

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATEIRAIAS

Denice Schulz Vicentini

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE PENEIRAS
MOLECULARES, POLI (VINIL ÁLCOOL),
MONTMORILONITAS E DIÓXIDO DE TITÂNIO EM
MEMBRANAS DE QUITOSANA**

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mauro César Marghetti Laranjeira

Florianópolis-SC
2009

Vicentini, Denice Schulz

Efeito da Incorporação de Peneiras Moleculares, Poli (Vinil Álcool), Montmorilonitas e Dióxido de Titânio em Membranas de Quitosana / Denice Schulz Vicentini. - Florianópolis: UFSC / Universidade Federal de Santa Catarina [s.n.], 2009.

Tese (doutorado) – UFSC / Universidade Faculdade de Santa Catarina, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2009.

Orientador: Mauro César Marghetti Laranjeira

Referências bibliográficas: f. 89-98.

1. Membranas Compósitas de Quitosana. 2. Materiais Poliméricos. 3. Aditivos.

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE PENEIRAS
MOLECULARES, POLI (VINIL ÁLCOOL),
MONTMORILONITAS E DIÓXIDO DE TITÂNIO EM
MEMBRANAS DE QUITOSANA**

Denice Schulz Vicentini

Esta tese foi julgada e aprovada para obtenção de títulos de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais** do **Programa de Pós-Graduação** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do programa de Pós-Graduação do PGMAT

Prof. Dr. Mauro César Marghetti Laranjeira
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. João Cardoso de Lima

Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Prof. Dr. Luciano da Silva

Prof. Dr. Valdir Soldi

Prof. Dr. João Borges Laurindo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira, do Departamento de Química da UFSC, por ter me aceitado como orientanda e ter compartilhado seus conhecimentos e idéias inovadoras para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. João Cardoso de Lima, do Departamento de Física da UFSC, pela valiosa contribuição no desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Marcus Mandolesi Sá, do Departamento de Química da UFSC, por ter cedido as peneiras moleculares e montmorilonitas usadas no trabalho;

À Coordenadoria de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelo suporte prestado desde o mestrado até o final do doutorado;

Aos professores que contribuíram para minha formação;

À Central de Análises do Departamento de Química pelas análises;

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural do PGMAT pelas análises;

Aos técnicos e bolsistas que contribuíram para a obtenção dos resultados;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado;

Aos colegas do laboratório QUITTECH pela amizade e contribuições no aprendizado;

À Universidade Federal de Santa Catarina;

À minha família, meu marido Marcus e meu filho Alexandre pelo amor, carinho e incentivo.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	VIII
Lista de Tabelas.....	X
Lista de Siglas e Abreviaturas.....	XI
Resumo.....	XII
Abstract.....	XIII
Estrutura da Tese.....	XIV
CAPÍTULO 1.....	15
1. Introdução.....	15
1.2. Objetivos.....	17
1.2.a. <i>Objetivo geral</i>	17
1.2.b. <i>Objetivos específicos</i>	17
CAPÍTULO 2.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Estrutura Molecular dos Polímeros.....	18
2.2. Blendas Poliméricas.....	19
2.3. Compósitos.....	19
2.4. Aditivo.....	19
2.5. Membranas Poliméricas.....	20
2.6. Polímeros Condutores de Prótons.....	21
2.7. Célula a Combustível de H ₂	23
2.8. Principais materiais envolvidos na preparação das membranas.....	28
2.8.1. <i>Quitosana (QTS)</i>	28
2.8.1.a. <i>Mecanismo de transporte de prótons na QTS</i>	29
2.8.2. <i>Poli(álcool vinílico) (PVA)</i>	30
2.8.3. <i>Peneiras Moleculares (PMs)</i>	31
2.8.4. <i>Partículas de TiO₂</i>	35
2.8.5. <i>Montmorilonita (MMT)</i>	36
CAPÍTULO 3.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Reagentes.....	39
3.1a <i>Preparação das membranas compósitas de QTS com PMs</i>	39
3.1b <i>Preparação das membranas compósitas de QTS/PVA com PMs</i>	40
3.1c <i>Preparação das membranas compósitas de QTS/MMT</i>	40
3.1d <i>Preparação partículas de TiO₂</i>	40
3.1.e <i>Preparação das membranas compósitas de QTS/TiO₂</i>	40

3.2. Técnicas empregadas na caracterização das membranas.....	41
3.2.a. <i>Difração de Raios X (DRX).....</i>	41
3.2.b. <i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....</i>	42
3.2.c. <i>Análise Termogravimétrica (TG).....</i>	42
3.2.d. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)....</i>	42
3.2.e. <i>Ensaio Mecânicos.....</i>	42
3.2.f. <i>Medidas de Condutividade Protônica.....</i>	43
3.2.g. <i>Absorção de água e solução de metanol.....</i>	43
3.2.h. <i>Grau de Intumescimento.....</i>	43
3.2.i. <i>Capacidade de Troca Iônica (IEC).....</i>	44
3.2.j. <i>Espectroscopia de Absorção Fotoacústica.....</i>	44
CAPÍTULO 4.....	45
Membranas Compósitas de QTS com PMs.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1. <i>Difração de Raios X.....</i>	47
4.2. <i>Espectroscopia no Infravermelho.....</i>	49
4.3. <i>Análise Termogravimétrica.....</i>	51
4.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	53
4.5. <i>Ensaio Mecânicos.....</i>	56
4.6. <i>Condutividade Protônica e IEC das membranas.....</i>	57
4.7. <i>Absorção de água e de solução de metanol.....</i>	55
4.8. <i>Grau de Intumescimento.....</i>	58
4.9. <i>Conclusões Parciais.....</i>	59
CAPÍTULO 5.....	61
Membranas de QTS/PVA com PMs.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1. <i>Difração de Raios X.....</i>	61
5.2. <i>Espectroscopia no Infravermelho.....</i>	63
5.3. <i>Análises Termogravimétricas.....</i>	64
5.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	65
5.5. <i>Propriedades Mecânicas.....</i>	67
5.6. <i>Condutividade Protônica e IEC.....</i>	67
5.7. <i>Absorção de água e solução de metanol.....</i>	69
5.8. <i>Grau de Intumescimento.....</i>	70
5.9. <i>Conclusões Parciais.....</i>	70
CAPÍTULO 6.....	72
Membranas Compósitas de QTS com MMT e TiO₂.....	72
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
6.1. <i>Difração de Raios X.....</i>	72

6.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	75
6.3 Análises Termogravimétricas.....	76
6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	77
6.5 Medidas de Condutividade Protônica e IEC.....	79
6.6. Absorção de água e de solução de metanol.....	80
6.7. Grau de Intumescimento.....	81
6.8. Conclusões Parciais.....	82
CAPÍTULO 7.....	83
Espectroscopia de Absorção Fotoacústica.....	83
7.1. Difusividade Térmica.....	83
7.2. Condutividade Térmica.....	85
7.3. Resultados Parciais.....	86
CAPÍTULO 8.....	87
8.1. Considerações Finais.....	87
8.2. Conclusões.....	88
8.3. Referências.....	89

Lista de Figuras

Figura 1. Ilustração do processo de permeação em membranas porosas e densas.....	21
Figura 2. Estruturas das unidades monoméricas de polímeros utilizados em membranas de condução protônica.....	22
Figura 3. Dispositivo de célula a combustível a H_2	24
Figura 4. Dispositivo de célula a combustível do tipo PMFC acoplado a um reformador de metanol.....	25
Figura 5. Comparação entre a eficiência de algumas tecnologias de geração de energia.....	27
Figura 6. Estrutura monomérica da quitosana.....	28
Figura 7. Esquema proposto na literatura para (a) Mecanismo Grotthuss e (b) interações eletrostáticas entre NH_3^+ da QTS e SO_4^{2-} do reticulante.....	30
Figura 8. Estrutura monomérica do PVA.....	31
Figura 9. Moléculas lineares são adsorvidas pela PM A (a), em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros.....	32
Figura 10. Estrutura ilustrativa de uma zeólita, com o cátion de compensação (M^+).....	32
Figura 11. Estrutura ilustrativa de uma zeólita (a) com sítios de Brönsted, (b) com sítios de Lewis.....	33
Figura 12. Esquema da absorção química de água na superfície do óxido.....	35
Figura 13. Estrutura cristalina das argilas do tipo 2:1 e a distribuição das camadas.....	37
Figura 14. Esquema da técnica de espectroscopia de absorção fotoacústica, baseada na configuração Célula Fotoacústica Aberta.....	45
Figura 15. Difractogramas de raios X das PMs: (a) 3A, (b) 4A, (c) 5A e (d) 13X.....	47
Figura 16. Difractogramas de raios X das membranas de QTS e QTS com PMs.....	48
Figura 17. Espectro de infravermelho da QTS ($GD = 90\%$).....	50
Figura 18. Espectro de infravermelho da membrana de QTS e QTS com PMs reticuladas com ácido sulfúrico.....	51
Figura 19. Análise termogravimétrica das membranas de QTS e QTS com PMs: (a) TG e (b) Derivada da TG (DrTG).....	52
Figura 20. Micrografias obtidas via MEV-EDX das PMs 3A, 4A,	

5A e 13X.....	54
Figura 21. Micrografias MEV-EDX das membranas de QTS e QTS com PMs.....	55
Figura 22. Grau de intumescimento das membranas de QTS e QTS com PMs em UR de 98%.....	59
Figura 23. Difratoograma de raios X das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.....	62
Figura 24. Espectro de infravermelho das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.....	64
Figura 25. Análise termogravimétrica da QTS/PVA e QTS/PVA com PMs (a) TG e (b) DrTG.....	65
Figura 26. Micrografia da fratura transversal das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PM.....	66
Figura 27. Teoria proposta para o mecanismo de condutividade protônica da QTS/PVA-PM.....	68
Figura 28. Grau de intumescimento das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PM em UR de 98%.....	70
Figura 29. Difratoogramas de raios X da MMT (K-10 e KSF) e TiO ₂	73
Figura 30. Difratoogramas de raios X das membranas compósitas de QTS com MMT e partículas de TiO ₂	74
Figura 31. Espectros no infravermelho das membranas de QTS com MMT (K-10 e KSF) e TiO ₂	75
Figura 32. Termogramas das membranas de QTS com MMT e TiO ₂ , (a) TG e (b) DrTG.....	76
Figura 33. Micrografias (MEV-EDX) das MMT (K-10 e KSF) e do TiO ₂	78
Figura 34. Micrografias da fratura transversal das membranas compósitas de QTS com MMT e TiO ₂	79
Figura 35. Grau de intumescimento das membranas de QTS com MMT e TiO ₂	81
Figura 36. Apresenta os gráficos das medidas de espectroscopia fotoacústica para membrana de QTS/PVA: a) gráficos do sinal (μm) vs. $f^{1/2}$, b) Fase (graus) vs. $f^{1/2}$, c) \ln sinal vs. $f^{1/2}$ e d) fase (rad) vs. $f^{1/2}$	84
Figura 37. Apresenta os gráficos das medidas de espectroscopia fotoacústica para membrana de QTS/TiO ₂ : a) gráficos do sinal (μm) vs. $f^{1/2}$, b) Fase (graus) vs. $f^{1/2}$, c) \ln sinal vs. $f^{1/2}$ e d) fase (rad) vs. $f^{1/2}$	85

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação e características das diferentes tipos de células a combustível.....	26
Tabela 2. Características gerais de alguns tipos de PM e/ou zeólitas.....	34
Tabela 3. Denominações e composições das membranas compósitas....	41
Tabela 4. Valores estimados para as distâncias interatômicas.....	49
Tabela 5. Porcentagem de perda de massa a 100 e 140 °C.....	52
Tabela 6. Propriedades mecânicas das membranas de QTS e QTS com PMs.....	56
Tabela 7. Medidas de condutividade protônica e IEC das membranas...	57
Tabela 8. Porcentagem de água e solução de metanol absorvida pelas membranas de QTS e QTS com PMs.....	58
Tabela 9. Valores estimados por DRX para as distâncias interatômicas	62
Tabela 10. Propriedades mecânicas das membranas QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.....	67
Tabela 11. Condutividade protônica e IEC das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.....	70
Tabela 12. Porcentagens de absorção de água e de solução de metanol nas membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.....	69
Tabela 13. Valores estimados para as distâncias interatômicas.....	74
Tabela 14. Porcentagem de perda de massa a 100 e 140 °C.....	77
Tabela 15. Medidas de condutividade protônica e IEC das membranas de QTS e MMT e TiO ₂	80
Tabela 16. Porcentagens de água e solução de metanol absorvidas pelas membranas de QTS com MMT e TiO ₂	81
Tabela 17. Valores calculados para difusividade e condutividade térmica.....	86
Tabela 18. Valores encontrados na literatura para a difusividade térmica (α) e condutividade térmica (k) de alguns polímeros.....	86

Lista de Siglas e Abreviaturas

QTS	Quitosana
PVA	Poli(vinil álcool)
PMs	Peneiras Moleculares
MMT	Montmorilonita
Gli	Glicerol
UR	Umidade relativa
PEMFC	Polymer electrolyte membrane fuel cell
DMFC	Direct methanol fuel cell
PEC	Complexos polieletrólitos
Nafion [®]	Ácido perfluorosulfônico
SPEEK	Poli(éter éter cetona)
PBI	Poli(benzimidazol)
DRX	Difração de raios X
TG	Análise termogravimétrica
DrTG	Derivada da TG
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	Espectrometria de energia dispersiva de raios X
IEC	Capacidade de troca iônica

Resumo

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES, POLI (VINIL ÁLCOOL), MONTMORILONITAS E DIÓXIDO DE TITÂNIO EM MEMBRANAS DE QUITOSANA

Neste estudo foram preparadas membranas de quitosana e quitosana/poli(vinil álcool) (1:1) incorporadas com aproximadamente 12,5% de peneira molecular 3A, 4A, 5A ou 13X. Além destas membranas, também foram preparadas membranas de quitosana com 12,5% e 22% de montmorilonita K-10 e KSF e 12,5% de TiO₂. Todas as membranas foram imersas em uma solução de ácido sulfúrico para reticulação iônica. Os efeitos da incorporação das peneiras moleculares, PVA, montmorilonitas e TiO₂ foram investigados nas estruturas, propriedades, térmicas, mecânicas e morfológicas, absorção de água, grau de intumescimento, condutividade térmica, capacidade de troca iônica e condutividade protônica. As membranas de quitosana e quitosana/ poli(vinil álcool) com a peneira molecular 4A apresentaram as propriedades mecânicas e térmicas, e condutividade protônica ($\sim 2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-2}$) mais indicadas para a aplicação como eletrólito em células a combustível.

Abstract

EFFECT OF MOLECULAR SIEVES, POLY (VINYL ALCOHOL), MONTMORILLONITE AND TITANIUM DIOXIDE INCORPORATION OF THE CHITOSAN MEMBRANES.

In this study chitosan and chitosan/poly(vinyl alcohol) (1:1) membranes were prepared via incorporation of approximately 12.5% of molecular sieves 3A, 4A, 5A or 13X. Beyond these membranes, chitosan membranes incorporated with 12.5% and 22% of montmorillonites K-10 and KSF and 12.5% of TiO₂ were also prepared. All the membranes were crosslinked by immersion in sulfuric acid solution. The effects of molecular sieves, PVA, montmorillonites and TiO₂ incorporation were investigated on the structural, thermal, mechanical, morphologic, water uptake, swelling, thermal conductivity, ion exchange capacity and proton conductivity properties were investigated. The chitosan and chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes incorporated with the molecular sieves 4A, showed the mechanical and thermal properties, and the proton conductivity ($\sim 2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-2}$) most suitable for application as electrolyte in fuel cells.

Estrutura da Tese

Este estudo está estruturado em capítulos, sendo que o primeiro capítulo apresenta a introdução e objetivos. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica referente a assuntos, tais como, estrutura molecular dos polímeros, blendas, compósitos, aditivos, membranas poliméricas, polímeros de condução protônica e célula a combustível. Além disto, a revisão aborda assuntos como as estruturas químicas, propriedades e aplicações dos materiais envolvidos na preparação das membranas a base de QTS.

No terceiro capítulo estão descritos todos os materiais utilizados, e os procedimentos realizados para a obtenção das membranas compósitas e a metodologia utilizada para a caracterização das membranas.

O quarto capítulo apresenta os resultados e discussão obtidos na primeira etapa do trabalho, sendo esta a preparação das membranas compósitas de QTS com as diferentes PMs.

O quinto capítulo apresenta os resultados e discussão do estudo das membranas compósitas de QTS/PVA com as PMs.

No sexto capítulo são apresentados e discutidos os resultados das membranas compósitas de QTS com MMT e TiO_2 .

O sétimo capítulo apresenta a discussão dos resultados da Espectroscopia Fotoacústica para as membranas de QTS/PVA e QTS/ TiO_2 .

As considerações finais, conclusões e as referências bibliográficas utilizadas são apresentadas no oitavo capítulo.

CAPÍTULO 1

1. Introdução

A crescente preocupação mundial com o meio ambiente e o constante aumento da demanda de energia vem incentivando grupos de pesquisa a buscar alternativas para reduzir o consumo de petróleo, assim como desenvolver tecnologias que utilizem novas fontes de geração de energia não poluentes e renováveis. Entre as alternativas capazes de reduzir não só as dependências em relação às reservas de petróleo, como também as emissões de poluentes, destacam-se o uso de energia solar, energia eólica, gás natural, biomassa, metanol, etanol, hidrogênio, entre outras. Os estudos de processos de produção, separação e armazenamento das fontes energéticas são de grande importância e nestas etapas o uso de membranas é bastante promissor.

As células a combustível de membranas trocadoras de prótons “*polymer electrolyte membrane fuel cell*” (PEMFC) e “*direct methanol fuel cell*” (DMFC) inserem-se neste contexto em todos os aspectos citados acima como alternativa para os setores de mobilidade e geração de energia elétrica distribuída, incluindo sistemas de co-geração. Estes sistemas apresentam o potencial de redução de emissão de gases causadores de efeito estufa, tornando-se uma tecnologia decisiva na redução da emissão de poluentes provenientes de veículos em centros urbanos, além de poder ser utilizada como sistemas de emergência, em zonas onde não existe rede elétrica e em aparelhos portáteis (celulares, computadores, entre outros).

Os dispositivos de células a combustível apresentam elevada eficiência energética. Entretanto, os custos dos materiais que compõem estes dispositivos (catalisadores e eletrólitos) limitam sua produção em alta escala. Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais para uso em célula a combustível requerem matéria-prima de baixo custo e propriedades específicas para o uso em PEMFC ou DMFC tais como: elevada capacidade de troca de prótons, baixa condutividade eletrônica, impermeabilidade ao combustível, porcentagem de água presente, resistência térmica, durabilidade mecânica e estabilidade química e dimensional.

Para adequar as propriedades das membranas trocadoras de prótons de forma a se obter as propriedades desejadas, pode ser variada a composição e/ou adicionar outros materiais, por exemplo, preparar membranas compósitas de polímero/material inorgânico. Os materiais inorgânicos podem operar em altas temperaturas, maiores que a dos

polímeros puros, contribuir para o aumento da condutividade protônica, e promover maior sustentação mecânica.¹

O principal eletrólito polimérico disponível no mercado é composto por unidades do ácido perfluorosulfônico, Nafion[®], produzido pela *DuPont*. Apesar do bom desempenho este eletrólito apresenta algumas desvantagens, como a queda da condutividade acima de 80 °C, permeabilidade considerável ao metanol e o custo elevado.^{2,5} Estas limitações evidenciam a necessidade de desenvolver uma nova geração de materiais para utilização em células a combustível. Entre estes materiais, pode se destacar a quitosana, um polímero natural, biodegradável, biocompatível, não-tóxico, hidrofílico, de baixo custo, solúvel em ácidos orgânicos diluídos que permitem a sua preparação em diferentes formas, tais como géis, filmes e membranas, microesferas e nanopartículas.³

Nos últimos anos foram desenvolvidas membranas condutoras de prótons a base de quitosana para uso em células a combustível.^{1,2,4-9} Para esta aplicação, as membranas foram modificadas por reticulação ou adição de componentes inorgânicos para aumentar a estabilidade física e química na presença de água. O potencial da quitosana e seus derivados na forma de membranas como componente de células a combustível é bastante promissor, porém, ainda requer mais estudos envolvendo as propriedades necessárias para um bom desempenho como condutor protônico, principalmente com relação à estabilidade térmica.

Neste trabalho foram preparadas diferentes membranas compósitas a base de quitosana (QTS) modificadas com poli (álcool vinílico) (PVA), materiais inorgânicos como: peneiras moleculares (PMs) 3A, 4A, 5A ou 13X, montmorilonita (MMT) K-10 e KSF e partículas de TiO₂ e plastificante glicerol (Gli). Estas membranas compósitas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, análise térmica, ensaio mecânico, condutividade protônica, capacidade de troca iônica, microscopia eletrônica de varredura-energia dispersiva de raios X, grau de intumescimento em umidade relativa controlada, absorção de água e solução de metanol e espectroscopia de absorção fotoacústica.

1.2. Objetivos

1.2.a. Objetivo geral

Preparar, caracterizar e avaliar o efeito da incorporação de PVA, peneiras moleculares 3A, 4A, 5A, e 13X, montmorilonitas K-10 e KFS e partículas de TiO₂ nas propriedades de membranas de QTS.

1.2.b. Objetivos específicos

Preparar membranas compósitas de QTS com:

- Peneiras moleculares 3A, 4A, 5A ou 13 X;
- Montmorilonitas K-10 ou KSF;
- Partículas de TiO₂;
- PVA;
- Plastificante glicerol (Gli).

Caracterizar as membranas compósitas de QTS por:

- Difração de raios X;
- Espectroscopia no infravermelho;
- Propriedades térmicas e mecânicas;
- Microscopia eletrônica de varredura;
- Condutividade protônica e capacidade de troca iônica;
- Grau de intumescimento em UR controlada de 98%;
- Absorção de água e solução de metanol;
- Espectroscopia de absorção fotoacústica.

Avaliar o efeito da incorporação dos aditivos nas propriedades das membranas compósitas de QTS.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estrutura Molecular dos Polímeros

Um polímero é uma macromolécula formada por unidades monoméricas repetidas, ligadas covalentemente. Se somente uma espécie de monômero está presente na estrutura do polímero, este é chamado de homopolímero, ou os polímeros podem ser formados pela união de dois ou mais monômeros diferentes, sendo chamados de copolímeros. Um copolímero cujas unidades químicas (meros) não seguem qualquer ordenação é denominado copolímero estático ou aleatório. Quando os meros de um copolímero são apresentados dispostos alternadamente, então é denominado copolímero alternado. Se ao invés do copolímero tiver meros dispostos alternadamente, formando grandes seqüências (blocos) de meros dispostos igualmente e de comprimento variável, então este é denominado copolímero em bloco. E finalmente, se o copolímero for formado por apenas um tipo de mero na cadeia principal e por outro tipo de mero na cadeia lateral (ou enxertos), então este é denominado copolímero grafitizado ou enxertado.¹⁰

Ainda com relação à forma das moléculas do polímero, quando as ligações entre as moléculas de monômeros apresentarem uma forma contínua, ou seja, quando um monômero estiver ligado à extremidade de outro, o polímero é chamado de linear. Se as moléculas de monômero, além de estarem ligadas entre si de forma contínua, também estiverem ligadas em pontos centrais da molécula, o polímero pode ser chamado de ramificado. Estas ramificações podem ser curtas, longas ou ramos ramificados. Quando a molécula de um polímero se liga com outros pontos diferentes da extremidade, o polímero é denominado interligado, ou seja, com a presença de ligações cruzadas (reticulações). Os polímeros ramificados ou reticulados podem ser obtidos em função de certas condições operacionais, a partir do uso de monômeros apropriados ou, ainda após a polimerização, através da ocorrência de ligações químicas. Tais combinações permitem a preparação de polímeros com diferentes propriedades.¹⁰

As ligações moleculares primárias ou intramoleculares entre os meros dos polímeros são fortes, apresentando elevados valores de energia de ligação, pois dizem respeito a ligações dentro de uma mesma molécula e podem ser do tipo: Iônica, coordenada, metálica ou covalente. Estas forças determinam os arranjos das unidades repetidas, a estrutura química e o tipo de cadeia polimérica, sendo que, estas

influenciam principalmente, nas propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros. As forças moleculares secundárias ou intermoleculares entre cadeias ou segmentos poliméricos aumentam com a presença de grupos polares, diminuem com o aumento da distância entre as moléculas e podem ser do tipo: Ligação de hidrogênio ou Van der Waals. Estas forças determinam a maioria das propriedades físicas dos polímeros, como a temperatura de fusão cristalina, solubilidade, cristalinidade, difusão, permeabilidade a gases e vapores, deformação, entre outras. Quanto mais fortes estas forças, maior a atração entre as cadeias, dificultando a separação e/ou fluxo de uma cadeia sobre a outra.¹⁰

2.2. Blendas Poliméricas

A mistura de pelo menos dois polímeros ou copolímeros sem que haja reação química entre eles é denominada blenda polimérica, estas estão voltadas para a melhoria das propriedades físicas, químicas, de processamento e diminuição de custos quando comparadas às propriedades dos polímeros puros. A mistura física de polímeros pode dar origem a um sistema miscível, o qual é favorecido na presença de interações intermoleculares, resultando em uma mistura homogênea. Entretanto, predominam sistemas imiscíveis, com a formação de duas ou mais fases, cujas propriedades e performance das blendas dependem da dispersão dos domínios na matriz e das forças de interação entre eles. A adição de um agente compatibilizante que atue na interface das fases modificando as propriedades mecânicas é muito comum.¹¹

2.3. Compósitos

Os compósitos são definidos como materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, separados por uma interface, usualmente combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%). Este conceito amplo pode incluir um grande número de materiais que normalmente não são chamados de compósitos, como as ligas metálicas. Embora uma definição exata não seja comumente empregada, considera-se compósito um sistema constituído de materiais que têm suas propriedades individuais drasticamente afetadas pela introdução de um segundo constituinte.¹²

2.4. Aditivo

Aditivo é todo e qualquer material adicionado a um polímero visando otimizar as propriedades físico-químicas e reduzir custos para

uma aplicação específica.¹⁰ Dentre as diferentes classes de aditivos têm-se as cargas diluentes, cargas de reforço, plastificantes, lubrificantes, estabilizante, pigmentos, entre outros. As cargas de reforço melhoram a resistência mecânica das peças fabricadas (negro fumo, fibras de vidro ou carbono). As cargas diluentes ou inertes (serragem ou talco) são incorporadas aos polímeros visando diminuir o custo de produção, pois são mais baratos que as resinas. As cargas podem ser classificadas de acordo com a composição química em orgânicas e inorgânicas. As principais características das cargas são o tamanho e distribuição de partículas, a área superficial e o comportamento das partículas. Alguns requisitos básicos são necessários a uma carga como: baixo custo, estabilidade térmica, disponibilidade, baixa densidade, ser neutra, fácil de manusear, baixa absorção de óleo e água, não absorver o polímero ou impedir seu escoamento.

Os plastificantes usados em polímeros normalmente são líquidos à temperatura ambiente para aumentar a flexibilidade e mobilidade das cadeias poliméricas e melhorar a aplicabilidade dos materiais aos quais são adicionados.¹⁰ As características necessárias para um bom desempenho do plastificante são a solubilidade e compatibilidade com o polímero, capacidade de diminuir a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Os plastificantes mais utilizados em filmes e membranas são: glicerol,¹³ sorbitol,¹⁴ entre outros.

2.5. Membranas Poliméricas

Membrana é uma barreira seletiva, que pode apresentar-se na forma de filme poroso ou denso. O transporte através de membranas porosas ocorre pelos poros das membranas e é limitado pelo tamanho das moléculas permeadas, conforme ilustrado no esquema da Figura 1-a.¹⁵

Nas membranas densas, não porosas, os gases a serem permeados dissolvem e difundem através da membrana. O esquema da Figura 1-b ilustra o processo de transporte em membranas densas. O processo de permeação em membranas densas é caracterizado por três etapas: (1) absorção ou adsorção na superfície de alimentação, (2) difusão ativa através da membrana e (3) dissolução ou evaporação na superfície do permeado. Este mecanismo de solução-difusão é dirigido pela diferença de atividade termodinâmica, potencial químico, que existe nas duas faces da membrana. A diferença de potencial químico induz mudança na concentração que leva a difusão em direção ao menor potencial químico.¹⁵

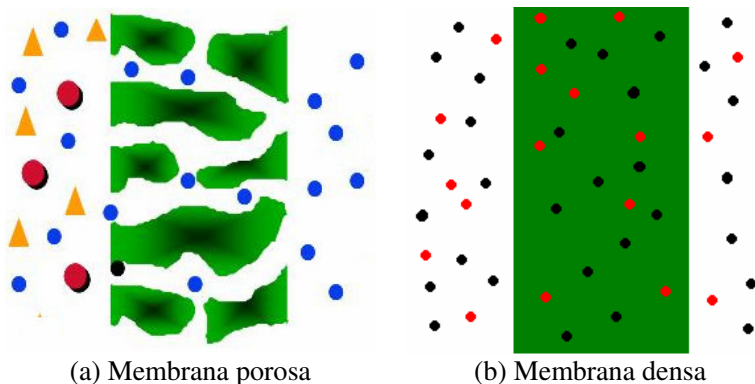


Figura 1. Ilustração do processo de permeação em membranas (a) porosas e (b) densas.

As variações na permeabilidade resultam das diferenças de difusão dos gases e também das mudanças nas interações físico-químicas das espécies com o polímero, determinando a quantidade que pode ser acomodada por unidade de volume na matriz.¹⁶

2.6. Polímeros Condutores de Prótons

Um polímero ou eletrólito condutor de prótons é um material que funciona como uma membrana seletiva de íons, impermeável aos gases reagentes e separando os eletrodos. Um exemplo de eletrólito polimérico sólido para células a combustível é o polímero Náfion[®], constituído por cadeias de fluorcarbono, a qual grupos sulfônicos são acrescentados.¹⁷⁻¹⁸ Este polímero apresenta uma elevada condutividade protônica e caráter hidrofílico devido à presença dos grupos sulfônicos associado à elevada estabilidade térmica e caráter hidrofóbico atribuído à cadeia principal fluorada. Apesar do bom desempenho este eletrólito, apresenta algumas desvantagens em condições específicas como a queda da condutividade protônica em temperaturas próximas 80 °C, devido à desidratação, considerável permeabilidade ao metanol (DMFC), e custo elevado (entre R\$ 12,00 e 25,00/g).

Na tentativa de contornar estas desvantagens muitos pesquisadores modificaram a composição das membranas perfluoradas.^{19,20} Também foram desenvolvidas membranas condutoras de prótons a partir de complexos polieletrólitos (PEC), como as membranas sintéticas de poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK),^{21,22} poli(benzimidazol)

(PBI),²³ e poli(éter imida),²⁴ e as membranas naturais de quitosana (QTS) modificadas com sílica funcionalizada,⁹ zeólitas,⁷ PVA,²⁵ entre outras. Os eletrólitos poliméricos geralmente apresentam em sua estrutura grupos sulfônicos, fosfônicos ou amina, sendo estes grupos, os principais responsáveis pelo processo de condução de prótons. A Figura 2 apresenta algumas estruturas de polímeros condutores protônicos referenciados na literatura.

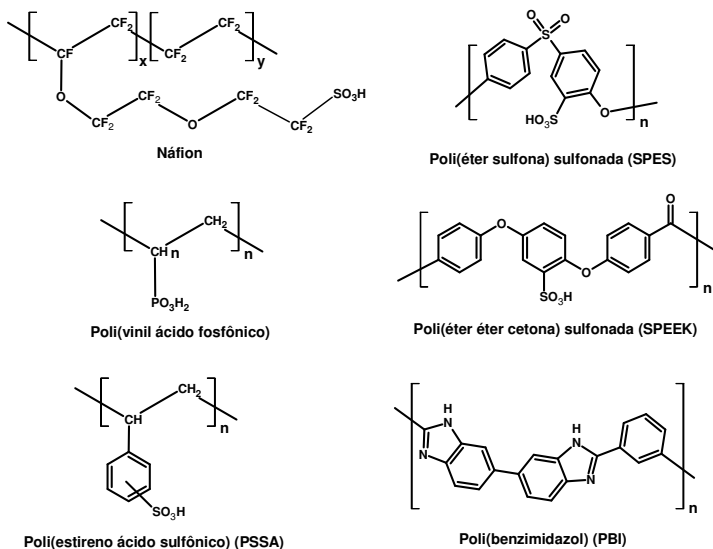


Figura 2. Estruturas das unidades monoméricas de polímeros utilizados em membranas de condução protônica.²¹

Para modificar as propriedades das membranas poliméricas, geralmente, são adicionados reticulantes, com objetivo elevar a estabilidade térmica, mecânica e a condutividade protônica.⁷ Outra maneira de modificar as propriedades das membranas trocadoras de prótons é preparar membranas compósitas de polímero/polímero ou membranas compósitas de polímero/material inorgânico, esta última pode variar a composição da seguinte forma:

- O polímero e os aditivos inorgânicos podem ser condutores iônicos;
- O polímero iônico com carga inorgânica para o suporte mecânico;
- O polímero iônico com água-retenção no enchimento inorgânico;
- Aditivo inorgânico condutor com suporte polimérico;

Estas variações cobrem somente algumas das combinações possíveis na composição das membranas. As membranas compósitas de polímero/material inorgânico podem operar em altas temperaturas, contribuir para o aumento da condutividade protônica e retenção da água em altas temperaturas, dando maior sustentação mecânica.¹

O estudo de polieletrólitos tem crescido em virtude da busca de eletrólitos para células combustíveis. As células combustíveis com polieletrólitos são apontadas como uma alternativa para gerar energia limpa e substituir os motores de combustão interna por motores elétricos em veículos, além de apresentar-se como alternativa para sistemas de geração de energia estacionárias e portáteis.²⁶

2.7. Célula a Combustível de H₂

Uma célula a combustível é um conversor eletroquímico de operação contínua, devido à alimentação contínua do combustível (H₂), que transforma a energia química em energia elétrica, água e calor. Estas células a combustível operam em baixas temperaturas, são silenciosas e de fácil acionamento e desligamento, além não emitir de poluentes.²⁷

O funcionamento da célula a combustível de H₂ (Figura 3) inicia quando o hidrogênio é permeado através do eletrodo anódico e ao reagir com o material catalítico, é oxidado em elétrons e prótons. Os elétrons são conduzidos por um material eletro-condutor através do circuito externo até o cátodo, nesta etapa o fluxo de elétrons gera a energia. Paralelamente os prótons são permeados via condução protônica até o cátodo. O oxigênio (O₂) do ar entra na célula a combustível pelo terminal positivo, o cátodo. O O₂ é disperso no catalisador catódico, o qual reduz as moléculas de oxigênio em íons de oxigênio (O²⁻). Cada íon de O²⁻ atrai dois prótons e dois elétrons para formar vapor de água.



Figura 3. Dispositivo de célula a combustível a H₂.

A interface ânodo-membrana deve ter como características: 1) acesso livre do combustível até o catalisador; 2) ótimo contato entre o catalisador e a membrana; 3) rápido transporte de prótons; 4) boa adesão membrana/catalisador/eletrodo; 5) rápido transporte de elétrons; 6) estabilidade a radicais. A interface cátodo-membrana deve apresentar as mesmas características, porém o acesso deve ser livre para o oxigênio.

Apesar de o H₂ ser o melhor combustível para as células de combustível em termos de conversão de energia (química em elétrica), a sua produção, armazenamento e distribuição ainda demanda muitas pesquisas para desenvolver materiais adequados e de menores custos. Neste contexto, o metanol surge como um combustível alternativo, principalmente para aplicações portáteis, sendo mais fácil de armazenar e de distribuir (pois é líquido à temperatura ambiente). O metanol tanto pode ser utilizado para produzir H₂ indiretamente, usando um reformador acoplado à célula, do tipo PEMFC convencional (Figura 4), como ser diretamente utilizado sob a forma de solução aquosa diluída (tipicamente 2,5% em massa) numa DMFC. A utilização de uma solução aquosa diluída de metanol diminui também consideravelmente

os riscos de toxicidade. O uso de reformador para produzir H_2 implica num projeto e funcionamento complexos, mais volumoso, pesado, e com maiores custos de investimento e operação. Desta forma, estes fatores levaram muitos pesquisadores a usar a DMFC em temperaturas baixas e intermédias (até $130^\circ C$), como uma tecnologia muito favorável para aplicações portáteis e móveis que requerem baixos níveis energéticos.²⁸ Além do metanol, vem sendo viabilizado o uso do etanol, sendo este de grande interesse para o Brasil.

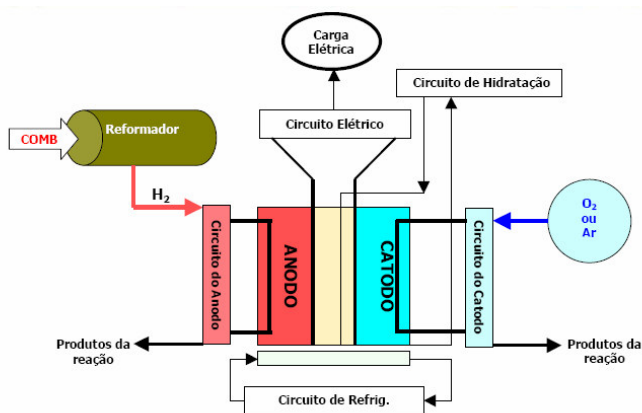


Figura 4. Dispositivo de célula a combustível do tipo PMFC acoplado a um reformador de metanol.

O catalisador que recobre o eletrólito, normalmente é a platina, ou no caso de células a combustível que funcionam em altas temperaturas pode ser usado combinações de catalisadores, como platina e rutênio. Os catalisadores aceleram as reações químicas envolvidas na oxidação do H_2 e redução do O_2 . As partículas de platina são suportadas em estruturas porosas de papel ou tecido de carbono. Entretanto, os custos elevados dos catalisadores também contribuem para restringir a produção em larga escala da célula a combustível, sugerindo a necessidade de desenvolver e testar novos materiais.

Células a combustível são usualmente classificadas pelo eletrólito empregado, uma vez que este determina a temperatura de operação e o tipo de classificação da célula. Uma segunda classificação pode ser feita de acordo com a temperatura de operação. Há assim, dispositivos de temperatura baixa, intermediária e alta. Células a combustível de baixa

temperatura ($T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) são as células alcalinas (AFC), a de membrana polimérica (PEMFC), a de injeção direta de metanol (DMFC) e a de ácido fosfórico (PAFC). As células a combustível de temperatura intermediária e alta operam aproximadamente entre 500 e 1000 $^{\circ}\text{C}$ e dois tipos diferentes têm sido desenvolvidos: a célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e a célula a combustível de óxido sólido (SOFC). Os diferentes tipos de célula a combustível são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação e características das diferentes tipos de células a combustível.^{26,29}

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temp. Operação ($^{\circ}\text{C}$)	65-220	60-100	60-120	160-220	500-800	500-1000
Reação no ânodo	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{H} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
Reação no catodo	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
Utilização	Plantas pequenas 5-150 kW	Plantas pequenas 5-250 kW	Plantas pequenas 5 kW	Plantas peq. e médias 50-11 MW	Plantas peq. e médias 100 kW–2 MW	Plantas peq. 100 W-50 MW
Íon transportado no eletrólito	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}

As propriedades requeridas para um bom desempenho das PEMFC são alta capacidade de troca de prótons, ausência de condutividade eletrônica, impermeável ao de combustível, porcentagem de água presente, resistência térmica, durabilidade mecânica, estabilidade química e dimensional, membranas finas, entre outras.⁶ Além destas propriedades as membranas usadas na célula a combustível requerem matéria-prima de baixo custo, sendo este o maior desafio para tornar as células a combustível comercialmente disponíveis. A maior parte do mercado de energia estacionária exige uma vida útil de 40.000 h e em sistemas de transporte, uma vida útil de 5.000 h (170.000 km).

As vantagens que as células a combustível oferecem justificam o investimento que grandes empresas estão fazendo para torná-las viáveis

comercialmente, entre elas pode-se destacar: os diferentes combustíveis que podem ser empregados; a geração de potência de alguns W a MW; a emissão de água quando funcionando com H_2 e CO/CO_2 quando funcionando com metanol ou etanol; requerem pouca manutenção. Além destas vantagens, a eficiência da célula a combustível é superior quando comparada com as demais fontes energéticas (Figura 5). A eficiência é um valor utilizado como parâmetro para verificar a eficácia dos componentes, sistemas e processos. No caso da conversão de energia, a eficiência geralmente é a porcentagem entre a relação de energia gerada e a energia consumida. De acordo com a termodinâmica, a conversão de energia é sempre menor que 100%, já que a cada conversão de energia ocorrem perdas. A eficiência energética da célula a combustível é a razão entre a eletricidade obtida e o valor teórico em energia do H_2 consumido.

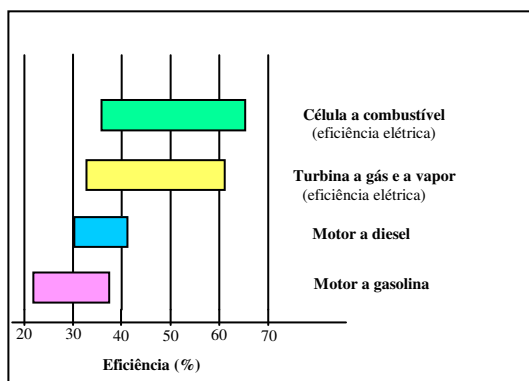


Figura 5. Comparação entre a eficiência de algumas tecnologias de geração de energia.³⁰

As células a combustível não obedecem ao Ciclo de Carnot, pois convertem a energia química diretamente em energia elétrica, este processo não envolve a conversão de calor em energia mecânica. Dessa forma, a eficiência das células a combustível pode superar o limite de Carnot até mesmo em baixa temperatura, como 80 °C.³⁰

2.8. Principais materiais envolvidos na preparação das membranas

2.8.1. Quitosana (QTS)

A quitosana (QTS) é um copolímero biocompatível, biodegradável e não tóxico, constituído por unidades de β -(1-4)2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose e β -(1-4)2-amido-2-desoxi-D-glicopirranose (Figura 6) provenientes da reação de desacetilação da quitina, o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza.³¹

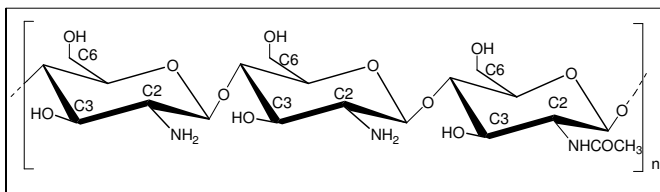


Figura 6. Estrutura monomérica da quitosana.

O processo de desacetilação da quitina consiste em promover reações de hidrólise do polímero com soluções de hidróxido de sódio concentradas (40 a 50%) e temperaturas elevadas. Esta reação de hidrólise pode remover alguns ou todos os grupos acetila da quitina, resultando na mistura de polímeros de diferentes tamanhos. A distribuição de massa molar, ou seja, a polidispersão (PD) é influenciada por vários parâmetros, tais como: tempo, temperatura, concentração e condições atmosféricas empregadas na reação de N-desacetilação. Assim, amostras de quitosanas podem ter características diferentes quanto ao grau de desacetilação, viscosidade e distribuição de massa molar, que irão influenciar nas propriedades finais do polímero.^{32,33} A QTS comercial possui grau de desacetilação, ou seja, o número de grupos amina em relação aos grupos acetoamido da cadeia polimérica variando entre 70 a 95%.

Do ponto de vista prático é a solubilidade que permite a distinção mais simples e rápida, pois a QTS é solúvel em soluções aquosas diluídas de alguns ácidos, como: soluções de ácido acético, cítrico e clorídrico e a quitina não é solúvel nesses meios, sendo dissolvida apenas em poucos sistemas de solventes.³

A QTS possui três grupos funcionais reativos: um amina (C2), um grupo hidroxila secundário (C3) e um grupo hidroxila primário (C6), os quais estão identificados na Figura 6. Em pH próximo de 3, os grupos amina de sua cadeia estão todos protonados (NH_3^+) o que facilita sua dissolução. Dessa forma, a QTS comporta-se como polieletrólito,

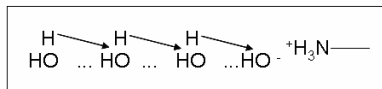
causando o surgimento de interações repulsivas eletrostáticas entre os grupos amina ionizadas ao longo da cadeia polimérica.³⁴ A presença do grupo amina também explica sua afinidade com íons metálicos. A absorção de íons metálicos pode ocorrer através de mecanismos de quelação de cátions metálicos em soluções com pH próximo do neutro ou através da atração eletrostática de metais e ânions em soluções ácidas.³⁵

Devido à sua versatilidade, biodegradabilidade e baixo custo (~R\$ 0,04/g) a QTS pode ser utilizada em diversas áreas tecnológicas, como biotecnologia, cosméticos, processamento de alimentos, produtos biomédicos (pele artificial, adesivos cutâneos ou curativos, lentes de contato, etc.), sistemas de liberação controlada de fármacos (na forma de comprimidos, microcápsulas e adesivos transdérmicos) e catalisadores.^{29,36-41} As possibilidades de aplicação são ainda mais enriquecidas pelo fato que a QTS pode ser preparada em diferentes formas, tais como soluções de viscosidade controlada, géis, filmes e membranas, microesferas e nanopartículas.³

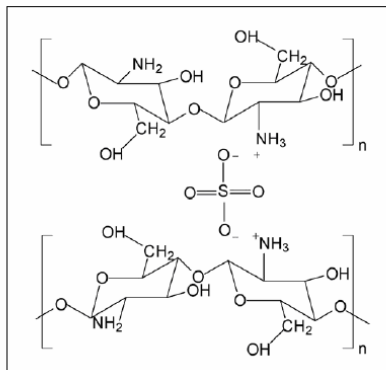
Neste trabalho as membranas de QTS foram preparadas para avaliar a potencial aplicação como eletrólito em células a combustível. Estas membranas foram modificadas com a incorporação dos aditivos orgânicos e inorgânicos visando elevar a estabilidade térmica, química, mecânica, e principalmente, devido à capacidade destes aditivos adsorverem água, contribuindo com a condutividade protônica.⁷

2.8.1.a. Mecanismo de transporte de prótons na QTS

O transporte de prótons nas membranas de QTS pode ocorrer por dois mecanismos, o primeiro é o Mecanismo de Grotthuss (Figura 7 (a)), onde os prótons podem ser transferidos saltando de grupo funcional para outro. Neste tipo de condutor iônico de baixa temperatura, a migração dos prótons ocorre principalmente pelo OH⁻, os quais permitem que os prótons saltem através do conjunto de moléculas de água.^{1,42,43} O outro mecanismo ocorre nas interações eletrostáticas entre os grupos amina (NH₃⁺) da QTS e os íons sulfato (SO₄²⁻) do reticulante (no caso da reticulação com ácido sulfúrico) (Figura 7 (b)). Neste mecanismo, os prótons são transferidos ao longo das cadeias através das interações iônicas, favorecidas pela redução da barreira energética para o transporte de prótons pelo íon SO₄²⁻.^{1,7,42,45}



(a) Mecanismo Grotthuss



(b) Interações Eletrostáticas

Figura 7. Esquema proposto na literatura para (a) Mecanismo Grotthuss e (b) interações eletrostáticas entre NH_3^+ da QTS e SO_4^{2-} do reticulante.^{1,7}

2.8.2. Poli(álcool vinílico) (PVA)

O Poli(álcool vinílico) PVA é um polímero produzido pela polimerização do acetato de vinila seguido de reação de hidrólise do poli(acetato de vinila) em poli(álcool vinílico) (Figura 8).⁴¹ A relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero final, após a reação de hidrólise, e o número total inicial de radicais de ácido acético representa o grau de hidrólise (GH) do PVA. Esse parâmetro é importante na caracterização das propriedades deste polímero. Um aumento do GH implica em redução da solubilidade na água, associada à estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intercadeias poliméricas, e no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, da viscosidade e da resistência à tração.

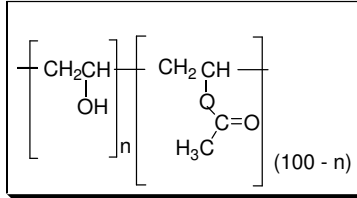


Figura 8. Estrutura monomérica do PVA.

O PVA é um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas e elevada resistência à passagem de oxigênio, além de ser biocompatível.⁴⁶ Este polímero tem sido utilizado em fibras, adesivos, emulsificantes, carregador de medicamentos, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de colóide, na obtenção de membranas anfílicas para imobilização de enzimas e na obtenção do poli(vinil butiral), “scaffolds” na engenharia de tecidos e principalmente como plastificante em filmes contendo QTS.^{41,47,48}

2.8.3. Peneiras Moleculares (PMs)

Na última década, as peneiras moleculares (PMs) atraíram atenção de pesquisadores devido a seu vasto potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas como membrana da separação, catalisadores heterogêneos, membranas para reator catalítico, sensor químico, dispositivo eletrônico, isolante, entre outros.⁴⁹

Estes materiais também podem ser incorporados em membranas poliméricas usadas nas células a combustível, devido ao potencial de operar em altas temperaturas, contribuir para o aumento da condutividade protônica e retenção da água em temperaturas mais elevadas.⁷

As PMs são sólidos, com porosidade definida e suas moléculas podem ser diferenciadas por suas dimensões e geometrias. De acordo com a IUPAC,⁵⁰ as PMs são classificadas pelo diâmetro dos poros (DP) como: (1) peneiras microporosas (DP < 20 Å); (2) peneiras mesoporosas (20 Å < DP < 50 Å) e, (3) peneiras macroporosas (DP > 500 Å).

Do ponto de vista cristalográfico, as PMs são similares às zeólitas, cujas microestruturas são formadas por uma única fase composta por óxido de Si e Al. Embora não exista uma definição precisa para as zeólitas, estas são definidas como aluminossilicatos hidratados de estruturas abertas ligadas entre si pelos átomos de oxigênio. Desta

forma, materiais que tenham, em sua composição, elementos diferentes de SiO_2 e Al_2O_3 (ou a ausência de um deles) podem ser considerados PMs.⁵⁰⁻⁵³ Portanto, o termo, peneiras moleculares, se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais, como ilustrado na Figura 9.

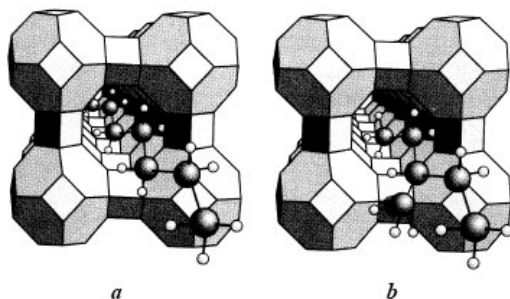


Figura 9. Moléculas lineares são adsorvidas pela PMs A (a)^{54,55}, em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros.

A estrutura cristalina destes materiais zeolíticos é constituída pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4^- , onde T representa o silício ou alumínio, unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. Sendo o Al trivalente, há um desbalanceamento de carga ao longo da estrutura dos tetraedros, as quais são neutralizadas por cátions de compensação (Figura 10). Estes cátions, juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades da estrutura.⁵³

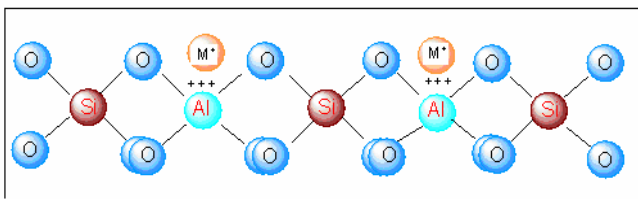
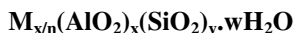


Figura 10. Estrutura ilustrativa de uma zeólita, com o cátion de compensação (M^+).

A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem elevada área superficial e se diferenciem de outros sólidos porosos por impedir o acesso, a seu interior, de moléculas maiores que a dimensão de seus

poros, daí a propriedade que originou o termo peneira molecular. A dimensão bem definida dos poros e das cavidades distingue as peneiras moleculares dos outros materiais porosos, tais como o carvão e a alumina ativados, que em geral, apresentam poros na faixa de dezenas a centenas de angstroms e com distribuição dispersa de tamanho.

As PMs são aluminossilicatos hidratados cristalinos cujo cátion de compensação pertence aos grupos IA e IIA, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , B^{2+} . Quimicamente elas são representadas pela fórmula empírica.



Sendo: M = cátion de valência n ; $x + y$ = número total de tetraedros na célula unitária da zeólita; w = representa o número de moléculas de água presentes no vazio da zeólita.

As características ácidas das zeólitas estão associadas a dois tipos de sítios:⁵³ a átomos de alumínio tetracoordenados, pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa é compensada por cátions (e, particularmente, por prótons) resultando em acidez de Brönsted, e a átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizada fora da rede, gerando acidez de Lewis (Figura 11).

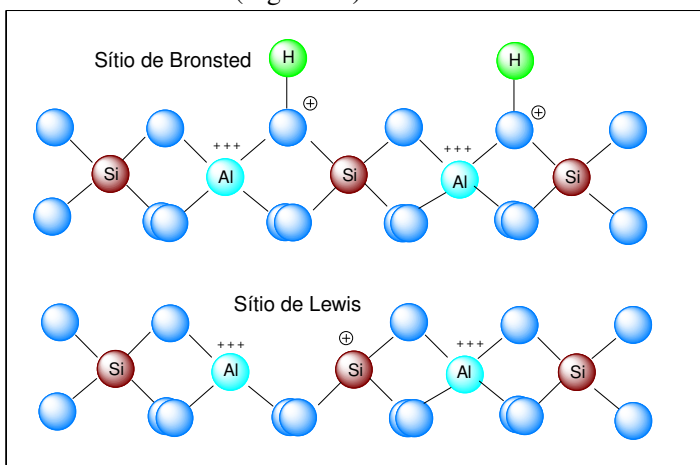


Figura 11. Estrutura ilustrativa de uma zeólita (a) com sítios de Brönsted, (b) com sítios de Lewis.

Já os sítios básicos estão associados aos íons oxigênio pertencentes à rede. Neste caso, por serem intrínsecos, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. A força destes

sítios depende, entre outros fatores, da acidez do cátion M^+ neutralizando a carga do oxigênio (Figura 10).⁵² Na acidez de Brønsted, quanto menor a acidez do cátion M^+ , maior a basicidade do ânion oxigênio. A acidez do cátion M^+ , por sua vez, diminui quando seu raio é aumentado, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menos eletronegativo). Quando a densidade de ânions tetraédricos TO_4^- é aumentada na rede cristalina da zeólita, além do aumento no número de sítios básicos, a basicidade também se torna maior.

Na Tabela 2 estão apresentadas características dos poros (Figura 9), a razão molar Si/Al, moléculas absorvidas e os cátions de compensação encontrados em algumas zeólitas e PMs. A incorporação máxima de átomos de Al na rede de uma determinada estrutura, gerando uma máxima basicidade, depende de sua topologia.

Tabela 2. Características gerais de alguns tipos de PM e/ou zeólitas.^{51,52}

PM e/ou zeólita	Razão Si/Al (Å)	Diâmetro do poro (nm)	Moléculas absorvidas	Cátion presente
3A	1,0	0,30	água	K^+/Na^+
4A	1,0	0,41	água/metanol	Na^+
5A	1,0	0,50	água/metanol	Na^+/Ca^+
13X	1,3	0,74	naftaleno	Na^+
Mordenita	6,5	0,40	neopentano	H^+/Na^+
HZSM-5	25,0	0,54 x 0,56	cicloexano	H^+/NH_4^+

A partir da razão Si/Al é possível identificar o caráter mais ou menos básico (ou ácido) de uma peneira molecular. Por exemplo, comparando as PMs 3A e 13X, verifica-se uma variação significativa na razão Si/Al (de 1 e 1,3, respectivamente), indicando que a PM 3A, por possuir a menor razão Si/Al (portanto maior quantidade de alumínio), apresenta caráter mais básico que a 13X.

Na literatura alguns estudos relatam a preparação de membranas trocadoras de prótons a base de QTS modificadas com adição de PMs ou zeólitas.^{7,14} No estudo de Wang e col.⁷ foi reportado que a razão Si/Al das PMs exercem influência significativa no volume livre entre as cadeias de QTS e o transporte do metanol em todas as membranas é principalmente controlado pela difusão. As PMs hidrofóbicas, com elevada razão Si/Al, apresentaram melhor desempenho na difusão do metanol, devido às forças de London, diminuindo a presença de água, o intumescimento, o tamanho da cavidade do volume livre e a

permeabilidade do metanol. Entretanto, a condutividade protônica diminuiu ligeiramente, devido à diminuição de água nas membranas. Um comportamento oposto foi verificado para as PMs hidrofílicas, com menores razões de Si/Al, as quais contribuem para retenção de água em seus poros e cavidade, estabilidade térmica e mecânica desejável dentro da escala de temperatura de trabalho.

2.8.4 Partículas de TiO₂

As partículas de TiO₂ foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos, o qual consiste em reagir ácido cítrico, isopropóxido de titânio (IV) e etileno glicol, com um tratamento térmico adequado especificado no Capítulo 3, *item 3.1.d.*^{56,57} Entre as vantagens deste método está a possibilidade de preparação de complexos homogêneos em nível molecular e controle estequiométrico. As temperaturas requeridas são mais baixas do que no método convencional de mistura de óxidos, baixo custo e permite a obtenção de pós com alta pureza.

A QTS apresenta grande potencial de adsorção de metais, e uma forma eficaz de obter umidade na membrana polimérica em temperaturas acima da temperatura ambiente é misturando óxidos higroscópicos (por exemplo, SiO₂, TiO₂). A carga elétrica de partículas de óxido em contato com a água ioniza-se, e os grupos hidroxila gerados formam uma monocamada na superfície (Figura 12).¹

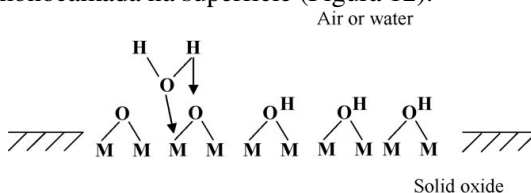


Figura 12. Esquema da absorção química de água na superfície do óxido.¹

A dispersão das partículas sólidas em solução aquosa forma uma solução bifásica. Estas duas fases são separadas por uma interface, a qual promove uma descontinuidade do sistema existente e permite a transferência de massa entre as duas fases. As reações sobre a superfície da fase sólida, cujas características físico-químicas não são nem de um sólido ou de um cátion em solução. Desta forma, os cátions da

superfície das partículas dos óxidos são imobilizados, entretanto, estes cátions mantêm seu caráter ácido.¹

O TiO_2 caracteriza-se por ser um fotocatalisador, biológico e quimicamente inerte, além de ser barato. Entre as aplicações das partículas de TiO_2 encontra-se estudos deste material como suporte do catalisador em eletrodos de Pt- TiO_2/C , como uma tentativa de melhorar a estabilidade do cátodo PEMFC.⁵⁸ Também na preparação de filmes compostos por $\text{TiO}_2/\text{NaPSS}$ (poliestireno sulfonado de sódio) para aplicação como sensor de umidade.⁵⁹

Outra aplicação de destaque são as membranas compósitas condutoras de prótons preparadas a base de QTS e Nafion[®] com partículas de TiO_2 . Nestes estudos verificou-se que as partículas de TiO_2 interagem com os polímeros e permitem a coordenação com moléculas de água. Este processo conduz a uma transferência de prótons e podem contribuir para elevar a estabilidade térmica.^{1,60}

2.8.5 Montmorilonita (MMT)

As mais importantes argilas silicatadas são conhecidas como filossilicatos, pois têm estruturas organizadas em folhas, camadas ou lamelas. A grande área superficial, estabilidade química e mecânica, estrutura lamelar, elevada capacidade de troca iônica e a tendência de manter a água nos sítios interlamelares têm feito das argilas excelentes materiais adsorventes.⁶¹

Os principais elementos constituintes das argilas são arranjos bidimensionais (subcamadas) de folhas ou lâminas de tetraedros formados por silício-oxigênio e subcamadas de octaedros de alumínio ou magnésio-oxigênio ou hidroxila.

Uma lâmina tetraédrica consiste num sistema interligado por uma série de tetraedros de silicato horizontalmente unificados por ânions de oxigênio compartilhados. A lâmina octaédrica é constituída de inúmeros octaedros retidos horizontalmente, compartilhando vértices, onde se situam os óxidos. Este tipo de lâmina dispõe de átomos de alumínio e/ou magnésio, que são circundados por íons de oxigênio ou hidroxila, resultando num bloco estrutural de oito lados.

A formação das camadas nas diferentes argilas consiste na superposição de subcamadas de tetraedros e de octaedros de diferentes maneiras. Nas argilas do tipo 1:1 estão sobrepostas uma folha tetraédrica e uma octaédrica. Já nas argilas do tipo 2:1, as duas folhas tetraédricas possuem uma octaédrica interna (Figura 13).

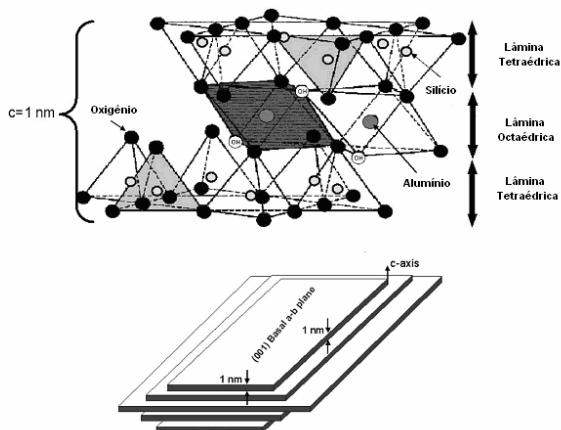


Figura 13. Estrutura cristalina das argilas do tipo 2:1 e a distribuição das camadas.⁶²

Na estrutura da caulinita, por exemplo, no espaço entre as camadas 1:1 que se empilham, os oxigênios do plano que une as bases dos tetraedros encontram-se frente às hidroxilas dos octaédros, enquanto que na estrutura da montmorilonita, uma argila do tipo 2:1, nos espaços entre as camadas, oxigênios fazem oxigênios. Desta forma, na caulinita existem ligações de hidrogênio, inexistentes na montmorilonita. Por este motivo os argilominerais do tipo 1:1 são chamados “não-expansivos”, enquanto os do tipo 2:1 são chamados “expansivos”, podendo alojar moléculas de água e uma densidade de cátions entre as camadas.

As MMT do tipo K-10 e KSF são do tipo 2:1 e da classe das esmectitas, esta classe merece destaque, pois possuem alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área superficial (até 800m²/g), capacidade de troca iônica na faixa de 60 a 170 meq/100 g e tixotropia.⁶³

Silicatos como a MMT são amplamente utilizados como cargas de reforço para polímeros, devido a diversas aplicações destes materiais e a possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do silicato na matriz polimérica. Compósitos poliméricos reforçados com materiais inorgânicos são de grande interesse devido a aplicações em indústrias automobilísticas, e dos setores de elétricos e eletrônicos. O emprego de compósitos reforçados com materiais inorgânicos não apenas pode oferecer uma alternativa para melhorar as propriedades físicas dos

materiais, mas também pode fornecer materiais de alto desempenho a um custo viável, logo têm recebido grande atenção devido à melhoria em propriedades mecânicas, térmicas, óticas e físico-químicas quando comparadas com o polímero puro ou seus micros ou macrocompósitos convencionais.^{62,64}

O uso de argilas tratadas com ácido como uma fonte sólida de prótons tem sido amplamente aplicada em reações industriais, já que constituem uma fonte sólida e barata de prótons.¹ Recentemente Hassini-Sadrabadi e col.⁶⁵ prepararam membranas a base de Nafion e montmorilinita K-10 bio-funcionalizadas com QTS para aplicação em DMFC. Neste estudo, a caracterização da permeabilidade e condutividade das membranas revelou que a presença da MMT conduziu à redução da permeabilidade ao metanol e diminuiu a condutividade protônica das membranas secas em comparação com as membranas umidificadas de composição similar. Em outro estudo Yang e col.⁶⁶ prepararam membranas compósitas ácidas de PVA/MMT pelo método de evaporação do solvente para aplicação em DMFC. Estas membranas exibiram permeabilidade adequada e condutividade protônica de $0,0368 \text{ S cm}^{-1}$ com 10% em massa de MMT. Também foram preparadas por Kim e col.⁶⁷ membranas híbridas com PVA reticulado com PSSA-MA e modificadas com MMT para aplicação em DMFC.

CAPÍTULO 3

Este capítulo foi dividido em duas seções, na primeira são apresentados os materiais e as metodologias empregadas na preparação das membranas compósitas QTS com PMs, MMT e TiO₂ e QTS/PVA com PMs. Na seção seguinte são descritas as técnicas empregadas na caracterização das membranas compósitas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Os reagentes usados na preparação das membranas foram: quitosana, com grau de desacetilação de 90% e massa molar média de $1,2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ (determinada por viscosimetria), adquirida da Purifarma Comp. (São Paulo, Brasil); poli(vinil álcool) com grau de hidrólise entre 87-89% e massa molar média entre $8,5 \times 10^4$ e $1,2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, adquirido da VETEC (Rio de Janeiro, Brasil); peneiras moleculares 3A, 4A, 5A e 13X, isopropóxido de titânio (IV) e montmorilonita K-10 e KSF adquiridas da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA); glicerol (Gli), ácido acético glacial (99,7%), ácido sulfúrico (95,0-98,0%), ácido cítrico (99,5%) e metanol adquiridos da Nuclear (São Paulo, Brasil); sulfato de potássio da Cromoline (São Paulo, Brasil) e água destilada.

3.1.a. Preparação das membranas compósitas de QTS com PMs

Na preparação das membranas compósitas foram adicionados 3,0 g de QTS em 50 mL de ácido acético 2% e aquecido por 1 h a 60 °C. Após a dissolução foram adicionados 0,5 g de Gli e 0,5 g (~12,5% (m/m)) de PMs (3A, 4A, 5A ou 13X) sob agitação constante por 3 h. O produto foi vertido em placas de Petri para evaporar o solvente à temperatura ambiente por 48 h, e seco na estufa a vácuo a 40 °C por 24 h. Posteriormente, as membranas foram imersas numa solução de ácido sulfúrico 2 mol L⁻¹, por um período de 24 h para a reticulação iônica entre os grupos amino (NH₃⁺) da QTS e os íons SO₄²⁻ do ácido sulfúrico (Figura 7 (b)).⁷ Por fim, as membranas foram lavadas repetidamente com água e secas novamente. As membranas resultantes apresentaram espessuras entre 100 e 150 µm.

3.1.b. Preparação das membranas compósitas de QTS/PVA com PMs

As membranas de QTS/PVA e membranas compósitas de QTS/PVA com PMs foram preparadas de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.a e a esta composição foi adicionado 3 g de PVA dissolvido em água. As blendas QTS/PVA apresentaram uma composição de QTS/PVA de 1:1 (m/m) e foi adicionado 1,0 g de cada PM (~13% (m/m)).

3.1.c. Preparação das membranas compósitas de QTS/MMT

As membranas compósitas de QTS/MMT K-10 e KSF foram preparadas de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.a. A diferença na metodologia foi à substituição das PMs pelas MMT K-10 e KSF (sem tratamento de hidratação). Foram preparadas duas composições de membranas com cada MMT, sendo uma com 0,5 g (~12,5%) e outra com 1,0 g (~22%) de MMT.

3.1d Preparação de partículas de TiO₂

As partículas de TiO₂ foram preparadas de acordo com Método dos Precursores Poliméricos.⁵⁷ O ácido cítrico e o isopropóxido de titânio foram adicionados em 50 mL de água destilada na proporção de 2:1 (m/v), com agitação e aquecimento até 70 °C, para então adicionar 3 partes (m/v) de etileno glicol. A temperatura foi elevada para 80 °C para formação de uma resina polimérica (poliesterificação) e vaporização da água. A resina polimérica foi aquecida a 350 °C por 1 h em uma Mufla (marca Jung)^(d), resultando na expansão da resina. Esta resina foi resfriada e triturada. O pó resultante foi calcinado a 700 °C por 1h para eliminar a parte orgânica, restando apenas as partículas de TiO₂.

3.1.e. Preparação das membranas compósitas de QTS/TiO₂

As membranas compósitas de QTS e com partículas de TiO₂ foram preparadas de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.c. A diferença foi a substituição das MMT pelas partículas de TiO₂. A Tabela 3 apresenta as denominações e composições das membranas compósitas.

Tabela 3. Denominações e composições das membranas compósitas.

MEMBRANAS	QTS (g)	GLI (g)	PVA (g)	Aditivo (g)
QTS	3,0	0,5	-	-
QTS-3A	3,0	0,5	-	0,5 PM 3A
QTS-4A	3,0	0,5	-	0,5 PM 4A
QTS-5A	3,0	0,5	-	0,5 PM 5A
QTS-13X	3,0	0,5	-	0,5 PM 13X
QTS/PVA	3,0	0,5	3,0	-
QTS/PVA-3A	3,0	0,5	3,0	1,0 PM 3A
QTS/PVA-4A	3,0	0,5	3,0	1,0 PM 4A
QTS/PVA-5A	3,0	0,5	3,0	1,0 PM 5A
QTS/PVA-13X	3,0	0,5	3,0	1,0 PM 13X
QTS/MMT-K-10(1)	3,0	0,5	-	0,5 MMT K-10
QTS/MMT-K-10(2)	3,0	0,5	-	1,0 MMT K-10
QTS/MMT-KSF(1)	3,0	0,5	-	0,5 MMT KSF
QTS/MMT-KSF(2)	3,0	0,5	-	1,0 MMT KSF
QTS/TiO ₂	3,0	0,5	-	0,5 TiO ₂

3.2. Técnicas empregadas na caracterização das membranas

3.2.a. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram medidos na faixa angular $2\theta = 5^\circ$ - 80° , usando um difratômetro marca Philips, modelo X'Pert, equipado com um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos diretamente da membrana. As distâncias interatômicas (r) para os primeiros vizinhos na estrutura foram estimadas usando a relação de Ehrenfest Equação (1):

$$r = \lambda / E \text{ sen}\theta \quad (1)$$

onde λ é o comprimento da radiação, θ é semi-ângulo de difração e E uma constante dependente da estrutura, sendo assumida igual a 1,671.

O tamanho médio do cristalito (L) foi estimado para as partículas de TiO_2 usando a relação de Scherrer Equação (2):

$$L = 0,91 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

onde β é a largura à meia altura do halo principal, em radianos, λ e θ são os mesmos já descritos.

3.2.b. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais e seus possíveis deslocamentos foram avaliados usando um espectrômetro de FTIR ABB-Bomem, modelo FTLA 2000^(d). A técnica usada para obtenção dos espectros foi Absorbância Total Atenuada (ATR). A faixa de comprimentos de onda usada foi de 700 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.c. Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica das membranas previamente secas por 24 h na estufa a vácuo foram medidas usando um sistema TG da Shimadzu, modelo TGA 50^(b), e os termogramas foram registrados usando uma taxa de aquecimento constante de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob um fluxo de 50 mL min^{-1} de N_2 .

3.2.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)

A morfologia interna e externa, porosidade e a determinação qualitativa e quantitativa da composição em uma região das membranas foram analisadas no Microscópio eletrônico de varredura equipados a detectores de energia dispersiva de raio X (EDX), marca Phillips, modelo XL 30^(a). Para a realização das medidas, as amostras foram fraturadas com nitrogênio líquido e recobertas com uma fina camada de ouro. Foram avaliadas microfotografias das seções transversais.

3.5.e. Ensaios Mecânicos

Os ensaios de tração foram realizados para avaliar o comportamento mecânico (tensão máxima (σ), deformação específica (DE) e o módulo de elasticidade (E)) de acordo com a norma ASTM D882/97. Estes dados foram medidos usando um Analisador de Textura, modelo TA.X.Plus e Software Exponent Lite^(c), equipado com uma célula de carga de 30 N. Foram analisadas 8 amostras por membrana. A temperatura no interior do laboratório era de 21 ± 2 $^{\circ}\text{C}$ e a velocidade

dos ensaios foi de 5 mm min^{-1} . A espessura média das membranas foi obtida a partir de 4 medidas em pontos aleatórios da mesma membrana com um micrômetro DIGIMESS, modelo Electronic Outside Micrometer, com precisão de 0,001 mm.

3.2.f. Medidas de Condutividade Protônica

As medidas de condutividade protônica foram realizadas usando um equipamento LCR Meter MXB-820,^(d) da Minipa, numa faixa de frequência entre 100 Hz e 10 KHz. Para a realização das medidas foram colocados eletrodos de Pt em lados opostos da membrana e, cada eletrodo foi preso em um fio de Pt, usando cola de prata. Após secar a cola de prata as membranas foram acondicionadas em um ambiente de UR de 98%. As medidas foram realizadas usando 0,1 V de tensão e a temperatura do laboratório era de $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. A condutividade protônica σ (S cm^{-1}) das amostras foi calculada usando a Equação (3):

$$\sigma = L / AR \quad (3)$$

onde L , A , e R são a distância entre os eletrodos (cm), área da membrana (cm^2) e resistência(Ω), respectivamente.

3.2.g. Absorção de água e solução de metanol

A porcentagem de água absorvida (AA%) nas membranas foi determinada pela razão entre a diferença da massa da membrana seca (M_s) e após imersão em água destilada (M_i) por 24 horas a temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. O mesmo procedimento foi repetido para a solução aquosa de 12 mol L^{-1} de metanol. Ao remover as membranas imersas, estas foram secas com papel toalha para remover o excesso de solução da superfície das membranas. O valor final de absorção de água é a média das três medidas determinadas pela Equação (4):

$$AA(\%) = \frac{M_i - M_s}{M_s} \times 100 \quad (4)$$

3.2.h. Grau de Intumescimento

O grau de intumescimento foi determinado a partir de três amostras da mesma membrana, medindo $2 \times 2 \text{ cm}$. As medidas de intumescimento foram realizadas em atmosfera de umidade relativa (UR) controlada de 98% a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A atmosfera foi preparada numa câmara vedada contendo uma solução saturada com sal de sulfato de potássio. Inicialmente, foi determinada a massa das membranas secas (M_s) a vácuo por 48 horas e, em seguida, as membranas foram acondicionadas em ambiente controlado e as medidas foram efetuadas

em intervalos de tempo de 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120 e 144 horas. Após exposição, as massas intumescidas (M_i) foram determinadas. O valor do grau de intumescimento foi obtido da média das medidas, através da Equação (5):

$$\text{Intumescimento (\%)} = \frac{M_i - M_s}{M_s} \times 100 \quad (5)$$

3.2.i. Capacidade de Troca Iônica (IEC)

A IEC das membranas foi determinada pelo método de titulação convencional. As membranas foram imersas em uma solução 2 mol L⁻¹ de NaCl por 24 horas com intuito de substituir o H⁺ pelo Na⁺. A solução foi titulada com uma solução de 0,01 mol L⁻¹ de NaOH, usando fenofaleína como indicador. O valor da IEC foi calculado usando a Equação (6):

$$\text{IEC (mmol g}^{-1}\text{)} = \frac{0,01 \times 1000 \times V_{\text{NaOH}}}{m_d} \quad (6)$$

onde V_{NaOH} (L) é o volume de solução de NaOH consumido na titulação e m_d (g) é a massa da membrana seca.

3.2.j. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

A técnica de espectroscopia de absorção fotoacústica, baseada na configuração Célula Fotoacústica Aberta, construída no LSCM^(d) está ilustrada na Figura 13. Esta estação de espectroscopia de absorção fotoacústica foi usada para medir a difusividade térmica (α) das membranas de QTS/PVA e QTS/TiO₂(12). A difusividade térmica é definida como Equação (7):

$$\alpha = k/\rho c \quad (7)$$

onde k é a condutividade térmica, ρ a densidade da amostra e c o calor específico. Fisicamente, o inverso de α é uma medida do tempo de estabilização do equilíbrio térmico em um dado material. A difusividade térmica é uma propriedade intrínseca e única de cada material, fazendo dela um dos parâmetros de interesse para o desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos. A α é dependente da composição, de variáveis microestruturais e de condições de processamento de materiais.^{68,69} Assim, esse parâmetro físico pode ser usado para estudar materiais produzidos por diferentes técnicas.

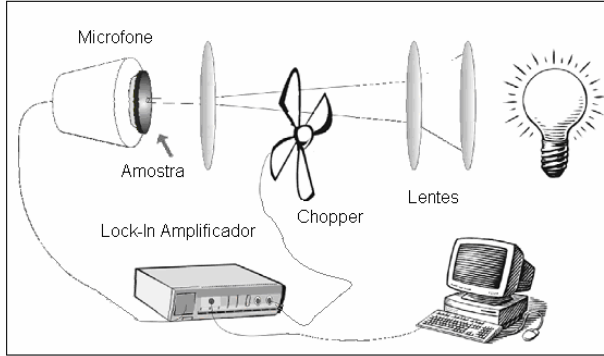


Figura 14. Esquema da técnica de espectroscopia de absorção fotoacústica, baseada na configuração Célula Fotoacústica Aberta.

Para isolar o mecanismo de difusividade térmica é necessário obter dados do Sinal (S) e a Fase (Φ) da amostra, onde o coeficiente b da reta na região linear dos gráficos $\ln s \times (f)^{1/2}$ e Φ (rad) $\times (f)^{1/2}$ sejam valores iguais ou muito próximos. A expressão que indica a amplitude do sinal e a fase fotoacústica deve decrescer exponencialmente com a frequência de modulação. Assim, elas podem ser escritas como as Equações (8) e (9):

$$S = A/f \exp(-b(f)^{1/2}) \quad (8)$$

$$\Phi = (\pi/2) - b (f)^{1/2} \quad (9)$$

onde coeficiente b é o coeficiente angular da reta e pode ser facilmente encontrado fazendo um gráfico e ajustando uma reta na região linear, relacionando b do sinal e da fase Equação (10):

$$b = L_s (\pi/\alpha_s)^{1/2} \quad (10)$$

A difusividade térmica α_s é então obtida através da expressão, onde L_s é a espessura da amostra Equação (11):

$$\alpha_s = \pi (L_s/b)^2 \quad (11)$$

Departamentos e laboratórios que disponibilizaram os equipamentos para a realização das análises:

- (a) Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, Laboratório de Caracterização Microestrutural - LCM;
- (b) Departamento de Química, UFSC, Central de Análise;
- (c) Departamento de Química, UFSC, Grupo de Pesquisas de Quitina e Aplicações Tecnológicas - QUITTECH;
- (d) Departamento de Física, UFSC, Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais - LSCM.

CAPÍTULO 4

Membranas Compósitas de QTS com PMs

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados do estudo das membranas de QTS com PMs. O capítulo aborda a influência das PMs 3A, 4A, 5A e 13X na estrutura, propriedades térmicas, mecânicas, morfologia, condutividade protônica, capacidade de troca iônica, grau de intumescimento e absorção de água e solução de metanol nas membranas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de Raios X

A Figura 15 (a), (b), (c) e (d) mostra os difratogramas de raios X das PMs 3A, 4A, 5A e 13X. Nesta figura verificou-se que as PMs apresentam um padrão cristalino, identificado pelos picos estreitos de difração. As PMs 3A, 4A e 5A exibiram os picos intensos em $2\theta = 7,2^\circ$, $10,1^\circ$, $23,7^\circ$, $27,2^\circ$ e $30,0^\circ$. A PM 13X exibiu os picos de maior intensidade em $2\theta = 6,2^\circ$, $10,1^\circ$, $23,7^\circ$ e $31,1^\circ$.^{42,70}

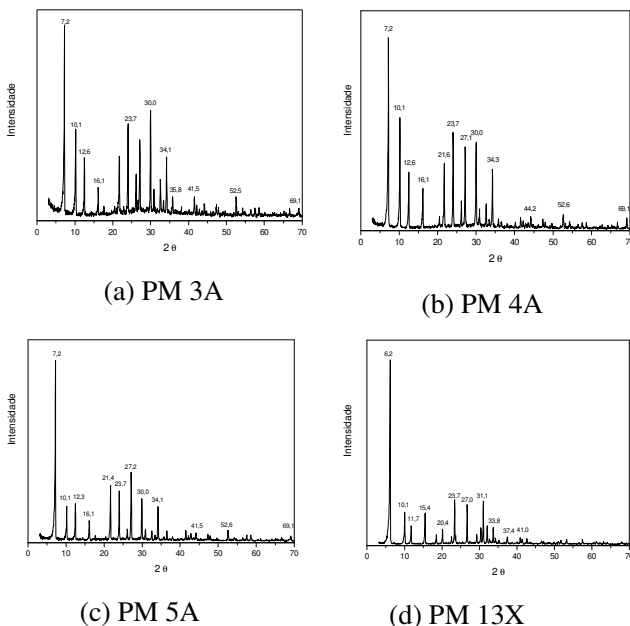


Figura 15. Difratogramas de raios X das PMs: (a) 3A, (b) 4A, (c) 5A e (d) 13X.

O difratograma de raios X da membrana de QTS (Figura 16) apresentou característica de fase semicristalina, como mostrado nos picos característicos em 11,5° e 18,2°, 23,0° e 26,8°, também reportados na literatura.^{43,44} Entretanto, nos difratograma de raios X das membranas de QTS com PMs não foi observado os picos referentes a presença das PMs puras.

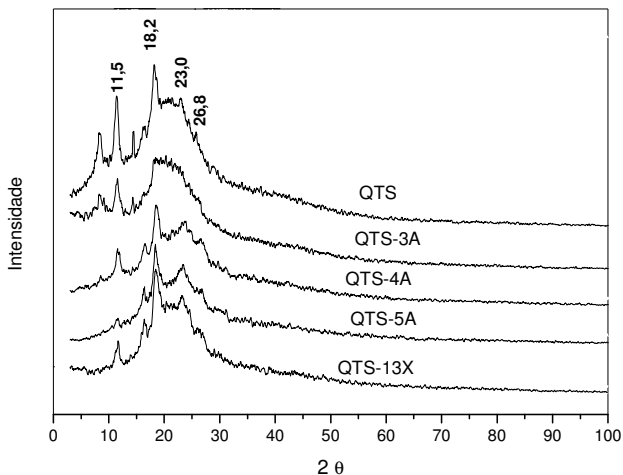


Figura 16. Difratogramas de raios X das membranas de QTS e QTS com PMs.

É amplamente reportado na literatura que as propriedades de materiais amorfos estão fortemente correlacionadas com as distâncias interatômicas entre os primeiros vizinhos. As distâncias interatômicas (r) responsáveis pelo halo principal foram estimadas usando a relação de Ehrenfest (Equação (1)).⁷¹⁻⁷³ No caso de materiais amorfos a relação de Ehrenfest pode ser aplicada tanto ao pré-pico como ao halo principal (pico mais intenso). A existência do pré-pico nos difratogramas de materiais amorfos significa um ordenamento químico na estrutura e estas distâncias variam entre 3 a 7 Å. O pico referente ao halo principal representa a ordenação dos átomos entre as cadeias. A Tabela 4 mostra as distâncias interatômicas estimadas para as moléculas estimadas para o halo principal das membranas de QTS e QTS com PMs.

Tabela 4. Valores estimados para as distâncias interatômicas.

Membranas	r (Å) (halo principal)
QTS	5,13
QTS-3A	5,10
QTS-4A	4,87
QTS-5A	4,89
QTS-13X	4,95

Os difratogramas de raios X das membranas de QTS com PMs mostram que o halo principal foi modificado pela incorporação das PMs. Esta variação não pode ser atribuída à possível queda no tamanho do cristalito ou aumento de defeitos na rede, pois nestes casos, somente ocorre o alargamento da base e diminuição da intensidade dos picos. Entretanto, o deslocamento dos picos pode significar uma variação nos parâmetros de rede. A comparação entre as distâncias interatômicas evidencia que estas diminuíram após a incorporação das PMs nas membranas de QTS. Isto sugere que as ligações diminuem de comprimentos, restringindo a mobilidade das cadeias de QTS.^{25,42}

Na comparação entre os valores calculados para as distâncias interatômicas verificou-se que as membranas de QTS-4A, QTS-5A e QTS-13X exibiram os menores valores de distâncias interatômicas, sugerindo que estas apresentam maior interação com a matriz de QTS. A membrana QTS-3A apresentou valor de distância interatômica muito próxima da membrana QTS, sugerindo pouca interação entre esta PM e a QTS ou até mesmo uma mistura física.

4.2. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro no infravermelho da Figura 17 mostra as principais bandas de absorção da QTS localizadas em: 3500-3300 cm^{-1} atribuída à deformação axial dos grupos hidroxila e amina; 2940-2867 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-H; em 1641 cm^{-1} ; a banda típica de amida I, devido ao estiramento da carbonila e 1556 cm^{-1} relacionado a amida II, devido as vibrações no plano da ligação NH e ao estiramento CN;^{7,9,25,41} a banda em 1411 cm^{-1} é atribuída ao estiramento CH_2 e/ou CH_3 ; as bandas localizadas próximas de 1326, 1256 e 1374 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos da amina I, II e III, respectivamente; em 1089 e 1035 cm^{-1} as bandas correspondem ao estiramento C-O-C ou C-OH; por fim, a banda em 895 cm^{-1} corresponde a deformação do CH fora do plano.^{43,45,74,75}

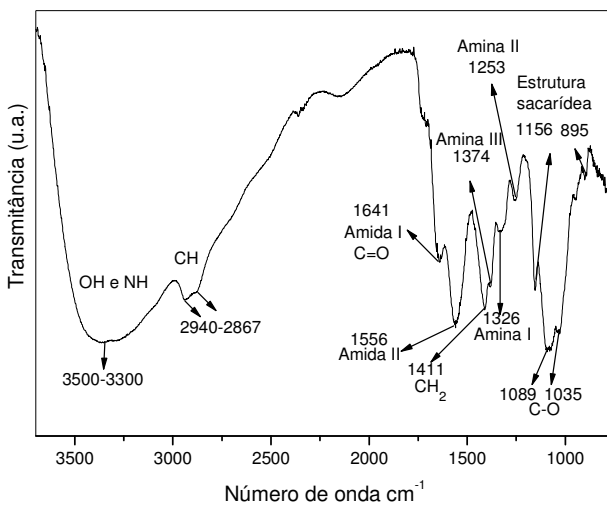


Figura 17. Espectro de infravermelho da QTS (GD = 90%).

A Figura 18 mostra os espectros de infravermelho das membranas compósitas de QTS com PMs. Nestes espectros evidenciou-se que as PMs não exerceram influência significativa nos espectros quando comparados com o espectro da QTS pura, apenas pequenos deslocamentos para menores números de onda, podendo ser atribuído a pequenas interações. De acordo com a literatura,⁹ as bandas características do grupo sulfônico aparecem em 1420-1310 cm⁻¹ e 1235-1145 cm⁻¹ atribuídas às bandas de vibração simétrica e assimétrica do O-S-O, respectivamente. Os íons SO₄²⁻ apresentam bandas em 1130-1080 cm⁻¹.⁷⁵ Na Figura 18 as bandas em aproximadamente 1150 cm⁻¹ podem ser atribuídas à presença do grupo sulfônico. Ou ainda podem ser atribuídas às PMs (aluminossilicatos), as quais apresentam bandas das vibrações Al-OH situadas no intervalo de 915-920 cm⁻¹ e das hidroxilas entre 3500 e 4000 cm⁻¹,¹⁴ enquanto as ligações Si-O caracterizam-se por sinais nas regiões 693-700-710, 752-760 e 1010-1030-1110 cm⁻¹.^{9,75}

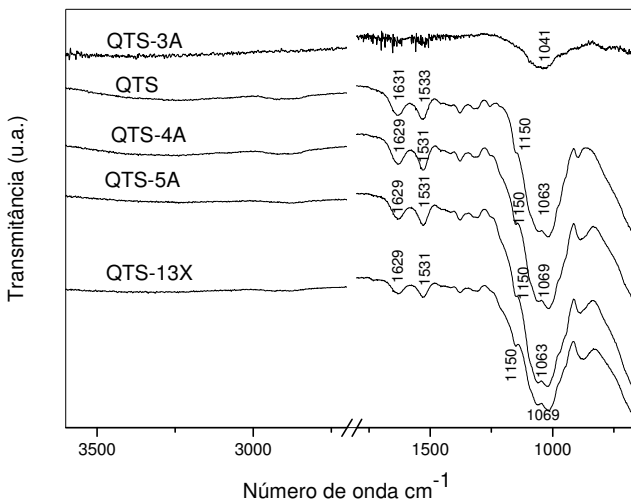


Figura 18. Espectro de infravermelho da membrana de QTS e QTS com PMs reticuladas com ácido sulfúrico.

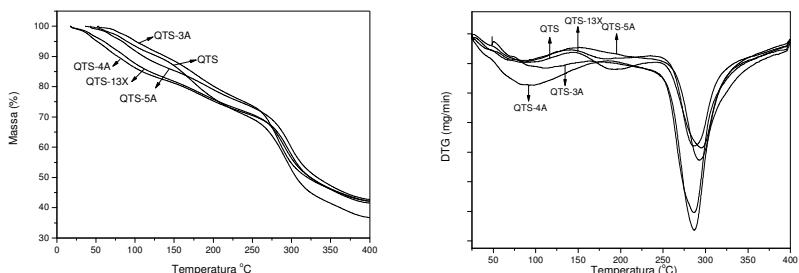
4.3. Análise Termogravimétrica

Os termogramas das membranas de QTS e QTS com PMs (Figura 19 (a)) indicam que todas as membranas mostram dois estágios de degradação. O primeiro estágio entre 50-130 °C foi atribuído a desidratação, e também ao início da degradação do glicerol. O segundo estágio de degradação, entre 210 e 310 °C, corresponde a degradação das cadeias de QTS como verificado na literatura.^{7,9,45} As membranas de QTS com PMs 4A, 5A e 13X mostram menor estabilidade térmica no primeiro estágio de degradação quando comparadas com a membrana de QTS. Isto pode significar que as membranas com estas PMs apresentam maior capacidade de hidratação, resultando na maior perda de massa no primeiro estágio. A exceção foi a membrana de QTS-3A, que apresentou maior estabilidade térmica em relação à membrana de QTS. Isto pode estar associada ao menor diâmetro do poro da PM 3A que sugere maior potencial de retenção de água, ou seja, tem maior dificuldade de perder água.

Para o segundo estágio de degradação foi observado na derivada da TG (DrTG) (Figura 19 (b)) que o ponto de inflexão máximo do termograma da QTS apresentou temperatura mais elevada em relação as demais membranas de QTS com PMs, sugere-se que a presença das

PMs tenha reduzidos as forças atrativas entre as cadeias da QTS, diminuindo assim a estabilidade térmica das membranas de QTS com PMs.

No estudo de Wang e col.⁷ a estabilidade térmica da QTS com a Zeólita 4A contendo 10% e 30% foram comparadas. Esta comparação evidenciou que as interações entre a QTS e a zeólita 4A foram fracas e afetaram ligeiramente a estabilidade térmica da QTS e pouca diferença foi observado na estabilidade térmica com o aumento da concentração de zeólita 4A de 10% para 30%.



(a) TG

(b) DrTG

Figura 19. Análise termogravimétrica das membranas de QTS e QTS com PMs: (a) TG e (b) Derivada da TG (DrTG).

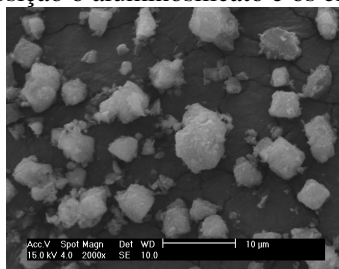
A Tabela 5 mostra as porcentagens de perda de massa a 100 e 140 °C dos termogramas. A membrana de QTS perdeu 6,6 e 11,4% e a membrana de QTS-3A perdeu 4,7 e 9,7% de massa a 100 e 140 °C, respectivamente. As membranas QTS-4A, QTS-13X e QTS-5A perderam as maiores porcentagens de massa, sugere-se que o aumento na perda de massa pode ser atribuído à maior quantidade de água retida na estrutura das PMs.

Tabela 5. Porcentagem de perda de massa a 100 e 140 °C.

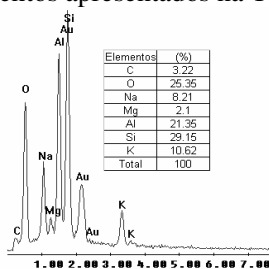
Membranas	100 °C (%)	140 °C (%)
QTS	6,6	11,4
QTS-3A	4,7	9,7
QTS-4A	14,0	17,8
QTS-5A	8,5	13,5
QTS-13X	12,1	17,1

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

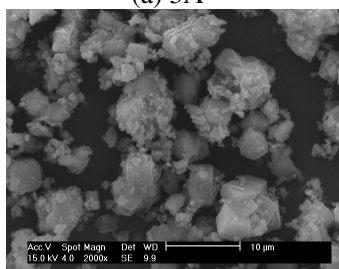
A Figura 20 mostra a as micrografias das PMs 3A, 4A, 5A e 13X obtidas via MEV-EDX. As PMs exibiram partículas com hábito cristalino, homogêneo e compacto, com tamanhos variando entre 3 e 4 μm .⁴² A PM 3A apresentou em sua composição, além do aluminossilicato, Na, K, O, Mg e C, estes dois últimos apresentaram porcentagens muito pequenas. As demais PMs apresentaram na composição o aluminossilicato e os elementos apresentados na Tabela 2.



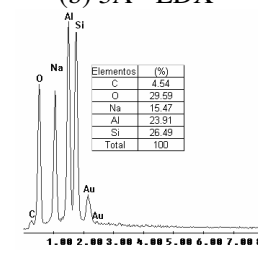
(a) 3A



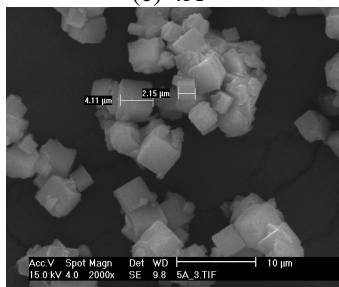
(b) 3A - EDX



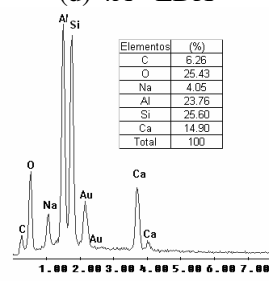
(c) 4A



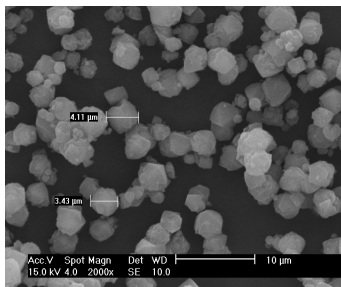
(d) 4A - EDX



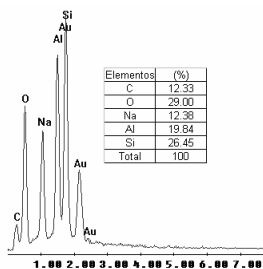
(e) 5A



(f) 5A - EDX



(g) 13X

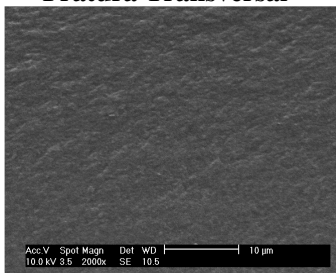


(h) 13X - EDX

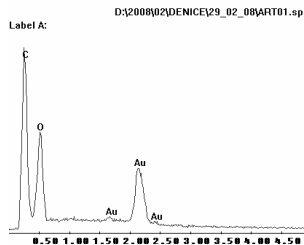
Figura 20. Micrografias obtidas via MEV-EDX das PMs 3A, 4A, 5A e 13X.

A membrana de QTS (Figura 21 (a)) apresentou aspecto homogêneo, liso e compacto com ausência de poros e o EDX apresentou somente C e O na composição elementar. As membranas compósitas de QTS com as PMs 3A, 4A, 5A e 13X (Figura 21 (b), (c) e (d)) apresentaram aspecto liso, compacto, poucas irregularidades, raros microporos e domínios de PMs distribuídas na matriz de QTS.^{7,9,42} Estes domínios podem ser identificados nas regiões mais claras das micrografias. No EDX das membranas de QTS com PMs foi observado a presença de C, O, Si, Al e Na na composição elementar. As membranas de QTS com a PM 3A e 5A também mostraram a presença de K e Ca, respectivamente. Este resultado esta de acordo com a composição elementar da PMs puras. A micrografia da QTS-3A mostrou fissuras na região de incorporação desta PM, isto pode ser atribuído à possível mistura física caracterizada na análise de raios X.

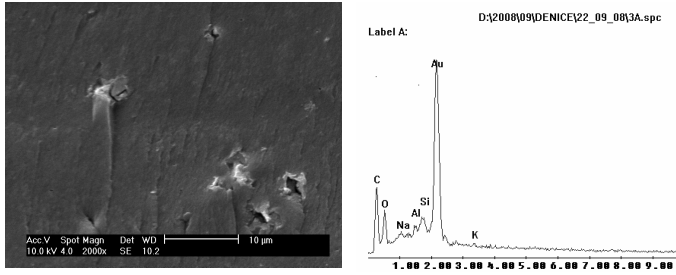
Fratura Transversal



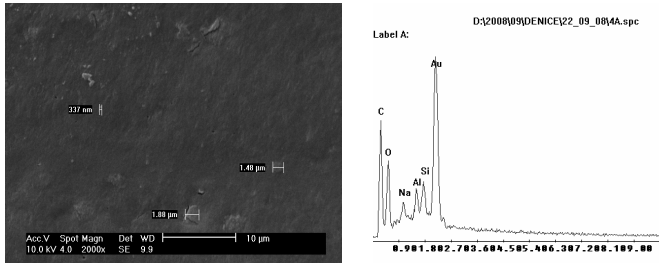
EDX



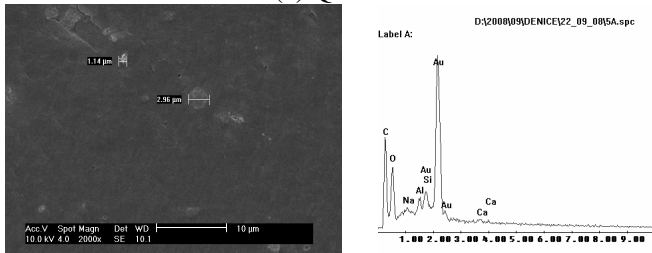
(a) QTS



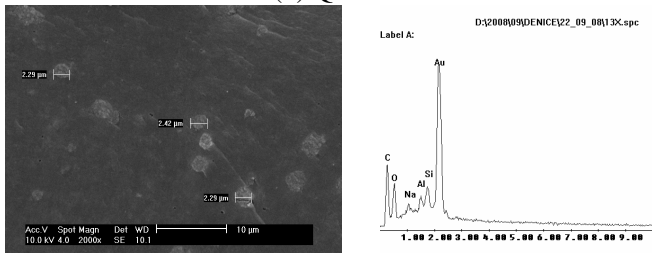
(b) QTS-3A



(c) QTS-4A



(d) QTS-5A



(e) QTS-13X

Figura 21. Micrografias MEV-EDX das membranas de QTS e QTS com PMs.

4.5 Ensaios Mecânicos

Nos ensaios mecânicos de tração foi possível evidenciar que a incorporação das PMs e a reticulação iônica influenciaram nas propriedades mecânicas das membranas de QTS (Tabela 6). O valor da tensão máxima aumentou, enquanto a deformação específica apresentou porcentagens reduzidas para as membranas com PMs. Sugere-se que a presença das PMs promoveu interações eletrostáticas entre as PMs e a QTS, restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas. A restrição da mobilidade gerada pela incorporação das PMs associada ao efeito da reticulação iônica contribuiu para o aumento da força de tensão e redução da deformação. A membrana de QTS-3A apresentou um comportamento mecânico diferenciado, exibindo menores valores de tensão e módulo de elasticidade e maior deformação em relação às demais membranas com PMs. Isto pode ser atribuído a pouca interação entre esta PM e a QTS evidenciado no estudo de difração de raios X, e também às fissuras das observadas no estudo morfológico.

Com relação ao módulo de elasticidade observou-se que as membranas de QTS com PMs elevaram o valor do módulo de elasticidade, caracterizando um aumento na rigidez. A elevação da fragilidade em membranas de QTS e QTS/PVA reticuladas com glutaraldeído também foi observado no estudo de Costa Jr. e Mansur.⁴¹

O efeito de plastificantes em membranas de QTS foi reportado no estudo de Srinivasa e col.¹³ Neste estudo, evidenciou-se que o glicerol plastifica as cadeias da QTS, reduzindo a intensidade das forças intermoleculares e aumentando a mobilidade das cadeias, e desta forma, caracteriza a redução da rigidez do polímero. Entretanto, isto não foi observado para as membranas preparadas neste estudo, pois o efeito da incorporação das PMs e a reticulação iônica predominaram no comportamento mecânico das membranas.

Tabela 6. Propriedades mecânicas das membranas de QTS e QTS com PMs.

Membranas	Tensão Max. (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Elastic. (MPa)
QTS	14,01 ± 1,26	13,09 ± 2,72	204,88 ± 12,48
QTS-3A	10,81 ± 2,17	9,63 ± 1,53	146,24 ± 11,12
QTS-4A	15,23 ± 1,97	7,55 ± 2,35	261,08 ± 19,67
QTS-5A	14,87 ± 1,56	7,72 ± 1,99	254,23 ± 13,05
QTS-13X	15,45 ± 2,54	8,80 ± 1,67	237,12 ± 18,97

4.6. Condutividade Protônica e IEC das membranas

A condutividade protônica e a capacidade de troca iônica das membranas de QTS e membranas compósitas de QTS com PMs são apresentadas na Tabela 7. De acordo com a literatura, o mecanismo de transporte de prótons nas membranas de QTS pode ocorrer pelo Mecanismo de Grotthuss e nas interações eletrostáticas entre os grupos amino (NH_3^+) da QTS e os íons sulfato (SO_4^{2-}) do reticulante.^{1,7,25,43} O transporte dos prótons ocorre principalmente na fase QTS. A presença de partículas de PMs na membrana QTS prolonga o caminho que os prótons devem percorrer, conduzindo a uma redução na condutividade de prótons em relação a membrana de QTS. Outra explicação para a diminuição da condutividade da QTS com PMs, seria a possibilidade de formação de domínios hidratados no interior destes materiais, ou seja, os prótons ficam presos no interior dos domínios das PMs. Isto pode explicar o fato da PM 3A, que apresenta maior afinidade pela água, mostrar o menor valor de condutividade protônica. O maior valor de condutividade protônica foi verificado para a membrana de QTS, seguida em ordem decrescente pelas membranas de QTS-4A, QTS-13X, QTS-5A e QTS-3A.

O maior valor de IEC foi verificado para a membrana de QTS. Entretanto, todas as membranas apresentaram valores próximos, dentro da mesma faixa de grandeza, corroborando com os valores apresentados na literatura.^{9,45} O aumento nos valores de IEC sugerem uma maior quantidade de grupos trocadores de íons presentes na matriz polimérica, os quais são responsáveis pela transferência de prótons. Estes valores podem ser uma aproximação indireta do potencial condutor destas membranas.

A comparação entre os valores de condutividade protônica e IEC das membranas de QTS e QTS com PMs com os valores reportados na literatura para o Nafion mostram que este último apresenta valores consideravelmente elevados em relação a QTS.^{3,43}

Tabela 7. Medidas de condutividade protônica e IEC das membranas.

Membranas	Condutividade Protônica (10^{-2} S cm^{-1})	IEC (mmol g^{-1})
Nafion ^{3,43}	(~9,0)	0,90
QTS	(2,38 ± 0,34)	0,34 ± 0,06
QTS-3A	(1,44 ± 0,13)	0,28 ± 0,09
QTS-4A	(1,81 ± 0,35)	0,31 ± 0,10
QTS-5A	(1,53 ± 0,22)	0,23 ± 0,11
QTS-13X	(1,69 ± 0,28)	0,27 ± 0,15

4.7. Absorção de água e de solução de metanol

A existência de moléculas de água nas membranas afeta significativamente o transporte dos prótons. As estruturas hidratadas e carregadas negativamente são atraídas pelos íons fixos da estrutura polimérica, permitindo o transporte dos prótons.¹⁶ A membrana de QTS absorveu porcentagens elevadas de água em relação à solução de metanol (Tabela 8). Isto se deve ao caráter hidrofílico da QTS. Todas as membranas de QTS com PMs tipo A apresentaram porcentagens de absorção de água próximas, e maior afinidade pela água em relação à solução de metanol. A membrana de QTS-3A absorveu porcentagens de água semelhante à QTS e aproximadamente 50% menos de solução de metanol em relação à QTS. A membrana de QTS-13X absorveu percentuais superiores de solução de metanol em relação à solução de água. Este comportamento pode estar associado com o maior diâmetro médio dos poros da PM 13X, favorecendo a entrada de moléculas de metanol e, também com a maior razão Si/Al, conferindo-lhe um menor caráter hidrofílico.⁷ O comportamento das membranas de QTS/PVA com PMs está de acordo com os resultados medidos para a condutividade protônica e análise térmica, ou seja, as membranas que apresentaram maior potencial de hidratação também apresentaram os maiores valores de condutividade e perderam maiores porcentagens de massa.

A incorporação de partículas inorgânicas elevou o potencial de hidratação das membranas de QTS. No estudo de Wang e col.⁹ foi verificado que a porcentagem de água absorvida está diretamente relacionada com o volume livre entre as cadeias poliméricas. Isto também foi observado por Jiang e col.⁴³

Tabela 8. Porcentagem de água e solução de metanol absorvida pelas membranas de QTS e QTS com PMs.^{7,42}

Membranas	Absorção de água (%)	Absorção de solução de metanol (%)
QTS	77,0 ± 0,14	46,2 ± 0,25
QTS-3A	77,4 ± 0,37	26,4 ± 0,12
QTS-4A	105,4 ± 0,31	52,3 ± 0,18
QTS-5A	98,7 ± 0,28	45,3 ± 0,23
QTS-13X	100,0 ± 0,10	141,3 ± 0,21

4.8. Grau de Intumescimento

A Figura 22 mostra as curvas resultantes do grau de intumescimento obtidas em atmosfera de UR de 98%. Destas medidas observa-se que as membranas estabilizaram o grau de intumescimento em aproximadamente 96 h. As membranas de QTS com PMs apresentaram os mais elevados graus de intumescimento (~60%) em relação a membrana de QTS. Isto pode ser atribuído ao aumento do volume livre entre as cadeias de QTS com a incorporação das PMs, resultando no maior intumescimento destas membranas. Na análise de absorção de água foi observado um comportamento similar, onde as membranas de QTS com PMs evidenciaram os maiores valores de absorção em água.

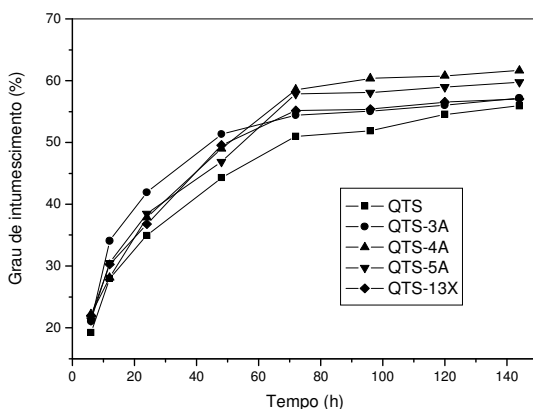


Figura 22. Grau de intumescimento das membranas de QTS e QTS com PMs em UR de 98%.

4.9. Conclusões Parciais

As membranas compósitas de QTS com aproximadamente 12,5% de PMs apresentaram estrutura semicristalina, com distância interatômica reduzidas em relação à membrana de QTS sugerindo interações moleculares. Nos termogramas das membranas de QTS e PMs foram verificadas menores estabilidades térmicas em relação à membrana de QTS, sugere-se que seja devido ao maior grau de hidratação. As membranas de QTS com PMs do tipo A absorveram elevadas porcentagens de água em relação à solução de metanol. A exceção foi a membrana de QTS-13X que absorveu maior porcentagem de solução de metanol. As micrografias mostraram os domínios de PMs

na matriz de QTS. A reticulação iônica e a incorporação das PMs resultaram no aumento da força de tensão e rigidez das membranas compósitas. Maiores valores de condutividade protônica e IEC foram evidenciados para a membrana de QTS sem PMs ($2,38 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$). Para as membranas de QTS com PMs o maior valor de condutividade foi obtido para a membrana de QTS-4A ($1,81 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$). A condutividade protônica não depende somente do nível de hidratação das membranas, já que as membranas de QTS com PMs apresentaram maior nível de hidratação e menores valores de condutividade protônica em relação à membrana de QTS. Os valores de condutividade protônica das membranas de QTS e QTS com PMs são inferiores aos reportados na literatura para o Nafion[®].

CAPÍTULO 5

Membranas de QTS/PVA com PMs

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados do estudo das membranas de QTS/PVA com PMs 3A, 4A, 5A e 13X. O capítulo aborda a influência da adição das PMs na estrutura, propriedades térmicas, mecânicas, morfologia, condutividade protônica, capacidade de troca iônica, absorção de água e de solução de metanol e grau de intumescimento das membranas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difração de Raios X

A Figura 23 mostra os difratogramas de raios X das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs. A membrana QTS/PVA exibiu os principais picos característicos da estrutura semicristalina da QTS em $11,6^\circ$, $18,7^\circ$.^{7,9,25,44} A literatura reporta que o pico de difração da estrutura amorfa do PVA está localizado em torno de 20° .^{25,44} Desta forma, pode-se evidenciar que a incorporação do PVA na QTS contribuiu para elevar o caráter amorfo da blenda. Os difratogramas de raios X das membranas de QTS/PVA com PMs, além de apresentar os halos característicos das membranas QTS/PVA, também mostraram picos entre 30° e 40° atribuídos às PMs puras. Entretanto, nos difratograma de raios X das membranas de QTS com PMs (Capítulo 4) não foi observado os picos referentes à presença das PMs puras nesta região.

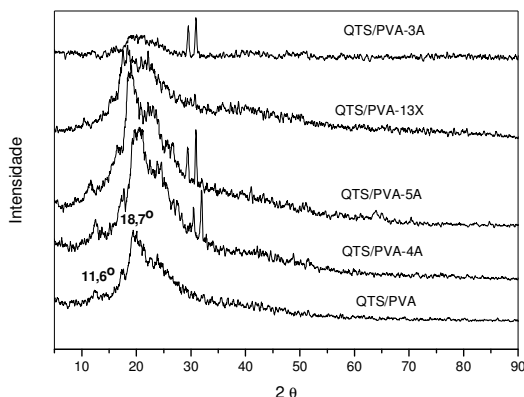


Figura 23. Difratogramas de raios X das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.

Os difratogramas de raios X das membranas de QTS/PVA com partículas de PMs mostram que o halo principal observado 18,7° foi modificado pela incorporação das PMs. As distâncias interatômicas foram estimadas através da Equação (1) e os valores calculados estão apresentados na Tabela 9. A comparação entre as distâncias interatômicas, evidencia que elas diminuíram após a incorporação das PMs 4A, 5A e 13X. Nesta última, a diminuição foi maior, sugerindo uma maior interação da PM 13X e os polímeros QTS/PVA.^{25,44} Para a membrana com a PM 3A, a distância interatômica calculada permaneceu a mesma da membrana de QTS/PVA. Este resultado sugere uma mistura física entre esta e os polímeros. Esta hipótese é suportada pela baixa intensidade e pouca definição dos picos presentes no difratograma de raios X.

Tabela 9. Valores estimados por DRX para as distâncias interatômicas.

Membranas	r (Å) (halo principal)
QTS/PVA	5,12
QTS/PVA-3A	5,12
QTS/PVA-4A	5,06
QTS/PVA-5A	5,06
QTS/PVA-13X	4,04

5.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho das membranas QTS/PVA e QTS/PVA com as PMs são mostrados na Figura 24. As bandas características das membranas de QTS/PVA são observadas na faixa de $3600-3200\text{ cm}^{-1}$, as quais correspondem à deformação axial dos grupos hidroxila e amina. As bandas em $2928-2853\text{ cm}^{-1}$, são atribuídas ao estiramento C-H; a banda 1732 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento C=O do sal de acetato residual da QTS e do PVA. As absorções em aproximadamente 1650 e 1568 cm^{-1} correspondem às deformações das bandas da amida I e amida II.^{4,7,9,41-43} As bandas localizadas próximas de 1425 , 1375 e 1250 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos CN e, com exceção da banda de 1250 cm^{-1} , estas bandas também podem ser atribuídas aos estiramentos CH. As bandas em 1099 e 1042 cm^{-1} correspondem aos estiramentos C-O e -C-OH.⁴⁴

Como reportado no Capítulo 4, as membranas de QTS/PVA com PMs podem exibir bandas em aproximadamente 1130 cm^{-1} , associadas às vibrações simétricas e assimétricas do estiramento do Si-O. Além desta, também pode ser observada a banda característica SO_4^{2-} (1130 cm^{-1}).⁹ Tendo em vista a proximidade destas bandas, sugere-se uma sobreposição de bandas nesta região.

Os pequenos deslocamentos observados, principalmente, para a membrana de QTS/PVA-13X em aproximadamente 1603 e 1941 cm^{-1} em relação a QTS/PVA sugerem interações.⁷ Os espectros da membrana QTS/PVA-13X sugerem que a diminuição de intensidade observada pode ser atribuída ao aumento da razão Si/Al desta PM. Essa hipótese é corroborada pelos resultados reportados por Wang e col.,⁷ que observaram uma redução na intensidade das bandas no espectro infravermelho de membranas de QTS com PMs proporcional ao aumento da razão Si/Al das PMs. Para membrana de QTS/PVA-3A, a diminuição de intensidade das bandas pode estar relacionada com uma possível mistura física entre a PM 3A e os polímeros, conforme sugere o difratograma de raios X.

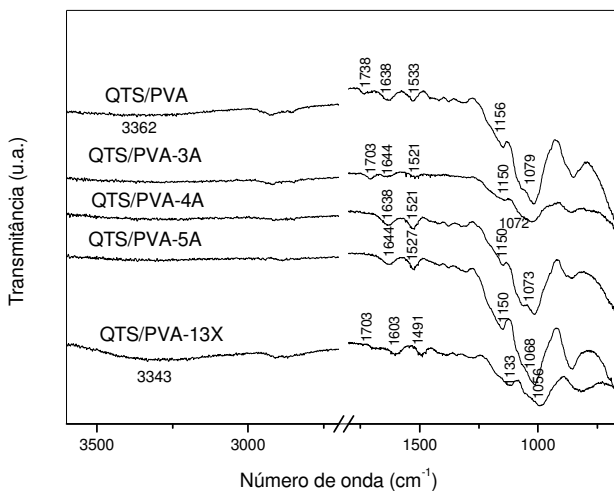
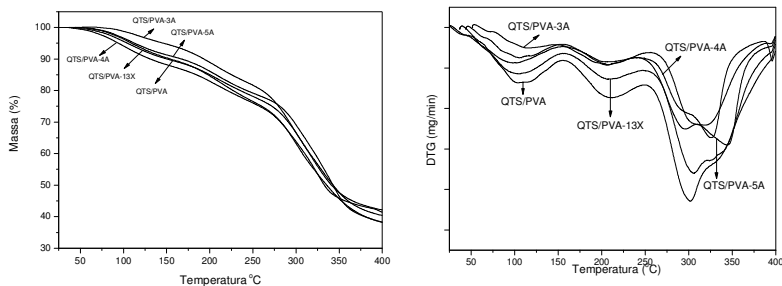


Figura 24. Espectro no infravermelho das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.

5.3. Análises Termogravimétricas

A Figura 25 (a) mostra os termogramas da membrana de QTS/PVA e as membranas de QTS/PVA com as PMs. A Figura 25 (b) mostra a DrTG e na inflexão da TG observa-se três estágios de degradação. O primeiro estágio, entre 50 e 150 °C, pode ser atribuído à desidratação e também ao início da degradação do plastificante. O segundo estágio, em aproximadamente 200 °C corresponde ao início da degradação da cadeia principal da QTS. O terceiro estágio acima de 300 °C, também pode ser atribuído a degradação da cadeia principal da QTS e o início da degradação do PVA. Observou-se que a presença das PMs não afetou significativamente a estabilidade térmica da QTS.



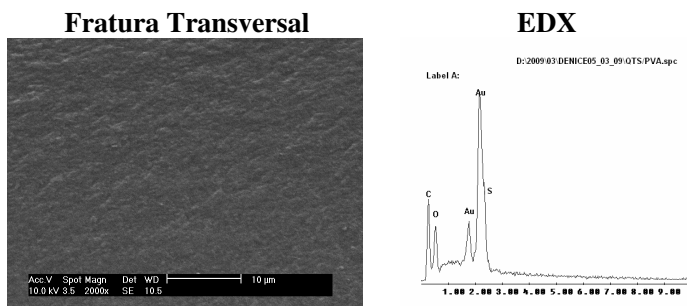
(a) TG

(b) DrTG

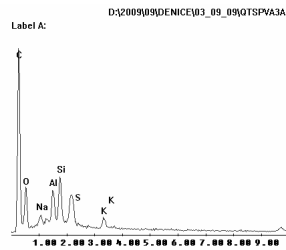
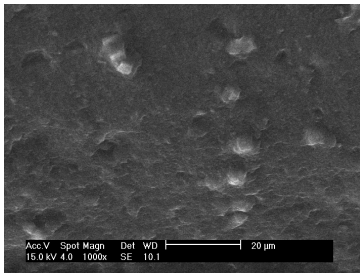
Figura 25. Análise termogravimétrica da QTS/PVA e QTS/PVA com PMs (a) TG e (b) DrTG.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

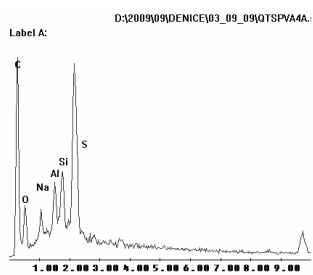
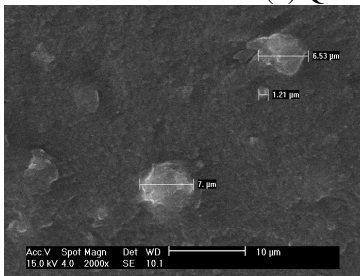
A Figura 26 revela micrografias obtidas via MEV da secção transversal das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs. Nestas micrografias pode-se observar que as membranas apresentaram morfologia compacta, sem poros e com domínios de PMs.^{4,7,9,25,45} Pode-se concluir que a morfologia das membranas foi afetada pela incorporação das PMs. A presença dos domínios das partículas de PMs nas membranas (pequenas quantidades de fases cristalinas remanescentes das PMs) pode ser verificada através de alguns picos estreitos, vistos nos difratogramas de raios X das membranas de QTS/PVA com PMs (Figura 26). O EDX das membranas mostrou a composição elementar concordando com a composição elementar das membranas (Figura 20).



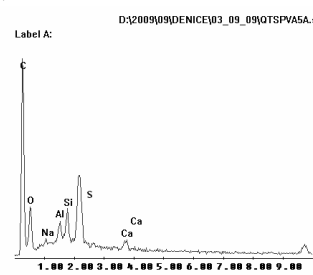
(a) QTS/PVA



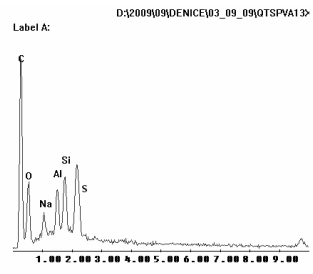
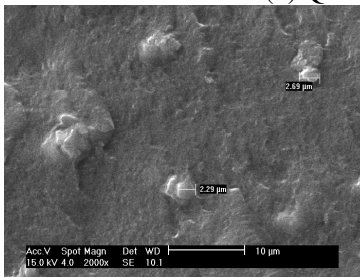
(b) QTS/PVA-3A



(c) QTS/PVA-4A



(d) QTS/PVA-5A



(e) QTS/PVA-13X

Figura 26. Micrografia da fratura transversal das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.

5.5. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas foram influenciadas pela adição do PVA e das PMs (Tabela 10). Na comparação entre as propriedades mecânicas das membranas de QTS pura (Capítulo 4) e a membrana de QTS/PVA pode-se evidenciar que o PVA plastificou a QTS, promovendo o aumento da deformação e redução da força de tensão e rigidez.

A incorporação das PMs nas membranas de QTS/PVA contribuiu para elevar os valores de tensão e rigidez das membranas enquanto a deformação foi reduzida. Verificou-se que a membrana de QTS/PVA-3A apresentou tensão e módulo pouco elevado e reduziu a deformação em relação à membrana de QTS/PVA, justificando a possível mistura física entre estas matérias.

O módulo de elasticidade das membranas de QTS/PVA com PMs apresentou valores elevados em relação a QTS/PVA, caracterizando o aumento na rigidez. Estes resultados sugerem que os aumentos na rigidez está associado às ligações iônicas resultantes da reticulação e das interações eletrostáticas entre os polímeros e as PMs, restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas. Similar comportamento foi observado por Cui e col.⁴⁵ para compósitos de QTS. Em outro estudo reportado por Costa Jr. e Mansur,⁴¹ foi observado que o aumento do módulo de elasticidade é proporcional ao aumento do teor de QTS e do reticulante, caracterizando o aumento da fragilidade do material.

Tabela 10. Propriedades mecânicas das membranas QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.

Membranas	Tensão Max. (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Elastic. (MPa)
QTS/PVA	7,85 ± 1,50	52,93 ± 7,04	85,01 ± 10,89
QTS/PVA-3A	8,86 ± 1,07	49,13 ± 9,71	98,78 ± 9,27
QTS/PVA-4A	11,42 ± 2,56	30,47 ± 8,05	138,18 ± 11,02
QTS/PVA-5A	10,67 ± 0,95	33,85 ± 11,91	137,02 ± 10,72
QTS/PVA-13X	9,87 ± 1,55	22,07 ± 8,75	142,93 ± 9,13

5.6. Condutividade Protônica e IEC

A Figura 27 mostra um esquema proposto para o mecanismo de condutividade protônica das membranas de QTS/PVA-PMs, onde as PMs ocupam os espaços entre as cadeias dos polímeros. A presença de partículas de PMs entre as cadeias poliméricas pode prolongar o caminho que os prótons devem percorrer, conduzindo a uma redução na condutividade de prótons. Outra explicação para a diminuição da

condutividade das membranas com PMs, seria a possibilidade de formação de domínios hidratados próximos das partículas de PMs, ou seja, os prótons ficam presos nos domínios das PMs.

Os valores de condutividade protônica e de capacidade de troca iônica (IEC) das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs estão listados na Tabela 11. Neste estudo, os resultados mostraram que as membranas de QTS/PVA com PMs apresentaram valores de condutividade protônica próximos da membrana de QTS/PVA. Desta forma, pode-se sugerir que o PVA contribuiu para elevar a capacidade de hidratação das membranas em relação à QTS pura.

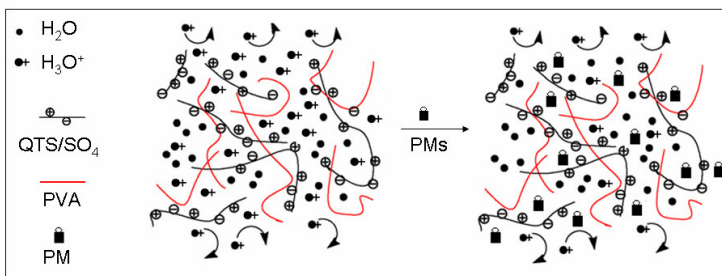


Figura 27. Esquema proposto para o mecanismo de condutividade protônica da QTS/PVA-PM.

A membrana de QTS/PVA-4A apresentou o maior valor de condutividade protônica e de IEC. Os valores de IEC apresentaram a seguinte ordem decrescente para as membranas de: QTS/PVA-4A > QTS/PVA > QTS/PVA-3A > QTS/PVA-13X > QTS/PVA-5A. Entretanto, considerando o desvio padrão, estes valores são próximos, podendo ser considerados similares. Os valores de IEC determinados corroboram com os valores reportados na literatura.^{7,9,25,43-45}

A comparação entre os valores de condutividade protônica e IEC das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs com os valores reportados na literatura para o Nafion mostrou que este último apresenta valores consideravelmente elevados.^{3,43}

Tabela 11. Condutividade protônica e IEC das QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.

Membranas	Condutividade Protônica ($\times 10^{-2}$ S cm^{-1})	IEC (mmol g^{-1})
Nafion ^{3,43}	(9,0)	0,90
QTS/PVA	(1,69 \pm 0,15)	0,28 \pm 0,09
QTS/PVA-3A	(1,27 \pm 0,23)	0,26 \pm 0,08
QTS/PVA-4A	(2,25 \pm 0,22)	0,30 \pm 0,11
QTS/PVA-5A	(1,58 \pm 0,35)	0,23 \pm 0,09
QTS/PVA-13X	(1,73 \pm 0,27)	0,25 \pm 0,06

5.7. Absorção de água e solução de metanol

Na Tabela 12 estão listados valores das porcentagens de absorção de água e solução de metanol das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs. A membrana de QTS/PVA absorveu maior percentual de água em relação à solução de metanol. Isto pode estar associado com a elevada afinidade da membrana de QTS/PVA com a água.^{9,44} As membranas de QTS/PVA com as PMs do tipo A, de maior caráter hidrofílico, apresentaram maior afinidade com a água em relação a solução de metanol. A membrana QTS/PVA-13X apresentou maior afinidade pela solução de metanol que as demais membranas. Entretanto, em relação às demais PMs do tipo A, a PM 13X absorveu um percentual maior de solução de metanol. Este comportamento pode estar associado com o maior diâmetro médio dos poros da PM 13X, favorecendo a entrada de moléculas de metanol e, também com a maior razão Si/Al, conferindo-lhe um menor caráter hidrofílico.⁷

Comparando a porcentagem de absorção de água e solução de metanol das membranas de QTS e QTS/PVA verificou-se que o PVA contribuiu para elevar o nível de hidratação das membranas. Isto pode ser justificado com a hipótese do aumento do volume livre entre as cadeias e também ao aumento do número de grupos polares no material.

Tabela 12. Porcentagens de absorção de água e de solução de metanol nas membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs.

Membranas	Absorção de H ₂ O (%)	Absorção de H ₂ O/Metanol (%)
QTS/PVA	112,2 ± 2,1	57,1 ± 1,3
QTS/PVA-3A	96,9 ± 1,9	40,2 ± 1,7
QTS/PVA-4A	105,4 ± 1,2	62,7 ± 1,5
QTS/PVA-5A	94,8 ± 1,9	46,2 ± 0,9
QTS/PVA-13X	105,7 ± 2,3	86,6 ± 2,1

5.8. Grau de Intumescimento

A Figura 28 apresenta as curvas do grau de intumescimento medidas em atmosfera de UR controlada de 98%. Destas medidas observa-se que as membranas atingiram um intumescimento máximo em 96 h e estabilizaram com um grau de intumescimento entre 60 e 65%. As membranas QTS/PVA QTS/PVA-4A apresentaram o maior grau de intumescimento.

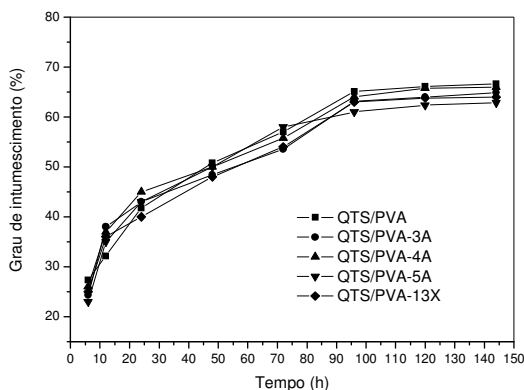


Figura 28. Grau de intumescimento das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PM em UR de 98%.

5.9. Conclusões Parciais

Foram preparadas membranas de QTS/PVA (1:1) e membranas de QTS/PVA com incorporação de 13% em massa das PMs 3A, 4A, 5A e 13X e reticuladas com ácido sulfúrico. Os difratogramas de raios X mostraram que as distâncias interatômicas diminuem com a incorporação das PMs 4A, 5A e 13X. A maior redução ocorreu com a

incorporação da PM 13X. Os resultados da análise térmica mostraram que a incorporação do PVA nas membranas QTS modificou a degradação térmica, entretanto não afetou significativamente a estabilidade térmica. A morfologia das membranas com PMs apresentou domínios das partículas de PMs. Os resultados dos ensaios mecânicos sugerem que o PVA atuou como plastificante para as membranas de QTS. A incorporação das PMs nas membranas QTS/PVA causa um aumento na rigidez e força de tensão e reduz a deformação. As membranas de QTS/PVA e QTS/PVA com PMs absorveram maiores porcentagens de água em relação à solução de metanol. A membrana de QTS/PVA-13X absorveu porcentagens de solução de metanol superior às demais membranas com PMs. A condutividade protônica das membranas de QTS/PVA com PMs 4A e 13X apresentou valores de condutividade próximos ($\sim 2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$), os quais são ligeiramente maiores em relação aos valores evidenciados para as membranas QTS/PVA, QTS/PVA-5A e QTS/PVA-3A. A membrana de QTS/PVA-4A apresentou maior valor de IEC.

CAPÍTULO 6

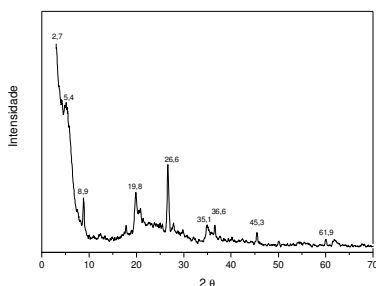
Membranas Compósitas de QTS com MMT e TiO₂

No capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados do estudo das membranas de QTS com MMT K-10 e KSF e partículas de TiO₂. O capítulo aborda a influência da incorporação de MMT e partículas de TiO₂ na estrutura, propriedades térmicas, morfologia, condutividade protônica, IEC, absorção de água e solução de metanol e grau de intumescimento das membranas.

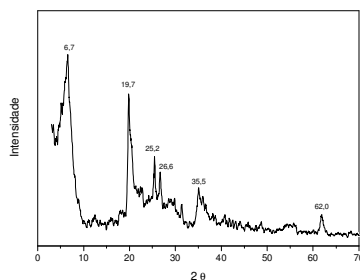
RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Difração de Raios X

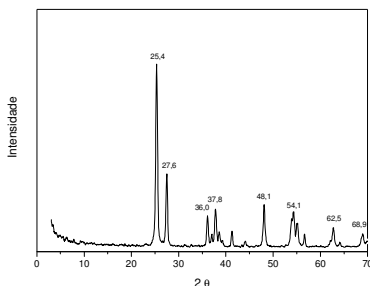
A Figura 29 (a), (b) e (c) mostra os difratogramas de raios X das MMT KSF e K-10 (comerciais) e partículas de TiO₂ (preparadas de acordo com o item 3.1.d. do Capítulo 3). No difratograma de raios X do TiO₂ observou-se a formação da fase única e cristalina (anatásio), como observado por Costa e col.,⁵⁷ cujos picos de difração correspondentes estão identificados no espectro de difração. De acordo com a literatura,⁵⁷ o difratograma de raios X com picos de difração com considerável alargamento, indicam uma característica nanométrica das partículas de TiO₂. O tamanho médio do cristalito (L) foi determinado usando a Equação de Scherrer (Equação 2) e o valor obtido nos cálculos foi de 0,57 nm.



(a) K-10



(b) KSF



(c) TiO_2

Figura 29. Difratoograma de raios X das MMT (K-10 e KSF) e TiO_2 .

Nos difratogramas de raios X das membranas compósitas de QTS com as MMT e TiO_2 (Figura 30) observaram-se os picos característicos da QTS, com um halo principal em $18,7^\circ$ e outro em $11,5^\circ$. Desta forma, pode-se verificar que a incorporação das MMT (K-10 e KSF) e TiO_2 na QTS mostrou aspecto semicristalino, cujos picos de difração correspondentes estão identificados nos difratogramas. Os vários picos estreitos, de baixa intensidade, vistos nos difratogramas de raios X das membranas compósitas, sugerem que elas contêm pequenas quantidades de fases cristalinas, como observado nos picos de difração em $26,6^\circ$, que evidenciam a presença das MMT,⁷⁶ sendo que estes picos aumentaram de intensidade proporcionalmente com aumento da concentração de MMT. No difratograma de raios X da membrana de QTS/ TiO_2 , foi verificado a presença do pico em $25,4^\circ$, que corresponde a fase cristalina das partículas de TiO_2 .⁵⁷

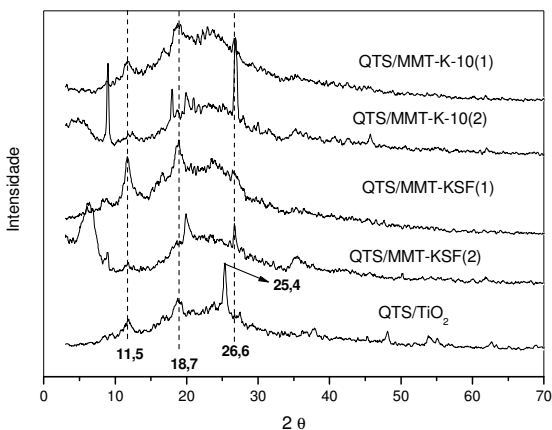


Figura 30. Difratogramas de raios X das membranas compósitas de QTS com MMT e partículas de TiO_2 .

No Capítulo 4, foi mostrado o difratograma de raios X da membrana de QTS e a distância interatômica determinada para esta membrana foi de 5,13 Å. A Tabela 13 mostra as distâncias interatômicas para as membranas compósitas de QTS com MMT e TiO_2 . A comparação entre as distâncias interatômicas indica que estas diminuíram após a incorporação das MMT e partículas de TiO_2 nas membranas de QTS. Isto sugere a presença de interações entre as MMT e a QTS, e também a adsorção do TiO_2 com a QTS diminuem os comprimentos das ligações da QTS entre as cadeias, restringindo a mobilidade da QTS.^{1,25,70}

Tabela 13. Valores estimados para as distâncias interatômicas.

Membranas	r (Å) (halo principal)
QTS/MMT-K-10(1)	4,85
QTS/MMT-K-10(2)	4,61
QTS/MMT-KSF(1)	4,85
QTS/MMT-KSF(2)	4,86
QTS/ TiO_2	4,67

6.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho das membranas de QTS com a MMT (K-10 e KSF) e TiO_2 (Figura 31) apresentaram as bandas características da QTS, as quais já foram descritas no Capítulo 4. Comparando os espectros pode-se observar que a influência da incorporação das MMT K-10 e KSF aparecem na forma de pequenos deslocamentos das bandas para menores números de onda. Sugere-se que estes deslocamentos são devido às interações entre a QTS e as MMT.⁷ A membrana compósita de QTS com TiO_2 também exibiu deslocamentos das bandas para menores números de onda. As bandas da amida I e II foram deslocadas de $1631\text{-}1533\text{ cm}^{-1}$ na membrana de QTS para $1613\text{-}1524\text{ cm}^{-1}$ nas membranas QTS/ TiO_2 , também evidenciando interações entre a QTS e o TiO_2 . Estes resultados concordam com os resultados dos difratogramas de raios X destas membranas compósitas.

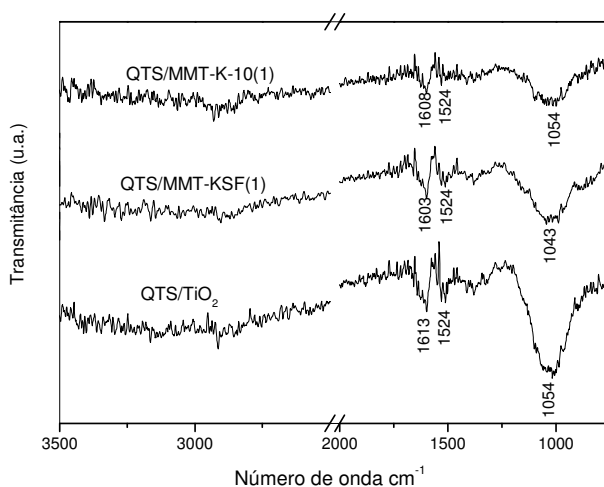


Figura 31. Espectros no infravermelho das membranas de QTS com MMT (K-10 e KSF) e TiO_2 .

6.3. Análises Termogravimétricas

Os termogramas das membranas compósitas de QTS com MMT (K-10 e KSF) e TiO_2 (Figura 32 (a)) exibiram os estágios de degradação característicos da QTS, já discutidos no Capítulo 4.⁷ Os resultados sugerem que a membranas com a MMT K-10 perderam menores porcentagens de massa no primeiro estágio de degradação comparado com as membranas com a MMT KSF. Isto pode significar que a membrana de QTS/MMT-K-10 retém menor quantidade de água, resultando na redução da massa perdida em relação às demais membranas. Nos termogramas verificou-se que as membranas de QTS/MMT-KSF(1) e QTS/ TiO_2 além de concentrar porcentagens elevadas de água em relação as demais composições de membranas, também contribuíram para elevar a estabilidade térmica no segundo estágio de degradação, como evidenciado na inflexão do gráfico da derivada da TG (Figura 32 (b)).

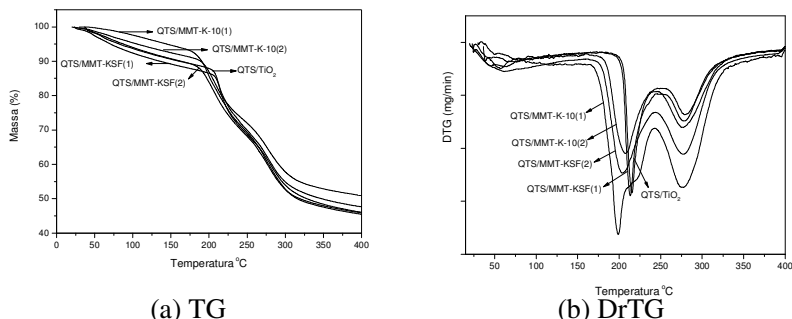


Figura 32. Termogramas das membranas de QTS com MMT e TiO_2 .(a) TG e (b) DrTG.

Na Tabela 14 as membranas compósitas QTS/MMT-K-10(1) e (2) perderam 4,74% e 6,92% de massa a 140 °C, respectivamente, enquanto, as membranas compósitas de QTS/MMT-KSF(1) e (2) perderam 10,23% e 8,61% de massa a 140 °C, respectivamente. Os resultados sugerem que a membrana compósita com MMT KSF absorve maiores porcentagens de água. A membrana de QTS/ TiO_2 apresentou comportamento térmico semelhante às membranas de QTS com MMT-KSF(2), em 140 °C perdeu 8,89% de massa. As partículas de TiO_2 interagem com a QTS e permitem coordenação do óxido com moléculas de água. Este processo conduz a um a transferência de prótons e as partículas de TiO_2 contribuem para elevar a estabilidade térmica no segundo estágio de degradação.

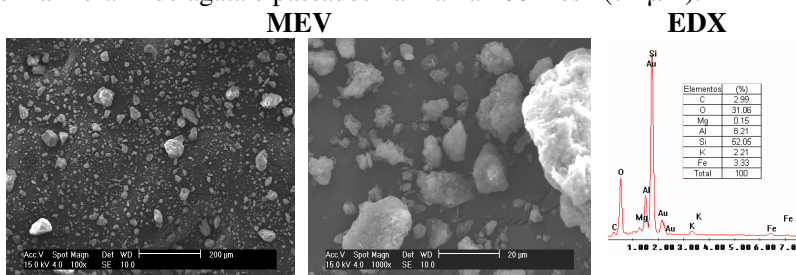
Tabela 14. Porcentagem de perda de massa a 100 e 140 °C.

Membranas	100 °C (%)	140 °C (%)
QTS/MMT-K-10(1)	2,21	4,74
QTS/MMT-K-10(2)	4,60	6,92
QTS/MMT-KSF(1)	7,56	10,23
QTS/MMT-KSF(2)	5,94	8,61
QTS/TiO ₂	6,36	8,89

6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 33 mostra as micrografias e as composições obtida via MEV-EDX das MMT e do TiO₂. Pode-se observar uma ampla distribuição no tamanho dos aglomerados, o que comprova que os aglomerados apresentam tamanhos bastante heterogêneos. Na análise de EDX foi possível evidenciar que a composição da MMT KSF apresentou além de Mg, O, Al, Si, Ca e Fe, 15% de S. A presença do S foi comprovada nas especificações do fabricante, que descreve a presença de partículas de H₂SO₄ na superfície da MMT KSF. O mesmo não ocorre com a MMT K-10.

Os aglomerados de TiO₂ com ampla distribuição de tamanho, entre 10 µm e 400 nm, aparentaram características de aglomerados duros (formados por forças primárias). Entretanto, observou-se, experimentalmente que os aglomerados de TiO₂ obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos são de características moles (formados por forças fracas de Van der Waals), pois são facilmente desaglomerados em almofariz de ágata e passados na malha 200 mesh (74 µm).⁵⁷



K-10

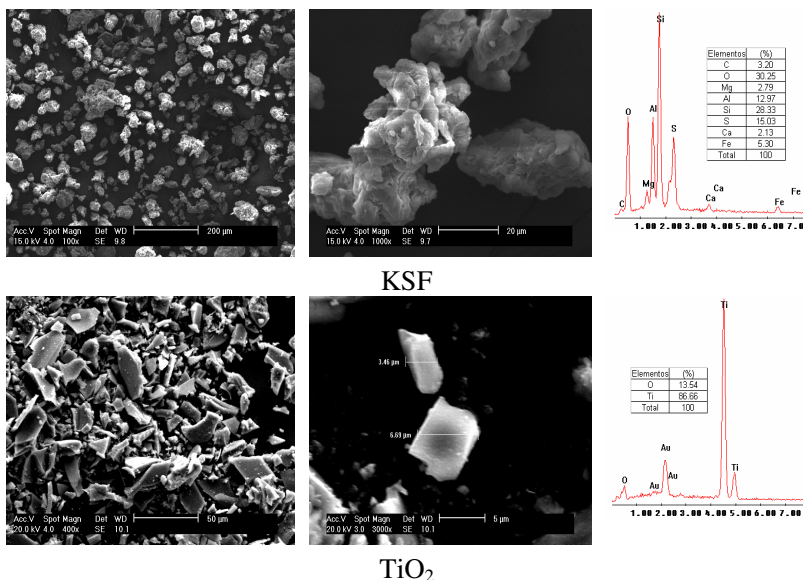
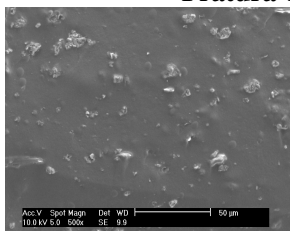


Figura 33. Micrografias (MEV-EDX) das MMT K-10 e KSF e do TiO₂.

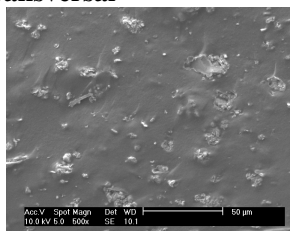
A Figura 34 mostra as micrografias da fratura transversal obtidas via MEV para as membranas compósitas de QTS com MMT (K-10 e KSF) e partículas de TiO₂. Para as micrografias das membranas QTS/MMT-K-10(1) e QTS/MMT-K-10(2) (Figura 34 (a) e (b)) verificou-se uma morfologia composta pela fase polimérica da QTS, na qual os aglomerados de MMT K-10 estão distribuídos aleatoriamente. No EDX desta membrana (Figura 34 (c)) verificou-se a presença do S, devido à reticulação dos filmes com ácido sulfúrico. As membranas compósitas de QTS/MMT-KSF(1) e (2) (Figura 34 (d) e (e)) apresentaram uma morfologia compacta com domínios da MMT-KSF, sugere-se que a MMT-KSF apresentou menor dispersão na matriz polimérica. No EDX desta membrana (Figura 34 (f)) apresentou elevada porcentagem de S em relação à MMT-K-10, evidenciando a presença do S contido na MMT-KSF e também resultante da reticulação iônica. A comparação entre a elevada densidade de partículas de MMT-K-10 distribuídas nas membranas de QTS e a menor concentração das partículas de MMT-KSF pode justificar a diferença na estabilidade térmica destas membranas.

Por fim, a membrana compósita de QTS/TiO₂ (Figura 34 (g) e (h)) apresentou uma morfologia característica da QTS com os domínios dos aglomerados de micropartículas de TiO₂ e o EDX comprovou a presença de 13,10% de Ti e 7,62% de S (reticulação iônica), na composição da membrana.

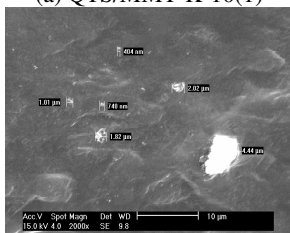
Fratura Transversal



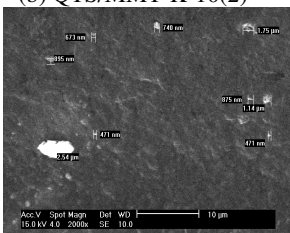
(a) QTS/MMT-K-10(1)



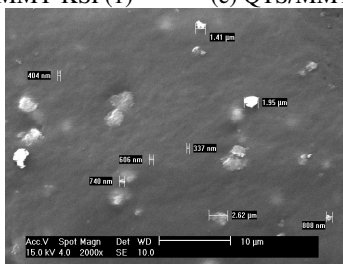
(b) QTS/MMT-K-10(2)



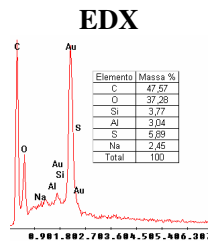
(d) QTS/MMT-KSF(1)



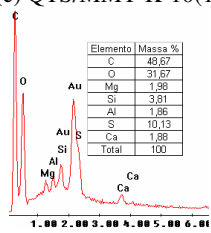
(e) QTS/MMT-KSF(2)



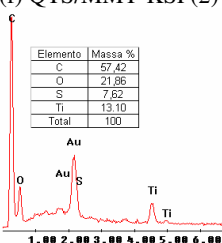
(g) QTS/TiO₂



(c) QTS/MMT-K-10(1)



(f) QTS/MMT-KSF(2)



(h) QTS/TiO₂

Figura 34. Micrografias da fratura transversal das membranas compósitas de QTS com MMT e TiO₂.

6.5. Medidas de Condutividade Protônica e IEC

Na Tabela 15 são mostrados os valores de condutividade protônica e capacidade de troca iônica das membranas compósitas de QTS com MMT e TiO₂. Nesta Tabela, evidenciou-se que a membrana de QTS/MMT-KSF(1) e a QTS/TiO₂ apresentaram os valores mais elevados de condutividade protônica, possivelmente, devido à maior

capacidade de hidratação da membrana com MMT KSF e a coordenação do TiO_2 com moléculas de água, favorecendo o transporte de prótons. Verificou-se que o aumento na concentração da MMT resultou na redução da condutividade protônica. Este resultado corrobora com o estudo de Hassini-Sadrabadi e col.⁶⁶, o qual reportou que o aumento da concentração de MMT-K-10 reduz o valor da condutividade protônica, devido à presença das partículas de MMT entre as cadeias poliméricas e também devido à redução de grupos SO_3^- por unidade de volume das cadeias poliméricas. Neste estudo, a membrana de Nafion[®] biofuncionalizada com QTS e 10% de MMT-K-10 e a membrana de Nafion[®] com 10% MMT umidificada apresentaram valores de condutividade protônica a temperatura ambiente de $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente.

A capacidade de troca iônica também apresentou maiores valores para as membranas com MMT-KSF e depois, para a membrana com TiO_2 e por último, a membrana com MMT-K-10. Estes resultados estão de acordo com os resultados da análise termogravimétrica que aponta a membrana com MMT-KSF com maior potencial de hidratação.

Tabela 15. Medidas de condutividade protônica e IEC das membranas de QTS e MMT e TiO_2 .

Membranas	Condutividade Protônica ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)	IEC (mmol g^{-1})
QTS/MMT-K-10(1)	$0,65 \pm 0,11$	$0,19 \pm 0,12$
QTS/MMT-K-10(2)	$0,80 \pm 0,14$	$0,29 \pm 0,09$
QTS/MMT-KSF(1)	$1,87 \pm 0,21$	$0,39 \pm 0,07$
QTS/MMT-KSF(2)	$1,15 \pm 0,16$	$0,35 \pm 0,12$
QTS/ TiO_2	$1,68 \pm 0,18$	$0,49 \pm 0,14$

6.6. Absorção de água e de solução de metanol

As porcentagens de absorção de água e de solução de metanol pelas membranas compósitas estão apresentadas na Tabela 16. Todas as membranas compósitas apresentaram maiores porcentagens de absorção de água em relação à solução de metanol. As membranas de QTS/MMT-KSF e QTS/ TiO_2 apresentaram valores mais elevados em comparação com as membranas de QTS/MMT-K-10. A membrana de QTS/ TiO_2 apresentou valores de absorção elevados tanto para a água como para a solução de metanol. Isto justifica a elevada condutividade protônica desta membrana compósita. Estes resultados concordam com os resultados obtidos na análise térmica e condutividade.

Tabela 16. Porcentagens de água e solução de metanol absorvidas pelas membranas de QTS com MMT e TiO₂.

Membranas	Absorção de H ₂ O (%)	Absorção de H ₂ O/Metanol (%)
QTS/MMT-K-10(1)	36,4 ± 0,26	24,2 ± 0,23
QTS/MMT-K-10(2)	39,6 ± 0,16	28,1 ± 0,14
QTS/MMT-KSF(1)	57,3 ± 0,12	43,6 ± 0,31
QTS/MMT-KSF(2)	55,3 ± 0,27	40,5 ± 0,17
QTS/TiO ₂	50,4 ± 0,29	45,2 ± 0,19

6.7. Grau de Intumescimento

No grau de intumescimento em umidade relativa de 98% foi observado (Figura 35) que as membranas não atingiram a estabilidade até 144 h. Neste intervalo de tempo as membranas de QTS/MMT-KSF(1) e QTS/TiO₂ mostraram o maior grau de intumescimento (~27%), seguida das membranas de QTS/MMT-KSF(2), QTS/MMT-K-10(2), e QTS/MMT-K-10(1) que intumesceram 25%, 23% e 22% respectivamente. Estes resultados corroboram o resultado de absorção de água, estabilidade térmica e condutividade prótonica.

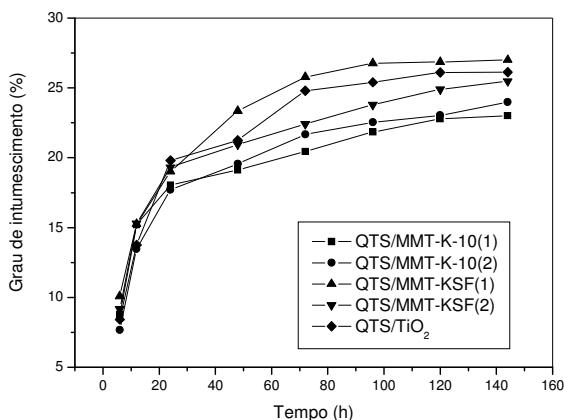


Figura 35. Grau de intumescimento das membranas de QTS com MMT e TiO₂.

6.8. Conclusões Parciais

Foram preparadas membranas compósitas de QTS e incorporado MMT K-10 e KSF nas proporções de 12,5% e 22% e 12,5% TiO_2 em massa. No difratograma de raios X das membranas compósitas verificou-se que a incorporação das MMT K-10 e KSF e TiO_2 na QTS resultou numa mistura semicristalina. A comparação entre as distâncias interatômicas evidencia que estas diminuíram após a incorporação das MMT e o TiO_2 . Os espectros de FTIR confirmaram pequenos deslocamentos das bandas da amida I e II da QTS para menores números de ondas. Os termogramas das membranas compósitas sugerem que a membranas QTS/MMT-K-10 perdeu menor porcentagem de massa em relação à membrana de QTS/MMT-KSF. Este resultado foi confirmado com a análise de absorção de água e solução de metanol e de grau de intumescimento que apontou as membranas de QTS/MMT-KSF com maior potencial de absorção de água e de solução e metanol, assim como a membrana de QTS/ TiO_2 . No MEV-EDX observou-se elevado número de partículas de MMT-K-10 distribuídas nas membranas de QTS e menor densidade de micropartículas de MMT-KSF. Os valores mais elevados de condutividade protônica foram evidenciados para as membranas compósitas de QTS/MMT-KSF. A membrana de QTS/ TiO_2 também apresentou valor elevado de condutividade protônica devido à capacidade de TiO_2 coordenar com a água.

CAPÍTULO 7

Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

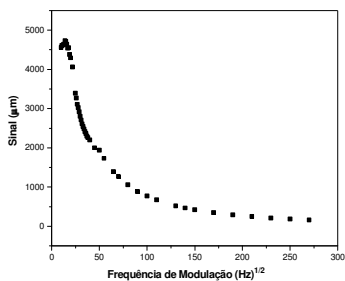
No capítulo 7 são apresentados e discutidos os resultados da análise de Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (difusividade e condutividade térmica) das membranas de QTS/PVA e QTS/TiO₂.

7.1. Difusividade Térmica

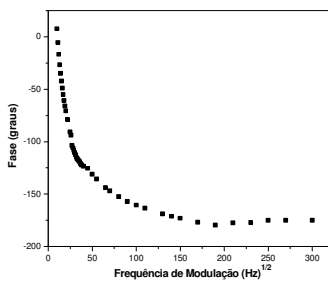
A determinação das propriedades térmicas de um polímero é fundamental em muitos processos e projetos de engenharia. A difusividade térmica (α), em particular, é importante para prever as propriedades no estado não-estacionário, como no aquecimento e resfriamento de um polímero, sendo uma propriedade fundamental no processo de moldagem por injeção, para a determinação do tempo de ciclo de moldagem e processamento térmico.

A difusividade térmica (α) é dependente da composição, de variáveis microestruturais e de condições de processamento dos materiais.^{68,69} Assim, este parâmetro físico pode ser usado para estudar materiais produzidos por diferentes técnicas. Esta propriedade permite prever a velocidade da penetração de calor no interior dos materiais.

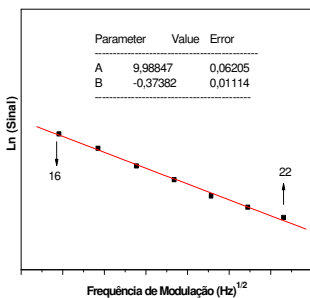
Nas Figuras 36 e 37 (a) e (b) observa-se um comportamento linear da intensidade do sinal e fase para as membranas de QTS/PVA e QTS/TiO₂ onde ambos os coeficientes lineares (b) apresentam valores muito próximos para frequências menores que 30 Hz, implicando que a contribuição ao sinal acústico da difusão térmica é predominante neste intervalo, a difusividade térmica nesta região de frequência é calculada através da Equação (11).^{68,69} O coeficiente angular da reta ajustada aos pontos dos índices (16 a 22) e (20 a 26) das Figuras 36 e 37 (c) e (d), resultam em uma $\alpha = 2,860 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e $4,127 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ para membranas de QTS/PVA e QTS/TiO₂, respectivamente.



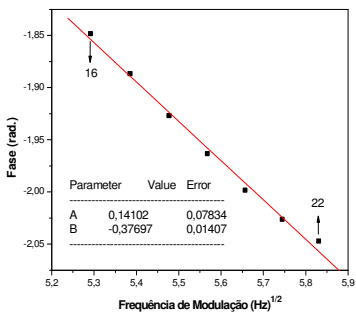
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 36. Apresenta os gráficos das medidas de espectroscopia fotoacústica para membrana de QTS/PVA: a) gráficos do sinal (μm) vs. $f^{1/2}$, b) Fase (graus) vs. $f^{1/2}$, c) \ln sinal vs. $f^{1/2}$ e d) fase (rad) vs. $f^{1/2}$.

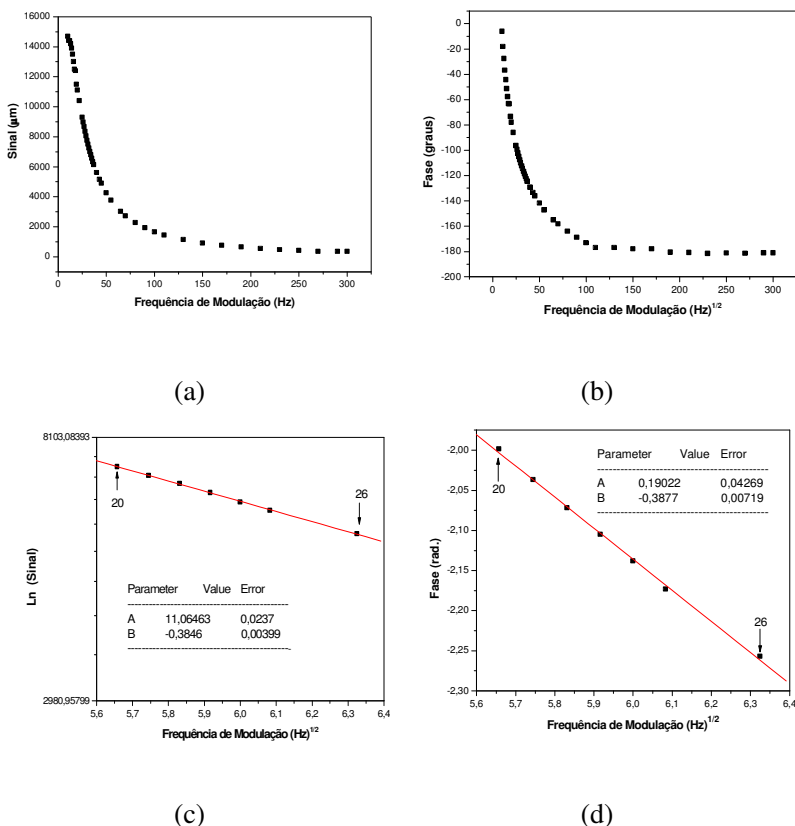


Figura 37. Apresenta os gráficos das medidas de espectroscopia fotoacústica para membrana de QTS/TiO₂: a) gráficos do sinal (μm) vs. $f^{1/2}$, b) Fase (graus) vs. $f^{1/2}$, c) Ln sinal vs. $f^{1/2}$ e d) fase (rad) vs. $f^{1/2}$.

7.2. Condutividade Térmica

A condutividade térmica, k , das membranas de QTS/PVA e QTS/TiO₂ foi determinada de acordo com a Equação (7).^{68,69} Com a análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (Shimadzu, DSC 50) permitiu calcular o calor específico (c) da membrana a 25 °C. A densidade do material foi determinada a 25 °C, no picnômetro (Multi Pycnometer), usando gás He para determinar o volume ocupado pelo material na câmara de gás, e então calcular a densidade específica da membrana. Os valores obtidos nestas análises são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Valores determinados de densidade, calor específico, difusividade e condutividade térmica.

Membranas	* ρ (g/cm ³)	c (J/g.K)	α (10 ⁻⁷ m ² /s)	k (W/mk)
QTS/PVA	1,27	0.7808	2,860	0,2836
QTS/TiO ₂ (12%)	1,34	0.9134	4,127	0,5051

*Margem de erro das medidas de densidade $\pm 0,01\text{g/cm}^3$

O cálculo do valor da k da membrana de QTS/PVA resultou no valor de 0,2836 W/mk, nenhum estudo de difusividade e condutividade térmica para esta membrana foi encontrado na literatura. Entretanto, valores de difusividade e condutividade térmica de alguns polímeros reportados na literatura são apresentados na Tabela 18.^{57,77-80} Na comparando dos valores da literatura com os valores determinados pode-se verificar que a difusividade e condutividade térmica das membranas de QTS/PVA e QTS/TiO₂ apresentou valores mais elevados.

O valor de k reportado na literatura para o TiO₂ puro é de 6,531 W/mK. O valor calculado da k da membrana de QTS/TiO₂ resultou no valor de 0,5051 W/mK, este valor comparado com o valor da membrana de QTS/PVA é maior. Isto sugere que a membranas a qual foi incorporado de 12,5% de TiO₂ apresentou maior condutividade térmica, ou seja, favorece a transferência de maior quantidade de calor através desta membrana.

Tabela 18. Valores da literatura para a difusividade térmica (α) e condutividade térmica (k) de alguns polímeros.⁷⁷⁻⁸⁰

Polímeros	α (10 ⁻⁷ m ² /s)	k (W/mK)
Polipropileno (PP)	1,455	0,3221
Nylon 66	1,473	0,3022
PVC (rígido)	1,359	0,1858
PMMA	1,155	0,1955

7.3. Resultados Parciais

Na comparação entre α e k das membranas de QTS/PVA e QTS/TiO₂ verificou-se valores mais elevados para a membrana com QTS/TiO₂. Para a aplicação das membranas como eletrólito polimérico em célula a combustível, a elevada capacidade de difundir o calor é interessante, visto que, a rápida dissipação do calor pode impedir o super aquecimento do sistema.

CAPÍTULO 8

8.1. Considerações Finais

No estudo do efeito da incorporação das PMs, PVA, MMT e TiO₂ nas membranas de QTS foi verificado que:

- A incorporação das PMs 4A, 5A e 13X nas membranas de QTS e QTS/PVA (1:1) evidenciaram que as distâncias interatômicas diminuíram, sugerindo interações entre as cadeias da QTS e as PMs. O mesmo efeito foi evidenciado para incorporação de MMT e TiO₂ nas membranas compósitas de QTS. Os difratogramas de raio x das membranas de QTS e QTS/PVA com a PM 3A mostraram pouca interação entre estes materiais caracterizando uma mistura física.

- No FTIR das membranas de QTS e QTS/PVA com e sem PMs não foi observado diferença significativa. Nos espectros QTS com MMT e TiO₂ observou-se deslocamentos para menores números de onda das bandas da amida I e II evidenciando a presença de interações.

- A análise térmica das membranas de QTS e QTS com PMs revelou uma pequena diferença na porcentagem de massa perdida, sugerindo que as membranas com PMs apresentaram maior capacidade de hidratação. As membranas de QTS/MMT-KSF(1) e QTS/TiO₂ também apresentaram os maiores valores de perda de massa.

- Tanto as membranas de QTS com PMs, MMT ou TiO₂, quanto as membranas de QTS/PVA com PMs, mostraram uma morfologia sem poros, compacta e com domínios dos aditivos incorporados.

- As propriedades mecânicas foram influenciadas pela incorporação das PMs, MMT e TiO₂, que resultaram no aumento da força de tensão necessária para ruptura, redução da deformação e elevação da rigidez das membranas. Nas membranas de QTS/PVA evidenciou-se que o PVA atuou como plastificante elevando a deformação das membranas.

- O maior valor de condutividade protônica foi obtido para a membrana de QTS pura. Para as membranas modificadas o maior valor de condutividade foi para a membrana de QTS e QTS/PVA com a PM 4A ($\sim 2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$).

- As membranas de QTS com PMs do tipo A apresentaram maiores porcentagens de absorção água em relação à solução de metanol e a membranas de QTS-13X absorveu maior porcentagem de solução de metanol. A membrana de QTS/PVA exibiu os mais elevados graus de absorção de água em relação às membranas de QTS/PVA com PMs e a QTS/PVA-13X absorveu maiores porcentagens da solução de metanol comparadas com as demais membranas de QTS/PVA com PMs. As

membranas de QTS/MMT-KSF(1) e QTS/TiO₂ apresentaram os maiores valores de absorção água e solução de metanol e grau de intumescimento.

- Os valores de difusividade térmica determinados para as membranas de QTS/PVA e de QTS/TiO₂ foram $2,860 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e $4,127 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Comparando estes valores com a literatura pode-se verificar que as difusividades térmicas das membranas QTS/PVA e QTS/TiO₂ apresentaram maiores valores que a maioria dos polímeros comparados. A condutividade térmica das membranas QTS/PVA e de QTS/TiO₂ foi de 0,2836 W/mK e 0,5051 W/mK, respectivamente. Estes valores dependem da composição, das variáveis microestruturais e das condições de processamento dos materiais. Isto evidencia que a membrana de QTS/TiO₂ permitiu a transferência de maior quantidade de calor pela membrana.

8.2. Conclusões

As membranas de QTS modificadas com os aditivos apresentaram estabilidade térmica próximas da QTS pura. Os valores de condutividade protônica obtidos foram menores do que o valor da membrana de QTS pura. A capacidade de hidratação das membranas modificadas com a incorporação das PMs aumentou e as propriedades mecânicas foram levemente aumentadas em relação à QTS pura.

Entre as composições de membranas propostas neste trabalho, as membranas de QTS e QTS/PVA com a PM 4A apresentaram as propriedades mais indicadas para aplicação como eletrólito em células a combustível de H₂. Entretanto, estas propriedades ainda não são as ideais para um desempenho para a referida aplicação. Portanto, o Nafion[®] ainda é o eletrólito mais indicado.

8.3. Referências

1. RAMÍREZ-SALGADO, J.; *Study of basic biopolymer as proton membrane for fuel cell systems.* **Electrochimica Acta**, **52**, (2007), 3766-3778.
2. TRIPATHI, B. P.; SHAHI, V. K.; *Functionalized organic-inorganic nanostructured N-p-carboxy benzyl chitosan-sílica-PVA hibridy polyelectrolyte complex aws proton exchange membrane for DMFC application.* **J. Phys. Chem. B**, **112**, (2008), 15678-15690.
3. CAMPANA-FILHO, S. P.; BRITTO, D. DE; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L.; *Extração, Estrutura e propriedades de α - e β -Quitina.* **Química Nova**, **30**, N. 3, (2007), 644-650.
- 4.1 - SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A.; *Chitosan-sodium alginate polyion complexesas fuel cell membranes.* **European Polymer Journal**, **41**, (2005), 1859-1866. 4.2 - SMITHA, B.; ANJALI DEVI, D.; SRIDHAR, S.; *Proton-conducting composite membranes of chitosan and sulfonated polysulfone for fuel cell application.* **International Journal of Hydrogen Energy**, **33**, (2008), 4138-4146.
5. ZHANG, Y.; CUI, Z.; LIU, C.; XING, W.; ZHANG, J.; *Implantation of Nafion® ionomer into polyvinyl alcohol/chitosan composites to form novel proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells.* **Journal of Power Sources**, **194**, (2009), 730-736.
6. MUKOMA, P.; JOOSTE, B. R.; VOSLOO, H. C. M.; *A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations.* **Journal of Membrane Science**, **243**, (2004), 293-299.
7. WANG, J.; ZHENG, Z.; WU, H.; ZHENG, B.; JIANG, Z.; HAO, X.; WANG, B.; *Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell.* **Journal of Power Sources**, **178**, (2008), 9-19.

8. BINSU, V. V.; NAGARALE, R. K.; SHAHI, V. K.; GHOSH, P. K.; *Studies on N-methylene phosphonic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite proton-exchange membrane*. **Reactive & Functional Polymers**, **66**, (2006) 1619-1629.
9. WANG, J.; ZHENG, H.; JIANG, Z.; YANG, X.; XIAO, L.; *Tuning the of direct methanol fuel cell membranes by embedding multifunctional inorganic submicrospheres into polymer matrix*. **Journal of Power Sources**, **188**, (2009) 64-74.
10. CANEVAROLO Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*, São Paulo: Artlber Editora, (2002).
11. ORÉFICE, R. L.; VASCONCELOS W. L.; MORAIS, M. A. S.; *Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato-Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura*. **Ciência e Tecnologia de Polímeros**, **14**, (2004), 129-133.
12. AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; *Analysis and Performance of Fiber Composites*, **John Wiley & Sons, EUA (1990)**.
13. SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; THARANATHAN, R. N.; *Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films*. **Food Hydrocolloids**, **21**, (2007), 1113-1122.
14. YUAN, W.; WU, H.; ZHENG, B.; ZHENG, X.; JIANG, J.; HAO, X.; WANG, B.; *Sorbitol-plasticized chitosan/zeolite hybrid membrane for direct methanol fuel cell*. **Journal of Power Sources**, **172**, (2007), 604-612.
15. MULDER, M.; *Basic Principles of Membrane Technology*, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, (1996).
16. VIJAY, Y. K.; ACHARYA, N. K.; WATE, S.; AVASTHI, D. K.; *Nanofilter for hydrogen purification*. **Journal of Hydrogen Energy**, **28**, (2003), 1015-1018.

17. PISTOIA, G.; ANTONINI, A.; WANG, G.; *Impedance study on the reactivity of gel polymer electrolytes towards a lithium electrode. Journal of Power Sources*, **58**, (1996), 139-144.
18. MOHAMED, H. F. M.; ITO, K.; KOBAYASHI, Y.; TAKIMOTO, N.; TAKEOKA, Y.; OHIRA, A.; *Free volume and permeabilities of O₂ and H₂ in Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells. Polymer*, **49**, (2008), 3091-3097.
19. MATHIAS, M. F.; GASTEIGER, H. A.; *Low-humidification and durable Fuel Cell membrane. Patent United States US 2004/0009348 A1. jan. 15, 2004.*
20. 20. 1. YUAN, J.; ZHOU, G.; PU, H.; *Preparation and properties of Nafion/hollow silica spheres composite membranes. Journal Membrane Science*, **325**, (2008), 742-748. 20.2. KONONENKO, N.A.; LOZA, N.V.; TIMOFEYEV, S.V.; *Polarization and structural characteristics of nanocomposites based on the perfluorinated sulphocationic membranes and polyaniline. Desalination*, **240**, (2009), 36-39.
21. RIKUKAWA, M.; SANUI, K.; *Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. Progress in Polymer Science*, **25**, (2000), 1463-1502.
22. ZHONG S.; CUI, X.; FU, T.; NA, H.; *Modification of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane for reducing methanol crossover. Journal of Power Sources*, **180**, (2008), 23-28.
23. LI, Q.; JENSEN, J. O.; SAVINELL, R. F.; BJERRUM, N. J.; *High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. Progress in Polymer Science*, **34**, (2009), 449-477.
24. WANG, G.; WENG, Y.; CHU, D.; XIE, D.; CHEN, R.; *Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly(ether-imide) polymers for fuel cell applications. Journal of Membrane Science*, **326**, (2009), 4-8.

25. LU, L.; SUN, H.; PENG, F.; JIANG, Z.; *Novel graphite-filled PVA/CS hybrid membrane for pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures*. **Journal of Membrane Science**, **281**, (2006), 245-252.
26. CACCIOLA, G.; ANTONUCCI, V.; FRENI, S.; *Technology up date and new strategies on fuel cells*. **Journal of Power Sources**, **100**, (2001), 67-79.
27. LARMINE, J.; DICKS, A.; *Fuel Cell Systems Explained*. 2nd. Ed, Enland: Jihn Wiley & Sons Ltda, (2003), cap. 1, 4.
28. ARICÒ, A. S.; SRINIVASAN, S.; ANTONUCCI, D. V.; *DMFCs: From fundamental aspects to technology development*. **Fuel Cells 1** (2001), 133.
29. AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; *Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, componentes e Configurações*. **Química Nova**, **30**, N. 1, (2007), 189-197.
30. NETO, E. H. G.; *Hidrogênio, Evoluir sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e células a combustível*. Curitiba: **Brasil H2 Fuel Cell Energy**, (2005).
31. TONHI, E.; PLEPIS, A. M. G.; *Obtenção e Caracterização de Blendas Colágeno-Quitosana*. **Química Nova**, **25**, N. 6, (2002), 943-948.
32. CANELLA, K. M. N. C.; GARCIA, R. B.; *Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente*. **Química Nova**, **24**, N. 1, (2001), 13-17.
33. WAN, Y.; CREBER, K.A.M.; PEPPLEY, B.; BUI, B. T.; *Ionic conductivity of chitosan membranes*. **Polymer**, **44**, (2003), 1057-1065.
34. KRAJEWSKA, B.; *Application of chitin and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review*. **Enzyme and Microbial Technology**, **35**, (2004), 126-139.

35. GUIBAL, E.; *Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review*, **Separation and Purification Technology**, v.38, p.43–74, 2004.
36. JUNG, B-O.; CHUNG, S-J; LEE, S. B.; *Preparation and Characterization of Eugenol-Grafted Chitosan Hydrogels an their antioxidant activities*. **Journal of Applied Polymer Science**, **99**, (2006), 3500-3506.
37. KUMAR, M. N. V. R.; *A review of chitin and chitosan applications*. **Reactive & Functional Polymers**, **46**, (2000), 1-27.
38. NADÈGE, B.; VITONA, C.; AGAYB, D.; MARIC, E.; ROGERC, T.; CHANCERELLEB, Y.; DOMARDA, A.; *The use of physical hydrogels of chitosan for skin regeneration following third-degree burns*. **Biomaterials**, **28**, (2007), 3478–3488.
39. FUJIMOTO T.; TSUCHIYA, Y.; TERAQ, M.; NAKAMURA, K.; YAMAMOTO, M.; *Antibacterial effects of Chitosan solution against Legionella pneumophila, Escherichia coli, and Staphylococcus aureus*. **International Journal of Food Microbiology**, **112**, (2006), 96-101.
40. CLARK, J. H.; BUDARIN, V.; DESWARTE, F. E. I.; HARDY, J. J. E.; KERTON, F. M.; HUNT, A. J.; LUQUE, R.; MACQUARRIE, D. J.; MILKOWSKI, K.; RODRIGUEZ, A.; SAMUEL, O.; TAVENER, S. J.; WHITE, R. J.; WILSON, A. J.; *Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future*. **Green Chemistry**, **8**, (2006), 853-860.
41. COSTA JR., E. S.; MANSUR, H. S.; *Preparação e Caracterização de Blendas de Quitosana/Poli(Álcool Vinílico) Reticuladas Quimicamente com Glutaraldeído para Aplicação em Engenharia de Tecido*. **Química Nova** **31**, N. 6, (2008), 1460-1466.
42. WANG, Y.; YANG, D.; ZHENG, X.; JIANG Z.; LI, J.; *Zeolite beta-filled chitosan membrane with low methanol permeability for direct methanol fuel cell*. **Journal of Power Sources**, **183**, (2008), 454-463.
43. JIANG, Z.; ZHENG, X.; WU, H.; WANG, J.; WANG, Y.; *Proton conducting CS/P(AA-AMPS) membrane with reduced methanol*

permeability for DMFCs. Journal of Power Sources, 180, (2008), 143-153.

44. JIANG, Z.; ZHENG, X.; WU, H.; PAN, F.; *Proton conducting membranes prepared by incorporation of organophosphorus acids into alcohol barrier polymers for direct methanol fuel cells. Journal of Power Sources 2008, 185, 85-94.*

45. CUI, Z.; XING, W.; LIU, C.; LIAO, J.; ZHANG, H.; *Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources, 188, (2009), 24-29.*

46. ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F.; *Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, N 4, (2001), 174-181.*

47. MARTINELLI, A.; NAVARRA, M. A.; MATIC, A.; PANERO, S.; JACOBSSON, P.; BÖRJESSON, L.; SCROSATI, B.; *Structure and functionality of PVdF/PAN based, composite proton conducting membranes. Electrochimica Acta, 50, (2005), 3992-3997.*

48. MARTINELLI, A.; MATIC, A.; JACOBSSON, P.; BÖRJESSON, L.; NAVARRA, A. M.; FERNICOLA A.; PANERO, S.; SCROSATI, B.; *Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes. Solid State Ionics, 177, (2006), 2431-2435.*

49. CARO, J.; NOACK, M.; *Zeolite membranes – Recent developments and progress. Microporous and Mesoporous Materials 115, (2008), 215-233.*

50. BU, X.; FENG, P.; YANG, P.; *The Chemistry of Crystalline Microporous and Open Framework Materials. USA: World Scientific Publishing Co. Pte Ltd. (2003).*

51. SEM, S. E.; SMITH, S. M.; SULLIVAN, K. A.; *Organic Transformations Using Zeolites and Zeotype Materials. Tetrahedron, 55, (1999), 12657-12698.*

52. MARTINS, L.; CARDOSO, D.; *Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas*. **Química Nova**, **29**, N. 2, (2006), 358-364.
53. GIANNETTO, G. P.; *Zeolitas: Propriedades y Aplicaciones Industriales*. **EDIT- Editora Innovación Tecnológica**, (1999).
54. LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; *Modificação de zeólitas para uso em catálise*. **Química Nova**, **24**, N. 6, (2001), 885-892.
55. McCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G.; *Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts*. **Pure and Applied Chemistry**, **73**, (2001), 381-394.
56. LISBOA-FILHO, P. N.; ZENETTI, A.; CASALI, G. M.; PASKOCIMAS, C. A.; ORTIZ, W. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; *Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples*. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, **24**, (2002), 241-245.
57. COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; Lira, H. L.; KIMINAM, R. H. G. A. GAMA, L.; *Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂*, **Cerâmica** **52**, (2006), 255-259.
58. VON KRAEMER, S.; WIKANDER, K.; LINDBERGH, G.; LUNDBLAD, A.; PALMQVIST, A. E. C.; *Evaluation of TiO₂ as catalyst support in Pt-TiO₂/C composite cathodes for the proton exchange*. **Journal of Power Sources**, **180**, (2008), 185-190.
59. SUN, A.; HUANG, L.; LI, Y.; *Study on humidity sensing property based on TiO₂ porous film and polystyrene sulfonic sodium*, **Sensors and Actuators B: Chemical**, (2008).
60. SACC, A.; CARBONE, A.; PASSALACQUA, E.; EPIFANIO, A. D.; LICOCCHIA, S.; TRAVERSA, E.; SALA, E.; TRAINI, F.; ORNELAS, R.; *Nafion-TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs)*. **Journal of Power Sources**, **152**, (2005), 16-21.

61. BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S.; *Adsorption of Fe (III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions.* **Adsorption**, **12**, (2006), 185-204.
62. YALCIN, B.; CAKMAK, M.; *The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study.* **Polymer**, **45**, (2004), 6623-6638.
63. MOORE, D. M.; REYNOLDS, Jr. R. C.; *X-Ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals.* **Oxford University Press**, (1989).
64. RAY, S.S.; OKAMOTO, M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.* **Progress in Polymer Science**, **28**, (2003), 1539-1641.
65. HASSINI-SADRABADI, M. M.; DASHTIMOGHADAM, E.; MAJEDI, F. S.; KABIRI, K.; *Nafion/bio-functionalized montmorillonite nanohybrids as novel polyelectrolyte membranes for direct methanol fuel cell.* **Journal of Power Sources**, **190**, (2009), 318-321.
66. YANG, C-C.; LEE, Y-J.; YANG, J. M.; *Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes.* **Journal of Power Sources**, **188**, (2009), 30-37.
67. KIM, D. S.; PARK, I. C.; CHO, H. I.; KIM, D. H.; MOON, G. Y.; LEE, H. K.; RHIM, J.W.; *Effect of organic clay content on proton conductivity and methanol transport through crosslinked PVA hybrid membrane for direct methanol fuel cell.* **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **15**, (2009), 265-269.
68. DE LIMA, J. C.; CELLA, N.; MIRANDA, L. C. M. *Photoacoustic characterization of chalcogenide glasses: Thermal diffusivity of GexTe1-x.* **Physical Review B**, **46**, (1992), 14186-14189.
69. TRICHES, D. M.; SOUZA, S. M. DE; DE LIMA, J. C.; GRANDI, T. A.; CAMPOS, C. E. M.; *Structural and photoacoustic studies of Zn₄Sb₃ and ZnSb phases prepared by mechanical alloying.* **Journal of Applied Physics**, **105**, (2009), 063518-063525.

70. SEN, S.; BARDAKÇI, B.; YAVUZ, A. G.; GÖK, A. U.; *Polyfuran/zeolite LTA composites and adsorption properties*. **European Polymer Journal**, **44**, (2008), 2708-2717.
71. KOCH, C. C.; CAVIN, O. B.; MCKAMEY, C. G.; SCARBROUGH, J. O.; *Preparation of "amorphous" Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying*. **Appl. Phys. Lett.**, **43**, (1983), 1017-1019.
72. SAVA, F.; CRISTESCU, R.; SOCOL, G.; RADVAN, R.; SAVASTRU, R.; SAVASTRU, D.; *Structure of bulk and thin films of poly-methyl-methacrylate (PMMA) polymer prepared by pulsed laser deposition*. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, **4**, (2002), 965-970.
73. DE LIMA, J. C.; JERÔNIMO, A. R.; ALMEIDA, T. O.; GRANDI, T. A.; CAMPOS, C. E. M.; SOUZA, S. M.; TRICHES, D. M.; *Modeling the atomic structure of an amorphous Ni₇₁Nb₂₉ alloy produced by mechanical alloying using reverse Monte Carlo simulations*. **Journal of Non-Crystalline Solids**, **353**, (2007), 1046-1053.
74. PENG, F.; LU, L.; HU, C.; H. WU H.; JIANG, Z.; *Significant increase of permeation flux and selectivity of poly(vinyl alcohol) membranes by incorporation of crystalline flake graphite*. **Journal of Membrane Science**, **259**, (2005), 65-73.
75. COATS, J.; *Encyclopedia of analytical Chemistry, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*; R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000), 10815-10837.
76. PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H.; RIBEIRO, N. M.; *Efeito de Microondas na Estrutura Cristalina e na Atividade Catalítica de Argilas*. **Química Nova**, **31**, N.3, (2008), 562-568.
77. SANTOS, W. N. dos; GREGÓRIO FILHO, R.; *Propriedades Térmicas de Polímeros por Métodos Transientes de Troca de Calor*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, **13**, (2003), 265-269.
78. SANTOS, W. N. DOS; GREGÓRIO FILHO, R.; MUMMERY, P.; WALLWORK, A.; *Método de Fio Quente na Determinação das*

Propriedades Térmicas de Polímeros. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **14**, (2004), 354-359.

79. SANTOS, W. N. DOS; MUMMERY, P.; WALLWORK, A.; *Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique. Polymer Testing*, **24**, (2005), 628-634.

80. CRAWFORD, R. J. -“*Plastics Engineering*”, Butterworth-Heinemann, Oxford, (1998).