



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Alene Dutra Nascimento

**Desenvolvimento de Membranas Condutoras de Prótons Baseadas
em Poliuretanos e Líquidos Iônicos Próticos**

Rio de Janeiro

2016

Alene Dutra Nascimento

**Desenvolvimento de Membranas Conductoras de Prótons Baseadas em
Poliuretanos e Líquidos Iônicos Próticos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Co-orientadora: Prof. Dra Silvana Mattedi e Silva

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

N244 Nascimento, Alene Dutra.
Desenvolvimento de Membranas Condutoras de Prótons Baseadas em Poliuretanos e Líquidos Iônicos Próticos / Alene Dutra Nascimento. – 2019.
142 f.

Orientador: Rodrigo Azevedo dos Reis
Orientadora: Silvana Mattedi e Silva
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Membranas – Teses. 2. Poliuretanos – Teses. 3. Líquidos iônicos – Teses. I. Reis, Rodrigo Azevedo dos. II. Silva, Silvana Mattedi. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

bs

CDU 541.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Alene Dutra Nascimento

Desenvolvimento de membranas condutoras de prótons baseadas em poliuretanos e líquidos iônicos próticos

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Data da aprovação: 9 de março de 2016

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis (Orientador)
Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Dra. Silvana Mattedi e Silva (Co-orientadora)
Engenharia Química - UFBA

Dr. José Geraldo de Melo Furtado
CEPEL – DTE

Prof^a. Dra. Marcia Cerqueira Delpech
Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Dra. Lilian Ferreira de Senna
Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro

2016

AGRADECIMENTO

Primeiramente, preciso agradecer à minha mãe e ao meu pai, sem os quais eu nunca teria chegado aonde cheguei nessa jornada e nem em lugar nenhum. Quero também agradecer à minha família, ou melhor, às minhas famílias, pois tenho acumulado algumas ao longo dos anos. À minha família de Nova Friburgo por ser a minha base desde pequena, à minha família de Petrópolis por ter estado ao meu lado durante todos os anos da universidade e à minha família do Rio de Janeiro por ter me acolhido e permitido que esse final de mestrado fosse uma experiência feliz. Preciso também agradecer aos meus amigos. Os da graduação que até hoje permanecem, os que conheci no mestrado, os do laboratório, os de infância, os do colégio, os da vida adulta, *the americans (of course I wouldn't forget you)*.

Não posso deixar de agradecer a Gisele Miranda, que realizou a síntese das dispersões que eu usei na minha dissertação, e a João Paulo Silva Santos, que sintetizou os líquidos iônicos aqui usados e me ajudou com as análises de impedância. Agradeço também a toda a equipe do Laboratório de Materiais para Engenharia Química da UERJ e do Laboratório de Termodinâmica Aplicada da UFBA, onde os experimentos foram realizados. Não posso deixar de citar, mesmo que não individualmente, todas as pessoas que me ajudaram na caracterização dos materiais.

Também agradeço a todos os professores e professoras que me incentivaram ao longo dos anos, passando a mim os conhecimentos que permitiram que eu escrevesse essa dissertação. Agradeço à minha co-orientadora Silvana, sem a qual essa dissertação não teria sido possível. E, enfim, agradeço ao meu orientador Rodrigo por todo o incentivo e apoio que tem me dado ao longo dos anos, desde a iniciação científica até o mestrado e, espero, além.

A todos que, de forma mais ou menos intensa, participaram da minha jornada até aqui, meu muito obrigada.

RESUMO

NASCIMENTO, A. D. *Desenvolvimento de membranas condutoras de prótons baseadas em poliuretanos e líquidos iônicos próticos*. 2016. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Células a combustível (FC - Fuel Cells) são equipamentos que convertem a energia química de uma reação de oxidação de um combustível em energia elétrica. Dentre os diferentes tipos de FC predomina a de eletrólito polimérico. Ela possui características atraentes como alta densidade energética, partida rápida e alta eficiência. Contudo, os problemas oriundos de sua operação a baixas temperaturas tem impedido a disseminação de sua comercialização. Operação a altas temperaturas contorna esses problemas, porém traz a limitação da necessidade de umidificação de certas membranas nessas condições, pois a condutividade iônica destas depende da água. Uma das possíveis soluções é o uso de membranas de poliuretano, que são versáteis devido à vasta possibilidade de combinações entre monômeros, dopadas com líquidos iônicos próticos, que possuem um próton reativo, o que o torna atraente para o uso em células a combustível. Portanto, o objetivo deste trabalho foi introduzir a um filme de poli(uretano ureia) diferentes líquidos iônicos, com variação do tamanho da cadeia apolar do ânion, em diferentes teores. Essas membranas foram caracterizadas quanto a condutividade, resistência térmica e morfologia. Os valores de condutividade encontrados foram, no mínimo, duas ordens de grandeza menores do que os das membranas comercialmente utilizadas para esse fim. A introdução do líquido iônico diminuiu a resistência térmica do material, mas aumentou sua resistência ao etanol, um dos combustíveis em potencial para FC. Além disso, diferentes técnicas de caracterização indicaram forte interação entre os líquidos iônicos e a região flexível do polímero, com maiores cadeias apolares do ânion apresentando as interações mais fortes.

Palavras-chave: Células a combustível. Poli(uretano ureia). Líquidos iônicos próticos.

ABSTRACT

NASCIMENTO, A. D. *Development of proton exchange membranes based on polyurethanes and protic ionic liquids*. 2016. 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Fuel cells (FC) are devices that convert the chemical energy from an oxidation reaction into electrical energy. Among the different types of FC, the proton exchange membrane FC predominates. It has attractive traits like high power density, quick startup and high efficiency. However, problems originated from its operation at low temperatures have prevented its market expansion. Operation at high temperatures overcomes these problems, but it brings the necessity of humidification to certain membranes whose ionic conductivity depends on water. One of the possible solutions is the use of a polyurethane membrane, because of their potential versatility due to the vast possibility of combination between monomers, doped with protic ionic liquids, that possess a reactive proton, making it attractive for its use on fuel cells. Therefore, the goal of this study was to introduce different ionic liquids in a poly(urethane urea) membrane, varying the size of the apolar chain of the ionic liquid and its content. The membranes were characterized in terms of ionic conductivity, thermal resistance and morphology. The ionic conductivity found was at least two orders of magnitude lower than those of the commercial membrane used in this application. The introduction of the ionic liquid lowered the thermal resistance of the material, but raised the resistance to ethanol, one of the potential fuels for FC. Beyond that, different characterization techniques indicated interaction between the ionic liquids and the flexible domains of polymer chains, with larger apolar chains showing stronger interactions.

Keywords: Fuel Cells. Poly(urethane urea). Protic ionic liquids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema de uma PEMFC	28
Figura 2 -	Adsorção do CO em Pt	30
Figura 3 -	Representação esquemática do mecanismo de salto de prótons através de moléculas de imidazol	33
Figura 4 -	Estruturas dos cátions (a) 2HEA+, (b) BHEA+, (c) m-2HEA+ e (d) e-2HEA+	36
Figura 5 -	Estruturas dos ânions (a) A-, (b) Pr- e (c) B-.....	37
Figura 6 -	Estrutura do m-2HEAA.....	38
Figura 7 -	Estrutura do m-2HEAPr.....	39
Figura 8 -	Estrutura do m-2HEAB.....	39
Figura 9 -	Gráfico de Nyquist.....	46
Figura 10 -	Estrutura do DMPA.....	55
Figura 11 -	Estrutura do PPG.....	55
Figura 12 -	Estrutura do HTPB.....	55
Figura 13 -	Estrutura do IPDI.....	55
Figura 14 -	Estrutura da EDA.....	55
Figura 15 -	Estrutura da HZ.....	55
Figura 16 -	Estrutura da TEA.....	56
Figura 17 -	Estrutura do m-2HEAPe.....	58
Figura 18 -	Eletrodos usados na análise de impedância eletroquímica.....	61
Figura 19 -	Desenho esquemático da montagem do sistema.....	61
Figura 20 -	Sistema onde foram realizadas as análises de impedância eletroquímica	61

Figura 21 -	Filmes formados a partir da formulação inicial (PUUA)	62
Figura 22 -	Filmes formados a partir da segunda formulação (PUUB)	63
Figura 23 -	PUUB após tentativa de retirada dos moldes	63
Figura 24 -	Filmes de PUUB após serem retirados do molde	64
Figura 25 -	PUUB com 10% de m-2HEAPr após ser retirado do molde	64
Figura 26 -	PUUB com 20% de m-2HEAPr após ser retirado do molde	65
Figura 27 -	Detalhes do filme de PUU com 20% de m-2HEAPr	65
Figura 28 -	PUUB com 10% de m-2HEAA após ser retirado do molde	66
Figura 29 -	PUUB com 20% de m-2HEAA após ser retirado do molde	66
Figura 30 -	PUUB com 30% de m-2HEAA após ser retirado do molde	66
Figura 31 -	Difratogramas das membranas analisadas	67
Figura 32 -	Curva de TGA para os filmes de PUUB puro e com teores de 10%, 20% e 30% de m-2HEAA	69
Figura 33 -	Curva de TGA para os filmes de PUUB puro e com teores de 10%, 20% e 30% de m-2HEAPr	69
Figura 34 -	Curva de TGA para os filmes de PUUB puro e com teores de 10%, 20% e 30% de m-2HEAB	70
Figura 35 -	Curva de TGA para os filmes de PUUB puro e com teores de 10% e 20% de m-2HEAPe	70
Figura 36 -	Comparação entre as membranas dopadas com teor de 10% de diferentes Lis	72
Figura 37 -	Comparação entre as membranas dopadas com teor de 20% de diferentes Lis	72
Figura 38 -	Comparação entre as membranas dopadas com teor de 30% de diferentes Lis	73
Figura 39 -	Curva de TG +DTG para membrana com 10% de m-2HEAPe ..	74
Figura 40 -	Destaque na região da banda do estiramento ν C=O da carbonila uretânica para as membranas pura e dopadas com	

	m-2HEAPr	77
Figura 41 -	Destaque na região da banda do estiramento v C-O-C do éter para as membranas pura e dopadas com m-2HEAPr	78
Figura 42 -	Destaque na região da banda do estiramento v C-O-C do éter para as membranas pura e dopadas com m-2HEAB	79
Figura 43 -	Destaque na região da banda do estiramento v C-O-C do éter para as membranas pura e dopadas com m-2HEAPe	79
Figura 44 -	Gráfico de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 130 °C	83
Figura 45 -	Gráfico de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 30 °C	85
Figura 46 -	Condutividade das membranas pura e dopadas com m-2HEAA a 110 °C.....	86
Figura 47 -	Condutividade das membranas pura e dopadas com m-2HEAPr a 90 °C	87
Figura 48 -	Condutividade das membranas pura e dopadas com m-2HEAB a 90 °C.....	87
Figura 49 -	Condutividade da membrana pura em diferentes temperaturas	89
Figura 50 -	Condutividade da membrana com 30% de m-2HEAPr em diferentes temperaturas	90
Figura 51 -	Condutividade da membrana com 20% de m-2HEAB em diferentes temperaturas	90
Figura 52 -	Condutividade da membrana com 30% de m-2HEAB em diferentes temperaturas	91
Figura 53 -	Condutividade da membrana com 10% de m-2HEAA em diferentes temperaturas	92
Figura 54 -	Condutividade da membrana com 30% de m-2HEAA em diferentes temperaturas	93
Figura 55 -	Condutividade da membrana com 20% de m-2HEAA em diferentes temperaturas	94
Figura 56 -	Condutividade da membrana com 10% de m-2HEAPr em diferentes temperaturas	92

Figura 57 -	Condutividade da membrana com 10% de m-2HEAB em diferentes temperaturas	93
Figura 58 -	Condutividade da membrana com 20% de m-2HEAPr em diferentes temperaturas	94
Figura 59 -	Condutividade da membrana com 10% de m-2HEAPe em diferentes temperaturas	95
Figura 60 -	Condutividade da membrana com 20% de m-2HEAPe em diferentes temperaturas	95
Figura 61 -	Comparação das condutividades das membranas dopadas com 10% de líquido iônico com variação do ânion	96
Figura 62 -	Comparação das condutividades das membranas dopadas com 20% de líquido iônico	98
Figura 63 -	Comparação das condutividades das membranas dopadas com 30% de líquido iônico com variação do ânion	99
Figura 64 -	Teste de inchamento de PUUA em etanol	100
Figura 65 -	Teste de inchamento de PUUB em etanol	101
Figura 66 -	Teste de inchamento do PUUB puro e com 10%, 20% e 30% de m-2HEAPr em etanol	102
Figura 67 -	Aparência geral das membranas que não foram solubilizadas ou reduzidas a pedaços após o teste de inchamento em etanol	102
Figura 68 -	Aparência geral do solvente após o teste de inchamento em etanol	103
Figura 69 -	Membranas dopadas com 10%, 20% e 30% de m-2HEAA pós inchamento em etanol	103
Figura 70 -	Gráficos de TG + DTG para 10%, 20% e 30% de m-2HEAA	113
Figura 71 -	Gráficos de TG + DTG para 10%, 20% e 30% de m-2HEAPr ...	113
Figura 72 -	Gráficos de TG + DTG para 10%, 20% e 30% de m-2HEAB	114
Figura 73 -	Gráficos de TG + DTG para 10% e 20% de m-2HEAPe	114
Figura 74 -	Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAA.....	115

Figura 75 -	Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAPr	115
Figura 76 -	Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAB	116
Figura 77 -	Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAPe.....	116
Figura 78 -	Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com 10% de LI	117
Figura 79 -	Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com 20% de LI	117
Figura 80 -	Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com 30% de LI	118
Figura 81 -	Gráficos de Nyquist para membrana pura a 70 °C	118
Figura 82 -	Gráficos de Nyquist para membrana pura a 90 °C	119
Figura 83 -	Gráficos de Nyquist para membrana pura a 110 °C	119
Figura 84 -	Gráficos de Nyquist para membrana pura a 130 °C	119
Figura 85 -	Gráficos de Nyquist para membrana pura a 150 °C	119
Figura 86 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 30 °C	120
Figura 87 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 50 °C.....	120
Figura 88 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 70 °C.....	120
Figura 89 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 90 °C.....	120
Figura 90 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 110 °C.....	121
Figura 91 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 130 °C.....	121
Figura 92 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 150 °C.....	121

Figura 93 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 30 °C.....	122
Figura 94 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 50 °C.....	122
Figura 95 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 70 °C.....	122
Figura 96 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 90 °C.....	122
Figura 97 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 110 °C.....	123
Figura 98 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 130 °C.....	123
Figura 99 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 150 °C.....	123
Figura 100 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 30 °C.....	123
Figura 101 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 50 °C.....	124
Figura 102 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 70 °C.....	124
Figura 103 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 90 °C.....	124
Figura 104 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 110 °C.....	125
Figura 105 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 130 °C.....	125
Figura 106 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 150 °C.....	125
Figura 107 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 30 °C	125
Figura 108 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 50 °C	126
Figura 109 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a	

	70 °C.....	126
Figura 110 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 90 °C.....	126
Figura 111 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 110 °C.....	126
Figura 112 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 130 °C.....	127
Figura 113 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 150 °C.....	127
Figura 114 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 50 °C.....	127
Figura 115 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 70 °C.....	128
Figura 116 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 90 °C.....	128
Figura 117 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 110 °C.....	128
Figura 118 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 130 °C.....	128
Figura 119 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 150 °C.....	129
Figura 120 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 50 °C.....	129
Figura 121 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 70 °C.....	129
Figura 122 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 90°C	129
Figura 123 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 110 °C.....	130
Figura 124 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 130 °C.....	130
Figura 125 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 150 °C.....	130

Figura 126 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAB a 30 °C.....	131
Figura 127 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAB a 50 °C.....	131
Figura 128 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAB a 70 °C.....	131
Figura 129 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAB a 80 °C.....	131
Figura 130 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 30 °C.....	132
Figura 131 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 50 °C.....	132
Figura 132 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 70 °C.....	132
Figura 133 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 90 °C.....	132
Figura 134 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 110 °C.....	133
Figura 135 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAB a 30 °C.....	133
Figura 136 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAB a 50 °C.....	133
Figura 137 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAB a 70 °C.....	134
Figura 138 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAB a 90 °C.....	134
Figura 139 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPe a 30 °C.....	134
Figura 140 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPe a 50 °C.....	134
Figura 141 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPe a 70 °C.....	135
Figura 142 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPe a	

	30 °C.....	135
Figura 143 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPe a 50 °C.....	135
Figura 144 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPe a 70 °C.....	135
Figura 145 -	Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPe a 90 °C.....	136
Figura 146 -	Membranas dopadas com 10%, 20% e 30% de m-2HEAB pós inchamento em etanol	137
Figura 147 -	Membranas dopadas com 10% e 20% de m-2HEAPe pós inchamento em etanol	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Temperatura inicial de degradação.....	72
Tabela 2 -	Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAA.....	73
Tabela 3 -	Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAPr.....	74
Tabela 4 -	Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAB.....	78
Tabela 5 -	Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAPe.....	78
Tabela 6 -	Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com 10% de LI.....	79
Tabela 7 -	Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com 20% de LI.....	80
Tabela 8 -	Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com 30% de LI.....	80
Tabela 9 -	Dados de condutividade da membrana pura.....	82
Tabela 10 -	Dados de condutividade da membrana dopada com m-2HEAA.....	83
Tabela 11 -	Dados de condutividade da membrana dopada com m-2HEAPr.....	83
Tabela 12 -	Dados de condutividade da membrana dopada com m-2HEAB.....	83
Tabela 13 -	Dados de condutividade da membrana dopada com m-2HEAPe.....	84
Tabela 14 -	Dados de condutividade da Nafion®.....	99
Tabela 15 -	Propriedades de célula a combustível para o hidrogênio, o metanol e o etanol em condições padrão.....	110
Tabela 16 -	Avaliação geral dos combustíveis em diferentes faixas de temperatura.....	112
Tabela 17 -	Dados de inchamento em água do PUUA.....	136
Tabela 18 -	Dados de inchamento em água do PUUB.....	136

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
1.1.	Células a combustíveis	26
1.2.	Reações em uma célula a combustível	28
1.3.	Funcionamento a altas temperaturas	29
1.4.	Líquidos iônicos Próticos	32
1.5.	Poliuretanos e poli(uretano ureia)s	39
1.6.	Impedância eletroquímica	43
1.7.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	50
1.8.	Análise termogravimétrica (TGA)	52
1.9.	Difração por raios X (XRD)	52
2.	METODOLOGIA	54
2.1.	Definição da formulação de poliuretano a ser usada	54
2.2.	Definição dos líquidos iônicos usados	59
2.3.	Síntese dos filmes a partir da dispersão aquosa de poliuretano .	56
2.3.1.	<u>Balço de massa para o cálculo do teor de polímero na dispersão aquosa</u>	58
2.3.2.	<u>Teor de líquido iônico</u>	58
2.3.3.	<u>Método de adição do líquido iônico na dispersão polimérica</u>	58
2.3.4.	<u>Formação das membranas secagem)</u>	59
2.4.	Difração por Raios X (XRD)	59
2.5.	Análise termogravimétrica (TGA)	59
2.6.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	60
2.7.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	60
2.8.	Testes de inchamento em água e etanol	62
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
3.1.	Formação das membranas	63
3.2.	Difração por raios X (XRD)	68
3.3.	Análise Termogravimétrica (TGA)	69

3.4.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	70
3.5.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	84
3.6.	Testes de inchamento em água e etanol	100
	CONCLUSÕES	107
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
	REFERÊNCIAS.....	109
	APÊNDICE A - Comparação entre hidrogênio, metanol e etanol..	114
	ANEXO 1 - Curvas de TG e TG	117
	ANEXO 2 - Espectros de TIR	119
	ANEXO 3 - Gráficos de impedância	123
	ANEXO 4 - Inchamento	141
	ANEXO 5 - Imagens das membranas pós-inchamento	142

INTRODUÇÃO

Uma das consequências do aumento da população mundial é o aumento da demanda de energia. A maior parte da energia consumida mundialmente é gerada a partir de combustíveis fósseis, recursos não renováveis, que causam impacto negativo no meio ambiente. Tecnologias mais limpas de conversão de energia vem sendo estudadas para substituir aquelas que dependem dos combustíveis fósseis. Nesse contexto, células a combustível apresentam-se como uma alternativa válida.

Células a combustível são equipamentos que convertem a energia química de uma reação de oxidação em energia elétrica. Processos de geração de energia elétrica baseados em combustão são realizados em múltiplos passos (de energia química para mecânica e desta para elétrica), já o processo que ocorre nas células a combustível é realizado em um único passo (de energia química para elétrica), o que o confere vantagens únicas. Uma dessas vantagens envolve a natureza dos combustíveis utilizados, isto é, enquanto combustíveis fósseis são usados para a combustão, as células a combustível também são compatíveis com combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis. Além disso, a natureza estática das células a combustível, que tem origem na ausência de trabalho de eixo, proporciona a estes equipamentos operação silenciosa, sem barulho ou vibração, e sua modularidade inerente garante construção simples e grande faixa de aplicações em geração de energia portátil, para transporte e estacionária. Resumidamente, as células a combustível apresentam conversão de energia química em elétrica mais limpa, mais eficiente e mais flexível (SHARAF; ORHAN, 2014). Diferentes combustíveis podem ser usados; como o hidrogênio, o gás natural e álcoois, como o metanol e o etanol (ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006).

A principal vantagem do uso do hidrogênio como combustível é que sua oxidação gera apenas água como subproduto. Por outro lado, sua obtenção é cara, e seu armazenamento, transporte e distribuição são difíceis.

Álcoois de baixo peso molecular são combustíveis promissores; pois são líquidos, o que facilita seu armazenamento, transporte e distribuição. O uso de etanol é particularmente atraente para o Brasil, que é o maior produtor mundial de etanol para fins energéticos; além disto, o etanol apresenta um balanço de carbono

praticamente neutro quando usado como combustível e já dispõe em todo território nacional de logística para todas as etapas de distribuição (detalhes no Apêndice A).

Alguns fatores limitantes ao uso direto de etanol em células a combustível são a presença de CO (originado dos produtos intermediários da oxidação do etanol) e cinética lenta da oxidação na superfície dos eletrodos. Tais limitações poderiam ser minimizadas se a operação fosse conduzida a altas temperaturas (CHANDAN; HATTENBERGER, 2013; ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006).

As células a combustível são compostas por um eletrólito, posicionado entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) com catalisador (normalmente platina) no lado dos eletrodos onde se dá o contato com o eletrólito. Essa montagem é colocada entre placas de escoamento, denominadas placas bipolares, cuja função é direcionar o hidrogênio (ou outro combustível) para o ânodo e oxigênio (proveniente do ar) para o cátodo. Dentre os diferentes tipos de célula a combustível utilizadas, uma delas tem sido predominante: a célula a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). O eletrólito dessa célula a combustível é uma membrana condutora de prótons (PEM - *Proton Exchange Membrane*), com o conjunto formado pela membrana e os eletrodos sendo denominado conjunto eletrodo membrana (MEA - *Membrane Electrode Assembly*). (CHANDAN; HATTENBERGER, 2013).

Para ser usada como PEM a membrana deve (i) ter boa condutividade iônica, pois a geração de corrente elétrica depende do fluxo de íons pela membrana; (ii) não conduzir elétrons, pois ocorreria curto circuito; (iii) apresentar homogeneidade, para que suas propriedades sejam constantes em toda a área da membrana; (iv) ser impermeável a gases, para que os reagentes e produtos gasosos não permeiem através da membrana; (v) ter estabilidade química e resistência à reação de oxirredução, para que a membrana não sofra corrosão durante o funcionamento do sistema; (vi) exibir estabilidade térmica, devido ao funcionamento a altas temperaturas; (vii) possuir a habilidade de formar filmes finos (20~100 μm), para diminuir a resistência ao fluxo dos íons, que é diretamente proporcional à espessura da membrana; (viii) apresentar estabilidade estrutural e resistência mecânica, para garantir integridade do material da membrana durante a operação (LEE; QUAN; HWANG et al, 2006).

As PEMFC possuem várias características atraentes, tais como alta densidade energética, partida rápida e alta eficiência. Apesar dos aspectos positivos,

alguns problemas tem impedido a disseminação da comercialização das PEMFC atuais. Os principais se devem ao fato de operarem em baixas temperaturas, nas quais se observa cinética lenta no cátodo, alto custo, intolerância ao monóxido de carbono e outras impurezas e dificuldade no gerenciamento de água e calor. Recentemente, investimentos tem sido feitos para o desenvolvimento de PEMFC que operem a altas temperaturas (acima de 100 °C). Esse aumento de temperatura traz várias vantagens, entre elas: aumento significativo da tolerância ao CO, simplificação do gerenciamento de água e calor, aumento das taxas de transferência de massa, melhora na cinética dos eletrodos, redução da carga de catalisadores necessária e possibilidade de cogeração (CHANDAN; HATTENBERGER, 2013).

Apesar dessas vantagens, a operação a altas temperaturas também traz desafios em potencial (PARTHASARATHY; SRINIVASAN; APPLEBY, 1992). Deve se dar destaque a um fator que pode afetar severamente o desempenho de uma PEM, que é sua umidificação. Isso ocorre porque a condutividade iônica de algumas membranas é dependente da água presente na estrutura, uma vez que o transporte dos íons é realizado através dessa água. Nesses casos, torna-se necessário umidificar o sistema a altas temperaturas para compensar as perdas por vaporização. Se a condutividade iônica da membrana usada não dependesse de água, então a umidificação não seria necessária e o sistema poderia ser simplificado, sendo mais barato e eficiente quando comparado àqueles formados por membranas que necessitam ser umidificadas (ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006).

A membrana mais largamente usada como PEM é a Nafion® (DuPont®), formada por um copolímero de politetrafluoroetileno (Teflon®) e ácido perfluorosulfônico (MARTINS, 2011). Mas essa membrana apresenta propriedades que limitam sua aplicação apenas a baixas temperaturas: baixa condutividade para baixo teor de água, estabilidade mecânica relativamente baixa para altas temperaturas e temperatura de transição vítrea moderada (LEE; QUAN; HWANG et al, 2006).

Uma das possibilidades para solucionar esse problema são modificações no sistema da Nafion®. Foi reportado que essa membrana mantém alta condutividade iônica com outros solventes além de água pura, como por exemplo: misturas entre água e compostos orgânicos, álcoois, ácidos orgânicos e solventes dipolares apróticos. Isso abriu a possibilidade da substituição da água por solventes não aquosos e menos voláteis (LEE; QUAN; HWANG et al, 2006). Compósitos usando a

Nafion® associada a condutores inorgânicos sólidos foram desenvolvidos, com misturas do ionômero da Nafion® com ácido fosfotúngstico e ácido silicotúngstico suportados por sílica. Tais sistemas foram aplicados com sucesso em células a combustível a metanol direto (DMFCs) para temperaturas de até 145 °C e com potência máxima de 400 mW/cm² com O₂ e 250 mW/cm² com ar (STAITI; ARICO; BAGLIO et al, 2001). Porém, mesmo com esse avanço, sistemas envolvendo a Nafion® são de custo elevado, incentivando o desenvolvimento de outras alternativas para o preparo de PEM que torne o dispositivo economicamente mais atraente (LEE; QUAN; HWANG et al, 2006).

Materiais alternativos que também utilizam água como um componente do sistema incluem outras membranas fluoradas e uma grande classe de hidrocarbonetos aromáticos sulfonados. Assim como a Nafion®, a condutividade da PEM com tais materiais cai significativamente em temperaturas superiores a 100°C, devido ao processo de desidratação e decomposição do grupo sulfônico (ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006).

Há também a possibilidade do uso de uma membrana de polibenzilimidazol dopada com ácido fosfórico como PEM (LI; RUDBECKB; CHROMIKC et al, 2010). Por usar o ácido fosfórico, e não a água, como condutor de prótons, a operação a temperaturas altas não compromete sua condução iônica. No entanto, apesar do uso de ácido fosfórico ser uma solução para os problemas de desidratação, o sistema pode apresentar vazamentos do ácido e, conseqüentemente, pode haver degradação de componentes do sistema da célula a combustível.

Uma alternativa atrativa ao ácido fosfórico são os líquidos iônicos (IL - *Ionic Liquids*) (DÍAZ; ORTIZ; ORTIZ, 2014). Os líquidos iônicos são uma classe de solventes composta por grandes cátions e ânions orgânicos ou inorgânicos, que não podem formar um cristal organizado e se mantêm no estado líquido à temperatura ambiente. Eles apresentam excelentes propriedades para aplicação em células a combustível, como volatilidade desprezível, não inflamabilidade, altas estabilidades térmica e eletroquímica, além de excelente condutividade iônica até mesmo em condições anidras. Os cátions e ânions que formam o IL podem ser combinados de várias maneiras, dando origem a líquidos iônicos com propriedades customizadas para aplicações específicas (ORTIZ; RUIZ; GORRI et al, 2008). Os IL se dividem em apróticos (AIL - *Aprotic Ionic Liquids*) e próticos (PIL - *Protic Ionic Liquids*). Os apróticos são caracterizados por grandes cátions irregulares e ânions pequenos,

possuindo alta mobilidade e concentração iônica, sendo ideais para eletrólitos de baterias de lítio. Já os líquidos iônicos próticos possuem um próton móvel no cátion. Essa mobilidade confere reatividade a esse próton, tornando essa classe de líquidos iônicos apropriadas para o uso em células a combustível (FERNICOLA; SCROSATI; OHNO, 2006). O uso de líquidos iônicos próticos é promissor para células que operam a altas temperaturas, pois o transporte dos prótons independe da presença de água (DÍAZ; ORTIZ; ORTIZ, 2014).

A utilização de um polímero iônico misturado com um líquido iônico prótico apresenta-se como uma alternativa promissora à Nafion®. Dentre os polímeros iônicos, as dispersões aquosas de poliuretano (PU) vêm se destacando por caracterizarem uma família bastante versátil de polímeros bastante versátil, com uma vasta possibilidade de combinação entre diferentes monômeros, basicamente: di-hidroxilados, diisocianatos e diaminas, essas últimas dando origem a poli(uretano-ureia)s (PUU). Como uma consequência desta ampla gama de possíveis variações na formulação e por apresentar uma combinação entre segmentos flexíveis e rígidos, a família poliuretânica pode resultar em termoplásticos, termorrígidos, elastômeros ou ainda fibras (DELPECH; MIRANDA, 2012). Dessa forma, podem se formar materiais com propriedades controláveis e planejadas para melhor se adequar à aplicação proposta.

Os poliuretanos são sintetizados por uma reação de poliadição nucleofílica, com cinética de policondensação, basicamente a partir de compostos desidroxilados e diisocianatos (COUTINHO; DELPECH; ALVES et al, 2003), com o aumento da razão entre eles (razão NCO/OH) tornando a estrutura do polímero mais rígida, o que possibilita a restrição da permeabilidade de gases presentes no ar e de vapores de etanol e água. Esta é uma característica fundamental para aplicações em células a combustível.

Acredita-se que o uso de polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) no segmento flexível aumenta a estabilidade dos poliuretanos frente à hidrólise, devido à sua cadeia apolar, e que o aumento do teor de HTPB tornará a PEM mais apolar, minimizando os problemas causados pela sorção e difusão de compostos polares, tais como água e etanol, garantindo boa aderência da PEM aos eletrodos (DELPECH; COUTINHO; GARCIA, 2002).

Assim, a associação de uma membrana polimérica feita de poliuretano dopada com líquidos iônicos próticos tem o potencial para ser uma alternativa promissora como PEM para operação a altas temperaturas.

A presente proposta insere-se no contexto do desenvolvimento e caracterização de membranas poliméricas condutoras de prótons alternativas aos materiais disponíveis comercialmente para células a combustível, pela manipulação da composição de formulações não-poluente à base de dispersões aquosas de poli(uretano-ureia)s contendo segmentos de polibutadieno líquido hidroxilado e pela introdução de líquidos iônicos condutores de prótons apropriados. Para tal, o presente trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- 1) Definir as formulações de PUU que garantam resistência térmica e mecânica em temperaturas superiores a 100 °C, buscando maximizar a condutividade elétrica nestas condições.
- 2) Paralelamente, selecionar dentre os líquidos iônicos sintetizados e caracterizados pelo grupo do Laboratório de Termodinâmica Aplicada da UFBA aqueles que ofereçam características favoráveis ao uso em PEMFCs e compatibilidade química com as dispersões de PUU mais promissoras.
- 3) À formulação de PUU mais promissora, incorporar diferentes IL em diferentes teores, visando atingir uma boa distribuição destes na matriz polimérica e, conseqüentemente, um elevado ganho na condutividade iônica em temperaturas superiores a 100°C.
- 4) Caracterizar os filmes obtidos. Verificar a distribuição do líquido iônico no filme polimérico. Identificar possíveis interações intermoleculares entre o polímero e o IL. Avaliar a influência da composição dos filmes sobre suas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e químicas, bem como sua condutividade elétrica em temperaturas superiores a 100°C.

A seguir, é apresentada a estrutura do presente trabalho.

O capítulo 1, Revisão Bibliográfica, está destinado a abordar o funcionamento das células a combustível, sua comparação com outras tecnologias e seu funcionamento a altas temperaturas. Além disso, nele serão abordados os líquidos iônicos próticos e suas características, estudos sobre estrutura e propriedade dos poli(uretano ureia)s e princípios da impedância eletroquímica.

No capítulo 2, Metodologia, estão descritos a escolha da formulação do polímero, a escolha dos líquidos iônicos a serem usados e as caracterizações a serem realizadas; testes de inchamento em água e etanol, espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica, difração de raios X e espectroscopia de impedância eletroquímica.

O capítulo 3, Resultados e Discussões, está destinado à apresentação e discussão dos resultados das caracterizações.

As conclusões, sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas consultadas estão expostas na sequência.

Em seguida, estão o apêndice e os anexos.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Células a combustível

A geração de energia através de processos de combustão depende da disponibilidade de combustíveis fósseis, que são de origem não renovável, possuindo reservas cada vez menores. Além disso, esta atividade causa danos ao meio-ambiente, que podem ser associadas à destruição da camada de ozônio, às chuvas ácidas, ao aquecimento global e à redução da camada de vegetação que cobre nosso planeta (SHARAF; ORHAN, 2014). Como já foi citado, as células a combustível são baseadas em um processo de geração de energia limpo e eficiente, sendo compatível com combustíveis de fontes renováveis.

Apesar da predominância das PEMFCs em relação ao número de unidades em funcionamento, pesquisas são necessárias para que se desenvolvam PEMFCs com maior durabilidade, menores custos e desempenho otimizado. Uma das dificuldades no desenvolvimento das células a combustível provém do fato de serem equipamentos cuja ciência é interdisciplinar, envolvendo uma combinação de termodinâmica, eletroquímica, engenharia de materiais, economia e engenharia elétrica.

Células a combustível competem com vários outros equipamentos de conversão de energia, como máquinas térmicas, baterias, painéis fotovoltaicos, turbinas a gás, entre outros. No setor de geração de energia portátil, como carregadores portáteis para diferentes eletrônicos, células a combustível apresentam maior densidade de energia, tanto mássica quanto volumétrica, quando comparadas a outras tecnologias. No estacionário, como em estações de geração de energia, elas apresentam altas eficiências e no setor de transporte elas apresentam tanto altas eficiências, quanto flexibilidade no uso de combustíveis. As máquinas térmicas e as baterias são os principais competidores das células a combustível (VON SPAKOVSKY; OLSOMMER, 2002).

As células a combustível e as máquinas térmicas diferem em vários aspectos. A conversão da energia em células a combustível é eletroquímica e em máquinas térmicas é via combustão. Sendo assim, as células a combustível produzem energia

elétrica em uma única etapa a partir da energia química de uma reação de oxidação. Já nas máquinas térmicas, mais de uma etapa é necessária para que ocorra a conversão da energia química do combustível até a energia elétrica a ser utilizada. A primeira etapa envolve a conversão da energia química em energia térmica, que é então convertida em energia mecânica. Para finalizar o processo, a energia mecânica é transformada em energia elétrica por um gerador. De uma forma geral, cada etapa de um processo contribui negativamente para a eficiência total deste. Logo, células a combustível possuem eficiências real e teórica maiores que o de máquinas térmicas. Outra distinção a se fazer é a produção de poluentes, que é infinitamente menor no caso das células a combustível, podendo chegar a zero dependendo do combustível utilizado. Além disso, máquinas térmicas possuem grande quantidade de componentes dinâmicos, implicando muita vibração e operação barulhenta; enquanto células a combustíveis são equipamentos estáticos que praticamente não geram vibração ou barulho (SHARAF; ORHAN, 2014).

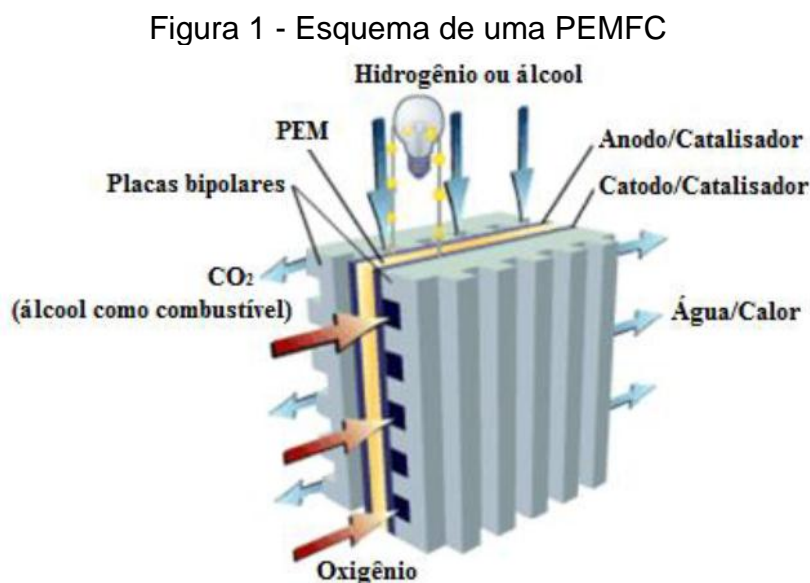
Já em relação às baterias, há muitas similaridades, como o fato de que ambas são células eletroquímicas e ambas tem montagem semelhante, com um eletrólito entre dois eletrodos. Adicionalmente, ambas produzem energia elétrica diretamente a partir de energia química. No entanto, a forma de produção de energia das duas varia significativamente. Baterias podem ser usadas tanto para armazenamento de energia, quanto para conversão de energia, enquanto células a combustível são usadas somente para conversão de energia. No caso das baterias, a origem da energia química a ser convertida são seus eletrodos, fazendo com que estas tenham tempo de vida limitado, pois só funcionam enquanto há material disponível nos eletrodos. Já no caso de células a combustível, a energia química provém de combustíveis que são supridos continuamente. Com isso, o funcionamento de uma célula a combustível pode prosseguir enquanto o combustível for alimentado e os produtos da reação forem retirados. Outra vantagem da célula a combustível é a ausência de vazamentos quando o equipamento não está em uso (GRAY; WEBB; ANDREWS et al, 2011).

Células a combustíveis tem aplicação muito diversa, partindo de microcélulas a combustível com potência de 1 W até grandes plantas de geração de energia com potência de multi-MW. Com isso, células a combustível podem substituir seus concorrentes em uma grande variedade de aplicações, desde baterias usadas em eletrônicos portáteis até energia auxiliar em veículos. Isso é possível devido às já

citadas características inerentes das células a combustível, como sua variedade de tipos, sua natureza estática e sua modularidade (SHARAF; ORHAN, 2014).

1.2. Reações em uma célula a combustível

Na Figura 1, é apresentado um esquema genérico de uma PEMFC.



Fonte: Adaptado de FUELECONOMY, 2016

Nas células a combustível a hidrogênio (HFC), este é oxidado pelo catalisador ao atingir o ânodo, sendo separado em cátions (íons de hidrogênio) e elétrons, de acordo com a Reação 1, de oxidação (NACEF; AFFOUNE, 2011):



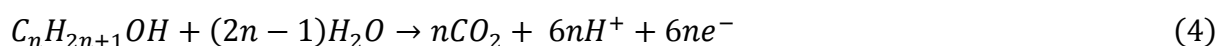
Os elétrons livres são então conduzidos através de um circuito externo, gerando corrente elétrica. Os prótons são transportados através da membrana até o cátodo, onde eles são reunidos aos elétrons e reagem com o oxigênio do ar, formando água e liberando calor; de acordo com a Reação 2, de redução:



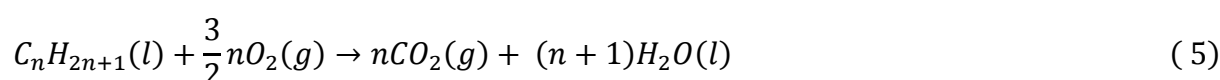
A reação global desta célula a combustível é representada pela Reação 3:



Células a combustível de álcool direto (DAFCs) são, como diz o nome, caracterizadas pela introdução de álcoois diretamente em contato com o ânodo. Nestas células, o álcool é a molécula oxidada pelo catalisador ao atingir o ânodo, sendo oxidado a CO_2 e gerando cátions (íons de hidrogênio) e elétrons, de acordo com a Reação 4, da oxidação generalizada para monoálcoois (NACEF; AFFOUNE, 2011):



A geração de corrente elétrica se dá pelo mesmo mecanismo das células a hidrogênio e a redução no cátodo é a mesma apresentada na equação 2. Assim, a reação global das células a combustível de álcool direto é dada pela Reação 5:

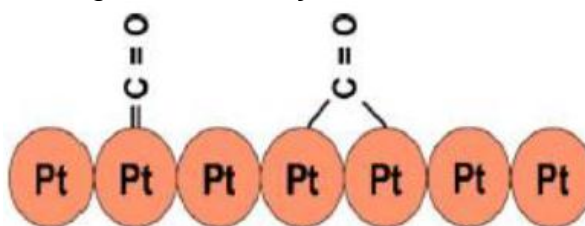


1.3 Funcionamento a altas temperaturas

A reforma de hidrocarbonetos tem CO como um de seus subprodutos e combustíveis em geral podem conter CO como impureza. O catalisador primário usado nas PEMFCs é a platina, que possui alta afinidade pelo CO (Figura 2) caracterizando-o como um veneno para esse catalisador. Para células a combustível de eletrólito polimérico a baixas temperaturas (LT-PEMFC - *low temperature proton exchange fuel cells*), a tolerância é de apenas 30 ppm de CO e menos de 1 ppm de enxofre, outra impureza comum. Essa limitação é largamente diminuída para células a combustível de eletrólito polimérico a altas temperaturas (HT-PEMFC - *high*

temperature proton exchange fuel cells), pois a afinidade do catalisador com o CO diminui com o aumento da temperatura (STEVENSA; DAHNA, 2005), podendo tolerar até 30000 ppm de CO (3%) e 20 ppm de enxofre sem degradação permanente (PAN; HE; LI et al, 2005), permitindo maior flexibilidade no uso de combustíveis.

Figura 2 - Adsorção do CO em Pt



Fonte: ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006

O gerenciamento da água gerada e/ou absorvida em LT-PEMFC (temperaturas de 80 °C ou menos), a pressão atmosférica, é complexa, devido à presença de um sistema de água em duas fases na célula a combustível. Esse sistema deve ser controlado rigorosamente devido aos requerimentos de umidificação da membrana, que garantem o transporte prótons através dela. Em sistemas a altas temperaturas, essa água se encontra apenas no estado gasoso, simplificando consideravelmente seu gerenciamento, pois o transporte de água na membrana e nos eletrodos é facilitado. Assim, o projeto das placas bipolares pode ser simplificado. Isso é de grande importância, já que essas placas contribuem consideravelmente para o custo da célula a combustível (CHANDAN; HATTENBERGER, 2013; ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006).

Além disso, o coeficiente de difusão do oxigênio no vapor d'água é várias ordens de grandeza maior que o do oxigênio na água líquida (PARTHASARATHY; SRINIVASAN; APPLEBY, 1992). Quanto menor a razão de água líquida por vapor d'água, maior a difusão do oxigênio. Com isso, altas temperaturas facilitam o transporte do oxigênio através da camada de catalisador do cátodo, o que deve levar a melhoras no desempenho da célula a combustível (ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006).

A cinética das reações aumenta com a elevação da temperatura, levando à diminuição da quantidade necessária de catalisadores e reduzindo o custo da célula a combustível (NACEF; AFFOUNE, 2011).

Em torno de 40-50% da energia produzida por uma PEMFC é dissipada como calor, o que forma gradientes de temperatura na célula a combustível. Esses gradientes têm efeitos significativos no desempenho da membrana, pois a temperatura influencia o transporte das espécies no sistema e as taxas das reações eletroquímicas (CHANDAN; HATTENBERGER, 2013). O sistema de resfriamento de uma célula a combustível operando a 80 °C deve remover todo o calor produzido; o que, aliado à ineficiência na capacidade de rejeição de calor em sistemas operando abaixo de 100 °C, torna necessário o uso de sistemas de resfriamento complexos e o uso de trocadores de calor com alta área superficial. Por outro lado, operações acima de 100 °C permitem rejeição de calor significativamente maior, devido à maior diferença entre a temperatura do sistema e a temperatura ambiente (ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006). Isso faz com que o sistema de resfriamento necessário seja mais simples, aumentando a densidade de energia do sistema da célula a combustível.

Como citado anteriormente, a operação a altas temperaturas também traz desafios. Um dos problemas em potencial é a degradação dos eletrodos e da camada de catalisador, processos exacerbados pelo aumento da temperatura (STEVENSA; DAHNA, 2005). O material normalmente usado nos eletrodos é o grafite e, a elevadas temperaturas, pode ocorrer corrosão desse material. Isso ocorre porque os átomos de oxigênios gerados no catalisador podem reagir com o material do eletrodo, formando produtos gasosos (como o CO e o CO₂) e destruindo o suporte com o passar do tempo.

Um fator que pode afetar severamente o desempenho de uma PEM é sua umidificação. Isso pode ocorrer porque algumas membranas tem sua condutividade iônica dependente da quantidade de água líquida presente na estrutura, por onde ocorre transporte de íons. Nesses casos, o sistema a altas temperaturas pode representar uma complexidade adicional envolvendo o gerenciamento de água líquida, uma vez que a tendência a vaporização torna-se mais pronunciada. Se a condutividade iônica da membrana usada não dependesse de água, então esse gerenciamento não seria necessário e o sistema poderia ser simplificado, tornando o

dispositivo mais barato e mais eficiente (CHANDAN; HATTENBERGER, 2013; ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006).

Além da degradação dos eletrodos, há também a potencial degradação dos componentes do sistema como um todo (HARTNIG; SCHMIDT, 2011). Isso ocorre devido ao contato com água e oxigênio a altas temperaturas, deixando esses componentes vulneráveis a degradação e outros processos de oxidação. Além da membrana e dos eletrodos, a escolha do material das placas bipolares também é afetada. Estas devem apresentar boa condutividade elétrica e, ao mesmo tempo, boa resistência à corrosão. Os aumentos da temperatura e da pressão elevam a taxa de corrosão, com os produtos desta podendo ser liberados e entrarem no sistema da PEM. Uma das possibilidades é o uso de camadas protetoras feitas de óxidos, mas proteções aumentam a resistência de contato entre as placas bipolares e os eletrodos (ZHANG; XIE; ZHANG et al, 2006).

1.4 Líquidos Iônicos Próticos

Há mais de 200 anos atrás, Grotthuss, na tentativa de explicar a condutividade elétrica única dos ácidos, postulou que o próton ligado a uma molécula de água poderia ser transmitido através de uma rede de moléculas de água. Este mecanismo explicaria a elevada condutividade apresentada por esses sistemas, uma vez que o transporte do próton não dependeria mais da resistência que o meio oferece ao transporte molecular, representando uma rota mais rápida para transferência desse próton (VON GROTTTHUSS, 1806). Esse postulado foi então atualizado e substituído pelo conceito de que os prótons saltam de uma molécula de água para a outra (GILEADI; KIROWA-EISNER, 2006):.

A Equação 1, que descreve esse processo, pode ser representada como:



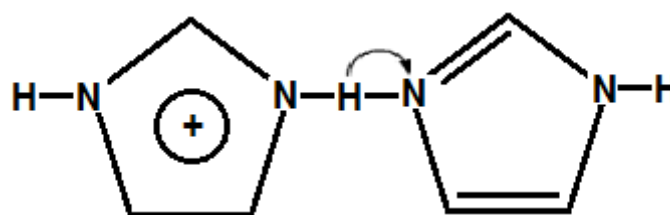
Apesar da simplicidade da equação, alguns fatores importantes devem ser destacados, sem os quais o mecanismo de salto de prótons não seria observado (GILEADI; KIROWA-EISNER, 2006):

- (i) Os estados final e inicial devem ser idênticos ($\Delta G = 0$);
- (ii) O salto é virtual, no sentido de que não é o mesmo próton que é transmitido pela cadeia;
- (iii) Movimentação de prótons através de uma pequena distância leva a movimentação efetiva da carga através de uma distância maior.

Para que isso aconteça, há a quebra da ligação O-H em uma molécula e a formação da mesma ligação em outra molécula. Para que esse processo ocorra, a sua energia de ativação deve ser baixa, pois ele deve ocorrer mais rapidamente do que a condutividade pela movimentação do íon H_3O^+ através do meio. Esse mecanismo pode ser expandido para sistemas não aquosos, desde que os fatores acima citados sejam respeitados.

Assim, pode-se definir o mecanismo de Grotthuss, ou de salto de prótons, como aquele no qual um próton “em excesso” se difunde através de uma rede de ligações de hidrogênio através da formação e quebra de ligações covalentes: quando um próton se liga a uma molécula, um próton desta molécula salta para a próxima molécula na rede e isso ocorre por toda a rede de ligações de hidrogênio (esquema na Figura 3), tendo como resultado alta condutividade de prótons.

Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo de salto de prótons através de moléculas de imidazol



Fonte: Adaptado de LUO; CONRAD; VANKELECOM, 2013

Como citado anteriormente, PIL possuem um próton reativo. Isso ocorre porque esses IL são formados a partir da transferência de um próton de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted (BELIERES; ANGELL, 2007). Isso têm como consequência o principal diferencial entre os PIL e os AIL: a presença de sítios doadores e aceptores de prótons, que possuem o potencial de gerar uma rede de

ligações de hidrogênio (DÍAZ; ORTIZ; ORTIZ, 2014), abrindo a possibilidade de que a condução de prótons em uma membrana polimérica dopada com PIL ocorra através do mecanismo de Grotthuss. Foram observadas contribuições para a condutividade originadas de prótons deslocalizados (que participam do mecanismo de salto de prótons) em PIL baseados em imidazol (ORTIZ; RUIZ; GORRI et al, 2008). Porém, a condutividade em PIL em geral parece depender principalmente de suas fluidez e ionicidade (FERNICOLA; SCROSATI; OHNO, 2006). A busca por PIL cuja condutividade siga o mecanismo de Grotthuss, através de estudos dielétricos usando sais de lidocaína, mostrou que o grau de ionização do sistema também deve ser considerado. O ΔpK_a deve ser elevado o suficiente para que o material seja considerado um IL, mas deve ter um limite, já que espécies não condutoras funcionam de forma eficiente como transportadores de H^+ . Além disso, deve-se atentar à capacidade de doar e receber prótons do PIL a ser analisado, já que essa característica é crucial na formação da rede de ligações de hidrogênio que caracteriza o mecanismo de Grotthuss (WOJNAROWSKA; PALUCH, SHOIFET et al, 2015).

Para que um PIL tenha sua condutividade maximizada, o ideal seria que a transferência do próton do ácido para a base fosse completa, de forma que as espécies efetivamente presentes fossem o cátion e o ânion. Porém, observa-se a presença das espécies neutras, o que é um indicativo de que a transferência de prótons não é completa. A presença dessas espécies neutras levou a um debate em relação à classificação dos PIL como IL puros. Foi sugerido que, por apresentar características do IL e não das espécies neutras, os PIL ainda deveriam ser classificados como IL. Por fim, foi estabelecido um limite de 1% da espécie neutra para que sejam classificados como um IL puros e, cima desse valor, o material seria considerado uma mistura do IL com a espécie neutra (MACFARLANE; PRINGLE; JOHANSSON et al, 2006).

A condutividade de prótons desses IL pode ser ajustada através da escolha do ácido e da base que o formarão, com a variação dessa condutividade sendo função da força motriz para a transferência do próton do ácido para a base. Assim, o uso de ácidos e/ou bases fortes aumenta essa força motriz, levando a maior condutividade de prótons (BELIERES; ANGELL, 2007). O valor do pK_a dos ácidos e bases, apesar de normalmente usado para soluções aquosas, pode ser usado como um indicativo dessa força motriz.

As propriedades físico-químicas dos IL dependem da natureza do cátion e do ânion e das interações entre eles, ou seja, das interações intramoleculares e intermoleculares. Assim, é possível estabelecer a relação entre certas propriedades físico-químicas dos IÇ e o cátion e o ânion que os compõe.

Os IL com maior condutividade tendem a ser aqueles com maior fluidez, o que é explicado pela regra de Walden, que relaciona a mobilidade da carga com a resistência ao atrito ao qual esta carga está submetida devido à viscosidade do líquido (BELIERES; ANGELL, 2007). A viscosidade é dependente das interações de van der Waals e das ligações de hidrogênio entre os íons, sendo que, quanto maiores as interações, maior a viscosidade. A viscosidade também está frequentemente relacionada à temperatura de transição vítrea (T_g), com baixos valores de T_g sendo indicativos de baixa viscosidade e alta condutividade. Além disso, a estrutura do ânion tem maior efeito na viscosidade do que a estrutura do cátion (DÍAZ; ORTIZ; ORTIZ, 2014).

Certas tendências que levam à diminuição da T_g têm sido identificadas, como diminuição do tamanho ou aumento da simetria do cátion, por diminuir o empacotamento e a energia coesiva dos sais (HIRAO; SUGIMOTO; OHNO, 2000). Modificações tanto no cátion quanto no ânion alteram a T_g de IL baseados em alquilamônio, havendo aumento da T_g com o aumento do comprimento da cadeia e também com a substituição por grupos hidroxila (GREAVES; WEERAWARDENA; FONG et al, 2006). Para ânions fluorados, observa-se uma tendência à diminuição da T_g com o aumento do tamanho dos ânions, devido à diminuição da atração eletrostática entre o ânion e o cátion (ZHOU; MATSUMOTO; TATSUMI, 2005).

A condutividade é dependente não só da viscosidade, mas também de outro fator que influencia a mobilidade dos íons, o número de portadores de carga. Esse número depende do tamanho dos íons, da massa molecular e da densidade (HIRAO; SUGIMOTO; OHNO, 2000). A interação de íons entre si diminui aqueles disponíveis para o transporte das cargas, tendo como consequência queda na condutividade. Assim, pode-se concluir que a presença de cargas deslocalizadas, consequência da presença de poucas interações íon-íon, levará a maiores valores de condutividade (TOKUDA; HAYAMIZU; ISHII et al, 2004)

A condutividade de PIL com cátions alquilamônio e alquilimidazol apresentou queda com o aumento do comprimento da cadeia alquil, com grande mudança para cadeias curtas (entre 1 e 4 carbonos) e mudanças menores para cadeias longas (de

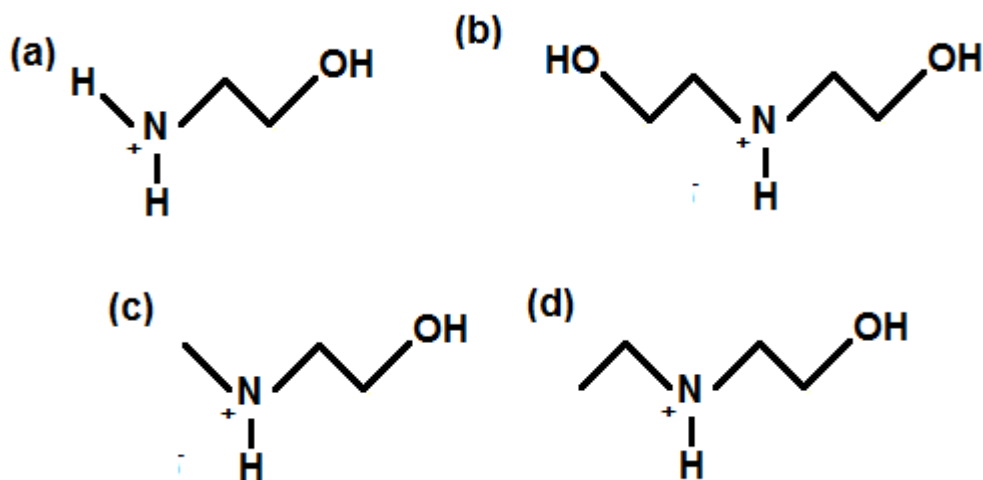
4 a 12 carbonos). Os IL heterocíclicos apresentaram aumento da sua condutividade iônica com queda da sua massa molecular e com diminuição da simetria do cátion (DÍAZ; ORTIZ; ORTIZ, 2014).

A aplicação de PIL em células a combustível a altas temperaturas faz com que seja importante analisar a estabilidade térmica destes. Ao serem submetidos a aquecimento, os PIL podem passar por um processo de ebulição ou por um processo de decomposição. No caso de PIL com alta energia de transferência de prótons, a decomposição será alcançada antes de se chegar à ebulição. As temperaturas de decomposição encontradas na literatura se encontram entre 120 e 360 °C. Uma das formas de se melhorar a estabilidade térmica dos PIL é através do uso de ânions inorgânicos ou que apresentem baixa interação com outros íons (CROSTHWAITE; MULDOON; DIXON et al, 2005).

Estudos com uma membrana de polidimetilsiloxano (PDMS) e tetraetoxisilano (TEOS) e o líquido iônico lactato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEALa) foram realizados (COSTA; RIBELLES; LANCEROS-MENDEZ, 2014). Foi possível observar que o líquido iônico aumentou consideravelmente a condutividade da membrana. Porém, o polímero em si apresentava baixa condutividade e, assim, os resultados alcançados não foram os desejados.

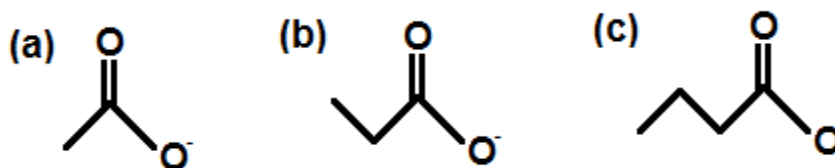
Na Universidade Federal da Bahia (UFBA), para melhora da condutividade da membrana pura, foi utilizada uma membrana de poli(uretano-ureia), que foi inicialmente dopada com 2HEALa, com a obtenção de resultados promissores (SANTOS, 2015). Então, foi realizada a variação dos cátions e dos ânions de forma a analisar sua influência nas propriedades dos líquidos iônicos formados. Os cátions estudados foram o 2-hidroxi-etil-amônio (2HEA), bis-2-hidroxi-etil-amônio (BHEA), N-metil-2-hidroxi-etil-amônio (m-2HEA) e o N-etil-2-hidroxi-etil-amônio (e-2HEA) (Figura 4). Já os ânions estudados foram o acetato (A), o propanoato (Pr) e o butanoato (B) (Figura 5). Todas as combinações possíveis foram realizadas, totalizando 12 IL.

Figura 4 - Estruturas dos cátions (a) 2HEA⁺, (b) BHEA⁺, (c) m-2HEA⁺ e (d) e-2HEA⁺



Fonte: O autor, 2016.

Figura 5 - Estruturas dos ânions (a) A⁻, (b) Pr⁻ e (c) B⁻



Fonte: O autor, 2016.

Fixando o ânion como o A (Figura 5a), a relação da viscosidade foi: BHEAA > 2HEAA > e-2HEAA > m-2HEAA. A ordem da viscosidade se mantém tanto quando se utiliza o ânion Pr (Figura 5b), quanto o ânion B (Figura 5c). Esses resultados são coerentes com o esperado, já que a presença de ligações de hidrogênio formadas a partir dos cátions BHEA⁺ (Figura 4b) (que possui duas hidroxilas) e 2HEA⁺ (Figura 4^a) (que possui uma hidroxila) possuem grande influência na mobilidade dos íons, aumentando a viscosidade dos LIPs. Já os cátions e-2HEA⁺ (Figura 5d) e m-2HEA⁺ (Figura 5c) possuem grupamentos apolares ligados ao hidrogênio, o que tem como consequência enfraquecimento da polaridade do íon.

Também foi estudada a variação do ânion, com o cátion fixo. Para o cátion 2HEA⁺ (Figura 4a), a relação de viscosidade foi: 2HEAA > 2HEAPr > 2HEAB. Essa tendência também foi verificada para os outros cátions. Estudos mostram que o aumento do tamanho do ânion resulta em maiores valores de viscosidade, devido à diminuição da mobilidade do ânion causada por esse aumento de tamanho

(YOSHIMURA, 2009). Porém, a presença de cátions de alta polaridade teve maior influência na viscosidade do que a variação no tamanho dos ânions, principalmente devido ao fato de os ânions estudados apresentarem cadeias altamente lineares. Assim, observa-se que o efeito da polaridade predomina (SANTOS, 2015).

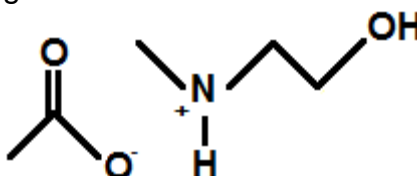
Uma das possíveis explicações é o efeito causado pela elevada polaridade dos cátions apresentar uma influência maior na viscosidade do que a variação do tamanho dos ânions, especialmente quando se considerada que os ânions estudados possuem cadeias altamente lineares. Em todos os casos, houve queda da viscosidade com o aumento da temperatura (SANTOS, 2015)..

Na análise de condutividade, o teor de água em massa foi fixado em 5% para todos os PIL estudados, a fim de evitar a influência dessa variável, que causa grande impacto nos resultados de condutividade. Fixando o cátion 2HEA⁺ (Figura 4a), o aumento da cadeia do ânion resultou em menores valores de condutividade em temperaturas superiores a 60 °C, isto é, 2HEAA > 2HEAPr > 2HEAB. Para baixas temperaturas, o 2HEAA apresenta condutividade menor que a do 2HEAPr, mas o aumento da temperatura diminui as forças intermoleculares e o ânion de menor tamanho passa a apresentar maior mobilidade. Para o cátion m-2HEA⁺ (Figura 4c), a adição do radical metila ao cátion elevou os valores de condutividade e observou-se a mesma tendência para a condutividade com a variação do ânion. Já para o cátion e-2HEA⁺ (Figura 4d), o ânion A (Figura 5a) apresentou a maior condutividade desde temperaturas baixas, com a tendência de maior condutividade para menores cátions presente em todas as temperaturas estudadas (SANTOS, 2015). Isso se explica pelas forças interiônicas mais fracas com o aumento da cadeia apolar do ânion.

Nas análises de condutividade com variação do cátion, observou-se que, com o ânion A (Figura 5a) fixado, a ordem de condutividade foi m-2HEAA > e-2HEAA > 2HEAA > BHEAA. Isso mostra que quanto maiores as forças intermoleculares em um IL, maior sua tendência a ser menos condutivo, devido à redução da mobilidade do cátion e do ânion. Já para o ânion Pr (Figura 5b), a ordem foi m-2HEAPr > 2HEAPr > BHEAPr > e-2HEAPr, podendo-se notar que o aumento da cadeia do ânion teve como consequência o enfraquecimento das forças inter moleculares, favorecendo a condutividade do 2HEAPr e do BHEAPr. Enfim, para o ânion B (Figura 5c), o IL de maior condutividade foi o m-2HEAB.

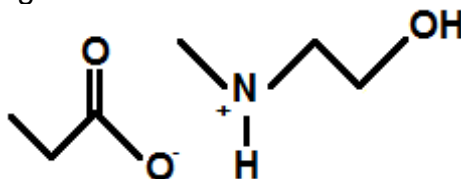
Baseando-se nesses resultados, chega-se à conclusão que das séries avaliadas a mais promissora é a m-2HEAX, com a fixação do cátion m-2HEA⁺ (Figura 4c) e a variação dos ânions X⁻, baseados em alcanóatos. Dentre os IL avaliados os mais condutores se apresentam na ordem m-2HEAA (Figura 6) > m-2HEAPr (Figura 7) > m-2HEAB (Figura 8), com aumento da temperatura aumentando a condutividade para todos os IL estudados.

Figura 6 - Estrutura do m-2HEAA



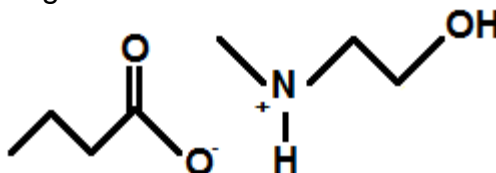
Fonte: O autor, 2016.

Figura 7 - Estrutura do m-2HEAPr



Fonte: O autor, 2016.

Figura 8 - Estrutura do m-2HEAB



Fonte: O autor, 2016.

1.5 Poliuretanos e poli(uretano ureia)s

Os poliuretanos (PU) podem ser considerados copolímeros em bloco do tipo (A-B)_n. Nas cadeias dos poliuretanos é possível diferenciar duas estruturas básicas: segmentos longos e flexíveis e segmentos curtos e relativamente rígidos, constituídos pelos grupos uretano, derivados de diisocianatos e extensores de cadeia di-hidroxilados, ou pelos grupos ureia, que são formados a partir de extensores

diaminados. As propriedades do polímero formado dependem, além da razão entre os segmentos flexíveis e rígidos, do grau de segregação das fases e da organização tridimensional (DELPECH; COUTINHO; SANTOS et al, 2008).

A introdução de HTPB como monômero em poli(uretano-ureia)s é especialmente interessante devido à flexibilidade destes materiais em baixas temperaturas e à segregação de fases entre os domínios rígidos e os flexíveis. Em um estudo usando poliuretanos à base de HTPB (COUTINHO; DELPECH; GARCIA, 2004), foi observado que a flexibilidade das membranas formadas diminuía com o aumento tanto da razão NCO/OH, quanto com o aumento do teor de HTPB. A razão NCO/OH diminui a flexibilidade das membranas por aumentar a proporção dos segmentos rígidos em relação aos flexíveis, já o HTPB apresenta esse efeito por promover organização na fase flexível. Também se observou o limite de 3,0 para a razão NCO/OH, pois acima disso foram obtidos filmes quebradiços, que impossibilitaram a manufatura das membranas. Para uma razão NCO/OH de 1,5, teores de HTPB acima de 50%, em relação ao número de equivalentes grama total de polióis, levaram a pré-polímeros com altíssima viscosidade, dificultando a síntese da dispersão aquosa.

Nas membranas com razão NCO/OH de 1,5 e com teor de 0% de HTPB e 100% de PPG, o valor do alongamento na ruptura foi elevado, sendo as membranas formadas altamente elásticas. Porém, foram obtidos baixos valores para o módulo de elasticidade e a tensão na ruptura, caracterizando baixa resistência mecânica. A adição de teores de HTPB tão baixos quanto 10%, em relação ao total de equivalentes grama de polióis, teve como consequência um aumento significativo na resistência mecânica do material. Em contrapartida, o aumento do teor de HTPB além de 10% não causou melhoras significativas na tensão na ruptura. Ainda assim, houve aumento significativo do módulo de elasticidade para o teor de 50% de HTPB, que foi o valor mais alto estudado. Já o alongamento na ruptura teve queda significativa com a incorporação do HTPB (10%) à formulação, havendo diminuição menos expressiva para os teores de 20% e 30% e novamente expressiva para o teor de 50%.

O aumento da razão NCO/OH de 1,5 para 3,0 causou um aumento expressivo nos valores de tensão na ruptura e módulo de elasticidade. Comparando as amostras com e sem o HTPB, observou-se que a presença deste conferiu aumento da resistência mecânica do material. Também foi possível observar queda no

alongamento na ruptura com o aumento da razão NCO/OH. Porém, essa redução não foi muito significativa, com as membranas formadas ainda apresentando um certo nível de elasticidade.

Em outro estudo com poliuretanos baseados em HTPB, foi avaliada a influência da relação DMPA/poliol, em relação ao total de equivalentes grama, (70/30, 50/50 e 30/70) nas propriedades do material obtido (MAGALHÃES; COUTINHO; DELPECH, 2007). Observou-se que quanto maior a quantidade relativa de poliol, menor a tensão na ruptura. Assim, foi concluído que o DMPA (neutralizado), além de possibilitar a dispersão em fase aquosa, também age no sentido de promover maior interação intermolecular nas cadeias dos revestimentos de poliuretano, o que tem como consequência a melhoria da sua resistência à ruptura.

Em relação à permeabilidade, o primeiro estudo citado nessa seção mostra que a presença do HTPB tende a aumentar a permeabilidade dos gases no poliuretano formado (COUTINHO; DELPECH; GARCIA, 2004). Isso ocorre devido ao caráter apolar que a cadeia de polibutadieno confere ao poliuretano, não formando ligações de hidrogênio como o polipropilenoglicol (PPG). Isso causa uma queda na interação entre as fases rígida e flexível, com essa segregação sendo caracterizada por um maior volume livre entre as cadeias poliméricas e, assim, maior permeabilidade dos gases (COUTINHO; DELPECH; GARCIA, 2004).

No segundo estudo (MAGALHÃES; COUTINHO; DELPECH, 2007), foi testada também a aderência do material a diferentes substratos. Os revestimentos formados não aderiram ao substrato de politetrafluoretileno (PTFE) nem ao de polietileno, mas apresentaram forte aderência a folhas de alumínio. A não-aderência aos materiais poliméricos é explicada pela diferença entre as polaridades dos revestimentos de poliuretano, que apresentam polaridade, e dos substratos apolares. Já a aderência ao alumínio se deve ao fato de que materiais metálicos são ácidos de Lewis, ou seja, bons aceptores de elétrons. Quando essa característica é associada à estrutura do poliuretano, que possui átomos de nitrogênio e de oxigênio com pares de elétrons livres (base de Lewis), há forte interação da membrana com o substrato (MAGALHÃES; COUTINHO; DELPECH, 2007).

Também foi observado que os filmes mais rígidos, com razão NCO/OH de 4,0 e relação DMPA/poliol 70/30; apresentaram menor interação com os substratos. Isso

é explicado devido à predominância das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, tornando os elétrons livres menos disponíveis para interagir com o substrato.

Outro estudo explorou os perfis de degradação de poliuretanos à base de HTPB. Os materiais formados sem o HTPB apresentam perfil de degradação em dois estágios e aqueles que possuem o HTPB apresentam perfil de degradação em três estágios (COUTINHO; DELPECH; ALVES et al, 2003). A decomposição térmica se inicia pelos segmentos rígidos e os estágios seguintes correspondem aos segmentos flexíveis. A estabilidade térmica dos poli(uretano ureia)s é maior que a dos poliuretanos, o que pode ser explicado pelo grupo ureia, quando comparado com o grupo uretânico. Também foi observado que na presença de baixos teores de HTPB (10%) não ocorreram melhoras significativas na estabilidade térmica do material quando comparado à formulação sem HTPB. No entanto, a melhora foi expressiva para teores de HTPB mais altos.

Foi também analisada a influência do diisocianato usado da estabilidade térmica do material (COUTINHO; DELPECH; ALVES et al, 2003). O diisocianato de hexametileno (HDI) tem a maior porção flexível dentro os diisocianatos estudados, o que favoreceu a degradação térmica. Já as estruturas cíclicas estudadas apresentaram maior resistência térmica. O diisocianato de 4,4-diciclohexametano (HDMI) apresenta maior simetria que o diisocianato de isoforona (IPDI), o que tem como consequência maior interação entre as cadeias devido a ligações de hidrogênio. Por esse motivo, o HDMI confere resistência térmica maior que o do IPDI. Quando as resistências térmicas obtidas com o IPDI e o HDMI são comparadas com aquela obtida com o diisocianato de tolileno (TDI), observa-se mudança de comportamento durante o processo. No início, o TDI proporcionou menor estabilidade térmica ao material quando comparado aos diisocianatos cíclicos não-aromáticos. Esse comportamento se deve às cadeias que, apesar de mais rígidas, tornaram-se mais assimétricas, dificultando as interações entre os segmentos rígidos. Mas a evolução do processo mostrou uma inversão na relação entre as estabilidades térmicas, com o TDI conferindo maior resistência térmica ao material.

Outro estudo variou a massa molar do polioliol (DELPECH; COUTINHO, 2000). Como era possível prever, o aumento da massa molar do polioliol tornou as membranas formadas mais elastoméricas. Também foi observado maior separação

de fases e há uma proporção menor de segmentos rígidos em relação aos elastoméricos.

Também foi variado o extensor de cadeia utilizado. O etileno glicol (EG) forma ligações uretânicas ao reagir com os segmentos NCO terminais, enquanto tanto a hidrazina (HYD) quanto a etilenodiamina (EDA) levam à formação de grupos ureia, dando origem aos chamados poli(uretano ureia)s. O comportamento geral dos materiais formados mostra que a presença de grupos ureia tem como efeito maior estabilidade térmica, já que as curvas obtidas para a HYD e a EDA mostram maior resistência térmica do que aquela obtida com o EG.

1.6 Impedância eletroquímica

A impedância elétrica pode ser considerada como a oposição de um sistema complexo à passagem de uma corrente alternada. Ela existe no plano complexo, com a parte real correspondendo à resistência ôhmica e a parte imaginária correspondendo aos valores das reatâncias capacitivas e indutivas. O resistor, elemento cuja impedância é a resistência ôhmica, é um elemento linear cuja impedância não é condicionada pela frequência. O capacitor é um elemento que acumula um desequilíbrio interno de carga elétrica, armazenando energia em um campo elétrico. Já o indutor é um dispositivo elétrico que armazena energia na forma de um campo magnético, o que acontece devido ao efeito combinado de várias voltas de uma corrente elétrica (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005):.

De acordo com a lei ôhmica, o potencial sobre um condutor metálico (U) é (em temperatura constante) proporcional ao fluxo elétrico através do condutor (I), como mostra a Equação 1. Eles são relacionados por uma constante, como é visto nas Equações 2 e 3 (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005):

$$U \propto I \tag{1}$$

Sendo assim:

$$I = \frac{U}{R} \tag{2}$$

e:

$$R = \frac{U}{I} = cte \quad (3)$$

A constante R é a resistência elétrica.

Nos sistemas que seguem a lei ôhmica, a resistência independe da frequência, com a corrente alternada e o potencial estando sempre em fase. A lei de Kirchoff é análoga à lei ôhmica para sistemas em corrente alternada, com a impedância sendo interpretada como um número complexo. Isso inclui as diferenças de fase entre a corrente e o potencial, com adiantamento da fase da corrente no caso da presença de elementos capacitivos, e atraso de fase no caso de elementos indutivos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). O potencial é dado pela Equação 4:

$$U(t) = Z \cdot I(t) = |Z| \cdot |I| e^{(\omega t - \varphi)} \quad (4)$$

Ou pelas Equações 5 e 6:

$$u(t) = u_0(\cos \omega t) \quad (5)$$

$$i(t) = i_0(\cos \omega t + \varphi) \quad (6)$$

Sendo ω a frequência angular ($\omega=2\pi f$), φ a diferença de fase entre a corrente $i(t)$ e o potencial $u(t)$, u_0 a amplitude do potencial, i_0 a amplitude da corrente e Z a impedância. A relação entre o potencial e uma medida de corrente dada pela Equação 7 prevê que:

$$z(t) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{u_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \varphi)} = \frac{Z_0 \cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (7)$$

Sendo Z_0 a impedância característica, que é a razão entre u_0 e i_0 .

Descrevendo a impedância como uma relação de Euler, tem-se as Equações 8-10:

$$e^{j\cdot\varphi} = \cos\varphi + j\cdot\text{sen}\varphi \quad (8)$$

$$u(t) = u_0 e^{j\cdot\omega t} \quad (9)$$

$$i(t) = i_0 e^{j\cdot\omega t + j\cdot\varphi} \quad (10)$$

Desta forma, a impedância pode ser definida pela Equação 11:

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| e^{\cos\varphi + j\text{sen}\varphi} \quad (11)$$

Por ser complexa, a impedância pode ser representada por vetores, que possuem componentes reais e imaginários, como descrito na Equação 12:

$$Z = Z' + j\cdot Z'' \quad (12)$$

A parte real (Z') é equivalente à resistência ôhmica R , enquanto a parte imaginária (Z'') é equivalente tanto à reatância indutiva, quanto a capacitiva e igual a X . Desta forma, as Equações 13-15 mostram que,

$$Z = R + jX = |Z| e^{j\varphi} \quad (13)$$

sendo

$$R = |Z| \cos\varphi \quad (14)$$

e

$$X = |Z| \text{sen}\varphi \quad (15)$$

Finalmente, pode se definir o vetor distância, a impedância $|Z|$ ou módulo da impedância, através da Equação 16:

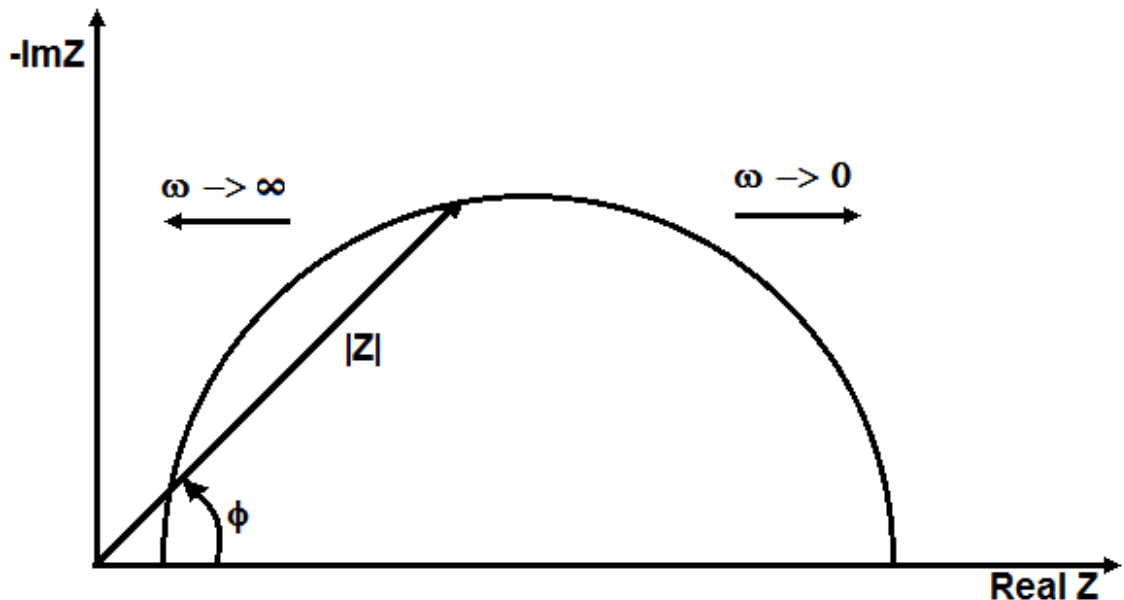
$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (16)$$

A diferença de fase é definida pela Equação 17:

$$\varphi = \arctg \frac{X}{R} \quad (17)$$

A resposta do sistema às diferentes frequências empregadas pode ser expressa graficamente em um gráfico de Nyquist (Figura 9), onde a parte real é representada no eixo X e a parte imaginária é representada no eixo Y.

Figura 9 - Gráfico de Nyquist



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2007.

Nas Equações 18-20, são listadas a impedância de cada elemento do circuito elétrico. Para o resistor, tem-se

$$U = I.R \rightarrow Z = R \quad (18)$$

Enquanto para o capacitor (sendo C a capacitância), tem-se

$$I = C \frac{du}{dt} \rightarrow Z = -\frac{1}{j\omega C} \quad (19)$$

E para o indutor (sendo L a indutância), tem-se

$$U = L \frac{di}{dt} \rightarrow Z = j\omega L \quad (20)$$

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é uma técnica experimental de caracterização de sistemas eletroquímicos, que mede as propriedades dielétricas de um meio como uma função da frequência (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A medida da impedância eletroquímica pode ser associada a um circuito elétrico, sendo representada através de uma associação adequada de seus componentes: resistores, capacitores e indutores. A impedância de um resistor é a resistência ôhmica e aparece no gráfico de Nyquist como um ponto sobre o eixo real, sendo independente da frequência. Já a impedância de um capacitor é representada no gráfico de Nyquist como uma reta paralela ao eixo negativo da impedância imaginária, com a diferença de fase sendo positiva, ou seja, a corrente estando adiantada em relação ao potencial. Enfim, a impedância de um indutor é representada como uma reta paralela ao eixo positivo da impedância imaginária, com a diferença de fase sendo negativa, ou seja a corrente estando atrasada em relação ao potencial (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Entre as resistências medidas através da impedância, a relevante para esse estudo é a resistência do eletrólito, que é associada ao fluxo de corrente através do eletrólito. Essa resistência depende do material da membrana, da espessura da membrana, da concentração e do tipo de íons e da temperatura. Ela é definida pela Equação 21:

$$R_{el} = \rho \frac{l}{A} \quad (21)$$

Sendo R_{el} a resistência do eletrólito, ρ a resistividade do meio, A a área da seção transversal e l a espessura do eletrólito.

O circuito equivalente usado para o sistema contém a resistência de solução, a resistência de polarização, um capacitor e um elemento de fase constante (CPE - *Constant Phase Element*). O CPE é um elemento do circuito que tem como função modelar comportamentos não ideais do capacitor. A resistência de solução (R_s), definida pela interseção, em altas frequências, do primeiro semicírculo com o eixo real, é equivalente à resistência do eletrólito (SANTOS, 2007).

Para o cálculo da R_s , os pontos que fazem parte do semicírculo são selecionados dentro do programa Nova (versão 1.11) para um ajuste geométrico do gráfico de Nyquist, no qual o usuário seleciona os pontos que formam o primeiro semicírculo e o programa ajusta o semicírculo a partir destes pontos. Esse ajuste geométrico é então utilizado como estimativa inicial para a função *fit and simulation*, que realiza uma análise detalhada dos dados obtidos durante a espectroscopia de impedância eletroquímica ajustando os dados experimentais com o circuito equivalente, baseando-se no modelo de Boukamp (BOUKAMP, 1986)

De acordo com o modelo de Boukamp, todos os parâmetros do circuito equivalente usado devem ser ajustados simultaneamente, o que pode ser feito através de um método dos mínimos quadrados não-linear (NLLSF). Para o uso desse método, é necessário definir o circuito equivalente e ter estimativas iniciais adequadas. Para essa análise, primeiramente se obtém valores para os parâmetros através de um ajuste geométrico, como citado no parágrafo anterior. A dispersão do CPE é dada pela Equação 22:

$$Y^*(\omega) = Y_0 \cdot (j\omega)^n \quad (22)$$

Sendo n o expoente fracionário, encontrado na inclinação, e o fator Y_0 dado pelo valor imaginário do dado selecionado, calculado a partir da Equação 23:

$$Y_0 = -\frac{\sin \frac{n\pi}{2}}{z_i \cdot \omega_i^n} \quad (23)$$

Com uma estimativa da capacitância podendo ser encontrada através da subtração, no limite inferior de frequência ω_1 , do CPE calculado da parte imaginária z_i da medida (Equação 24):

$$C = \frac{1}{\omega_1 \left(\frac{z_1^n - \omega_1^{-n} \cdot \sin \frac{n\pi}{2}}{Y_0} \right)} \quad (24)$$

Um procedimento similar é usado para a análise no limite em altas frequências, mas com a representação da admitância, com a obtenção de uma resistência em paralelo com o CPE ou a capacitância. O próximo subcircuito normalmente pode ser descrito como uma combinação em paralelo com o CPE e uma resistência em série com outra resistência. A seleção de três pontos permite que o programa ajuste um semicírculo e dê valores para as resistências e o CPE.

A função de erro ajusta a parte real e a imaginária simultaneamente, usando um fator de proporcionalidade calculado pela Equação 25:

$$S = \sum_i w_i \left[(Z'_i - Z'(\omega_i))^2 + (Z''_i - Z''(\omega_i))^2 \right] \quad (25)$$

Sendo os pontos obtidos experimentalmente pela Equação 26:

$$Z_i^* = Z'_i + jZ''_i \quad (26)$$

E os valores ajustados sendo representados por $Z^*(\omega)$. Os fatores de proporcionalidade são inversamente proporcionais ao quadrado do módulo das medidas, o que garante que todos os pontos contribuam igualmente para a função de erro (Equação 27):

$$w_i = \frac{1}{|Z_i^*|^2} \quad (27)$$

Um código de descrição do circuito (CDC), que representa o circuito equivalente, é usado como base no procedimento de ajuste. O CDC é interpretado pelo programa, agindo como uma série de indicadores para sub-rotinas que calculam as respostas individuais dos diferentes tipos de elementos do circuito. As derivadas parciais da função de erro para os parâmetros ajustáveis são calculadas na mesma sub-rotina ao mesmo tempo, tendo como consequência um código fonte compacto para o procedimento de ajuste.

Reorganizando a equação da resistência do eletrólito, inserindo a condutividade (σ), que é o inverso da resistividade e colocando a equação em sua função obtemos a Equação 28:

$$\sigma = \frac{l}{R_{el} \cdot A} \quad (28)$$

Para a obtenção de σ em S/cm, temos l em cm, R_{el} em Ω e A em cm^2 .

1.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Uma das técnicas mais importantes para se determinar a estrutura molecular de um composto é a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). Esta técnica pode ser usada na identificação de compostos ou na investigação da composição de uma amostra. Um espectro de infravermelho consiste de transições entre os níveis vibracionais e rotacionais e estes correspondem a certos modos normais de vibrações das moléculas ou grupos de átomos. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados níveis vibracionais.

Quando se ilumina um conjunto de moléculas com radiação infravermelha de frequência apropriada, parte dessas moléculas absorve a energia da radiação. Estas

frequências são dependentes da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos, entre outras variáveis.

O registro gráfico composto pela percentagem de radiação transmitida (ou absorvida) por uma amostra de determinada substância em função do número de onda da radiação infravermelha incidida sobre essa amostra é denominado espectro infravermelho (LI; PANN; PEINEMANN et al, 2013).

A região de absorção no infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Essa região, denominada infravermelho médio, se situa entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , e apresenta a maior utilidade para a química orgânica, já que corresponde à região de absorção dos grupos funcionais (SMITH, 1979).

Com base na interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular, a espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica. Há constantes movimentos axiais e angulares nas ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas. A radiação no infravermelho aumenta a amplitude das vibrações dos átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos ao redor das ligações covalentes que os ligam. Apesar de o processo ser quantizado, o espectro vibracional comumente se apresenta como uma série de bandas, devido a cada mudança de nível de energia vibracional corresponder a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. Assim, as linhas se sobrepõem e dão origem às bandas observadas no espectro. A caracterização de uma estrutura e de suas interações/ligações químicas é feita através das variações da posição das bandas (CANEVAROLO, 2004).

A amostra a ser analisada é submetida à radiação no infravermelho, que a atravessa. A radiação transmitida é então comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. Esse resultado é registrado pelo espectrômetro na forma de uma banda de absorção. O espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR) é de grande sensibilidade. Ele emprega um interferômetro de Michelson, cuja finalidade é dividir o feixe da radiação da fonte de infravermelho de forma que ele reflita simultaneamente a partir de um espelho em movimento e de um espelho fixo. Os feixes refletidos se combinam novamente e, após atravessar a amostra, passam para o detector; sendo então reproduzidos na forma de um gráfico de tempo *versus* a intensidade do sinal, denominado interferograma. (CANEVAROLO, 2004).

É possível também estudar a composição de uma amostra e a homogeneidade de sua estrutura através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, ao se comprar o espectro de diferentes pontos da amostra (YUAN; GUO; AILI et al, 2014).

1.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a perda de massa de uma substância é monitorada através de uma balança de precisão enquanto uma amostra dessa substância é aquecida ou esfriada em atmosfera controlada. O objetivo dessa técnica é analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas, como resultado da ruptura e/ou formação de ligações químicas durante o aquecimento do material, possibilitando a determinação precisa das temperaturas nas quais iniciam-se processos de decomposição e oxidação, assim como a temperatura na qual as velocidades de decomposição e oxidação são máximas. Essas informações nos permitem avaliar a estabilidade térmica do material em estudo (YUAN; GUO; AILI et al, 2014; LI; LI; YU et al, 2014). A curva da TGA pode ser exibida como massa ou porcentagem da massa em função do tempo ou da temperatura.

1.9 Difração por raios X (XRD)

A Difração por raios X é usada para se obter informações sobre a cristalinidade da estrutura de um composto qualquer. Isso ocorre porque, ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados elasticamente, sem que ocorra perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). Há mudança na trajetória do fóton de raios X após a colisão com o elétron, mas a fase e energia do fóton incidente são mantidas. Com base nos conceitos de física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é

absorvida instantaneamente pelo elétron e reemitida. Assim, cada elétron atua como centro de emissão de raios X (EWING, 1972).

Se os átomos responsáveis por esse espalhamento estiverem organizados, como ocorre em uma estrutura cristalina, de forma que as distâncias entre eles sejam próximas à do comprimento de onda da radiação incidente, é possível verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que, com isso, os efeitos da difração de raios X podem ser observados de vários ângulos. Isso é verdade para os raios X, pois estes apresentam comprimento de onda na ordem de 10^{-10} m, correspondendo à ordem de grandeza dos parâmetros de rede das estruturas cristalinas (KLUG; ALEXANDER, 1974).

As condições para a ocorrência da difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase), considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, dependerão da diferença entre o caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, descrita por $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n a ordem de difração (um número inteiro), d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (que é medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, depende do número de elétrons no átomo. Devido à distribuição dos átomos no espaço, na qual os vários planos de uma estrutura cristalina possuem densidades diferentes de átomos ou elétrons, as intensidades difratadas, como consequência, são distintas para os diversos planos cristalinos (LI; LI; YU et al, 2014). Assim, a técnica permite o estudo dos efeitos causados pelo material sobre um feixe de radiação, tornando possível a determinação e análise da estrutura cristalina presente na amostra.

2 METODOLOGIA

2.1 Definição da formulação de poliuretano a ser usada

Nas formulações a serem usadas, os grupos OH estão presentes nos seguintes segmentos:

- (i) Ácido dimetil propiônico (DMPA) (Figura 10, procedência: Aldrich Chemical Company Inc.), um diol de baixa massa molar, que é o monômero responsável pela formação dos sítios iônicos, agindo como emulsificante interno e garantindo a dispersão do polímero final em água;
- (ii) Poli(glicol propilênico) (PPG) (Figura 11, massa molar de 1350 g/mol, procedência: Dow Química S.A.), polioliol de alta massa molar, polímero com grupos hidroxila terminais;
- (iii) Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) (Figura 12, procedência: Petroflex), polioliol de alta massa molar, que, como dito anteriormente, confere caráter apolar ao filme.

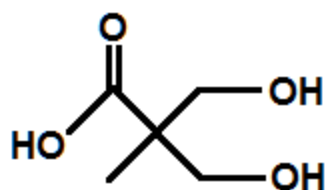
Os dois últimos darão origem às regiões flexíveis das cadeias poliméricas. O DMPA, apesar de ser considerado no cálculo dos grupos OH da razão NCO/OH não participa da formação das regiões flexíveis, por apresentar baixa massa molar.

O diisocianato de isoforona (IPDI) (Figura 13, doação do Centro Técnico Aeroespacial) é usado na formação dos segmentos rígidos, reagindo com os polióis e com o emulsificante interno para formar as ligações uretânicas. A razão em equivalentes grama entre os grupos NCO do IPDI e os grupos OH do DMPA, do PPG e do HTPB somados é denominada por razão NCO/OH.

Além disso, temos a etilenodiamina (EDA) (Figura 14, procedência: Acros Organics) ou a hidrazina (HYZ) (Figura 15, doação da Resinac Indústrias Químicas LTDA), que atuam como extensores de cadeia, formando ligações ureicas ao reagir com os grupos diisocianato terminais, também dando origem a regiões rígidas nas cadeias poliméricas, e aumentando a massa molar da cadeia.

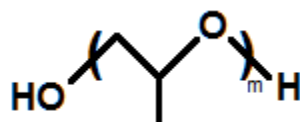
Enfim, tem-se a trietilamina (TEA) (Figura 16, procedência: Vetec Química Fina Ltda), que é usada como neutralizante dos sítios carboxílicos do pré-polímero.

Figura 10 - Estrutura do DMPA



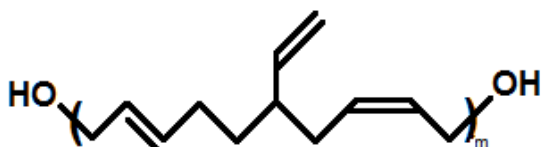
Fonte: O autor, 2016.

Figura 11 - Estrutura do PPG



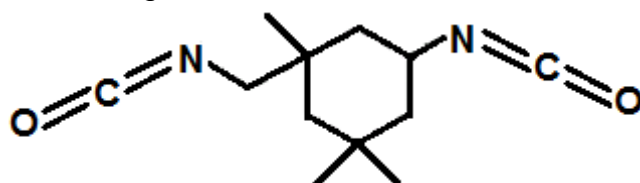
Fonte: O autor, 2016.

Figura 12 - Estrutura do HTPB



Fonte: O autor, 2016.

Figura 13 - Estrutura do IPDI



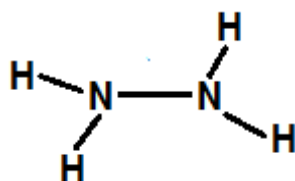
Fonte: O autor, 2016.

Figura 14 - Estrutura da EDA



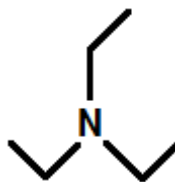
Fonte: O autor, 2016.

Figura 15 - Estrutura da HZ



Fonte: O autor, 2016.

Figura 16 - Estrutura da TEA



Fonte: O autor, 2016.

Formulações com 60% de DMPA em termos de equivalente grama, relativo ao total dos grupos OH, e com os 40% restantes sendo compostos por 50% de HTPB e 50% de PPG foram sintetizadas pelo grupo do Laboratório de Materiais Poliméricos Sustentáveis do Instituto de Química da UERJ, coordenado pelo Profa. Marcia Cerqueira Delpech. Detalhes da síntese das dispersões podem ser encontrados em referências deste grupo (COUTINHO; DELPECH; ALVES et al, 2003).

Altos teores de HTPB são, como já dito, importantes para a aplicação em células a combustível a etanol, por diminuírem a solubilidade do polímero neste. Porém, a ancoragem do líquido iônico, necessária para a distribuição dele na estrutura até mesmo em altos teores, é realizada através dos grupos éter. Assim, foi definido um valor intermediário de 30% de HTPB (relativo somente a proporção de HTPB em relação ao PPG) para a formulação inicial, nomeada PUUA, equilibrando o controle da solubilidade com a compatibilidade com o líquido iônico.

Também foi definida uma porcentagem de 70% de DMPA relativo ao total dos grupos OH, valor esse escolhido por dois motivos. Primeiramente, porque o DMPA confere caráter iônico ao polímero, caráter esse que facilita o transporte dos prótons através da membrana. O outro motivo é o fato de ele dar origem a membranas com a estrutura mais fechada, já que possui massa molar baixa e não faz parte da formação dos domínios flexíveis. Isso é importante para evitar a plastificação das membranas na presença do líquido iônico, assim como da água e do etanol.

Trabalhos anteriores mostram que formulações similares com razão NCO/OH próxima de 3,0 conduzem à formação de filmes inteiriços (COUTINHO; DELPECH, 2004), porém essas formulações apresentavam uma porcentagem menor de DMPA. Com o teor de DMPA mais alto, uma razão de NCO/OH tão alta quanto 3,0 poderia levar à formação de filmes quebradiços. Assim, foi fixada uma razão NCO/OH de

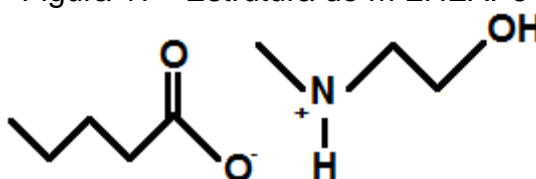
2,5; visando uma estrutura menos flexível, mas com resistência mecânica apropriada para sua aplicação como PEM.

O EDA foi escolhido como extensor de cadeia por promover melhor mistura entre as fases rígida e flexível quando comparado a hidrazina, o que promoveria redução da mobilidade segmental da fase flexível e, conseqüentemente, garantiria menor permeabilidade de gases, como é desejado. Também foi proposta outra formulação, com o objetivo de obtenção de propriedades mecânicas superiores. As modificações feitas foram (i) diminuição da razão NCO/OH para 2,0; assim diminuindo a rigidez do filme e (ii) uso da hidrazina (HYD) ao invés da EDA como extensor de cadeia, pois ela aumenta a separação das fases, potencialmente melhorando a resistência mecânica do material. Essas mudanças na formulação deram origem ao material denominado PUUB.

2.2 Definição dos líquidos iônicos usados

Baseando-se nos resultados obtidos por (SANTOS, 2015), havia se chegado à conclusão de que, das séries avaliadas, a mais promissora é a m-2HEAX, com a fixação do cátion m-2HEA⁺ e a variação dos ânions. Dentre os LIs já avaliados, os mais condutores se apresentam na ordem m-2HEAA (Figura 6) > m-2HEAPr (Figura 7) > m-2HEAB (Figura 8). Além dos LIs citados, o m-2HEAPe (pentanoato de N-metil-2-hidroxi-etil-amônio) (Figura 17) também foi avaliado. A avaliação foi feita não somente para o LI com a maior condutividade porque o aumento da cadeia do ânion pode vir a aumentar a compatibilidade do LI com o PUU, tornando a exploração de LIs com os ânions maiores interessante para a aplicação pretendida.

Figura 17 - Estrutura do m-2HEAPe



Fonte: O autor, 2016.

2.3 Síntese dos filmes a partir da dispersão aquosa de poliuretano

2.3.1 Balanço de massa para o cálculo do teor de polímero na dispersão aquosa

Inicialmente moldou-se um frasco com papel alumínio e anota-se sua massa. No frasco já pesado, adicionou-se uma pequena quantidade da dispersão, a diferença entre as massas do sistema e do frasco é a massa úmida. O papel alumínio foi utilizado por ser facilmente moldável, além de ser leve e não absorver água (ambas as características diminuem os potenciais erros na pesagem). Levou-se o sistema à estufa a 60°C por 24 horas, onde parte considerável da água presente no sistema terá sido eliminada.

Depois disso, o sistema foi levado à estufa a vácuo (40°C) por mais 24 horas. Realizou-se novamente a pesagem, recolocou-se o sistema na estufa a vácuo por mais 24 horas e ele foi pesado novamente, com esse processo sendo repetido até que a massa estivesse constante. A diferença entre a massa total final e a massa do frasco é a massa seca. Com esses valores calculou-se o teor de polímero na dispersão:

$$\text{teor de sólidos} = \frac{\text{massa seca}}{\text{massa úmida}} \times 100 \quad (27)$$

2.3.2. Teor de líquido iônico

As porcentagens utilizadas foram de 0%, 10%, 20% e 30% m/m (líquido iônico/polímero seco).

2.3.3 Método de adição do líquido iônico na dispersão polimérica

O método consistiu em pesar a massa de líquido iônico desejada em um béquer e adicionar água milli-Q suficiente para diminuir sua viscosidade. A dispersão

foi pesada em outro béquer. Após as pesagens, adicionou-se a solução do LI na dispersão e misturou-se com um bastão de vidro até o sistema estar homogêneo. Então, deixou-se a mistura em repouso até que as bolhas tivessem desaparecido.

2.3.4 Formação das membranas (secagem)

Inicialmente, as misturas foram vertidas nos moldes após garantir que a superfície estava nivelada. Então, colocou-se os moldes em uma cúpula (a formação de um ambiente saturado com água regula a taxa de secagem e evita a formação de bolhas). Assim que as amostras se tornaram sólidas, elas foram retiradas da cúpula e deixadas expostas à atmosfera por volta de uma semana (as amostras foram cobertas com papel alumínio furado para evitar queda de poeira sobre elas). Então, levaram-se as amostras ainda nos moldes à estufa a vácuo por pelo menos por mais 48 h.

2.4 **Difração por Raios X (XRD)**

Foi realizada difração de raios-x com um difratômetro PANalytical X'Pert PRO, equipado com uma fonte de radiações gerada a 30 kV e 15 mA, operando no comprimento de onda de 1,542 Å, correspondente à banda CuK α . A análise foi feita no intervalo $5 \leq 2\theta \leq 60$, com um passo de 0,05°.

2.5 **Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises foram realizadas em um Analisador Termogravimétrico (Shimadzu TGA-50H). As amostras serão colocadas em um cadinho de platina sob atmosfera de N₂ (fluxo de 50 mL/min). Uma taxa de 10°C/min foi utilizada entre 30 e 950°C.

As temperaturas iniciais de degradação (T_{onset}) dos filmes foram obtidas a partir curvas de termogravimetria derivativa (DTG). Foi traçada uma tangente nos

pontos iniciais do primeiro pico significativo das curvas de DTG. O valor no qual essa tangente cruza o eixo x (da temperatura) é o valor de T_{onset} .

2.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As membranas foram analisadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Perkin Elmer), com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Todos os espectros foram coletados na faixa de $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras.

2.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi usada para a determinação da resistência da membrana, através da qual é calculada sua condutividade, através da Equação 28.

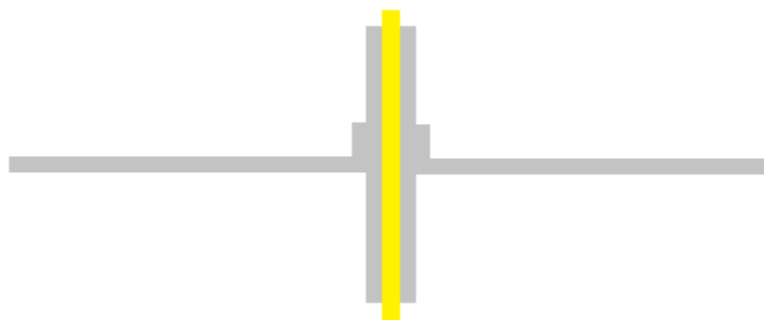
As medidas de impedância foram realizadas através de um potenciostato Metrohm AutoLab, modelo PGSTAT128M, na faixa de frequências entre 0,1 Hz e 100 kHz. A amplitude usada foi de 0,01V. O controle da temperatura do sistema foi feito através de uma estufa Quimis, modelo Q-317B112. O sistema (Figura 18) foi montado com dois eletrodos de prata de área $1 \times 1 \text{ cm}$ e espessura 1 mm (elemento cinza na Figura 19), entre os quais foram colocadas as membranas (elemento amarelo na Figura 19), com o conjunto sendo preso por pregadores de madeira (Figura 20).

Figura 18 - Eletrodos usados na análise de impedância eletroquímica



Fonte: O autor, 2016.

Figura 19 - Desenho esquemático da montagem do sistema



Fonte: O autor, 2016.

Figura 20 - Sistema onde foram realizadas as análises de impedância eletroquímica



Fonte: O autor, 2016.

2.8 Testes de inchamento em água e etanol

Foram realizados testes de inchamento em água, de acordo com a norma ASTM D570-98, e em etanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$), através da adaptação da norma do teste de inchamento em água. O procedimento experimental consiste em adicionar amostras a recipientes contendo 5 mL de solvente puro por 24h a 25 °C. O material seco foi pesado e, após as 24 horas, retirado do solvente. Sua superfície foi seca e ele foi pesado novamente. O aumento de massa em porcentagem é o inchamento do material naquele solvente.

$$\text{inchamento} = \frac{(\text{massa final} - \text{massa inicial})}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (28)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Formação das membranas

A formulação inicial, o PUUA (30% m/m de HTPB, 70% m/m de DMPA, razão NCO/OH de 2,5 e EDA como extensor de cadeia), deu origem a filmes extremamente quebradiços (Figura 21), de forma que ficaram em pedaços durante o processo de secagem, parecendo ter ocorrido uma expansão destes durante o processo de secagem. Ao tentar medir a espessura dos filmes com o micrômetro, eles tendiam a rachar no ponto da medida, mostrando a fragilidade do material formado.

Figura 21 - Filmes formados a partir da formulação inicial (PUUA)



Fonte: O autor, 2016.

Baseando-se nos resultados iniciais, foram feitas duas mudanças na formulação: (i) a diminuição da razão NCO/OH para 2,0; visando diminuir a rigidez do filme e (ii) a substituição do EDA pela HYD como extensor de cadeia, visando aumentar a separação das fases e, conseqüentemente, melhorar a resistência mecânica do material. Esta nova formulação foi denominada PUUB. A segunda formulação deu origem a filmes inteiros (Figura 22), demonstrando melhora nas propriedades mecânicas.

Figura 22 - Filmes formados a partir da segunda formulação (PUUB)



Fonte: O autor, 2016.

Apesar de formação do filme inteiriço, o material ainda se apresentou rígido, a ponto de se partir nos locais onde a pinça foi usada para retirar os filmes do molde (Figura 23) e de se manter fixado ao molde durante a retirada (porção escura da Figura 23).

Figura 23 - PUUB após tentativa de retirada dos moldes



Fonte: O autor, 2016.

Apesar da rigidez do material, foi possível retirar os filmes do molde para posterior caracterização (Figura 24) e o PUUB foi escolhido para introdução dos IL, pois os mesmos agem como plastificantes do material original (SANTOS, 2015). Assim, partindo de uma estrutura mais rígida, é possível obter filmes com propriedades promissoras para aplicações como PEM mesmo em teores elevados de IL.

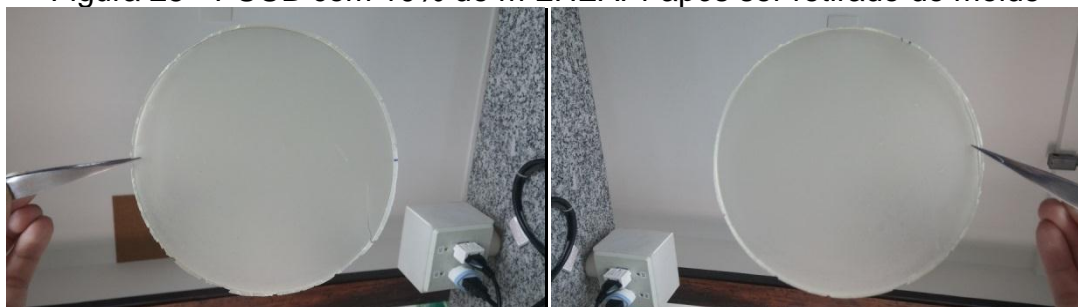
Figura 24 - Filmes de PUUB após serem retirados do molde



Fonte: O autor, 2016.

Após a formação de filmes puros, o objetivo foi a introdução dos diferentes IL escolhidos na formulação PUUB. Como pode ser observado na Figura 25, filmes de PUUB contendo 10% de m-2HEAPr apresentaram-se homogêneos e íntegros ao serem removidos do molde. Além disso, pode-se observar o efeito de plastificação uma vez que, como o esperado, o filme apresentou-se mais flexível quando comparado ao PUU puro, facilitando assim sua retirada integral do molde sem defeitos ou rachaduras como as observadas no filme puro na Figura 24.

Figura 25 - PUUB com 10% de m-2HEAPr após ser retirado do molde



Fonte: O autor, 2016.

Resultados similares foram observados com os filmes contendo 20% de m-2HEAPr (Figura 26). A flexibilidade dos filmes formados foi mais pronunciada a medida que se aumentou o teor de IL. Por outro lado, o filme contendo 20% de m-2HEAPr não se apresentou homogêneo como observado com o filme contendo 10% desse mesmo IL, sugerindo o início de uma separação de fases no interior da matriz polimérica (Figura 27).

Figura 26 - PUUB com 20% de m-2HEAPr após ser retirado do molde



Fonte: O autor, 2016.

Figura 27 - Detalhes do filme de PUU com 20% de m-2HEAPr

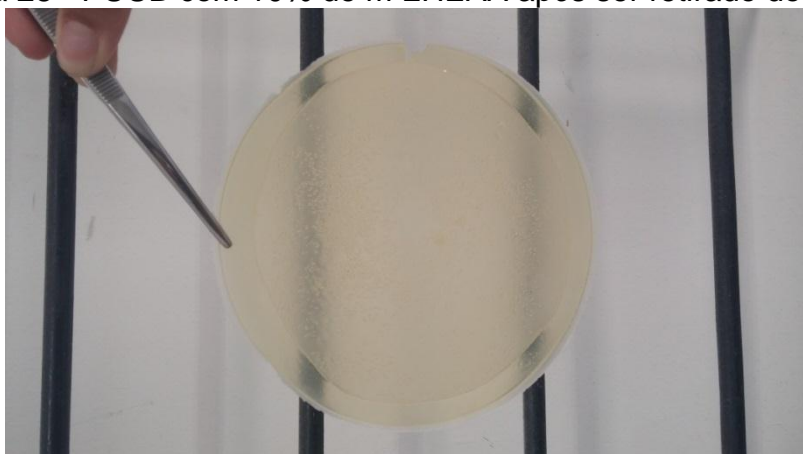


Fonte: O autor, 2016.

A tendência se manteve e os filmes com 30% de m-2HEAPr formaram filmes mais elastoméricos que os com 10% e 20% de m-2HEAPr e, assim como eles, formou um filme inteiriço.

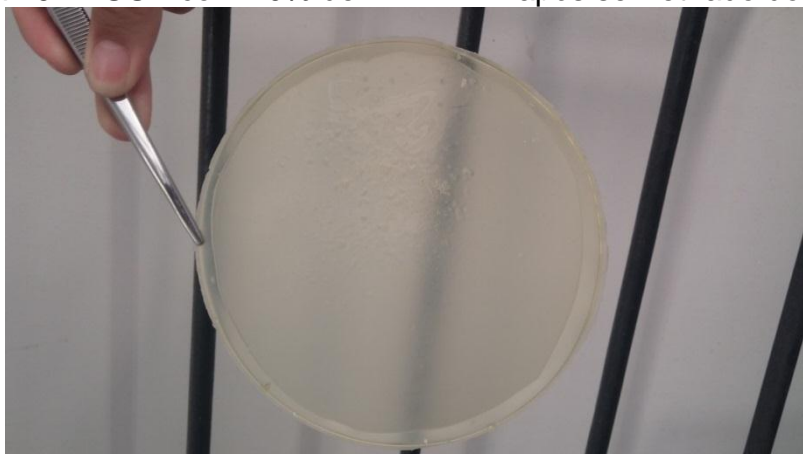
Os filmes feitos com o m-2HEAA (Figuras 28-30) formaram filmes inteiriços e ainda mais elastoméricos, porém com heterogeneidades mais pronunciadas.

Figura 28 - PUUB com 10% de m-2HEAA após ser retirado do molde



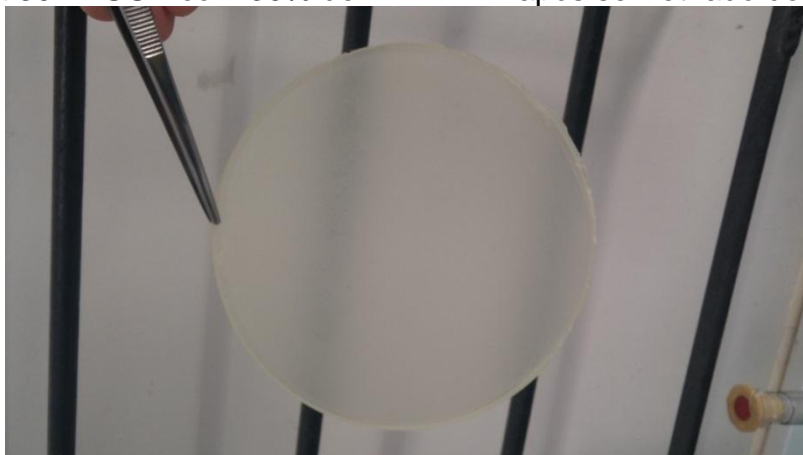
Fonte: O autor, 2016.

Figura 29 - PUUB com 20% de m-2HEAA após ser retirado do molde



Fonte: O autor, 2016.

Figura 30 - PUUB com 30% de m-2HEAA após ser retirado do molde



Fonte: O autor, 2016.

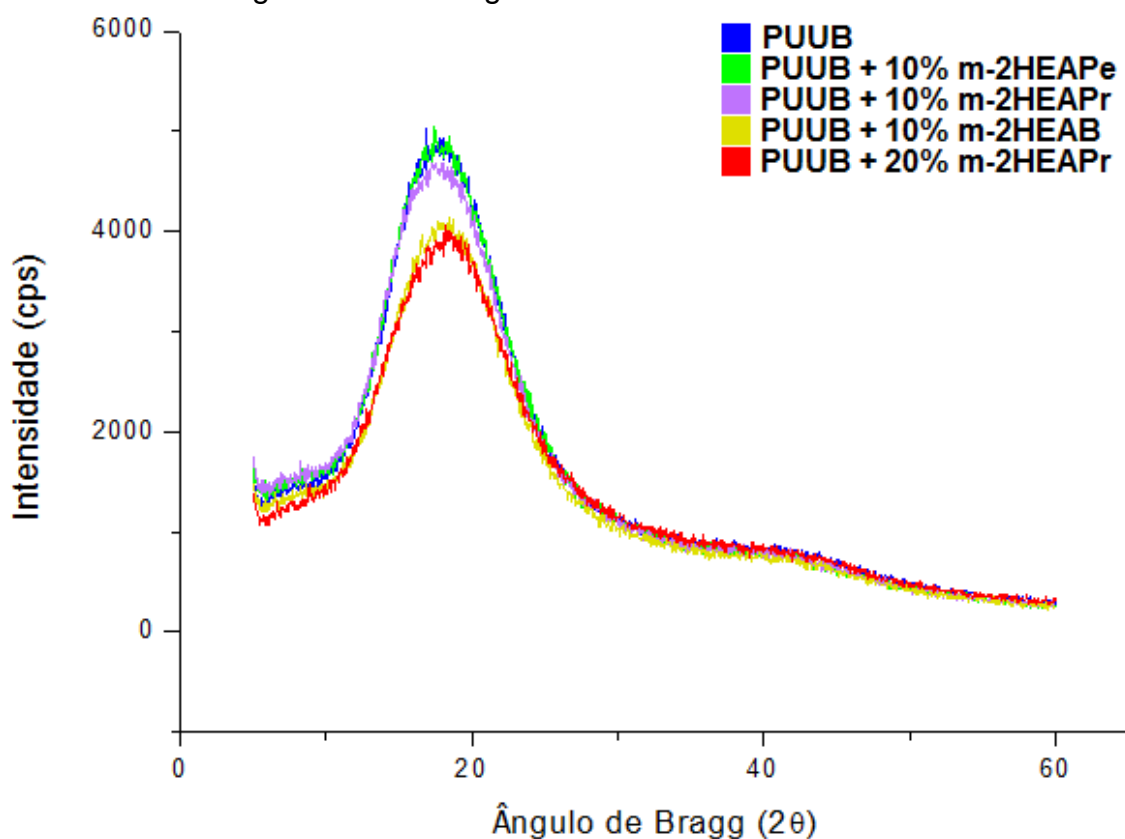
Considerando que as mesmas técnicas de mistura e secagem foram usadas, uma possível explicação é o fato de que a cadeia apolar do ânion acetato é menor do que a do ânion propanoato. Isso promove menor interação entre a região elastomérica do PUU e a cadeia apolar do líquido iônico, diminuindo a compatibilidade entre eles. Além da menor homogeneidade, a diminuição da cadeia apolar do ânion também teve como consequência maior rigidez final do material quando comparado àquele obtido com o m-2HEAPr. A menor compatibilidade entre o PUU e o m-2HEAA pode ter feito com que o IL tivesse menor influência nas características finais do material, tendo rigidez mais próxima à do PUUB puro.

Foram também sintetizados filmes com o m-2HEAPe e o m-2HEAB. As características desses filmes, em comparação com os outros, foram as esperadas. Os filmes formados pelo m-2HEAB se apresentaram mais elastoméricos do que aqueles formados pelo m-2HEAPr, com aumento das características elastoméricas com a elevação do teor do IL. Como esperado, os filmes formados pelo m-2HEAPe apresentaram características ainda mais elastoméricas, ao ponto de que não houve formação de filme com 30% de m-2HEAPe, pois o material final se apresentava elastomérico ao ponto de ter a textura de cola. Assim, não foi possível a retirada do material do molde e sua posterior caracterização.

3.2 Difração por raios X (XRD)

A difração de raios X foi feita com o objetivo de analisar se a adição de líquidos iônicos, devido às alterações estruturais causada por estes compostos, teria como consequência a formação de domínios cristalinos. A análise foi realizada para diferentes líquidos iônicos com o teor de 10% para analisar a variação do líquido iônico e para o m-2HEAPr com o teor de 20% para analisar a variação do teor de líquido iônico (Figura 31).

Figura 31 - Difratogramas das membranas analisadas



Fonte: O autor, 2016.

Como se pode observar na Figura 31, a adição do líquido iônico não modificou a definição dos picos. Picos mais definidos seriam evidência da formação de sítios cristalinos no material. Na ausência desses, pode se afirmar que o material continua sendo amorfo após dopado com os líquidos iônicos estudados.

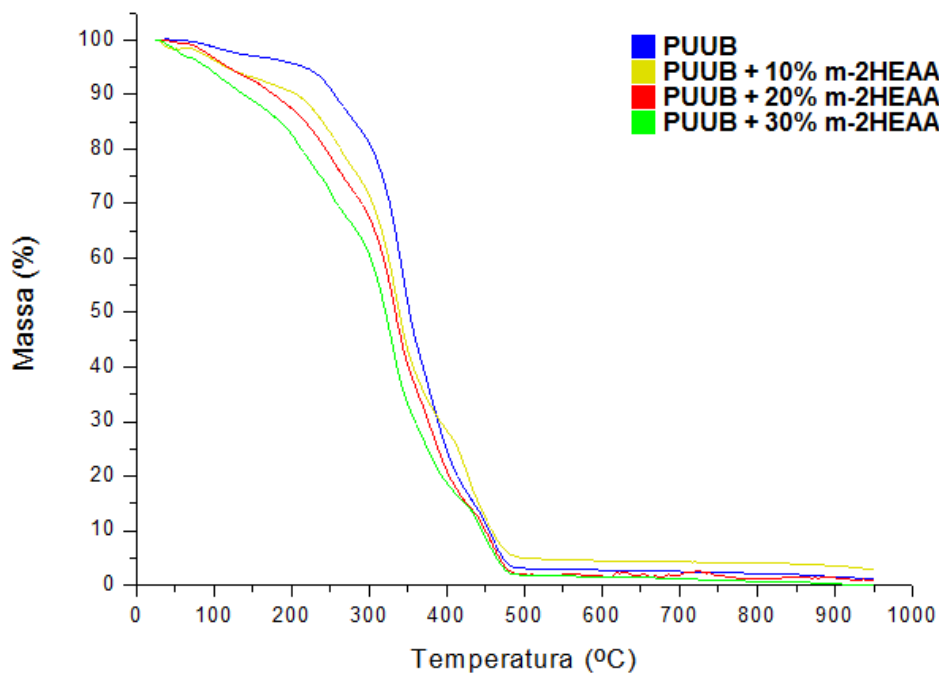
3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Como mostrado nas Figuras 32-35, os filmes de PUU puro apresentam maior resistência à degradação térmica do que aqueles dopados com líquido iônico. Quanto mais deslocada para a direita a curva se apresenta, maior a resistência térmica do material.

Observa-se também que o aumento do teor de líquido iônico leva a uma diminuição da resistência térmica. Isso pode ocorrer por algumas razões, entre as

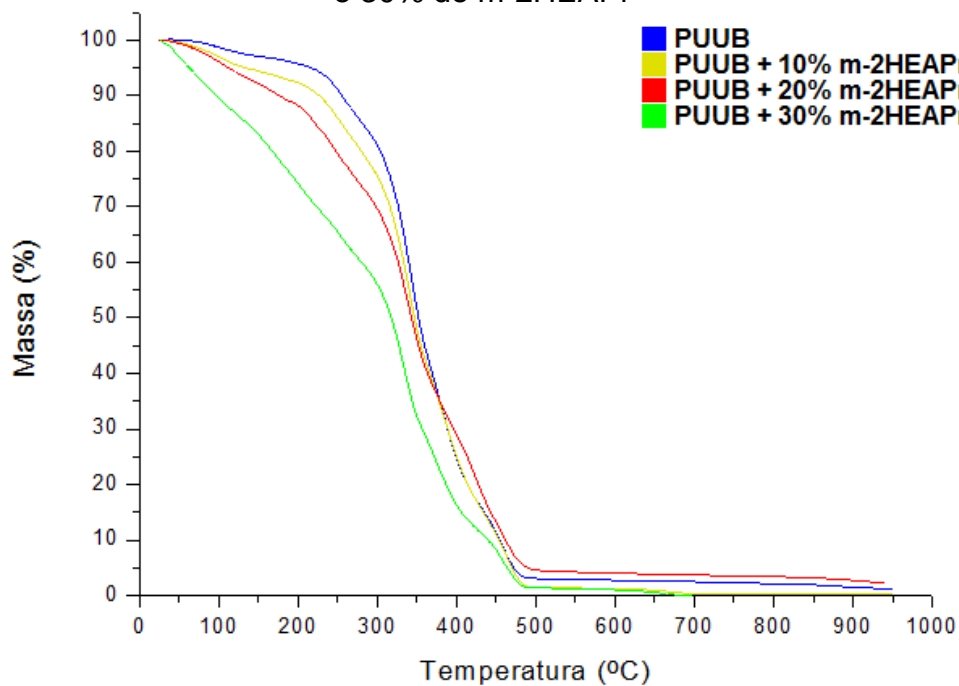
quais a interação do líquido iônico com as cadeias poliméricas, modificando sua conformação, bem como a decomposição do próprio líquido iônico.

Figura 32 - Curva de TGA para os filmes de PUUB puro e com teores de 10%, 20% e 30% de m-2HEAA



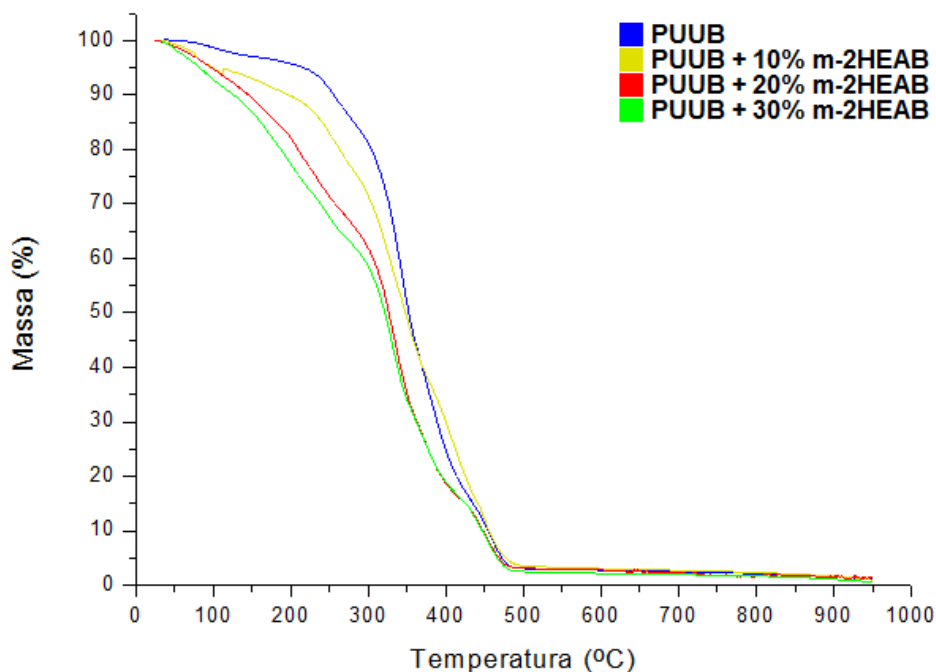
Fonte: O autor, 2016.

Figura 33 - Curva de TGA para os filmes de PUUB puro e com teores de 10%, 20% e 30% de m-2HEAPr



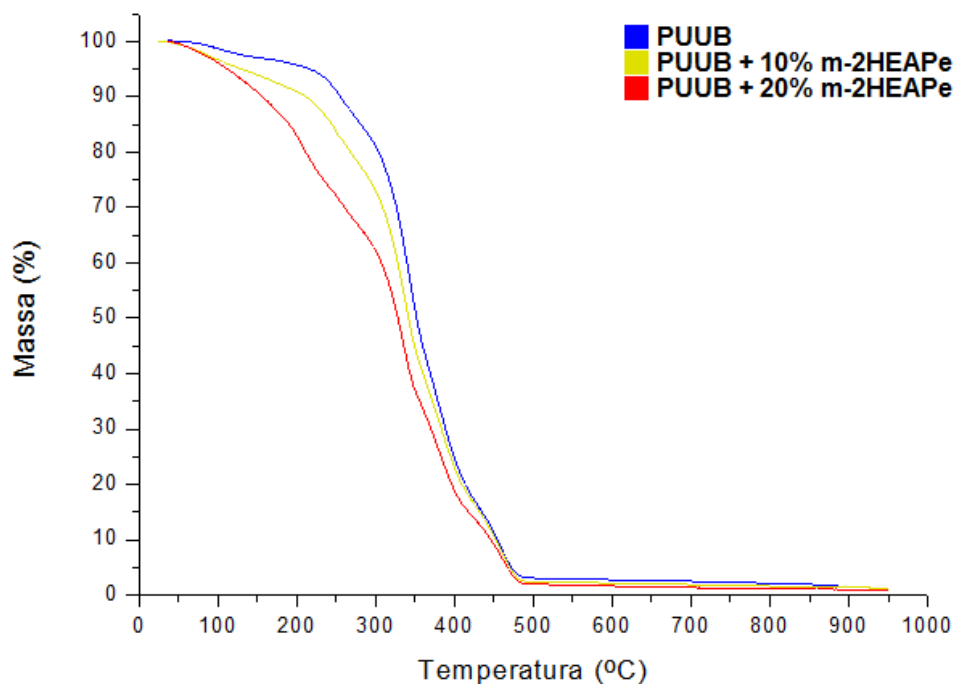
Fonte: O autor, 2016.

Figura 34 - Curva de TGA para os filmes de PUUB puro e com teores de 10%, 20% e 30% de m-2HEAB



Fonte: O autor, 2016.

Figura 35 - Curva de TGA para os filmes de PUUB puro e com teores de 10% e 20% de m-2HEAPe

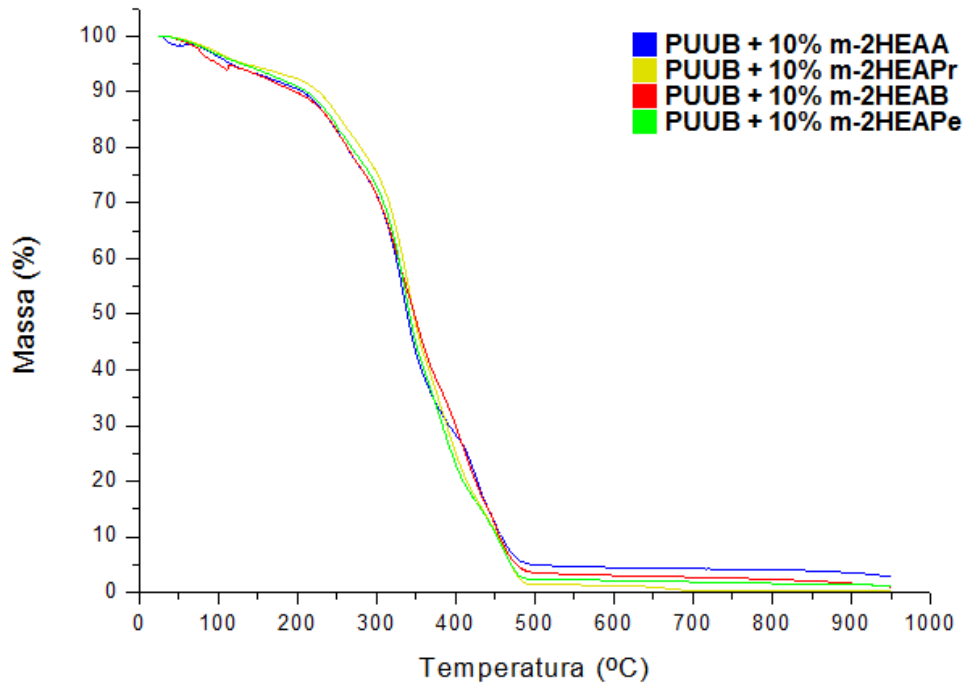


Fonte: O autor, 2016.

Na ausência do líquido iônico as cadeias interagem entre si de forma mais efetiva do que na presença deste, já que há competição entre as interações dos segmentos entre si e aquelas envolvendo o líquido iônico. A separação das cadeias promovida pela presença do IL e conseqüente enfraquecimento das interações polímero/polímero leva a diminuição na resistência térmica desse material, que, no caso dos poliuretanos, é representada pela decomposição das ligações uretânicas e ureicas.

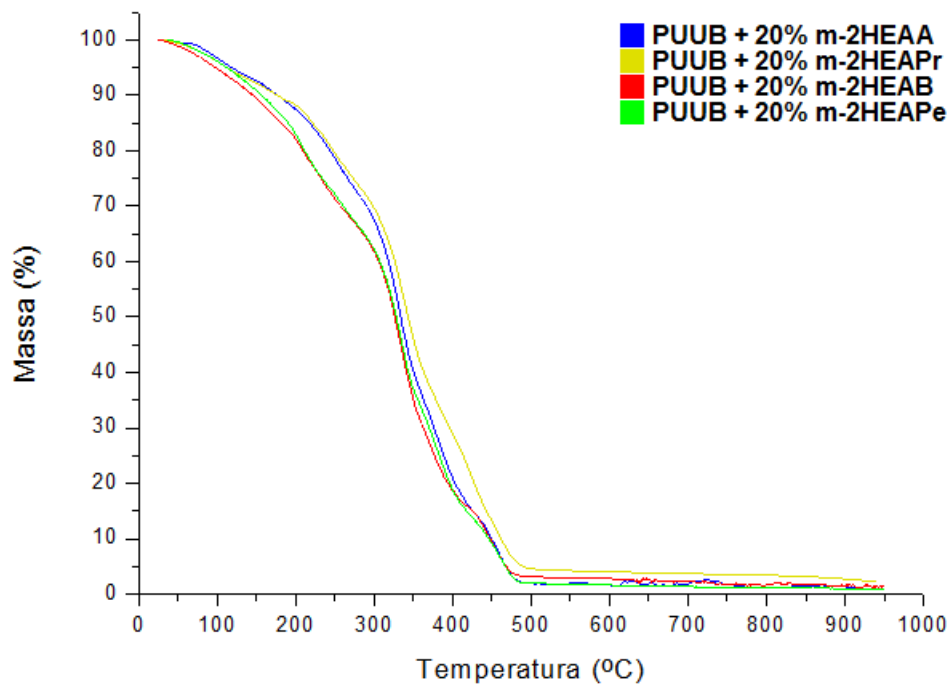
Para as membranas com 10% dos diferentes líquidos iônicos estudados, a influência do líquido iônico sobre resistência térmica do PUU é pequena. Como observado na Figura 36, as curvas de TGA dos filmes contendo 10% dos diferentes líquidos iônicos são praticamente coincidentes. Por outro lado, em teores mais elevados de IL (20% e 30%), observa-se uma pequena influência do tamanho da cadeia do ânion sobre a resistência térmica do material. Como observado na Figura 37, 20% de m-2HEAB ou m-2HEAPe são suficientes para promover uma modificação no perfil de decomposição dos filmes quando comparados àqueles dopados com o mesmo teor de m-2HEAA ou m-2HEAPr, antecipando a temperatura de início deste processo. Assim, como discutido anteriormente, quanto maior a cadeia do ânion do IL mais pronunciado é o processo de plastificação do filme (maior interação dos segmentos apolares do polímero com o IL) e, conseqüentemente, mais termicamente instáveis se tornam as ligações uretânicas e ureicas do PUU. Este resultado reforça a hipótese de que os IL estão interagindo preferencialmente com os segmentos flexíveis, influenciando na separação das fases do PUU.

Figura 36 - Comparação entre as membranas dopadas com teor de 10% de diferentes LIs



Fonte: O autor, 2016.

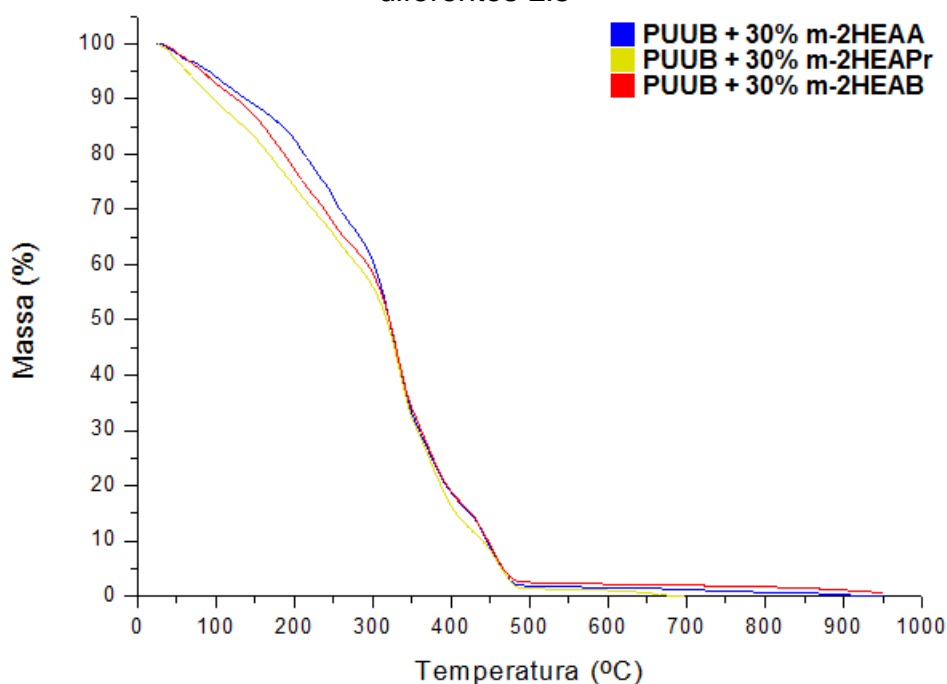
Figura 37 - Comparação entre as membranas dopadas com teor de 20% de diferentes LIs



Fonte: O autor, 2016.

Para o polímero dopado com 30% dos líquidos iônicos (Figura 38), observa-se que, a baixas temperaturas, aquele dopado com m-2HEAA possui a maior resistência térmica, seguido pelo dopado com m-2HEAB e com m-2HEAPr.

Figura 38 - Comparação entre as membranas dopadas com teor de 30% de diferentes LIs

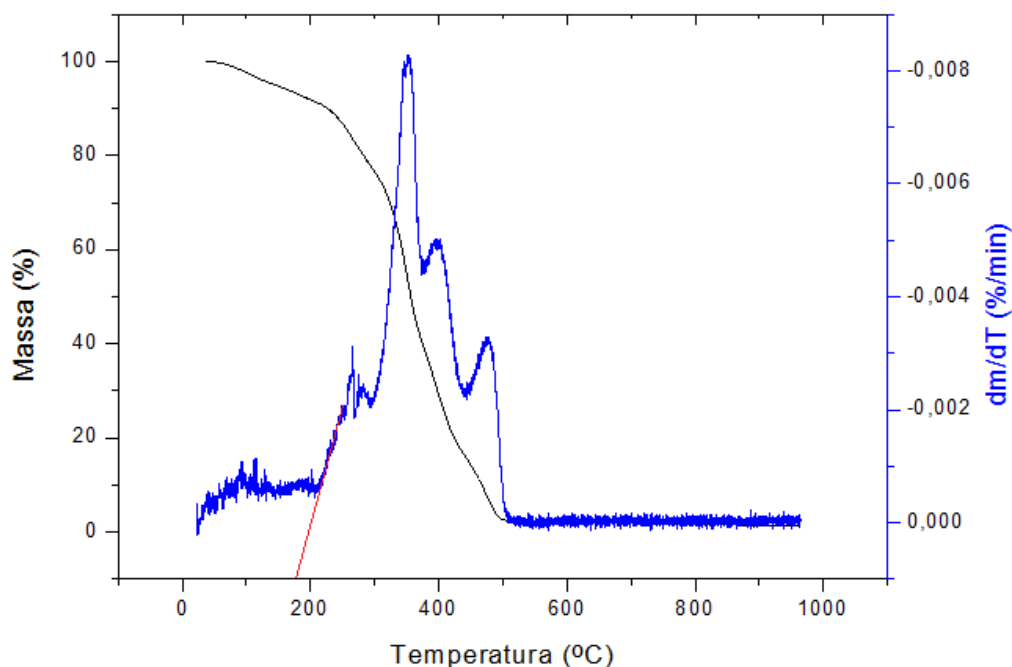


Fonte: O autor, 2016.

O valor mais importante no estudo térmico do material, para esta pesquisa, é aquele da temperatura onde a degradação do material se inicia, pois a operação do sistema ocorre acima de 100 °C. É necessário destacar que a queda inicial nas curvas de TGA é comumente devido à perda de solvente, que nesse sistema é a água, que estava presente na estrutura do material. No caso das membranas aqui estudadas, esse fator é significativo, já que líquidos iônicos são extremamente higroscópicos e podem ter absorvido uma quantidade significativa de água.

Para essa determinação de T_{onset} , foram usadas as curvas de DTG. Na Figura 39 pode se observar uma curva típica de TG+DTG e a tangente traçada que tem como resultado a T_{onset} . Os picos de pequena intensidade em torno de 100 °C são aqueles possivelmente equivalentes à perda de água, com o pico considerado para a definição da reta tangente sendo o posterior a essa região. Os valores de T_{onset} para as diferentes membranas se encontram na Tabela 1. Os gráficos de DTG estão no Anexo 1.

Figura 39 - Curva de TG +DTG para membrana com 10% de m-2HEAPe



Fonte: O autor, 2016.

Tabela 1 - Temperatura inicial de degradação

		LI/Teor	0	10	20	30
T (°C)	m-2HEAA		213	182	177	159
	m-2HEAPr		213	188	183	151
	m-2HEAB		213	182	193	175
	m-2HEAPe		213	181	165	

Fonte: O autor, 2016.

Como foi possível perceber visualmente nos gráficos de TG, a resistência térmica do material tem tendência a cair com a adição dos líquidos iônicos. Tirando no caso da adição do m-2HEAB, onde o comportamento foi atípico, quanto maior o teor de líquido iônico adicionado menor a temperatura inicial de degradação. Isso é explicado pelas modificações estruturais causadas pela introdução do líquido iônico, já que este afasta as cadeias poliméricas, como já foi explicado no decorrer dessa seção. O comportamento atípico pode ter origem no grande nível de ruído presente na curva TG+DTG para a membrana com 20% de m-2HEAB.

3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foi feita a comparação entre as principais bandas indicativas de potenciais interações entre o polímero e os líquidos iônicos. Inicialmente será feita a comparação entre o PUUB puro e os diferentes teores de cada líquido iônico, para avaliar a influência desses parâmetros na posição das bandas (Tabelas 2-5). Depois, será realizada a comparação entre o PUUB puro e o mesmo teor para cada líquido iônico, para se analisar a influência de cada líquido iônico na posição das bandas (Tabelas 6-8). Os espectros de FTIR podem ser encontrados no Anexo 2.

Como se pode observar na Tabela 2, a adição do m-2HEAA causa um sutil deslocamento na banda do estiramento ν C=O da carbonila uretânica (próxima a 4 cm^{-1}).

Tabela 2 - Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAA

Banda	PUUB	A10	A20	A30
Estiramento ν C=O (ligação uretânica), Amida I	1696	1692-1691	1692	1692-1691
Estiramento ν C=O (ligação ureica), ureia desordenada	1661-1659	1668-1666	1662	1662
Estiramento ν C-O-C (Éter)	1104-1103	1105	1105	1104-1105

Fonte: O autor, 2016.

Apesar disso, pode se notar uma tendência de deslocamento dessa banda para comprimentos de onda menores, já que essa queda é observada nos três teores de líquido iônico introduzidos. Deslocamentos para menores comprimentos de onda indicam maior presença de ligações de hidrogênio associadas ao estiramento característico da banda. Ou seja, o deslocamento da banda com a introdução do líquido iônico é um indicativo de que as carbonilas uretânicas das membranas estejam mais envolvidas em ligações de hidrogênio na presença de líquido iônico. Isso indica a possibilidade da região rígida estar mais fechada do que no filme envolvendo o polímero puro, sugerindo uma maior separação entre os segmentos rígidos e flexíveis. Essa separação de fases é consistente com a formação de filmes menos quebradiços, já que uma maior separação de fases

aumenta a resistência mecânica do material, pois as propriedades mecânicas tornam-se dominadas pelo segmento flexível e as regiões rígidas funcionam como pontos de reforço que estabilizam a estrutura do PUU. Esse resultado também reforça a queda da resistência térmica na presença dos LIs, uma vez que a separação de fases deixa as ligações uretânicas e ureicas mais suscetíveis a decomposição.

Teores mais elevados de m-2HEAA (20% e 30%) não apresentaram alterações significativas quando comparados àquelas observados com o filme de 10% deste LI. As bandas dos estiramentos da ligação da carbonila ureica e da ligação C-O-C do éter, não sofreram alterações significativas pela incorporação de m-2HEAA.

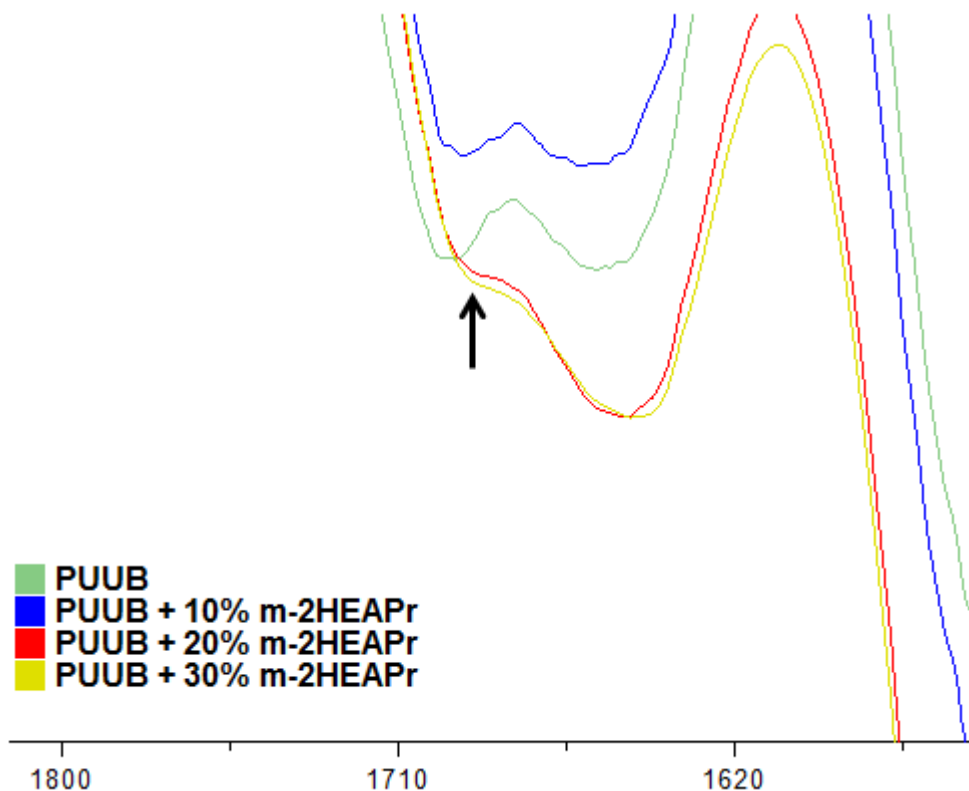
Para as membranas dopadas com o m-2HEAPr (Tabela 3), há um deslocamento na banda do estiramento ν C=O da carbonila uretânica, menor do que 4 cm^{-1} , para menores comprimentos de onda na membrana dopada com 10% do LI. Para os teores mais altos, não foi possível localizar a banda com exatidão, mas visualmente se observa um ombro deslocado para comprimentos de onda menores (Figura 40).

Tabela 3 - Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAPr

Banda	PUUB	Pr10	Pr20	Pr30
Estiramento ν C=O (ligação uretânica), Amida I	1696	1693	-	-
Estiramento ν C=O (ligação ureica), ureia desordenada	1661-1659	1662-1661	1650-1648	1648
Estiramento ν C-O-C (Éter)	1104-1103	1104	1084	1082

Fonte: O autor, 2016.

Figura 40 - Destaque na região da banda do estiramento ν C=O da carbonila uretânica para as membranas pura e dopadas com m-2HEAPr



Fonte: O autor, 2016.

Assim como para a adição de m-2HEAA, isso é um indicativo de que a adição do líquido iônico promove a intensificação da rede de ligações de hidrogênio nos domínios rígidos do polímero. A banda do estiramento ν C=O da ligação ureica não varia consideravelmente com a adição de 10% do m-2HEAPr, mas se desloca consideravelmente com a adição de teores mais altos. Esse deslocamento também se dá para comprimentos de onda menores, novamente como uma consequência da intensificação da rede de ligações de hidrogênio entre os segmentos ureicos e uretânicos dos grupos rígidos.

O mesmo ocorre com a banda do estiramento ν C-O-C do éter (Figuras 41-43), onde a adição de 10% do m-2HEAPr não desloca significativamente a banda, mas em teores mais elevados, o deslocamento para comprimentos de onda menores é bastante pronunciado. Esse deslocamento indica uma intensificação das interações intermoleculares envolvendo este grupo. Como se observou uma tendência de separação de fases à medida que se aumentou a presença dos LIs no filmes, tal intensificação é apenas justificada por interações de hidrogênio envolvendo o segmento éter e o líquido iônico (Tabelas 2-3). Tal efeito corrobora a

hipótese de que o LI interage preferencialmente com os segmentos flexíveis da cadeia, intensificando a separação de fases do polímero. Este efeito torna-se mais pronunciado a medida que se aumenta o tamanho do braço alquil do ânion do LI, o que permite melhor interação entre este e as cadeias poliméricas.

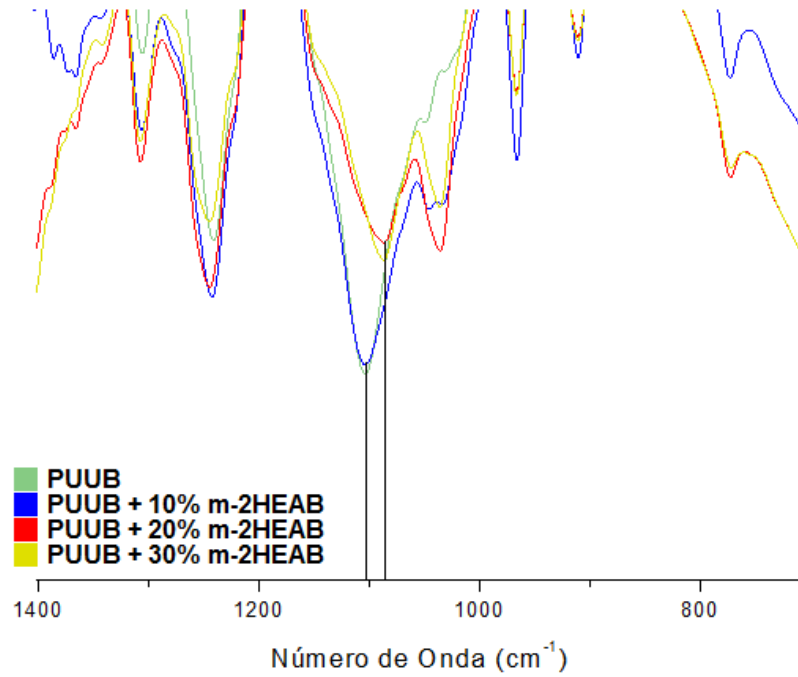
Essa maior interação também corrobora a mudança macroscópica observada nas membranas, com maior teor de líquido iônico tornando o material como um todo mais elastomérico.

Figura 41 - Destaque na região da banda do estiramento v C-O-C do éter para as membranas pura e dopadas com m-2HEAPr



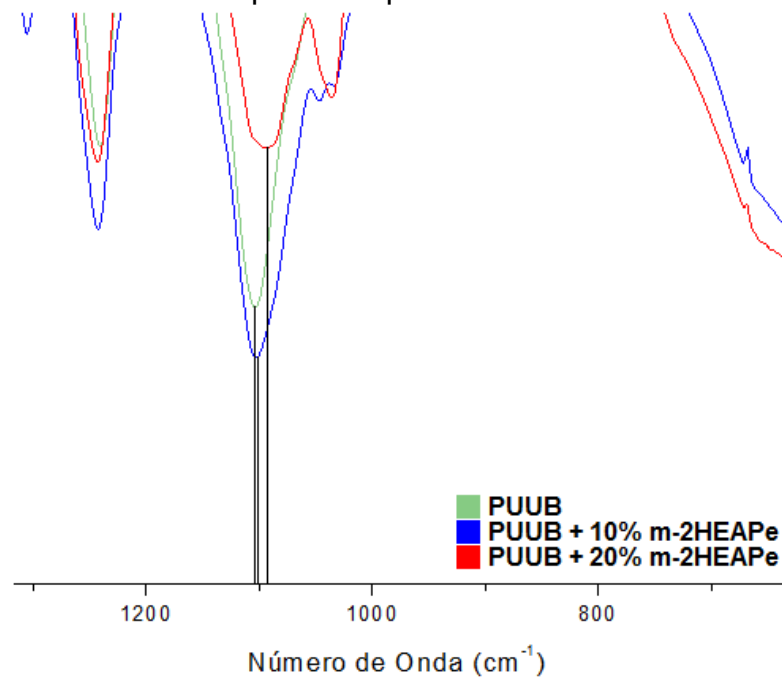
Fonte: O autor, 2016.

Figura 42 - Destaque na região da banda do estiramento ν C-O-C do éter para as membranas pura e dopadas com m-2HEAB



Fonte: O autor, 2016.

Figura 43 - Destaque na região da banda do estiramento ν C-O-C do éter para as membranas pura e dopadas com m-2HEAPe



Fonte: O autor, 2016.

Para o m-2HEAB (Tabela 4), observa-se praticamente o mesmo comportamento das membranas dopadas com m-2HEAPr nas bandas analisadas,

com exceção do fato de que foi possível determinar o valor da banda da carbonila uretânica para os teores de 20 e 30% de líquido iônico. Esses valores se deslocaram para comprimentos de onda menores que os do material puro, assim como se observou visualmente no caso das membranas dopadas com m-2HEAPr, e o deslocamento dessa banda foi mais significativo do que no caso da adição do m-2HEAPr.

Tabela 4 - Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAB

Banda	PUUB	B10	B20	B30
Estiramento v C=O (ligação uretânica), Amida I	1696	1690-1689	1692-1693	1691-1690
Estiramento v C=O (ligação ureica), ureia desordenada	1661-1659	1656	1650	1649-1647
Estiramento v C-O-C (Éter)	1104-1103	1104-1103	1087	1087

Fonte: O autor, 2016.

No caso da adição do m-2HEAPe (Tabela 5), o comportamento geral das bandas estudadas é o mesmo que os das membranas dopadas com m-2HEAPr e m-2HEAB. Isso indica que o aumento do teor do líquido iônico tem efeito semelhante para os líquidos iônicos estudados a partir de determinado tamanho da cadeia alquil, que promove interação entre as cadeias poliméricas e o líquido iônico.

Tabela 5 - Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAPe

Banda	PUUB	Pe10	Pe20
Estiramento v C=O (ligação uretânica), Amida I	1696	1690	1691-1690
Estiramento v C=O (ligação ureica), ureia desordenada	1661-1659	1654	1656-1654
Estiramento v C-O-C (Éter)	1104-1103	1104	1095-1094

Fonte: O autor, 2016.

Avaliando o efeito do tamanho do braço alquil do ânion do LI, na Tabela 6 são apresentados o comprimento de onda dos principais grupos de interesse para filmes contendo 10% dos diferentes LIs estudados neste trabalho. Observa-se que a presença do LI influencia o deslocamento da banda do estiramento da carbonila uretânica, mas o efeito do tamanho do braço alquil da ânion é pouco pronunciado. Por outro lado, a banda do estiramento da carbonila ureica mostra-se mais sensível às alterações do LI, com deslocamento para comprimentos de onda cada vez menores com o aumento da cadeia alquil. Para a banda do éter, não foram observados quaisquer modificações para o teor de 10% de qualquer LI estudado.

Tabela 6 - Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com 10% de LI

Banda	PUUB	A10	Pr10	B10	Pe10
Estiramento ν C=O (ligação uretânica), Amida I	1696	1692-1691	1693	1690-1689	1690
Estiramento ν C=O (ligação ureica), ureia desordenada	1661-1659	1668-1666	1662-1661	1656	1654
Estiramento ν C-O-C (Éter)	1104-1103	1105	1104	1104-1103	1104

Fonte: O autor, 2016.

No caso das membranas com 20% de LI (Tabela 7), o comportamento da banda do estiramento da carbonila uretânica é semelhante ao seu comportamento com a adição de 10% de líquido iônico. Já para as bandas do estiramento da carbonila ureica e do estiramento ν C-O-C do éter, observa-se um efeito bastante pronunciado do tamanho do braço alquil do ânion do LI sobre o deslocamento para comprimentos de onda menores. Novamente, isso indica que o aumento da cadeia apolar do líquido iônico aumenta sua interação com as cadeias poliméricas. As membranas com 30% de LI (Tabela 8) apresentam a mesma tendência observada para os filmes com teor de 20% deles, porém ainda mais pronunciada.

Tabela 7 - Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com 20% de LI

Banda	PUUB	A20	Pr20	B20	Pe20
Estiramento v C=O (ligação uretânica), Amida I	1696	1692	-	1692-1693	1691-1690
Estiramento v C=O (ligação ureica), ureia desordenada	1661-1659	1662	1650-1648	1650	1656-1654
Estiramento v C-O-C (Éter)	1104-1103	1105	1084	1087	1095-1094

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 8 - Comparação entre as bandas do FTIR do PUUB puro e dopado com 30% de LI

Banda	PUUB	A30	Pr30	B30
Estiramento v C=O (ligação uretânica), Amida I	1696	1692-1691	-	1691-1690
Estiramento v C=O (ligação ureica), ureia desordenada	1661-1659	1662	1648	1649-1647
Estiramento v C-O-C (Éter)	1104-1103	1104-1105	1082	1087

Fonte: O autor, 2016.

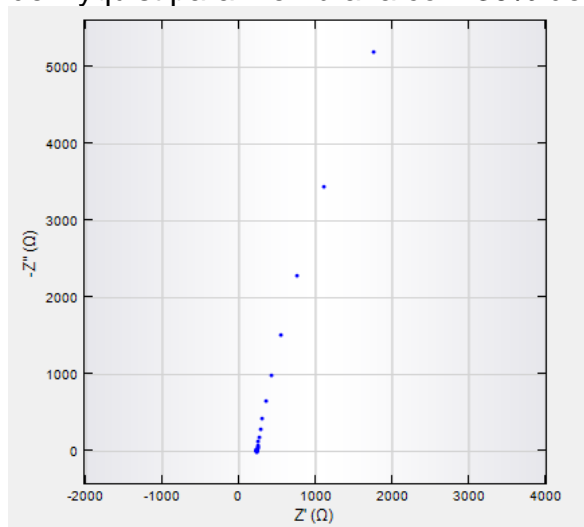
Os dados obtidos com o FTIR permitiram observar que quanto maior a cadeia apolar do líquido iônico, maior sua interação com as cadeias poliméricas. Além disso, foi observado que certas modificações só se faziam presentes após a adição de maiores teores de líquido iônico.

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

As análises de impedância foram realizadas em triplicata nas temperaturas de 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C, 110 °C, 130 °C e 150 °C (quando foi possível realizar as análises até essas temperaturas). Como foi mostrado na Figura 9, a análise da impedância é realizada a partir do gráfico de Nyquist, que forma um semicírculo, cuja interseção com o eixo das abscissas em altas frequências dá a resistência do eletrólito, ou resistência de solução, a partir da qual se calcula a condutividade do material.

Porém, em alguns casos não foi possível observar a formação do primeiro semicírculo. Um exemplo foram os resultados obtidos a altas temperaturas, como pode se observar na Figura 44 (os outros gráficos se encontram no Anexo 3). Isso ocorre porque há o deslocamento do primeiro semicírculo para regiões de frequência mais altas do que aquelas suportadas pelo equipamento utilizado. Caso fosse utilizado um equipamento que alcançasse frequências mais altas seria possível observar o semicírculo e calcular a condutividade, o que não foi possível para os casos onde o primeiro semicírculo não foi observado.

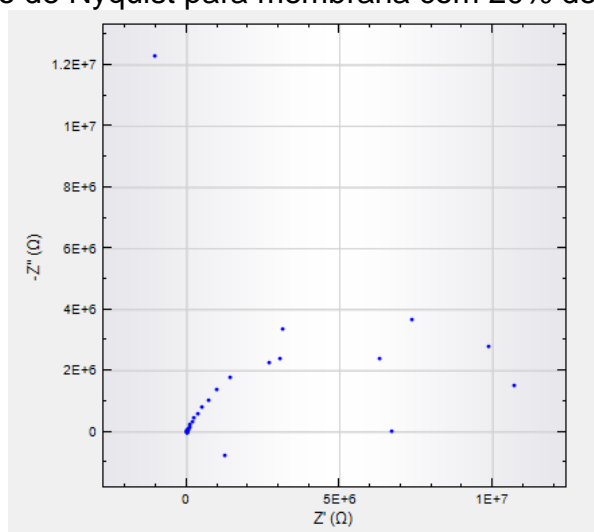
Figura 44 - Gráfico de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 130 °C



Fonte: O autor, 2016.

Outro exemplo em que não há a formação do primeiro semicírculo é a baixas temperaturas, como pode se observar na Figura 45, pois o semicírculo não se forma completamente. Isso ocorre porque, durante a variação da frequência, há variação da faixa de detenção da corrente. A frequências mais altas, a corrente fica na faixa dos miliampères, entretanto, à medida que os valores da frequência caem, a corrente passa para a faixa dos microampères, podendo chegar até nanoampères. A interferência na análise com esses valores de corrente baixos é maior do que a correntes mais altas, característicos de altas frequências. Como se observou na Figura 30, o aumento da temperatura desloca o semicírculo para regiões de frequências mais altas, assim diminuindo a interferência causada pela faixa da corrente. Esse comportamento se repete para as outras membranas a baixas temperaturas (os outros gráficos se encontram no Anexo 1).

Figura 45 - Gráfico de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 30 °C



Para a maioria das membranas estudadas, abaixo de determinada temperatura (que varia de membrana para membrana), o valor da resistência calculado pelo programa foi negativo. Esse valor não possui qualquer significado físico e é causado pelo achatamento do semicírculo, que desloca a interseção com o eixo das abscissas para a esquerda, eventualmente tornando esse valor negativo. Quando isso ocorre, não é possível determinar a condutividade do material formado.

Seguem abaixo as tabelas com os dados de condutividade, que foram calculados através da média aritmética das três medidas experimentais (Tabelas 9-13), incluindo o desvio padrão dessas medidas (DP) e o erro médio do *fit and*

simulation (EM), que é relativo ao erro do ajuste das medidas experimentais ao modelo teórico (Equação 25).

Tabela 9 - Dados de condutividade da membrana pura

Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)	EM (%)
90	$2,31 \times 10^{-5}$	$2,35 \times 10^{-6}$	14,2
110	$2,45 \times 10^{-5}$	$2,77 \times 10^{-7}$	18,81
130	$3,26 \times 10^{-5}$	$2,87 \times 10^{-6}$	30,83
150	$3,45 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-6}$	26,65

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 10 - Dados de condutividade da membrana dopada com m-2HEAA

Teor (%)	Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)	EM (%)
10	110	$6,92 \times 10^{-5}$	$7,27 \times 10^{-6}$	15,05
10	130	$4,94 \times 10^{-5}$	$7,61 \times 10^{-7}$	10,72
10	150	$5,67 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-7}$	15,62
20	70	$2,13 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-5}$	26,1
20	90	$9,10 \times 10^{-5}$	$1,38 \times 10^{-6}$	8,36
20	110	$8,13 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^{-6}$	6,47
30	50	$3,39 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-5}$	57,79
30	70	$1,08 \times 10^{-4}$	$2,68 \times 10^{-6}$	13,65
30	90	$6,68 \times 10^{-5}$	$7,48 \times 10^{-7}$	7,69
30	110	$8,44 \times 10^{-5}$	$5,37 \times 10^{-7}$	4,04

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 11 - Dados de condutividade da membrana dopada com m-2HEAPr

Teor (%)	Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)	DP(S/cm)	EM (%)
10	70	$3,07 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-5}$	226,28
10	90	$7,05 \times 10^{-5}$	$3,98 \times 10^{-6}$	23,93
10	110	$4,32 \times 10^{-5}$	$7,84 \times 10^{-7}$	12,55
10	130	$3,80 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-7}$	13,97
10	150	$2,59 \times 10^{-5}$	$1,66 \times 10^{-6}$	20,61
20	70	$6,96 \times 10^{-5}$	$8,41 \times 10^{-7}$	11,5
20	90	$8,55 \times 10^{-5}$	$5,99 \times 10^{-6}$	7,07
20	110	$1,00 \times 10^{-4}$	$3,52 \times 10^{-5}$	4,53
20	130	$7,88 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-5}$	17,62
20	150	$5,714 \times 10^{-5}$	$3,09 \times 10^{-6}$	24,54
30	50	$1,41 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-6}$	1,35
30	70	$1,38 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-6}$	0,89
30	90	$1,54 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-6}$	0,71

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 12 - Dados de condutividade da membrana dopada com m-2HEAB

Teor (%)	Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)	EM (%)
10	50	$8,75 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-5}$	39,74
10	70	$5,12 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-6}$	17,59
10	90	$3,77 \times 10^{-5}$	$4,66 \times 10^{-6}$	7,30
20	25	$5,84 \times 10^{-5}$	$1,36 \times 10^{-6}$	13,06
20	50	$6,01 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-6}$	0,91
20	70	$9,60 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-6}$	0,52
20	90	$1,05 \times 10^{-4}$	$3,93 \times 10^{-6}$	2,10
30	25	$5,62 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-6}$	1,90
30	50	$8,44 \times 10^{-5}$	$8,85 \times 10^{-7}$	1,09

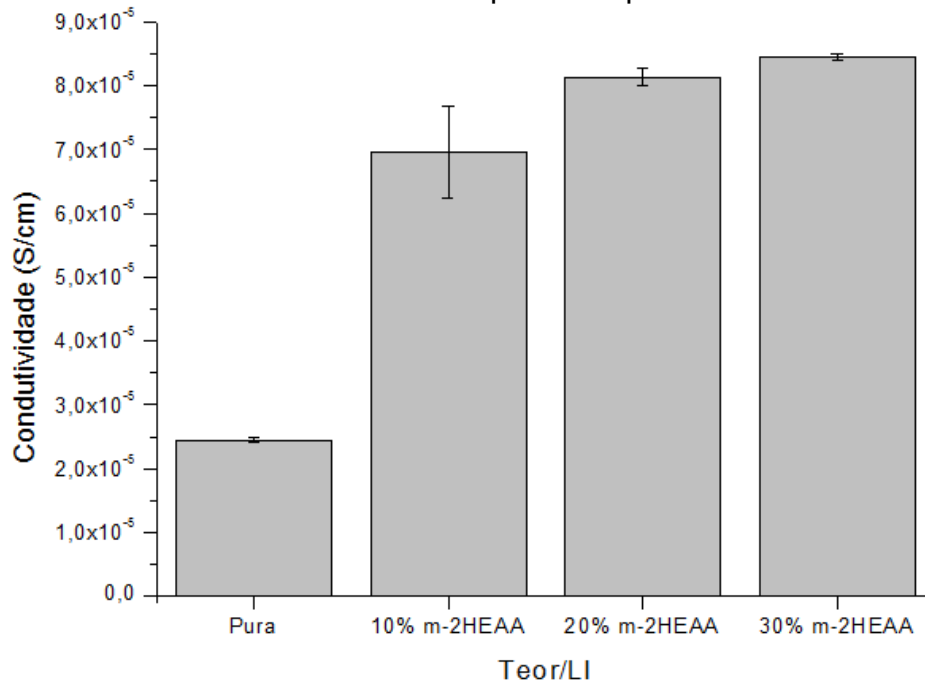
Tabela 13 - Dados de condutividade da membrana dopada com m-2HEAPe

Teor (%)	Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)	EM (%)
10	25	$5,78 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^{-6}$	20,29
10	50	$1,41 \times 10^{-4}$	$5,85 \times 10^{-6}$	50,32
10	70	$5,55 \times 10^{-5}$	$5,91 \times 10^{-6}$	12,64
20	25	$5,74 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-6}$	3,09
20	50	$7,85 \times 10^{-5}$	$5,54 \times 10^{-6}$	49,79
20	70	$6,70 \times 10^{-5}$	$6,74 \times 10^{-7}$	0,52

Para comparações mais acuradas, o ideal seria usar os resultados em todas as temperaturas testadas. Porém, como já foi dito, não foi possível calcular os dados em todas as temperaturas. Assim, as comparações serão feitas usando dados obtidos em determinada temperatura na qual todos os filmes a serem comparados tiveram seus dados de condutividade calculados.

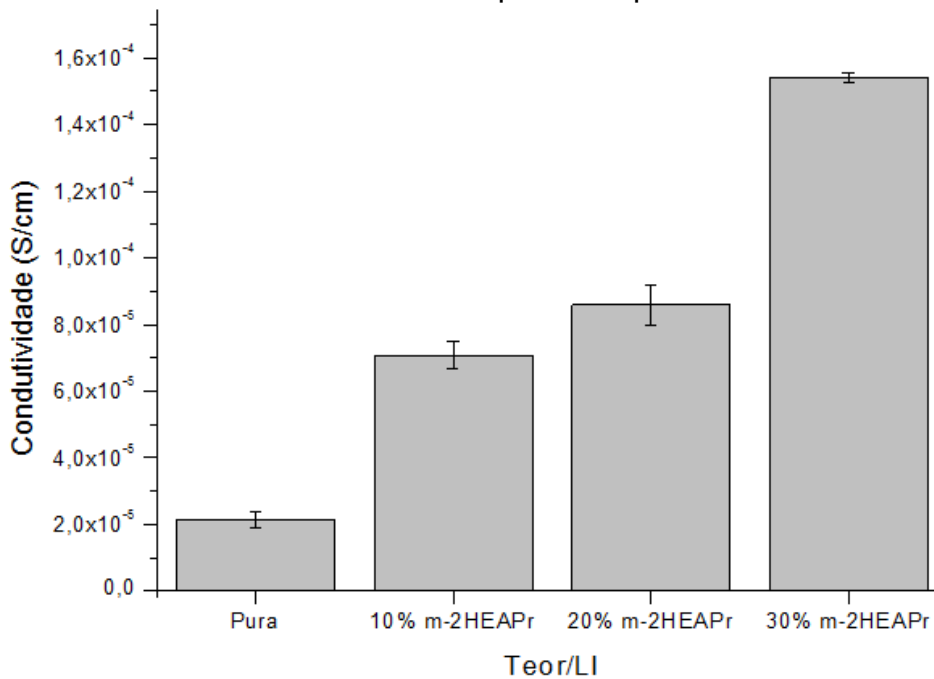
Como pode se observar nas Figuras 46-48, a adição dos líquidos iônicos aumentou a condutividade dos filmes.

Figura 46 - Condutividade das membranas pura e dopadas com m-2HEAA a 110 °C



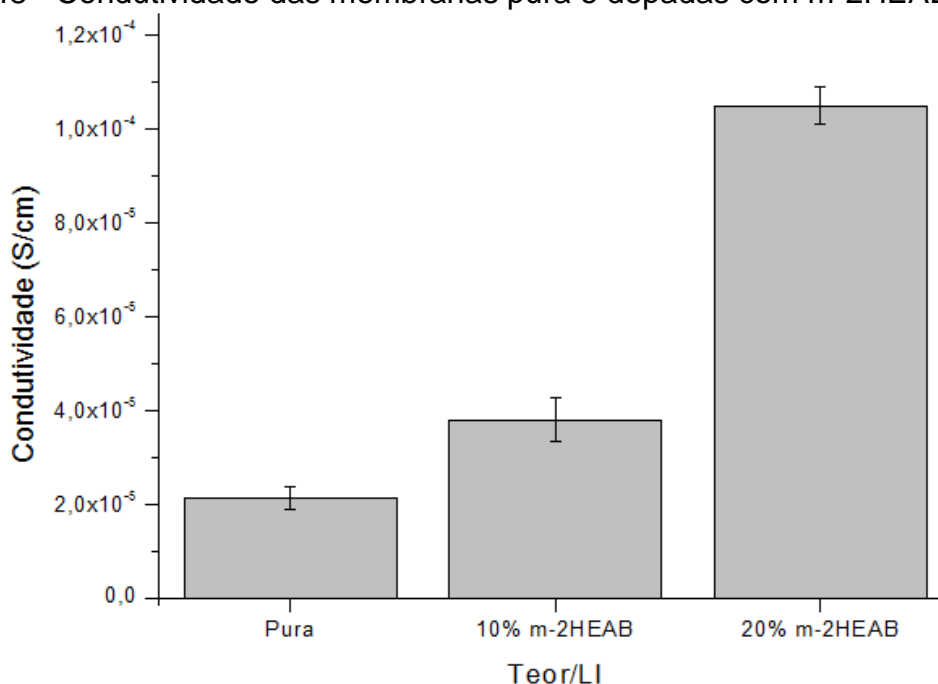
Fonte: O autor, 2016.

Figura 47 - Condutividade das membranas pura e dopadas com m-2HEAPr a 90 °C



Fonte: O autor, 2016.

Figura 48 - Condutividade das membranas pura e dopadas com m-2HEAB a 90 °C



Fonte: O autor, 2016.

Não foi possível fazer uma comparação direta entre a membrana pura e aquelas dopadas com m-2HEAPE, pois não foram obtidos dados de condutividade na mesma temperatura para essas membranas. Também não foi possível incluir a membrana dopada com 30% de m-2HEAB na comparação entre o filme puro e aqueles dopados com este líquido iônico, também pela falta de dados na mesma temperatura.

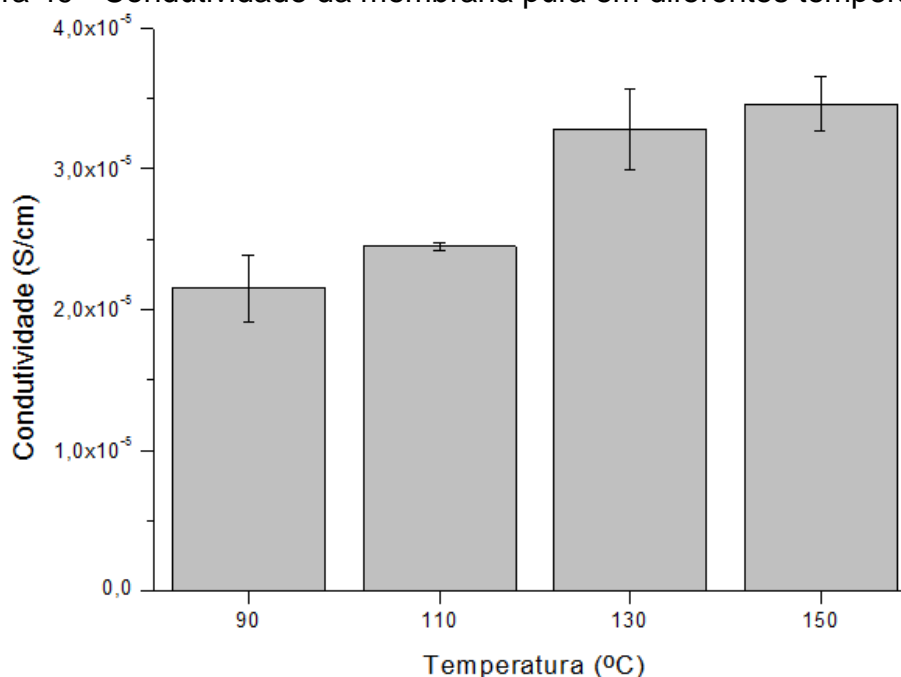
A adição dos líquidos iônicos aumentou a condutividade desde 1,7 vezes para o filme com 10% de m-2HEAB até 7,2 vezes para o filme com 30% de m-2HEAPr. Considerando que os líquidos iônicos são condutores de prótons, esse resultado está condizente com o esperado. Porém os ainda baixos valores de condutividade, quando comparados a membranas de aplicação comercial, mostram que, para os LI incorporados, não foi possível construir a rede de ligações de hidrogênio necessária para ativar o mecanismo de Grotthuss.

A comparação entre os dados obtidos para o mesmo filme em diferentes temperaturas é mais complexa, pois diferentes filmes apresentaram diferentes comportamentos. Isso tem origem no fato de que há diferentes fatores influenciando a condutividade do conjunto membrana-líquido iônico, tais como a condutividade do líquido iônico, a condutividade da membrana e a interação entre a membrana e o

líquido iônico. Além disso, deve se destacar que os dados foram agrupados baseados na semelhança entre os comportamentos.

Para a membrana pura, houve aumento da condutividade com a temperatura (Figura 49). Esse crescimento pode ser explicado por um possível aumento da mobilidade segmental do polímero com a temperatura, facilitando a passagem dos prótons, já que o mecanismo de transporte através da membrana seria o veicular.

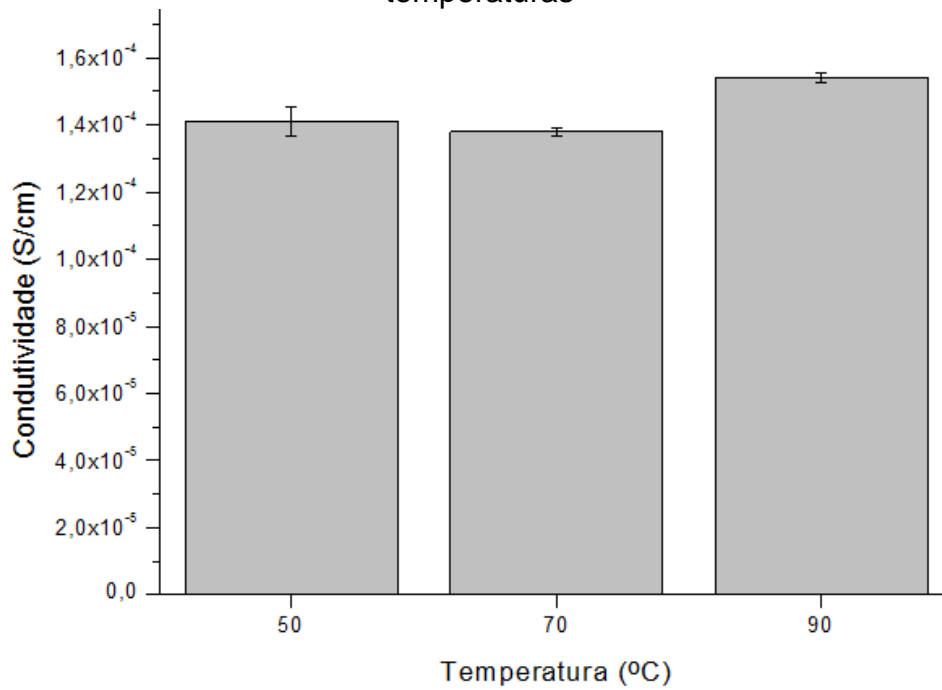
Figura 49 - Condutividade da membrana pura em diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2016.

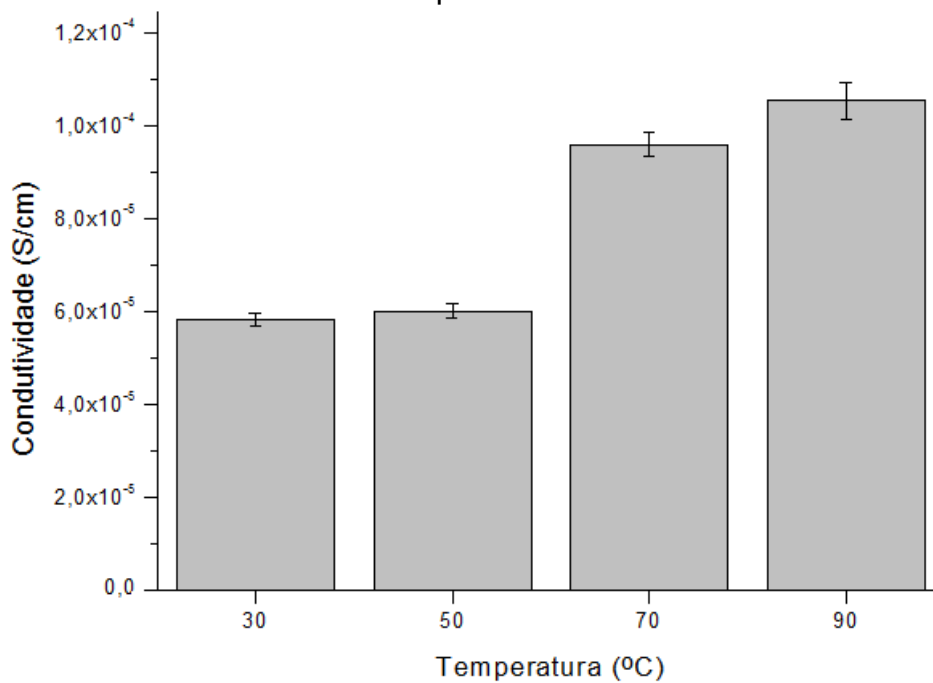
Para a membrana com 30% de m-2HEAPr (Figura 50), assim como para a pura, há somente aumento na condutividade na faixa de temperaturas estudadas, já que a diferença de condutividade a 50 °C e 70 °C não parece ser estatisticamente significativa, baseando-se na barra de erros. As membranas dopadas com 20% (Figura 51) e 30% (Figura 52) de m-2HEAB também apresentam somente aumento na condutividade de prótons. Isso pode ser consequência de mudanças na estrutura do polímero com o aumento da temperatura, do aumento da condutividade dos líquidos iônicos com a temperatura (SANTOS, 2015) ou ainda de uma associação entre os dois efeitos.

Figura 50 - Condutividade da membrana com 30% de m-2HEAPr em diferentes temperaturas



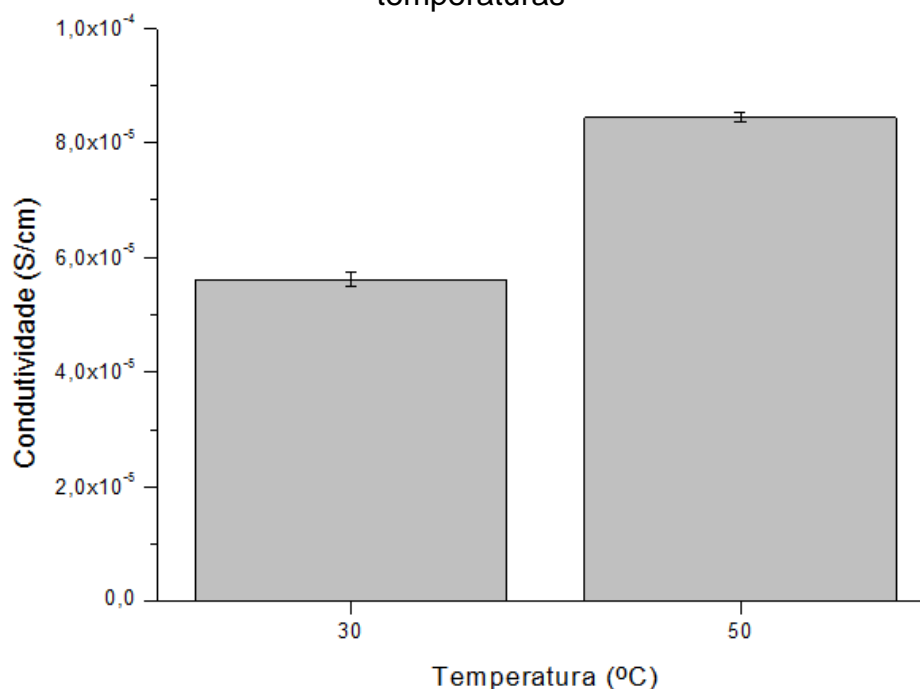
Fonte: O autor, 2016.

Figura 51 - Condutividade da membrana com 20% de m-2HEAB em diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2016.

Figura 52 - Condutividade da membrana com 30% de m-2HEAB em diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2016.

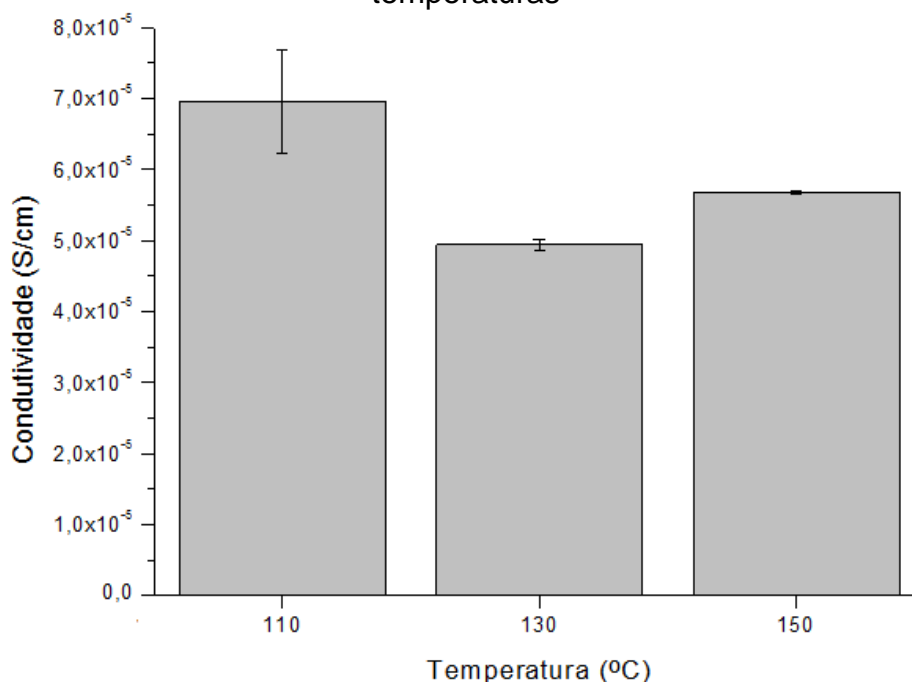
Já o comportamento para as membranas com 10% (Figura 53) e 30% (Figura 54) de m-2HEAA é mais complexo, com queda inicial da condutividade com o aumento da temperatura e posterior aumento da condutividade com este parâmetro, porém em intensidade menor do que a queda inicial. No caso da membrana com 30% de m-2HEAA, foi obtido um valor significativamente mais alto para a condutividade a 50 °C do que para os outros valores (barra vermelha na Figura 54). Porém, o erro médio no cálculo da resistência de solução, uma das variáveis no cálculo da condutividade, no *fit and simulation* foi de 57,79% (Tabela 2). Sendo assim, o valor da condutividade obtido a essa temperatura não é confiável.

Para explicar o comportamento da condutividade dessas membranas em função da temperatura, primeiramente é necessário descrever as transformações ocorridas na membrana durante a análise de impedância. Ao fim de cada análise, observou-se que as membranas haviam se tornado mais rígidas com o aumento da temperatura. Essa rigidez é um sinal de uma estrutura mais fechada, que dificultaria o transporte de prótons através da membrana. Sendo assim, o aumento da rigidez da membrana causaria queda na condutividade do material. Porém, há aumento da condutividade do líquido iônico com o aumento da temperatura. Assim, o balanço entre dois efeitos compensatórios, a queda da condutividade da membrana e o

aumento da condutividade do líquido iônico (SANTOS, 2015), pode justificar o comportamento observado. No estágio de queda da condutividade o aumento da rigidez da membrana teve maior influência na condutividade da membrana dopada do que o aumento da condutividade do líquido iônico. Já no estágio de aumento da condutividade da membrana, o aumento da condutividade do líquido iônico influenciou mais a condutividade do conjunto, levando a um aumento, mesmo que pequeno, da condutividade. Isso pode ter ocorrido pela membrana já ter atingido seu nível máximo de rigidez na temperatura onde ocorre a mudança da tendência, permitindo que o aumento da condutividade do líquido iônico se destacasse.

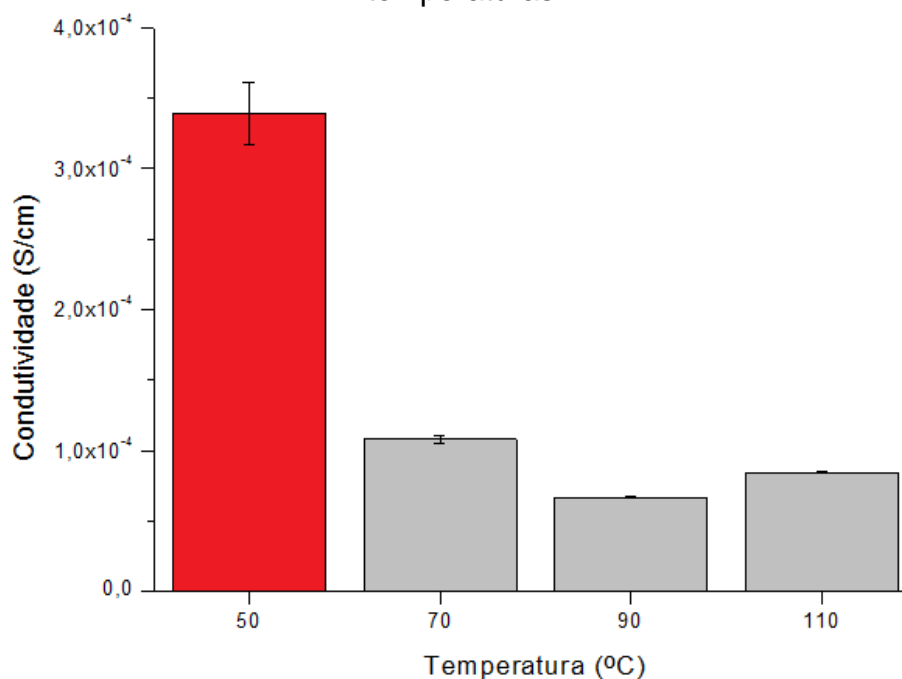
Vale destacar que o comportamento da membrana dopada é diferente do comportamento da membrana pura porque o LI interage com as cadeias do polímero, como observado nos resultados de FTIR e TGA, modificando suas propriedades.

Figura 53 - Condutividade da membrana com 10% de m-2HEAA em diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2016.

Figura 54 - Condutividade da membrana com 30% de m-2HEAA em diferentes temperaturas

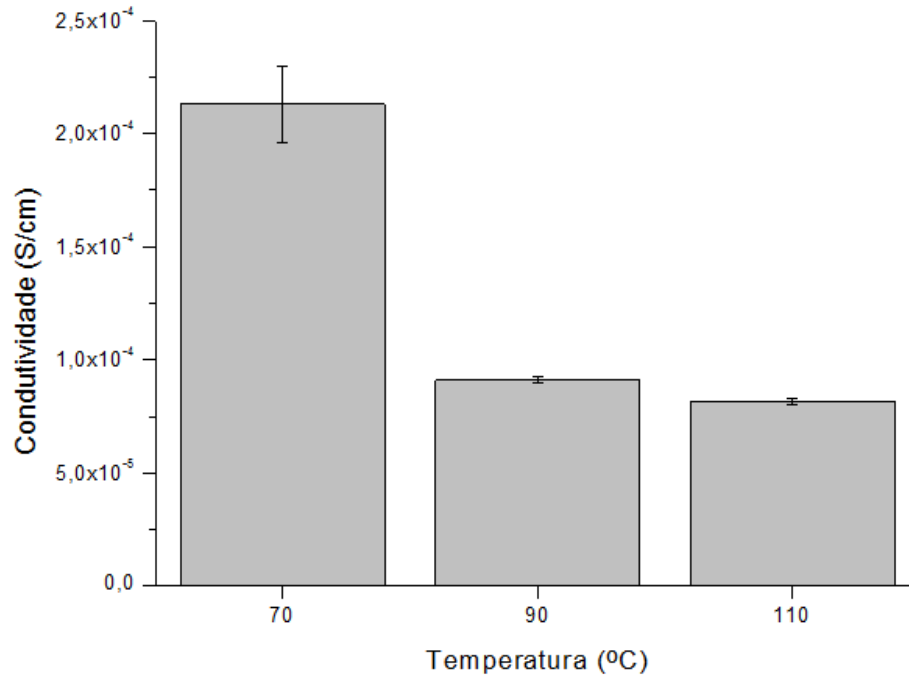


Fonte: O autor, 2016.

Para a membrana com 20% de m-2HEAA (Figura 55), 10% de m-2HEAPr (Figura 56) e 10% de m-2HEAB (Figura 57), observou-se a queda monotônica da condutividade. Isso indica que o aumento da rigidez da membrana com o aumento da temperatura foi mais significativo que o aumento da condutividade do líquido iônico.

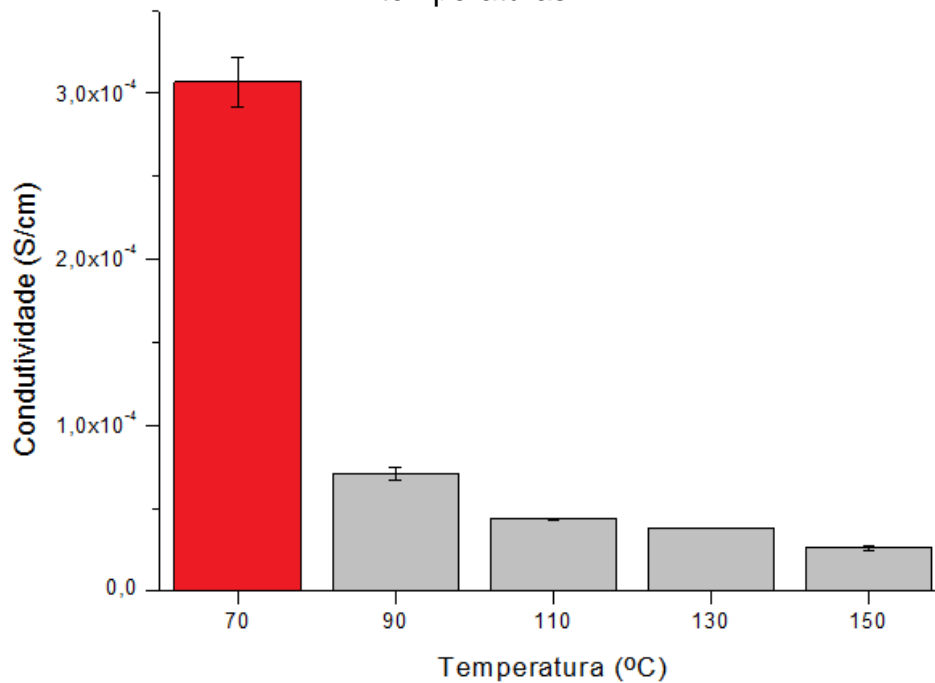
A membrana com 10% de m-2HEAPr, da mesma forma que a membrana com 30% de m-2HEAA, apresentou um valor de condutividade, a temperaturas mais baixas, muito mais alto do que a outras temperaturas (barra vermelha na Figura 56), com o erro do *fit and simulation*, que foi ainda mais alto, sendo igual a 226,28% (Tabela 3).

Figura 55 - Condutividade da membrana com 20% de m-2HEAA em diferentes temperaturas



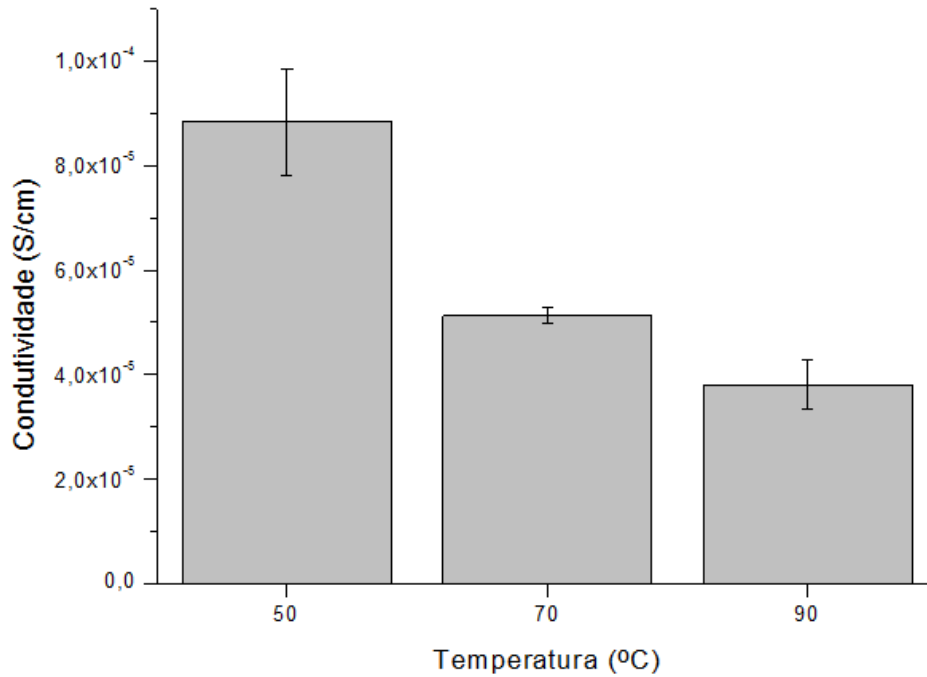
Fonte: O autor, 2016.

Figura 56 - Condutividade da membrana com 10% de m-2HEAPr em diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2016.

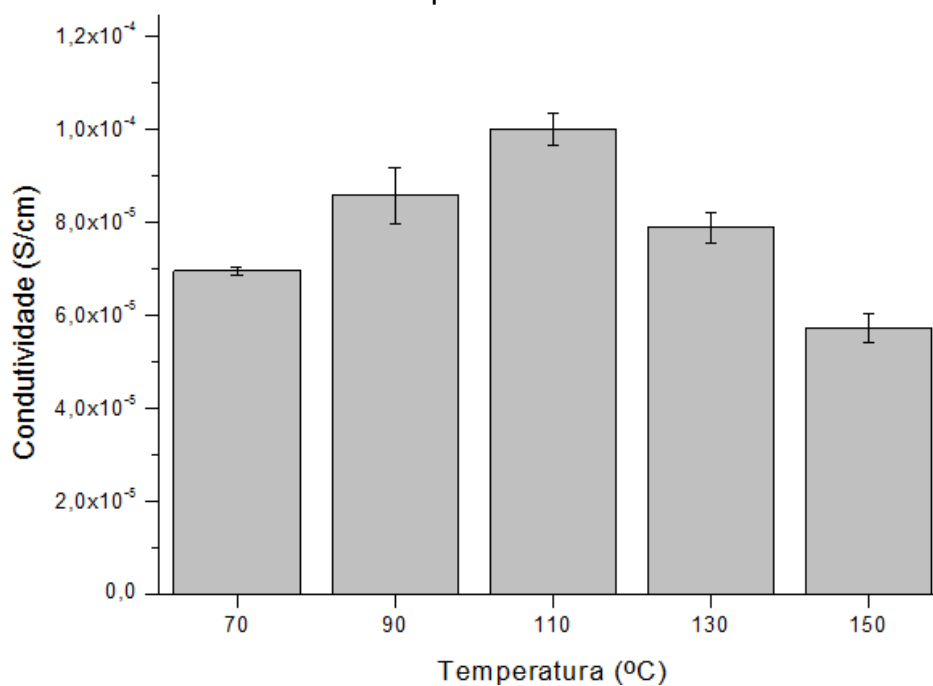
Figura 57 - Condutividade da membrana com 10% de m-2HEAB em diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2016.

Para a membrana com 20% de m-2HEAPr foi possível calcular a condutividade para uma faixa maior de temperaturas, permitindo observar o comportamento do material de forma mais significativa. Inicialmente, há um aumento da condutividade com a temperatura (Figura 58). Na faixa onde ocorre o aumento, de 70 °C até 110 °C, pode se assumir que a membrana ainda não começou a se tornar mais rígida, com o aumento da condutividade do líquido iônico com a temperatura causando o aumento da condutividade do conjunto. Então, em torno de 110 °C, o material passou a se tornar mais rígido, diminuindo a condutividade do conjunto devido à rigidez da membrana influenciar mais a condutividade do material dopado do que o aumento da condutividade do líquido iônico.

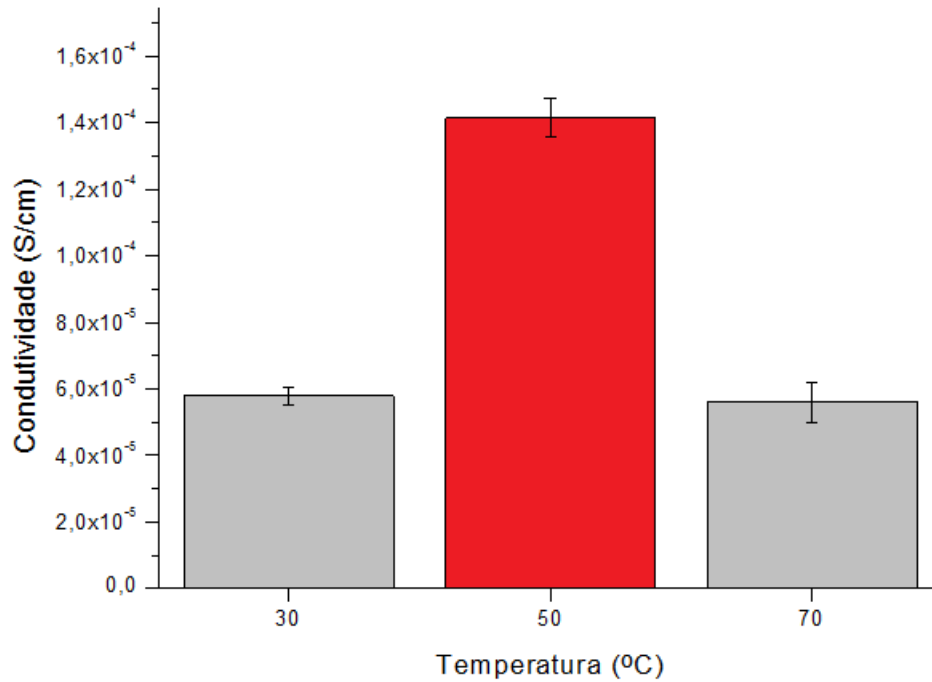
Figura 58 - Condutividade da membrana com 20% de m-2HEAPr em diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2016.

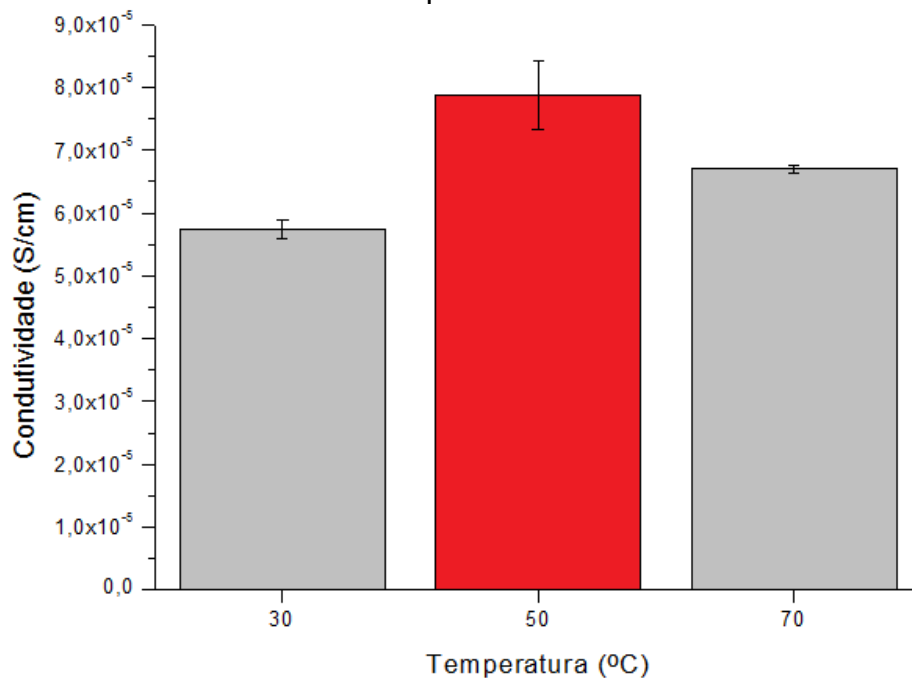
Tanto para a membrana dopada com 10% de m-2HEAPe (Figura 59) como para a dopada com 20% (Figura 60), houve aumento e queda na condutividade na faixa de temperaturas contemplada. Também deve se destacar que ambas as membranas apresentaram erro alto no *fit and simulation* da R_s em 50 °C (Tabela 5).

Figura 59 - Condutividade da membrana com 10% de m-2HEAPe em diferentes temperaturas



Fonte: O autor, 2016.

Figura 60 - Condutividade da membrana com 20% de m-2HEAPe em diferentes temperaturas

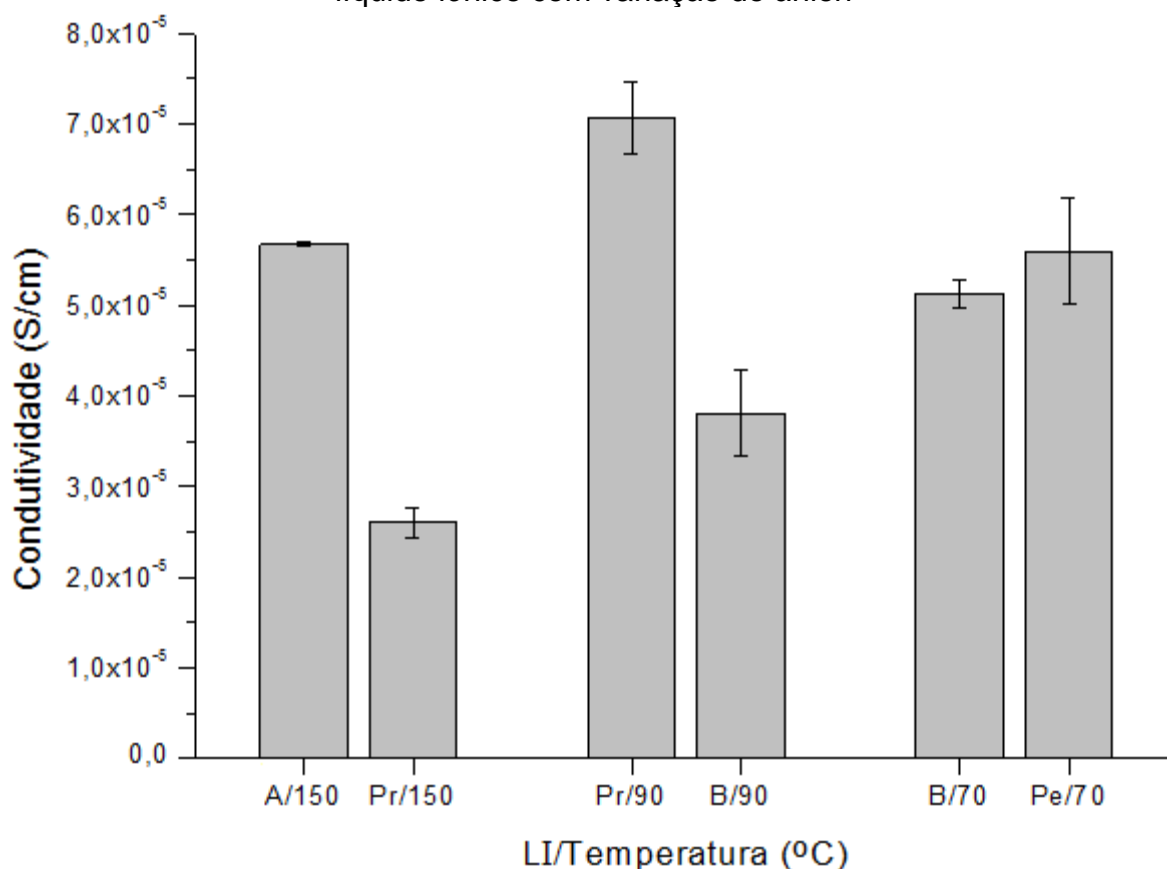


Fonte: O autor, 2016.

Como já foi citado anteriormente, não foi possível obter os dados de condutividade para todas as temperaturas estudadas. Assim, para se analisar o

impacto da mudança do ânion do líquido iônico na condutividade do conjunto membrana-líquido iônico, foram selecionados os dados em que a condutividade do conjunto citado pôde ser medida para pelo menos dois líquidos iônicos diferentes na mesma temperatura, fixando-se o teor do líquido iônico. O primeiro teor a ser analisado é o de 10% (Figura 61).

Figura 61 - Comparação das condutividades das membranas dopadas com 10% de líquido iônico com variação do ânion



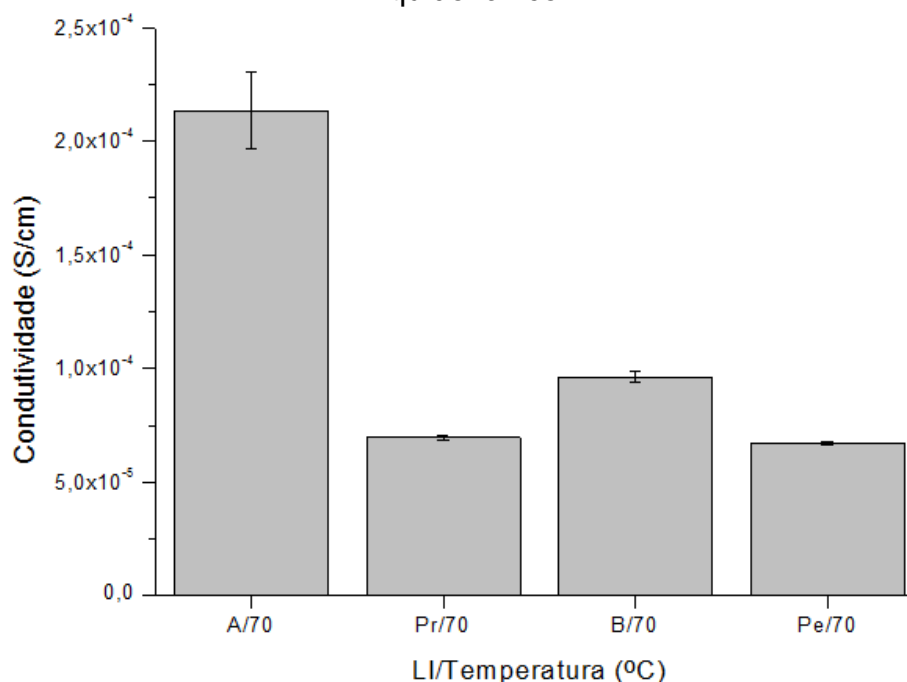
Fonte: O autor, 2016.

Como pode se observar, há queda na condutividade com o aumento da cadeia apolar do ânion, com exceção entre o m-2HEAB e o m-2HEAPe, cuja diferença não parece ter significância estatística, baseando-se na barra de erros (Tabela 4 e Tabela 5). Assim, pode se sugerir que, para as membranas dopadas com 10% de líquido iônico, a tendência da condutividade é a mesma que para os líquidos iônicos puros: maior condutividade com menor cadeia apolar (SANTOS, 2015). Porém, é sempre necessário levar em conta o fato de que essas membranas

podem estar em regiões diferentes das suas curvas de condutividade. Para os dados considerados, quase todas as membranas, com exceção da dopada com m-2HEAA, já apresentavam queda consistente nos valores de sua condutividade nas temperaturas em que foram comparadas, tornando a comparação mais acurada do que se elas estivessem em etapas diferentes na curva da condutividade. Até mesmo a de m-2HEAA já apresentava o valor praticamente estabilizado e, mesmo que o valor subisse, sua condutividade continuaria sendo a mais alta, mantendo a relação entre a mudança dos ânions e a condutividade para as membranas dopadas com 10% de líquido iônico.

Para as membranas dopadas com 20% de líquido iônico (Figura 62), foi possível realizar a comparação entre todos os ânions em uma mesma temperatura, a de 70 °C. O líquido iônico com a menor cadeia apolar, o m-2HEAA, ainda apresenta a maior condutividade quando comparado aos outros, que apresentam valores próximos entre si. Ainda assim, deve-se destacar que a membrana dopada com m-2HEAA apresenta diminuição da condutividade com a temperatura após 70 °C, assim como a membrana dopada com m-2HEAPe. Já as membranas dopadas com m-2HEAPr e m-2HEAB ainda apresentam aumento nos seus valores de condutividade. Para o m-2HEAPr foi possível observar o pico da curva, cuja condutividade é de $1,00 \times 10^{-4}$ S/cm, ainda menor que o valor máximo encontrado para o m-2HEAA. Já para o m-2HEAB, a curva da condutividade ainda não havia iniciado sua fase descendente e o valor máximo encontrado foi de $1,05 \times 10^{-4}$ a 90 °C. Assim, é possível que esse valor ainda continuasse a crescer.

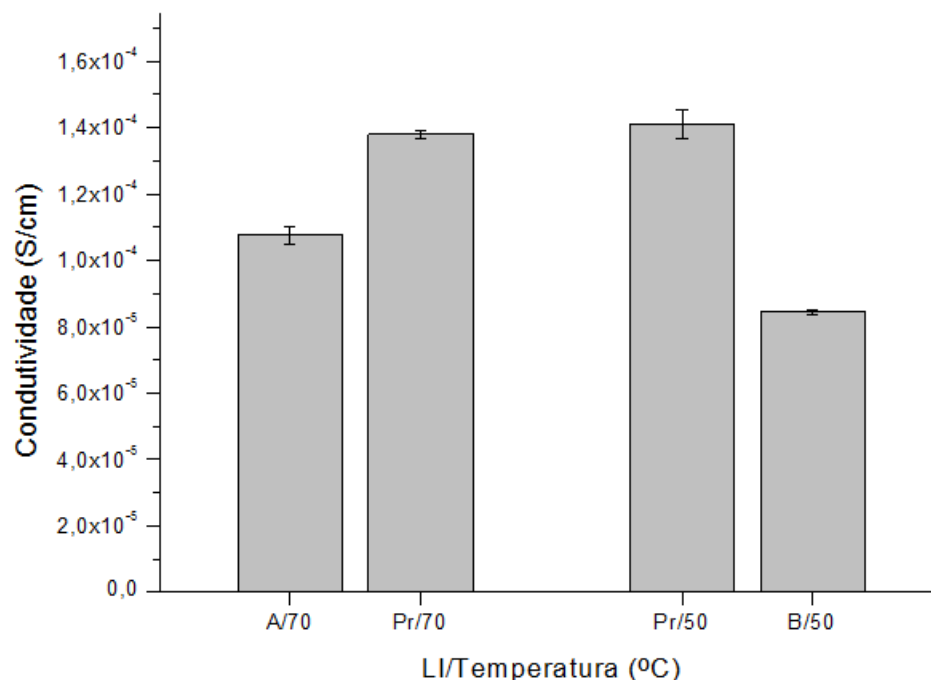
Figura 62 - Comparação das condutividades das membranas dopadas com 20% de líquido iônico



Fonte: O autor, 2016.

Por fim, realizou-se a comparação entre as membranas dopadas com 30% de líquido iônico (Figura 63). Nesse caso, a 70 °C, há uma inversão de comportamento entre a dopada com m-2HEAA e a dopada com m-2HEAPr, com a segunda apresentando a maior condutividade. A membrana dopada com m-2HEAPr ainda apresenta-se na fase de aumento da condutividade com a temperatura, com o maior valor encontrado sendo de $1,54 \times 10^{-4}$ S/cm a 90 °C. Já a membrana dopada com m-2HEAA teve o valor máximo encontrado para erros relativamente baixos do *fit and simulation* em 70 °C, o de $1,08 \times 10^{-4}$ S/cm. Considerando-se todos os valores calculados, até aqueles com erros maiores que 50%, a membrana com 30% de m-2HEAA teria alcançado o valor máximo de $3,38 \times 10^{-4}$ S/cm a 50 °C. Entre as membranas dopadas com m-2HEAPr e m-2HEAB, a 50 °C, a segunda - cujo líquido iônico possui a maior cadeia apolar - apresenta menor condutividade, e ambas as curvas se encontram no estágio de aumento de condutividade.

Figura 63 - Comparação das condutividades das membranas dopadas com 30% de líquido iônico com variação do ânion



Fonte: O autor, 2016.

Ao se levar em conta as membranas com erros médios e baixos no *fit and simulation*, aquela com a maior condutividade, considerando todas as temperaturas, é a dopada com 20% de m-2HEAA a 70 °C, com condutividade de $2,13 \times 10^{-4}$ S/cm. Porém, considerando que o objetivo é a aplicação a temperaturas mais altas, a membrana que atingiu a maior condutividade acima de 100 °C foi a dopada com 20% de m-2HEAPr a 110 °C, com condutividade de $1,00 \times 10^{-4}$ S/cm. Apesar de a primeira membrana possuir a condutividade maior que o dobro da segunda, ambas encontram-se entre duas e três ordens de grandeza abaixo da condutividade de outras PEM conhecidas (Tabela 14).

Tabela 14 - Dados de condutividade da Nafion®

Tipo	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)
Nafion	100	20	$>1 \times 10^{-2}$
Nafion	100	75	$1,3 \times 10^{-1}$
Nafion modificada (Hyflon)	-	20	$1,3 \times 10^{-2}$
Copolímero hidrofílico-hidrofóbico	100	30	9×10^{-2}
Poli(éter-éter-cetona)s sulfonados	-	100	1×10^{-1}

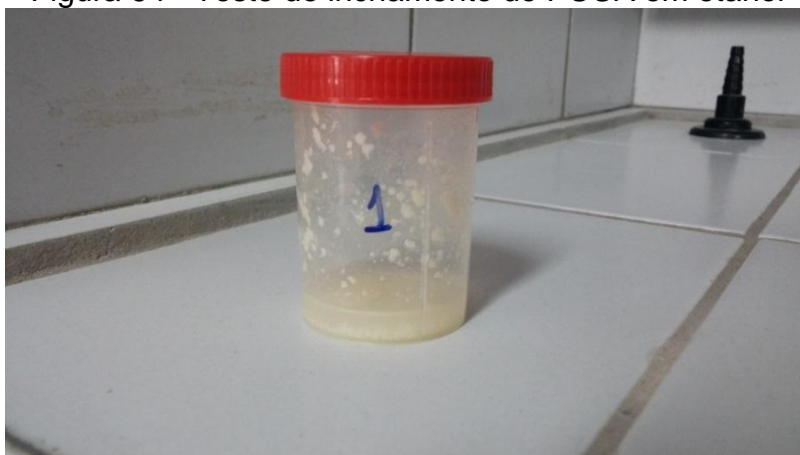
Fonte: SHAMIM et al, 2015

Como se pode observar nos gráficos de condutividade em função da temperatura para cada líquido iônico, as membranas dopadas com líquidos iônicos com cadeias apolares maiores, m-2HEAB e m-2HEAPe, apresentaram início da queda da condutividade a temperaturas menores do que as das membranas com cadeias apolares menores, m-2HEAA e m-2HEAPr. A maior interação entre os líquidos iônicos com cadeias apolares maiores, corroborada pelos dados de FTIR, exerceu influência no sentido de aceleração do processo que tornou o material menos condutivo em função da temperatura. A realização de novas análises de FTIR após a retirada do material da estufa onde os testes de condutividade foram realizados seria interessante para a observação de como a interação entre o polímero e os líquidos iônicos se modificou com o aumento da temperatura.

3.6 Testes de inchamento em água e etanol

Foram realizados testes de inchamento em etanol e água para o PUUA, cada um com 5 replicatas. Como observado na Figura 64, o etanol solubilizou a amostra, impossibilitando a pesagem final para determinação do inchamento. O teste de inchamento do PUUA em água apresentou uma média de 23,52% de aumento de massa (Tabela 17), com desvio padrão de 2,94 % (dados detalhados no Anexo 4.1).

Figura 64 - Teste de inchamento de PUUA em etanol



Fonte: O autor, 2016.

Os testes envolvendo o PUUB foram também realizados em 5 replicatas. O material formado também foi solubilizado pelo etanol (Figura 65), porém, observou-se uma queda no inchamento em água para 2,61% em massa (Tabela 18), com desvio padrão de 0,15%. O menor inchamento em água pode ser explicado pela maior proporção de segmentos hidrofóbicos no filme. A redução da razão NCO/OH representa uma maior proporção de polioliol em relação ao diisocianato e, conseqüentemente de HTPB, responsável por introduzir no filme um caráter mais hidrofóbico.

Figura 65 - Teste de inchamento de PUUB em etanol



Fonte: O autor, 2016.

Também foram realizados os testes de inchamento em água para os filmes dopados com líquido iônico. Porém, como era de se esperar, houve queda da massa total, devido à migração do líquido iônico para a água, já que este tem mais afinidade com ela do que com a fase polimérica.

Apesar de não ter sido possível realizar medidas quantitativas do inchamento em etanol das membranas dopadas com líquido iônico, foi possível observar que o material não mais se solubilizou completamente em etanol, tendo sido reduzido a pequenos pedaços para 10% de m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe. Para as outras composições, o material não foi reduzido a pedaços mesmo com agitação vigorosa do frasco. A Figura 66 traz uma comparação entre os comportamentos das membranas pura e com 10%, 20% e 30% de m-2HEAPr. Na Figura 67, é possível observar a aparência geral das membranas que apresentaram maior resistência ao etanol. Foram realizadas tentativas de se medir o inchamento em etanol para essas

membranas, porém (como pode se observar pela cor amarelada do sistema na Figura 68) houve passagem do líquido iônico para o solvente.

Figura 66 - Teste de inchamento do PUUB puro e com 10%, 20% e 30% de m-2HEAPr em etanol



Fonte: O autor, 2016.

Figura 67 - Aparência geral das membranas que não foram solubilizadas ou reduzidas a pedaços após o teste de inchamento em etanol



Fonte: O autor, 2016.

Figura 68 - Aparência geral do solvente após o teste de inchamento em etanol



Fonte: O autor, 2016.

Essa maior resistência ao etanol é um indicativo de que a adição do líquido iônico influencia positivamente essa resistência. O m-2HEAA foi aquele de maior influência, já que o material contendo este LI não foi reduzido a pedaços sequer com 10% de teor desse líquido iônico (Figura 69). O comportamento da membrana com m-2HEAA pode ser reflexo do menor tamanho de sua cadeia apolar, já que ele promove menos plastificação das cadeias do PUUB do que os outros líquidos iônicos (imagens das demais membranas pós inchamento no Anexo 4.2).

Figura 69 - Membranas dopadas com 10%, 20% e 30% de m-2HEAA pós inchamento em etanol



Fonte: O autor, 2016.

CONCLUSÕES

No XRD, não foram encontradas evidências da formação de sítios cristalinos como consequência da adição de líquidos iônicos.

A análise térmica mostrou que a adição de líquidos iônicos diminui a resistência térmica do material, mostrando queda da temperatura inicial de degradação com o aumento do teor de líquido iônico.

No FTIR, foi possível observar que a adição dos líquidos iônicos promove maior separação de fases. Além disso, deslocamento pronunciado da banda do estiramento ν C-O-C do éter para comprimentos de onda menores com a adição dos líquidos iônicos, exceto o m-2HEAA, é um indicativo de um aumento da intensidade das interações intermoleculares envolvendo esse grupo. Considerando o aumento da separação de fases causado pela introdução dos líquidos iônicos, é possível concluir que essa intensificação tem origem em interações de hidrogênio envolvendo o grupo éter e os líquidos iônicos. Esse efeito se torna cada vez mais pronunciado com o aumento da cadeia apolar do líquido iônico, já que isso permite melhor interação entre ele e as cadeias do polímero.

Em relação à condutividade, foi possível concluir que as combinações entre a formulação de poli(uretano ureia) escolhida e os líquidos iônicos selecionados não originou materiais com características competitivas em relação aos materiais comerciais. Ficou clara a influência positiva da introdução de líquidos iônicos na matriz polimérica. Porém, a dependência da condutividade do conjunto membrana-líquido iônico com a temperatura foi complexa e o aumento da temperatura não necessariamente teve como consequência o aumento da condutividade.

Os testes de inchamento em água só puderam ser realizados nos polímeros puros, já que o líquido iônico possui maior afinidade com a água do que com a matriz polimérica levando o valor da massa a diminuir com o tempo, devido à passagem dos LIs para a fase aquosa.

Os testes de inchamento em etanol só puderam ser analisados de forma qualitativa. Porém, observou-se que a adição de líquidos iônicos aumenta a resistência do material ao etanol.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar as informações sobre a influência da estrutura do polímero em suas propriedades para desenvolver uma formulação mais adequada para a aplicação desejada, com maior condutividade do material puro.

Buscar líquidos iônicos que possuam, ao mesmo tempo, alta interação com o polímero e alta condutividade de prótons quando puro.

Realizar as medidas de impedância em equipamentos que permitam alcançar maiores frequências, para a obtenção dos valores de condutividade de prótons a temperaturas mais altas.

Procurar opções para a diminuição das interferências nas medidas de impedância a baixas temperaturas, como uma gaiola de Faraday.

Realização de ensaios de permeação, para garantir a ausência de vazamento dos gases entre o ânodo e o cátodo, e avaliação das propriedades mecânicas através de testes de tensão e de alongamento na ruptura, para garantir que a membrana tenha resistência mecânica o suficiente nas condições de operação.

Montagem de um aparato que permita medir a permeabilidade do etanol em estado de vapor através da membrana.

REFERÊNCIAS

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 2. ed. New York: John Wiley, 2005.

BELIERES, J.-P.; ANGELL, C. A. Protic ionic liquids: preparation, characterization, and proton free energy level representation. *The Journal of Physical Chemistry, B* 111, 2007, p. 4926-37.

BOUKAMP, B. A. A package for impedance/admittance data analysis. *Solid State Ionics*, 18 & 19, 1986, p.136-40.

BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43, 2013, p.119-36.

CANEVAROLO JR, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CHANDAN, A.; HATTENBERGER, M.; EL-KHAROUF, A. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC): a review. *Journal of Power Sources*, 231, 2013, p. 264-78.

COSTA, C. M.; et al. Poly(vinylidene fluoride)-based, co-polymer separator electrolyte membranes for lithium-ion battery systems. *Journal of Power Sources*, 245, 2014, p. 779–86.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; GARCIA, M. E. F. Avaliação das propriedades mecânicas e da permeabilidade a gases de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas de poliuretanos à base de polibutadieno líquido hidroxilado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14, 2004, p. 230-4.

COUTINHO, F.M.B., DELPECH, M.C., ALVES, T.L., FERREIRA, A.A. Degradation profiles of cast films of polyurethane and poly(urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxyterminated polybutadiene and different diisocyanates. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 2003, p. 19-27.

CROSTHWAITE, J. M.; et al. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37, 2005, p. 559-68.

DELPECH, M. C.; MIRANDA, G. S. Waterborne polyurethanes: influence of chain extender in ftir spectra profiles. *Central European Journal of Engineering*, 2, 2012, p. 231-8.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B. Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive Properties. *Marcia Polymer Testing*, 19, 2000, p.939–52.

DELPECH, M. C.; et al. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos às base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). *Química Nova*, 31, 2008, p.1437-43.

DELPECH, M.C., COUTINHO, F.M.B., GARCIA, M.E.F. Evaluation of gas permeability of membranes obtained from poly(urethane-urea)s aqueous dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polymer Testing*, 21, 2002, p. 719-23.

DÍAZ, M; ORTIZ, A.; ORTIZ, I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 469, 2014, p.379–396.

EWING, G. W. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.

FERNICOLA, A.; SCROSATI, B.; OHNO, H. Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices. *Ionics* 12, 2006, p. 95-102.

GILEADI, E; KIROWA-EISNER, E. Electrolytic conductivity: the hopping mechanism of the proton and beyond. *Electrochimica Acta*, 51, 2006, p. 6003-11.

GRAY, E. M.; et al. Hydrogen storage for off-grid power supply. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2011, p.654–63.

GREAVES, T. L.; et al. Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2006, p. 22479-87.

HARTNIG, C.; SCHMIDT, T. J. On a new degradation mode for high-temperature polymer electrolyte fuel cells: how bipolar plate degradation affects cell performance. *Electrochimica Acta*, 56, 2011, p. 4237-42

HIRAO, M.; SUGIMOTO, H.; OHNO, H. Preparation of novel room-temperature molten salts by neutralization of amines. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 2000, p. 4168-72.

Fuel Cell Components. Disponível em: <<https://www.fueleconomy.gov/feg/animation/mod1.html>>. Acesso em 22 fev. 2016 às 13:16.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2. ed. John Wiley & Sons, 1974.

LEE, J. S.; et al. Polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12, 2006, p.175-83.

LI, J; et al. Porous polybenzimidazole membranes doped with phosphoric acid: Preparation and application in high-temperature proton-exchange-membrane fuel cells. *Energy Conversion and Management*, 85,2014, p.323-27.

LI, Q. F., et al. Properties, degradation and high temperature fuel cell test of different types of PBI and PBI blend membranes. *Journal of Membrane Science*, 347, 2010, p.260-70.

LI, T; PAN, Y.; PEINEMANN, K.-V. Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers. *Journal of Membrane Science*, p.425-426, 2013 235–42.

LUO, J.; CONRAD, O.; VANKELECOM, I. F. J. Imidazolium methanesulfonate as a high temperature proton conductor. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 ,2013, p.2238-47.

MACFARLANE, D. R.; et al. Lewis base ionic liquids. *Chemical Communication*, 2006, p.1905-17

MAGALHÃES, L.C.; COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. Dispersões aquosas poliuretânicas à base de polibutadieno hidroxilado: influência das variáveis reacionais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 2007, p.212-8.

MARTINS, C. M. F. *Desenvolvimento de membrana para aplicação em células de combustível*. 2011. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

NACEF, M.; AFFOUNE, A. M. Comparison between direct small molecular weight alcohols fuel cells' and hydrogen fuel cell's parameters at low and high temperature. Thermodynamic study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2011, p. 4208-4219.

ORTIZ, A.; et al. Room temperature ionic liquid with silver salt as efficient reaction media for propylene/propane separation: absorption equilibrium. *Separation and Purification Technology*, 63, 2008, 311.

PAN, C.; et al. Integration of high temperature PEM fuel cells with a methanol reformer. *Journal of Power Sources*, 145, 2005, p. 392-98.

PARTHASARATHY, A; SRINIVASAN, S; APPLEBY, A. J. Temperature-dependence of the electrode-kinetics of oxygen reduction at the platinum Nafion® interface - A microelectrode investigation. *Journal of Electrochemical Society*, 139, 1992, p.2530-2537.

SANTOS, A. R. *Análise por Impedância Eletroquímica "on line" de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)*. 2007. 126 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.

SANTOS, J. P. S. *Desenvolvimento de membrana eletrolítica, com líquidos-iônicos, para aplicação em células a combustível*. 2015. 171 f. Exame de Qualificação, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

SHAMIM, S.; et al. A review on recent advances in proton exchange membrane fuel cells: Materials, technology and applications. *Advances in Applied Science Research*, 6, 2015, p. 89-100.

SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An Overview of Fuel Cell Technology: Fundamentals and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 2014, p. 810-53.

SMITH, A.L. *Applied infrared spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1979.

STAITI, P.; et al. Hybrid Nafion–silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 145, 2001, p. 101–7.

STEVENSA, D. A.; DAHNA, J. R. Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *Carbon*, 43, 2005, p.179-88.

TOKUDA, H.; et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. variation of anionic species. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2004, p.16593-16600.

VON GROTHUSS, C.T.D. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. *Ann. Chim.*, 58, 1806, p.54-73.

VON SPAKOVSKY, M.R.; OLSOMMER, B. Fuel cell systems and system modeling and analysis perspectives for fuel cell development. *Energy Conversion and Management*, 43, 2002, p.1249-57.

WOJNAROWSKA, Z.; et al. Molecular Origin of Enhanced Proton Conductivity in Anhydrous Ionic Systems. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 2015, 1157–1164.

YUAN, S.; et al. Poly(imide benzimidazole)s for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 454, 2014, p. 351-358.

ZHANG, J; et al. High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160, 2006, p. 872-891.

ZHOU, Z. B.; MATSUMOTO, H.; TATSUMI, K. Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates. *Chemistry: a European Journal*, 11, 2005, p.752-66.

APÊNDICE A - COMPARAÇÃO ENTRE HIDROGÊNIO, METANOL E ETANOL

Um estudo termodinâmico foi realizado para comparar diferentes parâmetros de célula a combustível para DAFCs e HFCs, a temperaturas baixas e altas (NACEF; AFFOUNE, 2011). Vários alcoóis de baixa massa molecular foram usados, mas o foco dessa análise foi a comparação entre o hidrogênio, o metanol e o etanol. Os parâmetros comparados foram a eficiência de reversibilidade (ε), definida como a razão máxima entre o trabalho reversível gerado pela reação global e a energia total perdida do combustível; a eficiência gasosa (ε_g), que é a eficiência correspondente ao vapor d'água que sai do cátodo; a força eletromotiva de equilíbrio (emf), denominação comum do potencial elétrico ΔE da célula a combustível; a energia específica (W), equivalente à quantidade de energia armazenada no sistema da célula a combustível por unidade de massa; e a densidade de energia teórica (W_e), que é igual à energia específica multiplicada pela massa específica do combustível

Observou-se que, a baixas temperaturas, o metanol e o etanol apresentam valores de eficiência próximos, assim como ocorre nas condições padrão (Tabela 15). Quando se chega à temperatura de ebulição da água observa-se um rápido aumento das eficiências para as curvas dos álcoois, o que ocorre devido à liberação de calor de condensação. A curva de eficiência reversível do hidrogênio não possui esse rápido aumento porque os autores dos dados da literatura usados como referência assumiram vapor d'água como produto.

Tabela 15- Propriedades de célula a combustível para o hidrogênio, o metanol e o etanol em condições padrão

Combustível	ε (%)	ε_g (%)	emf (V)	W (kWh kg ⁻¹)	W_e (kWh m ⁻³)
Hidrogênio	82,8	94,52	1,229	32,93	2,96
Metanol	96,7	107,3	1,213	6,09	4852,54
Etanol	96,9	10,27	1,145	8	6312

Como mostrado na Tabela 15, em condições padrão a emf do metanol e do hidrogênio são próximas, com a do etanol um pouco abaixo. Conforme a temperatura aumenta, a emf do hidrogênio diminui, enquanto a do metanol e a do etanol (após leve queda a baixas temperaturas) aumenta. Essas observações são

indicativos de que quanto maior a temperatura, mais preferencial o uso de metanol ou etanol ao invés do de hidrogênio.

Também se observou que a energia específica do hidrogênio, como observado para as condições padrão na Tabela 15, é muito maior que a dos alcoóis; sendo que o metanol e o etanol possuem as menores energias específicas dentro do conjunto de alcoóis estudados. Observa-se também que a energia específica do hidrogênio cai com o aumento da temperatura, enquanto a do metanol e a do etanol se mantém praticamente constantes, com leve tendência de crescimento com o aumento da temperatura. Em contrapartida, a densidade de energia teórica dos alcoóis é muito superior à do hidrogênio, como observado para as condições padrão na Tabela 16. Isso acontece porque, como definido anteriormente, a densidade de energia teórica é igual à energia específica multiplicada pela massa específica do combustível e os alcoóis possuem massa específica muito maior que a do hidrogênio ($\rho_{\text{hidrogênio}} = 0,0899 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{metanol}} = 796,80 \text{ kg/m}^3$ e $\rho_{\text{etanol}} = 789,00 \text{ kg/m}^3$).

Na Tabela 16, os combustíveis são também comparados quanto à produção (P), transporte (T), razão da distribuição (D) sobre o armazenamento (Ar) e risco aos dados de eficiência (Re), força eletromotiva de equilíbrio e energia específica a temperaturas baixas ($298,15 < T \text{ (K)} < 373,15$), médias ($373,15 \leq T \text{ (K)} < 600$) e altas ($600 \leq T \text{ (K)} < 1300$). Para produção, a nota é 5 se produzido exclusivamente a partir de fontes renováveis, 4 se fontes renováveis de produção existem e são parcialmente usadas, 3 se fontes renováveis existem e não são realmente usadas e 1 se, até o momento, o combustível é produzido a partir de fontes não renováveis. Para armazenamento/distribuição a nota é 1 para combustíveis gasosos com armazenamento e distribuição difícil e 4 para combustíveis líquidos com armazenamento e distribuição fácil usando estruturas já existentes. As notas para eficiência, força eletromotiva de equilíbrio e densidade energética são determinadas a partir do maior valor para cada faixa de temperatura, com esse valor recebendo nota 5 e os valores abaixo desse recebendo notas menores. O total das notas para cada combustível (C) em cada faixa de temperatura determina o quão relevante ele é, sendo que quanto maior o total das notas maior a relevância, e esse total é dado por (nota da densidade energética) + (nota da força eletromotiva de equilíbrio) + (nota da eficiência reversível) + $\frac{1}{2}$ (nota da produção) + (nota de armazenamento/distribuição) + $\frac{1}{2}$ (nota do risco).

Tabela 16 - Avaliação geral dos combustíveis em diferentes faixas de temperatura

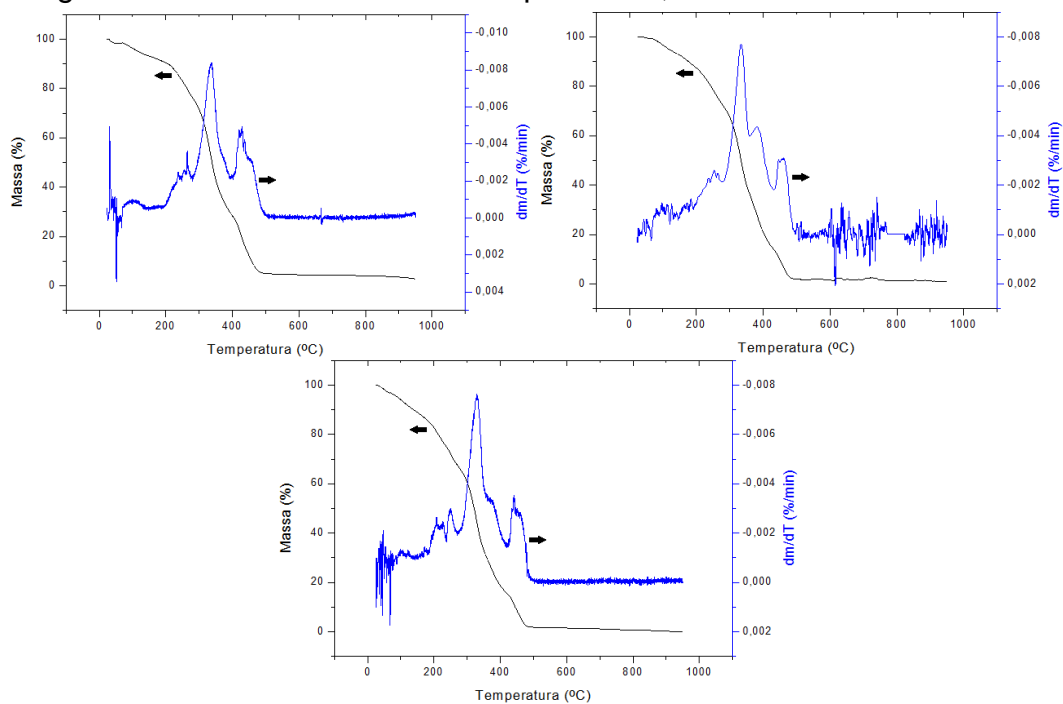
C	P	D/ Ar	Re	T baixas			Total	T médias			Total	T altas			Total
				ε_g	emf	W		ε_g	emf	W		ε_g	emf	W	
H ₂	3	1	0	3	5	5	15,5	3	3	5	13,5	3	2	5	12
CH ₃ OH	4	4	2	4	5	0,5	16,5	5	5	0,5	17,5	5	5	0,5	17,5
C ₂ H ₅ OH	4	4	4	5	3,5	0,8	16,75	5	4	0,8	17,75	4	3	0,8	15,8

A partir dos dados da Tabela 16, pode-se concluir que diferentes situações ocorrem nas diferentes faixas de temperatura. A temperaturas baixas, as notas totais dos três combustíveis são próximas, com vantagem para o hidrogênio ao se realizar um balanço entre os parâmetros calculados e os fatores de produção, distribuição/armazenamento e risco. Em contrapartida, a temperaturas médias e altas, a nota total do metanol e do etanol são consideravelmente superiores às do hidrogênio. Isso, aliado às vantagens devido à ausência do reformador no sistema já citadas anteriormente, mostra que o uso de álcoois diretamente como combustível é mais vantajoso a temperaturas médias e altas do que o uso de hidrogênio obtido a partir da reforma destes.

Porém, existem obstáculos que impedem a disseminação do uso de álcoois de baixo peso molecular como combustível para PEMFC, apesar das vantagens citadas. O custo do sistema é alto devido à quantidade de catalisador necessária tanto no ânodo quanto no cátodo; a eficiência da célula a combustível é reduzida devido à oxidação do etanol a acetaldeído e a ácido acético ser incompleta, altas perdas na ativação devido à cinética da reação de redução do etanol ser lenta em meio ácido, vazamento de etanol do ânodo para o cátodo levando à formação de uma corrente parasita e a baixa durabilidade dos catalisadores empregados. Dentre essas limitações, pode se destacar as relacionadas aos catalisadores, com o desenvolvimento de um catalisador que seja tolerante ao etanol e que possa ser usado em menor quantidade sendo fundamental para a ampliação do uso deste como combustível (BROUZGOU; PODIAS; TSIKARAS, 2013).

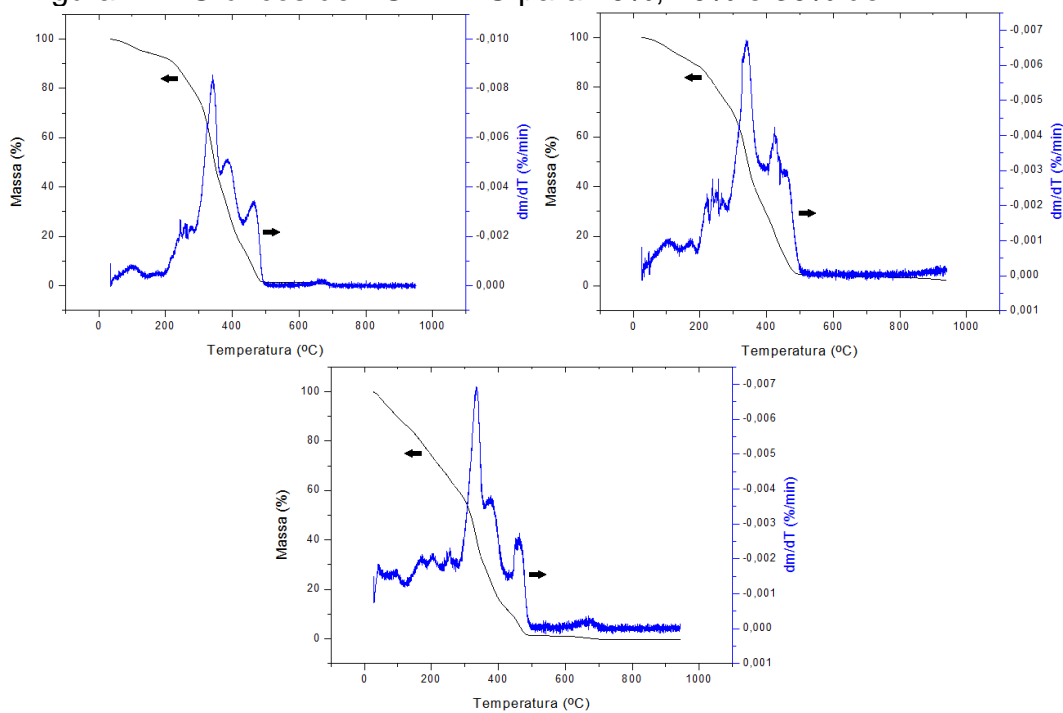
ANEXO 1 - CURVAS DE TG E DTG

Figura 70 - Gráficos de TG + DTG para 10%, 20% e 30% de m-2HEAA



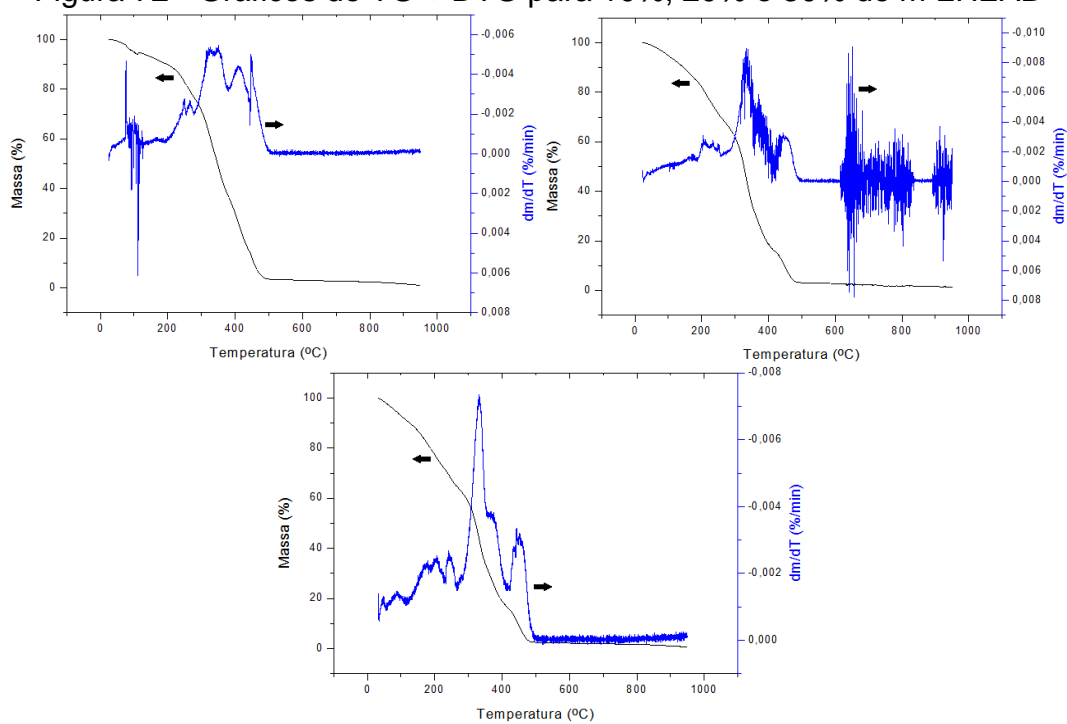
Fonte: O autor, 2016.

Figura 71 - Gráficos de TG + DTG para 10%, 20% e 30% de m-2HEAPr



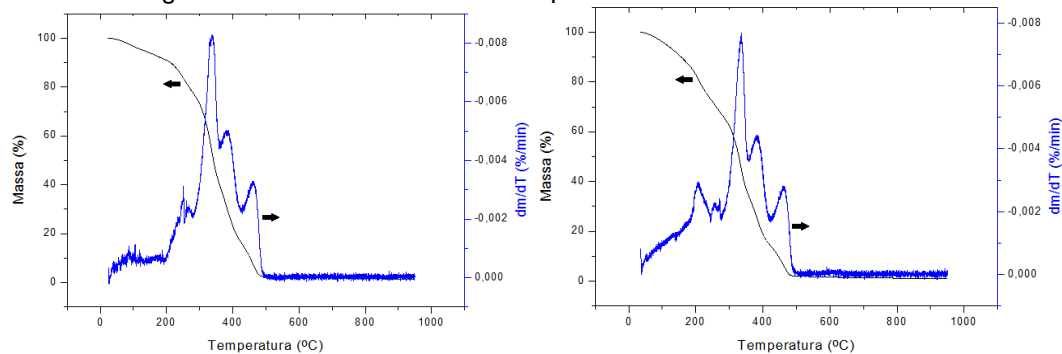
Fonte: O autor, 2016.

Figura 72 - Gráficos de TG + DTG para 10%, 20% e 30% de m-2HEAB



Fonte: O autor, 2016.

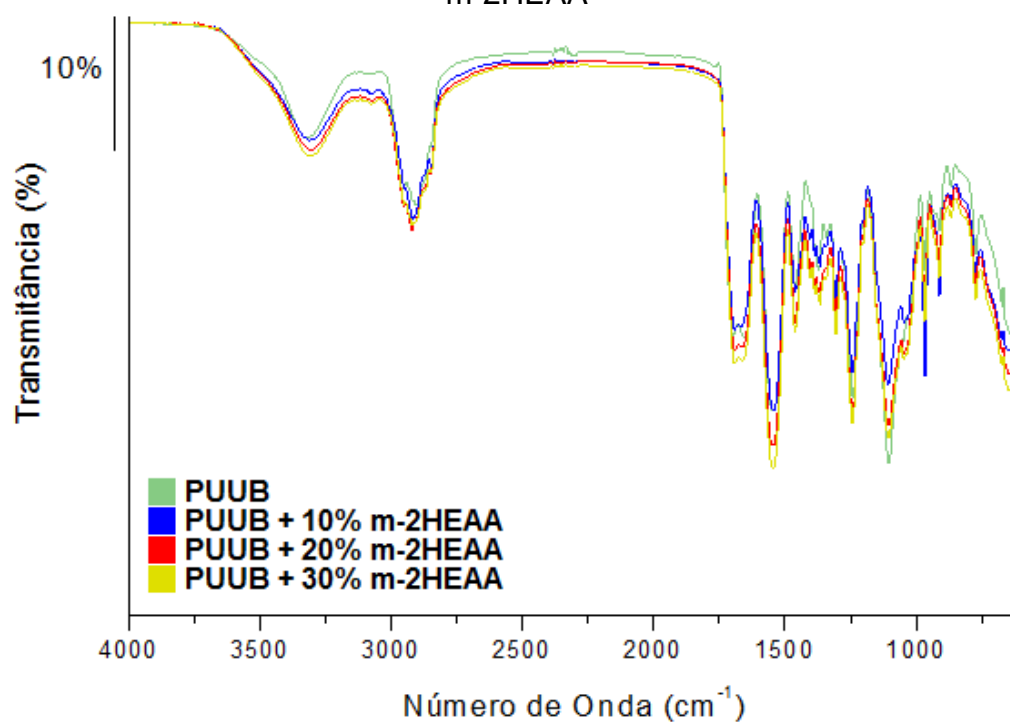
Figura 73 - Gráficos de TG + DTG para 10% e 20% de m-2HEAPe



Fonte: O autor, 2016.

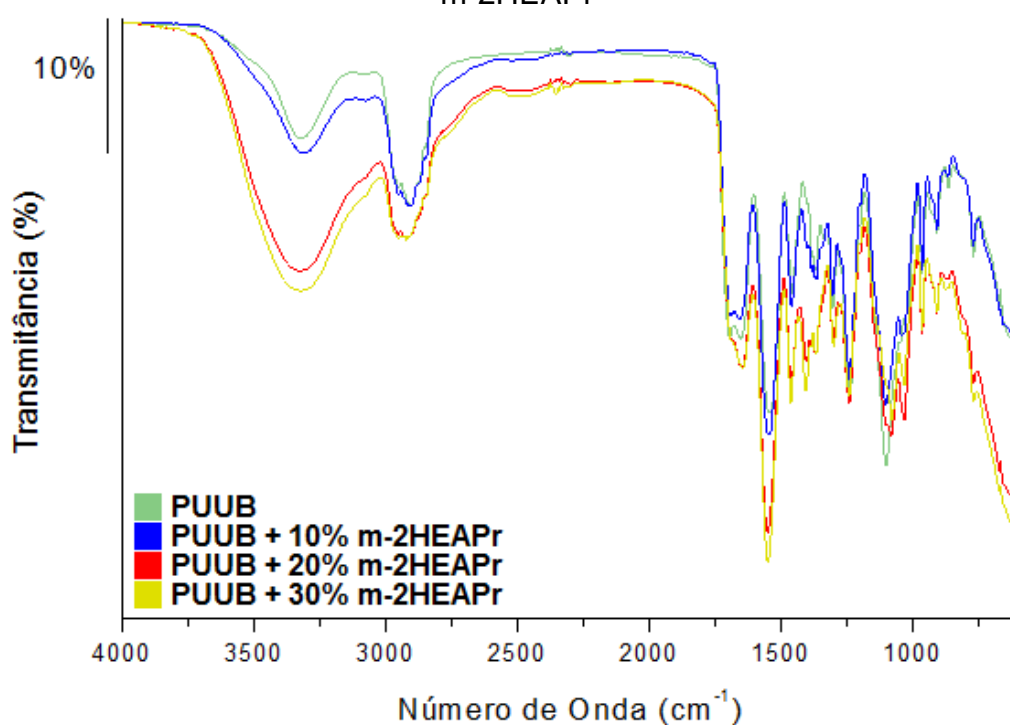
ANEXO 2 - ESPECTROS DE FTIR

Figura 74 - Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAA



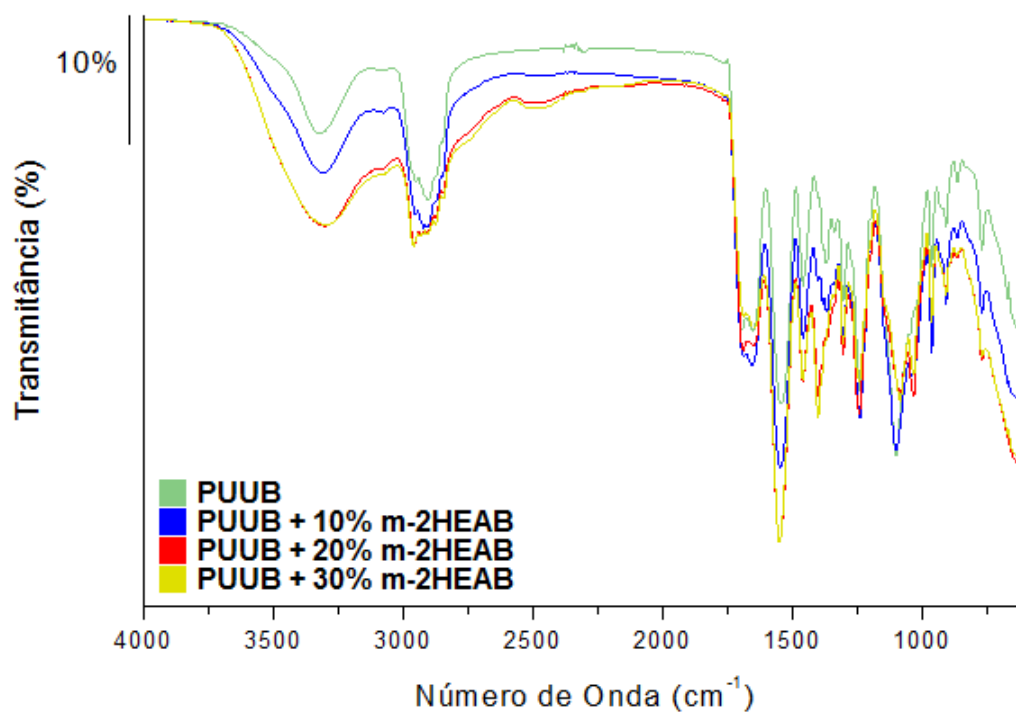
Fonte: O autor, 2016.

Figura 75 - Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAPr



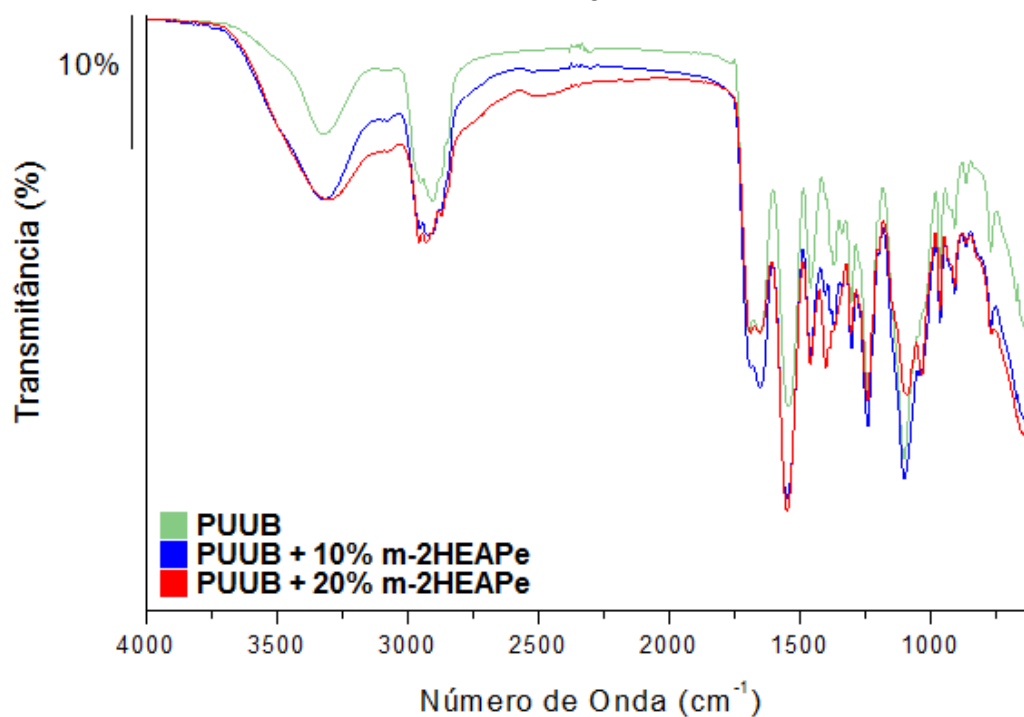
Fonte: O autor, 2016.

Figura 76 - Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAB



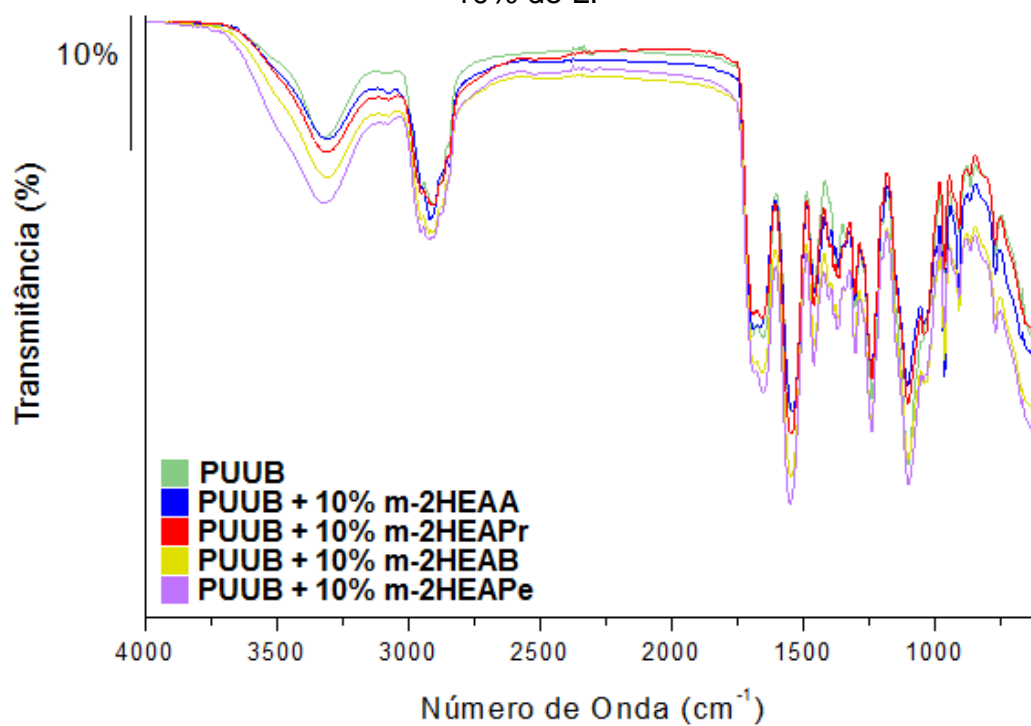
Fonte: O autor, 2016.

Figura 77 - Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com m-2HEAPe



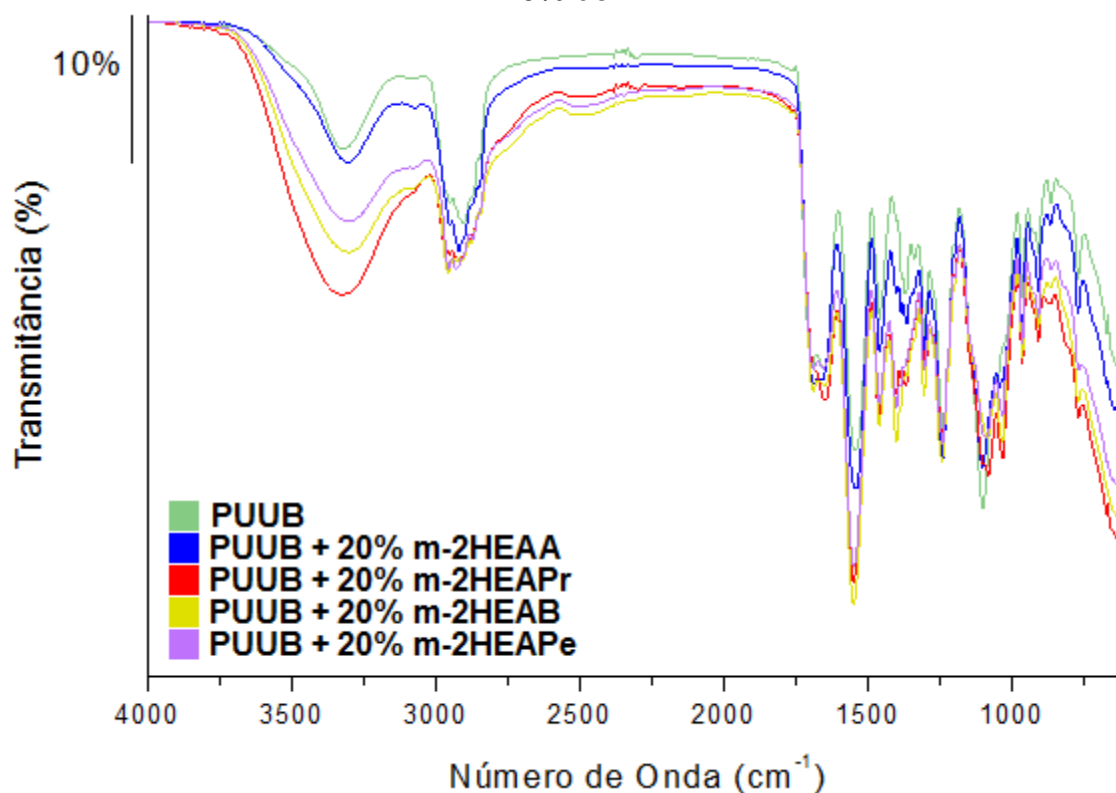
Fonte: O autor, 2016.

Figura 78 - Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com 10% de LI



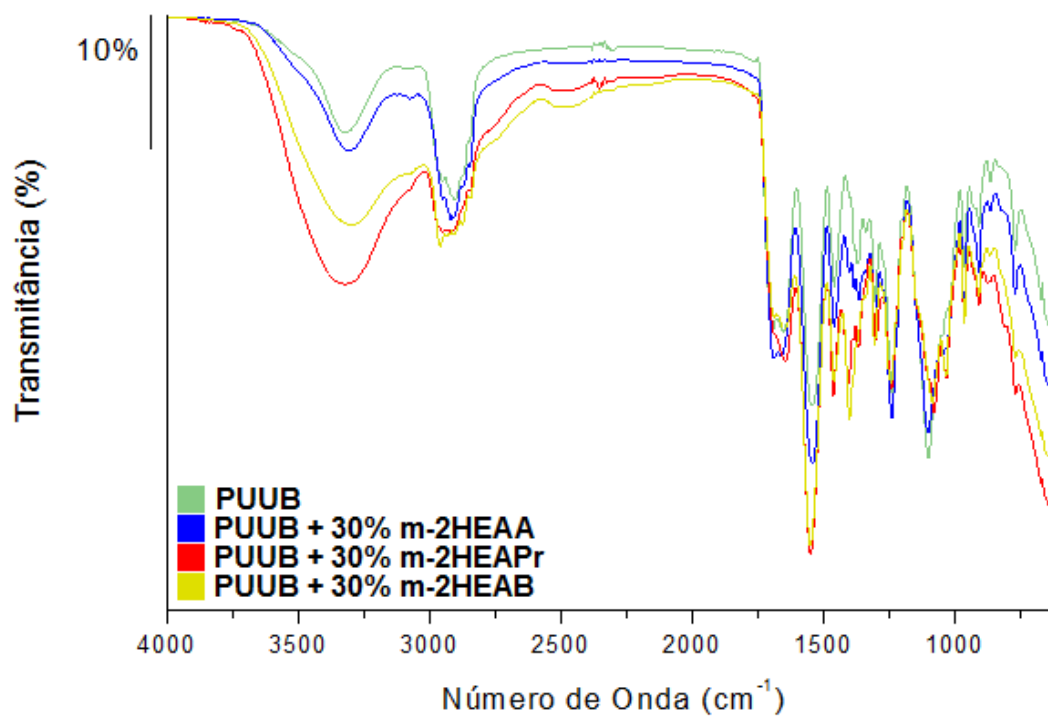
Fonte: O autor, 2016.

Figura 79 - Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com 20% de LI



Fonte: O autor, 2016.

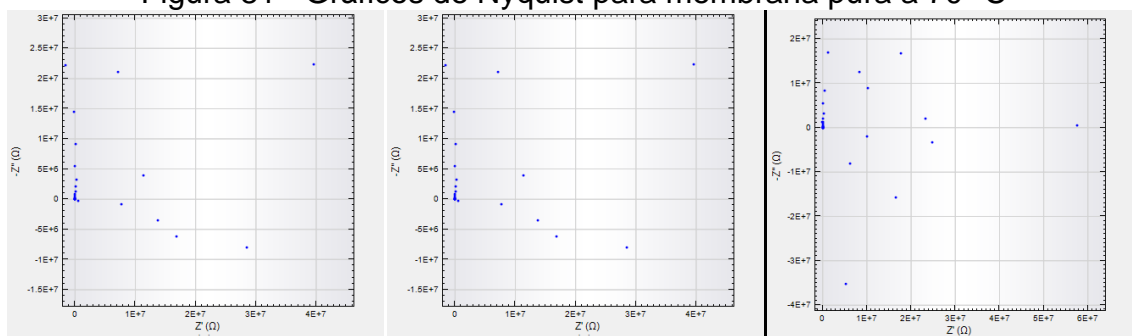
Figura 80 - Comparação entre os espectros de FTIR do PUUB puro e dopado com 30% de LI



Fonte: O autor, 2016.

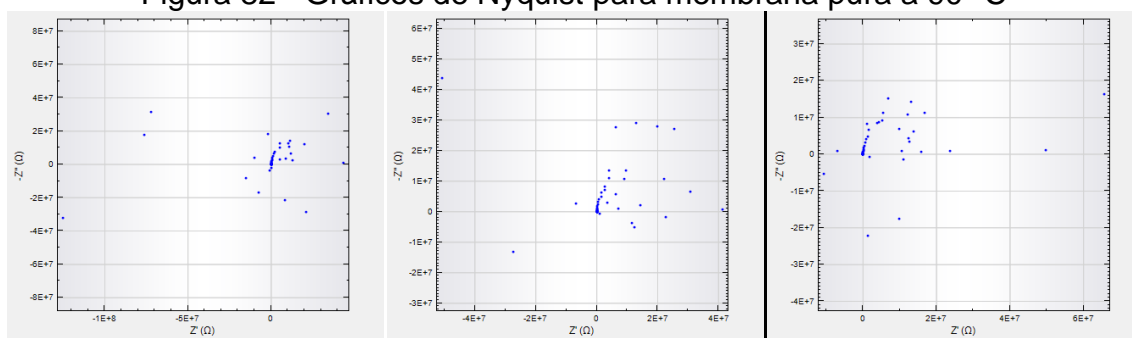
ANEXO 3 - GRÁFICOS DE IMPEDÂNCIA

Figura 81 - Gráficos de Nyquist para membrana pura a 70 °C



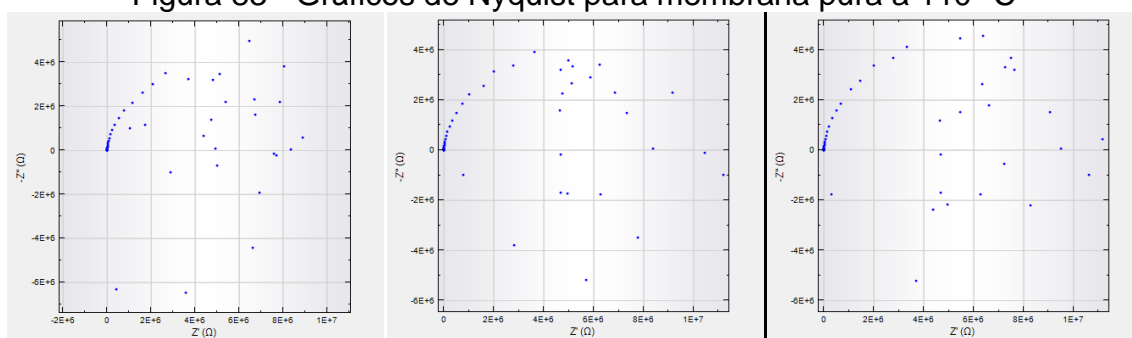
Fonte: O autor, 2016.

Figura 82 - Gráficos de Nyquist para membrana pura a 90 °C



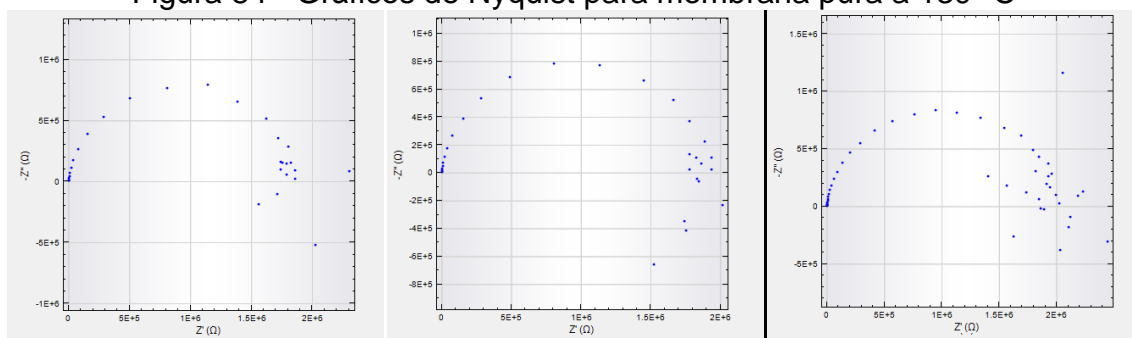
Fonte: O autor, 2016.

Figura 83 - Gráficos de Nyquist para membrana pura a 110 °C



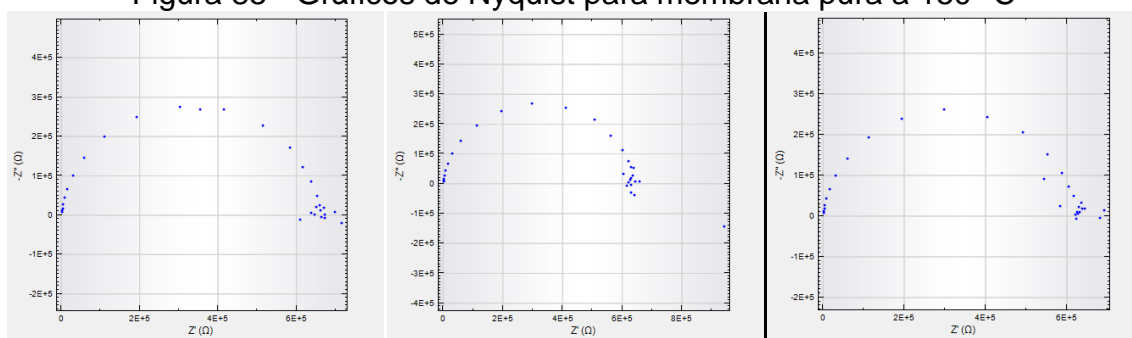
Fonte: O autor, 2016.

Figura 84 - Gráficos de Nyquist para membrana pura a 130 °C



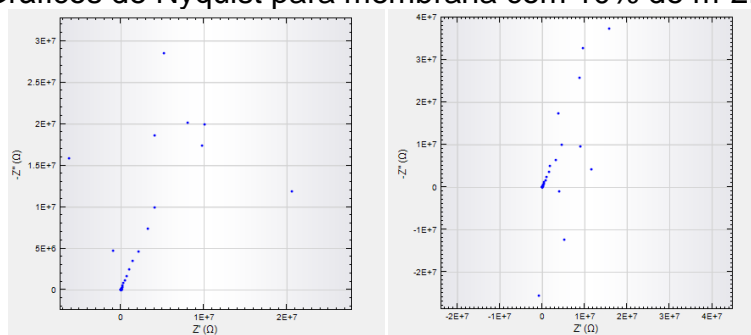
Fonte: O autor, 2016.

Figura 85 - Gráficos de Nyquist para membrana pura a 150 °C



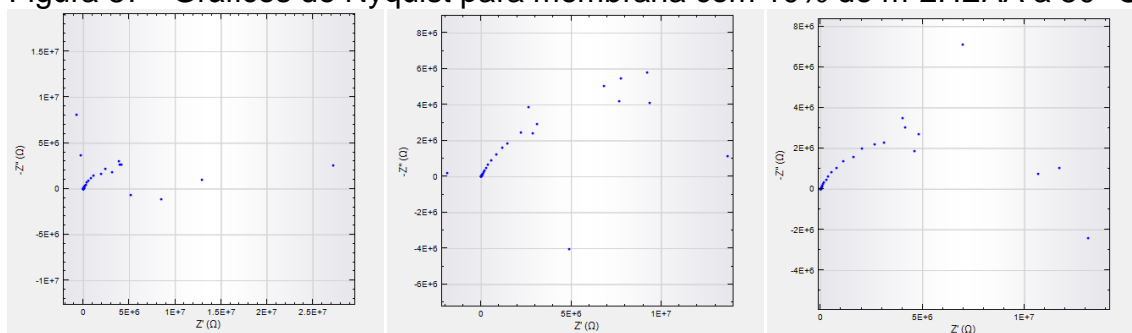
Fonte: O autor, 2016.

Figura 86 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 30 °C



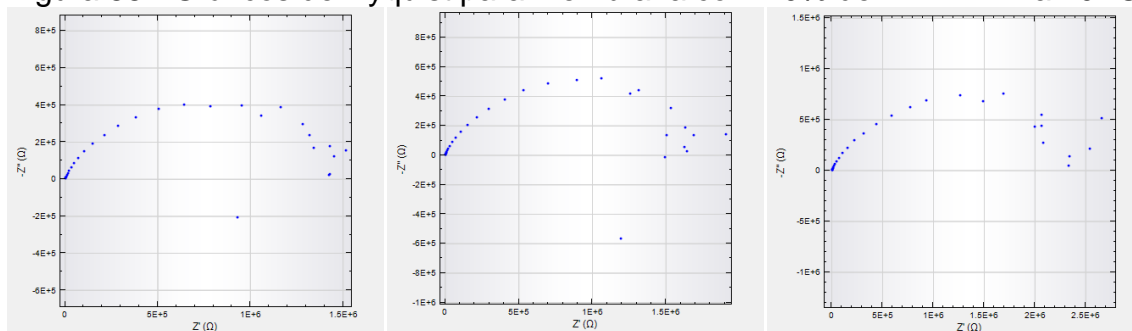
Fonte: O autor, 2016.

Figura 87 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 50 °C



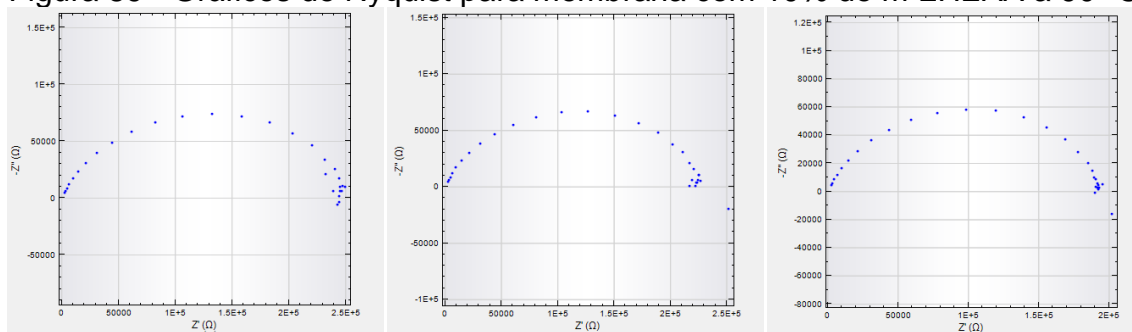
Fonte: O autor, 2016.

Figura 88 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 70 °C



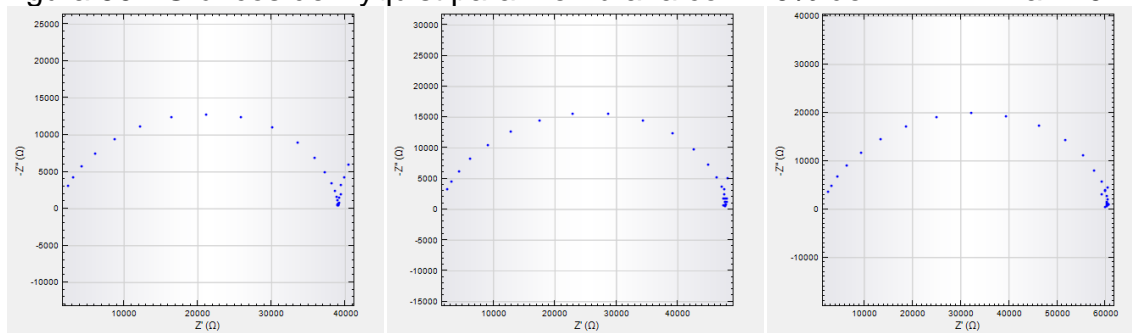
Fonte: O autor, 2016.

Figura 89 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 90 °C



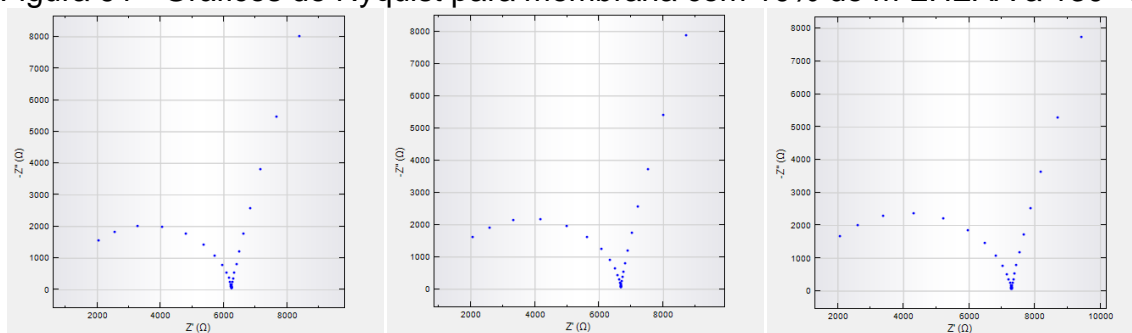
Fonte: O autor, 2016.

Figura 90 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 110 °C



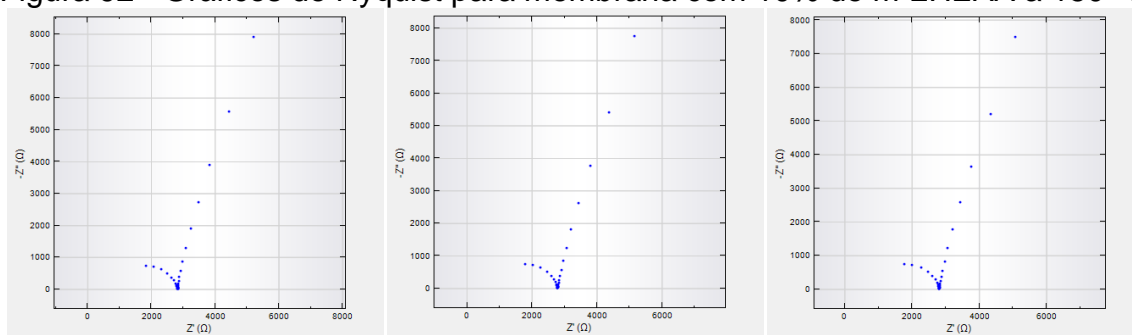
Fonte: O autor, 2016.

Figura 91 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 130 °C



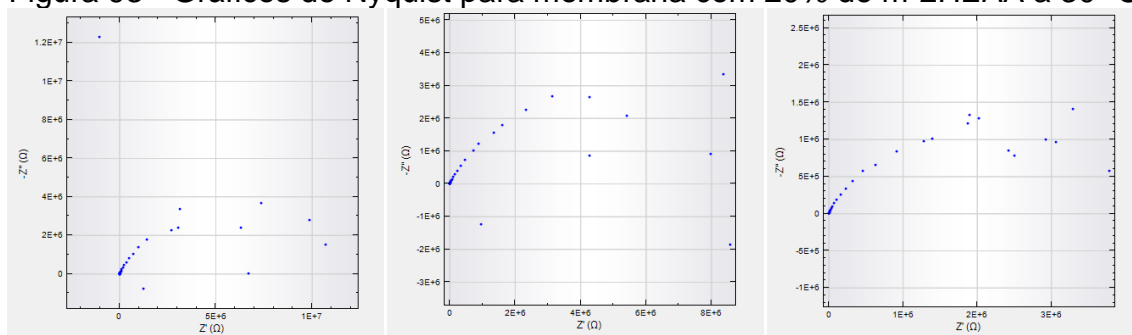
Fonte: O autor, 2016.

Figura 92 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAA a 150 °C



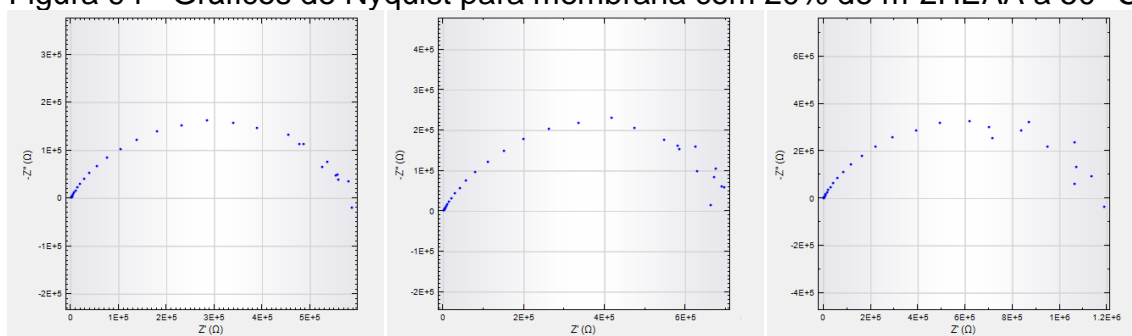
Fonte: O autor, 2016.

Figura 93 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 30 °C



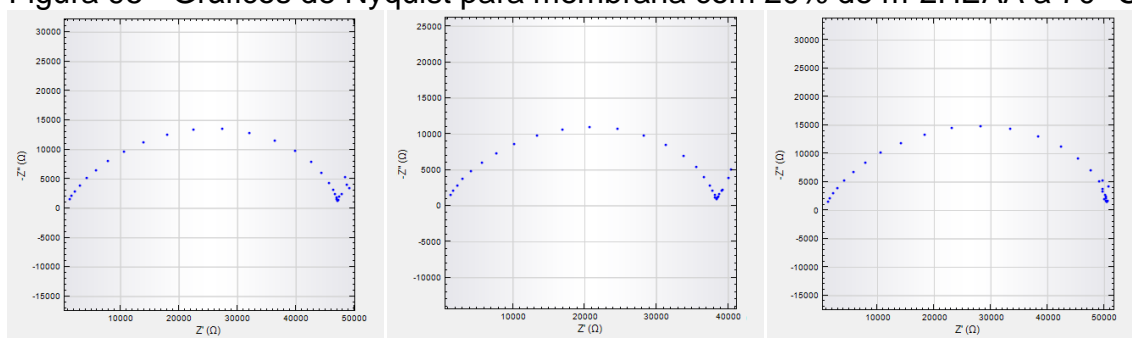
Fonte: O autor, 2016.

Figura 94 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 50 °C



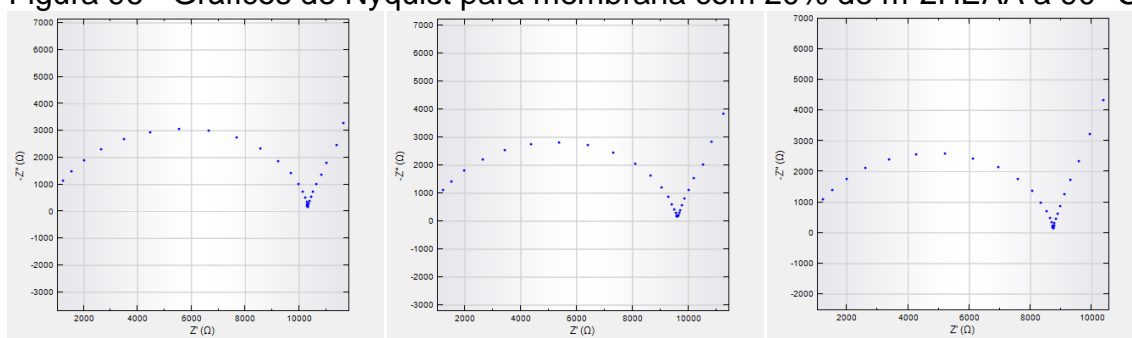
Fonte: O autor, 2016.

Figura 95 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 70 °C



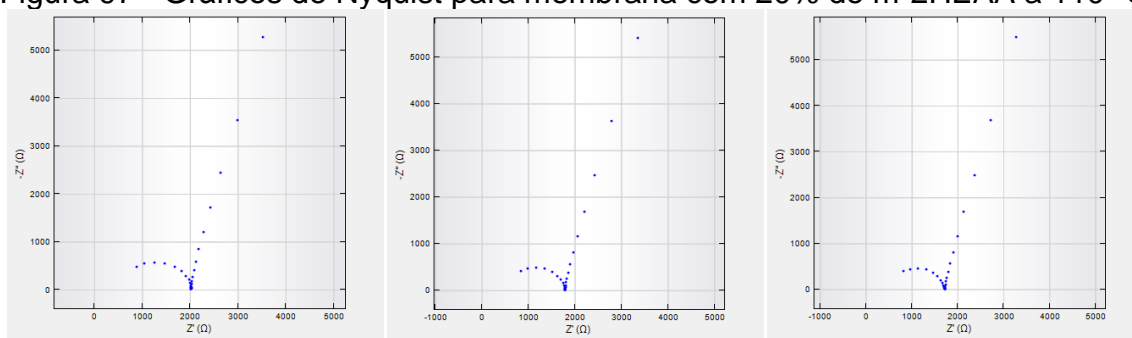
Fonte: O autor, 2016.

Figura 96 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 90 °C



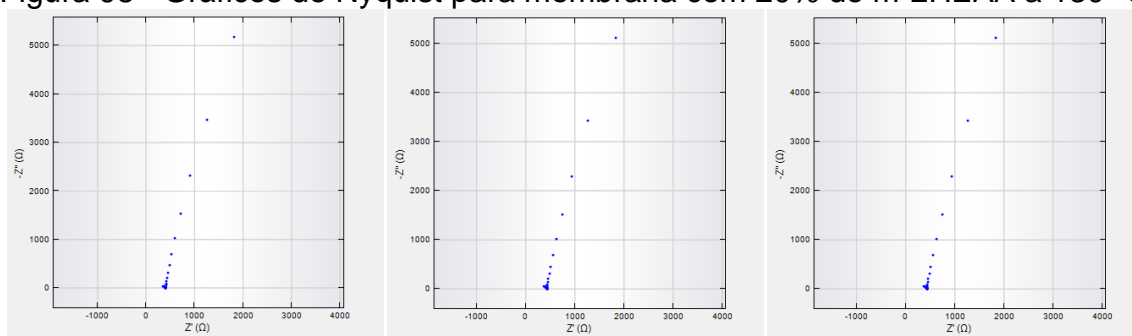
Fonte: O autor, 2016.

Figura 97 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 110 °C



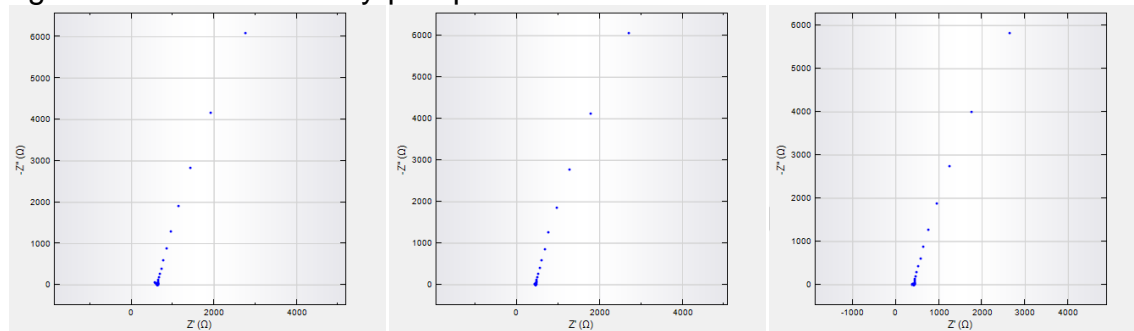
Fonte: O autor, 2016.

Figura 98 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 130 °C



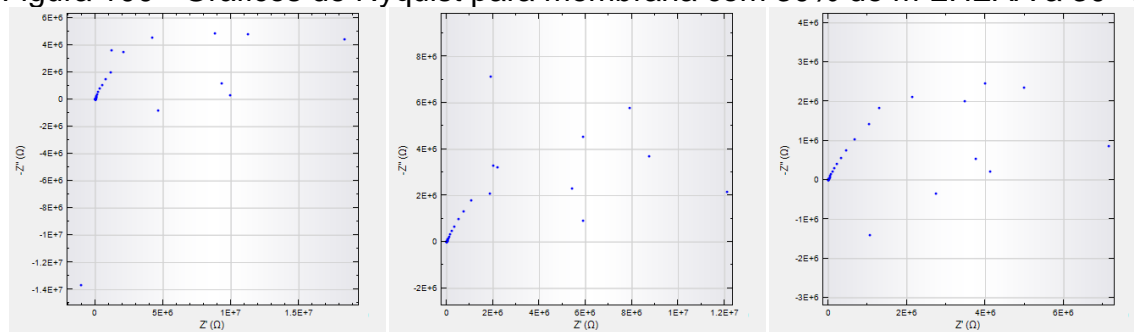
Fonte: O autor, 2016.

Figura 99 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAA a 150 °C



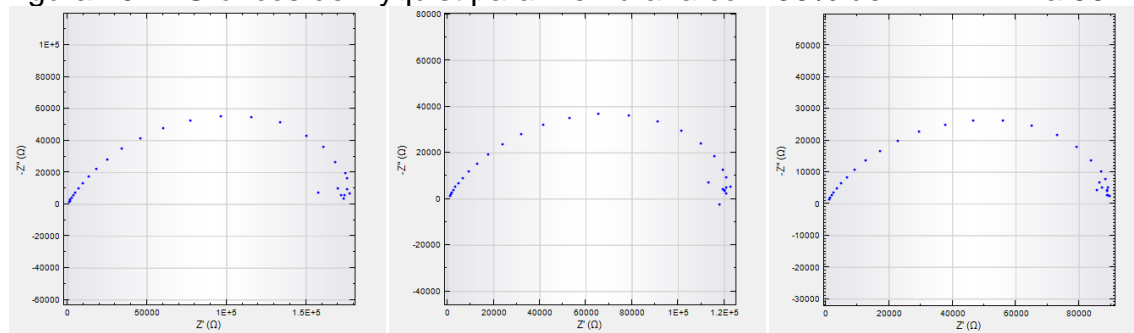
Fonte: O autor, 2016.

Figura 100 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 30 °C



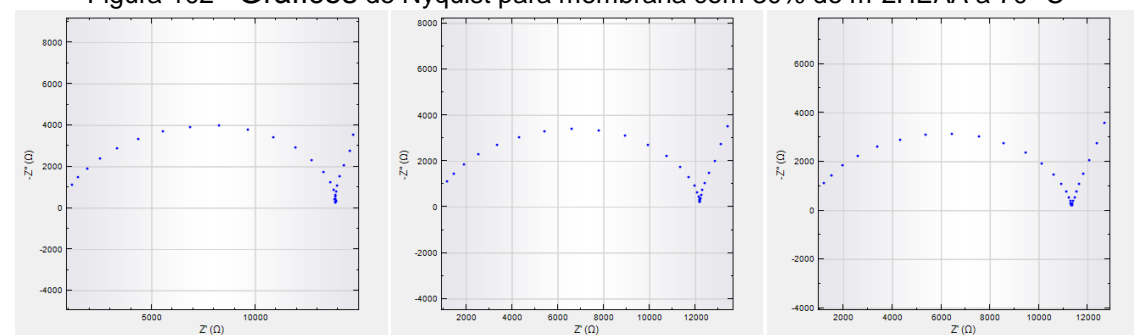
Fonte: O autor, 2016.

Figura 101 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 50 °C



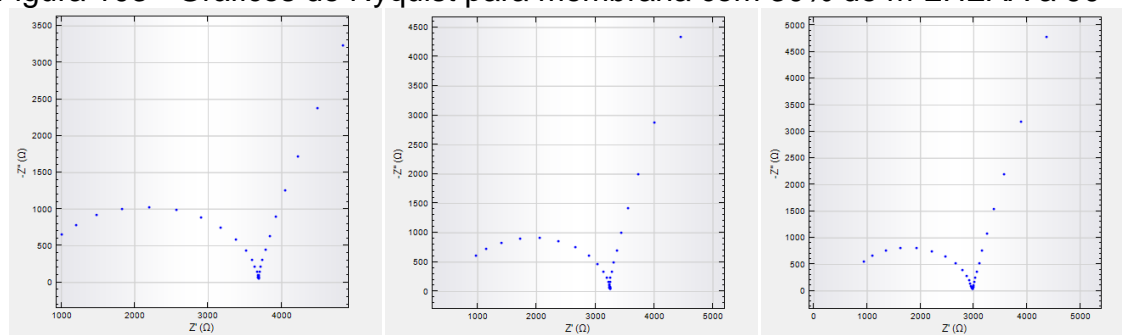
Fonte: O autor, 2016.

Figura 102 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 70 °C



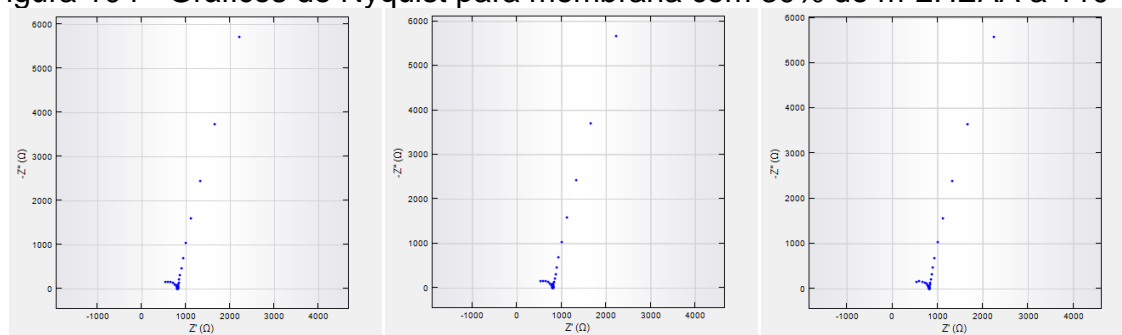
Fonte: O autor, 2016.

Figura 103 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 90 °C



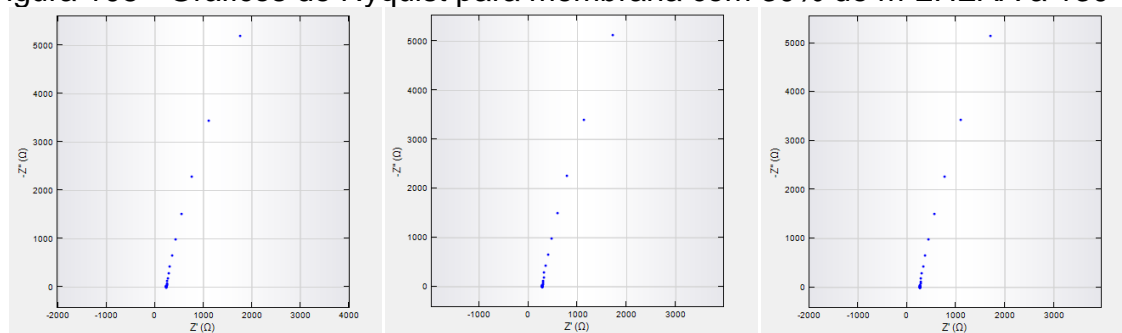
Fonte: O autor, 2016.

Figura 104 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 110 °C



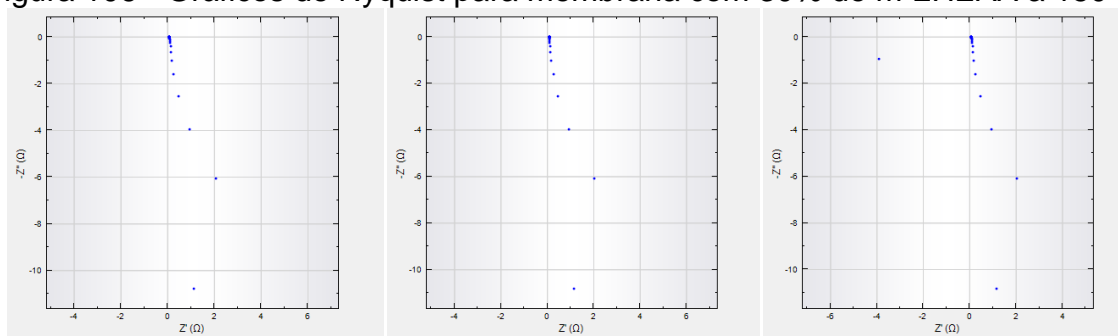
Fonte: O autor, 2016.

Figura 105 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 130 °C



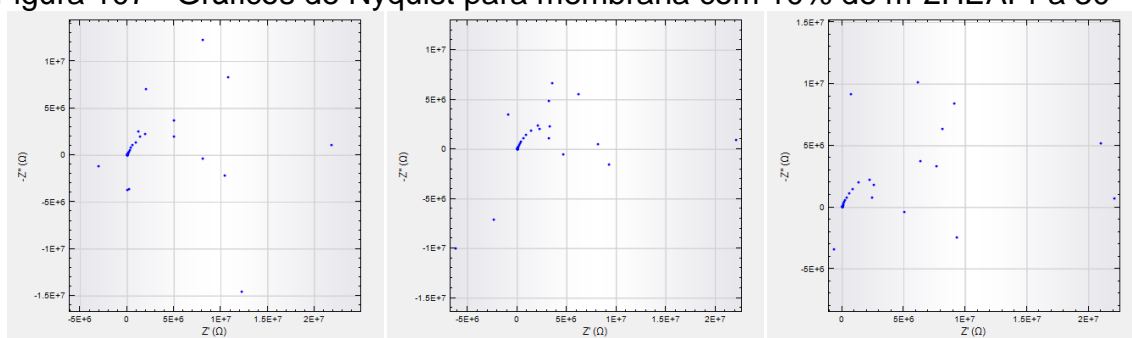
Fonte: O autor, 2016.

Figura 106 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAA a 150 °C



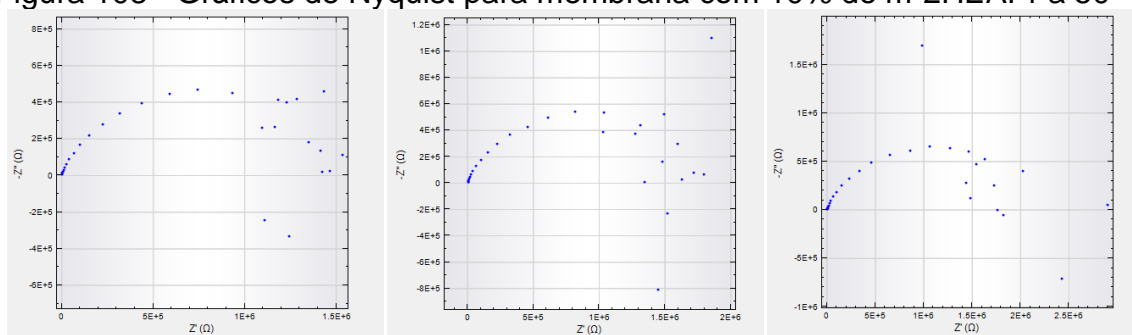
Fonte: O autor, 2016.

Figura 107 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 30 °C



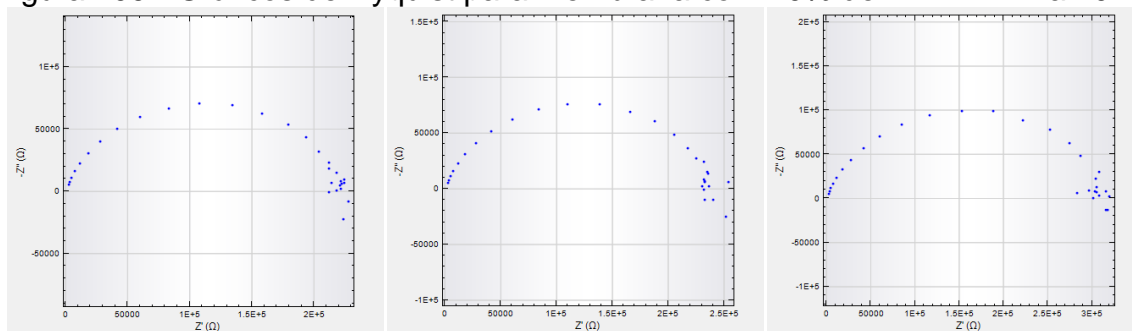
Fonte: O autor, 2016.

Figura 108 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 50 °C



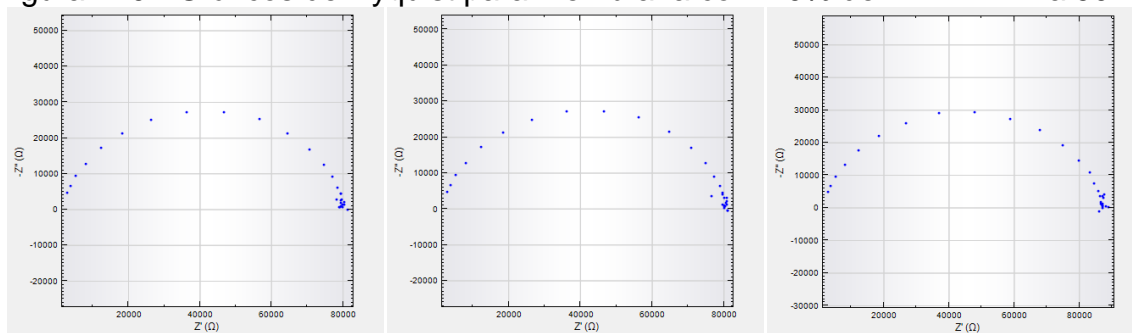
Fonte: O autor, 2016.

Figura 109 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 70 °C



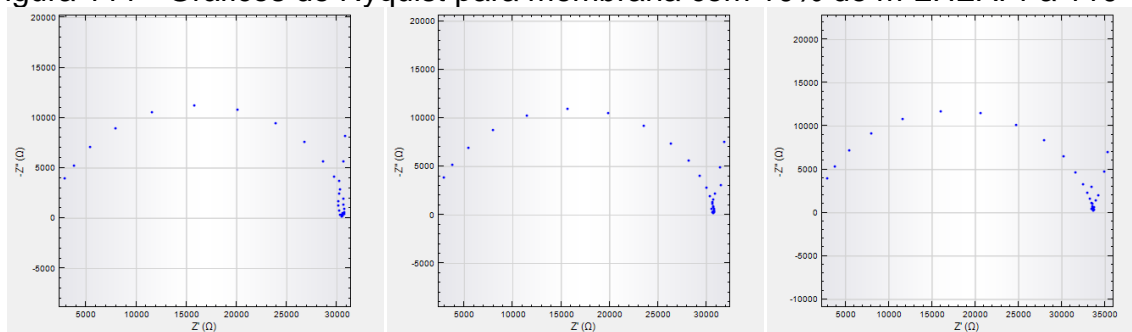
Fonte: O autor, 2016.

Figura 110 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 90 °C



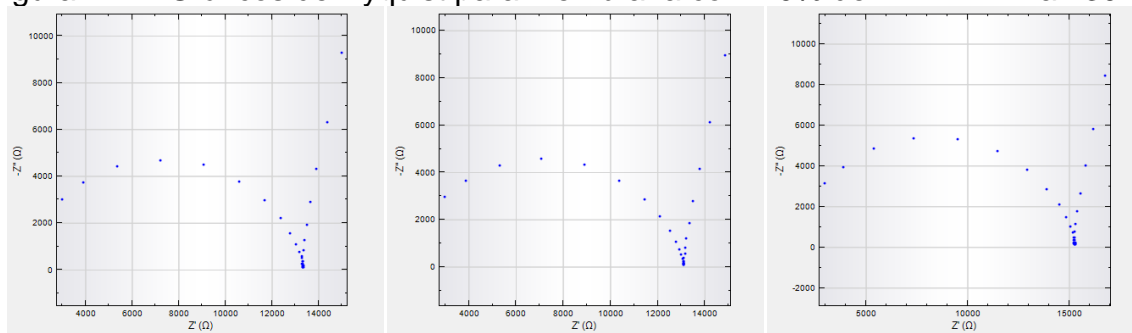
Fonte: O autor, 2016.

Figura 111 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 110 °C



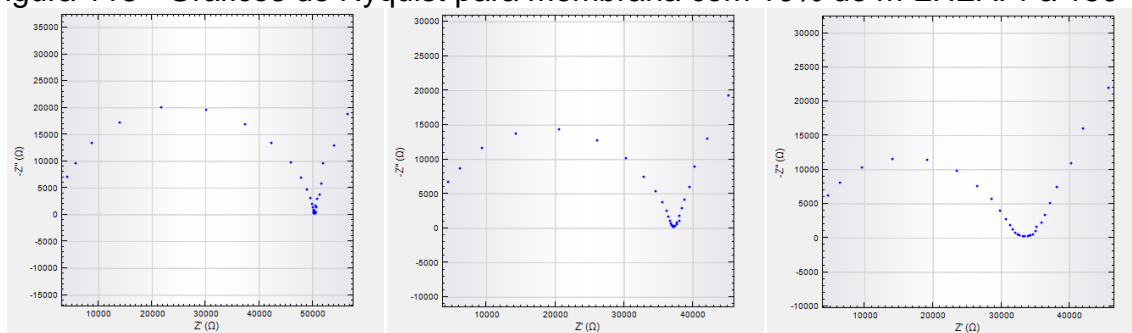
Fonte: O autor, 2016.

Figura 112 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 130 °C



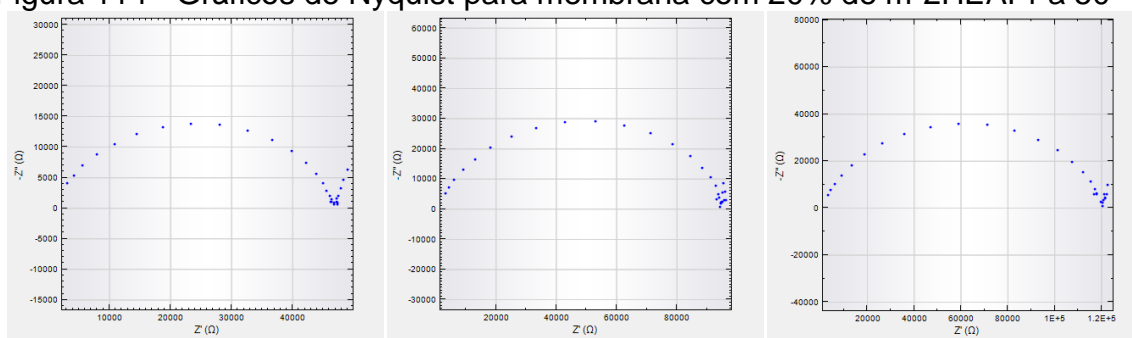
Fonte: O autor, 2016.

Figura 113 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPr a 150 °C



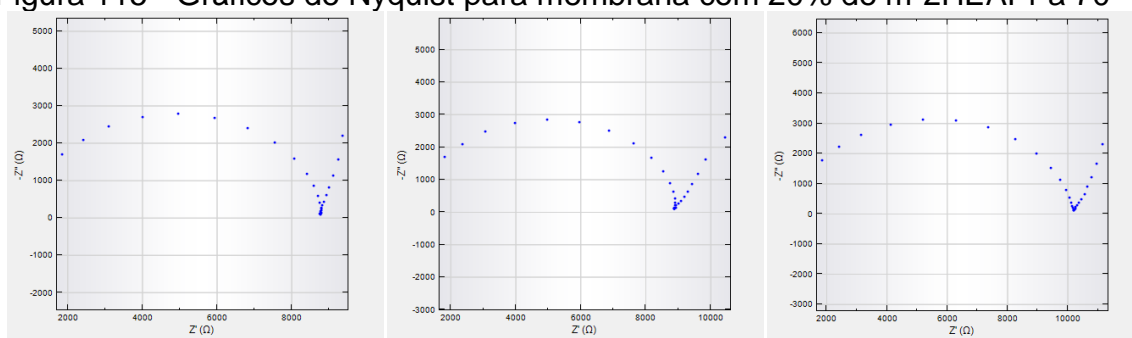
Fonte: O autor, 2016.

Figura 114 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 50 °C



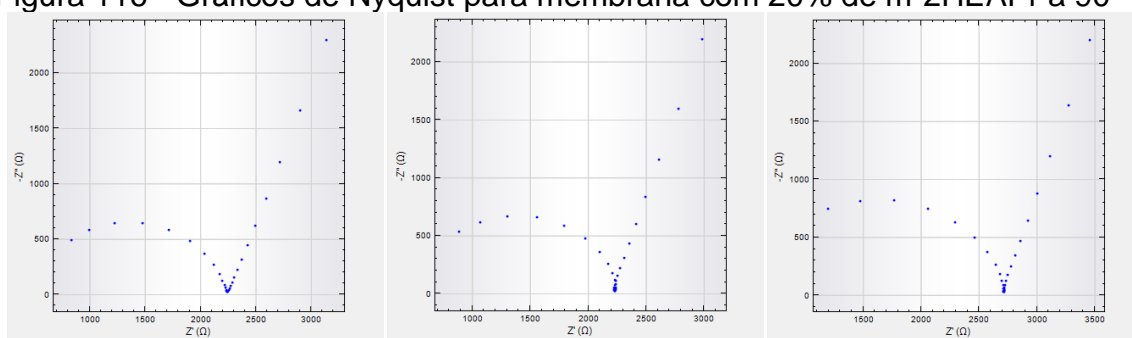
Fonte: O autor, 2016.

Figura 115 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 70 °C



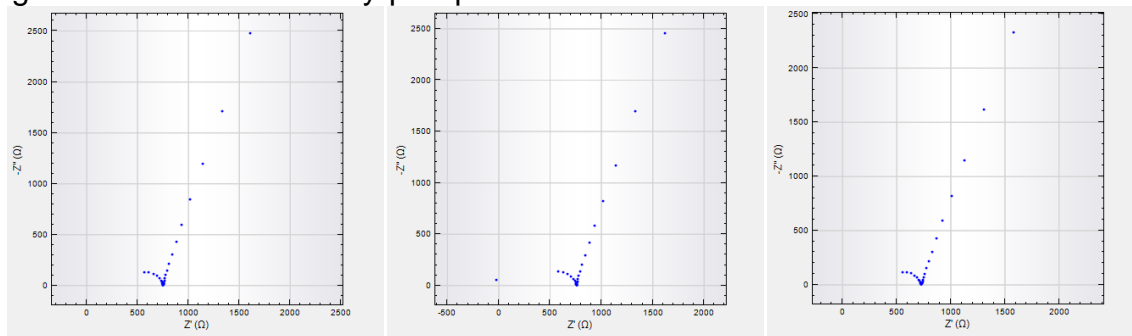
Fonte: O autor, 2016.

Figura 116 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 90 °C



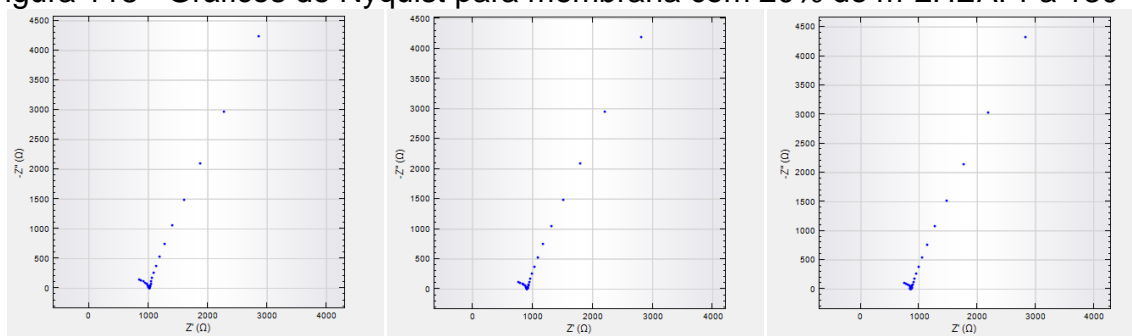
Fonte: O autor, 2016.

Figura 117 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 110 °C



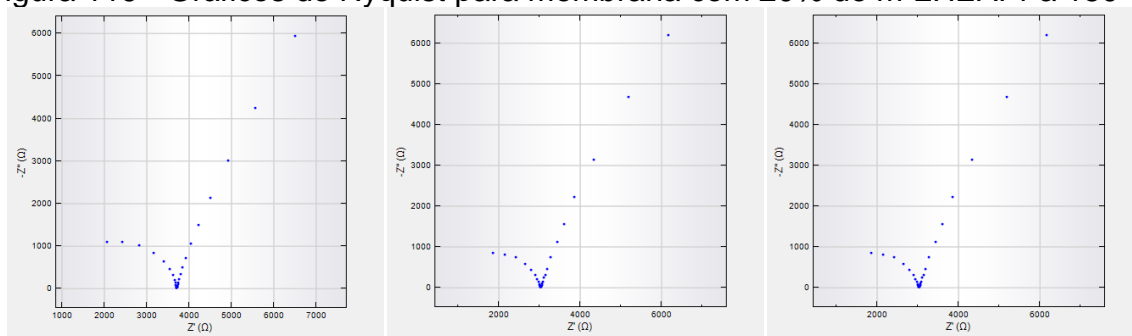
Fonte: O autor, 2016.

Figura 118 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 130 °C



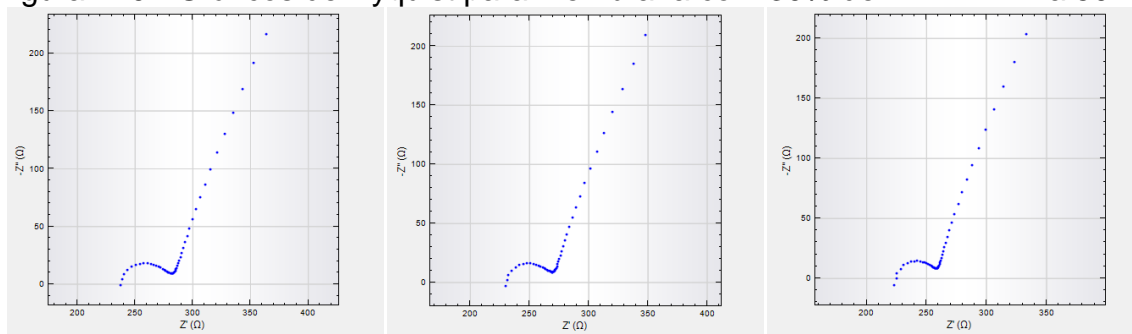
Fonte: O autor, 2016.

Figura 119 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPr a 150 °C



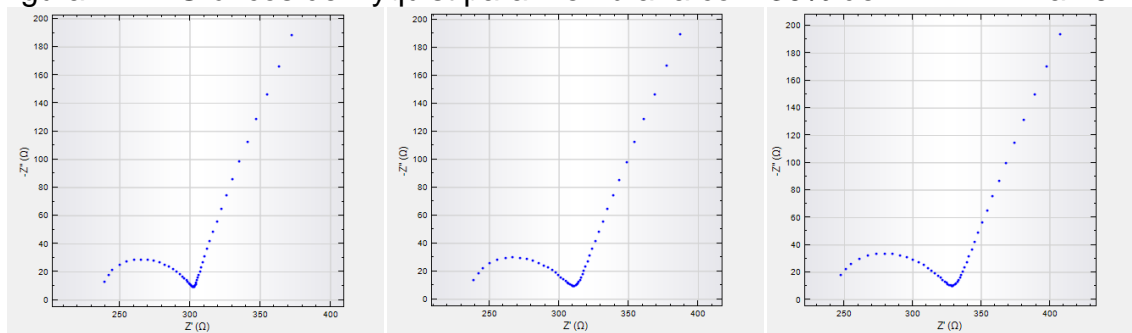
Fonte: O autor, 2016.

Figura 120 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 50 °C



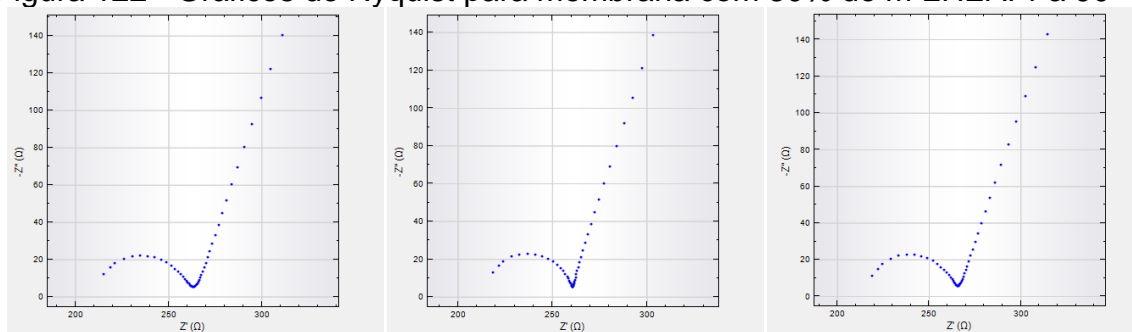
Fonte: O autor, 2016.

Figura 121 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 70 °C



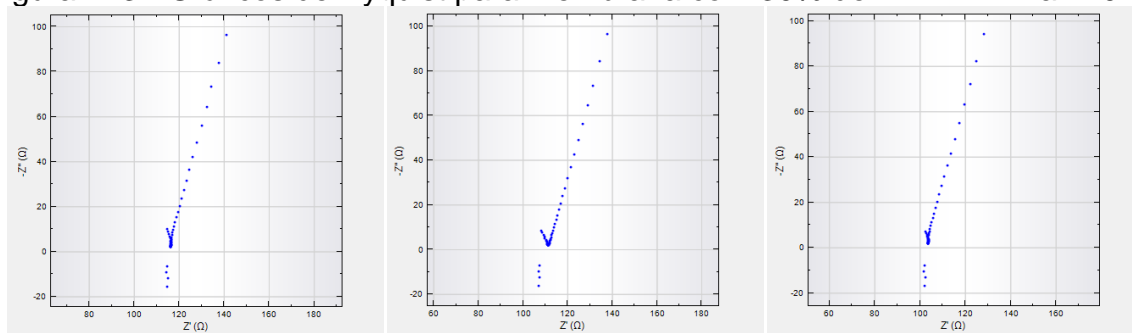
Fonte: O autor, 2016.

Figura 122 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 90 °C



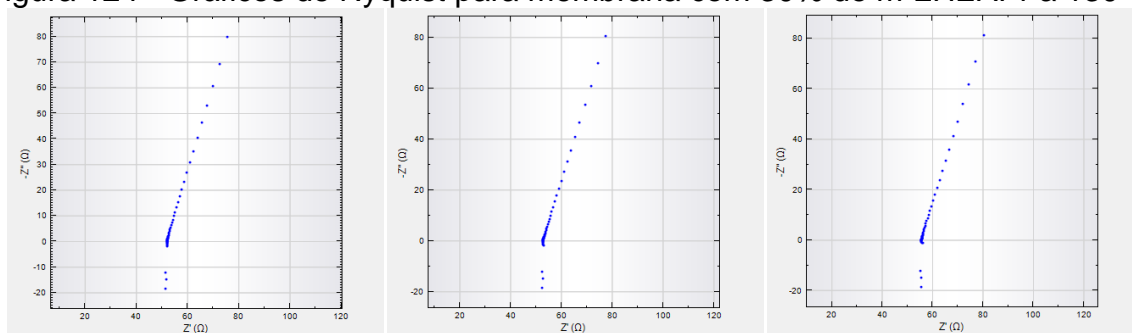
Fonte: O autor, 2016.

Figura 123 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 110 °C



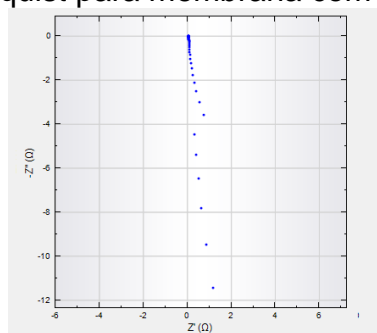
Fonte: O autor, 2016.

Figura 124 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 130 °C



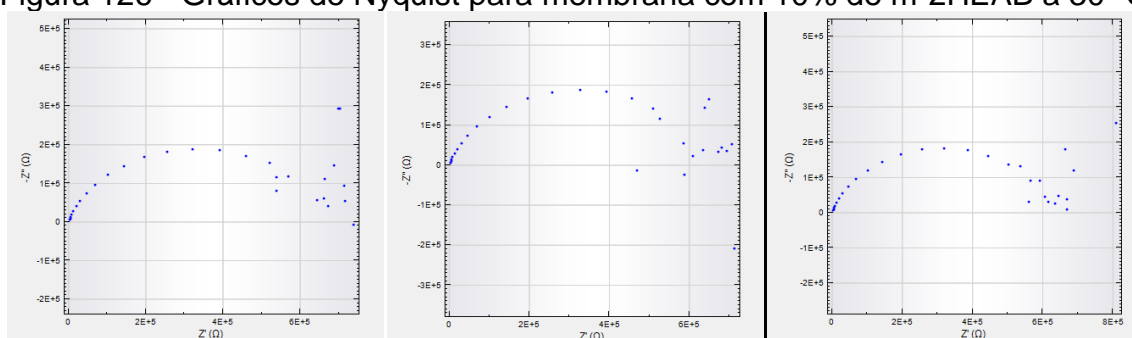
Fonte: O autor, 2016.

Figura 125 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAPr a 150 °C



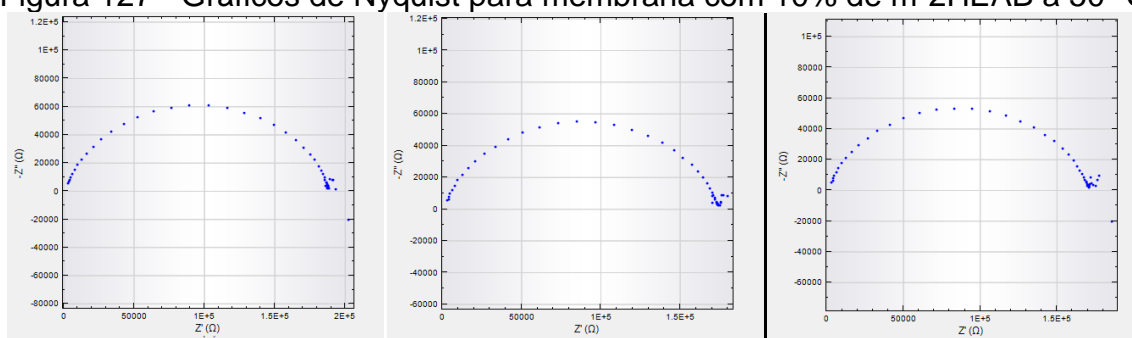
Fonte: O autor, 2016.

Figura 126 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAB a 30 °C



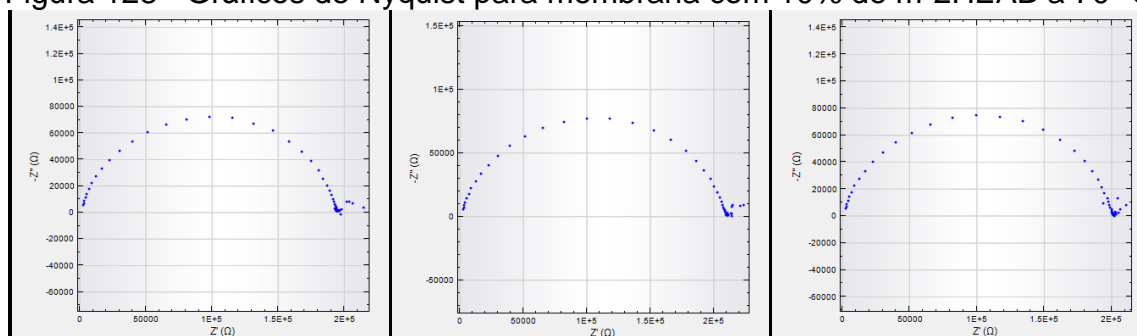
Fonte: O autor, 2016.

Figura 127 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAB a 50 °C



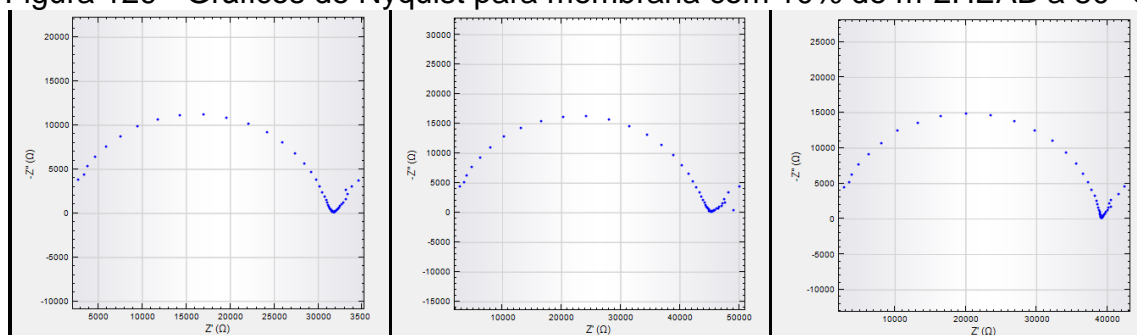
Fonte: O autor, 2016.

Figura 128 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAB a 70 °C



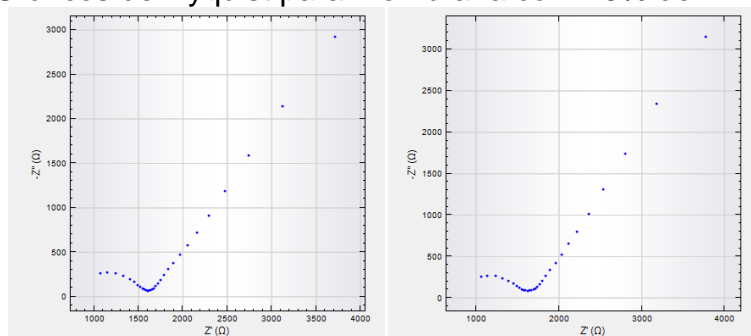
Fonte: O autor, 2016.

Figura 129 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAB a 80 °C



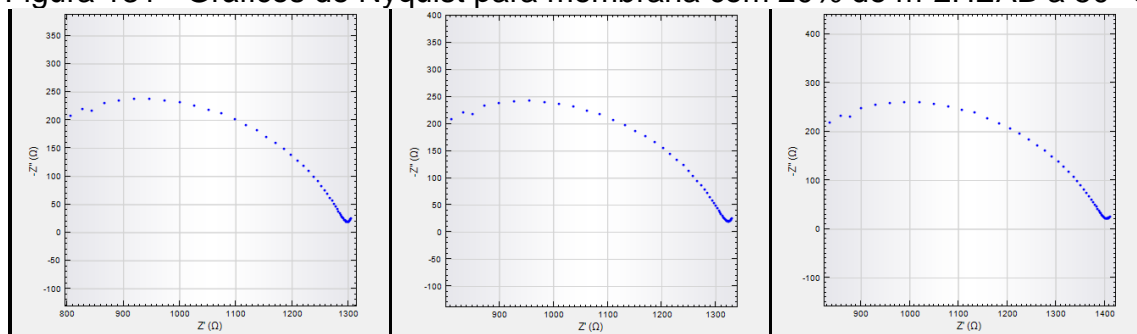
Fonte: O autor, 2016.

Figura 130 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 30 °C



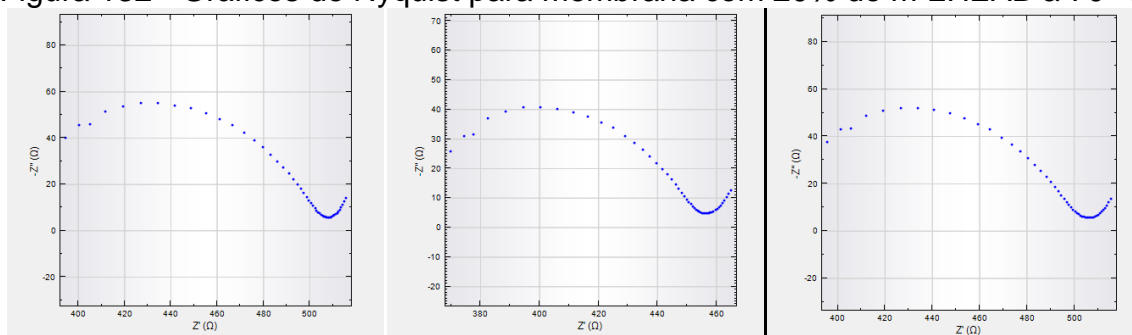
Fonte: O autor, 2016.

Figura 131 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 50 °C



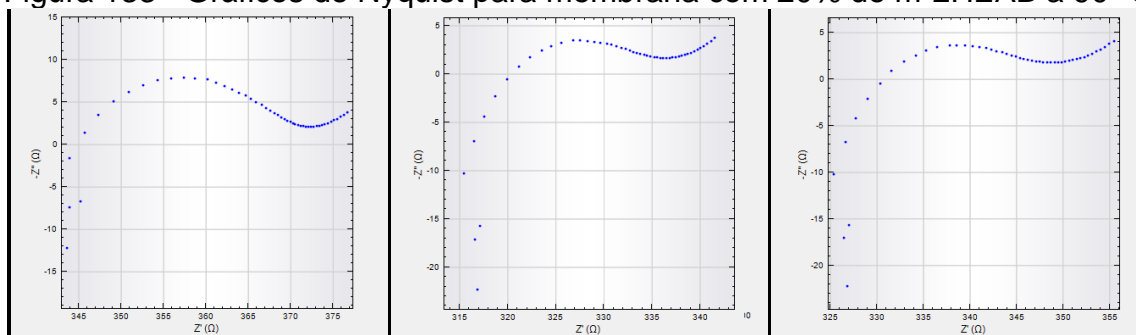
Fonte: O autor, 2016.

Figura 132 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 70 °C



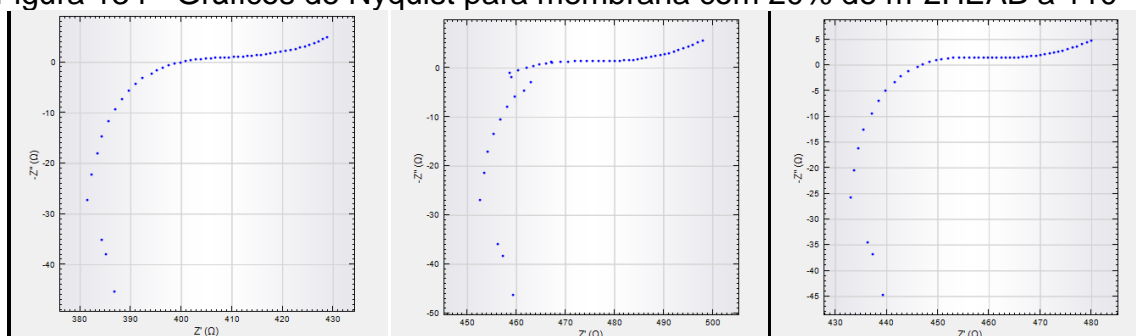
Fonte: O autor, 2016.

Figura 133 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 90 °C



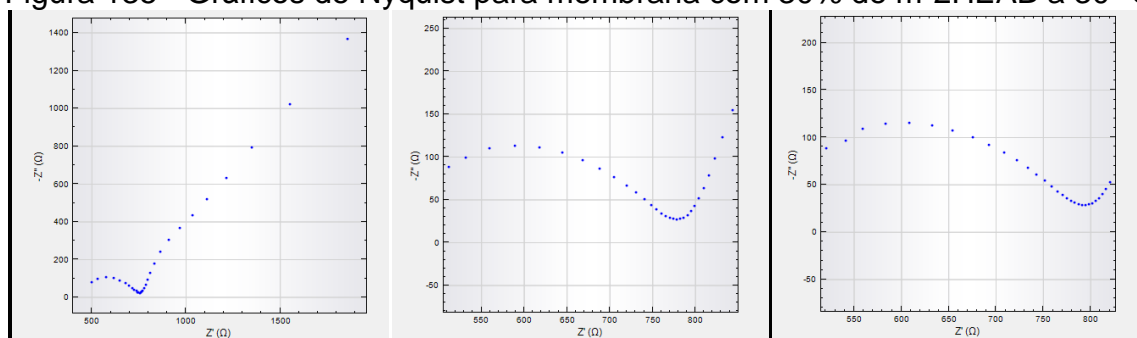
Fonte: O autor, 2016.

Figura 134 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAB a 110 °C



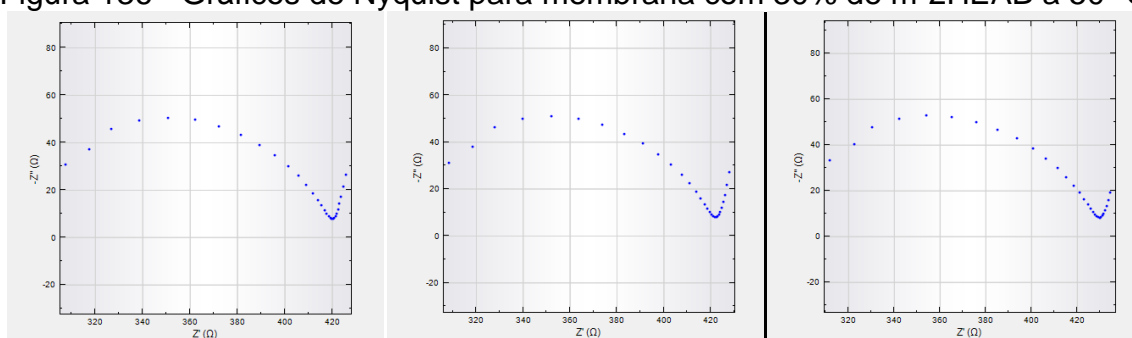
Fonte: O autor, 2016.

Figura 135 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAB a 30 °C



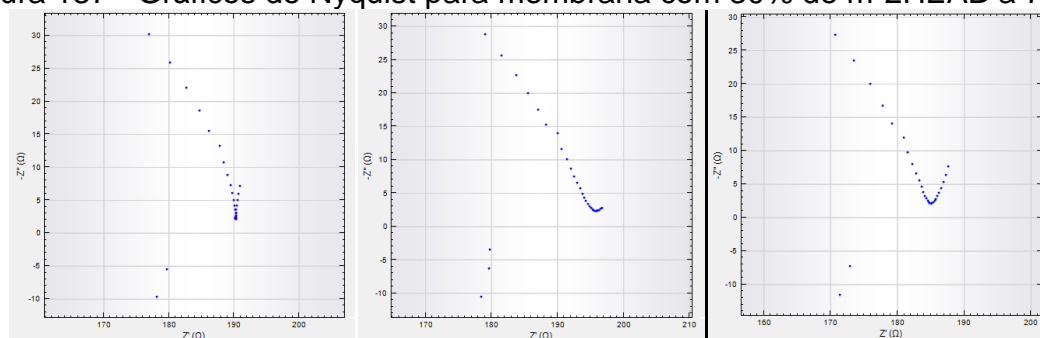
Fonte: O autor, 2016.

Figura 136 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAB a 50 °C



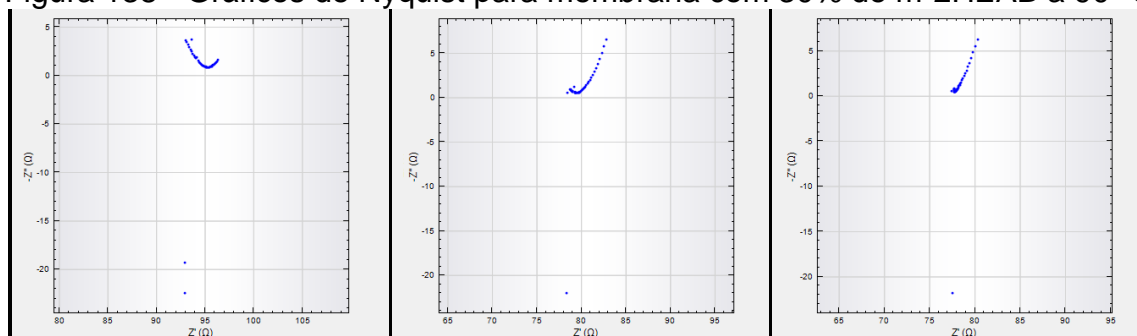
Fonte: O autor, 2016.

Figura 137 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAB a 70 °C



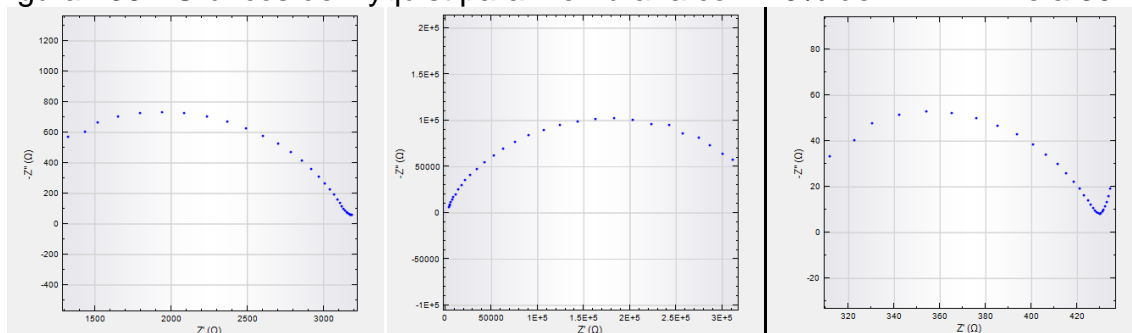
Fonte: O autor, 2016.

Figura 138 - Gráficos de Nyquist para membrana com 30% de m-2HEAB a 90 °C



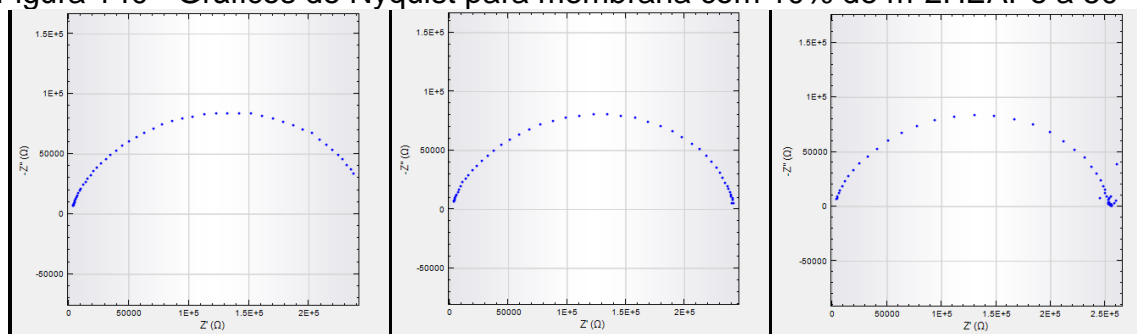
Fonte: O autor, 2016.

Figura 139 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPE a 30 °C



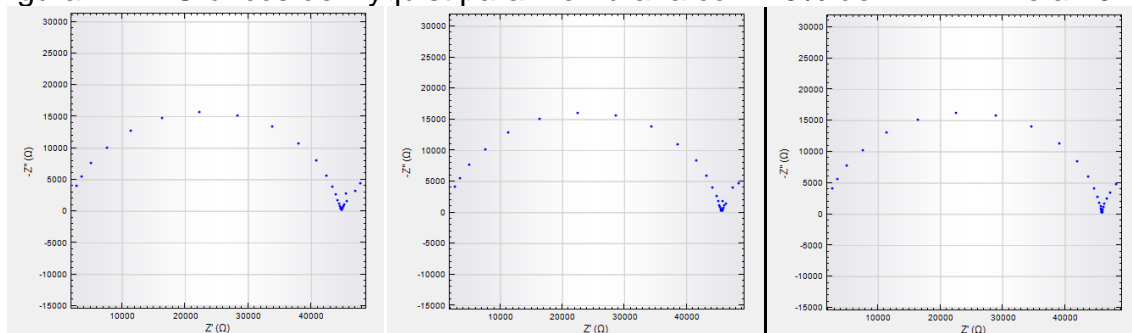
Fonte: O autor, 2016.

Figura 140 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPE a 50 °C



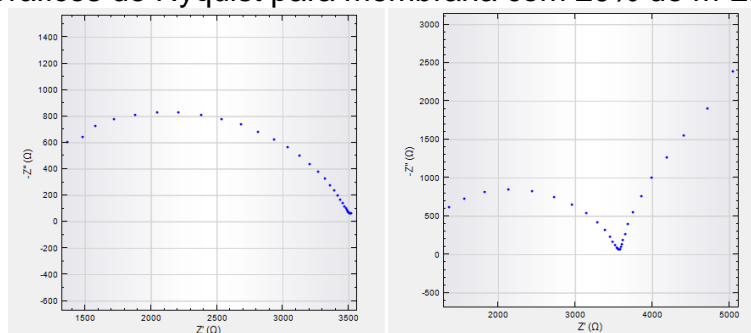
Fonte: O autor, 2016.

Figura 141 - Gráficos de Nyquist para membrana com 10% de m-2HEAPE a 70 °C



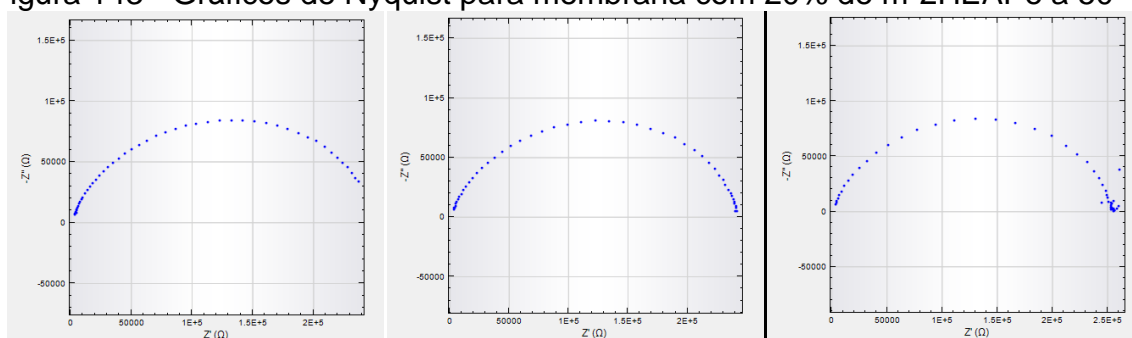
Fonte: O autor, 2016.

Figura 142 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPE a 30 °C



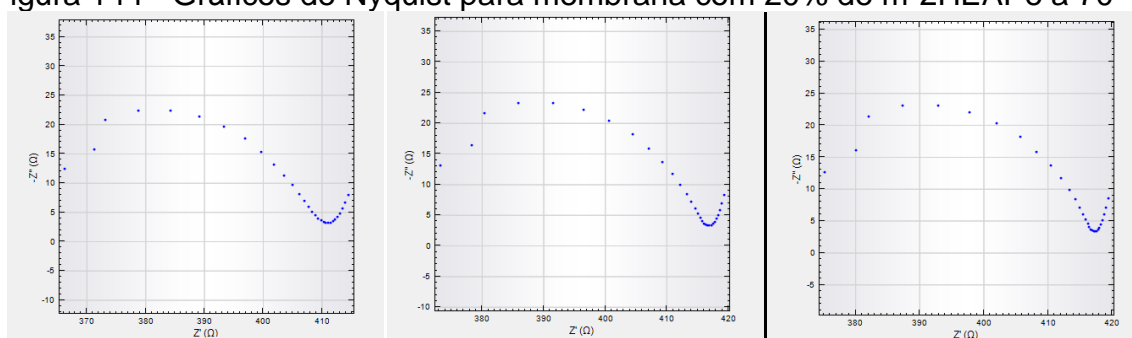
Fonte: O autor, 2016.

Figura 143 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPE a 50 °C



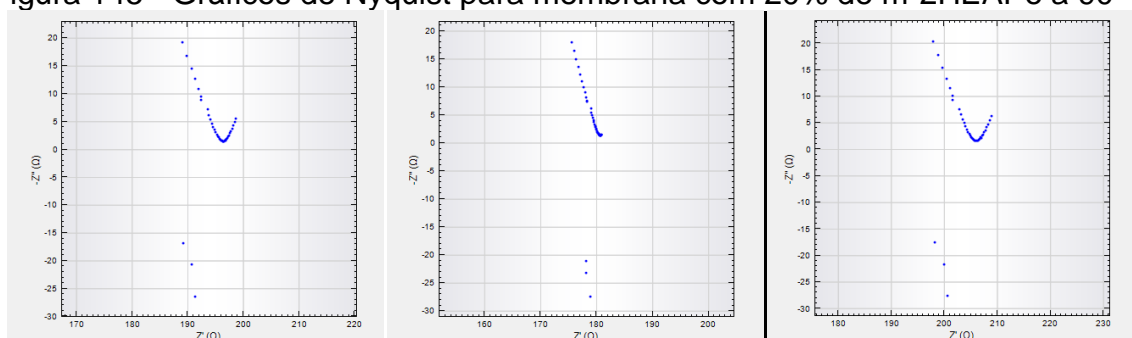
Fonte: O autor, 2016.

Figura 144 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPE a 70 °C



Fonte: O autor, 2016.

Figura 145 - Gráficos de Nyquist para membrana com 20% de m-2HEAPE a 90 °C



Fonte: O autor, 2016.

ANEXO 4 - INCHAMENTO

Tabela 17 - Dados de inchamento em água do PUUA

	1	2	3	4	5
Massa inicial (g)	0,1744	0,1417	0,1975	0,2988	0,1891
Massa final (g)	0,2203	0,1774	0,2475	0,3576	0,229

Fonte: O autor, 2016.

Tabela 18 - Dados de inchamento em água do PUUB

	1	2	3	4	5
Massa inicial (g)	0,1325	0,1182	0,1077	0,1357	0,1677
Massa final (g)	0,1359	0,1216	0,1104	0,1392	0,1719

Fonte: O autor, 2016.

ANEXO 5 - IMAGENS DAS MEMBRANAS PÓS-INCHAMENTO

Figura 146 - Membranas dopadas com 10%, 20% e 30% de m-2HEAB pós inchamento em etanol



Fonte: O autor, 2016.

Figura 147 - Membranas dopadas com 10% e 20% de m-2HEAPe pós inchamento em etanol



Fonte: O autor, 2016.