até a temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima no primeiro estágio de decomposição para cada uma das membranas (Tabela 2), permanecendo nesta temperatura por 10 min, sob fluxo de  $100\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ , para a retirada de água. A segunda foi realizada após o resfriamento lento, assim que fosse atingida a temperatura ambiente, tendo a amostra permanecido no interior do equipamento durante o resfriamento, a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para as membranas polímero/ácidos próticos e até  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  para as membranas polímero/ $\text{FeCl}_3$ , sob fluxo de  $100\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ . O equipamento utilizado foi o DSC-50 da Shimadzu<sup>®</sup>.

**Tabela 2** – Temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima no primeiro estágio de decomposição:

Membranas	Temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima no primeiro estágio de decomposição ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	P4VP	P2VP
polímero/ $\text{FeCl}_3$ (4/1) *	160	135
polímero/ $\text{FeCl}_3$ (2/1) *	130	155
polímero/ $\text{FeCl}_3$ (1/1) *	135	130

\*Proporção polímero/ $\text{FeCl}_3$  (mol/mol)

#### 3.3.2.2 - Termogravimetria

Para as medidas de análise térmica foi utilizado um analisador termogravimétrico (TG) modelo TGA-50 da Shimadzu<sup>®</sup>. As medidas foram efetuadas com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , exceto para as amostras

que continham ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido oxálico  $(COOH)_2$  e ácido 2,3-dibromosuccinico  $(HO_2CCH(Br)CH(Br)CO_2H)$ , onde a temperatura final foi de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , com o intuito de não provocar danos ao equipamento. A análise foi realizada em um porta amostra de platina, sob o fluxo de nitrogênio de  $100\text{ mL min}^{-1}$ . As amostras utilizadas foram as membranas formadas pelos diferentes compostos.

### 3.3.2.3 - Análise de resíduos

Amostras das membranas dos polímeros obtidas com ácido fosfórico e com Fe(III), nas proporções 1/2 e 2/1, respectivamente, foram submetidas ao aquecimento em um forno tubular Lindberg/Blue, modelo TF55035A para a caracterização do resíduo. A temperatura até a qual as amostras foram aquecidas foi determinada pela segunda perda de massa na termogravimetria, e está apresentada na Tabela 3. As amostras foram acomodadas em um porta amostra de cerâmica e submetidas ao aquecimento numa taxa de  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , a partir da temperatura ambiente até a temperatura desejada para cada amostra, sendo mantida nessa temperatura por 20 minutos. O resíduo retirado do forno foi acondicionado em dessecador e submetido a análises de espectroscopia de infravermelho e os espectros comparados com os obtidos das membranas e compostos sem esse tratamento térmico.

**Tabela 3** – Temperatura a qual as amostra foram submetidas para posterior análise do resíduo:

Membranas	Temperatura da 2ª perda de massa determinada pela termogravimetria ( $^\circ\text{C}$ )	
	P4VP	P2VP
polímero/ácido fosfórico	245	240
polímero/ $FeCl_3$ (2/1) *	220	265

\*Proporção polímero/ $FeCl_3$  (mol/mol)

### 3.3.3 - Absorção de Água

Para os estudos de absorção máxima de água, as membranas com dimensões de  $30 \times 30$  mm foram secas em estufa a vácuo a temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , até atingirem peso

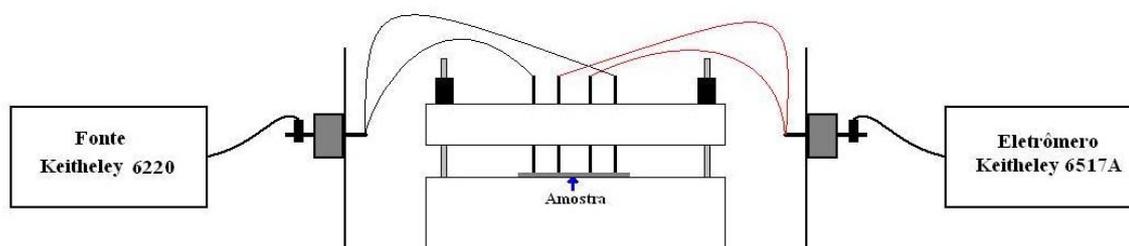
constante, sendo posteriormente acondicionadas em um sistema vedado com umidade relativa controlada. A umidade relativa utilizada no experimento foi a de 57 %, obtida a partir de uma solução saturada de NaBr acondicionada no interior do sistema, mantendo a umidade relativa no valor desejado. A massa de água absorvida foi registrada em intervalos de tempos até a obtenção de massa constante. A massa máxima de água absorvida foi calculada utilizando a equação 1:

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

### 3.3.4 – Medidas de Condutividade

#### 3.3.4.1 - Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica das membranas preparadas com os polímeros e os ácidos fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), oxálico  $(\text{COOH})_2$  e 2,3-dibromosuccinico  $(\text{HO}_2\text{CCH}(\text{Br})\text{CH}(\text{Br})\text{CO}_2\text{H}$ ) foi medida através do método de quatro pontas [35] utilizando um eletrômetro Keithley 6517A e fonte de força Keithley 6220. Neste método a corrente é aplicada entre os terminais externos e a voltagem é medida entre os terminais internos, como mostrado na Figura 12.



**Figura 12** – Esquema da célula utilizada para realizar as medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas.

A medida é feita achando-se a região ôhmica da amostra, ou seja, onde a tensão varia linearmente com a corrente aplicada. Com os valores de corrente, diferença de potencial e utilizando a equação 2, obtêm-se a condutividade:

$$\sigma = \frac{i}{V} \cdot \frac{0,22}{e} \quad (2)$$

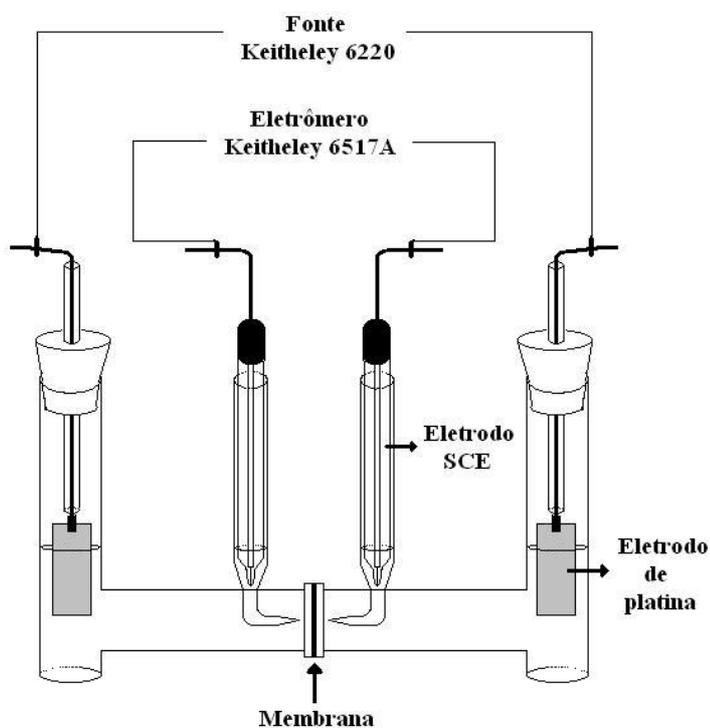
Onde,  $i$  é a corrente,  $V$  a diferença de potencial,  $e$  a espessura da amostra e 0,22 um fator de correção  $((\ln 2)/\pi)$ , sendo a unidade da condutividade  $S\text{ cm}^{-1}$ .

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

#### 3.3.4.2 - Condutividade Protônica

A condutividade protônica foi medida utilizando uma célula eletroquímica de vidro como a descrita por Slade e col. [36] e representada na Figura 13. Foram utilizados como eletrodo de trabalho duas placas de platina que foram conectadas a uma fonte de força Keithley 6220. Os eletrodos ficaram imersos em solução ácido sulfúrico  $1\text{ mol L}^{-1}$  em meio etanol/água (80/20, v/v), e foram aplicadas correntes que variaram de 0,001 mA a 10 mA. Dois eletrodos de calomelano saturado (SCE) foram utilizados como eletrodos de referência. Os eletrodos foram colocados a uma distância fixa das membranas, por capilares de Luggin e conectados a um eletrômetro Keithley 6517A, obtendo assim a medida de diferença de potencial, através dos eletrodos, entre os dois compartimentos da célula. Ao se aplicar uma corrente há um fluxo de prótons entre os compartimentos que fazendo com haja uma diferença de potencial entre os dois compartimentos que é detectada através dos

eletrodos de referência. O coeficiente angular obtido do gráfico da diferença de potencial versus a corrente aplicada fornece a resistência da célula ( $\Delta E = IR_{cel}$ ). A resistência da membrana é definida pela diferença entre a resistência da célula e do eletrólito, medida sem a presença da membrana ( $R_m = R_{elt} - R_{cel}$ ). A resistência da área da membrana foi calculada multiplicando a resistência da membrana pela área da membrana ( $2,54 \text{ cm}^2$ ) que ficou em contato com a solução ( $R_A = R_m \cdot A$ ), e a razão deste valor pela espessura da membrana nos fornece a resistividade da membrana ( $\rho = R_A/L$ , onde  $L$  é a espessura). A condutividade da membrana é o inverso do valor da resistividade da mesma ( $\kappa = L/R_A$ ).



**Figura 13** – Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica.

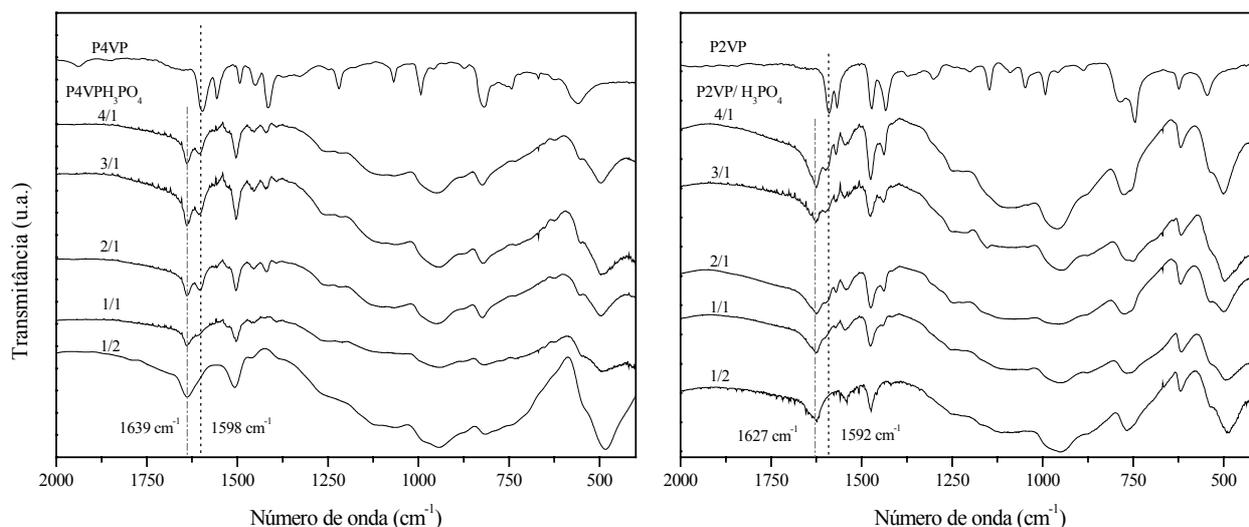
## CAPÍTULO 4

### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 – Análises Espectroscópicas

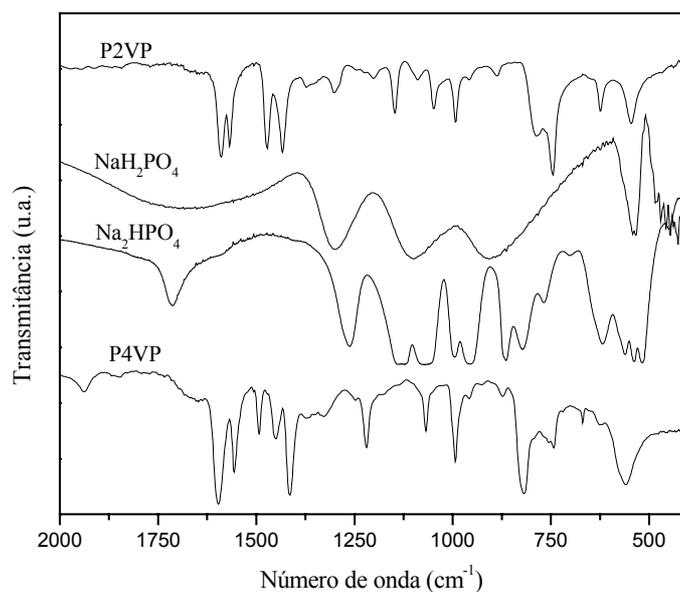
As análises dos espectros de infravermelho e Raman foram primeiramente efetuadas com o intuito de se verificar em qual proporção de polímero/ácido fosfórico obteríamos uma saturação, ou seja um máximo de protonação dos átomos de nitrogênio piridínicos. A interação específica da ligação nitrogênio piridínico e próton afeta a densidade eletrônica dos átomos, provocando mudanças em ordens de ligações e conseqüentemente há um deslocamento de banda, principalmente com relação a banda de estiramento C-N, sensível a protonação do nitrogênio [28, 29]. Foram analisadas as proporções 4/1, 3/1, 2/1, 1/1, 1/2 do composto formado pela mistura dos polímeros P4VP e P2VP com ácido fosfórico.

Nos espectros vibracionais observam-se bandas de intensidades moderadas a muito intensas em 1590, 1473, 1433, 993 e 625  $\text{cm}^{-1}$  para o P2VP e em 1597, 1557 1051, 993 e 627  $\text{cm}^{-1}$  para o P4VP [37]. A banda em 1590  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com a vibração de estiramento C-N, na posição *orto* do anel piridínico do polímero puro e a banda em 1597  $\text{cm}^{-1}$  esta relacionada ao mesmo estiramento, mas na posição *para* do anel piridínico. A formação da ligação nitrogênio piridínico e próton leva a um aumento na ordem de ligação C-N o que provoca um deslocamento para números de onda maiores, que pode ser verificado na Figura 14. À medida que a proporção de ácido no composto é aumentada a banda em que a unidade monomérica do polímero não esta protonada diminui a intensidade e a banda onde a unidade está protonada aumenta a intensidade, para ambos os polímeros. A banda onde a unidade está protonada aparece em 1639 e 1627  $\text{cm}^{-1}$ , para o P4VP e P2VP, representando um deslocamento da ordem de 41 e 35  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.



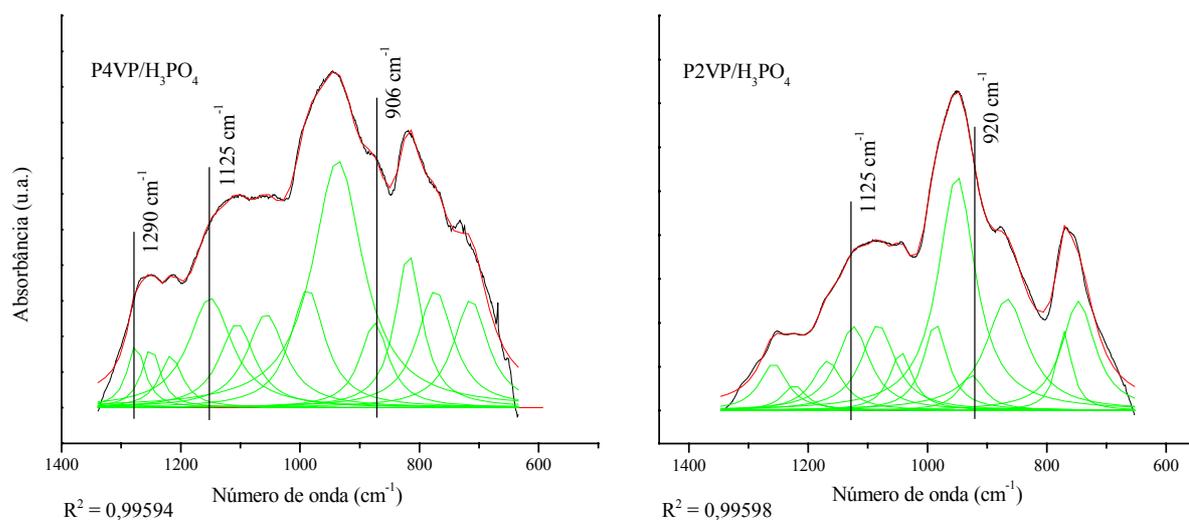
**Figura 14** – Espectros na região do infravermelho de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  dos polímeros P4VP (A) e P2VP (B), juntamente com os espectros dos compostos formados com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nas proporções indicadas.

Os deslocamentos de outras bandas dos polímeros podem ser analisados, como da banda  $993 \text{ cm}^{-1}$  [37, 38], mas a presença dos íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , que derivam da perda de prótons do ácido fosfórico, dificultam esta análise pois apresentam bandas largas na região de 1400 a  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas largas podem ser visualizadas na Figura 15 onde estão apresentados os espectros dos sais  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Nos espectros da Figura 14 fica evidente o alargamento das bandas nesta região e pode-se afirmar que além da contribuição das bandas dos polímeros há contribuição de outras bandas como do ânion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , por exemplo. A partir da desconvolução dos espectros de infravermelho, utilizando o programa Origin 7.0 método Lorentzian, mostrada na Figura 16, foi analisado o grau de ionização do ácido fosfórico com a formação dos compostos polímero/ácido fosfórico na proporção 1/1, para ambos os polímeros.



**Figura 15** – Espectros na região do infravermelho de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  dos polímeros P4VP e P2VP, juntamente com os espectros dos sais  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Na desconvolução para o composto com P4VP foi constatada a presença de todas as bandas do polímero (9 bandas) na região analisada, de 1340 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , e de mais 3 bandas, em 1290, 1125 e 906  $\text{cm}^{-1}$ ; o composto com P2VP apresenta além das bandas do polímero (10 bandas) a presença de mais duas bandas, em 1125 e 920  $\text{cm}^{-1}$ , como pode ser visto na Figura 16. As bandas que aparecem nos dois compostos têm números de onda muito próximos aos das bandas do íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , como pode ser verificado na Figura 15. Se houvesse a presença de uma grande quantidade de íons  $\text{HPO}_4^{2-}$ , certamente os espectros de infravermelho apresentar-se-iam diferentes, para ambos os casos, seriam formados por um número maior de bandas e estas se apresentariam mais definidas. Este resultado é plausível, uma vez que dificilmente haverá o deslocamento do equilíbrio para a segunda ionização do ácido fosfórico ( $\text{pK}_{a2} = 7,21$ ) [39]. Os espectros formados nas outras proporções têm comportamento análogo ao demonstrado.

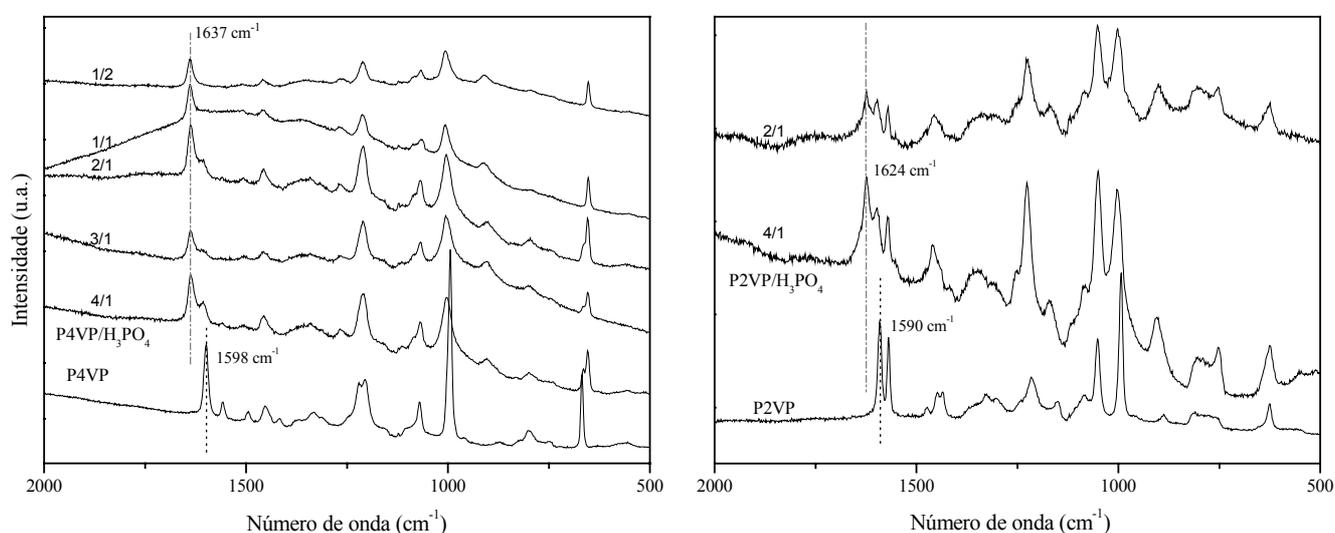


**Figura 16** – Desconvolução das curvas de infravermelho dos compostos indicados.

Nos espectros dos compostos analisados na Figura 14, até a proporção 1/1, para os compostos com P4VP e P2VP, observa-se ainda a presença da unidade monomérica dos polímeros não protonada, comprovado pela presença de um ombro em  $1598$  e  $1592\text{ cm}^{-1}$  nos compostos com P4VP e P2VP, respectivamente. Quando o composto polímero/ácido é obtido na presença de um excesso de ácido há apenas uma banda em  $1637\text{ cm}^{-1}$  para o P4VP e  $1624\text{ cm}^{-1}$  para o P2VP, o que sugere a protonação de todos os grupos.

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar a interação polímero/ácido. Uma das características da espectroscopia Raman é apresentar as bandas fundamentais com maior intensidade em comparação com as de combinação, o que resulta em um espectro com menor número de bandas, e conseqüentemente pode facilitar a atribuição e análise dos espectros. A atividade no Raman está relacionada com a variação do momento de dipolo induzido, ou da polarizabilidade com a vibração [40], diferentemente dos espectros observados no infravermelho. Foram obtidos espectros de Raman para todas as proporções dos compostos com P4VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e para os de P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, apenas nas proporções, 4/1 e 2/1. Os espectros para os compostos preparados com o P2VP apresentaram espalhamentos Raman menos intensos, comparados aos respectivos compostos com P4VP.

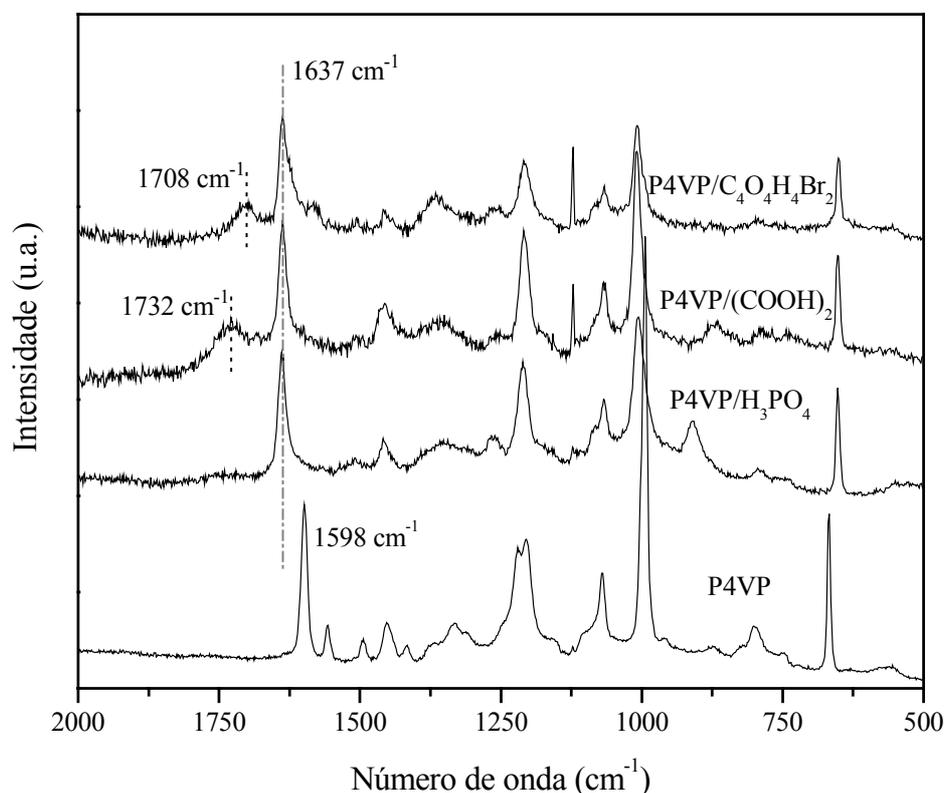
Nos espectros apresentados na Figura 17 observa-se um deslocamento da banda principal de ambos os polímeros e, assim como nos espectros de infravermelho, à medida que a quantidade de ácido nos compostos é aumentada há um aumento da intensidade da banda referente a unidade monomérica protonada. O deslocamento da banda é de  $39\text{ cm}^{-1}$  para os compostos com P4VP e de  $34\text{ cm}^{-1}$  para os com P2VP. O surgimento de uma banda em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$  em todos os compostos analisados deve ser proveniente do ácido fosfórico. Os espectros dos compostos com P4VP mostram que na proporção 1/1 já não há mais a presença de unidades monoméricas desprotonadas.



**Figura 17** – Espectro de Raman dos polímeros P4VP e P2VP puros e dos compostos formados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, nas diversas proporções indicadas, na região de 2000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

Estudos anteriores enfatizam o fato de quanto maior o número de unidades de ácido presentes no meio, maior é a condutividade protônica das membranas [21, 36, 41]. Sendo um dos objetivos do trabalho viabilizar o uso das membranas para condução protônica, após ter realizado estas análises preliminares, optou-se por trabalhar com a proporção 1/2 (polímero/ácido), pois assim garante-se o maior número de unidades monoméricas protonadas. Foram então preparados os compostos com os ácidos oxálico e 2,3-dibromosuccínico, utilizando esta proporção.

Nos espectros Raman para os compostos obtidos com o P4VP e os ácidos fosfórico, oxálico e dibromosuccínico (Figura 18) a banda em  $1637\text{ cm}^{-1}$  indica a protonação do nitrogênio piridínico.

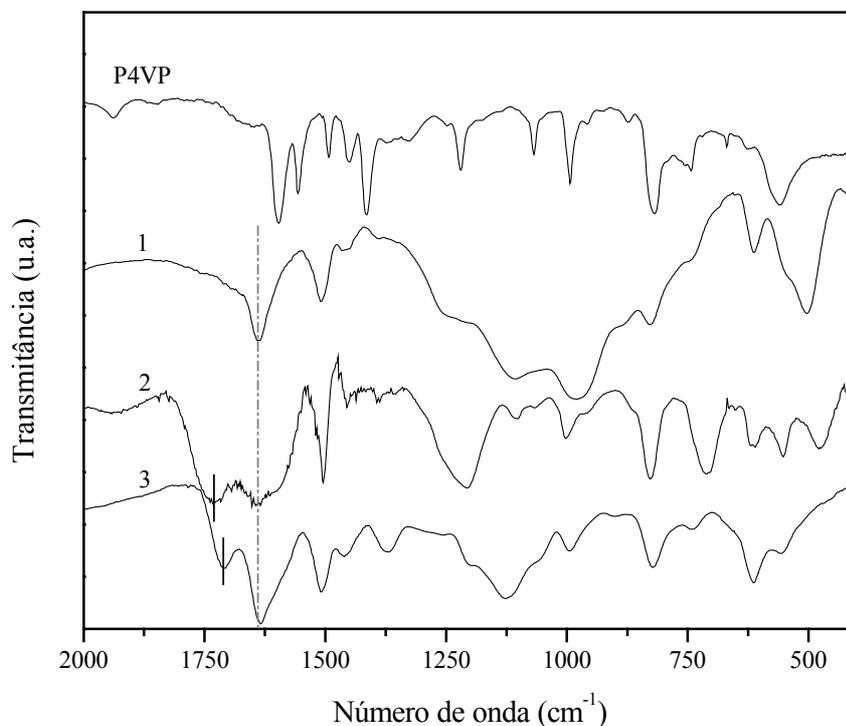


**Figura 18** – Espectro de Raman do polímero P4VP e dos compostos indicados, na região de 2000 a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Nos espectros de Raman da Figura 18 a banda relativa ao estiramento C=O da carbonila, para o ácido oxálico em  $1732\text{ cm}^{-1}$  e em  $1708\text{ cm}^{-1}$  para o ácido dibromosuccínico, apresenta baixa intensidade, diferindo da análise de infravermelho onde se apresentam com alta intensidade, dificultando muitas vezes a análise de bandas próximas até pelo fato de que a espécie protonada mostra bandas nestas regiões.

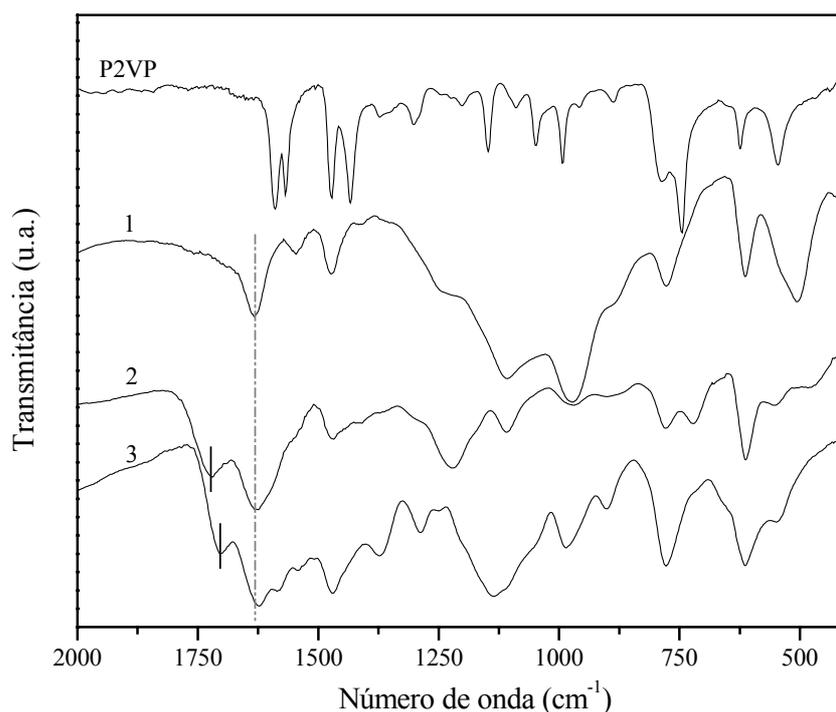
Na Figura 19 são mostrados os espectros de infravermelho para as membranas obtidas com os compostos de P4VP e os ácidos estudados. As bandas referentes a carbonila são largas e com alta intensidade, o que prejudica a visualização do deslocamento da banda

C-N. No infravermelho das membranas a banda C-N se desloca de 1598 para 1639  $\text{cm}^{-1}$ , em todos os casos e as bandas da carbonila para o ácido oxálico e para o ácido dibromosuccínico encontram-se, respectivamente, em 1730 e 1711  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 19** – Espectros de infravermelho do polímero P4VP e das membranas formadas pelos compostos (1) P4VP/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , (2) P4VP/ $(\text{COOH})_2$  e (3) P4VP/ $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4\text{Br}_2$ , na região de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 20 são mostrados os espectros das membranas formadas com P2VP. A banda vibracional referente a carbonila aparece em 1723  $\text{cm}^{-1}$  na membrana com ácido oxálico e em 1704  $\text{cm}^{-1}$  quando se utiliza o ácido 2,3-dibromosuccínico. Um deslocamento de 35  $\text{cm}^{-1}$  (1592 para 1627  $\text{cm}^{-1}$ ) é observado para a banda de estiramento C-N.



**Figura 20** – Espectros de infravermelho do polímero P2VP e das membranas formadas pelos compostos (1) P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (2) P2VP/(COOH)<sub>2</sub> e (3) P2VP/C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, na região de 2000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

Na Figura 19 observa-se a presença de um ombro, denotado por \*, no espectro da membrana formada pelo composto P4VP/(COOH)<sub>2</sub> que pode ser atribuído a presença de unidades piridínicas desprotonadas. O mesmo comportamento é observado no espectro da membrana formada pelo composto P2VP/ C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (Figura 20). Apesar de ser utilizado um excesso de ácido na formação dos compostos, o fato pode ter sido causado pela diferente acomodação das cadeias poliméricas com formação das membranas, pois no espectro Raman da Figura 18 para o composto P4VP/(COOH)<sub>2</sub> não é observada a presença de nenhum indício da presença de unidades piridínicas desprotonadas.

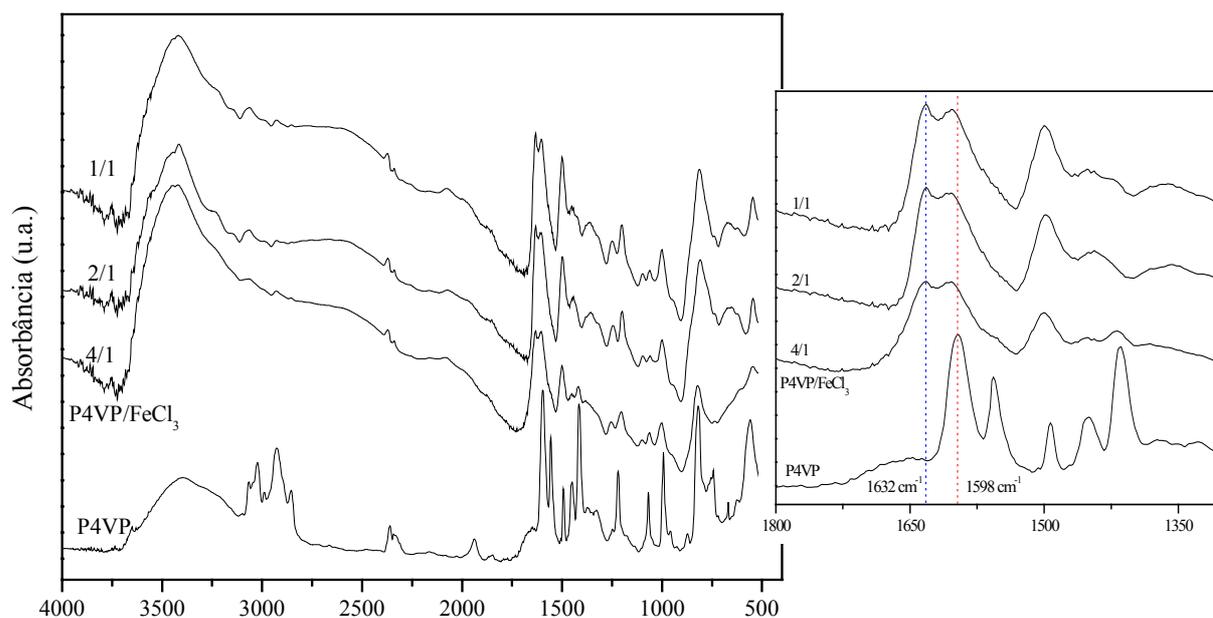
Na literatura há relatos de membranas formadas por polímero e um ácido de Lewis, neste caso um metal [42, 43, 44], mas o material geralmente visa a propriedade de condução elétrica. Brijmohan e col. investigaram a propriedade de condução protônica em membranas formadas por PEKK que foi sulfonado na presença de moléculas de  $\gamma$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas a condução protônica das membranas foi inferior às de SPEEK [45]. Entretanto,

membranas formadas por um material cerâmico de ferro, desenvolvidas por Tsui e col. apresentaram condução protônica equivalente as membranas de Nafion [46]. Devido à literatura apresentar poucos estudos onde o polímero esteja efetivamente ligado a um metal (ácido de Lewis), e não apenas incorporado na membrana, voltados a condução protônica, optou-se por estudar as membranas formadas pelas diversas proporções de compostos formados pelos polímeros P4VP e P2VP com cloreto de ferro.

A reação que ocorre entre o Fe-N piridínico é uma reação ácido-base de Lewis em solvente não-coordenante resultando na formação de um complexo. Alguns trabalhos como o de Santana e col. [47] e o de Kuo e col.[38] relatam a formação de complexos estáveis entre as poli(vinilpiridinas) e os cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Estes cátions são denominados ácidos “intermediários” na escala duro/macio [39], bem como as poli(vinilpiridinas) podem ser consideradas bases “intermediárias”. Dessa forma, é razoável considerar a interação polivinilpiridinas e cátion  $\text{Fe}^{3+}$  como uma interação significativa que leve a formação de um complexo estável.

O mesmo comportamento visto nos espectros de infravermelho dos compostos formados pelos polímeros e o ácido fosfórico é observado nos espectros das membranas formadas pelo composto com  $\text{FeCl}_3$ . A medida que a quantidade de cloreto de ferro aumenta nas membranas temos um deslocamento da banda C-N dos polímeros para números de onda maiores.

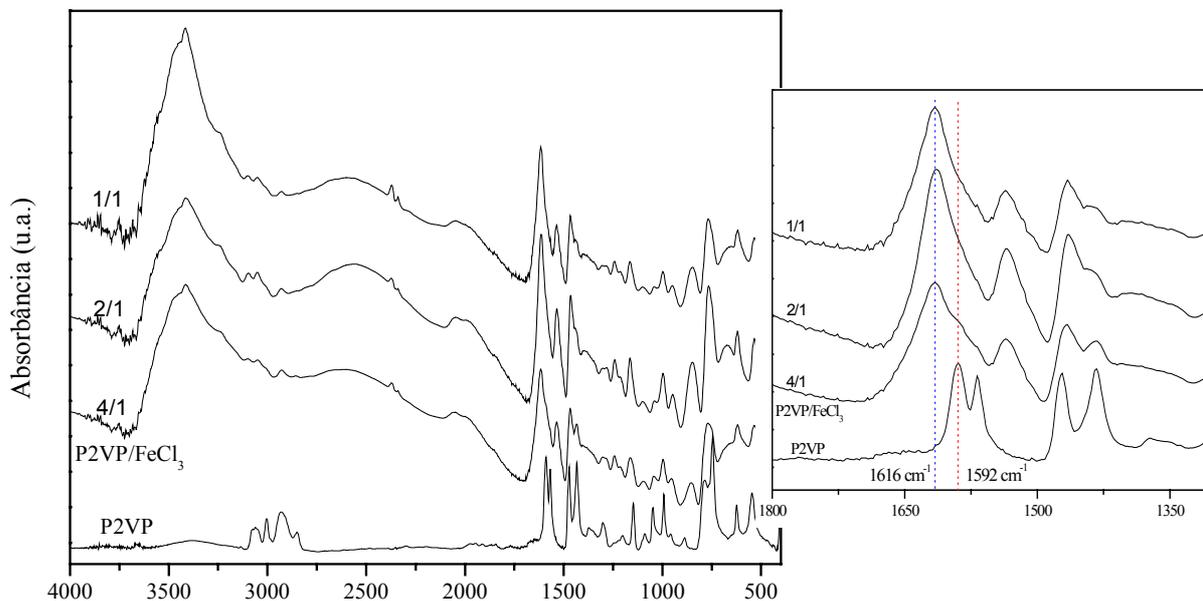
Nos espectros das membranas com P4VP apresentados na Figura 21, há a presença evidente de duas bandas que são referentes à ligação C-N do polímero. Com a complexação, observa-se um deslocamento na banda vibracional de estiramento da ordem de  $34 \text{ cm}^{-1}$ , de  $1598 \text{ cm}^{-1}$  para  $1632 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 21** – Espectros de infravermelho do polímero P4VP e das membranas formadas pelos compostos de P4VP/FeCl<sub>3</sub>, nas proporções indicadas, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Ampliação da região de 1800 a 1300 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros com as membranas formadas com P2VP e cloreto de ferro, Figura 22, mostram uma banda intensa em 1616 cm<sup>-1</sup> e ombros para todas as relações polímero/FeCl<sub>3</sub>, diferindo dos espectros com P4VP. A banda de estiramento C-N desloca-se de 1592 para 1616 cm<sup>-1</sup> com a complexação.

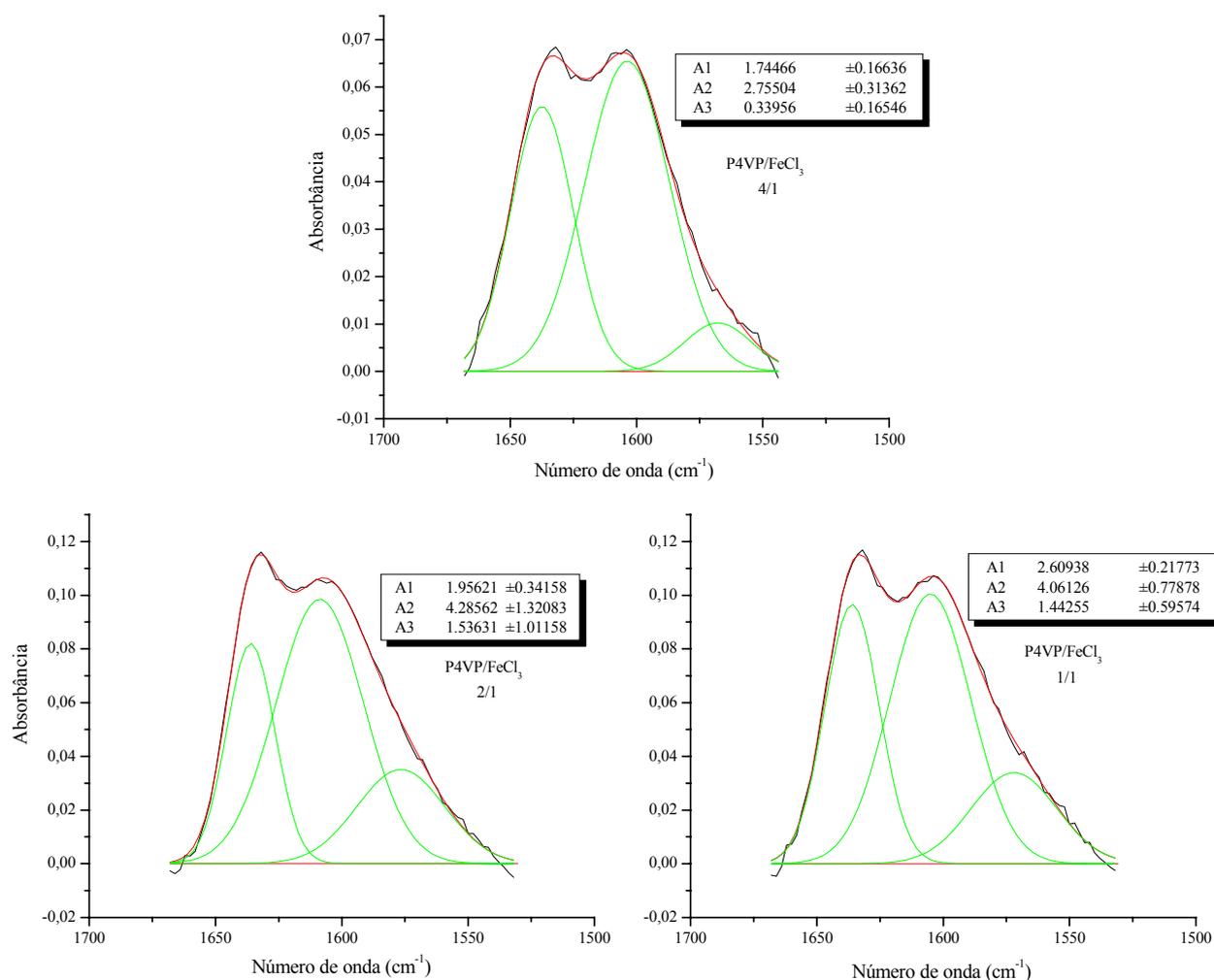
O deslocamento da banda C-N dos polímeros P4VP e P2VP, em 1598 e 1592 cm<sup>-1</sup> para 1632 e 1616 cm<sup>-1</sup>, com a formação das membranas com ferro (III) foi inferior ao deslocamento da banda C-N das membranas com os ácidos protônicos que foram de 41 e 35 cm<sup>-1</sup>, para as membranas com o P4VP e com o P2VP, respectivamente. Estudos espectroscópicos realizados por Travert e col. comprovaram diferenças nos deslocamentos de bandas de complexos de piridina com ácidos de Lewis e que esses deslocamentos são afetados pelo maior ou menor caráter duro dos ácidos [48]. Como íon H<sup>+</sup> é mais duro que o Fe(III), conseqüentemente observa-se um maior deslocamento devido a interação polímero/próton ser mais forte. A diferença no deslocamento foi mais acentuada com o polímero P2VP, 11 cm<sup>-1</sup> e para o P4VP de 7 cm<sup>-1</sup>, devido ao maior impedimento estereo do nitrogênio piridínico na posição *orto*.



**Figura 22** – Espectros de infravermelho do polímero P2VP e das membranas formadas pelos compostos de P2VP/FeCl<sub>3</sub>, nas proporções indicadas, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Ampliação da região de 1800 a 1300 cm<sup>-1</sup>.

Para avaliarmos se ocorre a saturação na formação da ligação ácido-base, foi feita a desconvolução dos espectros de infravermelho. A Figura 23 mostra a desconvolução dos espectros das membranas formadas pelo composto P4VP/FeCl<sub>3</sub>, nas três proporções estudadas na região de 1668 a 1532 cm<sup>-1</sup>, juntamente com as respectivas áreas ocupadas pelas bandas (A1, A2 e A3). A proporção 4/1 apresenta a menor absorvância para a banda do polímero complexado, e conseqüentemente a menor área de contribuição na formação do espectro (A1 - 1,75). Nas proporções 2/1 e 1/1, os espectros apresentam absorções da banda C-N da mesma ordem de grandeza, no entanto, com a desconvolução as áreas de contribuição das bandas apresentam diferenças, proporção 2/1 (A1 - 1,96) e 1/1 (A1 - 2,61). Assim como a absorvância da banda C-N, onde na desconvolução do espectro (curva em verde, primeira banda), a absorção da proporção 1/1 é maior. Uma análise mais detalhada dos espectros, mostra que as diferenças, quando existentes, são muito pequenas, parecendo não haver um aumento linear no grau de complexação ao se passar da relação 4/1 a 1/1, sugerindo que devem ser observadas propriedades semelhantes nas três

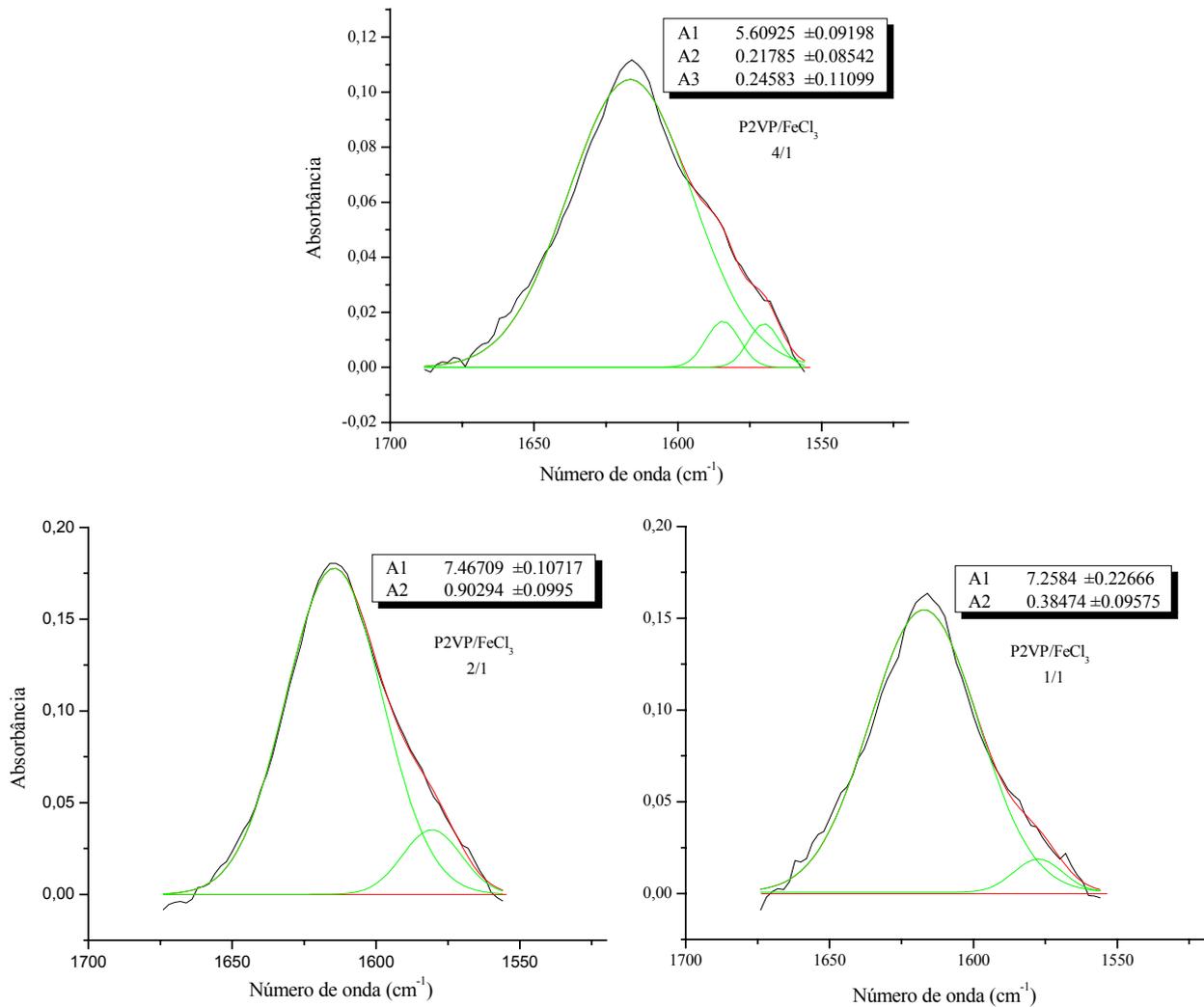
membranas. Provavelmente se os compostos fossem preparados com proporções bem maiores de ferro, poderia não ser mais observada a banda que indica a presença de unidades não complexadas, semelhante aos espectros dos ácidos protônicos analisados anteriormente. Acontece que nesses meios, um aumento na concentração de cloreto de Fe(III), leva a precipitação do mesmo e inviabilizando tal estudo.



**Figura 23** - Desconvolução dos espectros de infravermelho das membranas formadas pelo composto P4VP/FeCl<sub>3</sub> nas três proporções estudadas na região de 1700 a 1500 cm<sup>-1</sup> e respectivas áreas ocupadas pelas bandas indicadas por A1, A2 e A3.

A desconvolução dos espectros de infravermelhos, na região de 1686 a 1556 cm<sup>-1</sup>, para as membranas formadas pelo composto P2VP/FeCl<sub>3</sub> nas três proporções estudadas e

respectivas áreas ocupadas pelas bandas (A1, A2 e A3) são mostradas na Figura 24. Em todas as deconvoluções dos espectros de P4VP/FeCl<sub>3</sub> há a presença de três bandas. Nas desconvoluções com P2VP há a presença de três bandas apenas na proporção 4/1, sendo que nas demais se observam duas bandas.



**Figura 24** - Desconvolução dos espectros de infravermelho das membranas formadas pelo composto P2VP/FeCl<sub>3</sub> nas três proporções estudadas na região de 1700 a 1520 cm<sup>-1</sup> e respectivas áreas ocupadas pelas bandas indicadas por A1, A2 e A3.

Analisando a desconvolução dos espectros de infravermelho exibida na Figura 24 sugere-se que a saturação na formação do complexo P2VP/FeCl<sub>3</sub> ocorre na proporção 2/1. Na proporção 4/1 observam-se de três bandas, sendo que a observada em 1616 cm<sup>-1</sup> é a mais intensa e relacionada com a formação do complexo, apresentando uma área muito maior que as demais. Para as proporções 2/1 e 1/1 não se observam diferenças significativas nos espectros, bem como nos resultados de desconvolução. A banda em 1616 cm<sup>-1</sup> é referente a banda C-N do polímero deslocada devido a formação de complexo com o íon Fe(III), a outra banda observada se refere também a movimentos do anel e, no polímero puro aparece em 1568 cm<sup>-1</sup>, sendo que no complexo formado desloca-se para 1576 cm<sup>-1</sup>. Devido a posição do nitrogênio nos polímeros P4VP e P2VP, nas posições *para* e *orto* respectivamente, os compostos formados com o mesmo ácido apresentam diferenças.

## 4.2 – Análises Térmicas

### 4.2.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial

Os valores de temperatura de transição vítrea dos polímeros P4VP e P2VP, bem como para as membranas obtidas através dos compostos polímero/ácido estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** – Valores de temperatura de transição vítrea dos polímeros puros e das membranas:

Membranas	Valores de T <sub>g</sub> (°C)	
	P4VP	P2VP
polímero puro	156	94
polímero/ácido fosfórico	110	105
polímero/ácido oxálico	110	50
polímero/ácido 2,3-dibromosuccinico	110	-
polímero/FeCl <sub>3</sub> (4/1) *	152	120
polímero/FeCl <sub>3</sub> (2/1) *	146	160
polímero/FeCl <sub>3</sub> (1/1) *	148	122

\*Proporção polímero/FeCl<sub>3</sub> (mol/mol)

Os valores de  $T_g$  para as membranas com o P4VP protonado têm valores inferiores ao do polímero puro, assim como observado por Narayanan e col. [32]. Nas membranas com o composto P4VP/ $FeCl_3$  o resultado apresenta comportamento diferente do encontrado na literatura para os complexos com  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , onde a  $T_g$  aumenta consideravelmente [36, 45]. Para todas as proporções estudadas, a  $T_g$  praticamente não apresenta variação, sendo observado em todos os casos uma diminuição na temperatura, mas pouco significativa. Os valores de  $T_g$  para as membranas P2VP/ácido fosfórico ou P2VP/ $FeCl_3$  apresentam valores de  $T_g$  superiores aos do polímero puro, concordando com os dados da literatura [14, 26, 38]. Já as formadas com o ácido oxálico apresentam um valor de  $T_g$  significativamente menor que a do polímero puro.

Para explicar o comportamento da  $T_g$  nas membranas com P4VP, sugere-se que com a formação da ligação do nitrogênio piridínico, na posição *para*, com o próton ou com o Fe(III), pode levar a um afastamento das cadeias poliméricas. Esta repulsão entre as cadeias seria mais efetiva com a presença de contra íons provindos da desprotonação do ácido e conseqüentemente, reduzindo os valores de  $T_g$ . Para estes ácidos os valores de  $T_g$  são análogos, isto provavelmente devido a uma mesma acomodação das cadeias poliméricas com a formação das membranas. Quando utilizado cloreto de ferro, os valores de  $T_g$  são próximos, apesar do número mols de  $FeCl_3$  em relação ao polímero ser distinto em cada membrana. Este comportamento pode ser atribuído a uma distribuição uniforme na formação das ligações com o nitrogênio piridínico e a uma acomodação semelhante das cadeias poliméricas, com a formação das membranas.

As membranas formadas com os compostos P2VP/ácido oxálico e dibromosuccínico apresentam comportamento diferente das demais membranas formadas com o mesmo polímero. A membrana com P2VP/ácido oxálico tem valor de  $T_g$  inferior ao do polímero puro e a com ácido dibromosuccínico não foi possível determinar o valor de  $T_g$ . Estas membranas apresentaram uma certa elasticidade, provavelmente causada por resíduo de ácido, que durante a formação das membranas ficou retido entre as cadeias, atuando como plastificante e resultando na redução da  $T_g$ . Os demais valores de  $T_g$  são superiores aos do polímero puro, sugerindo que a posição *orto* do nitrogênio favoreça uma

interação entre os contra íons e a cadeia polimérica, causando uma redução na mobilidade do anel aromático.

A mobilidade parece ser mais restrita nas membranas formadas com o cloreto de ferro, pois estas apresentam valores bem mais elevados que as membranas formadas com ácido fosfórico. A proporção 1/1 de P2VP/Fe(III) apresenta valor de  $T_g$  inferior a proporção 2/1, que pode ser explicado pela presença de resíduos de cloreto de ferro não coordenados retidos entre as cadeias poliméricas. Estes provocariam um aumento na distância entre as cadeias diminuindo o valor da  $T_g$ , pois como discutimos na análise de infravermelho já temos uma saturação na formação do complexo na proporção 2/1.

Em polímeros amorfos quando se atinge o valor da  $T_g$ , a mobilidade da cadeia aumenta e na presença de ácidos a mobilidade pode contribuir na condução protônica. Isso foi observado nos resultados obtidos por Narayanan e col. [26]. Assim, a termogravimetria é muito importante, no sentido de determinar até que faixa de temperatura se pode trabalhar sem provocar mudanças na estruturas das membranas, que não sejam apenas as de ordem de aumento na mobilidade.

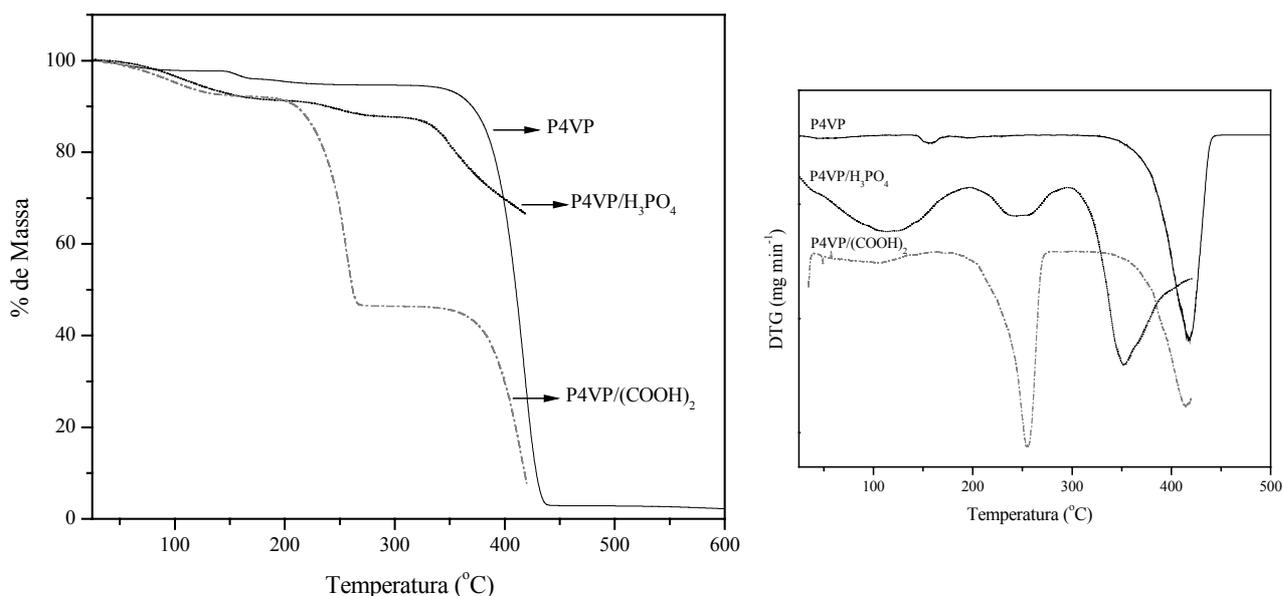
#### **4.2.2 – Termogravimetria**

As membranas de ácido dibromosuccínico com P4VP e P2VP, quando submetidas a análise de TG sofreram um aumento de volume e parte da amostra saiu do porta amostras impedindo a continuidade da análise. Sendo assim, as curvas termogravimétricas não puderam ser obtidas para as membranas polímero/ácido dibromosuccínico e conseqüentemente não foi determinada a estabilidade térmica dessas membranas.

Na Figura 25 são mostradas as curvas termogravimétricas para o polímero P4VP e para as membranas formadas pelos compostos com ácido fosfórico e oxálico. O polímero apresentou estabilidade até cerca de 330 °C com um único estágio de decomposição, como pode ser constatado na curva da derivada primeira em função da temperatura. As curvas para as membranas com polímero/ácido fosfórico e ácido oxálico apresentaram uma perda de massa de cerca de 8 % a 100 °C, relativa à água livre. A membrana com ácido fosfórico apresentou um segundo estágio de degradação entre 200 e 280 °C, no qual perde cerca de 4 % de massa, que se sugere atribuir a perda de água de condensação do ácido fosfórico. Em

cerca de 300 °C ocorre uma perda significativa de massa que presumidamente derive da decomposição da membrana [20, 41].

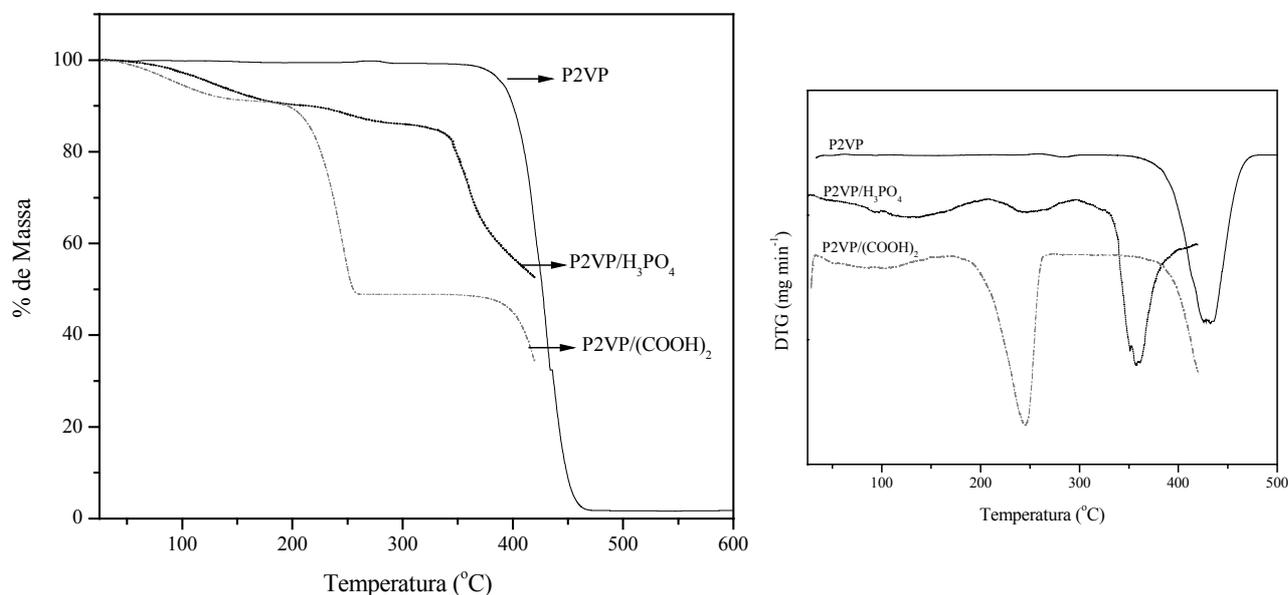
A membrana com o composto P4VP/ácido oxálico sofreu um segundo estágio de decomposição que iniciou em 180 °C correspondente a perda de cerca de 46 % de massa, tendo uma primeira perda de 8 % de massa relativa a água livre, a massa perdida no segundo estágio é a metade da massa analisada. Considerando que todas as unidades monoméricas do polímero estejam protonadas, e sendo as massas molares do ácido oxálico e da unidade monomérica do polímero próximas, sugere-se que a perda de massa do segundo estágio de degradação desta membrana esteja relacionado a decomposição do ácido oxálico. O último estágio de decomposição da membrana iniciou em cerca de 330 °C e está relacionado à decomposição da cadeia polimérica.



**Figura 25** – Curvas termogravimétricas do polímero P4VP e das membranas formadas pelos compostos P4VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e P4VP/(COOH)<sub>2</sub>, juntamente com as derivadas primeiras das curvas de TG.

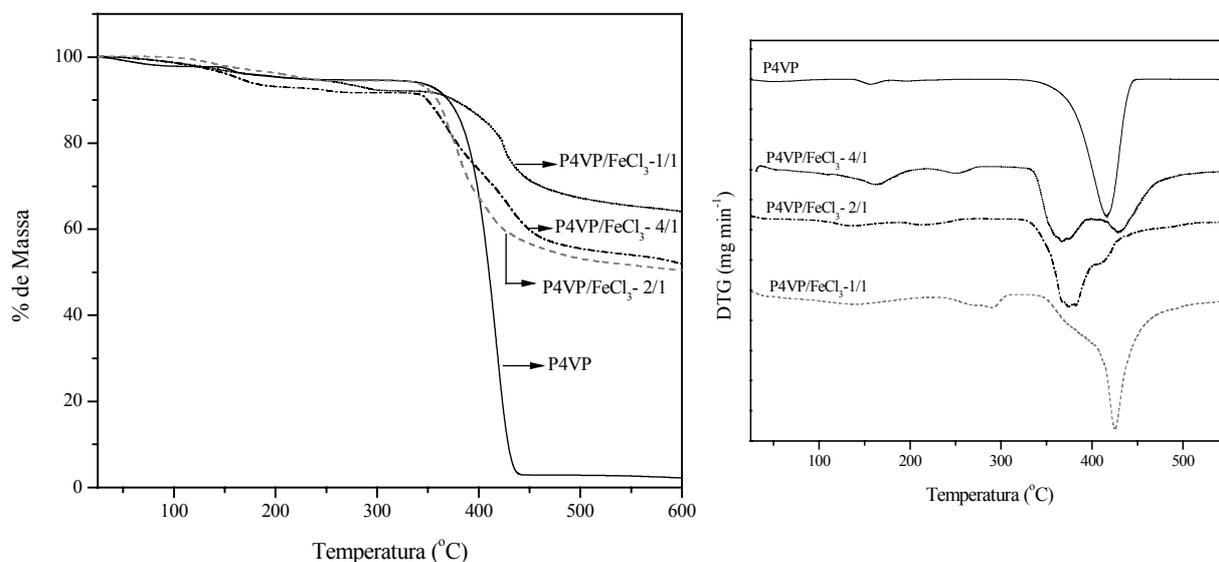
O P2VP é mais estável que o P4VP e apresenta um único estágio de decomposição que se inicia a 350 °C (Figura 26). Nas membranas com os compostos P2VP/ácido fosfórico e ácido oxálico ocorreu uma perda de massa a 100 °C de 10 %. Os demais

estágios de decomposição para ambas as membranas com P2VP tem comportamento análogo ao descrito para as membranas com P4VP.



**Figura 26** – Curvas termogravimétricas do polímero P2VP e das membranas formadas pelos compostos P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e P2VP/(COOH)<sub>2</sub>, juntamente com as derivadas primeiras das curvas de TG.

As membranas obtidas com o composto P4VP/FeCl<sub>3</sub> e P4VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentaram dois estágios iniciais de perda de massa, onde o primeiro pode ser relacionado a perda de água livre e o segundo a água coordenada ao complexo (Figura 27). As proporções 4/1, 2/1 e 1/1 (polímero/ácido) têm percentagens de água total de 8,5, 5,5 e 8 % respectivamente. Conforme aumentou a quantidade de cloreto de ferro nas membranas, aumentou a perda de água coordenada, variando de 1,5 % a 3,5 %. A temperatura até a qual as proporções 4/1 e 1/1 perdem água livre ficou em torno de 200 °C e a proporção 2/1 em 170 °C. O gráfico das derivadas primeiras indica que as proporções 4/1 e 2/1 tem mecanismos de decomposição semelhantes e que para a relação 1/1 um mecanismo distinto deva ocorrer, até porque a estrutura polímero/metal pode ser diferente para esta relação.



**Figura 27** – Curvas termogravimétricas do polímero P4VP e das membranas formadas pelos compostos P4VP/FeCl<sub>3</sub>, nas proporções indicadas, juntamente com as derivadas primeiras das curvas de TG.

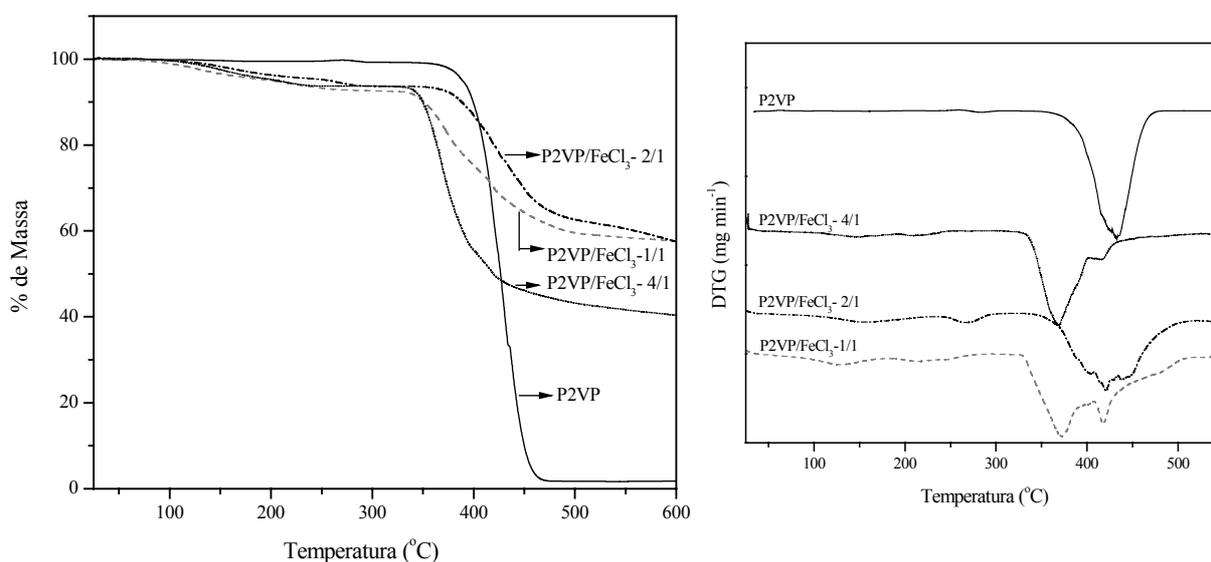
As temperaturas na qual a taxa de decomposição é máxima em cada estágio de degradação é mostrado na Tabela 5. A membrana na proporção 1/1 (polímero/FeCl<sub>3</sub>) mostrou a temperatura mais alta, onde a taxa de decomposição é máxima, no segundo estágio de decomposição. Sendo possivelmente a perda de massa no segundo estágio relacionada a perda de água coordenada, essa membrana certamente apresentará a temperatura de trabalho mais ampla na célula a combustível. O terceiro e quarto estágios de decomposição das membranas estão relacionados a decomposição da cadeia polimérica e na proporção 1/1 foi considerada a temperatura, onde a taxa de decomposição é máxima, só no quarto estágio, pois como pode ser observado na derivada primeira da Figura 27 a temperatura no terceiro estágio não é definida.

**Tabela 5** – Temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima no primeiro estágio de decomposição para P4VP/FeCl<sub>3</sub>:

Membrana P4VP/ FeCl <sub>3</sub>	Temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima nos estágios de decomposição (°C)			
	1°	2°	3°	4°
(4/1)*	160	250	370	425
(2/1)*	130	218	370	415
(1/1)*	135	280	-	425

\*Proporção polímero/FeCl<sub>3</sub> (mol/mol)

As membranas preparadas a partir do composto P2VP/FeCl<sub>3</sub> também apresentam dois estágios iniciais de perda de massa como as membranas P4VP/ácido (Figura 28). As proporções 4/1 e 2/1 têm percentagens de água total de 6,5 % e a 1/1 de 7,5 %, em todas as proporções a primeira perda foi de 4 %. A temperatura até a qual as proporções 4/1 e 1/1 perdem água ficou em torno de 180 °C e para a proporção 2/1 em 220 °C. O gráfico das derivadas primeiras indica que o mecanismo de decomposição na proporção 4/1 e 1/1 são semelhantes e que na proporção 2/1 há a saturação na formação do complexo.



**Figura 28** – Curvas termogravimétricas do polímero P2VP e das membranas formadas pelos compostos P2VP/FeCl<sub>3</sub>, nas proporções indicadas, juntamente com as derivadas primeiras das curvas de TG.

A Tabela 6 mostra as temperaturas onde a taxa de decomposição é máxima em cada estágio de decomposição das membranas P2VP/FeCl<sub>3</sub>. Os estágios de decomposição para as membranas P2VP/FeCl<sub>3</sub> são relacionados a perdas dos mesmos produtos que as membranas P4VP/FeCl<sub>3</sub>. Para as membranas com P2VP a proporção que possivelmente terá a temperatura de aplicação mais ampla é a 2/1 e foi possível determinarmos a temperatura onde a taxa de decomposição é máxima em todos os estágios de decomposição.

**Tabela 6** – Temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima no primeiro estágio de decomposição para P2VP/FeCl<sub>3</sub>:

Membrana P2VP/ FeCl <sub>3</sub>	Temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima nos estágios de decomposição (°C)			
	1°	2°	3°	4°
(4/1) *	135	220	370	418
(2/1) *	155	265	418	440
(1/1) *	130	230	370	418

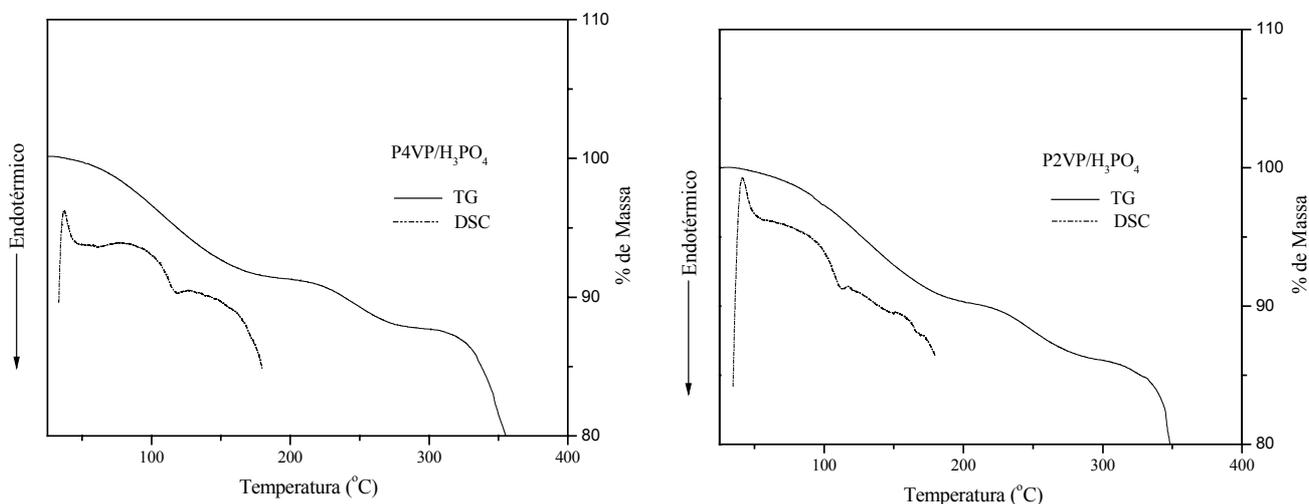
\*Proporção polímero/FeCl<sub>3</sub> (mol/mol)

Com as análises de termogravimetria foi possível comprovarmos que a maioria das membranas analisadas são estáveis até cerca de 300 °C e tem indícios de reter moléculas de água a temperaturas superiores a 100 °C. As exceções são as membranas que contêm ácido oxálico, mas mesmo assim são estáveis até 180 °C, a qual corresponde a temperatura superior a de funcionamento de células a combustível que operam com a membrana comercial Nafion que é de 100 °C [49].

#### 4.2.3 - Análise de Resíduos

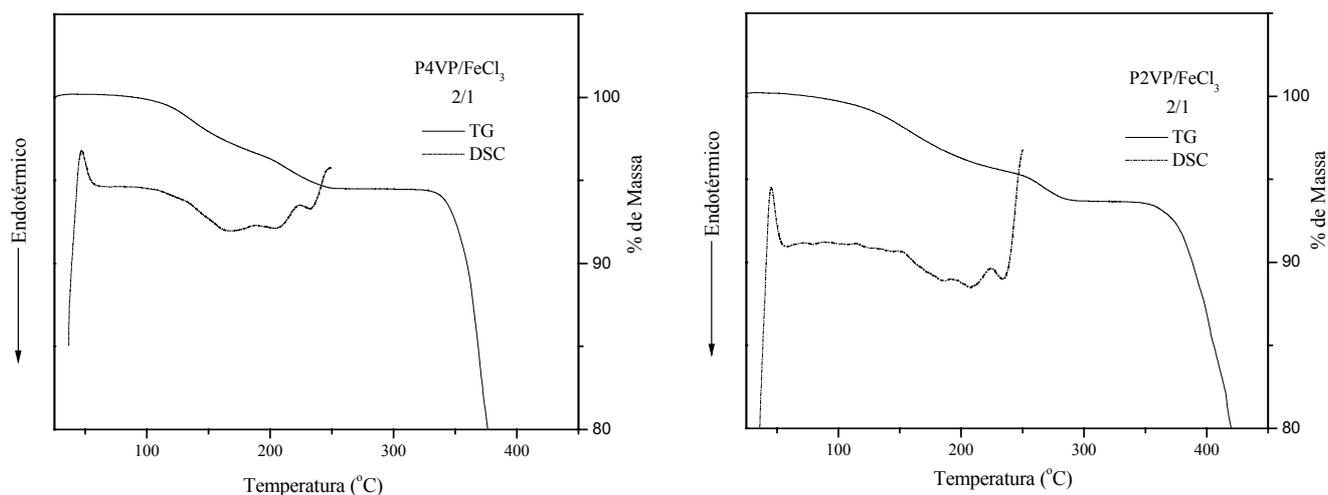
Na análise de DSC, quando há um processo de vaporização de componentes voláteis da amostra temos uma reação endotérmica, que pode ser observada pela queda da linha base à medida que a temperatura aumenta como observado na Figura 29. Essa perda de massa pode ser comprovada pela análise de TG, onde se observa uma perda de massa em função da temperatura. Como já dito anteriormente as membranas com os compostos

formados pelos polímeros P4VP e P2VP com  $H_3PO_4$ , perderam cerca de 4 % de massa a temperatura de cerca de 200 °C, a qual sugerimos ser perda de moléculas de água de condensação do íon di-hidrogênio fosfato.



**Figura 29** – Sobreposição das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de termogravimetria (TG) das membranas formadas com os compostos  $P4VP/H_3PO_4$  e  $P2VP/H_3PO_4$ .

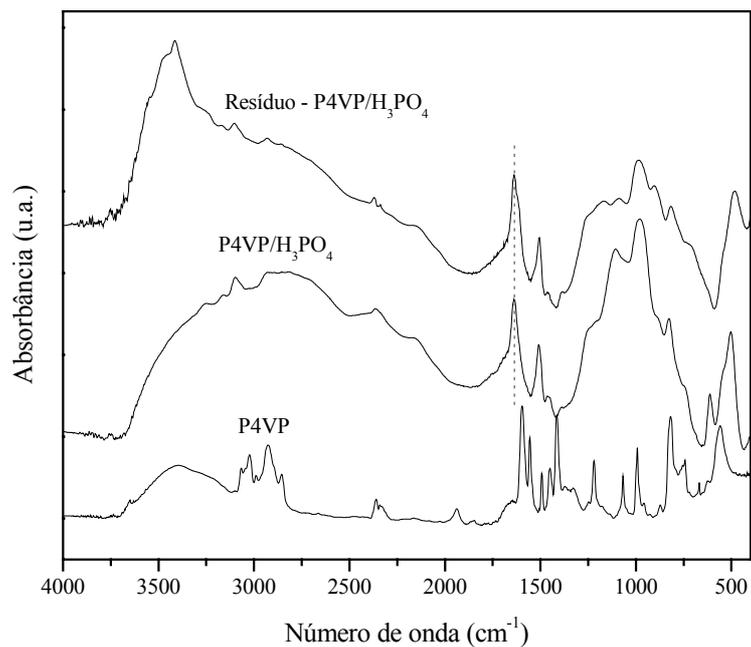
Nas membranas formadas pelos compostos  $P4VP/FeCl_3$  e  $P2VP/FeCl_3$ , na proporção 2/1, as linhas base das curvas de DSC apresentam depois da  $T_g$  um aumento indicando um processo exotérmico que pode estar relacionado a evaporação de moléculas de água que estavam coordenadas ao complexo polímero/metálico, conforme mostrado na Figura 30. A perda de massa em função da temperatura, para as membranas polímero/ $FeCl_3$  estudadas mostraram um valor de temperatura de decomposição inicial de 185 a 220 °C, para as membranas com o polímero P4VP e de 190 a 240 °C para as membranas com P2VP, dependendo da percentagem de ácido presente.



**Figura 30** – Sobreposição da análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial das membranas formadas com os compostos P4VP/FeCl<sub>3</sub> e P2VP/FeCl<sub>3</sub> na proporção 2/1.

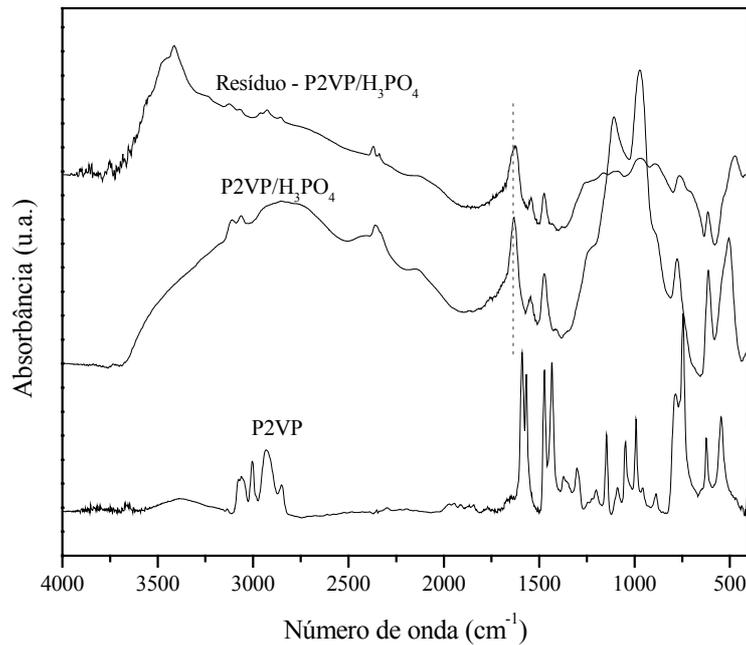
A análise de resíduos, utilizando a espectroscopia de infravermelho, foi feita para avaliar se houve degradação das membranas no segundo estágio de decomposição detectado na análise de termogravimetria. As membranas analisadas foram as preparadas a partir dos compostos de P4VP e P2VP com os ácidos fosfórico e cloreto de ferro.

O espectro de infravermelho do resíduo da membrana formada pelo composto P4VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, apresentado na Figura 31, tem as mesmas bandas que as da membrana que não foi submetida ao processo de aquecimento, com algumas diferenças nas intensidades das bandas. A região do espectro que indica a presença de água, situada entre 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup>, na membrana é larga e sem definição. Apesar de o resíduo ter sido acondicionado em dessecador após a retirada do forno, ainda permanece água na amostra, mas a banda de estiramento O-H apresenta-se mais definida, o que sugere que as moléculas de água que restam, sejam as coordenadas ao íon fosfato, pois são bandas não muito largas. A região onde há as bandas do íon H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, no resíduo, apresenta-se com intensidade menor que o espectro da membrana cujas bandas de absorção são mais definidas, com os mesmos números de onda que o espectro da membrana. A banda referente ao estiramento C-N no resíduo aparece com o mesmo deslocamento da membrana, indicando que o aquecimento não provocou a degradação da membrana.



**Figura 31** – Espectros de infravermelho do polímero P4VP, da membrana preparada com o composto P4VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e do resíduo da mesma membrana, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

Na Figura 32, constata-se que o comportamento descrito anteriormente é análogo ao registrado para o resíduo da membrana formada pelo composto P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Pois nos espectros da membrana e do resíduo as bandas têm os mesmos números de onda mudando apenas as intensidades das bandas, indicando que não houve degradação da membrana com o aquecimento.

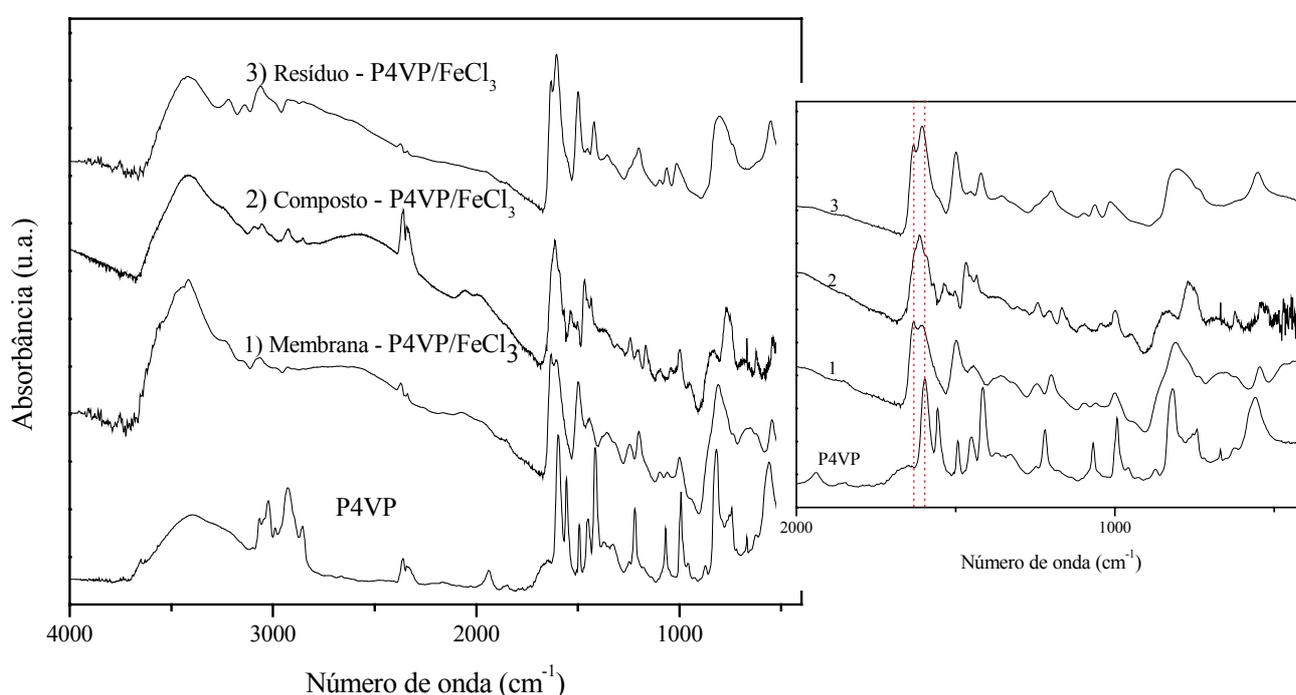


**Figura 32** – Espectros de infravermelho do polímero P2VP, da membrana preparada com o composto P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e do resíduo da mesma membrana, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

Com as constatações feitas através das análises de infravermelho podemos afirmar que no segundo estágio de decomposição das membranas formadas pelos compostos P4VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ocorre uma perda de massa referente às moléculas de água condensadas do íon di-hidrogênio fosfato. Sendo assim as membranas apresentam estabilidade até a temperatura um pouco abaixo de onde se tem início o terceiro estágio de degradação (300 °C) para cada membrana e retém moléculas de água a temperaturas superiores a 100 °C.

O resíduo da membrana formada pelo composto P4VP/FeCl<sub>3</sub>, na proporção 2/1 apresenta um espectro de infravermelho (Figura 33) semelhante ao espectro da membrana, apresentando apenas algumas diferenças nas intensidades das bandas. No gráfico inserido, pode-se verificar que a intensidade da banda C-N, devido à formação da ligação Fe-N, foi pouco inferior a intensidade da mesma banda na membrana. Sugere-se que a quebra da ligação de moléculas de água coordenadas ao íon Fe<sup>3+</sup> possa provocar instabilidades no complexo formado, tornando-se menos estável termicamente e, com isso diminuir a sua concentração relativa, ou mesmo por se tratar de um complexo diferente, sem água

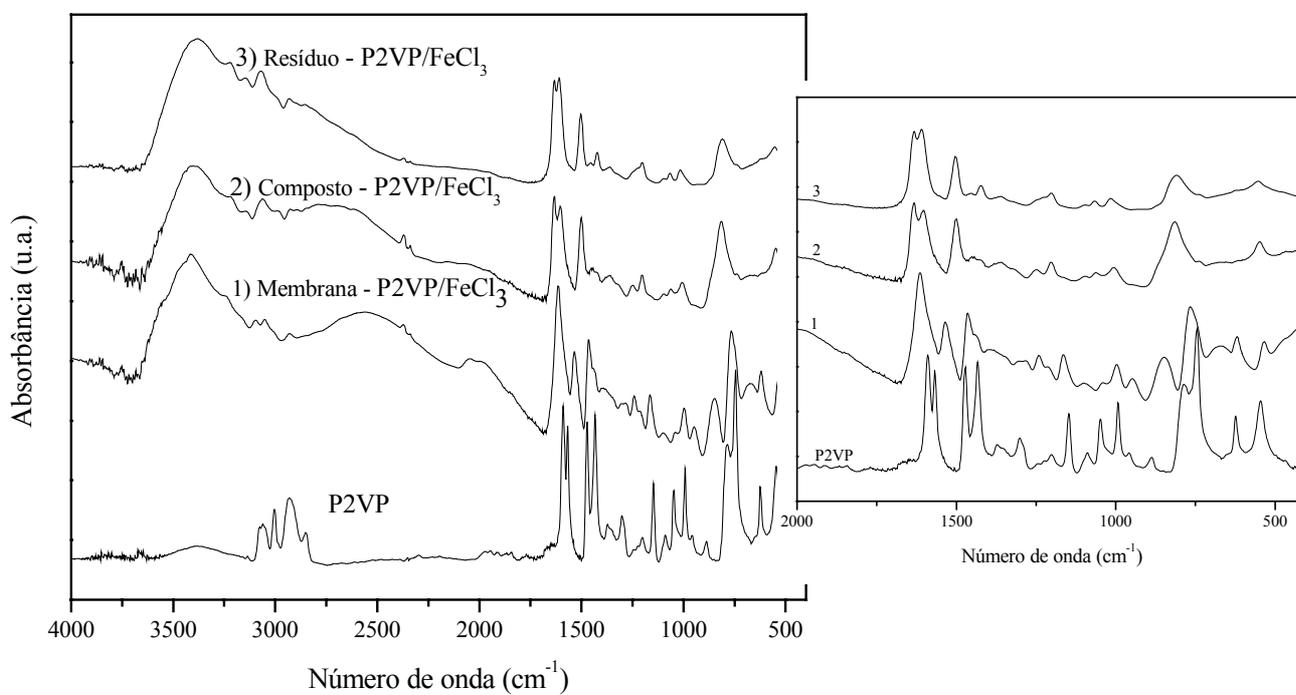
coordenada, apresentar uma absorvidade molar diferente e assim ser observada uma diminuição na intensidade da absorção relativa ao estiramento CN da forma complexada. O espectro do composto P4VP/FeCl<sub>3</sub> também é semelhante ao do resíduo, porém a banda característica da ligação C-N tem forma diferente. Ao invés de aparecer bandas separadas identificando o nitrogênio ligado ao ferro e o nitrogênio livre, há uma banda com a nítida presença de ombros referentes às bandas C-N livre e Fe-N. Mas estes ombros aparecem em números de ondas análogos aos da membrana e do resíduo.



**Figura 33** – Espectros de infravermelho do polímero P4VP, da membrana formada pelo composto P4VP/FeCl<sub>3</sub> (1), do composto P4VP/FeCl<sub>3</sub> (2) e do resíduo da membrana (3), na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, juntamente com a ampliação da região de 2000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

Análise de infravermelho do resíduo da membrana formada pelo P2VP/FeCl<sub>3</sub> (Figura 34) é praticamente idêntico ao infravermelho do composto P2VP/FeCl<sub>3</sub>. Já o espectro da membrana apresenta a banda característica da ligação C-N diferente dos dois outros espectros citados. Sugerimos que este comportamento seja devido a diferente

acomodação da cadeia com a presença de mais moléculas de água coordenadas ao centro metálico.



**Figura 34** – Espectros de infravermelho do polímero P2VP, da membrana formada pelo composto P2VP/FeCl<sub>3</sub> (1), do composto P2VP/FeCl<sub>3</sub> (2) e do resíduo da membrana (3), na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, juntamente com a ampliação da região de 2000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

Como os espectros dos resíduos das membranas formadas pelos compostos P4VP/FeCl<sub>3</sub> e P2VP/FeCl<sub>3</sub> não apresentaram aspectos que indiquem degradação das membranas, podemos atribuir o segundo estágio de degradação a perda de moléculas de água coordenadas ao íon metálico. As outras composições das membranas polímero/FeCl<sub>3</sub> certamente apresentam comportamento análogo aos descritos e serão objetos de investigações posteriores. Os resultados mostram que para as membranas formadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e FeCl<sub>3</sub>, tanto para o P4VP quanto para o P2VP, a estabilidade térmica ocorre até temperaturas próximas as dos inícios do 3º estágio de degradação e há retenção de água até o início do 2º estágio, o que torna esses compostos muito atrativos para o uso como membranas para células a combustível.

### 4.3 - Absorção de Água

Na Tabela 7 são apresentados os valores, em porcentagem, da máxima absorção de água quando amostras de filmes dos polímeros puros e das membranas formadas pelos diversos compostos polímero/ácido foram submetidas a uma umidade relativa de 57 %. Os resultados de absorção apresentaram uma regularidade, onde quantidades de água absorvida foram semelhantes entre membranas formadas por um mesmo ácido. A membrana formada pelo composto P2VP/C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> que absorveu bem menos água que a membrana com P4VP/C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, foi a exceção.

**Tabela 7** – Valores em porcentagem de máxima absorção de água para os polímeros puros e membranas:

<b>Membranas</b>	<b>% Máxima de Absorção de H<sub>2</sub>O</b>	
	<b>P4VP</b>	<b>P2VP</b>
<b>polímero puro</b>	3,74±0,16	3,91±0,01
<b>polímero/ácido fosfórico</b>	6,59±0,66	6,01±0,20
<b>polímero/ácido oxálico</b>	7,72±0,01	9,14±0,23
<b>polímero/ácido 2,3-dibromosuccinico</b>	13,39±0,57	8,46±0,11
<b>polímero/FeCl<sub>3</sub> (4/1) *</b>	25,85±0,25	25,31±0,57
<b>polímero/FeCl<sub>3</sub> (2/1) *</b>	18,49±0,17	18,06±0,31
<b>polímero/FeCl<sub>3</sub> (1/1) *</b>	7,07±0,01	9,39±0,13

\*Proporção polímero/FeCl<sub>3</sub> (mol/mol)

Nas membranas polímero/FeCl<sub>3</sub> as que possuem maior número de mols da unidade monomérica do polímero foram as que absorveram a maior porcentagem de água e as que contêm o menor número de mols da unidade monomérica do polímero absorveram a menor porcentagem de água. O que pode ter ocorrido é que o aumento de cloreto de ferro na membrana possa ter levado a uma determinada acomodação da cadeia polimérica que não comporta a adição de moléculas de água.

#### 4.4. – Medidas de Condutividade

##### 4.4.1 - Condutividade Elétrica

A Tabela 8 mostra os valores de condutividade elétrica dos filmes dos polímeros puros e das membranas obtidas pelos diferentes compostos polímero/ácido. O P4VP e P2VP apresentaram valores de condutividade baixos, na faixa de materiais isolantes. As membranas polímero/ácidos apresentam valores de condutividade elétrica da ordem de  $10^4$  a  $10^6$  vezes maiores que os filmes obtidos com os polímeros puros. O mecanismo de condutividade pode se dar de duas formas, por um acoplamento intercadeias e através da sobreposição de orbitais formarem um caminho condutor na cadeia polimérica ou formar este caminho através de pontes entre os contra íons e possivelmente entre as moléculas de água [14].

**Tabela 8** – Condutividade elétrica das membranas:

Membranas	Condutividade ( $S\ cm^{-1}$ )	
	P4VP	P2VP
polímero puro	$4,83 \cdot 10^{-12}$	$1,50 \cdot 10^{-12}$
polímero/ácido fosfórico	$1,33 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$
polímero/ácido oxálico	$3,42 \cdot 10^{-7}$	$9,73 \cdot 10^{-7}$
polímero/ácido 2,3-dibromosuccinico	$2,76 \cdot 10^{-7}$	$8,72 \cdot 10^{-8}$
polímero/ $FeCl_3$ (4/1) *	$4,12 \cdot 10^{-8}$	$2,59 \cdot 10^{-8}$
polímero/ $FeCl_3$ (2/1) *	$3,33 \cdot 10^{-8}$	$7,32 \cdot 10^{-8}$
polímero/ $FeCl_3$ (1/1) *	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$

\*Proporção polímero/ $FeCl_3$  (mol/mol)

As membranas com ácido fosfórico foram as que apresentaram os maiores valores de condutividade, possivelmente isto se deva aos íons  $H_2PO_4^-$  possuírem mais elétrons deslocalizados devido às ligações P-O e P=O. Nas membranas com cloreto de ferro quanto maior o número de unidades de  $FeCl_3$  presente na membrana maiores são os valores de condutividade, embora todos os valores estejam muito próximos, com exceção da

proporção 2/1 do polímero P4VP, que apresenta valor de condutividade elétrica inferior a proporção 4/1.

#### 4.4.2 - Condutividade Protônica

Os resultados de condutividade protônica obtidos utilizando as membranas formadas pelos compostos P4VP e P2VP com os diferentes ácidos são mostrados na Tabela 9, onde os valores obtidos ficaram na ordem de grandeza de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 9** – Condutividade protônica das membranas:

Membranas	Condutividade ( $10^{-3}$ S $\text{cm}^{-1}$ )	
	P4VP	P2VP
polímero/ácido fosfórico	5,22±0,66	0,33±0,13
polímero/ácido oxálico	0,16±0,02	2,87±1,50
polímero/ácido 2,3-dibromosuccinico	3,51±0,65	0,18±0,01
polímero/ $\text{FeCl}_3$ (4/1) *	6,56±0,78	0,26±0,01
polímero/ $\text{FeCl}_3$ (2/1) *	2,20±0,33	0,14±0,01
polímero/ $\text{FeCl}_3$ (1/1) *	0,33±0,05	0,20±0,06

\*Proporção polímero/ $\text{FeCl}_3$  (mol/mol)

Para todas as membranas com o P4VP os valores de condutividade foram maiores que os das membranas com P2VP, com exceção da membrana polímero/ácido oxálico. A condutividade protônica da membrana de Nafion 1175 testada seguindo o procedimento de Slade e col. [36], utilizando uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , obtivemos valores da condutividade protônica na ordem de  $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . Levando em consideração que as medidas foram realizadas em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  etanol/água, os valores de condutividade obtidos para as membranas polímero/ácido foram satisfatórios para aplicação proposta.

As membranas com P4VP, apresentaram maior condutividade que as membranas com P2VP, evidenciando a dependência da condutividade protônica com relação a estrutura *orto* ou *para* do anel piridínico. Para a membrana polímero/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , obteve-se uma condutividade maior quando utilizado o P4VP, ao passo que com o ácido oxálico, a

membrana com P2VP apresentou uma maior condutividade. Quando se utiliza o dibromosuccinico obteve-se um resultado semelhante ao obtido com ácido fosfórico. A desprotonação do ácido, gerando uma espécie carregada negativamente, pode formar um “par iônico” pela interação com o nitrogênio protonado, ou então se situar “livre” entre as cadeias poliméricas que dependem de vários fatores, entre eles os efeitos estéreos e eletrônicos. Essas duas situações limites devem afetar significativamente as condutividades protônicas.

Os resultados de condutividade protônica das membranas com cloreto de ferro mostraram que as membranas foram muito eficientes, superando em alguns casos as membranas com ácidos próticos. Os maiores valores de condutividade com estas membranas foram alcançados com a proporção 4/1 de polímero/ $\text{FeCl}_3$ , tanto com o P4VP quanto com o P2VP.

Um dos mais importantes passos no desenvolvimento de novos materiais para condução protônica é elucidar qual o mecanismo do transporte de prótons. A nível molecular o mecanismo de transporte de prótons hidratados poder ser por meio de troca iônica ou por difusão. Nas membranas de Nafion o mecanismo de condução protônica ocorre por meio de difusão, onde os prótons são conduzidos por moléculas de água através da formação e quebra de ligações de hidrogênio [50]. Nas membranas formadas por poli(benzil-imidazol) (PBI) e um ácido forte, como o ácido fosfórico, o mecanismo de condução ocorre por migração do próton ao longo da cadeia aniônica através da reorganização das ligações de hidrogênio via mecanismo de Grotthuss [22].

Podemos comparar o mecanismo de condução protônica das membranas com P4VP e P2VP e os ácidos próticos testados com o mecanismo das membranas de PBI/ácido forte. Tanto nas poli(vinilpiridinas) como no PBI a interação com o ácido acontece através de ligação com um átomo de nitrogênio presente na cadeia polimérica. Como o mecanismo de transporte protônico nas membranas com PBI/ácido ocorre pela migração de prótons ao longo da cadeia aniônica, sugere-se que o mecanismo nas membranas com poli(vinilpiridinas) ocorra da mesma forma.

A presença de moléculas de água, quando o mecanismo de transporte ocorre por migração do próton, irá auxiliar no transporte de prótons facilitando a quebra da energia de ativação necessária para que o próton migre de um íon di-hidrogênio fosfato para o outro.

Entretanto, a condução de prótons com esse tipo de mecanismo é praticamente independente da presença de moléculas de água, ocorrendo a condução com ou sem hidratação. O que vai realmente alterar a condutividade em materiais com condução por migração é a quantidade de moléculas de ácido presente na membrana [16].

O mecanismo de condução nas membranas com  $\text{FeCl}_3$  sugerido é o modelo para o Nafion [50], onde a condução ocorre por difusão, através do processo de solvatação e dessolvatação dos prótons por moléculas de água. Sendo esse processo dependente da quantidade de água nas membranas, concorda com os valores obtidos de condutividade os quais são diretamente proporcionais a absorção de água (proporção 4/1, polímero/ $\text{FeCl}_3$ ).

A condução protônica nas membranas poli(vinilpiridina)/ácidos provavelmente devem apresentar valores maiores de condutividade em temperaturas superiores, conforme comportamento descrito na literatura para a relação condutividade-temperatura [18, 26, 51].

As membranas estudadas neste trabalho mostraram grande potencial para a aplicação em células a combustível. As análises espectroscópicas indicaram a formação de produtos estáveis, com interação significativa entre os ácidos e os polímeros. Estas interações conferem propriedades específicas a cada membrana. A formação dos compostos polímero/ácido conferiu as membranas alta estabilidade térmica e a propriedade de reter água a temperaturas acima de 100 °C. Essa propriedade é muito atrativa pois as membranas comerciais, como as de Nafion, têm a temperatura de operação limitada pela temperatura de evaporação da água. A temperatura onde a mobilidade da cadeia é aumentada está acima de 100 °C e, aliada a propriedade de reter água a altas temperaturas, confere a essas membranas uma faixa de trabalho muito ampla. A capacidade de absorção de umidade pode facilitar o transporte protônico quando a temperatura de trabalho da célula se limitar a temperatura de evaporação da água. A condutividade elétrica mostrou que um caminho condutor foi formado nas membranas, seja pela sobreposição dos orbitais d do metal ou pelas pontes entre os contra íons, os quais poderiam conduzir prótons por um mecanismo diferente da condução elétrica. O valor baixo de condutividade elétrica sugere que as membranas podem ser aplicadas como condutoras protônicas e os resultados de condução protônica que o método utilizado para obter as membranas foi eficiente.

## CAPÍTULO 5

### 5 – CONCLUSÃO

A metodologia para a obtenção dos compostos poli(vinilpiridinas)/ácidos para posterior obtenção das membranas mostrou ser eficiente. Através das análises espectroscópicas de infravermelho e Raman foi caracterizada a formação da ligação entre o nitrogênio piridínico e os ácidos.

As membranas formadas a partir dos compostos polímero/ácido mostraram ter alta estabilidade térmica e a propriedade de reter água a temperaturas acima de 100 °C, exceto as membranas com ácido oxálico e dibromosucínico. A mobilidade das cadeias nas membranas aumenta a temperaturas acima de 100 °C e, aliada a propriedade de reter água a altas temperaturas, confere a essas membranas uma faixa de trabalho muito ampla.

As membranas mostraram ser resistentes a exposição a umidade relativa de 57 %, mantendo suas propriedades físicas. A capacidade de absorção de água das membranas contribuiu em parte para o resultado de condução protônica. Sendo a contribuição mais acentuada nas membranas com cloreto de ferro, onde se sugere que o mecanismo de condução protônica ocorra por difusão.

As medidas de condutividade indicam que todas as membranas têm potencial para atuarem como membranas condutoras protônicas. Os resultados de condutividade elétrica são baixos, ficando na zona de materiais isolantes, e os resultados de condução protônica na ordem de grandeza de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>. Estes resultados encontram-se na ordem de magnitude da condutividade protônica de materiais característicos utilizados em células a combustível.

As membranas se mostraram adequadas a testes em células a combustível, sendo necessário testes de permeabilidade a gases. Testes em células no qual o combustível for o etanol ou metanol também são promissores uma vez que os compostos polímero/ácido são insolúveis nestes solventes.

## CAPÍTULO 6

### 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Carlos, Artliber, 2002.
- [2] UTRAKI, L. A. **Principles of Polymer Systems**. London: MacGraw-Hill, 1987.
- [3] MANO, E. B., MENDES, L. C. **Identificação de plásticos, borrachas e fibras**. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.
- [4] HEEGER, A.J. *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials*. **Journal of Physical Chemistry B**, 105, 36, 8475-8491, 2001.
- [5] JONQUIERES, A.; CLEMENT. R.; LOCHON, P.T. *New film-forming poly(urethane-amide-imide) block copolymers: influence of soft block on membrane properties for the purification of a fuel octane enhancer by pervaporation*. **European Polymer Journal**, 41, 783-795, 2005.
- [6] MOATTA, A.C.; DUEK, E.A.R. *Síntese, caracterização e degradação 'in vitro' do poli(L-ácido láctico)*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, 26-32, 2006.
- [7] FUNGARO, D.A.; BRETT, C.M. *Eletrodos modificados com polímeros perfluorados e sulfonados: aplicações em análises ambientais*. **Química Nova**, 23, 805-811, 2000.
- [8] ULBRICHT, M. *Advanced functional polymer membranes*. **Polymer**, 47, 2217–2262, 2006.
- [9] MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 1996, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- [10] RODRIGUES, M.A.S.; AMADO, F.D.R.; XAVIER, J.L.N.; STREIT, K.F.; BERNARDES, A.M.; FERREIRA, J.Z. *Application of photoelectrochemical electro dialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents*. **Journal of Cleaner Production**, 16, 605-611, 2008.
- [11] LESAGE, N; SPERANDIO, M.; CABASSUD, C. *Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater*. **Chemical Engineering and Processing**, 47, 303–307, 2008.
- [12] LI, X-G; KRESSE, I.; SPRINGER, J.; YANG, Y-L. *Morphology and gas permselectivity of blend membranes of polyvinylpyridine with ethylcellulose*. **Polymer**, 42, 6859-6869, 2001.

- [13] CHIACCIO, R.S. *Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor*. Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [14] RAFIQUE, U.; MAZHAR, M.; ALI, S.; KHWAJA, F.A. *Analytical and electrical studies on poly (2-vinylpyridine) and its metal complexes*. **Synthetic Metals**, 78, 73-77,1996.
- [15] SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G.G. *Polímeros com Condutividade Iônica: Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15, 249-255, 2005.
- [16] RIKUKAWA, M.; SANUI, K. *Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers*. **Progress in Polymer Science**, 25, 1463-1502, 2000.
- [17] KREUER, K.D. *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells* **Journal of Membrane Science**, 185, 29–39, 2001.
- [18] HOGARTH, W.H.J.; DINIZ DA COSTA, J.C.; LU, G.Q.(MAX). *Solid acid membranes for high temperature (>140 .C) proton exchange membrane fuel cells*. **Journal of Power Sources**, 142, 223–237, 2005.
- [19] KONGSTEIN, O.E.; BERNING, T.; BØRRESEN, B. SELAND, F.; TUNOLD, R. *Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes*. **Energy**, 32, 418–422, 2007.
- [20] BOZKURT, A.; MEYER, W.H. *Proton conducting blends of poly(4-vinylimidazole) with phosphoric acid*. **Solid State Ionics**. 138, 259–265, 2001.
- [21] PU, H-T; QIAO, L; LIU, Q-Z, YANG, Z-L. *A new anhydrous proton conducting material based on phosphoric acid doped polyimide*. **European Polymer Journal**, 41, 2505–2510, 2005.
- [22] HUGHES, C.E.; HAUFE, S.; ANGERSTEIN, B; KALIM, R., MAHR, U.; REICHE, A.; BALDUS, M. *Probing Structure and Dynamics in Poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] Fuel Cells with Magic-Angle Spinning NMR*. **Journal of Physical Chemistry**, 108, 13626-13631, 2004.
- [23] KERRES, J.; ULLRICH, A.; MEIER, F.; HARING, T. *Synthesis and characterization of novel acid–base polymer blends for application in membrane fuel cells*. **Solid State Ionics**, 125, 243–249, 1999.

- [24] ELKHAIR, A.; MOSTAFA, B.; ABDELWAHAAB, S. M.; MABROUK E. M. *The corrosion behavior of zinc metal in acidic solutions of polyvinylpyrrolidones and polyvinylpyridines*, **Surface & Coatings Technology**, 27, 317 – 324, 1986.
- [25] ACAR, N.; TULUN, T. *Interactions of polymer-small molecule complex with cupric (II) ions in aqueous ethanol solution*. **European Polymer Journal**, 37, 1599-1605, 2001.
- [26] NARAYANAN, S.R.; YEN, S-P.; LIU, L.; GREENBAUM, S.G. *Anhydrous Proton-Conducting Polymeric Electrolytes for Fuel Cells*. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 3942-3948, 2006.
- [27] KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. – *Co-ordination polymers*, **Progress in Polymer Science**, 25, 3, 343 – 370, 2000.
- [28] KUO, S.W.; CHANG, F.C. *Studies of Miscibility Behavior and Hydrogen Bonding in Blends of Poly(vinylphenol) and Poly(vinylpyrrolidone)*. **Macromolecules**, 34, 5224-5228, 2001.
- [29] COLEMAN, M.M.; GRAF, J.F.; PAINTER, P.C. **Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends**. Technomic Publishing: Lancaster, PA, 1991.
- [30] REEDJICK, J – **Metal Coordination by Natural Biomacromolecules – Macromolecular Symposia**, 80, 95-109 Março 1994 (MACROMOL SYMP)
- [31] VERBYCH, S.; BRYK, M.; ZAICHENKO, M. *Water treatment by enhanced ultrafiltration*. **Desalination**, 198, 295–302, 2006.
- [32] BELFIORE, L.A.; MCCURDIE, M.P.; UEDA, E. *Polymeric coordination complexes based on cobalt, nickel and ruthenium that exhibit synergistic thermal properties*. **Macromolecules**, 26, 6908-6917, 1993.
- [33] HIGUCHI, M.; IMODA, D.; HIRAO, T. *Redox Behavior of Polyaniline-Transition Metal Complexes in Solution*. **Macromolecules**, 29, 8277-8278, 1996.
- [34] IVANOV, A.E.; GALAEV, I.Y.; KAZAKOV, S.V.; MATTIASSON, B. *Thermosensitive copolymers of N-vinylimidazole as displacers of proteins in immobilised metal affinity chromatography*. **Journal Chromatography**, A907, 115-130, 2001.
- [35] SMITS, F.M. **The Bell System Technical Journal** , 711, 1958.
- [36] SLADE, S.; CAMPBELL, S.A.; RALPH, T.R.; WALSH, F.C. *Ionic conductivity of an extruded nafion 11000 EW series of membranes*. **Journal of The Electrochemical Society**, 149 (12), A1556-A1564, 2002.

- [37] KUO, S-W.; LIN, C-L.; CHANG, F-C., *The study of hydrogen bonding and miscibility in poly(vinylpyridines) with phenolic resin*. **Polymer**, 43, 3943-3949, 2002.
- [38] KUO, S-W.; LIN, C-L.; CHANG, F-C., *Thermal Properties, Interactions, Morphologies, and Conductivity Behavior in Blends of Poly(vinylpyridine)s and Zinc Perchlorat*. **Macromolecules**, 37, 192-200, 2004.
- [39] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**, 3 ed., São Paulo, Bookman, 2003.
- [40] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, São Paulo, UNESP, 1995.
- [41] BOZKURT, A.; ISE, M.; KREUER, K.D.; MEYER, W.H.; WEGNER, G. *Proton-conducting polymer electrolytes based on phosphoric acid*. **Solid State Ionics**, 125, 225–233, 1999.
- [42] PLUOCHARSKI, J.; WYCISLIK, H. *Mixed conductivity in poly(*p*-phenylene) doped with iron chloride*. **Solid State Ionics**, 127, 337–344, 2000.
- [43] MAMUNYA, YE.P.; ZOISB, H.; APEKISB, L.; LEBEDEVA, E.V. *Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites*. **Powder Technology**, 140, 49– 55, 2004.
- [44] VISY, C.; BENCSIK, G.; NÉMETH, Z.; VÉRTES, A. *Synthesis and characterization of chemically and electrochemically prepared conducting polymer/iron oxalate composites*. **Electrochimica Acta**, xxx, xxx–xxx, 2007.
- [45] BRIJMOHAN, S.B.; SHAW, M.T. *Magnetic ion-exchange nanoparticles and their application in proton exchange membranes*. **Journal of Membrane Science**, 303, 64–71, 2007.
- [46] TSUI, E.M.; CORTALEZZI, M.M.; WIESNER, M.R. *Proton conductivity and methanol rejection by ceramic membranes derived from ferroxane and alumoxane precursors*. **Journal of Membrane Science**, 306, 8–15, 2007.
- [47] SANTANA, A.L.; NODA, L.K.; PIRES, A.T.N.; BERTOLINO, J.R. *Poly (4-vinylpyridine)/cupric salt complexes: spectroscopic and thermal properties*. **Polymer Testing**, 23, 839–845, 2004.
- [48] TRAVERT, A.; VIMONT, A.; SAHIBED-DINE, A.; DATURI, M.; LAVALLEY, J-C. *Use of pyridine CH(D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides*. **Applied Catalysis A: General**, 307, 98–107, 2006.

- [49] BLOMEN, L.J.M.J.; MUGERWA, M.N. *Fuel Cell Systems*, New York, Plenum Press, 1993.
- [50] KREUER, K.D. *On the complexity of proton conduction phenomena*. **Solid State Ionics**, 136–137, 149–160, 2000.
- [51] PU, H.; WANG, D. *Studies on proton conductivity of polyimide/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/imidazole blends*. **Electrochimica Acta** 51, 5612–5617, 2006.