

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

JOÃO ARTHUR FERREIRA LUNAU BATALHA

**MISTURA POLIMÉRICA CONTENDO LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO COMO NOVO  
ELETRÓLITO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EM ALTAS  
TEMPERATURAS**

Rio de Janeiro

2018

JOÃO ARTHUR FERREIRA LUNAU BATALHA

**MISTURA POLIMÉRICA CONTENDO LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO COMO NOVO  
ELETRÓLITO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EM ALTAS  
TEMPERATURAS**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas  
Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Ciências, em  
Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientador: Prof Ailton de Souza Gomes

Rio de Janeiro

2018

## CIP - Catalogação na Publicação

B328m Batalha, João Arthur Ferreira Lunau  
Mistura polimérica contendo líquido iônico prótico  
como novo eletrólito para aplicação em células a  
combustível em altas temperaturas / João Arthur  
Ferreira Lunau Batalha. -- Rio de Janeiro, 2018.  
163 f.

Orientador: Ailton de Souza Gomes.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora  
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Células a combustível. 2. líquidos iônicos. 3.  
mistura polimérica. 4. altas temperaturas. I.  
Gomes, Ailton de Souza, orient. II. Título.

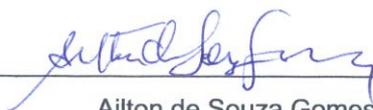
JOÃO ARTHUR FERREIRA LUNAU BATALHA

**MISTURA POLIMÉRICA CONTENDO LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO COMO NOVO  
ELETRÓLITO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EM ALTAS  
TEMPERATURAS**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas  
Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, como parte do grau de Doutor em  
Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovada em: 27/02/18

**BANCA EXAMINADORA**



Ailton de Souza Gomes, PhD

IMA / UFRJ



Maria de Fátima Vieira Marques, DSc

IMA / UFRJ



Fabricio Celso, DSc

Feevale



Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, DSc

EQ / UFRJ



Regina Célia Reis Nunes, DSc

UFRJ

Dedico este trabalho a Deus e à minha família, em especial a meu avô, Keith Edgar McDonald Lunau.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por todo suporte, dedicação e carinho oferecidos a mim em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador Ailton de Souza Gomes por todo o apoio, incentivo para me tornar e desenvolver em um pesquisador independente.

A todos os funcionários do IMA que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Cristina Lojoiu e a cada membro do LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces), na Université Grenoble Alpes, pelo ótimo acolhimento, e pela contribuição fundamental e imprescindível dada a esta tese, durante o período do Doutorado Sanduíche.

À Dr<sup>a</sup>. Laura Crociani, pesquisadora do CNR (Consiglio Nazionale delle Ricerche) em Pádua, Itália, e a todos os envolvidos no Projeto Vaikutus, coordenado pelo Dr. Andriy Grafov: pela oportunidade de participação no projeto e desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Vito Di Notto e a todo o seu grupo, na Università degli Studi di Padova, pela abertura à colaboração, e todo o conhecimento de vital importância transmitido.

Ao Grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física da USP, pelas medidas de SAXS realizadas para esta tese.

À Prof<sup>a</sup>. Ana Candida Martins Rodrigues e a todo o grupo do LaMaV (Laboratório de Materiais Vítreos) do Departamento de Materiais da UFSCar, pelas medidas de EIS realizadas para esta tese.

A todos os companheiros de turma e grandes amizades criadas ao longo deste período, que serão levadas até o fim da vida; em especial aos Mais Legais, pelos momentos de descontração, mesmo através das tribulações desta caminhada, mesmo depois destes anos todos e diferentes rumos que cada um tomou.

“O otimista é um tolo. O pessimista, um chato.  
Bom mesmo é ser um realista esperançoso”

– Ariano Suassuna

## RESUMO

Eletrólitos poliméricos constituem uma classe muito especial de materiais, com diversas aplicações em áreas como engenharias, geração de energia, entre outros. Dentre elas, destacam-se as Células a Combustível de Membrana de Troca Protônica, dispositivos eletroquímicos capazes de gerar energia minimizando o problema de emissões observado no uso de combustíveis fósseis. Visando a substituição da matriz energética fóssil, deseja-se ampliar o uso das células a combustível para motores em veículos automotivos, fazendo-se necessária a operação em temperaturas superiores a 100 °C, e redução dos custos de produção dos materiais que constituem o dispositivo. Desta forma, torna-se imprescindível a substituição do Nafion® hidratado por materiais mais econômicos. No caso do uso da água, uma das propostas mais promissoras é sua substituição por líquidos iônicos. O grande desafio é obter-se matrizes poliméricas com propriedades aceitáveis e que promovam retenção de líquido iônico adequada. Neste trabalho, foi desenvolvido um material baseado na mistura polimérica entre dois poliarilenos comerciais, com modificação química, e incorporação de um líquido iônico prótico. As propriedades dinâmicas do material foram avaliadas, e correlacionadas a morfologia microscópica e propriedades físico-químicas. O material apresentou resistência térmica acima de 200 °C, e apresentou condutividades da ordem de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>, medidos em até 180 °C. Visando a melhor separação microscópica de fases, entre o polímero condutor (sPEEK) e o polímero estrutural (PES), certas misturas de solventes foram avaliadas, baseando-se em caráter de polaridade. A mistura de solventes NMP/DMSO (0,3/0,7 %(v/v)) formou o filme com as melhores propriedades, na avaliação a úmido. Essa composição foi escolhida para a confecção das membranas compósitas, pois. Foi possível observar sensíveis diferenças estruturais no tamanho dos domínios iônicos, através de SAXS, e cristalinidade, por XRD. Além disso, o material apresentou reduzida perda do líquido iônico [TEMED][TiOH] quando imerso em água (abaixo de 20 % em massa) sinalizando boas retenção e compatibilidade entre matriz e dopante.

Palavras-chave: Células a combustível; líquidos iônicos; mistura polimérica; altas temperaturas.

## ABSTRACT

Polymer electrolytes constitute a very especial class of materials, with various applications in engineering, energy generation, among others. Herein, Proton Exchange Membrane Fuel Cells stand out, which are electrochemical devices capable of generating energy, minimizing the emissions issue observed in the use of fossil fuels. In view of the substitution of the fossil energy matrix, an increase in the use of fuel cells in automobiles is desired, with the required operation temperatures above 100 °C and production cost reduction for the materials that constitute the device. In this manner, the substitution of hydrated Nafion® for lower cost materials becomes compulsory. In the case of the use of water, one of the most promising proposals is its substitution for ionic liquids. The greatest challenge is to obtain polymer matrices with acceptable properties and which promote good ionic liquid retention. In this work, a material based on a two commercial polyarylenes blend, with chemical modification, comprising a protic ionic liquid was developed. The dynamic properties of the material were evaluated, and correlated to microscopic morphology and physico-chemical properties. The material showed thermal resistance above 200 °C, and featured conductivities in the order of  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>, measured at up to 180 °C. In order to obtain better microscopic phase separation, between the conducting polymer (sPEEK) and the structural polymer (PES), certain solvent mixtures were evaluated, based on polarity character. The NMP/DMSO (0,3/0,7 %(v/v)) solvent mixture formed the film with the best properties, under hydrated conditions. This composition was chosen for the making of the composite membranes, therefore. It has been possible to observe important structural differences in the size of ion domains, through SAXS analyses, and crystallinity, through XRD measurements. Moreover, the material showed reduced loss of the [TEMED][TfOH] ionic liquid, when immersed in water, below 20 wt.%, pointing out good retention and compatibility between matrix and doping agent.

Keywords: Fuel cells; ionic liquids; polymer blend; high temperature

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Sistema de solubilidade de Hansen no espaço modificado $2\delta_D \times \delta_P \times \delta_H$  | 9  |
| Figura 2: Ilustração esquemática do modelo de rede dinâmico de Flory-Huggins de uma mistura polimérica. Os sítios da rede tomados por unidades efetivas são indicados por pontos cheios, sítios da rede tomados por vacâncias são denotados por círculos vazios. As cadeias de A são denotadas por ligações grossas entre unidades efetivas, as cadeias de B por ligações onduladas. Ligações ao vizinho mais próximo entre unidades efetivas do mesmo tipo ( $\epsilon_{AA}$ , $\epsilon_{BB}$ ) são denotadas por linhas retas finas, entre unidades efetivas de tipo diferente ( $\epsilon_{AB}$ ) por linhas quebradas. Interações entre unidades efetivas e vacâncias (as quais podem alternativamente ser interpretadas como moléculas de solvente) ( $\epsilon_{AV}$ , $\epsilon_{BV}$ ) são denotadas por linhas pontilhadas. A dinâmica é introduzida neste modelo como ilustrado na parte inferior da figura; movimentos aleatórios ocorrem pela movimentação de ligações no final das cadeias para novas posições, pela troca de duas ligações vizinhas, as quais formam um ângulo de $90^\circ$ , e pelo movimento de manivela das três ligações vizinhas. Note que o último movimento nas redes cúbicas simples rotaciona as três ligações por um ângulo de $90^\circ$ , em vez de $180^\circ$ , mostrado na rede quadrada, e portanto cria novas ligações | 11 |
| Figura 3: Hipótese do sistema de canal iônico PBI/[HMI][TiO]  | 14 |
| Figura 4: Ânions de PILs (a) carboxilatos, (b) trifluoracetato, (c) bis(perfluoretilsulfonil)imida (BETI), (d) bis(trifluormetanossulfonil)imida (TFSI), (e) nitrato, (f) sulfato de hidrogênio; e cátions (g) cátions de amônio primários, secundários ou terciários, (h) 1-alquilimidazol, (i) 1-alquil-2-alquilimidazol, (j) caprolactama, (k) 1,1,3,3-tetrametilguanidina   | 15 |
| Figura 5: Total de energia livre de Gibbs de excesso previsto, $G^E$ (barras azuis), e $H^E$ (barras cinza) da mistura binária água-IL a $25^\circ\text{C}$ , em termos da contribuição de $H_{MF}^E$ (entalpia de desproporcionamento) (barras amarelas), $H_{HB}^E$ (entalpia de ligações de hidrogênio) (barras rosa), e $H_{vdW}^E$ (entalpia de van der Waals) (barras verdes) para a entalpia de excesso total, $H^E$   | 17 |
| Figura 6: Estrutura otimizada do $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]$   | 19 |
| Figura 7: A estrutura química do PBI e do S-POSS  | 21 |
| Figura 8: Estrutura do conjunto membrana-eletrodo   | 22 |
| Figura 9: Diagrama esquemático da célula a combustível  | 22 |
| Figura 10: Esquema geral de uma célula a combustível  | 23 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 11: Estrutura dos polímeros perfluorados mais utilizados em PEMFCs   | 25 |
| Figura 12: Estrutura do PES   | 26 |
| Figura 13: Micrografias de SEM da seção transversal de membrana compósita: sPES/BPO <sub>4</sub> 30%  | 27 |
| Figura 14: Estrutura das membranas compósitas sPEEK/PBI   | 29 |
| Figura 15: Determinação da resistência eletroquímica das membranas sPEEK / PES, comparadas ao Nafion-112 e Nafion-117   | 30 |
| Figura 16: Esquema de uma dupla camada elétrica (esquerda) e perfil de potencial elétrico normal à parede negativamente carregada (direita)   | 31 |
| Figura 17: Coeficientes de difusão de sistemas PSO/LiTf, com concentrações de sal de (a) 5 %(m/m) e (b) 20 %(m/m), respectivamente. Código: quadrados, difusão do lítio; círculos, difusão do flúor; triângulos apontando para baixo, difusão do polímero; triângulos apontando para cima, coeficientes de difusão calculados pela condutividade, usando a equação de Nernst-Einstein. As linhas para o lítio, flúor, e prótons são ajustes lineares, enquanto que as linhas para $D_{\sigma}$ são guias para o olho  | 34 |
| Figura 18: (a) Coeficientes de difusão medidos (símbolos) e deduzidos (linhas) caracterizando o transporte iônico em PEO <sub>60</sub> EmlmI como uma função da temperatura recíproca, como indicado. As difusividades efetivas de Emlm <sup>+</sup> ( $D_{cat+}^{eff}$ ), I <sup>-</sup> ( $D_{an-}^{eff}$ ) e pares de EmlmI <sup>0</sup> ( $D_{par}^{eff}$ ) foram deduzidas a partir das equações acima descritas. (b) Parâmetros adicionais derivados dos coeficientes de difusão medidos compreendendo o número de transporte do cátion $t_{cat+}^*$ , o número de transferência $t_+$ , o parâmetro de desvio $\Delta$ , e os componentes fracionais do par $f_{par}^{cat}$ e $f_{par}^{an}$ | 36 |
| Figura 19: Ilustração esquemática do mecanismo de condução do íon lítio em eletrólitos poliméricos condutores de íon único (a) distribuição aleatória do sulfonato de lítio na matriz de SPSU(X)Li, (b) separação de fase em SPSU(X)Li/PEGDGE em concentração intermediária de PEGDGE. O mecanismo de condução do íon lítio dentro da fase epóxi dispersa é mostrado por uma seta   | 38 |
| Figura 20: Gráficos de Nyquist ( $\circ$ ) e os pontos ajustados correspondentes ( $\bullet$ ) para PAN com (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 e (e) 50 %(m/m) de concentração de LiBOB   | 40 |
| Figura 21: Condutividade iônica como uma função de (a) umidade e (b) nível de hidratação das membranas poliméricas com contra-íons de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , e contra-íons de Cl <sup>-</sup> como uma função de umidade a 30 °C   | 41 |
| Figura 22: Condutividade iônica e energia de ativação em temperatura ambiente (25 °C) para gráficos de transporte de íons de membranas de PVDF/PEO-b-PMMA com   |    |

|   |    |
|---|----|
| diferentes frações mássicas de PEO-b-PMMA (imerso em solução de 1 mol.L <sup>-1</sup> de LiClO <sub>4</sub> /EC-PC (volume 1:1))  | 42 |
| Figura 23: Micrografias de TEM de (a) sPEEK e (b) sPEEK / sílica com corante  | 43 |
| Figura 24: Mecanismo de transporte de defeitos protônicos em água   | 44 |
| Figura 25: Imagens de TEM das membranas de SPI  | 45 |
| Figura 26: Coeficientes de difusão da água D <sub>H2O</sub> e coeficientes de difusão de condutividade D <sub>σ</sub> a temperatura ambiente para sPSO <sub>2</sub> -220 e Nafion <sup>®</sup> como uma função da fração de volume de água Φ  | 46 |
| Figura 27: Modelo da estrutura hierárquica dos domínios iônicos   | 47 |
| Figura 28: Estruturas moleculares das principais membranas não-fluoradas sulfonadas.....  | 48 |
| Figura 29: Resistência à tração e alongamento na ruptura da membrana compósita SPI-2.15 como função do teor de [dema][TfO] a temperatura ambiente   | 50 |
| Figura 30: Curvas de DSC para [dema][TfO] e membranas compósitas SPI/[dema][TfO] baseadas em (a) sPI-1,51 e (b) sPI-2,27  | 51 |
| Figura 31: Esquema da reação de preparo das membranas híbridas baseadas em PIL.....   | 51 |
| Figura 32: Condutividade protônica como função de (A) fração mássica de PILs baseados em dendrímeros PAMAM a 28 °C e (B) temperatura para as membranas poliméricas contendo 40% em massa de PILs  | 52 |
| Figura 33: Condutividade iônica de Nafion neutralizado com diferentes porcentagens de TFTEA (Nafion-TEA+xwt%TFTEA)  | 53 |
| Figura 34: Espectros de SAXS de membranas de Nafion: (a) Nafion e Nafion/EMITf e (b) Nafion/EMIIIm, preparados pelo método de vazamento   | 54 |
| Figura 35: Condução protônica em imidazol através do mecanismo de Grotthus, esquematicamente mostrando a reorientação das porções de Im   | 55 |
| Figura 36: (a) valores de D <sub>F-</sub> e (b) números de transferência de próton do copolímero S <sub>37</sub> MB <sub>54</sub> (32) contendo IL como uma função da temperatura. O tipo e a composição dos IL estão indicados nas figuras. Os números de transferência de próton dos IL puros são mostrados pelas linhas pontilhadas em (b) | 56 |
| Figura 37: Esquema da reação de sulfonação do PEEK  | 60 |
| Figura 38: Estruturas moleculares do (a) [TEMED][TfOH]; e (b) [TEMED][TfOH] <sub>2</sub>  | 61 |
| Figura 39: Seqüência de pulsos MSE – FID utilizada nas análises   | 71 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 40: Espectros de NMR para o TEMED puro, [TEMED][TfOH] e [TEMED][TfOH] <sub>2</sub> .....  | 74  |
| Figura 41: Espectro de FTIR do produto [TEMED][TfOH] em comparação com o TEMED puro  | 75  |
| Figura 42: Termograma obtido para o [TEMED][TfOH] e [TEMED][TfOH] <sub>2</sub>   | 76  |
| Figura 43: Curva de DSC do IL [TEMED][TfOH], onde a T <sub>c</sub> se apresenta em cerca de 12 °C  | 78  |
| Figura 44: Curva de condutividade em função do inverso temperatura para o [TEMED][TfOH]  | 79  |
| Figura 45: Termogramas para (a) misturas contendo SPEEK84 e (b) misturas contendo SPEEK60  | 85  |
| Figura 46: Termogramas dos polímeros puros e misturas poliméricas puras  | 91  |
| Figura 47: Termogramas das amostras contendo o IL [TEMED][TfOH]  | 92  |
| Figura 48: Curvas obtidas por DMA para as amostras sP83 (a) curvas de módulo de armazenamento e (b) curvas de tan δ  | 95  |
| Figura 49: Curvas obtidas por DMA para as amostras sP55 (a) curvas de módulo de armazenamento e (b) curvas de tan δ  | 96  |
| Figura 50: Difratogramas com intensidades normalizadas das amostras (a) sP83 e (b) sP55  | 98  |
| Figura 51: Difratogramas obtidos por XRD (a) sP55 e (b) sP83   | 99  |
| Figura 52: Curvas características da análise realizada para o SPEEK55 (a) curva da análise por MSE-FID; (b) curva da análise por IR. As curvas em vermelho representam os ajustes ao modelo matemático | 102 |
| Figura 53: Curvas de SAXS obtidas para as amostras contendo SPEEK55  | 104 |
| Figura 54: Curvas de SAXS obtidas para as amostras contendo SPEEK83  | 106 |
| Figura 55: Gráficos de Nyquist das amostras analisadas em altas temperaturas. (a) sP55PLi30; (b) sP55PLi40; (c) sP83PLi30; (d) sP83PLi40   | 109 |
| Figura 56: Codutividades iônicas dos sistemas acompanhadas com a evolução da temperatura   | 110 |
| Figura 57: Curvas de Arrhenius das amostras PS60   | 112 |
| Figura 58: Capacidade de retenção de IL para todas as amostras contendo [TEMED][TfOH], após período de 48 h de imersão em água deionizada a temperature ambiente                                       | 113 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1: As características das membranas de poli(AmimCl-MMA) na forma OH  | 39  |
| Tabela 2: Uma comparação entre a densidade ( $\rho$ ), número de microdureza (HV), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e número de transporte iônico ( $t_{ion}$ ) dos complexos poliméricos (100 – x)PVA:(x)AA (x = 0, 5, 10, 15, 20 e 25) | 49  |
| Tabela 3: Composição das amostras para avaliação do efeito das misturas de solventes  | 80  |
| Tabela 4: Valores dos parâmetros de solubilidade parciais de Hansen para os solventes e PES   | 80  |
| Tabela 5: Valores de $V_m$ e HSPs parciais para o sPEEK, calculados a partir do método de contribuição de grupos de van Krevelen  | 81  |
| Tabela 6: Valores de parâmetros de solubilidade totais, calculados a partir dos valores de HSPs parciais para os polímeros puros, solventes puros, misturas de solventes e combinações dos polímeros  | 82  |
| Tabela 7: Graus de inchamento em água deionizada após 24 h de imersão em cada temperatura   | 83  |
| Tabela 8: Valores de $T_g$ obtidos para as misturas poliméricas   | 88  |
| Tabela 9: Valores de condutividade iônica obtidos a 80 °C, RH = 95%   | 89  |
| Tabela 10: Composição das membranas compósitas  | 90  |
| Tabela 11: Valores de temperatura de transição vítrea obtidos para as membranas compósitas  | 97  |
| Tabela 12: Graus de cristalinidade das amostras obtido pela diferença das áreas sob os picos cristalinos e sob os haloamorfo  | 99  |
| Tabela 13: Todos os resultados obtidos para as amostras por relaxometria. Todos os valores foram obtidos pelo ajuste das respectivas curvas   | 101 |
| Tabela 14: Valores obtidos para os domínios iônicos observados nos materiais contendo o sPEEK55, calculados a partir do ajuste matemático das curvas de SAXS  | 104 |
| Tabela 15: Valores de espaçamento interlamelar calculados para as amostras sP83   | 107 |
| Tabela 16: Energias de ativação dos sistemas avaliados  | 110 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- [1-Mim][TFSI] – bis(trifluormetanossulfonil)imida 1-metilimidazol
- AA – Acetato de amônio
- AFC – Célula a combustível alcalina (alkaline fuel cell)
- AmimCl – Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio
- CED – Densidade de energia coesiva (cohesive energy density)
- DCM – Diclorometano
- DDS – 4,4'-diaminodifenil sulfona
- [dema][TrO] – Triflato de dietilmetilamina
- DMA – Análise dinâmico-mecânica (dynamic-mechanical analysis)
- DMSO – Dimetilsulfóxido
- DMSO-d – Dimetilsulfóxido deuterado
- DS – Grau de sulfonação (degree of sulfonation)
- DSC – Calorimetria de varredura diferencial (differential scanning calorimetry)
- DTG – Termogravimetria derivada (derivative thermogravimetry)
- EDL – Dupla-camada elétrica (electric double layer)
- [Elm][TrO] – Trifluormetanossulfonato de N-etilimidazol
- EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica (electrochemical impedance spectroscopy)
- EMIIIm – bis(trifluormetanossulfonil)imida 1-etil-3-metil-imidazólio
- [EIm][I] – Iodeto de 1-etil-3-metil-imidazólio
- EMITf – Triflato de 1-etil-3-metilimidazólio
- FC – Célula a combustível (fuel cell)
- FID – Free induction decay
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
- GMF – Gradiente de campo magnético (gradient of magnetic field)
- HSP – Parâmetro de solubilidade de Hansen (Hansen solubility parameter)
- IEC – Capacidade de troca iônica (ion exchange capacity)
- IL – Líquido iônico (ionic liquid)
- Im – Imidazol
- [Im][OTf] – triflato de imidazol
- [Im][TFSI] – bis(trifluormetanossulfonil)imida imidazol

- LiBOB – Bis(oxalato)borato de lítio
- LiTf – Triflato de lítio
- LiTf<sub>2</sub>N – Lítio bis(trifluormetanossulfonil)imida
- MEA – Conjunto membrana-eletrodo (membrane electrode assembly)
- MMA – Metacrilato de metila (methyl methacrylate)
- MSE – Magic sandwich echo
- NMP – Metil-1-pirrolidona-2
- NMR – Ressonância magnética nuclear (nuclear magnetic resonance)
- PAMAM - Poliamidoamina
- PAN – Poliacrilonitrila
- PBI – Polibenzimidazol
- PEEK – Poli(éter éter cetona) (poly(ether ether ketone))
- PEFC – Célula a combustível de eletrólito polimérico (polymer electrolyte fuel cell)
- PEGDGE – Éter de polietilenoglicol diglicidila (polyethyleneglicolediglicidile ether)
- PEM – Membrana de eletrólito polimérico (polymer electrolyte membrane)
- PEMFC – Célula a combustível de membrana de troca protônica (proton exchange membrane fuel cell)
- PEO – Poli(óxido de etileno) (poly(ethylene oxide))
- PEO-b-PMMA – Copolímero em bloco de poli(óxido de etileno) e poli(metacrilato de metila)
- PES – Polietersulfona (polyethersulfone)
- PFG-NMR – Ressonância magnética nuclear de pulso de gradiente de campo (pulsed field gradient nuclear magnetic resonance)
- PIL – Líquido iônico prótico (protic ionic liquid)
- PSO – Polissiloxano
- PSP – Parâmetro de solvatação parcial (partial solvation parameter)
- PSSNa – Poli(p-estireno sulfonato de sódio)
- PVA – Poli(álcool vinílico) (poly(vinyl alcohol))
- RED – Diferença de energia relativa (relative energy difference)
- RH – Umidade relativa (relative humidity)
- SAN – Estireno acrilonitrila (styrene acrylonitrile)
- S-APES – Amina-polietersulfona sulfonado (sulfonated amina-polyethersulfone)

- SAXS – Espalhamento de raios-X em baixos ângulos (small angle X-ray scattering)
- S-POSS – Oligosilsesquioxano poliédrico sulfonado (sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane)
- sed – Densidade de energia de solvatação (solvation energy density)
- sPEEK – Poli(éter éter cetona) sulfonado (sulfonated poly(ether ether ketone))
- sPES – Polietersulfona sulfonado (sulfonated polyethersulfone)
- sPI – Poliimida sulfonado (sulfonated polyimide)
- SPhHNDI – Poli(N-fenil-exo,endo-norborneno-5,6-dicarboximida) sulfonado (sulfonated poly(N-phenyl-exo,endo-norbornene-5,6-dicarboximide))
- S-PSO<sub>2</sub>-220 – Poli(p-fenileno sulfona) sulfonado
- sPSU – Polissulfona sulfonado (sulfonated polyssulfone)
- S-r-TMVBP – Estireno-aleatório-trimetilvinilbenzil fosfônio (styrene-random-trimethylvinilbenzyl phosphonium)
- TBA – Tetrabutilamônio
- TEA – Tetraetilamônio
- tea – trietilamônio
- TEM – Microscopia eletrônica de transmissão (transmission electron microscopy)
- TEMED – N,N,N',N'-tetrametiletlenodiamina
- [TEMED][TfOH] – Triflato de N,N,N',N'-tetrametiletlenodiamina
- [TEMED][TfOH]<sub>2</sub> – Bitriflato de N,N,N',N'-tetrametiletlenodiamina
- TFTEA – Triflato de trietilamônio
- TGA – Análise termogravimétrica (thermogravimetric analysis)
- TMA – Tetrametilamônio
- TPA – Tetrapropilamônio
- WU – Grau de inchamento (water uptake)
- XRD – Difração de raios-X (X-ray diffraction)

## SUMÁRIO

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>21</b> |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVO</b> .....   | <b>24</b> |
| 2.1          | OBJETIVO GERAL .....  | 24        |
| 2.2          | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 24        |
| <b>3</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                                      | <b>25</b> |
| 3.1          | MISTURAS POLIMÉRICAS .....  | 25        |
| 3.1.1        | Parâmetros de solubilidade.....   | 27        |
| <b>3.1.2</b> | <b>Misturas poliméricas em solução</b> .....                            | <b>30</b> |
| 3.2          | LÍQUIDOS IÔNICOS .....  | 33        |
| <b>3.2.1</b> | <b>Cátions de amônio quaternário</b> .....                              | <b>36</b> |
| <b>3.2.2</b> | <b>O ânion triflato</b> .....   | <b>38</b> |
| 3.3          | TIPOS DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS .....                                  | 40        |
| 3.4          | CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....   | 41        |
| <b>3.4.1</b> | <b>PEMFC: o dispositivo</b> .....                                       | <b>43</b> |
| <b>3.4.2</b> | <b>Membranas de troca protônica</b> .....                               | <b>44</b> |
| 3.5          | TRANSPORTE DE ÍONS EM ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS.....                      | 50        |
| 3.6          | PROPRIEDADES DINÂMICO-ESTRUTURAIS DE ELETRÓLITOS<br>POLIMÉRICOS .....   | 53        |
| <b>3.6.1</b> | <b>Eletrólitos poliméricos em geral</b> .....                           | <b>53</b> |
| <b>3.6.2</b> | <b>Novos Materiais para PEMFCs sob Condições de Hidratação</b> .....    | <b>62</b> |
| <b>3.6.3</b> | <b>Novos Materiais para PEMFCs sob Condições Não Umidificadas</b> ..... | <b>69</b> |
| <b>4</b>     | <b>MATERIAIS</b> .....  | <b>77</b> |
| 4.1          | PRODUTOS QUÍMICOS .....   | 77        |
| 4.2          | EQUIPAMENTOS.....   | 78        |

|               |   |           |
|---------------|---|-----------|
| <b>5</b>      | <b>MÉTODOS</b> .....  | <b>79</b> |
| 5.1           | SULFONAÇÃO DE PEEK .....  | 79        |
| <b>5.1.1</b>  | <b>A Reação</b> .....   | <b>79</b> |
| <b>5.1.2</b>  | <b>Determinação da capacidade de troca iônica e grau de sulfonação do sPEEK</b> ..... | <b>80</b> |
| 5.2           | SÍNTESE DO TRIFLATO DE N,N,N',N'-TETRAMETILETILENODIAMINA                             | .81       |
| 5.3           | PREPARO DAS MEMBRANAS DE TROCA PROTÔNICA .....  | 82        |
| <b>5.3.1</b>  | <b>Avaliação da mistura de solventes</b> .....  | <b>82</b> |
| <b>5.3.2</b>  | <b>Preparo das membranas compósitas</b> .....   | <b>83</b> |
| 5.4           | TESTES DE INCHAMENTO EM ÁGUA .....  | 84        |
| 5.5           | TESTES DE CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE IL PELAS MEMBRANAS                                | 85        |
| 5.6           | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....   | 85        |
| 5.7           | CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL.....  | 85        |
| 5.8           | ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....  | 86        |
| 5.9           | ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....                     | 86        |
| 5.10          | ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM BAIXOS ÂNGULOS.....  | 86        |
| 5.11          | ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....                                       | 87        |
| <b>5.11.1</b> | <b>Medidas a RH controlada</b> .....  | <b>88</b> |
| <b>5.11.2</b> | <b>Medidas a seco em baixas temperaturas</b> .....                                    | <b>88</b> |
| <b>5.11.3</b> | <b>Medidas a seco em altas temperaturas</b> .....                                     | <b>89</b> |
| 5.12          | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....  | 89        |
| 5.13          | RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....  | 89        |
| <b>5.13.1</b> | <b>Caracterização estrutural (alto campo)</b> .....                                   | <b>90</b> |
| <b>5.13.2</b> | <b>Relaxometria (baixo campo)</b> .....   | <b>90</b> |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.13.2.1 | Seqüências de pulsos 1: MSE-FID.....  | 90         |
| 5.13.2.2 | Seqüência de pulsos 2: Inversão – Recuperação (p180x – t – p90x).....               | 92         |
| <b>6</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>93</b>  |
| 6.1      | SULFONAÇÃO DO PEEK .....  | 93         |
| 6.2      | SÍNTESE DO TRIFLATO DE N,N,N',N'-TETRAMETILETILENODIAMINA ..                        | 93         |
| 6.3      | EFEITO DAS MISTURAS DE SOLVENTES SOBRE AS PROPRIEDADES<br>DA MATRIZ POLIMÉRICA..... | 100        |
| 6.4      | PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MEMBRANAS<br>COMPÓSITAS.....                       | 110        |
| 6.5      | ESTRUTURA E MICROMORFOLOGIA DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS<br>.....                       | 118        |
| 6.6      | CONDUTIVIDADE IÔNICA .....  | 128        |
| 6.7      | CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO .....                                      | 133        |
| <b>7</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>  | <b>135</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>137</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Em meados dos anos 1970, uma nova classe de eletrólitos passou a ser estudada mais profundamente: eletrólitos poliméricos secos. Estes eletrólitos poliméricos representam uma importante classe de eletrólitos, pois, apesar de apresentarem condutividade iônica significativamente mais baixa que eletrólitos clássicos, eles são inerentemente mais seguros, substituindo solventes inflamáveis, e são potencialmente multifuncionais, podendo-se empregar polímeros com microfases separadas, onde uma das fases é condutora iônica, enquanto outras podem desempenhar o papel estrutural, agregando ao material propriedades como capacidade de retenção de água, permeabilidade a gases, etc. (HALLINAN JR., BALSARA, 2013)

Os avanços e conhecimento adquirido ao longo das décadas, em ciência básica na área de estudo de espécies iônicas no estado sólido, desde os pioneiros estudos no século XIX, permitem que se busque novos materiais capazes de converter e armazenar energia de formas mais eficientes, por exemplo, a fim de preservar o meio ambiente. Por suas propriedades especiais, eletrólitos poliméricos superam o campo de apenas sistemas eletrolíticos, e integram, de fato, uma classe de materiais, com aplicação em diversas áreas. É importante destacar seu uso, além de baterias, sensores químicos, entre muitos outros, em células a combustível de membrana de troca protônica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, PEMFCs). (FUNKE, 2013)

Portanto, para a obtenção de novos materiais cada vez mais adequados a este tipo de aplicação, é vital entender sua natureza inteiramente, não apenas estruturalmente e quanto a propriedades físico-químicas, mas também os mecanismos de transporte seletivo iônico e molecular. Para tanto, faz-se necessário investigar tais fenômenos à luz da difusibilidade em nível microscópico. Todas estas questões estão diretamente relacionadas à geometria dos canais de transporte e à estrutura dos complexos iônicos em movimento. (VOLKOV, MARININ, 2013)

O próximo passo na tecnologia PEMFC é estender sua aplicação a automóveis, por exemplo, que requer temperaturas de operação superiores a 100 °C (ARMAND *et al.*, 2009). Ionômeros perfluorados apresentaram as melhores propriedades para

aplicação como membranas de troca protônica, especialmente o Nafion<sup>®</sup>. No entanto, o Nafion<sup>®</sup> necessita altos níveis de hidratação para a operação, e além de seu alto custo e alta permeabilidade a alguns combustíveis, como o metanol, uma queda de desempenho expressiva é observada para este material uma vez que a temperatura de operação excede 80 °C (ASSUMMA *et al.*, 2014). Portanto, novos materiais devem ser desenvolvidos, para operação destes dispositivos em temperaturas mais altas.

Uma alternativa promissora para superar este problema é o emprego de líquidos iônicos (*Ionic Liquids*, ILs) como meio de troca protônica, no interior de membranas poliméricas, operando sob condições não umidificadas (LUO *et al.*, 2009): temperaturas mais altas favorecem a cinética e eficiência das reações eletroquímicas na célula, e diminuem o envenenamento do catalisador por CO; e sob condições anidras, torna-se mais fácil o gerenciamento de água e calor (LIN *et al.*, 2012). Os líquidos iônicos, devido à fraca associação entre o cátion e o ânion que os formam, são sais com baixo ponto de fusão, e geralmente podem ser encontrados no estado líquido em temperatura ambiente e em uma larga faixa de temperaturas. Estas características conferem a eles propriedades únicas, tais como muito boas estabilidades térmica e química, volatilidade negligenciável, boa condutividade iônica intrínseca e larga janela de aplicação eletroquímica (MECERREYES, 2011).

Um dos grandes desafios do uso de líquidos iônicos nesta tecnologia, e foco de um grande número de trabalhos de pesquisa, é a sua retenção por membranas poliméricas. A fim de superar este fenômeno de “sangramento” do IL, diversos esforços foram realizados com o objetivo de aumentar a capacidade de retenção de líquidos iônicos por membranas. Embora explore-se o desenvolvimento e aplicação de cargas para este propósito (EGUIZÁBAL; LEMUS; PINA, 2013), pesquisa de muita relevância tem se concentrado na síntese e/ou uso de polímeros com excelentes propriedades mecânicas (DAHI *et al.*, 2014) e otimização da estrutura do líquido iônico, a fim de permitir melhor compatibilidade com a matriz polimérica (SEKHON *et al.*, 2009), sem prejudicar a condutividade.

Neste trabalho, foi empregada a mistura polimérica entre a polietersulfona e a poli(éter éter cetona) sulfonada com líquido iônico prótico incorporado, gerando uma membrana compósita para aplicação em células a combustível sob condições não

umidificadas. O IL empregado, proveniente da N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, ou seja, bifuncional com relação ao grupamento amina, e do ácido trifluormetanossulfônico, não está relatado na literatura. Os componentes da matriz polimérica são materiais de mais baixo custo, e houve a tentativa de síntese de um IL que pudesse ser retido por esta matriz, sem reforços adicionais. Portanto, a confecção de tais membranas, e determinação da correlação entre as suas propriedades estruturais e dinâmicas e a morfologia, conferem a este trabalho um caráter inovador.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver membranas condutoras de prótons baseadas em materiais compósitos, constituídos de matriz polimérica com incorporação de líquido iônico. Avaliar sua aplicabilidade em células a combustível sob condições anídras.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Avaliar a mistura polimérica entre polietersulfona (PES) e poli(éter éter cetona) sulfonado (sPEEK), na formação de filmes pela combinação de diferentes solventes, quanto a suas propriedades, através da caracterização de propriedades físico-químicas e condutividade. Após otimização da mistura de solventes, selecionar a melhor amostra como matriz polimérica;
2. Sintetizar o novo líquido iônico prótico (*Protic Ionic Liquid*, PIL) a partir da reação entre a N,N,N',N'-tetrametiletlenodiamina e o ácido trifluorometanossulfônico, devidamente caracterizando-o;
3. Confeccionar as membranas híbridas com uma série de composições;
4. Caracterizar os materiais obtidos quanto a suas propriedades estruturais ou estáticas, como estabilidade térmica, propriedades mecânicas, compatibilidade entre PIL e matriz, correlacionando-as à micromorfologia;
5. Caracterizar os materiais obtidos quanto a suas propriedades dinâmicas ou de transporte, como a condutividade, utilizando-se, principalmente, a espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica visa apresentar o dispositivo da PEMFC, com foco nas características das membranas poliméricas, e as justificativas para a busca de novos materiais para a produção das mesmas, especialmente visando a operação em altas temperaturas. Serão abordados também aspectos relevantes de misturas poliméricas em solução e propriedades de líquidos iônicos. Como desfecho, será introduzida a importante correlação entre propriedades estruturais e dinâmicas na produção de eletrólitos poliméricos sob medida.

#### 3.1 MISTURAS POLIMÉRICAS

A mistura ou blenda de polímeros visa a obtenção de produtos com mais e melhores propriedades que os componentes isolados. Novos materiais baseados em misturas poliméricas apresentam menores custos que aqueles obtidos por síntese. Além disso, busca-se também a obtenção de propriedades específicas considerando-se a aplicação final. Estas propriedades estão intimamente relacionadas ao grau de separação de fases na mistura, onde os componentes podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis. Polímeros raramente são miscíveis entre si, visto que a entropia combinatória entre eles é consideravelmente baixa (VAN KREVELEN, 2009). Misturas de polímeros termodinamicamente miscíveis despertam interesses econômicos pela eficiência na obtenção de materiais feitos sob medida para certas aplicações. (FELDMAN, 2015)

O estudo de misturas entre polímeros veio imediatamente em seguida aos copolímeros em bloco e graftizados, e, em meados do século XX, a investigação de misturas poliméricas se intensificou, tanto no âmbito acadêmico, quanto na indústria. Existem diversas formas de se realizar uma mistura polimérica, dentre as quais fusão (extrusão) e injeção, entre outros processos físicos, e, especialmente, em solução, um método químico. (FELDMAN, 2015)

Segundo a teoria de Flory, dois polímeros são compatíveis se a energia livre de Gibbs da interação entre eles for negativa, ou seja, se a interação for favorável. E para tal, é necessário que os componentes de uma mistura polimérica apresentem estruturas

químicas específicas que possibilitem interações específicas entre eles. Tais interações tendem a ser observadas em polímeros com substituintes polares. Para descrever a miscibilidade de misturas poliméricas, pode-se utilizar a equação da energia livre do sistema

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

onde o índice m indica que as grandezas se referem ao sistema de mistura total. Leva-se em conta, portanto, o número distinto de arranjos em um sistema,  $\Delta S_m$ , e a extensão de interações entre as moléculas,  $\Delta H_m$ . A mesma expressão pode ser escrita utilizando-se a relação de Flory-Huggins,

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln\phi_1 + n_2 \ln\phi_2 + n_1\phi_2\chi_{12}) \quad (2)$$

onde R é a constante dos gases ideais, n é o número de mols,  $\phi$  é a fração volumétrica, com os índices associados a um e outro componentes da mistura, e  $\chi_{12}$  é o parâmetro de interação entre os dois componentes, relacionado à entropia do sistema. Como a contribuição entrópica de uma mistura de macromoléculas é negligenciável, é necessário que a contribuição entálpica seja muito próxima de zero. Isso ocorre em sistemas onde as estruturas químicas dos componentes são muito similares, ou ainda, quando houver interações específicas entre eles, tais como dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, formação de complexos, entre outras. (SHARMA, 2012)

O termo miscibilidade é utilizado para descrever um sistema composto por dois ou mais componentes que formem um sistema homogêneo em nível molecular. As energias de interação polímero-polímero provenientes da termodinâmica podem ajudar a definir a miscibilidade de um sistema: em sistemas de componentes miscíveis, pode-se melhor compreender as propriedades mecânicas e físico-químicas do novo material gerado; em sistemas imiscíveis, pode-se determinar a natureza e extensão da interface entre os dois polímeros. Contudo, a determinação da miscibilidade de um sistema geralmente é ambígua. Muitas vezes, por exemplo, observa-se indícios de homogeneidade macroscopicamente, o que pode não ser verdade em nível molecular. (ISAYEV, 2010)

### 3.1.1 Parâmetros de solubilidade

O parâmetro de solubilidade é um valor numérico relacionado à forças provenientes da interação entre moléculas de um solvente, por exemplo. Ele tem se mostrado bastante útil na escolha apropriada de solventes nas mais diversas aplicações, tais como recobrimento de filmes, permeação cutânea de fármacos, captura de gases em misturas gasosas, além de solubilização e inchamento de polímeros. (WEERACHANCHAI *et al.*, 2012) Além disso, conforme apontado por Alavianmehr e colaboradores (2015), o parâmetro de solubilidade vem sendo empregado nas indústrias de engenharia química, de petróleo e de polímeros há 50 anos. A seleção de um solvente para um fim particular na indústria é fundamental. É também muito importante a utilização do parâmetro, não apenas para definir a solubilidade de um soluto, mas ainda para demonstrar sua afinidade por diferentes superfícies e interfaces, contribuindo para a otimização da dispersão e adesão. Um soluto é solúvel em solventes com parâmetro de solubilidade parecido (ALAVIANMEHR *et al.*, 2016).

O conceito do parâmetro de solubilidade é derivado da energia interna de um solvente e um soluto, conforme proposto originalmente por Hildebrand:

$$\delta = CED^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (3)$$

onde CED é a densidade de energia coesiva (*cohesive energy density*), energia necessária para remover uma molécula do meio com moléculas vizinhas ao redor, quebrando assim as interações entre moléculas;  $\Delta H_v$  é a entalpia de vaporização do composto; R é a constante dos gases ideais; T é a temperatura absoluta e  $V_m$ , o volume molar. Este conceito relaciona a solubilidade de um composto à sua estrutura molecular. O parâmetro pode ser obtido de outras formas, como pela viscosidade intrínseca, por exemplo, no caso de compostos de negligenciável volatilidade, típico de polímeros. (WEERACHANCHAI *et al.*, 2012; WEERACHANCHAI, KWAK, LEE, 2014; ALAVIANMEHR *et al.*, 2015)

Por outro lado, diferentemente de compostos orgânicos de baixa massa molar e pequeno caráter polar, onde a aplicabilidade de parâmetros de solubilidade de Hildebrand é satisfatória, polímeros apresentam comportamentos muito menos previsíveis. Logo, fez-se necessário o uso dos parâmetros de solubilidade de Hansen (*Hansen solubility parameters*, HSP). Tais parâmetros, na teoria, levam em consideração a decomposição da energia de vaporização total de um composto em diversos fatores individuais. Suas naturezas apóiam-se nos tipos de interações intermoleculares principais: forças de dispersão, forças de dipolo permanente, e ligações de hidrogênio. Materiais com HSPs similares tendem a apresentar alta afinidade entre si. A extensão da similaridade geralmente define a extensão da interação. O mesmo não é necessariamente verdadeiro para o parâmetro total de Hildebrand. Apesar de reconhecidamente existirem outros tipos de energia coesiva, como é o caso de dipolos induzidos, ligações metálicas e interações eletrostáticas, entre outros, as principais energias coesivas englobadas nos HSPs demonstram aplicabilidade bastante satisfatória. (HANSEN, 2007)

A equação primordial para a definição de HSPs é a decomposição da energia de coesão total,  $E$ , nas principais contribuições:

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (4)$$

onde  $E_D$  é a energia coesiva associada a forças dispersivas, provenientes de interações não-polares derivadas de forças atômicas;  $E_P$  é a energia coesiva associada às interações de dipolo permanente, portanto, é a energia coesiva polar, de natureza molecular (moléculas podem apresentar caráter essencialmente polar e não serem hidrossolúveis); e  $E_H$  é a energia coesiva associada a ligações de hidrogênio, também de natureza molecular, o “parâmetro de troca de elétrons”. Dividindo-se a expressão (4) pelo volume molar, tem-se que o quadrado do parâmetro total de Hansen,  $\delta$ , é igual à soma dos quadrados dos HSPs (HANSEN, 2007; BATISTA, GUIRARDELLO, KRÄHENBÜHL, 2015; SU, SHI, WANG, 2015):

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (5)$$

Para melhor entendimento e seleção de solventes apropriados para um dado soluto, pode-se utilizar um sistema de coordenadas polares no espaço  $2\delta_D \times \delta_P \times \delta_H$ . O centro da esfera é tomado como o valor de HSP do soluto, ou seja, o ponto correspondente às coordenadas de cada um dos componentes do parâmetro de solubilidade total. O raio da esfera,  $R_0$ , raio de interação, define os bons solventes (interior da esfera) e maus solventes (exterior da esfera) para aquele soluto. A distância  $R_a$ , se caracteriza pelo vetor entre o centro da esfera e as coordenadas dos HSPs do solvente avaliado, e pode ser descrita como:

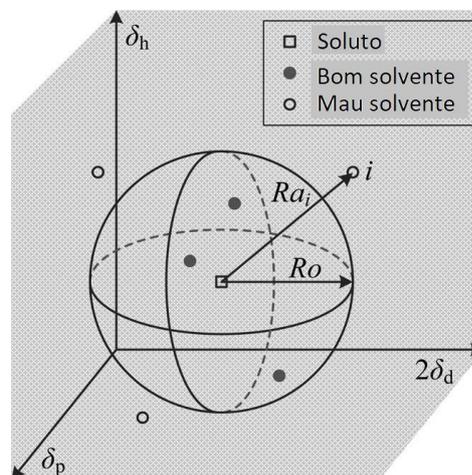
$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2} \quad (6)$$

onde os subscritos 1 e 2 indicam o solvente e o soluto, respectivamente. A partir destes valores, é possível, ainda, determinar a diferença de energia relativa, RED (*relative energy difference*), determinada pela expressão

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (7)$$

RED é usado para determinar a qualidade do solvente:  $RED \leq 1$  indica bom solvente;  $RED > 1$  indica mau solvente;  $RED \approx 1$  define a condição de contorno. A Figura 1 demonstra graficamente este sistema. (BATISTA, GUIARDELLO, KRÄHENBÜHL, 2015; SU, SHI, WANG, 2015; WENG, 2016)

Figura 1: Sistema de solubilidade de Hansen no espaço modificado  $2\delta_D \times \delta_P \times \delta_H$



Fonte: Adaptado de Weng, 2016

### 3.1.2 Misturas poliméricas em solução

O parâmetro de interação  $\chi_{12}$ , acima relacionado na Equação (2), pode ser utilizado para a determinação dos HSPs de um mesmo polímero com relação a diversos solventes da mesma forma que dados de inchamento, por exemplo. Utilizando-se o sistema de Hildebrand,  $\chi_{12}$  pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\chi_{12} = \frac{V(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} + \beta \quad (8)$$

onde V é o volume molar do solvente,  $\delta$  é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, os índices subscritos 1 e 2 referem-se ao solvente e ao polímero, respectivamente, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta. A constante empírica  $\beta$  tornou-se necessária para sistemas poliméricos, como uma correção à entropia combinatória de Flory, e seu valor é cerca de 0,34. Acredita-se que ela possa estar associada a efeitos de volume livre do polímero. As relações se aplicam com mais correção a sistemas essencialmente não-polares. Quando se utiliza as relações de Hansen neste contexto,  $\beta$  torna-se desnecessária. (HANSEN, 2007)

A fim de incluir os efeitos polares e de ligações de hidrogênio, pode -se modificar a equação (8) para incluir os HSPs:

$$\chi_{12} = \frac{VA_{1,2}}{RT} \quad (9)$$

onde

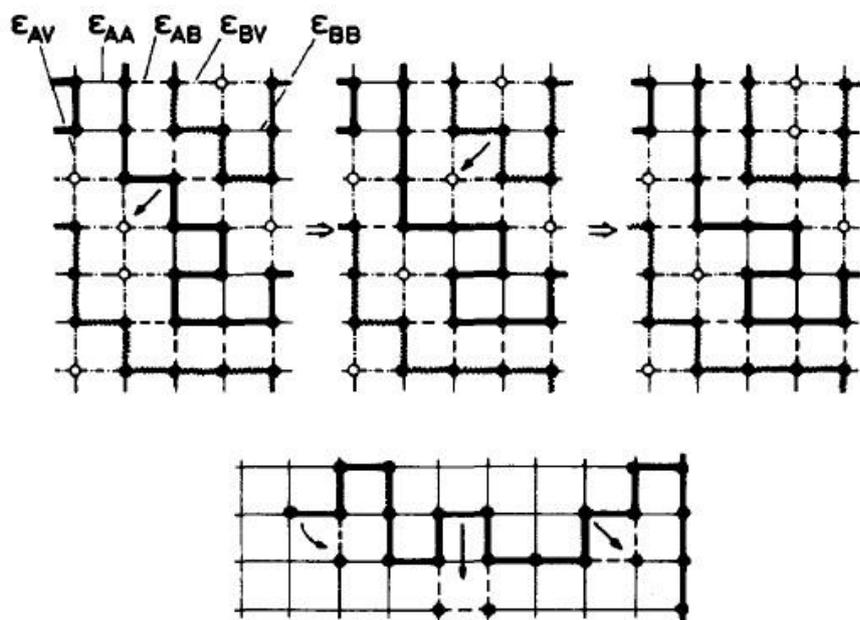
$$A_{1,2} = [(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + 0,25(\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + 0,25(\delta_{H1} - \delta_{H2})^2] \quad (10)$$

$\chi_{12}$  pode aumentar ou diminuir com a concentração do polímero. (PESCI, FREED, 1989; HANSEN, 2007)

Entretanto, quando se trata de soluções poliméricas, polímeros formam soluções muito distantes da idealidade com compostos de baixa massa molar. Além da avaliação de energias coesivas, muitos outros fatores devem ser levados em consideração, tais como a temperatura, massa molar do polímero, polidispersão, efeitos de volume livre, estruturas especiais e cristalinidade. (HANSEN, 2007)

Flory (1942) e Huggins (1942) contribuíram para a criação da teoria que se utiliza do modelo da rede para a melhor compreensão da dinâmica organizacional de polímeros em solução. A Figura 2 demonstra o modelo.

Figura 2: Ilustração esquemática do modelo de rede dinâmico de Flory-Huggins de uma mistura polimérica. Os sítios da rede tomados por unidades efetivas são indicados por pontos cheios, sítios da rede tomados por vacâncias são denotados por círculos vazios. As cadeias de A são denotadas por ligações grossas entre unidades efetivas, as cadeias de B por ligações onduladas. Ligações ao vizinho mais próximo entre unidades efetivas do mesmo tipo ( $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$ ) são denotadas por linhas retas finas, entre unidades efetivas de tipo diferente ( $\epsilon_{AB}$ ) por linhas quebradas. Interações entre unidades efetivas e vacâncias (as quais podem alternativamente ser interpretadas como moléculas de solvente) ( $\epsilon_{AV}$ ,  $\epsilon_{BV}$ ) são denotadas por linhas pontilhadas. A dinâmica é introduzida neste modelo como ilustrado na parte inferior da figura; movimentos aleatórios ocorrem pela movimentação de ligações no final das cadeias para novas posições, pela troca de duas ligações vizinhas, as quais formam um ângulo de 90°, e pelo movimento de manivela das três ligações vizinhas. Note que o último movimento nas redes cúbicas simples rotaciona as três ligações por um ângulo de 90°, em vez de 180°, mostrado na rede quadrada, e portanto cria novas ligações.



Utilizando-se este modelo, pode-se descrever o parâmetro de interação entre dois polímeros em uma mistura,  $\chi$ , como:

$$\chi = \frac{(z - 2)\Delta w}{k_B T} \quad (11)$$

onde  $z$  é o número de coordenação, ou posição na rede (sendo  $(z - 2)$  a quantidade de posições disponíveis),  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.  $\Delta w$  engloba todas as interações entre monômeros do sistema, podendo ser descrita por

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (12)$$

O parâmetro também pode ser descrito pela abordagem de parâmetros de solubilidade, utilizando-se no lugar de  $V$  nas Equações (8) e (9),  $V_{\text{seg}}$ , o volume de um segmento real de polímero. No entanto, este modelo é uma grande simplificação para sistemas poliméricos, quando as unidades efetivas devem ocupar espaços diferentes dentro da rede, por apresentarem volumes distintos (segmento de polímero x molécula de solvente, por exemplo). (FLORY, 1942; HUGGINS, 1942; PESCI, FREED, 1989)

A partir disso, chega-se a uma expressão que descreve um sistema de mistura polimérica, derivada da Equação (2):

$$\Delta G_m = RT \left( \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (13)$$

sendo  $N_1$  e  $N_2$  os graus de polimerização de cada polímero: se um dos valores for igual a 1, a equação é aplicável a uma solução polimérica; se ambos os valores forem iguais a 1, a equação é então aplicável a uma mistura de solventes. (FLORY, 1942; HUGGINS, 1942)

Para o caso de misturas envolvendo polímeros que estabelecem ligações de hidrogênio, Panayiotou (2013) vai um pouco além das teorias de Hansen e Flory-

Huggins, e descreve que a densidade de energia de solvatação,  $sed$  (*solvation energy density*), depende de parâmetros de solvatação parciais (*Partial Solvation Parameters, PSP*):  $\sigma_w$ , associado a interações fracas de van der Waals,  $\sigma_{pz}$ , associado a polaridade e refratividade de dipolos e elétrons, e  $\sigma_a$  e  $\sigma_b$ , associados a interações de acidez e basicidade. Tais grandezas estão relacionadas pela seguinte equação:

$$sed = \sigma_w^2 + \sigma_{pz}^2 + \sigma_a^2 + \sigma_b^2 \quad (14)$$

Em compostos homossolvatados (não apresentam ligação de hidrogênio ou podem apresentar ligação de hidrogênio intramolecular),  $sed = CED$ ; em compostos heterossolvatados (apresentam ligação de hidrogênio),  $sed \neq CED$ . O parâmetro de interação para um sistema de mistura polimérica binária (índices 2 e 3) em solução (o solvente corresponde ao índice 1),  $\chi_{1,23}$ , toma a seguinte forma, considerando-se o parâmetro de interação polímero-polímero,  $\chi'_{23}$ , obtido experimentalmente:

$$\chi_{1,23} = \phi_2\chi_{12} + \phi_3\chi_{13} - \phi_2\phi_3\chi'_{23} \quad (15)$$

Em face a todas as variáveis envolvidas nos processos de dissolução de polímeros para obtenção de misturas, torna-se imprescindível o profundo entendimento das estruturas químicas não só dos polímeros componentes, mas também do solvente ou misturas de solventes a serem empregados. Aliado a isso, deve-se também atentar aos fatores relacionados à dinâmica conformacional de cada cadeia polimérica.

### 3.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

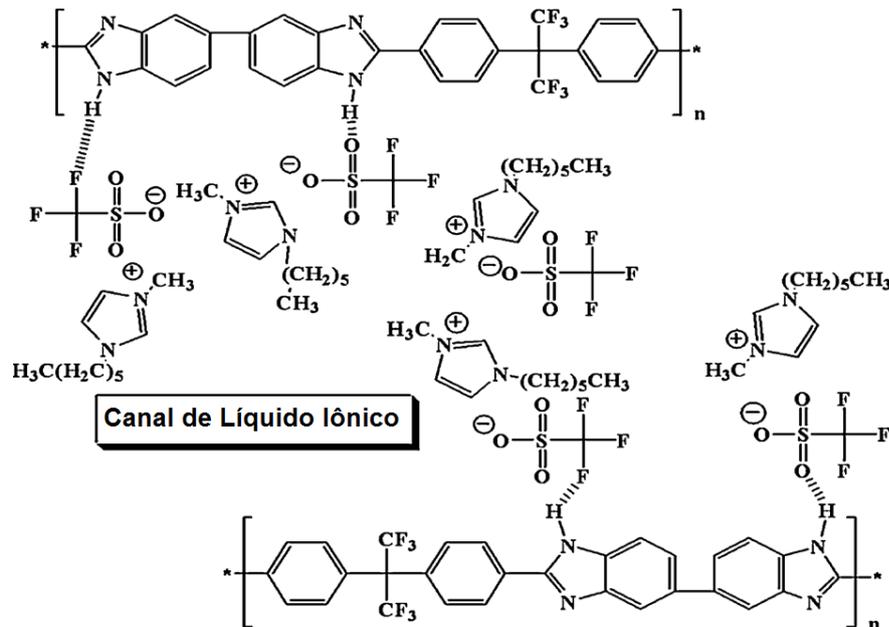
Esta nova classe de solventes é constituída por íons, e não moléculas. Entretanto, apresentam fraca interação interiônica, além de baixa energia de retículo cristalino, baixas temperaturas de fusão e baixa pressão de vapor (FRANZOI *et al.*, 2011).

Os ILs são basicamente eletrólitos formados pela combinação de um cátion assimétrico volumoso com um ânion fracamente coordenante, apresentando pontos de fusão geralmente inferiores a 100 °C e outras características interessantes, como serem líquidos em ampla faixa de temperatura, densidades elevadas, desprezível

inflamabilidade, baixa toxicidade, boas estabilidades química e térmica, habilidade catalítica, alta condutividade iônica e grande janela eletroquímica de potencial (FRANZOI *et al.*, 2011). Propriedades como ponto de fusão, densidade, viscosidade, condutividade iônica e miscibilidade em água podem ser ajustadas pela variação dos cátions e ânions de um IL (MASON, 2006; DZUDZA, MARKS, 2010; REITER *et al.*, 2013).

Por apresentarem estas características peculiares, os ILs têm a possibilidade de aplicação em diversas áreas. Os ILs podem ser substitutos de solventes orgânicos em uma série de reações de síntese orgânica, catálise mediada por metais de transição (heterogeneização de catalisadores homogêneos), reações com água (WELTON, 1999; ZHANG *et al.*, 2016); processos de extração, como o de metais de terras raras (BABA *et al.*, 2011); cromatografia; estudos eletroquímicos (FRANZOI *et al.*, 2011); têm a função de eletrólito em baterias ou PEMFCs (PADILHA *et al.*, 2010). A Figura 3 apresenta uma hipótese para o canal preenchido de líquido iônico, formado em uma membrana PBI impregnada com trifluormetanossulfonato de 1-hexil-3-metilimidazólio ([HMI][TfO]), que possibilita a condutividade protônica (WANG, HSU, 2010).

Figura 3: Hipótese do sistema de canal iônico PBI/[HMI][TfO]

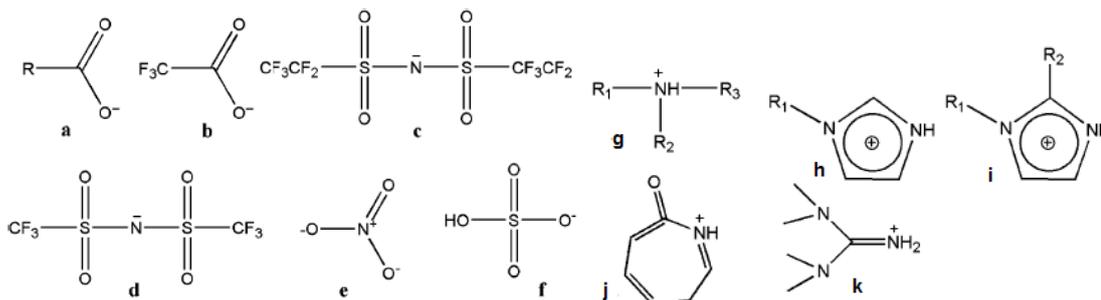


Fonte: Wang, Hsu, 2010

Os PILs apresentam características peculiares, que os diferencia dos outros ILs. A principal delas é a capacidade de transferência de prótons do ácido para a base, levando à presença de sítios doadores e aceptores de prótons, que por sua vez proporcionam uma rede de ligações de hidrogênio. (GREAVES, DRUMMOND, 2008)

Os PILs se formam através da transferência de um próton de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted, o que dá origem a um próton disponível para realizar ligações de hidrogênio (GREAVES, DRUMMOND, 2008). Alguns dos cátions e ânions mais encontrados nos PILs são demonstrados na Figura 4.

Figura 4: Ânions de PILs (a) carboxilatos, (b) trifluoracetato, (c) bis(perfluoretilsulfonil)imida (BETI), (d) bis(trifluormetanossulfonil)imida (TFSI), (e) nitrato, (f) sulfato de hidrogênio; e cátions (g) cátions de amônio primários, secundários ou terciários, (h) 1-alkilimidazol, (i) 1-alkil-2-alkilimidazol, (j) caprolactama, (k) 1,1,3,3-tetrametilguanidina



Fonte: Greaves, Drummond, 2008

Sua estabilidade térmica aumenta com a presença de ânions inorgânicos. No caso da tensão superficial, ela aumenta quanto mais coeso for o PIL (mais ligações de hidrogênio). Naturalmente, a viscosidade também dependerá destas interações íon-íon, com a contribuição também das interações de van der Waals. A condutividade iônica é governada pela mobilidade dos íons, a qual depende da viscosidade (MARTINEZ *et al.*, 2010) e número de portadores de carga, que por sua vez, dependem da massa molar, densidade e tamanho dos íons. Qualquer associação iônica irá causar um decréscimo da condutividade iônica através da diminuição do número de íons difusíveis disponíveis. Conseqüentemente, PILs com menos interações íon-íon e mais cargas deslocalizadas apresentarão maior condutividade iônica. Alguns PILs apresentam condutividade iônica comparável a de sistemas aquosos. Em geral, são solventes altamente polares. (GREAVES, DRUMMOND, 2008)

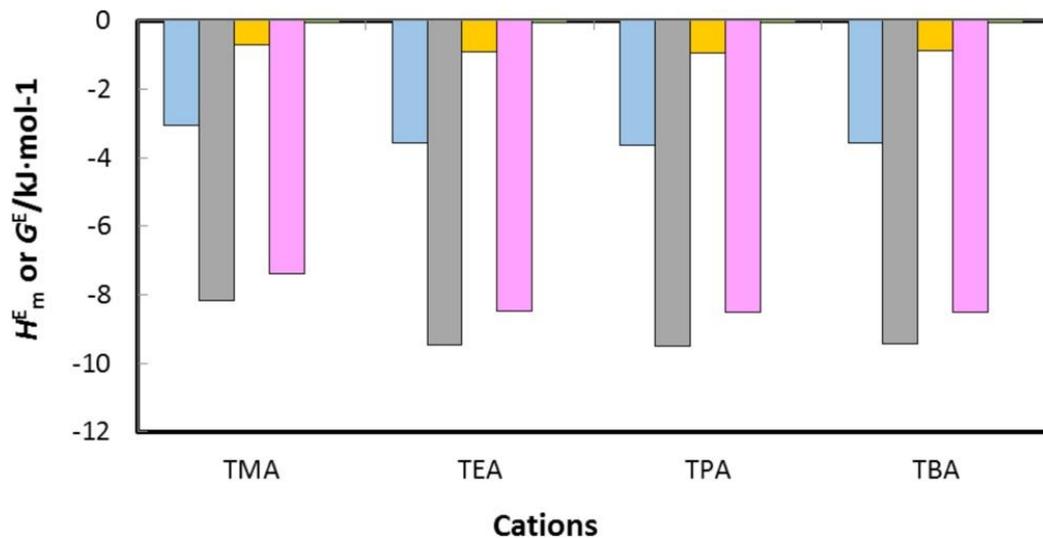
### 3.2.1 Cátions de amônio quaternário

Embora haja diversas aplicações para líquidos iônicos baseados no cátion de imidazol, os líquidos iônicos baseados em sais de amônio quaternário apresentam maior estabilidade eletroquímica quanto à redução e oxidação, e portanto podem ser considerados excelentes para eletrólitos em dispositivos de armazenamento e geração de energia, por exemplo. Estes compostos também tendem a apresentar viscosidades mais baixas e, conseqüentemente, maiores condutividades. (SHARMA, KASHYAP, 2015)

Embora haja diversas aplicações para ILs baseados em sais quaternários de amônio, pouco se sabe sobre suas propriedades termofísicas, em especial em associação com a água (bem como outros solventes). Sabe-se que a água se liga principalmente com o ânion. No entanto, o cátion também tem sua importância relativa. A presença de água afeta consideravelmente as propriedades dos ILs, tais quais viscosidade, polaridade e condutividade, ainda que em baixas concentrações, influenciando a eficiência de vários processos que ocorrem em ILs. O emprego de misturas binárias água / IL é crescente, principalmente em processos que envolvem membranas, destilação, e extração e purificação de biomoléculas e outros produtos de alto valor agregado. Faz-se necessário, portanto, compreender-se a natureza das interações entre a água e o IL para melhor elucidar as propriedades do último. Govinda e colaboradores (2015) estudaram certas propriedades de ILs através da combinação com a água. Foi observado que o empacotamento das espécies iônicas se dá de forma mais acentuada com a presença de água. Neste trabalho, foi avaliado o efeito do tamanho da cadeia alquílica: quanto maior for a cadeia, menor será a interação da água com o IL, devido a impedimentos estéricos, principalmente. A tendência de formação de ligações de hidrogênio é prejudicada. A partir disso, a água diminui a interação eletrostática entre o cátion e o ânion do IL, ao estabelecer ligações de hidrogênio com o ânion, formando um complexo com o IL. A Figura 5 apresenta um gráfico que traduz os fenômenos em termos de energias de interação, sendo todos os ILs baseados no ânion hidróxido, e os cátions tetrametilamônio, tetraetilamônio, tetrapropilamônio e tetrabutylamônio (TMA, TEA, TPA e TBA, respectivamente). Nota-se a natureza entrópica do processo, uma vez que se esperaria a tendência inversa.

Resultados similares foram demonstrados para a associação de ILs com cátions de amônio alifáticos e álcoois, através de experimentos de tensão superficial (DOMANSKA, POBUDKOWSKA, ROGALSKI, 2008).

Figura 5: Total de energia livre de Gibbs de excesso previsto,  $G^E$  (barras azuis), e  $H^E$  (barras cinza) da mistura binária água-IL a 25 °C, em termos da contribuição de  $H_{MF}^E$  (entalpia de desproporcionamento) (barras amarelas),  $H_{HB}^E$  (entalpia de ligações de hidrogênio) (barras rosa), e  $H_{vdW}^E$  (entalpia de van der Waals) (barras verdes) para a entalpia de excesso total,  $H^E$



Fonte: Govinda *et al.*, 2015

Uma escolha adequada de IL é aquele composto em que a atração cátion-ânion seja fraca, em contrapartida a, por exemplo, ânions fortemente coordenantes como o cloreto e o acetato, que induzem a alta viscosidade, baixos coeficientes de difusão, e pontos de fusão mais altos. Compostos desse tipo tendem a formar agregados iônicos. Além disso, o tamanho e o formato dos íons também influenciam o comportamento destes compostos. Íons maiores apresentam pontos de fusão mais baixos. Interações  $\pi$ - $\pi$  tendem a aumentar o ponto de fusão e diminuir a mobilidade iônica. Contudo, o mais importante para dispositivos eletroquímicos é a faixa onde o IL se apresenta no estado líquido. Tal fator é determinado principalmente pela assimetria do cátion. Os cátions mais eficientes tendem a apresentar cargas deslocalizadas e centros de carga mais impedidos: em cátions de amônio, o centro de carga encontra-se predominantemente no nitrogênio, que é protegido por grupamentos alquila. (ANDREEVA, CHABAN, 2016)

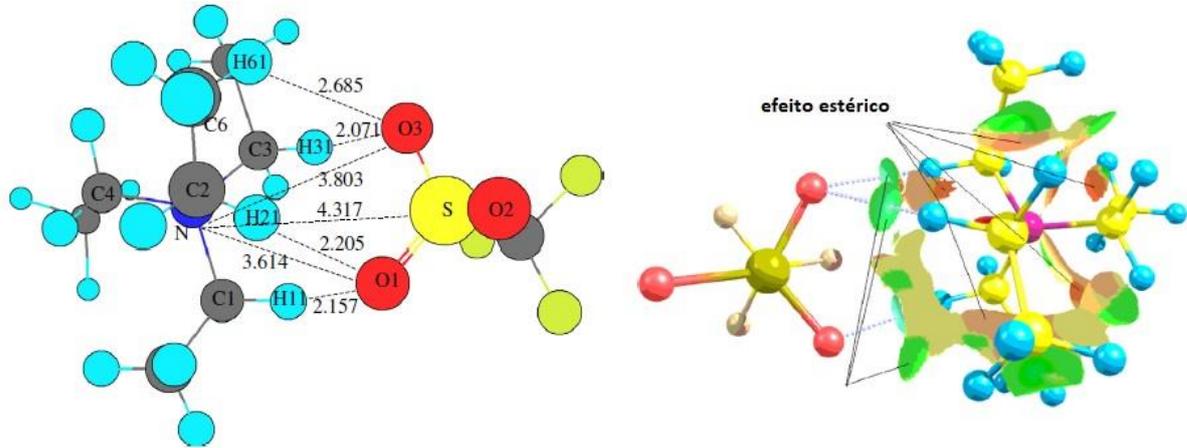
Há ainda diversas outras aplicações para ILs baseados em cátions de amônio, devido a suas notáveis propriedades. Eles podem ser utilizados para quebrar o azeótropo de misturas álcool-alcano (ARANDA, GONZÁLEZ, 2014); Couadou e colaboradores (2013) demonstraram que, tanto puros, quanto quando combinados com solventes orgânicos, ILs baseados em sal de amônio quaternário apresentam melhor condutividade que ILs análogos, baseados em cátion de sulfônio: a este fenômeno atribuiu-se a presença do próton lábil no IL prótico de sal de amônio; podem ser empregados na produção de petróleo, como agentes de desidratação para o óleo cru (FLORES *et al.*, 2014); também para aplicação em óleo cru, porém como agente desemulsificante, Atta e colaboradores (2016) sintetizaram um IL anfifílico, o tosilato de octadecilamônio etoxilado, que apresentou interações preferenciais do tipo  $\pi$ - $\pi$  em detrimento a ligações de hidrogênio, revelando uma melhoria no desempenho do processo; em processos industriais, como captura de CO<sub>2</sub>, apresentam-se como solventes não só mais eficientes, mas também mais atraentes ecologicamente, quando comparados a solventes orgânicos (PRIVALOVA *et al.*, 2012).

### 3.2.2 O ânion triflato

O ânion triflato, ou trifluormetanossulfonato, é a base conjugada do ácido tríflico (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H). Sendo o ácido tríflico excepcionalmente forte, assume-se que a transferência de prótons para uma base (reações ácido-base de Brønsted) se dá de maneira completa, sobretudo quando a base é fraca, que é o caso de aminas, em geral. Portanto, os ILs baseados no ânion triflato tendem a apresentar boa estabilidade. A interação do triflato com amônio quaternário ocorre através da coordenação do próton ácido do amônio pelo átomo de enxofre. Há formação de ligação de hidrogênio entre os átomos de oxigênio do sulfato e o próton ácido. Com isso, existe uma intensa transferência de carga entre o cátion e o ânion, e, conseqüentemente, consideráveis movimentos correlacionados nesses PILs: a condutividade iônica tende a ser menor do que o esperado. A Figura 6 apresenta um exemplo similar, porém com um cátion de amônio quaternário. O impedimento estérico dos grupamentos ligados ao terminal amônio são evidenciados. Este conjunto de propriedades confere a este tipo de PIL aplicabilidade promissora enquanto eletrólitos em sistemas eletroquímicos, especialmente como condutores de prótons em células

a combustível de eletrólito polimérico (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*, PEFC). (NASRABADI, GELB, 2016)

Figura 6: Estrutura otimizada do  $[N(C_2H_5)_4][CF_3SO_3]$



Fonte: Adaptado de Lü *et al.*, 2014

Apesar de todas as interações acima descritas, as interações coulombianas são o principal elo cátion-ânion em um IL. Pode ocorrer também a formação de nanodomínios de polaridades diferentes, que se tornam mais evidentes com o aumento da cadeia alquílica. No caso de ILs baseados em triflato, outros tipos de nanoestruturas foram também observados, uma vez que as interações entre átomos de flúor promovem empacotamento cristalino. A todas estas interações, aliam-se ainda efeitos entrópicos: os íons podem se encontrar livres, em um par iônico com seu contra-íon, ou ainda, podem estar formando um grande agregado iônico. Isso resulta em uma rica fenomenologia de transições de fase. (FARIA, RIBEIRO, 2015)

Segundo Moreno e colaboradores (2013), o triflato geralmente apresenta altos coeficientes de difusão, maiores que os de outros ânions fluorados, além de hidrofobicidade e mais baixo custo, quando usados na formação de ILs. Contudo, ILs baseados em triflato tendem a apresentar estabilidade eletroquímica inferior. Sua aplicação em diversas áreas, como extração, processos catalíticos, dispositivos eletroquímicos e eletrodeposição, entre outros, mostrou uma maior facilidade em seu processamento e reciclagem.

### 3.3 TIPOS DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Eletrólitos poliméricos são, na maior parte das vezes, utilizados como membranas, que segundo Cui e colaboradores (2014), têm papel extremamente importante no futuro das sociedades, principalmente pela escassez da água e consumo de energia que estão por vir. Para tanto, os polímeros a serem utilizados para tal finalidade precisam apresentar boa capacidade de formação de filme, altas estabilidades mecânica, química e térmica e um bom balanço entre permeabilidade e seletividade. Constituem a classe de eletrólitos poliméricos, principalmente, os polieletrólitos, compósitos poliméricos ou ainda polímeros com a presença de agentes dopantes incorporados. (LUFRANO *et al.*, 2013)

Liu e colaboradores (2014), a fim de obter melhor seletividade em membranas de nanofiltração, desenvolveram um material baseado em um suporte de polissulfona poroso, revestido da mistura polimérica poli(álcool vinílico) (PVA) / poli(p-estireno sulfonato de sódio) (PSSNa), como substituto às membranas de poliamida comerciais. O PVA, além de proporcionar boas resistências química e mecânica, apresenta permeabilidade a sais por exclusão de tamanho. O polieletrólito PSSNa tem então o papel de adicionar a esta propriedade, uma densidade eletrônica superficial, capacitando o material a também excluir espécies de mesma carga.

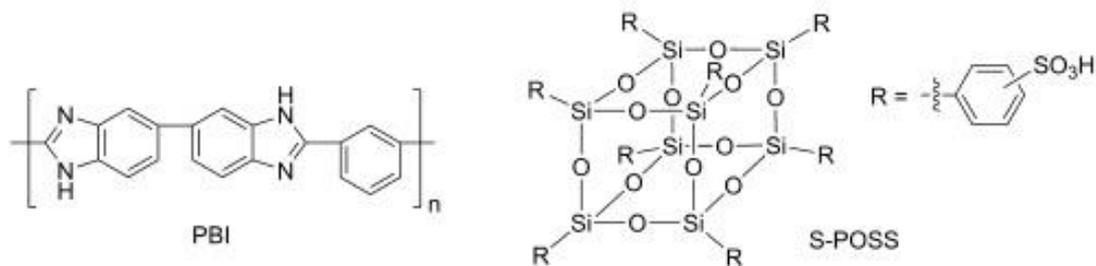
O Nafion é um material polieletrólito fundamental na área de células a combustível. Além de ser o material mais utilizado em membranas empregadas em dispositivos comerciais, sua estrutura especial serve como referência nos estudos da área. Membranas baseadas em Nafion 117, fabricadas com tamanho de poro maior, e com o aumento da temperatura (somente até 70 °C), devem produzir energia de forma mais eficiente. Apoiando-se no modelo de sua estrutura enquanto hidratadas, membranas foram avaliadas por estudos de transporte de espécies iônicas, em solução de cloreto de lítio (CATALANO, BENTIEN, 2014).

Membranas baseadas em poliamida foram sintetizadas por Dahi e colaboradores (2014), com a finalidade de aplicação em células a combustível em altas temperaturas (> 80 °C). Tais membranas foram dopadas com líquidos iônicos próticos hidrofílicos.

Medidas de condutividade protônica apontaram bons resultados, que mostraram-se ainda melhores com o aumento da temperatura.

Também com a mesma finalidade, membranas baseadas no compósito polibenzimidazol (PBI) / oligosilsesquioxano poliédrico sulfonado (S-POSS) (Figura 7) apresentaram bons valores de condutividade protônica quando dopadas com ácido fosfórico, tanto em condições anidras, quanto em condições umidificadas, nas temperaturas de 120 a 180 °C. (Aili *et al.*, 2014)

Figura 7: A estrutura química do PBI e do S-POSS



Fonte: Aili *et al.*, 2014

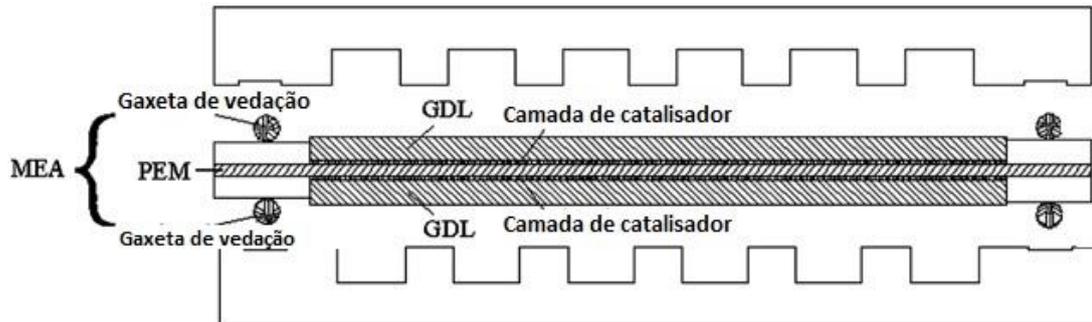
### 3.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível (*Fuel Cells*, FC) são utilizadas há décadas para a geração de energia devido a sua alta eficiência elétrica. Segundo Lemmon (2015), elas apenas não são mais largamente utilizadas por causa do alto custo em relação a dispositivos de combustão interna (\$ 3000/kW versus \$1000/kW). Perante os impactos ambientais negativos trazidos pelos combustíveis fósseis, as FCs atraem bastante interesse, principalmente pelo baixo caráter poluente que apresentam (DAFALLA, JIANG, 2017).

FCs são classificadas segundo seu eletrólito e combustível de alimentação. O coração de uma FC é seu eletrólito, geralmente montado no conjunto membrana-eletrólito (*Membrane Electrode Assembly*, MEA). O combustível é oxidado no anodo sendo convertido galvanicamente. O oxidante é reduzido no catodo. Em um caso específico a PEMFC apresenta um eletrólito que consiste em uma membrana de eletrólito polimérico (*Polymer Electrolyte Membrane*, PEM) (Figura 8). Vastamente utilizado em aplicações móveis e portáteis, este dispositivo se utiliza de prótons (H<sup>+</sup>) como íon de transporte. Sua operação se dá tipicamente abaixo de 100 °C, eliminando a

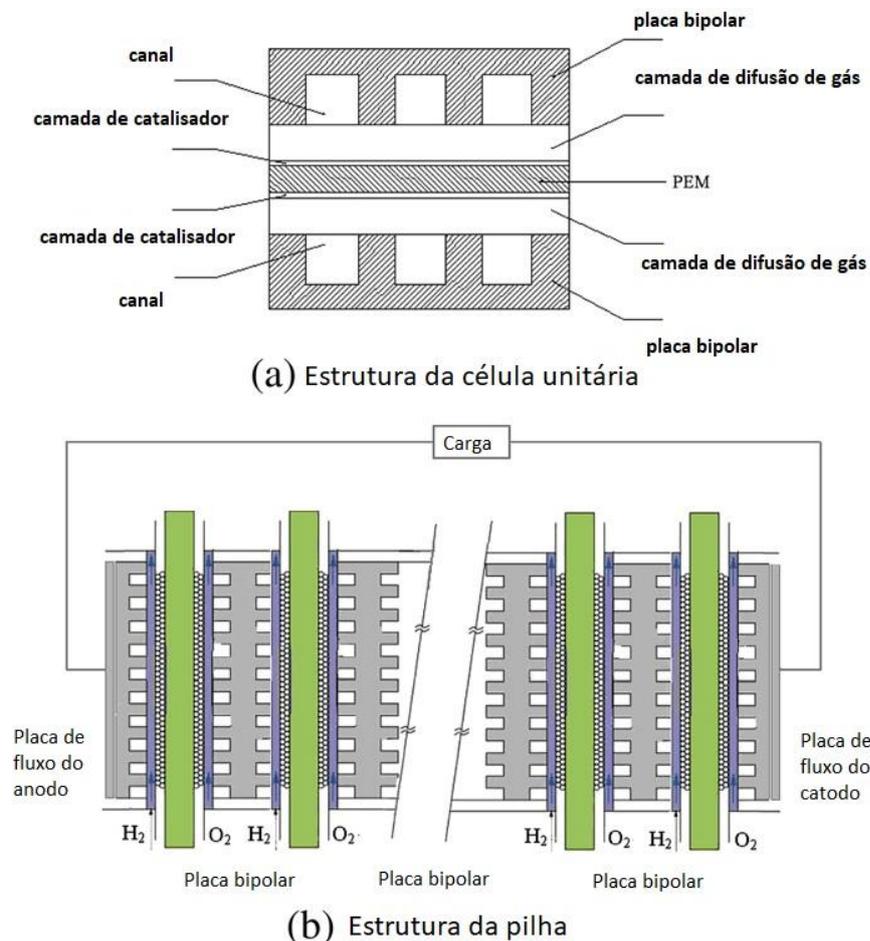
necessidade de manuseio de líquidos corrosivos e/ou explosivos. PEMFCs podem gerar altas densidades de potência, cerca de  $1,0 \text{ W por cm}^2$  de área transversal, além de altas densidades de corrente ( $> 1,0 \text{ kAcm}^{-2}$ ) em alta eficiência relativa ou tensão de célula unitária ( $> 0,65 \text{ V}$ ). A Figura 9 mostra um dispositivo completo que é formado por uma pilha de células unitárias. (SCOTT, XU, WU, 2013)

Figura 8: Estrutura do conjunto membrana-eletrodo



Fonte: Adaptado de Ye, Zhan, 2013

Figura 9: Diagrama esquemático da célula a combustível

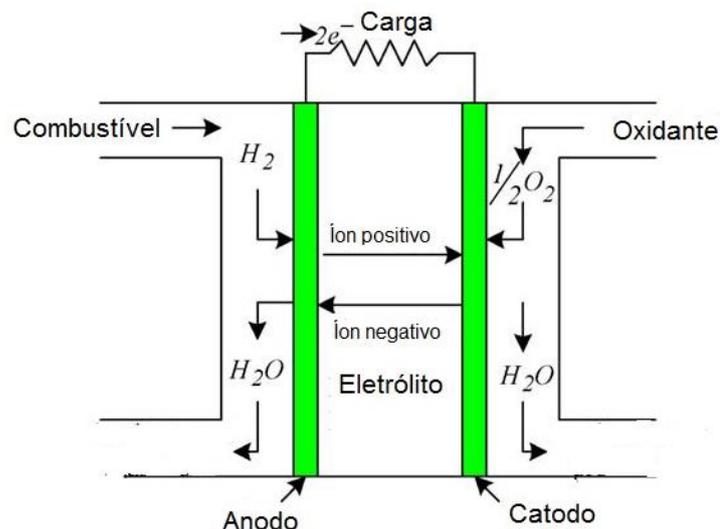


Fonte: Adaptado de Ye, Zhan, 2013

### 3.4.1 PEMFC: o dispositivo

A célula a combustível é um sistema eletroquímico que converte a energia química de um combustível em energia elétrica. É constituída basicamente de uma camada de eletrólito em contato com um anodo e um catodo poroso em cada lado, conforme ilustrado na Figura 10. A unidade é alimentada continuamente por um combustível no compartimento anódico (eletrodo negativo), enquanto o oxidante (oxigênio ou ar) é alimentado no compartimento catódico (eletrodo positivo) (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).

Figura 10: Esquema geral de uma célula a combustível



Fonte: Kirubakaran, Jain, Nema, 2009

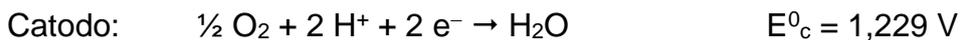
As reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos quando estes são conectados externamente. Os elétrons liberados no processo de oxidação no anodo fluem pelo circuito estabelecido em direção ao catodo, produzindo a corrente elétrica.

Funcionamento de uma célula a combustível ácida:

1. O hidrogênio se dissocia na superfície catalítica do eletrodo anódico, formando prótons ( $H^+$ ) e elétrons.
2. Os prótons migram através do eletrólito polimérico para a superfície catalítica catódica (PEMFC).

3. Simultaneamente, os elétrons do anodo ( $e^-$ ) movem-se através de um circuito externo em direção ao catodo, produzindo energia elétrica.
4. O oxigênio, prótons e elétrons combinam-se na superfície catalítica do catodo formando água.

Reações que ocorrem na célula:



Reação equivalente:



Os materiais dos eletrodos da célula a combustível são inertes, ou seja, não são consumidos durante a reação, mas têm propriedades catalíticas que aceleram a eletro-redução e a eletro-oxidação dos reagentes (HOOGERS, 2003).

O combustível, tal como hidrogênio, metanol, hidrocarbonetos, gás natural, entre outros, proveniente de qualquer tipo de fonte, segundo Hotza e colaboradores (2008), é geralmente alimentado no anodo na forma gasosa ou líquida. O oxidante é, na maioria das vezes, o ar, e é alimentado no catodo.

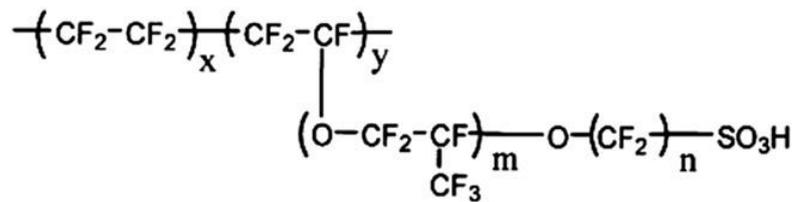
### 3.4.2 Membranas de troca protônica

A membrana eletrolítica é um dos componentes mais importantes da célula a combustível do tipo PEMFC. A membrana desempenha funções essenciais na célula, como barreira para evitar a mistura entre o combustível e o agente oxidante (oxigênio ou ar), e como eletrólito, transportando os prótons do anodo para o catodo.

Atualmente a membrana polimérica condutora de íons de referência é o Nafion<sup>®</sup>, produto fabricado pela DuPont. Conforme já mencionado, o Nafion<sup>®</sup> é um polímero perfluorsulfônico ramificado, constituído basicamente de um esqueleto principal perfluorcarbono e cadeias laterais perfluoradas de menor extensão ligadas à cadeia principal por meio de grupos éter. As cadeias laterais possuem grupos sulfônicos, que conferem um caráter hidrofílico local; enquanto o esqueleto principal de perfluorcarbono tem o caráter hidrofóbico. Assim, o sucesso do Nafion<sup>®</sup> está na

estabilidade térmica e na estabilidade química, bem como na boa distribuição em escala nanométrica das fases hidrofílicas e hidrofóbicas, que conferem boa estabilidade mecânica e dimensional, além de boa condutividade iônica (PERLES, 2008). Existem ainda outras membranas de excelência como Flemion, Aciplex e Dow, todas com estrutura similar ao Nafion<sup>®</sup>, conforme a Figura 11 (PEIGHAMBARDoust; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010).

Figura 11: Estrutura dos polímeros perfluorados mais utilizados em PEMFCs



|                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| Nafion <sup>®</sup> 117 | $m \geq 1, n=2, x=5-13.5, y=1000$ |
| Flemion <sup>®</sup>    | $m=0, 1; n=1-5$                   |
| Aciplex <sup>®</sup>    | $m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14$         |
| Dow                     | $m=0, n=2, x=3.6-10$              |

Fonte: Peighambardoust, Rowshanzamir, Amjadi, 2010

O Nafion<sup>®</sup> é o material de referência para o emprego em células a combustível por ser o mais largamente utilizado na confecção das membranas de troca protônica de dispositivos comerciais. No entanto, ele apresenta alto custo para aplicações em larga escala e ainda a limitação na faixa de temperatura de operação: é necessário que este material esteja extremamente hidratado para realizar a condução iônica, e em temperaturas superiores a 100 °C, o mesmo apresenta severa desidratação (JAGUR-GRODZINSKI, 2007; PENG *et al.*, 2011). A fim de se alcançar a viabilidade econômica desta tecnologia, além de faixas de temperatura de operação mais altas para este tipo de célula a combustível, faz-se necessária a busca por novos materiais poliméricos ou híbridos.

É importante então que as membranas apresentem as seguintes características (PERLES, 2008):

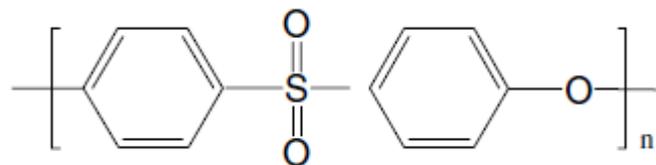
1. Estabilidade química e eletroquímica nas condições de operação da célula;
2. Boa resistência mecânica, estabilidade dimensional e estabilidade térmica nas condições de operação;

3. Bom contato interfacial com os componentes da célula. O oxigênio, prótons e elétrons combinam-se na superfície catalítica do catodo formando água;
4. Bom transporte de água (ou meio de troca iônica) para evitar secagem localizada;
5. Alta condutividade protônica;
6. Nenhuma condutividade eletrônica;
7. Baixa permeabilidade ao redutor e ao oxidante ( $H_2 / O_2$ ).

Com o objetivo de contornar o custo e faixa de temperatura de operação desvantajosos das membranas de Nafion<sup>®</sup>, muitos estudos têm sido realizados em busca de novos materiais poliméricos para a aplicação em PEMFCs. Materiais que têm tido muito bom desempenho como substitutos ao Nafion<sup>®</sup> são polímeros de engenharia, à base de hidrocarbonetos não fluorados, com anéis aromáticos presentes em seu esqueleto, os poliarilenos, e com a presença de grupamentos sulfônicos ligados à cadeia principal, como é o caso, principalmente, da poli(éter éter cetona) sulfonada (sPEEK), da polissulfona sulfonada (sPSU), e das poliimidaz sulfonadas (sPI). (PEIGHAMBARDOUST; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010).

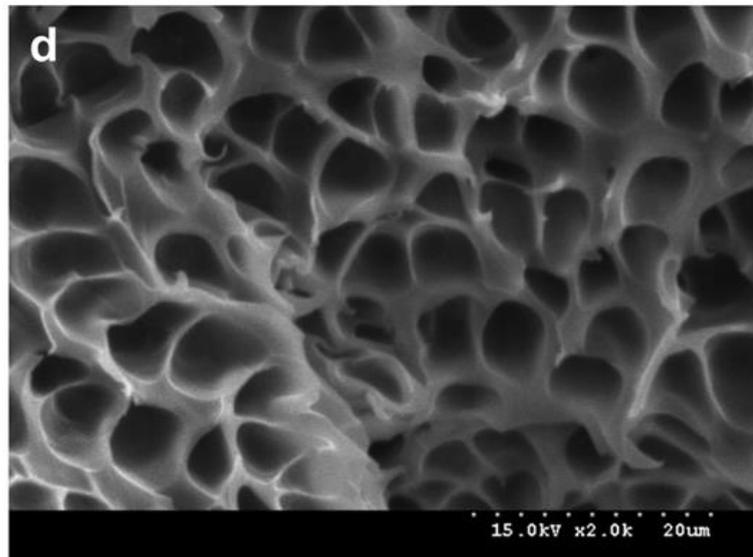
De acordo com Kim e colaboradores (1999), os poliarilenos, em especial o PES (Figura 12), apresentam propriedades essenciais para aplicação em PEMFC, tais como boa capacidade de formar filme (PHELANE, *et al.*, 2014; YI *et al.*, 2010), altas estabilidades mecânica (LU *et al.*, 2005) e térmica, alta resistência à oxidação e hidrólise catalisada por ácido (KANG *et al.*, 2003), e ainda disponibilidade comercial, sendo relativamente baratos. Além disso, o PES é um polímero amorfo de alta rigidez ( $T_g \approx 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ), geralmente utilizado em aplicações como nanofiltração (BLANCO; NGUYEN; SCHAETZEL, 2002), ultrafiltração (ZHAO *et al.*, 2013; KIM; CHOI; TAK, 1999; QU *et al.*, 2010), dessalinização de águas, separação de gases, entre outras.

Figura 12: Estrutura do PES



Alguns esforços têm sido feitos na área de PEMFCs com aplicação de membranas baseadas em PES. Dai e colaboradores (2007) desenvolveram membranas de polietersulfona sulfonada (sPES) com diferentes graus de sulfonação. Wen e colaboradores (2009) também desenvolveram membranas de sPES, porém com BPO<sub>4</sub> incorporado, para aplicação em PEMFC em altas temperaturas. A Figura 13 mostra a formação de poros que favorecem a condutividade do material. Em outro trabalho explorando sPES, Hasanabadi, Ghaffarian e Hasani-Sadrabadi (2011) incorporaram nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à matriz polimérica, a fim de alinhar os canais de condução presentes no material, preparado sob campo magnético.

Figura 13: Micrografias de SEM da seção transversal de membrana compósita: sPES/BPO<sub>4</sub> 30%



Fonte: Adaptado de Wen *et al.* (2009)

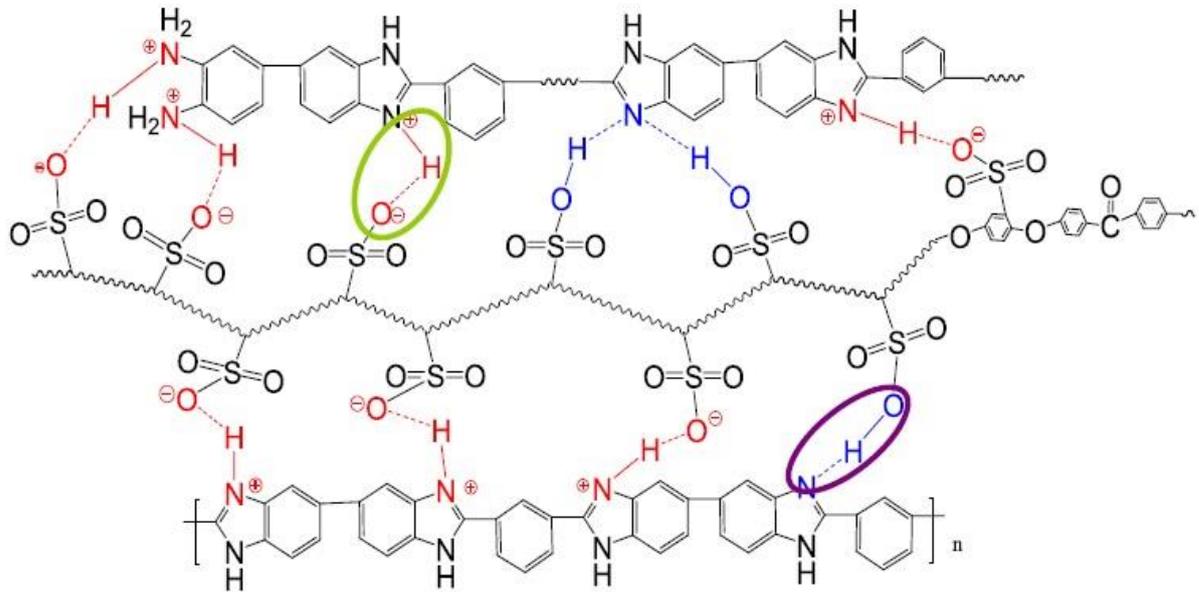
Contudo, o uso de polímeros sulfonados é limitado pela perda em propriedades térmicas e mecânicas. A fim de contornar tal situação, cargas inorgânicas podem ser incorporadas à matriz polimérica. Para formar uma membrana de matriz mista, uma zeólita foi adicionada à matriz de PES neutro, resultando em uma espuma. O material poroso apresentou adsorção de água muito próxima ao Nafion<sup>®</sup>, porém mantendo excelentes estabilidades térmica e mecânica. (BORDUIN, LI, 2017)

Um dos polímeros mais estudados como substituto do Nafion<sup>®</sup> é o PEEK sulfonado (sPEEK). Como todos os poliarilenos, o sPEEK apresenta excelentes estabilidades térmica, mecânica e química e baixo custo. Graças aos grupamentos sulfônicos

pendentes neste material, é possível que ocorra a separação de microfases e, juntamente com a dissociação de prótons, a promoção de condutividade protônica. Para se alcançar o desempenho do Nafion<sup>®</sup>, faz-se necessário o alto grau de sulfonação (*Degree of Sulfonation*, DS) deste material. O alto DS aumenta bastante a condutividade do material, mas em contrapartida, suas propriedades mecânicas são comprometidas, proporcionando inchamento excessivo, ou até mesmo dissolução em água. O grande foco dos trabalhos nesta área é justamente como balancear estas duas propriedades. (HOU *et al.*, 2013)

Song e colaboradores (2016) desenvolveram membranas a partir da mistura do sPEEK com o PBI. A interação com o PBI, sugerida pela Figura 14, promoveu maior estabilidade mecânica ao sPEEK com alto DS. Membranas de sPEEK reticuladas foram sintetizadas, usando uma mistura de agentes de reticulação e irradiadas com feixe de elétrons. Por espalhamento de raios-X, foi demonstrado o aumento da distância entre os domínios iônicos hidratados do material com o aumento da concentração de agentes de reticulação, causando a diminuição na condutividade. Contudo, os materiais puderam ser empregados a 180 °C (SONG *et al.*, 2014). Legrand e colaboradores (2012) demonstraram a importância da estequiometria dos gases alimentados a uma FC com membrana de sPEEK; em comparação com o Nafion<sup>®</sup>, o sPEEK apresenta hidratação mais heterogênea, e coeficientes de difusão mais baixos para a água. Na mistura do sPEEK com terpolímero fluorado, reticulada com diaminas, atingiu-se o valor de  $4,3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a 140 °C, e baixa umidade relativa (CAMPAGNE *et al.*, 2015). Hande e colaboradores (2011) demonstraram que a presença de uma argila organofílica atuando como pseudo-reticulante promove não só aumento de módulo de Young e estabilidade térmica ao sPEEK, mas ainda aumento na estabilidade química, evidenciado pelo teste com reagente de Fenton. No entanto, as condutividades apresentam decréscimo de 60 para cerca de  $10 \text{ mS cm}^{-1}$ . Também utilizando carga inorgânica, Wu e colaboradores (2012) foram capazes de alcançar melhorias nas propriedades condutoras do sPEEK. Neste caso, foram sintetizadas esferas de titânia funcionalizadas com amino-ácido. Por ter o amino-ácido tanto grupamentos doadores (-COOH) como receptores (-NH<sub>2</sub>) de prótons, formou-se um ambiente de tampão contra as flutuações de pH dos arredores, o que manteve os sítios de transporte sempre disponíveis no material.

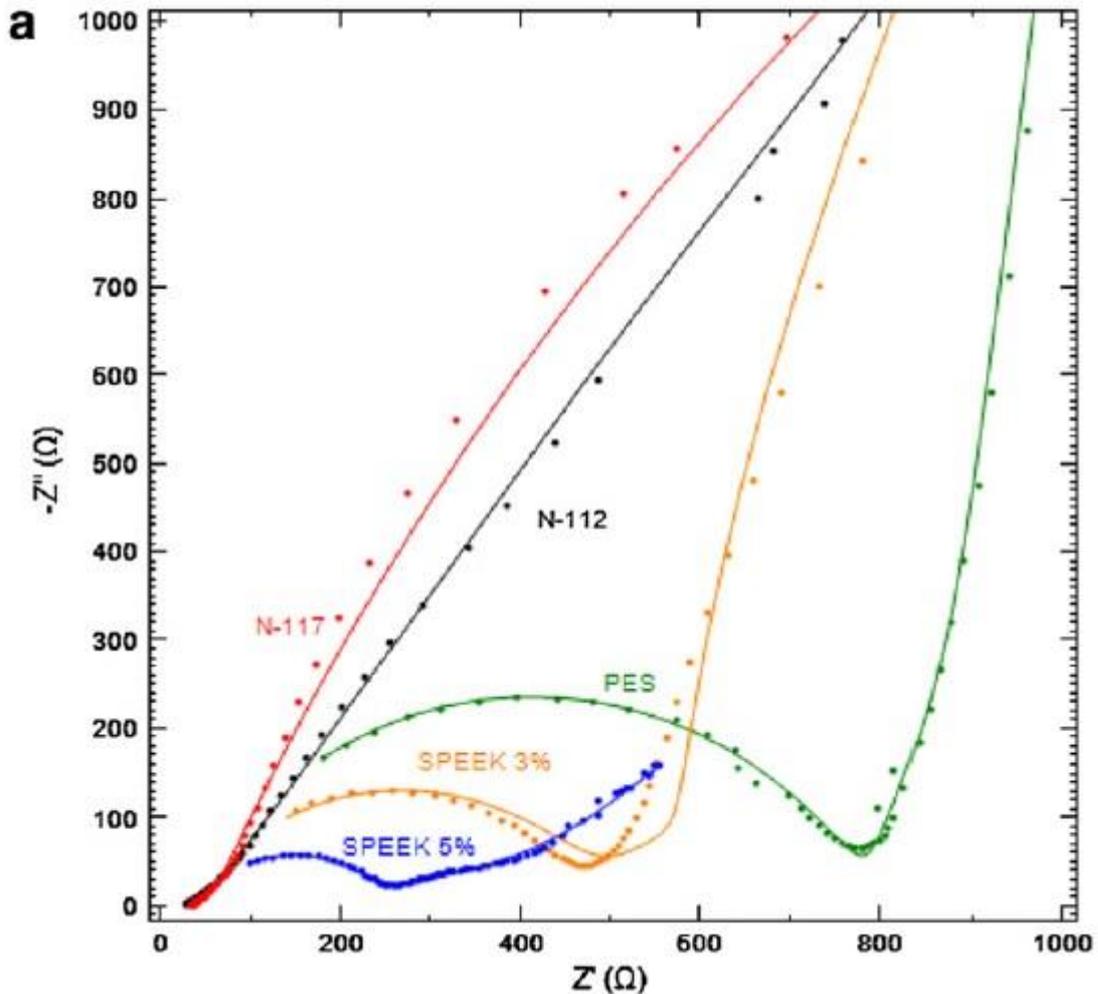
Figura 14: Estrutura das membranas compósitas sPEEK/PBI



Fonte: Song *et al.*, 2016

Outra solução potencial para a questão do inchamento excessivo do sPEEK é a mistura com o PES. Suas estruturas químicas similares sugerem boa compatibilidade. As excelentes propriedades mecânicas e térmicas do PES podem se tornar um reforço favorável ao sPEEK (SENGÜL *et al.*, 2009). A mistura do sPEEK com o PES fenolftaleína (20 % (m/m)) mostrou boa miscibilidade entre os dois. O grau de inchamento não superou 30%, e os valores de condutividade superaram os do Nafion® (GAO, LIU, LI, 2015). A partir de uma mistura de sPEEK / PES (70/30 % (m/m)), Wei e colaboradores (2010) alcançaram valores superiores ao do Nafion® ( $\approx 100 \text{ mScm}^{-1}$ ) em condutividade, para um DS = 68% para o sPEEK. A Figura 15 mostra curvas de Nyquist típicas para o sistema baseado na mistura sPEEK / PES, em comparação com o Nafion®.

Figura 15: Determinação da resistência eletroquímica das membranas sPEEK / PES, comparadas ao Nafion-112 e Nafion-117



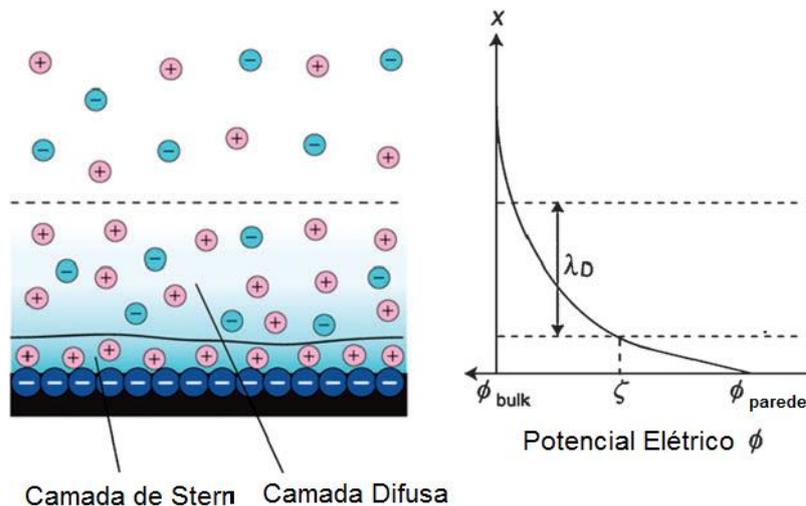
Fonte: Adaptado de Lim *et al.*, 2012

### 3.5 TRANSPORTE DE ÍONS EM ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Quando se trabalha com eletrólitos poliméricos, pensa-se na formação de nanocanais em sua morfologia. Guan e colaboradores (2014) atestam que, ao se confinar uma solução eletrolítica em um canal, que neste caso possui carga superficial, os contra-íons, espécies com carga oposta a da superfície, se acumulam em torno desta superfície, enquanto os co-íons, de mesma carga da superfície, são repelidos. Conforme o aumento da distância em um canal, em relação a esta superfície, ocorre um decréscimo no potencial elétrico proveniente da superfície, até o valor do meio da solução, nulo. Esta distância é chamada de comprimento de Debye,  $\lambda_D$ , que será menor quanto maior for a concentração de contra-íons, ou seja, força iônica, no

eletrólito, variando, tipicamente, de 1 a 100 nm; o potencial gerado pela superfície (camada de Stern) é chamado de potencial  $\zeta$ . A região delimitada por  $\lambda_D$  é a camada difusa, ou dupla camada elétrica (Figura 16), onde efeitos osmóticos naturais da difusão, como o arraste, se somam ao efeito exercido pelo potencial elétrico da superfície carregada. A presença dos contra-íons nesta região gera uma blindagem da superfície carregada a outras espécies que estejam além de  $\lambda_D$ . No entanto, se um canal apresenta dimensões de mesma ordem de grandeza ou inferiores ao comprimento de Debye, este efeito pode ser ignorado, e as condutividades de íons características da região do comprimento de Debye e do meio se sobrepõem.

Figura 16: Esquema de uma dupla camada elétrica (esquerda) e perfil de potencial elétrico normal à parede negativamente carregada (direita)



Fonte: Daiguji, 2010

A condutividade iônica pode ser definida por uma equação do tipo

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T}\right) \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (16)$$

onde  $E_A$  é a energia de ativação para movimentos iônicos,  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial e  $T$  é a temperatura. Ao se descrever a condutividade iônica para íons individuais, pode-se utilizar a equação

$$\begin{aligned} \sigma &= z_i n_i e \mu_i \\ &= 10^{-3} z_i e \mu_i N_A c_i \end{aligned} \quad (17)$$

onde, se considerando o íon  $i$ ,  $z_i$  é a valência,  $n_i$  é o número de partículas móveis por unidade de volume,  $e$  é a carga elementar,  $\mu_i$  é a mobilidade iônica,  $N_A$  é o número de Avogadro, e  $c_i$  é a concentração. A condutividade total em um sistema é obtida pela simples soma de todas as contribuições. (MCGEEHIN, HOOPER, 1977)

A mobilidade iônica  $\mu_i$  pode ser definida como a razão entre a velocidade de arraste de uma partícula carregada e o campo elétrico exercido sobre ela, se relacionando ao coeficiente de difusão pela equação de Nernst-Einstein (GUAN, 2014)

$$\mu_i = \frac{eD_i}{k_B T} \quad (18)$$

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão do íon,  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura. Segundo McGeehin e colaboradores (1977), o coeficiente de difusão é a constante que relaciona o fluxo de difusão ( $J$ ) ao gradiente de concentração que representa a força motriz deste fenômeno (1ª Lei de Fick)

$$J = -D\nabla c \quad (19)$$

e segue também uma relação do tipo Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (20)$$

Pode ser melhor entendido como a medida da facilidade com a qual íons termicamente ativos se movem através de uma rede.

Outra grandeza de suma importância que deve ser abordada em estudos deste tipo é o número de transferência, ou transporte,  $t^i$ , geralmente determinado por métodos eletroquímicos, em associação com ressonância magnética nuclear (NMR) (ZUGMANN *et al.*, 2011), e que pode ser definido como a fração da corrente total que um dado íon carrega através do eletrólito, sendo que o somatório de todos os números

de transferência deve ser igual à unidade. Por exemplo, no caso de um sal composto de íons monovalentes

$$t^{\pm} = \frac{\mu_{\pm}}{\mu_{+} + \mu_{-}} \quad (21)$$

onde  $\mu_{\pm}$  é a mobilidade do cátion ou do ânion, dependendo de qual será avaliado, e  $\mu_{+}$  é a mobilidade do cátion, e  $\mu_{-}$  é a mobilidade do ânion. (QUARTARONE, MUSTARELLI, 2011)

### 3.6 PROPRIEDADES DINÂMICO-ESTRUTURAIS DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

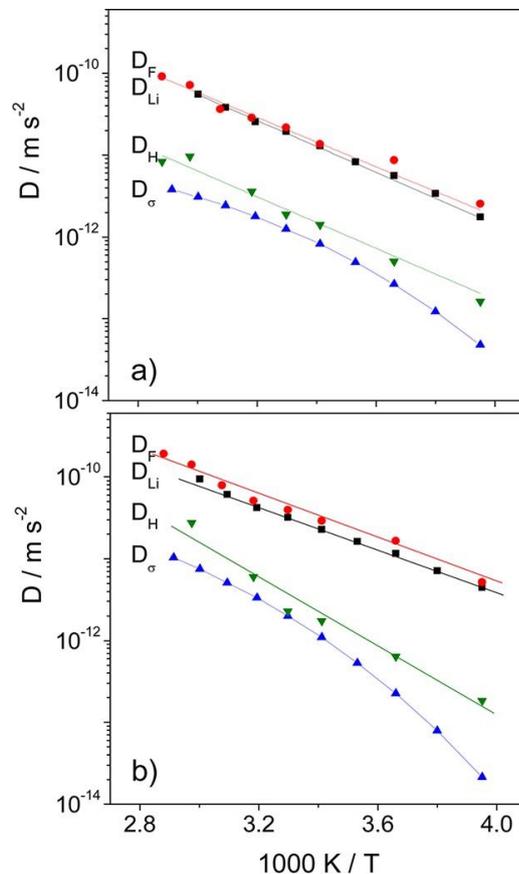
É sempre importante destacar, como relatado por Diddens e colaboradores (2014), a importância dos eletrólitos poliméricos, em suas diferentes formas, como materiais promissores em diversos dispositivos tecnológicos, como baterias e células a combustível. Para uma otimização de tais materiais e síntese direcionada dos mesmos, torna-se imprescindível conhecer suas propriedades dinâmicas (transporte) e avaliá-las em conjunto com suas propriedades estruturais (propriedades físico-químicas e morfologia) (KIM *et al.*, 2013).

#### 3.6.1 Eletrólitos poliméricos em geral

Em eletrólitos poliméricos, sabe-se que as vias de transporte iônico se formam preferencialmente em porções amorfas do material. Portanto, a formação de cristais ou ordem em polímeros prejudica, por exemplo, a condutividade iônica, que também depende da temperatura, como demonstrado por Kunze e colaboradores (2012) em um sistema polissiloxano (PSO) / triflato de lítio (LiTf), no gráfico de difusibilidade x temperatura recíproca da Figura 17, pela determinação dos coeficientes de difusão através de PFG-NMR. Faz-se necessário suprimir a formação de cristais (HEISHI *et al.*, 2013). No entanto, se a ordem em um material for direcionada para a otimização de seu uso em certa aplicação, ela pode favorecer as propriedades desejadas. Buscando desenvolver um eletrólito polimérico com alto grau de organização em sua

morfologia, para aplicação em baterias de lítio, Goldstein e colaboradores (2012) prepararam membranas baseadas em PEO com triflato de lítio ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), e com nanotubos de difenilalanina recobertos com ferrofluido, e submetidos a um gradiente de campo magnético (GMF) no processo de formação de filme. Foi demonstrada condutividade iônica até 27 vezes maior que a do eletrólito sem a carga e sem a aplicação do GMF, atingindo valores da ordem de  $10^{-3} \text{ mS cm}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ . Foi ainda demonstrado, através da técnica de EIS, que o transporte de íons de lítio de uma cadeia para a outra foi favorecido. Foi registrado um número de transferência de aproximadamente 0,7 para o íon lítio. Propriedades térmicas também foram favorecidas. Neste estudo, ficou evidente que uma morfologia de canais de transporte iônico bem alinhados e estruturados, com alto grau e extensão de organização, é essencial para a melhor condução de íons através de um material.

Figura 17: Coeficientes de difusão de sistemas PSO/LiTf, com concentrações de sal de (a) 5 % (m/m) e (b) 20 % (m/m), respectivamente. Código: quadrados, difusão do lítio; círculos, difusão do flúor; triângulos apontando para baixo, difusão do polímero; triângulos apontando para cima, coeficientes de difusão calculados pela condutividade, usando a equação de Nernst-Einstein. As linhas para o lítio, flúor, e prótons são ajustes lineares, enquanto que as linhas para  $D_\sigma$  são guias para o olho



Para sua aplicação nas diversas áreas pertinentes, os eletrólitos poliméricos devem não apenas promover altas mobilidades iônicas, mas também altas concentrações de íons livres carregados. Íons podem se associar, formando pares iônicos neutros, ou agregados, que por sua vez contribuem para a difusividade do cátion e ânion, porém, não contribuem para a condutividade. Com isso, números de transferência efetivos ( $t_{\pm}$ ) não devem seguramente ser determinados diretamente pelos dados experimentais de condutividade e difusão. Da mesma maneira, os coeficientes de difusão efetivos, relacionados à concentração dos íons ( $D_{an^{-}}^{eff}$  e  $D_{cat^{+}}^{eff}$ ) precisam ser determinados, a partir dos dados experimentais. Temos as seguintes relações a partir da difusividade de carga ( $D_{\sigma}$ ):

$$D_{\sigma} = D_{cat^{+}}^{eff} + D_{an^{-}}^{eff} \equiv (1 - r_{par})D_{cat^{+}} + (1 - r_{par})D_{an^{-}} \quad (22)$$

$$r_{par} = \frac{c_{par}}{c_s} \quad (23)$$

onde  $r_{par}$  é a razão de espécies que encontram-se na forma associada, definida por  $c_{par}$ , que é a concentração de pares associados, e  $c_s$  a concentração total do soluto conhecida, e  $D_{an^{-}}$  e  $D_{cat^{+}}$  são os coeficientes reais inerentes ao ânion e ao cátion, respectivamente. E confrontando-se os dados de condutividade (EIS) e difusão (PFG-NMR), através das relações

$$D_{cat}^{*} = D_{cat^{+}}^{eff} + D_{par}^{eff} \equiv (1 - r_{par})D_{cat^{+}} + r_{par}D_{par} \quad (24)$$

$$D_{an}^{*} = D_{an^{-}}^{eff} + D_{par}^{eff} \equiv (1 - r_{par})D_{an^{-}} + r_{par}D_{par} \quad (25)$$

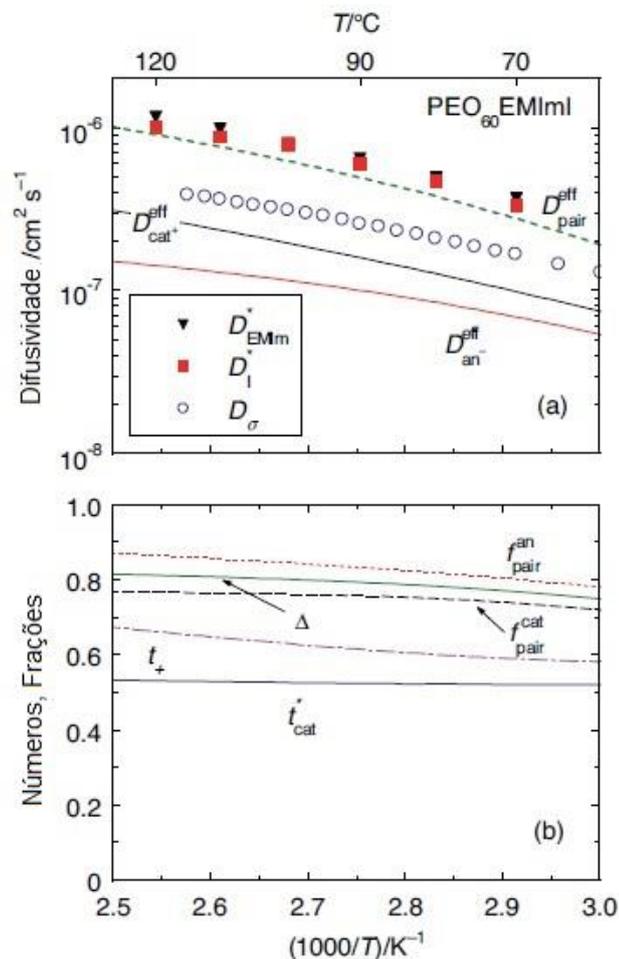
$$\Delta = 1 - \frac{D_{\sigma}}{D_{cat}^{*} + D_{an}^{*}} \equiv 1 - \frac{\sigma}{\sigma_{diff}} \equiv 1 - \frac{\Lambda_{imp}}{\Lambda_{NMR}} \quad (26)$$

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_s} \quad (27)$$

temos que  $D_{cat}^{*}$  e  $D_{an}^{*}$  são os coeficientes de difusão total de todas as espécies catiônicas e aniônicas, respectivamente,  $D_{par}$  é o coeficiente inerente do par associado,  $\sigma_{diff}$  é a condutividade geral hipotética proveniente de todas as

contribuições de coeficientes de difusão iônicos, obtidos por PFG-NMR.  $\Lambda$  é a condutividade molar.  $\Delta$  é o parâmetro de desvio da equação de Nernst-Einstein, que representa a contribuição média do par associado à difusividade iônica média. A Figura 18 mostra o fenômeno experimentalmente, quando um líquido iônico (iodeto de 1-etil-3-metilimidazólio) ([EmIm][I]) é incorporado a PEO. Os resultados apontam para um sal preferencialmente encontrado na forma de par associado, com  $\Delta$  próximo à unidade, sendo  $f_{\text{par}^{\text{cat}}}$  e  $f_{\text{par}^{\text{an}}}$  as frações da espécie catiônica e aniônica, respectivamente, na forma de par associado, e  $t_{\text{cat}^+}$  o número de transferência total do cátion em todas as suas formas. (STOLWIJK *et al.*, 2013)

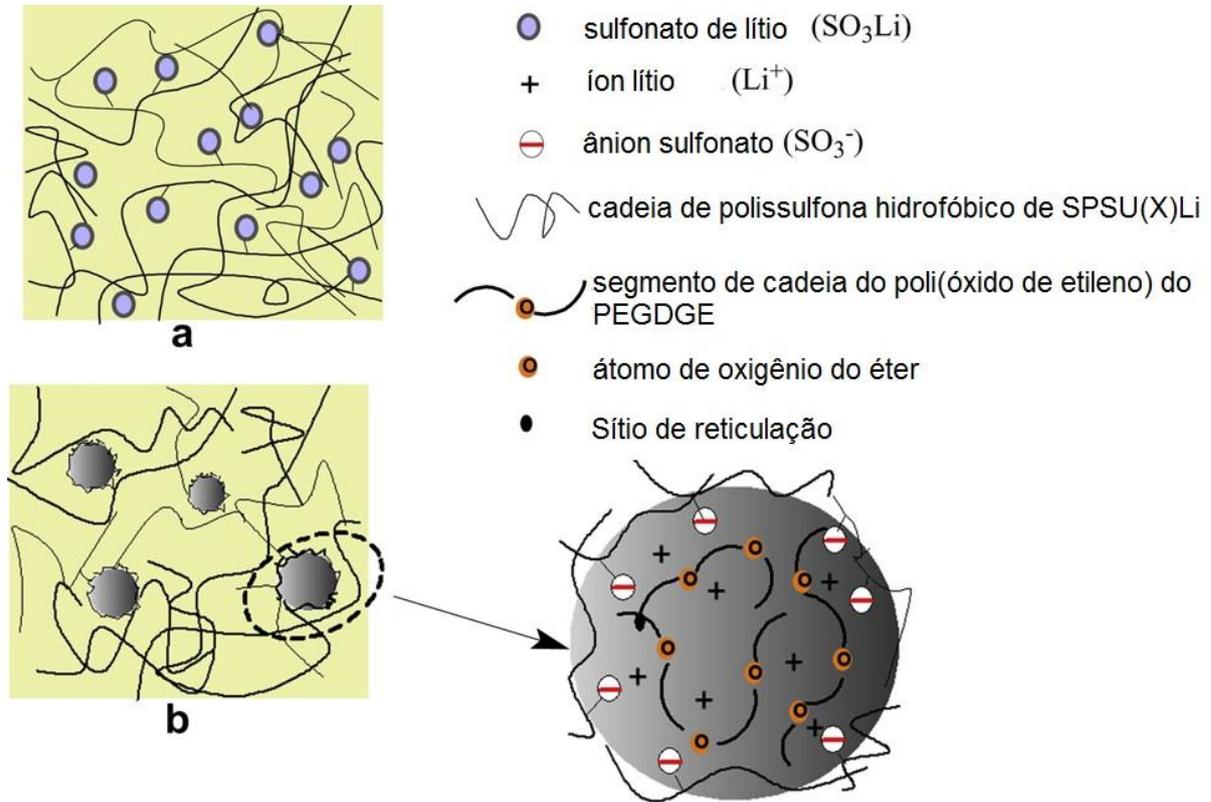
Figura 18: (a) Coeficientes de difusão medidos (símbolos) e deduzidos (linhas) caracterizando o transporte iônico em PEO<sub>60</sub>EmImI como uma função da temperatura recíproca, como indicado. As difusividades efetivas de EmIm<sup>+</sup> ( $D_{\text{cat}^+}^{\text{eff}}$ ), I<sup>-</sup> ( $D_{\text{an}^-}^{\text{eff}}$ ) e pares de EmImI<sup>0</sup> ( $D_{\text{par}^{\text{eff}}}$ ) foram deduzidas a partir das equações acima descritas. (b) Parâmetros adicionais derivados dos coeficientes de difusão medidos compreendendo o número de transporte do cátion  $t_{\text{cat}^+}$ , o número de transferência  $t_+$ , o parâmetro de desvio  $\Delta$ , e os componentes fracionais do par  $f_{\text{par}^{\text{cat}}}$  e  $f_{\text{par}^{\text{an}}}$



No trabalho de Raphael e colaboradores (2010), foi demonstrado como a mobilidade das cadeias poliméricas é também um fator de suma importância na obtenção de eletrólitos poliméricos eficientes. Eletrólitos baseados em agar foram confeccionados, variando-se a concentração de ácido acético incorporado, para avaliação da condutividade de prótons. A mobilidade das cadeias de agar foi garantida pela incorporação de glicerol como plastificante, como indicado. Na concentração de 50%(m/m) de ácido acético observou-se o valor máximo de condutividade,  $9,6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , a 80 °C. Valores mais altos de concentração do ácido apresentaram decréscimo na condutividade. Isso foi atribuído ao fato de que, apesar da maior presença de portadores de carga, os mesmos formam agregados, o que prejudica a mobilidade de cargas. Segundo Li e colaboradores (2011), o excesso de sais de lítio em eletrólitos para a aplicação em baterias, faz com que os agregados formem fases cristalinas, responsáveis por bloquear o movimento dos portadores de carga.

Guhathakurta e colaboradores (2010) desenvolveram um material baseado na mistura de sal de lítio de um polissulfona sulfonado (SPSU(X)Li) e um poliéter epóxi, o éter de poli(etileno glicol) diglicidila (PEGDGE) reticulado com 4,4'-diaminodifenil sulfona (DDS). O objetivo do trabalho era demonstrar como o tamanho do contra-íon do lítio, neste caso o poliânion SPSU<sup>-</sup>, pode favorecer o aumento do número de transferência do íon lítio, uma vez que a mobilidade do cátion é muito maior que a do ânion, o que favorece a condutividade no material. O sistema está representado na Figura 19. A presença dos grupamentos sulfônicos favoreceu a interação entre os dois polímeros, pelo oxigênio do grupamento hidroxila do PEGDGE, gerando regiões polares e de alta mobilidade das cadeias poliméricas. Os oxigênios dos grupamentos éter do PEGDGE coordenam o transporte do lítio, com alto grau de dissociação proveniente da boa interação entre os polímeros. Valores de condutividade satisfatórios para a aplicação em baterias, da ordem de  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  foram obtidos, nas composições com maior teor de SPSU(X)Li e maior grau de sulfonação (X).

Figura 19: Ilustração esquemática do mecanismo de condução do íon lítio em eletrólitos poliméricos condutores de íon único (a) distribuição aleatória do sulfonato de lítio na matriz de SPSU(X)Li, (b) separação de fase em SPSU(X)Li/PEGDGE em concentração intermediária de PEGDGE. O mecanismo de condução do íon lítio dentro da fase epóxi dispersa é mostrado por uma seta



Fonte: Guhathakurta *et al.*, 2010

Em polieletrólitos, dentre os quais vale a pena destacar os líquidos iônicos poliméricos, pelas diversas aplicações nas quais podem ser utilizados, como demonstrado por Mecerreyes (2011), um fator que é também muito importante para o entendimento da condutividade é a capacidade de troca iônica (IEC). Este parâmetro representa, de maneira geral, a parcela de meros em um polímero que possuem grupamentos laterais carregados. O aumento da IEC ocasiona maior hidrofilicidade em uma matriz polimérica, além de aumentar o número de sítios que auxiliam o transporte de íons. Com isso, o material é capaz de adsorver mais água, e as energias de ativação para o deslocamento de íons tendem a diminuir, pela maior proximidade entre os grupamentos carregados, proporcionando ganho na condutividade. O fenômeno é demonstrado na Tabela 1, quando amostras do poli(líquido iônico) obtido a partir de cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (AmimCl) e metacrilato de metila (poli(AmimCl-MMA) (onde o cloreto é posteriormente substituído por hidroxila) foram

sintetizados para aplicação em células a combustível alcalinas (*Alkaline Fuel Cells*, AFCs). Cada amostra apresenta um teor de AmimCl diferente, medido pelo teor de nitrogênio. (GUO *et al.*, 2010)

Tabela 1: As características das membranas de poli(AmimCl-MMA) na forma OH<sup>-</sup>

| Amostra de membrana | Teor de N (%) | IEC (mmol g <sup>-1</sup> ) | Condutividade iônica (S cm <sup>-1</sup> ) | E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---------------|-----------------------------|--|--|
| A                   | 1,273         | 0,179                       | 0,0190                                     | 10,93                                  |
| B                   | 1,267         | 0,172                       | 0,0184                                     | 13,56                                  |
| C                   | 1,387         | 0,217                       | 0,0333                                     | 10,33                                  |
| D                   | 1,159         | 0,154                       | 0,0154                                     | 15,97                                  |

Fonte: Guo *et al.*, 2010

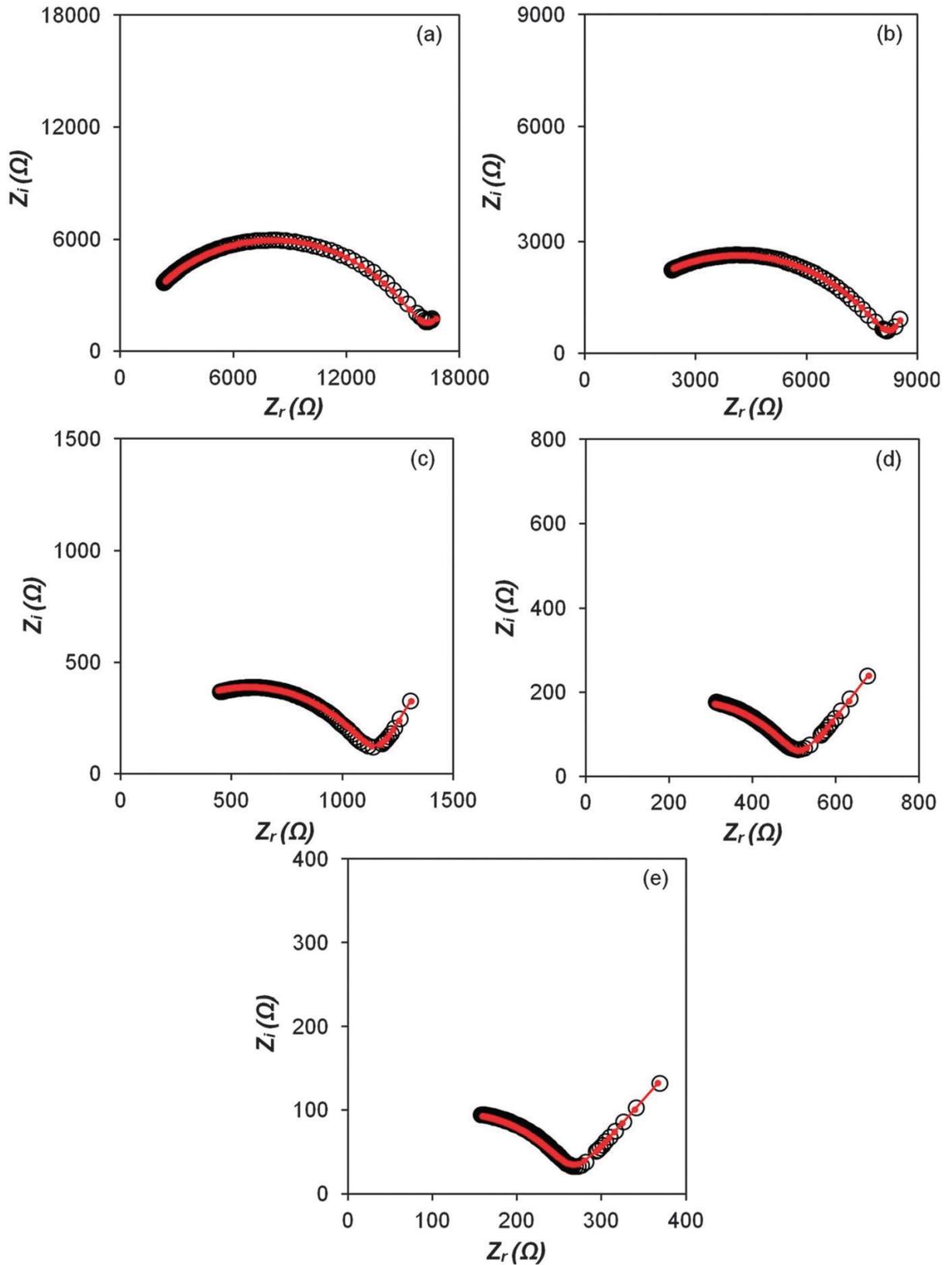
A Figura 20 apresenta curvas típicas do gráfico de Nyquist, obtidas por Arof e colaboradores (2014) para o sistema baseado em PAN e no sal bis(oxalato)borato de lítio (LiBOB). As curvas foram ajustadas através do modelo de circuitos equivalentes, pelas seguintes equações:

$$Z_r = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (28)$$

$$Z_i = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} + \frac{2}{\omega C_e} \quad (29)$$

onde Z<sub>r</sub> e Z<sub>i</sub> são as impedâncias real e imaginária, respectivamente, ω é a frequência angular, C<sub>e</sub> é a capacitância da dupla-camada elétrica (*Electric Double Layer*, EDL), C é a capacitância geométrica do meio, e R é a resistência do meio do eletrólito polimérico. Neste tipo de estudo, capacitâncias podem ser associadas a interações eletrostáticas entre espécies, como ligações químicas ou interações iônicas. Resistividades podem ser associadas ao deslocamento de espécies, como na difusão, quando barreiras energéticas precisam ser superadas.

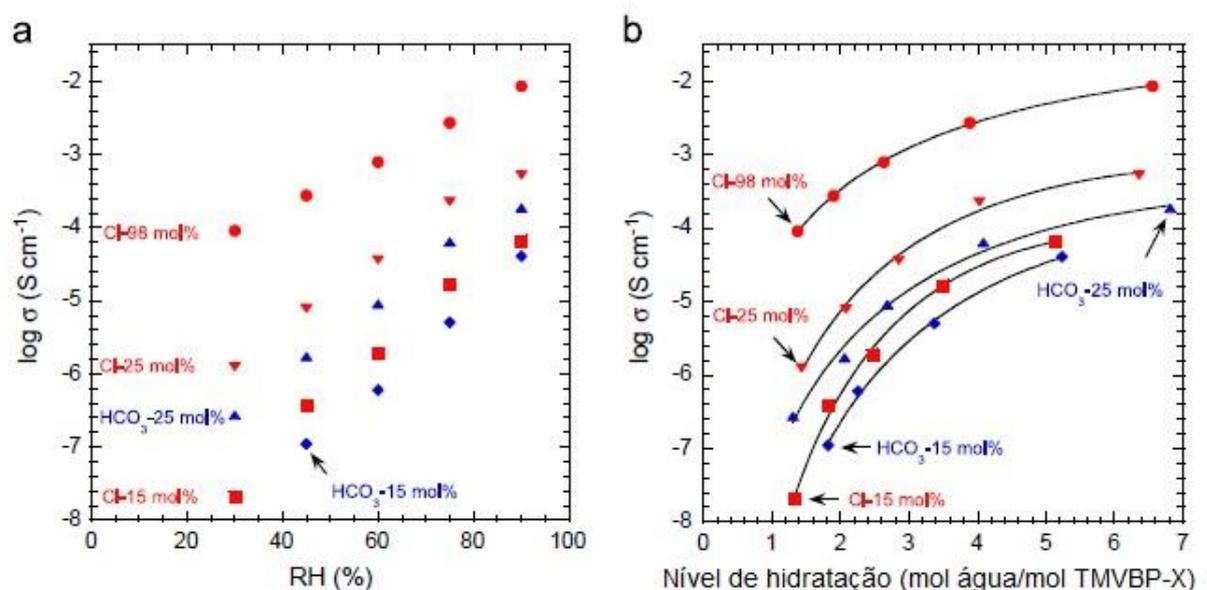
Figura 20: Gráficos de Nyquist ( $\circ$ ) e os pontos ajustados correspondentes ( $\bullet$ ) para PAN com (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 e (e) 50 % (m/m) de concentração de LiBOB



Fonte: Arof et al., 2014

Outro fator importante que afeta as propriedades de transporte em um dado sistema é o tamanho das espécies móveis. Em membranas de troca aniônica, para tratamento de águas, polímeros derivados de sais quaternários de fosfônio são de interesse por sua atividade antimicrobiana. Polieletrólitos desta origem geralmente apresentam como contra-íon o cloreto, dada a sua relativa inércia em reações químicas e o baixo custo de sua regeneração. Contudo, o cloreto pode causar corrosão em tubulações e impactos negativos em tratamento de água biológico. O bicarbonato apresenta-se como bom substituto, devido a sua melhor compatibilidade com o meio-ambiente, melhor eficiência no tratamento da água, baixa corrosividade e facilidade de regeneração com uso de dióxido de carbono. Com intuito de investigar comparativamente as propriedades de transporte do  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ , membranas baseadas no copolímero poli(estireno-aleatório-trimetilvinilbenzil fosfônio) (poli(S-r-TMVBP)) com ambos os contra-íons foram sintetizadas. Apesar de ambos os materiais apresentarem nível de hidratação muito próximo, a condutividade no caso do bicarbonato foi inferior, como pode-se observar na Figura 21. Isto deve-se ao fato de o cloreto ( $D = 20,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) ser menor que o bicarbonato ( $D = 11,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). (YE *et al.*, 2013)

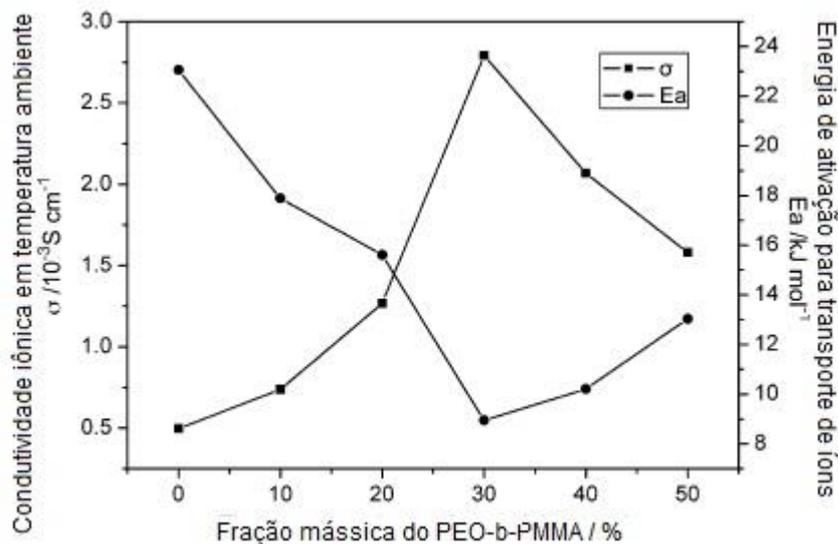
Figura 21: Condutividade iônica como uma função de (a) umidade e (b) nível de hidratação das membranas poliméricas com contra-íons de  $\text{HCO}_3^-$ , e contra-íons de  $\text{Cl}^-$  como uma função de umidade a 30 °C



Fonte: Ye *et al.*, 2013

Na aplicação em baterias de lítio recarregáveis, eletrólitos baseados em PVDF com diversos teores do copolímero PEO-b-PMMA foram preparadas. A Figura 22 apresenta os valores de condutividade e energia de ativação para estes sistemas a temperatura ambiente. Sendo o copolímero PEO-b-PMMA amorfo e flexível, macroporos foram formados no material, favorecendo a condutividade. (XIAO *et al.*, 2009)

Figura 22: Condutividade iônica e energia de ativação em temperatura ambiente (25 °C) para gráficos de transporte de íons de membranas de PVDF/PEO-b-PMMA com diferentes frações mássicas de PEO-b-PMMA (imerso em solução de 1 mol.L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>/EC-PC (volume 1:1))



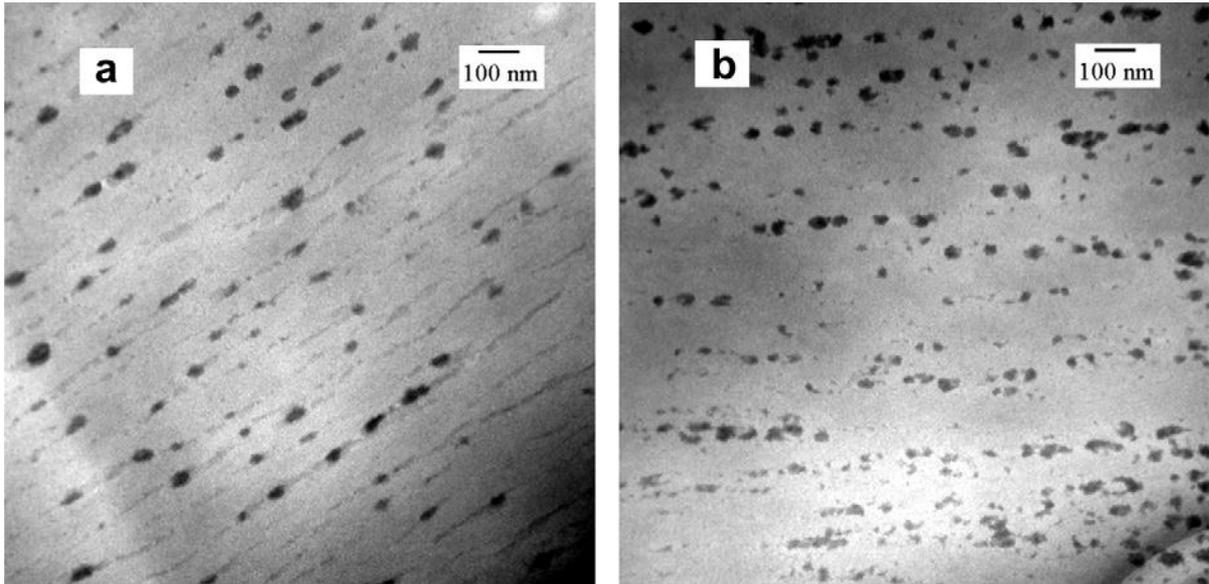
Fonte: Xiao *et al.*, 2009

### 3.6.2 Novos Materiais para PEMFCs sob Condições de Hidratação

A condução protônica é fundamental para PEMFCs, e usualmente é a primeira característica a ser considerada na avaliação das membranas que se deseja empregar. É justamente dentro dos domínios iônicos e canais, que podem ser observados nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) da Figura 23, que ocorrerá o transporte de prótons. Este fenômeno pode se dar através de dois mecanismos distintos. No primeiro, conhecido como mecanismo de Grotthuss, o próton “salta” de um sítio iônico hidrolizado ( $\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$ ) a outro, por meio de ligações de hidrogênio, através da membrana. O segundo mecanismo, o veicular, se caracteriza pelo arraste dos prótons pelo solvente, normalmente água. Por isso, este mecanismo é extremamente dependente da alta

umidade relativa (*Relative Humidity*, RH) da membrana (PEIGHAMBARDoust; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010). Kreuer (1996) realizou um estudo aprofundado sobre tais mecanismos, destacando principalmente, os fenômenos de transferência de próton, reorganização estrutural e mobilidade difusional das regiões condutoras dentro de um material, que ditam o processo de condutividade protônica.

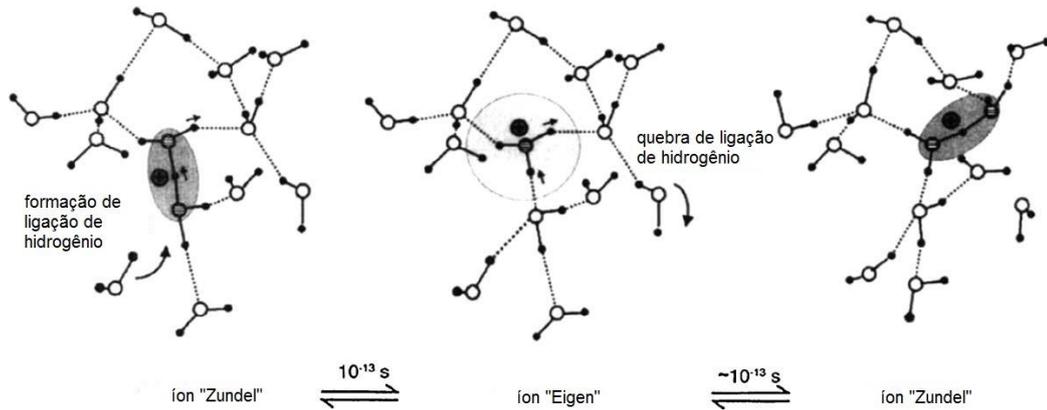
Figura 23: Micrografias de TEM de (a) sPEEK e (b) sPEEK / sílica com corante



Fonte: Du *et al.*, 2012

O uso de destes materiais em células a combustível envolve a dinâmica da água e sua interação com as matrizes, como descrito anteriormente. A difusão de prótons neste material está intimamente ligada a moléculas de água. Como elucidado por Bose e colaboradores (2011), os prótons estabelecem ligações de hidrogênio com agregados de moléculas de água, criando defeitos nessas estruturas. Quando uma ligação de hidrogênio é estabelecida em um agregado, todas as outras se enfraquecem, e algumas se rompem. Forma-se então o equilíbrio entre a estruturas do tipo dímero ( $H_5O_2^+$ , íon Zundel) e íon hidrônio hidratado ( $H_9O_4^+$ , íon Eigen), como esquematizado na Figura 24. Neste processo, cada próton arrasta uma grande quantidade de moléculas de água, o fenômeno conhecido como arraste eletro-osmótico. Portanto, é vital a presença da água nas maiores quantidades possíveis nestes materiais.

Figura 24: Mecanismo de transporte de defeitos protônicos em água



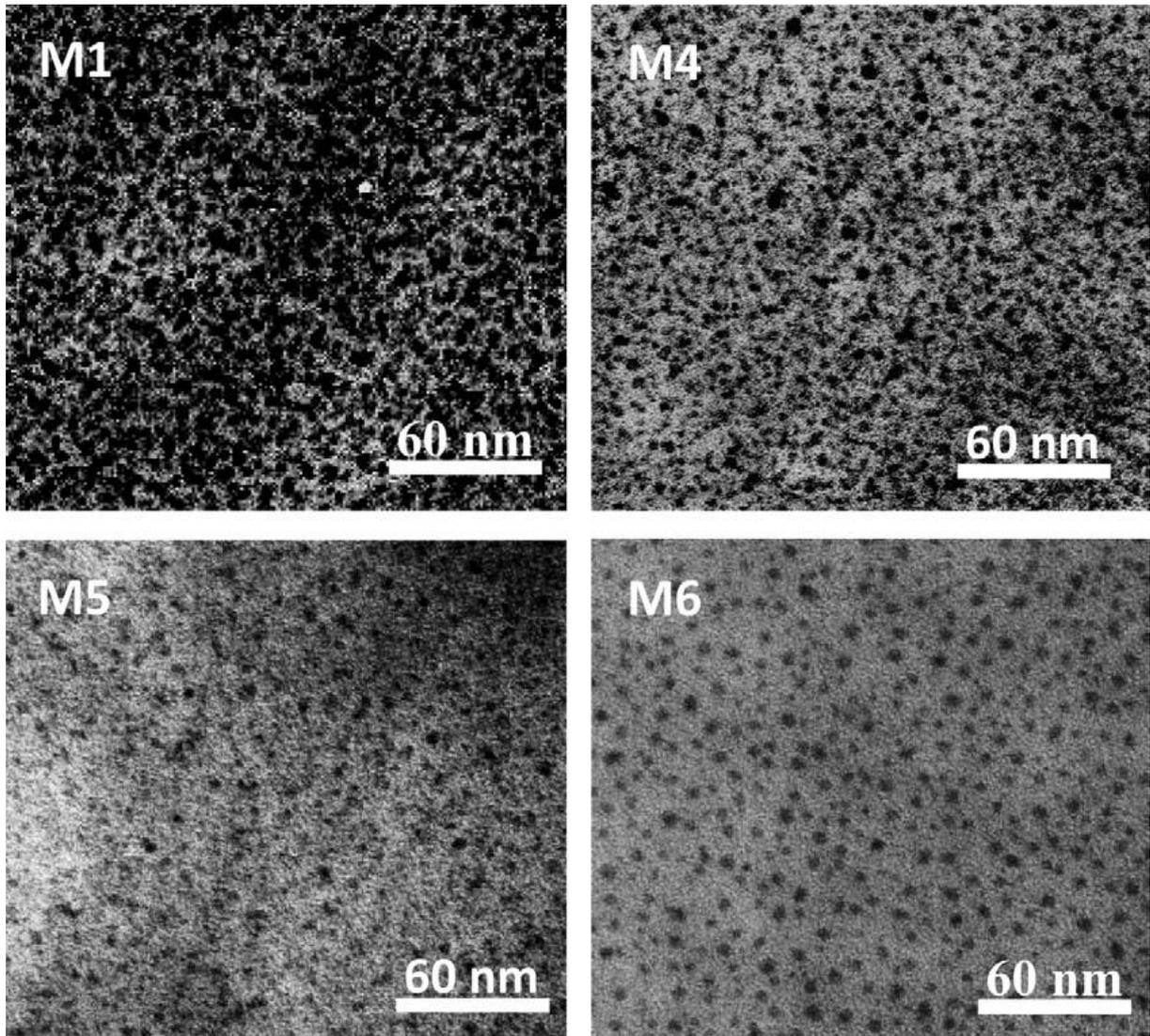
Fonte: Bose *et al.*, 2011

Nas membranas poliméricas de troca protônica, operando a úmido, o processo condutivo se dá, presumidamente, pela dissociação do próton do sítio ácido pela ação da água, seguida da transferência do próton para o meio aquoso, blindagem do próton hidratado do ânion fixo ou base conjugada, e finalmente difusão do próton pela água confinada dentro da matriz polimérica. A distribuição da água na membrana pode ser não homogênea, devido ao arraste eletro-osmótico ou pela contra-difusão da água produzida no catodo. Por isso, torna-se necessário compreender a dinâmica das moléculas de água. Em um sistema polimérico baseado em poli(N-fenil-exo,endo-norborneno-5,6-dicarboximida) sulfonado (SPPHNDI), pela comparação dos resultados obtidos para o coeficiente de difusão da água, entre as técnicas PFG-NMR ( $2,05 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) e EIS ( $1,28 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), chegou-se à conclusão que o volumoso grupamento norborneno presente na cadeia polimérica prejudicou bastante a difusividade da água, e portanto, dos prótons. Este grupamento gera rigidez das cadeias, que, aliado à baixa IEC, provocou uma pobre segregação de fases no material. Os canais de percolação apresentaram muito poucos grupamentos sulfônicos, e o transporte dos prótons foi realizado preferencialmente pelo mecanismo veicular, previamente descrito, em detrimento ao mecanismo estrutural ou de Grotthus, no qual os prótons se deslocam através de "saltos" entre os grupamentos sulfônicos, através de ligações de hidrogênio. (GARRIDO *et al.*, 2011)

Em termos de micromorfologia, é importante que os materiais utilizados como eletrólitos poliméricos apresentem boa separação de fases, hidrofílica (transporte iônico) e hidrofóbica (propriedades estruturais). O modelo de aglomerados com alta

interconectividade entre domínios iônicos é desejado. No trabalho de Yin e colaboradores (2011), membranas baseadas em poliimididas sulfonadas (SPIs) foram preparadas. A Figura 25 apresenta as micrografias obtidas por TEM das membranas com diferentes capacidades de troca iônica (*Ion Exchange Capacity, IEC*) (M1 = 2,78 mequiv g<sup>-1</sup>; M4 = 1,99 mequiv g<sup>-1</sup>; M5 = 1,98 mequiv g<sup>-1</sup>; M6 = 1,96 mequiv g<sup>-1</sup>). A IEC é uma grandeza associada à quantidade de grupamentos laterais carregados presentes ao longo de uma cadeia polimérica. É possível observar como M1 apresenta a melhor separação de microfases e interconectividade de domínios iônicos (porção mais escura da imagem). Os valores de condutividade registrados mostraram que quanto maior a IEC, maior o valor (M1 > M4 > M5 > M6).

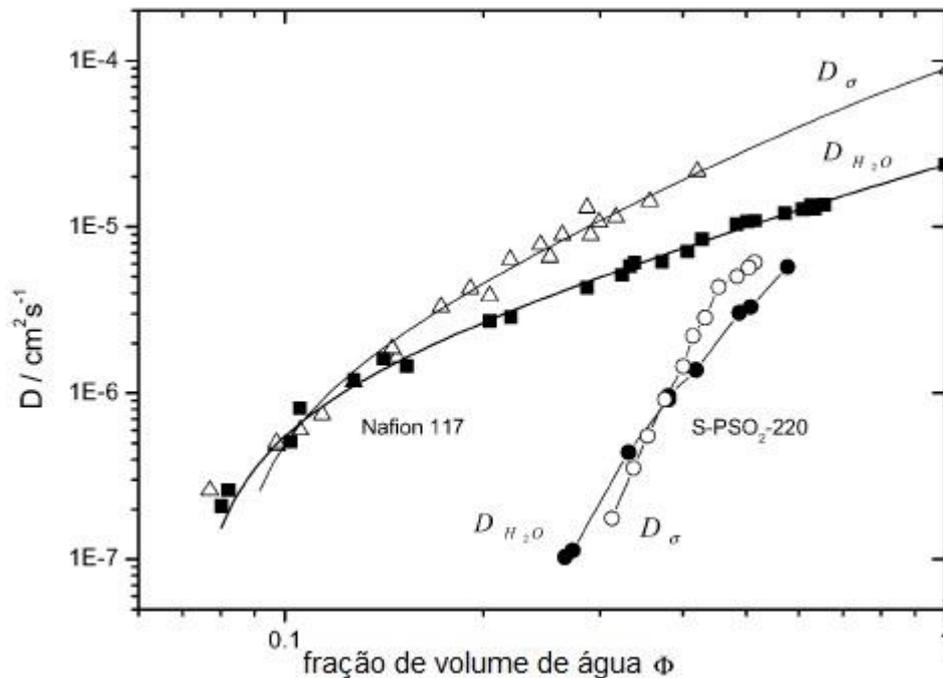
Figura 25: Imagens de TEM das membranas de SPI



Fonte: Yin *et al.*, 2011

A Figura 26 relaciona os coeficientes de difusão da água e de prótons ( $D_{\sigma}$ , obtido por EIS) com fração de volume de água incorporada no sistema poli(p-fenileno sulfona) sulfonado (S-PSO<sub>2</sub>-220) em comparação com o Nafion<sup>®</sup>. Ao contrário do Nafion<sup>®</sup>, a difusividade dos prótons não difere muito da difusividade da água, indicando que o transporte de prótons se dá essencialmente pelo mecanismo veicular. Este fato foi atribuído ao alto grau de confinamento na morfologia do S-PSO<sub>2</sub>-220 (ARAÚJO *et al.*, 2009).

Figura 26: Coeficientes de difusão da água  $D_{H_2O}$  e coeficientes de difusão de condutividade  $D_{\sigma}$  a temperatura ambiente para sPSO<sub>2</sub>-220 e Nafion<sup>®</sup> como uma função da fração de volume de água  $\Phi$

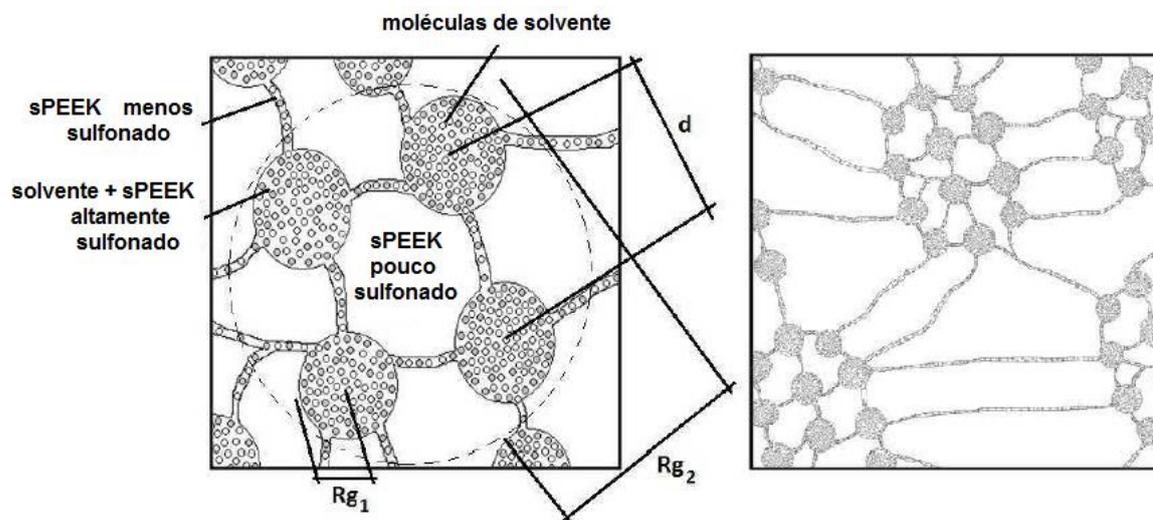


Fonte: Araújo *et al.*, 2009

Muitos estudos têm sido realizados também com respeito a membranas híbridas orgânica / inorgânica, ou seja, membranas de matriz polimérica com cargas inorgânicas, como óxidos, argilas, heteropoliácidos e zeólitas, muitas das vezes na forma de nanocompósitos. Um método que tem se mostrado bastante eficiente na incorporação de óxidos inorgânicos em membranas poliméricas é o processo sol-gel. A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução do óxido transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva à formação de uma rede sólida

tridimensional extremamente aberta e impregnada pela fase líquida (RAMOS FILHO, 2009). Kawaguti e colaboradores (2011) realizaram um estudo nanoestrutural de membranas híbridas sPEEK / zircônia, utilizando a técnica de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (*Small Angle X-ray Scattering, SAXS*). Pela análise das curvas, pôde-se constatar a presença de domínios primários com partículas espacialmente correlacionadas, contidas em domínios secundários maiores sem correlação espacial. Esses domínios são domínios iônicos, regiões de alta hidrofiliicidade dentro da matriz polimérica hidrofóbica sulfonada. O modelo pode ser melhor compreendido pela Figura 27.

Figura 27: Modelo da estrutura hierárquica dos domínios iônicos



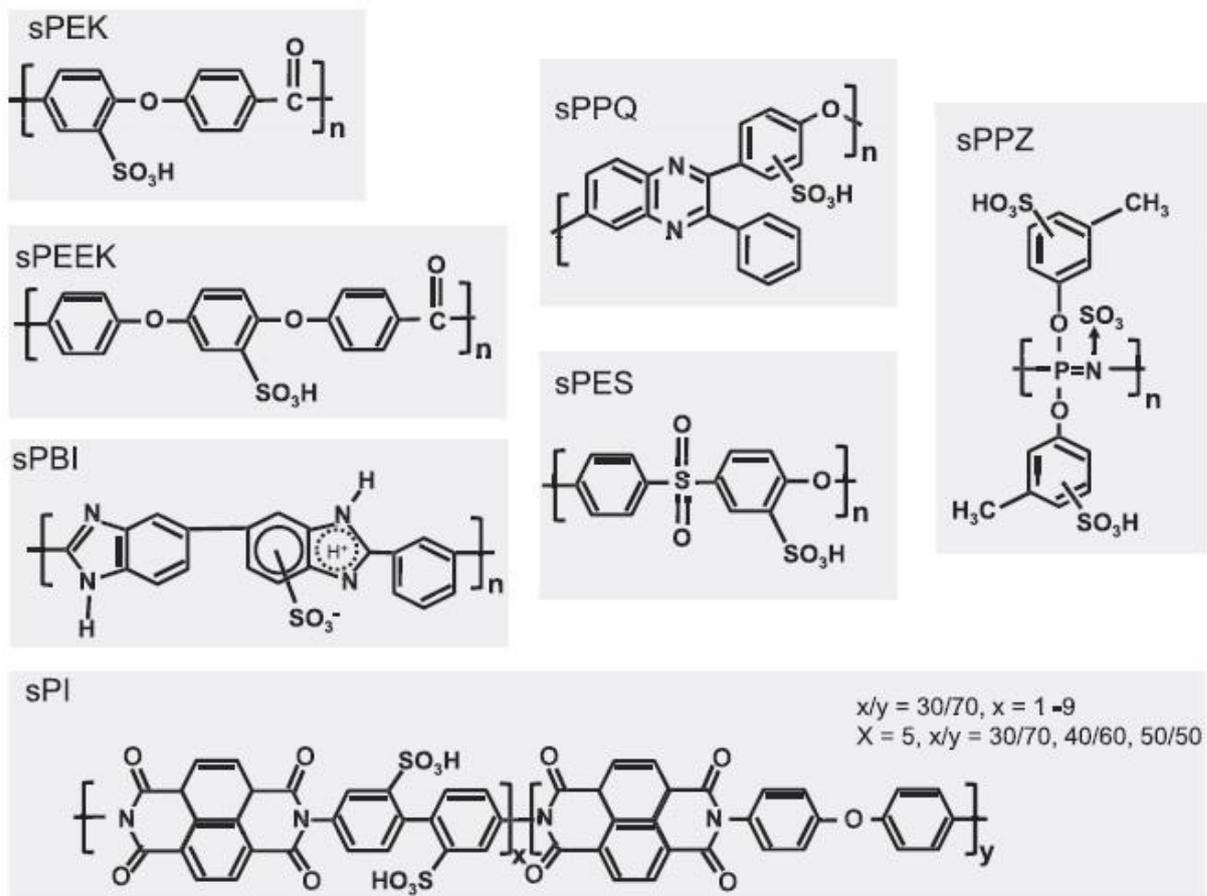
Fonte: Kawaguti, Dahmouche, Gomes, 2011

Em PEMFCs, pode-se utilizar o metanol como combustível. O material de referência e maior aplicação comercial para a confecção de tais membranas também é o Nafion<sup>®</sup>, dada a sua alta condutividade de prótons. Em contrapartida, apresenta alto custo e alta permeabilidade a metanol, operando a até 80 °C, em alta umidade relativa. Ao permear através da membrana, o metanol atrapalha a condução de prótons pela mesma, que é realizada pela água como meio de troca iônica: este é o fenômeno de *crossover*, que torna o dispositivo ineficiente. Visando contornar estas desvantagens, dá-se a busca por novos materiais, como no trabalho onde o poli(éter sulfona) é submetido a algumas transformações, gerando o amina-poli(éter sulfona) sulfonado (S-APES). Poliarilenos como este apresentam mais baixo custo, e neste trabalho, observou-se que o material apresenta maior capacidade de inchamento que o Nafion,

no entanto, permeabilidade a metanol bem menor que o mesmo. Isso deveu-se ao fato de os grupamentos laterais amina-sulfônicos estabelecerem ótima interação com as moléculas de água, que, aliado à rigidez da estrutura da cadeia principal, levaram a uma alta adsorção da mesma. Esta hidroflicidade elevada exclui as moléculas de metanol. Valores menores de condutividade, porém muito próximos ao do Nafion foram observados, dado que o Nafion, ainda assim, apresenta melhor separação das fases hidrofóbica e hidrofílica em sua micromorfologia, permitindo a melhor conectividade dos canais de condução iônica. (SEO *et al.*, 2010)

A Figura 28 mostra alguns dos materiais polieletrólitos deste tipo, de relativo baixo custo, excelentes estabilidades química, térmica e mecânica, utilizados em células a combustível, incluindo SPIs. (DUPUIS, 2011)

Figura 28: Estruturas moleculares das principais membranas não-fluoradas sulfonadas



Fonte: Dupuis, 2011

Khandale e colaboradores (2013) desenvolveram complexos baseados em poli(álcool vinílico) (PVA) e acetato de amônio (AA) para aplicação em PEMFC. Observa-se na Tabela 2 que o número de transferência dos prótons aumenta com o crescente teor de AA, acompanhados pela  $T_g$  e microdureza. O AA, além de favorecer a formação de uma rede de “saltos” de prótons por um mecanismo de Grotthuss, atua como plastificante no sistema, mais um fator favorável ao transporte de prótons.

Tabela 2: Uma comparação entre a densidade ( $\rho$ ), número de microdureza (HV), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e número de transporte iônico ( $t_{ion}$ ) dos complexos poliméricos  $(100 - x)PVA:(x)AA$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20$  e  $25$ )

| Amostras   | $\rho$ (gcm <sup>3</sup> ) | HV    | $T_g$ (K) | $T_m$ (K) | $t_{ion}$ |
|------------|----------------------------|-------|-----------|-----------|-----------|
| PVA puro   | 1,48                       | 16,90 | 356       | 504       | -         |
| 95PVA:5AA  | 1,55                       | 11,45 | 353       | 500       | 0,91      |
| 90PVA:10AA | 1,57                       | 6,77  | 344       | 498       | 0,96      |
| 85PVA:15AA | 1,58                       | 6,04  | 342       | 497       | 0,98      |
| 80PVA:20AA | 1,59                       | 2,93  | 338       | 491       | 0,98      |
| 75PVA:25AA | 1,62                       | 9,71  | 323       | 500       | 0,98      |

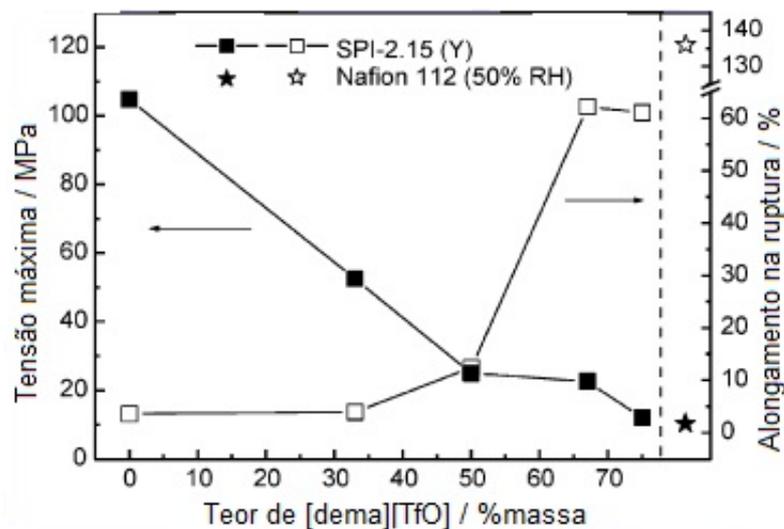
Fonte: Khandale *et al.*, 2013

### 3.6.3 Novos Materiais para PEMFCs sob Condições Não Umidificadas

O futuro da tecnologia das PEMFCs depende bastante da possibilidade de operação em faixas de temperatura mais altas, como por exemplo, segundo Boroglu e colaboradores (2011), na faixa de 100 a 200 °C. Isso se deve a alguns fatores como: a maior velocidade das reações eletroquímicas e, portanto, maior eficiência da célula, podendo gerar mais energia com menor quantidade de combustível; possibilidade de emprego da célula em co-geração (LEE *et al.*, 2010); maior tolerância dos catalisadores ao envenenamento por CO (STEELE, HEINZEL, 2001; JOTHI, DHARMALINGAM, 2014) e também H<sub>2</sub>S (SETHURAMAN; WEIDNER, 2010). Uma alternativa muito promissora é a utilização dos líquidos iônicos próticos como meio de troca protônica, em condições totalmente não umidificadas, devido a todo o conjunto de propriedades que apresentam.

Utilizando-se o PIL triflato de dietilmetilamina ( $[\text{dema}][\text{TfO}]$ ) em membrana de poliimida sulfonada (sPI), foi possível operar uma célula a combustível unitária a  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , sob condições anidras. Propriedades mecânicas desta membrana encontram-se na Figura 29. O maior alongamento na ruptura, e menor módulo observados com o teor crescente de PIL podem ser explicados pela melhor conectividade dos canais de transporte iônico. Na sigla SPI-X(Y), X é a IEC, ou seja, quantidade de grupamentos sulfônicos ligados à cadeia polimérica, em  $\text{meq g}^{-1}$ , e Y o teor de  $[\text{dema}][\text{TfO}]$  em %massa, na matriz de sPI. (LEE *et al.*, 2010)

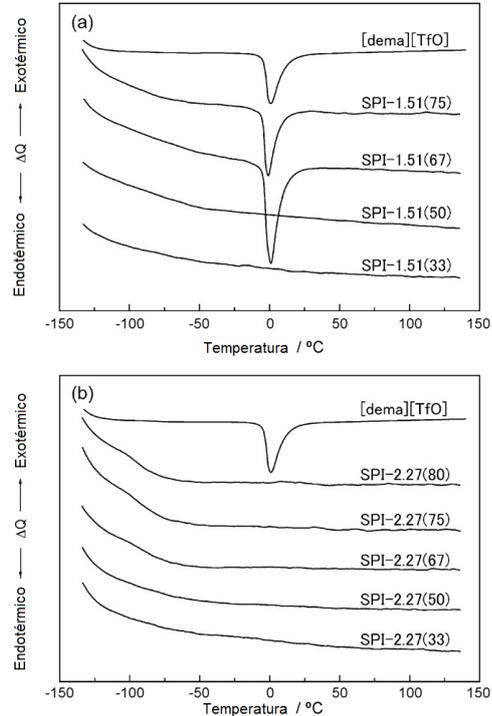
Figura 29: Resistência à tração e alongamento na ruptura da membrana composta SPI-2.15 como função do teor de  $[\text{dema}][\text{TfO}]$  a temperatura ambiente



Fonte: Lee *et al.*, 2010

A compatibilidade do  $[\text{dema}][\text{TfO}]$  com a matriz de sPI foi avaliada através de calorimetria de varredura diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC). As curvas da Figura 30 mostram que se a IEC ou o teor de PIL na membrana forem altos o suficiente, a  $T_m$  não é observada. Pode-se concluir assim que o PIL, nestas condições, não é capaz de se organizar em cristais, já que se apresenta disperso na matriz de sPI, sinalizando uma boa compatibilidade entre o  $[\text{dema}][\text{TfO}]$  e o polímero. Neste estudo, foram ainda registradas estabilidades térmicas acima dos  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e condutividades iônicas superiores a  $10\text{ mS cm}^{-1}$  em temperaturas superiores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , condições anidras, evidenciando o potencial destas membranas na aplicação em PEMFCs em altas temperaturas. (LEE; YASUDA; WATANABE, 2010)

Figura 30: Curvas de DSC para [dema][TfO] e membranas compósitas sPI/[dema][TfO] baseadas em (a) sPI-1,51 e (b) sPI-2,27



Fonte: Lee, Yasuda, Watanabe, 2010

Lin e colaboradores (2010) sintetizaram, via polimerização *in situ*, membranas híbridas utilizando resina SAN como matriz, sílica nanoparticulada como carga, e trifluormetanossulfonato de N-etilimidazol ([EIm][TfO]), conforme o esquema da Figura 31. A presença da sílica, além de criar uma rede nanométrica de canais que favorecem a condutividade protônica, impede também que o IL seja perdido pela membrana. O valor de  $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  foi alcançado para condutividade, em condições anidras. A maior parte dos PILs apresenta condutividade protônica através do mecanismo veicular. Um estudo utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear, por exemplo, definiu a predominância deste tipo de mecanismo em PILs baseados em tea (BLANCHARD *et al.*, 2011), por isso a importância de se manter a rede nanométrica de canais para condutividade de prótons estável.

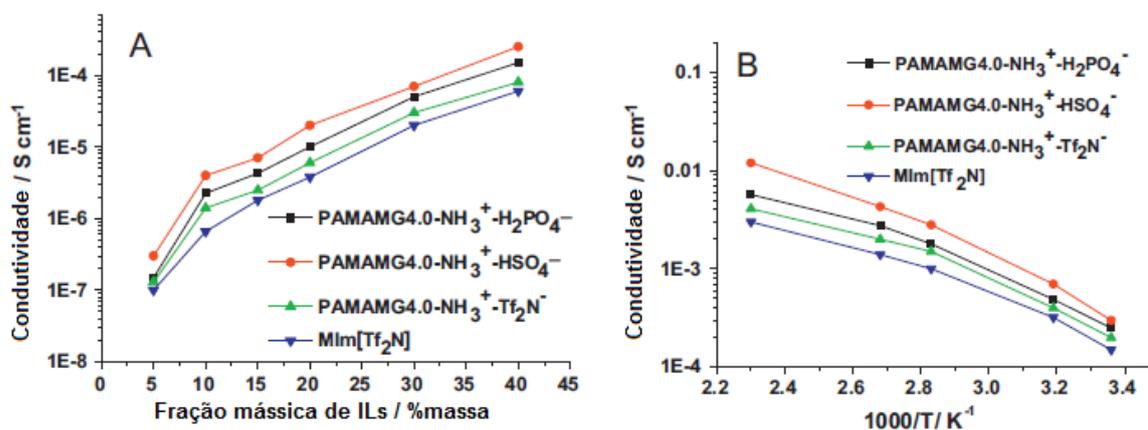
Figura 31: Esquema da reação de preparo das membranas híbridas baseadas em PIL



Fonte: Lin *et al.*, 2010

Outro estudo utilizou também a resina SAN como matriz polimérica, porém empregou PILs macromoleculares a base de dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) com grupamentos amino terciários. Foram obtidos três tipos diferentes de PILs: pela neutralização com ácidos sulfúrico e fosfórico (PAMAM G4.0-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> e PAMAM G4.0-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, respectivamente), e pela metátese com lítio bis(trifluorometanossulfonil)imida, LiTf<sub>2</sub>N (PAMAM G4.0-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>). A Figura 32 retrata as condutividades iônicas de cada um desses, comparadas ainda a um PIL molecular, [MIm][Tf<sub>2</sub>N]. Em A, as condutividades são retratadas em função da fração mássica de PIL nas membranas. Em B, as condutividades são retratadas em função da temperatura, para um valor de 40% em massa de cada PIL na membrana. É possível observar que tanto o aumento da fração mássica de PIL na membrana, quanto o aumento da temperatura ocasionam aumento de condutividade, e que os PILs macromoleculares apresentam maior condutividade que o molecular. Isso provavelmente se deve à maior distribuição da densidade de carga superficial que os PILs macromoleculares apresentam. Neste estudo foi ainda avaliada a capacidade de retenção destes PILs pela matriz polimérica. Os PILs macromoleculares apresentaram também maior tempo de residência nas membranas do que o molecular, possivelmente pela maior afinidade que estes possuem com a matriz polimérica (CHU *et al.*, 2011).

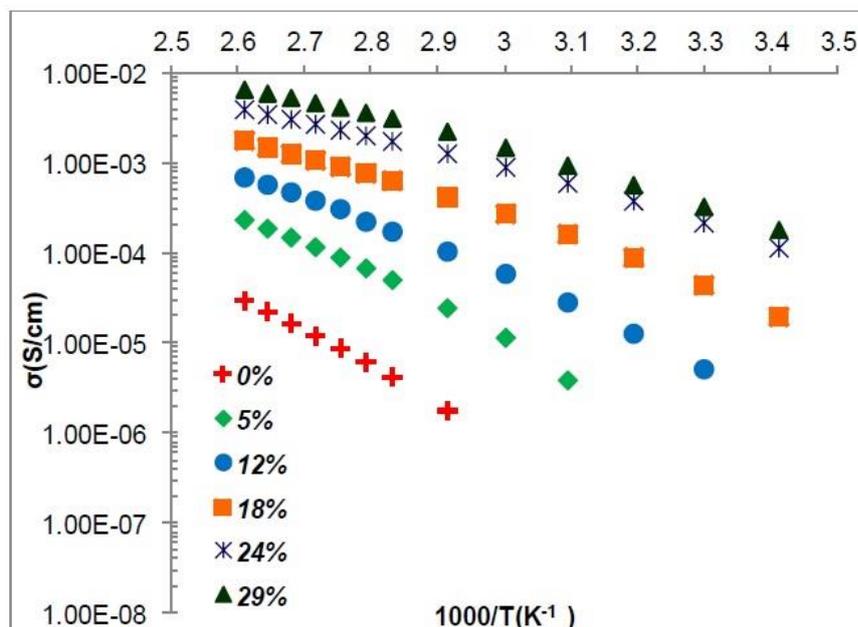
Figura 32: Condutividade protônica como função de (A) fração mássica de PILs baseados em dendrímeros PAMAM a 28 °C e (B) temperatura para as membranas poliméricas contendo 40% em massa de PILs



Fonte: Chu *et al.*, 2011

A Figura 33 mostra um gráfico do tipo Arrhenius (condutividade x temperatura recíproca) para a condutividade de membranas constituídas de Nafion neutralizado com trietilamônio (Nafion-TEA), contendo o líquido iônico triflato de trietilamônio (TFTEA) (SOOD, 2012). Nota-se que quanto maior o teor do líquido iônico, maior a condutividade. E a condutividade também é favorecida pelo aumento da temperatura. O maior teor de líquido iônico nas membranas fornece um maior número de portadores de carga ao sistema, e, portanto, aumento do número de transferência de prótons. O TFTEA exibe ainda efeito plastificante, coibindo a formação de cristais do polímero, que por sua vez, apresenta maior flexibilidade em suas cadeias; o polímero encontra-se com maior grau de inchamento, logo, a separação de microfases se dá de forma mais acentuada, e a percolação na membrana é maior, o que acarreta grande interconectividade das porções hidrofílicas do material. Em temperaturas mais altas, há mais energia disponível para que o sistema possa superar as barreiras de energia de ativação para “saltos” de prótons.

Figura 33: Condutividade iônica de Nafion neutralizado com diferentes porcentagens de TFTEA (Nafion-TEA+xwt%TFTEA)

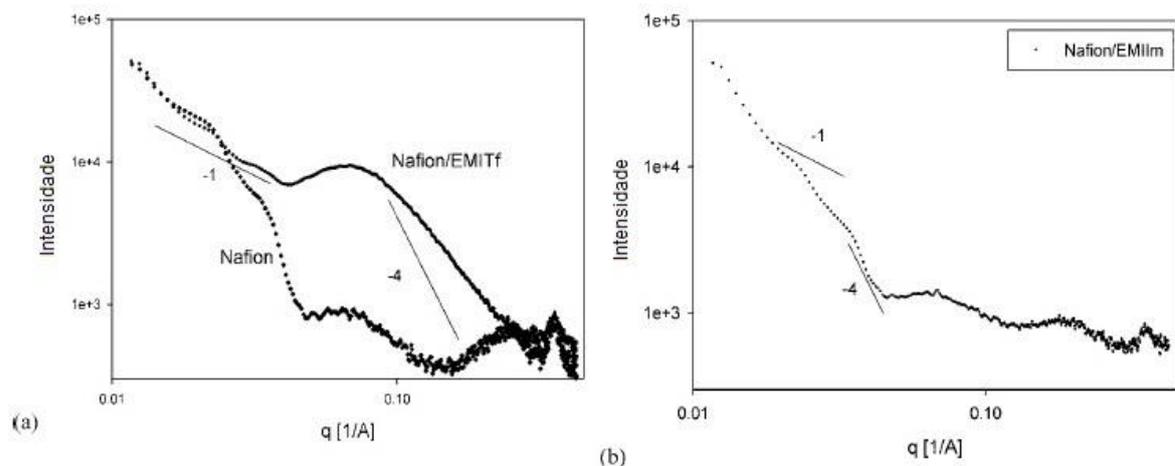


Fonte: Sood, 2011

A natureza do dopante também é determinante para as propriedades de transporte de um eletrólito polimérico. Segundo Sekhon e colaboradores (2009), em um sistema tendo como matriz um polímero sulfonado (contendo grupo lateral  $\text{SO}_3\text{H}$ ), com líquido

iônico incorporado, a condutividade é realizada pelos prótons dos grupamentos sulfônicos. O cátion do líquido iônico interage com o grupamento  $\text{SO}_3\text{H}$ , deslocando o próton para longe deste sítio de troca. Este próton então fica livre para interagir com o ânion do líquido iônico, fracamente associado ao seu contra-íon. O transporte então é feito pelos “saltos” dos prótons entre sítios aniônicos do líquido iônico. Neste trabalho, membranas de Nafion<sup>®</sup> com líquidos iônicos de natureza hidrofílica, triflato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMITf) ( $\sigma = 8,6 \text{ mS cm}^{-1}$ ), e de natureza hidrofóbica, bis(trifluormetanossulfonil)imida 1-etil-3-metilimidazólio (EMIIIm) ( $\sigma = 8,8 \text{ mS cm}^{-1}$ ), foram preparadas. A partir das curvas de SAXS da Figura 34 (intensidade do sinal x vetor de espalhamento), observa-se, no caso do EMITf, um pico de correlação, em aproximadamente  $q = 0,07$ , muito maior do que aquele observado para o EMIIm em  $q = 0,05$ . Esse comportamento deve-se ao fato de que, sendo o EMITf hidrofílico, ele interage melhor com a microfase iônica do material, resultando em uma melhor separação de fases e interconectividade entre os aglomerados iônicos, o que fortalece a correlação entre as porções espalhantes. Este fato é suportado pela condutividade superior das membranas Nafion<sup>®</sup> / EMITf registrada no mesmo trabalho, mesmo sendo a condutividade intrínseca do EMITf menor.

Figura 34: Espectros de SAXS de membranas de Nafion: (a) Nafion e Nafion/EMITf e (b) Nafion/EMIIIm, preparados pelo método de vazamento

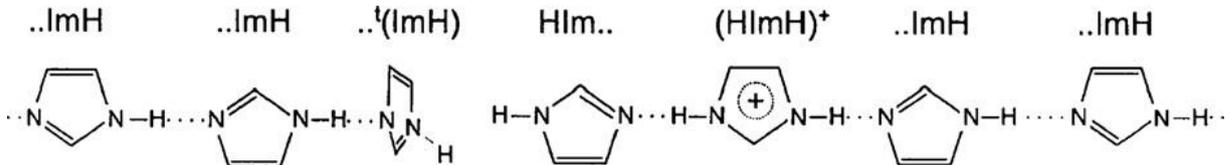


Fonte: Sekhon *et al.*, 2009

Em líquidos iônicos práticos, o transporte de prótons previamente descrito ainda soma-se ao mecanismo esquematizado na Figura 35. No caso de líquidos iônicos baseados em imidazol (Im), o próton do nitrogênio protonado de um cátion é

transferido para o nitrogênio não protonado de outro cátion, através de ligações de hidrogênio, caracterizando um mecanismo de Grotthus. (ÇELIK *et al.*, 2012)

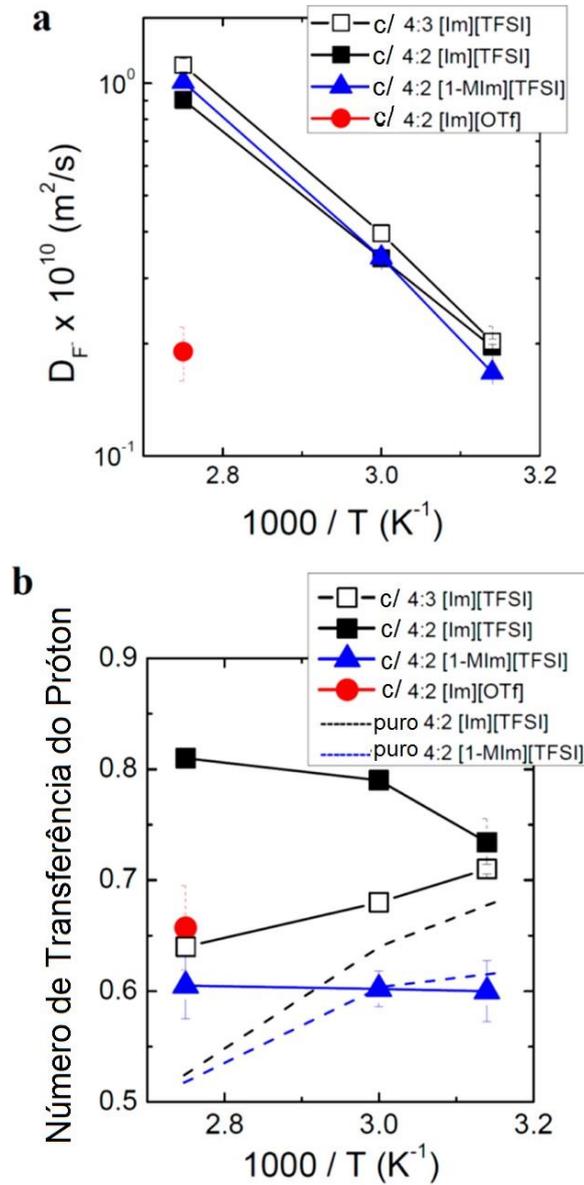
Figura 35: Condução protônica em imidazol através do mecanismo de Grotthus, esquematicamente mostrando a reorientação das porções de Im



Fonte: Çelik *et al.*, 2012

No estudo realizado por Kim e colaboradores (2014), membranas baseadas no copolímero poli(sulfonato de estireno-*b*-metilbutileno) (S<sub>37</sub>MB<sub>54</sub>) com incorporação dos líquidos iônicos bis(trifluorometanosulfonil)imida imidazol ([Im][TFSI]), bis(trifluorometanosulfonil)imida 1-metilimidazol ([1-Mim][TFSI]) e triflato de imidazol ([Im][OTf]), em variadas composições não estequiométricas foram preparadas. A Figura 36 mostra os valores de coeficiente de difusão do ânion (<sup>19</sup>F) e números de transferência do próton para as diferentes composições. Pode-se inferir que a difusão do ânion independe da quantidade de cátions e da substituição no anel de imidazol. O valor para o [Im][OTf] foi baixo devido à alta T<sub>g</sub> apresentada por esta amostra. O número de transferência do próton para o [1-Mim][TFSI] mostrou-se insensível à temperatura, indicando uma tendência maior ao mecanismo difusivo do que o “salto” de prótons. Concluiu-se ainda neste trabalho que o mecanismo de condução estrutural de prótons depende da extensão da rede de ligações de hidrogênio do imidazol, sendo que a substituição no anel desfavorece a formação desta rede. Os menores números de transferência dos líquidos iônicos (IL) puros indicam que este transporte de prótons depende da interação líquido iônico / polímero.

Figura 36: (a) valores de  $D_F$  e (b) números de transferência de próton do copolímero  $S_{37}MB_{54}(32)$  contendo IL como uma função da temperatura. O tipo e a composição dos IL estão indicados nas figuras. Os números de transferência de próton dos IL puros são mostrados pelas linhas pontilhadas em (b)



Fonte: Kim *et al.*, 2014

## 4 MATERIAIS

### 4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

Os principais produtos usados na elaboração desta tese estão relacionados a seguir:

- Metil-1-pirrolidona-2 (NMP) – Procedência: VETEC QUÍMICA FINA LTDA. Usado como recebido;
- Diclorometano (DCM) – Procedência: VETEC QUÍMICA FINA LTDA;  $\geq 99,5\%$ . Usado como recebido;
- Dimetilsulfóxido (DMSO) – Procedência: VETEC QUÍMICA FINA LTDA; grau P.A.. Usado como recebido;
- Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d) – Procedência: Cambridge Isotope Laboratories, Inc.; D, 99,9%. Usado como recebido;
- Álcool etílico, etanol – Procedência: VETEC QUÍMICA FINA LTDA; grau P.A.. Usado como recebido;
- Ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$  – Procedência: Sigma-Aldrich; 98%. Usado como recebido;
- Poli(éter éter cetona) (PEEK – 450 P) – Procedência: Victrex.  $T_g = 143\text{ }^\circ\text{C}$ ; Usado como recebido;
- Polietersulfona (PES) (BASF® E6020) – Procedência: BASF.  $M_w = 75000$ ;  $M_w/M_n = 3,4$ ;  $T_g = 225\text{ }^\circ\text{C}$ . Usado como recebido;
- Hidróxido de sódio (NaOH)
- Fenolftaleína
- N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED) – Procedência: Sigma-Aldrich;  $\geq 98\%$ . Usado como recebido;
- Ácido trifluormetanossulfônico – Procedência: Sigma-Aldrich. Usado como recebido
- Cloreto de Potássio (KCl)

## 4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para a condução da pesquisa da Tese estão listados a seguir:

- Analisador termogravimétrico, TA modelo Q500<sup>1</sup>
- Espectrômetro de NMR Maran Ultra 0,54 T (23,4 MHz para <sup>1</sup>H) da Oxford Instruments<sup>1</sup>
- Espectrômetro de infravermelho Varian 3100 Excalibur<sup>1</sup>
- Agitador mecânico Ika Labortechnik modelo RW 20.n<sup>1</sup>
- Balança digital analítica BEL Engineering modelo M214Ai<sup>1</sup>
- Difratorômetro de raios-X Rigaku modelo Ultima IV<sup>1</sup>
- Estufa a vácuo Nova Ética modelo 440/D, equipada com controlador digital de temperatura, acoplada a uma bomba de vácuo Weg modelo 172<sup>1</sup>
- Micrômetro Mitutoyo, faixa de operação 0-25 mm, com precisão de 0,001 mm<sup>1</sup>
- Condutivímetro Oakton modelo CON 510<sup>1</sup>
- Calorímetro diferencial de varredura Hitachi DSC 7020<sup>1</sup>
- Analisador termo dinâmico-mecânico (DMTA) TA modelo DMA Q800<sup>2</sup>
- Analisador calorimétrico diferencial de varredura Mettler-Toledo DSC1/500/2412<sup>2</sup>
- Potenciostato Agilent 33220a<sup>2</sup>
- Potenciostato / Galvanostato Novocontrol Alpha-A High Performance Frequency Analyzer acoplado a forno Novotherm<sup>3</sup>
- Recobrimento (Sputtering) Quorum Q 150R ES<sup>3</sup>
- Espectrômetro de NMR Bruker Avance III (300 MHz)<sup>4</sup>
- Laboratory SAXS instrument Bruker-NanostarTM<sup>5</sup>

---

<sup>1</sup> Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA / UFRJ

<sup>2</sup> Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, LEPMI, Université Grenoble Alpes, Grenoble, França

<sup>3</sup> Laboratório de Materiais Vítreos, LaMaV/UFSCar

<sup>4</sup> Consiglio Nazionale delle Ricerche, CNR, Pádua, Itália

<sup>5</sup> Instituto de Física, USP

## 5 MÉTODOS

O Esquema 1 mostra um fluxograma que compreende resumidamente as etapas do trabalho desenvolvido.

Esquema 1 : Fluxograma resumido das etapas desenvolvidas



### 5.1 SULFONAÇÃO DE PEEK

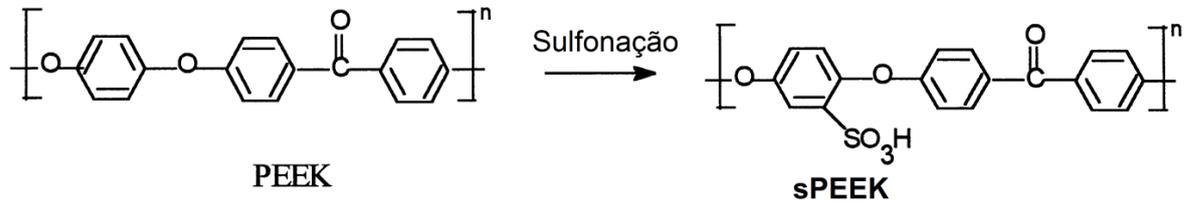
#### 5.1.1 A Reação

A reação de sulfonação do PEEK seguiu procedimento semelhante ao descrito por Batalha *et al.* (2017). A primeira etapa da reação se dá a temperatura ambiente (em torno de 25 °C). 20 g de PEEK foram adicionados a 400 mL de ácido sulfúrico concentrado, sob agitação mecânica rigorosa e fluxo de nitrogênio, em balão de 3 bocas. O período desta primeira etapa é de 4 horas.

Em seguida, a segunda etapa se deu sob as mesmas condições, porém à temperatura de 50 °C. O tempo de reação varia de acordo com o grau de sulfonação que se deseja

obter. No caso deste trabalho, dois tempos de reação foram adotados: de 5 h, e de 6 h (Figura 37).

Figura 37: Esquema da reação de sulfonação do PEEK



Fonte: Zaidi *et al.*, 2000

Ao término deste período, a solução foi então vertida em água deionizada sob rigorosa agitação magnética, em banho de gelo, para proporcionar a precipitação do polímero. A transferência desta solução se deu através de um funil de adição, de forma que ocorresse gota a gota. Com isso, foi possível obter-se a morfologia esférica para o polímero modificado. Em seguida, o polímero foi lavado diversas vezes com água deionizada, a fim de levar seu pH ao valor de 5. Finalmente, para secagem do poli(éter éter cetona) sulfonado (sPEEK), o mesmo foi mantido a 50 °C sobre uma placa de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio, por 72 h. Ao fim deste período, o polímero foi mantido a 70 °C, em estufa a vácuo, por 24 h.

### 5.1.2 Determinação da capacidade de troca iônica e grau de sulfonação do sPEEK

O grau de sulfonação representa o percentual de meros presentes no polímero que apresentam-se ligados a um grupamento sulfônico,  $\text{SO}_3\text{H}$ . (BATALHA *et al.*, 2017) Para se chegar a este valor, é preciso antes determinar a capacidade de troca iônica do polímero, que pode ser entendida como a quantidade de íons sódio ( $\text{Na}^+$ ) que ele é capaz de trocar pelos prótons de seus grupamentos sulfônicos.

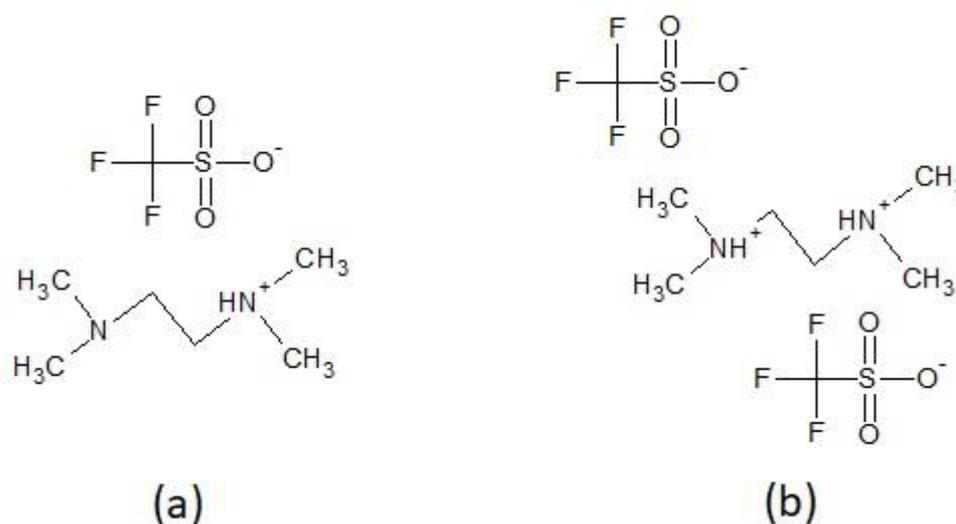
Para se chegar a tais valores, foram realizadas titulações da solução de sPEEK com hidróxido de sódio. Foram preparadas 3 alíquotas do polímero, pesando-se cerca de 0,3 g do mesmo, e dissolvendo-se cada uma em 5 mL de NMP, em erlenmeyer, a 70 °C, sob agitação. Adicionou-se então a cada amostra 10 mL de água deionizada e 6 gotas do indicador fenolftaleína. Em seguida, quando as soluções atingiram a

temperatura ambiente, realizou-se a titulação de cada uma com solução de NaOH 0,1 M (0,8684 N). Foi ainda titulada uma solução de controle, o branco, preparado a partir de 5 mL de NMP, 10 mL de água deionizada e 6 gotas de fenolftaleína. (BATALHA *et al.*, 2017)

## 5.2 SÍNTESE DO TRIFLATO DE N,N,N',N'-TETRAMETILETILENODIAMINA

A síntese do líquido iônico [TEMED][TfOH] foi realizada através de uma simples reação de neutralização ácido-base de Brønsted. Foram realizadas duas sínteses. Na primeira, os reagentes foram utilizados na proporção 1:2 (diamina:ácido) para protonação dos dois sítios amina da diamina. O objetivo era ter a presença de dois sítios para a rede de ligações de hidrogênio, e conseqüente transporte de prótons, que se desenvolve neste tipo de eletrólito. Já na segunda, foram utilizadas quantidades estequiométricas dos reagentes, para protonação de apenas um dos sítios amina da diamina. Neste caso, o objetivo era ter um sítio doador de prótons, e o outro sítio livre para apenas interação com a matriz polimérica. As estruturas moleculares dos dois compostos encontram-se na Figura 38.

Figura 38: Estruturas moleculares do (a) [TEMED][TfOH]; e (b) [TEMED][TfOH]<sub>2</sub>



Em ambos os casos, o procedimento foi similar ao descrito por Li e colaboradores (2012). Para a obtenção de 0,1 mol de PIL, a diamina foi dissolvida em 100 mL de etanol, em balão de 3 bocas. O ácido foi dissolvido também em 100 mL, porém em um funil de adição. A solução do ácido foi então lentamente adicionada à solução da

diamina, sob fluxo de nitrogênio e agitação. Ao fim da adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação e nitrogênio no pernoite. Ao término deste período, a mistura foi submetida a destilação em um rota-vapor, a 80 °C, para remoção do solvente. O líquido iônico foi levado finalmente à estufa, onde foi submetido a tratamento térmico a 80 °C, durante 24 h, em vácuo, e o produto, submetido a caracterizações de propriedades físico-químicas (TGA) e estrutura química (NMR, FTIR) para confirmação de protonação do nitrogênio de amina. Foi ainda determinada a condutividade (EIS, condutivimetria).

### 5.3 PREPARO DAS MEMBRANAS DE TROCA PROTÔNICA

Para se obter as membranas de troca protônica, objetivo principal deste trabalho, foram preparados filmes consistindo da matriz polimérica de sPEEK / PES em diversas combinações dos solventes NMP, DCM e DMSO, para avaliar, a úmido, o efeito de cada mistura sobre as propriedades da matriz (primeira etapa); e a partir da mistura que apresentou as propriedades mais promissoras, o líquido iônico prótico [TEMED][TfOH] foi adicionado (segunda etapa). O procedimento seguido para cada filme é semelhante ao descrito por Gomes *et al.* (2012), utilizando a técnica de vazamento (*solvent casting*) e evaporação lenta.

A massa final total de polímero para todos os filmes foi de 0,9 g (FURTADO FILHO, 2005). A proporção entre os polímeros sempre foi, em fração mássica, 0,5 para o PES, e 0,5 para o sPEEK, em seus dois DS diferentes. Cada filme foi preparado de forma a obter-se soluções de 7 %(m/m) de polímero em cada solvente ou mistura de solventes.

#### 5.3.1 Avaliação da mistura de solventes

Neste primeiro estágio, foram escolhidos três solventes diferentes, o NMP, o DCM e o DMSO. O NMP é um bom solvente em comum para ambos os polímeros. Já o DCM, que apresenta elevado caráter apolar, é um ótimo solvente para o PES, porém um mau solvente para o sPEEK, que apresenta caráter anfifílico. Por fim, o DMSO, solvente de caráter polar mais elevado, é um bom solvente para o sPEEK, no entanto, muito mau solvente para o PES. Os solventes foram utilizados em combinação, a fim

de se obter uma separação de microfases por polaridade dos componentes, sem comprometer a homogeneidade em nível macroscópico. Buscou-se também a mistura que promovesse as melhores propriedades para a aplicação em PEMFC.

Em primeiro lugar, o NMP puro foi utilizado, para fins de comparação. Em seguida, as seguintes misturas foram feitas (sempre em frações mássicas): NMP/DCM (0,3/0,7; 0,5/0,5) e NMP/DMSO (0,1/0,9; 0,3/0,7; 0,5/0,5).

Cada polímero foi então adicionado ao solvente ao qual tivesse maior afinidade e dissolvido a cerca de 70 °C. Após a dissolução de cada polímero na parcela da solução que lhe aprouvesse, as duas partes das soluções foram então combinadas, mantendo-se a solução final sob agitação e 70 °C por alguns minutos.

A etapa seguinte consistiu no vazamento e evaporação lenta dos solventes. Cada solução foi então vertida no respectivo molde (placa de vidro), sobre uma placa de aquecimento. A evaporação se deu em 2 estágios: o primeiro a 50 °C durante 24 h; o segundo, a 70 °C durante 48 h. Todo esse processo foi realizado sob fluxo de nitrogênio. No fim do período de evaporação do solvente, ocorreu então a última etapa, o tratamento térmico das membranas. Cada filme foi cuidadosamente retirado de seu respectivo molde, e transferido para uma placa de vidro. Finalmente, os filmes foram levados à estufa, onde foram mantidos a 80 °C, em vácuo, por 72 h.

Antes das caracterizações, cada filme foi submetido a uma lavagem pela imersão em solução de HCl 0,1 M durante 24 h, em temperatura ambiente, para remoção máxima dos solventes. Após esse período, diversas lavagens foram realizadas com água deionizada, tamb'em em temperatura ambiente.

### **5.3.2 Preparo das membranas compósitas**

Neste segundo estágio, a melhor combinação de solventes, determinada a partir da etapa anterior, foi adotada para a solução de formação de todos os filmes.

Cada polímero foi adicionado ao solvente ao qual tivesse maior afinidade e dissolvido a cerca de 70 °C. Após a dissolução de cada polímero na parcela da solução que

melhor lhe aprouvesse, as duas partes das soluções foram então combinadas, mantendo-se a solução final sob agitação e 70 °C por alguns minutos.

A segunda etapa consistiu em adicionar o [TEMED][TfOH] a cada uma das soluções em diversas proporções, em relação à massa de polímero, nas proporções de 0, 20, 30 e 40%. Após a adição do líquido iônico, em temperatura ambiente, cada mistura foi mantida sob agitação durante alguns minutos.

A etapa seguinte consistiu no vazamento e evaporação lenta do solvente. O procedimento se deu segundo o mesmo processo adotado anteriormente, para os filmes sem IL.

#### 5.4 TESTES DE INCHAMENTO EM ÁGUA

Conforme já demonstrado neste trabalho, é crucial avaliar a capacidade que cada filme apresenta de adsorver a água, para medidas de condutividade e emprego em PEMFC a úmido. Materiais trabalhando nestas condições, geralmente tendem a apresentar condução veicular. Portanto, torna-se fundamental a elucidação dos processos de inchamento que ocorrem em cada filme quando submetidos à umidade.

Para tanto, cada filme foi imerso completamente em água deionizada, por um período de 24 h em cada temperatura avaliada. Os filmes imersos foram mantidos em estufa. Antes da imersão, pesou-se cada um dos filmes secos. Ao fim de cada etapa de temperatura, pesava-se novamente cada filme. A partir dos valores obtidos, utilizou-se a Equação 30 para determinar-se o grau de inchamento (*Water Uptake*, WU) de cada filme, em cada temperatura (ABDOLMALEKI *et al.*, 2015).

$$WU = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (30)$$

Na Equação 30,  $W_w$  é a massa após imersão, e  $W_d$  é a massa seca.

## 5.5 TESTES DE CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE IL PELAS MEMBRANAS

A perda de IL é uma questão muito importante em PEMFCs operando sob condições anidras. A perda e retenção de IL foram avaliadas através de medidas gravimétricas, em procedimento semelhante a trabalhos anteriores (ZHANG *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2016). As amostras secas foram pesadas, e então, imersas em água deionizada por 48 h. Em seguida, as amostras foram secas a 80 °C sob vácuo durante a noite inteira, e pesadas mais uma vez.

## 5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Neste trabalho, todas as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*, TGA), para avaliação das propriedades térmicas, principalmente sua estabilidade em altas temperaturas.

Os termogramas foram obtidos utilizando-se o método de rampa de aquecimento, sendo a variação de massa monitorada em função da temperatura. Foi também aplicada a termogravimetria derivada (*Derivative Thermogravimetry*, DTG) para melhor identificação de pontos de perda de massa importantes.

Condições de análise: faixa de temperatura, de acordo com Díez-Pascual e colaboradores (2009), de 30 a 700 °C, razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, massa de amostra em torno de 10 mg, utilizando atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>), com fluxo de gás de 60 mL.min<sup>-1</sup>.

## 5.7 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

Para as medidas relacionadas aos ILs, foi realizado resfriamento a -40 °C, em seguida, aquecimento a 70 °C, seguido de novo resfriamento a -40 °C, em taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Para as medidas relacionadas às amostras sólidas, as mesmas foram aquecidas a 180 °C, em seguida, resfriadas a 20 °C, seguido de novo aquecimento a 240 °C, em taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

## 5.8 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Algumas das amostras foram submetidas à análise dinâmico-mecânica (*Dynamic-mechanical Analysis*, DMA) para a avaliação de propriedades mecânicas relacionadas às propriedades térmicas. O objetivo foi investigar as influências do efeito do IL sobre a matriz polimérica, assim como seu efeito plastificante sobre as membranas produzidas. O estudo também teve como objetivo avaliar, através do fenômeno de relaxações (transições de segunda ordem) dos materiais envolvidos na mistura polimérica, a miscibilidade entre os dois componentes, buscando elucidar que tipo de organização o material adotou no processo de confecção das membranas.

As análises foram realizadas para as amostras na forma de filme.

Condições de análise: faixa de temperatura de 30 a 240 °C, taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, frequência de 1 Hz, com amplitude de oscilação de 17 µm, utilizando-se atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

## 5.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared*, FTIR) foi utilizada neste trabalho para verificar se a síntese do [TEMED][TrOH] ocorreu devidamente.

Condições de análise: faixa de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, número de scans= 20.

## 5.10 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM BAIXOS ÂNGULOS

Curvas de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (*Small Angle X-ray Scattering*, SAXS) foram obtidas para todas as amostras, para a investigação de sua morfologia no âmbito nanométrico, e melhor entender o comportamento de cada membrana com

respeito à condutividade iônica e propriedades mecânicas, além da compatibilidade do líquido iônico com a matriz.

As medidas foram conduzidas em um Laboratory SAXS Instrument Bruker-Nanostar<sup>TM</sup>. Este equipamento foi aperfeiçoado com o uso de uma fonte de microfoco Genix 3D acoplada à óptica multicamadas Fox 3D e dois conjuntos de fendas de espalhamento reduzido para definição do feixe, todos fornecidos pela Xenocs<sup>TM</sup>. As amostras em forma de filme foram adequadamente cortadas e mantidas em recipientes selados. Um detector Hi-Star (Bruker) foi utilizado para registrar a intensidade do espalhamento,  $I(q)$ , como função do módulo do vetor de espalhamento  $q$ , sendo  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ , e  $\theta$  o ângulo de espalhamento;  $\lambda = 0.15418$  nm. Cada curva obtida corresponde a um tempo de 2 horas de coleta de dados. A faixa de  $q$  foi de 0,009 to 0,48  $\text{\AA}^{-1}$ . A intensidade de espalhamento foi normalizada pela subtração do espalhamento parasita de fundo.

### 5.11 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A condutividade de prótons das membranas foi medida pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) utilizando-se o método de impedância A.C.. Foram realizados três tipos diferentes de medidas:

1. medidas a RH controlada, para as amostras usadas na avaliação da mistura de solventes;
2. medidas a seco em baixas temperaturas, para as amostras contendo o IL;
3. medidas a seco em altas temperaturas, para as amostras contendo o IL, porém avaliando os materiais em condições mais extremas, para encontrar o ideal para este sistema

Os valores de resistividade,  $R$ , foram obtidos pela intercessão do semi-círculo com o eixo da impedância real nas curvas de Nyquist. Para as amostras sólidas, foram então medidas as espessuras,  $l$ , de cada filme, e, mantendo-se constante a área,  $A$ , dos eletrodos em contato com as amostras, utilizou-se a Equação 31 para o cálculo das condutividades. As medidas foram tomadas transversalmente.

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (31)$$

### 5.11.1 Medidas a RH controlada

Para estas medidas, as amostras foram medidas sob imersão em água deionizada por pelo menos 24 h de antecedência. Os filmes foram posicionados nos respectivos porta-amostras, entre dois eletrodos de ouro (discos), localizados no interior da estufa com controle de RH.

A RH dentro da estufa foi então ajustada a 95%, e as medidas foram tomadas a cada 10 °C, de 30 a 90 °C. Nesta rampa de aquecimento, a cada temperatura, o tempo de estabilização foi de 8 h antes da medida. A faixa de frequência para a corrente foi de 10 a 1 MHz, com amplitude de 5 mV.

### 5.11.2 Medidas a seco em baixas temperaturas

Já neste caso, os filmes foram posicionados no interior do porta-amostras, entre dois eletrodos de superfície circular em aço inox. Estes conjuntos foram preparados sob atmosfera inerte de argônio. As medidas foram tomadas no interior de uma estufa.

As medidas foram tomadas a cada 10 °C, de 30 a 130 °C. Nesta rampa de aquecimento, a cada temperatura, o tempo de estabilização foi de 1 h antes da medida. A faixa de frequência para a corrente foi de 10 a 1 MHz, com amplitude de 5 mV.

No caso especial das medidas realizadas para o IL, o mesmo foi colocado em uma célula de vidro no interior da estufa, e a medida foi tomada através de eletrodos de vidro. Foram realizadas medidas a cada 5 °C, de 20 a 90 °C. A faixa de frequência para a corrente foi de 10 a 1 MHz, com amplitude de 5 mV. Em temperatura ambiente, a medida foi comparada a uma medida realizada em condutivímetro.

### 5.11.3 Medidas a seco em altas temperaturas

Finalmente, nestas medidas, os filmes passaram, primeiramente, por um processo de recobrimento com ouro (*sputtering*), sob atmosfera inerte de argônio. Em seguida, foram posicionados no interior do porta-amostras, entre dois eletrodos (discos) de aço inox. As medidas foram tomadas no interior de um forno.

Tais medidas foram tomadas a cada 10 °C, de 130 a 180 °C, em triplicata. Nesta rampa de aquecimento, a cada temperatura, o tempo de estabilização foi de 1 h antes da medida. A faixa de frequência para a corrente foi de 10 a 1 MHz, com amplitude de 5 mV.

### 5.12 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise de difração de raios-X (*X-ray Diffraction*, XRD) foi realizada para algumas das amostras, para melhor elucidar o comportamento do líquido iônico disperso e retido na membrana, e a organização do sistema; a partir da cristalinidade observada, procurar entender a morfologia de cada membrana.

As medidas foram realizadas operando-se com fonte de cobre-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), a 40 kV e 20 mA.

Condições de análise: faixa de varredura de  $2\theta$  de 5 a 60° e passo de 0,01° a cada 2s, a temperatura ambiente.

### 5.13 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Na análise por ressonância magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR), foram utilizados dois tipos de campo na caracterização dos materiais e seus componentes. O alto campo (300 MHz), foi utilizado para caracterização estrutural do IL sintetizado, através da análise de deslocamento químico; o baixo campo (23,4 MHz) foi utilizado para caracterização dos materiais como um todo, através da relaxometria. Ambas as técnicas sondaram o núcleo de  $^1\text{H}$ .

### 5.13.1 Caracterização estrutural (alto campo)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de NMR Avance III da Bruker, com frequência de observação do  $^1\text{H}$  de 300 MHz. As amostras foram dissolvidas em DMSO deuterado.

### 5.13.2 Relaxometria (baixo campo)

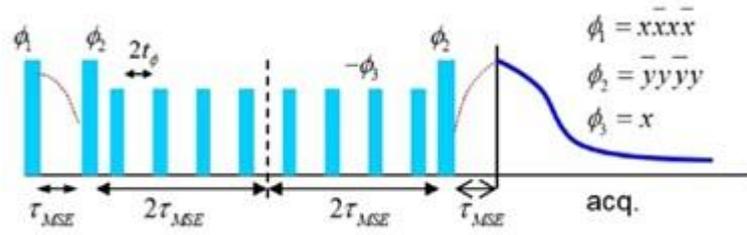
Para estas análises, as amostras foram utilizadas na forma de filmes, mantidos previamente secos e sob vácuo. O diâmetro da sonda foi de 18 mm. Todas as medidas foram realizadas a  $30 \pm 2$  °C. O software utilizado para ajuste dos pontos foi o Originlab Originpro.

Foram utilizadas as sequências de pulsos MSE-FID e Inversão-Recuperação. A primeira, sensível à dinâmica segmental (segmentos curtos), para conhecimento das frações percentuais das regiões rígida, intermediária e móvel, além do tempo de relaxação transversal ( $T_2^*$ ) de cada uma delas. A segunda, sensível a dinâmicas rápidas, para a determinação dos tempos de relaxação longitudinal em caminhos de difusão quadráticos médios da ordem de  $L = (6Dt)^{1/2} = 17$  a 40 nm, considerando  $D = 0,83 \text{ nm}^2\text{ms}^{-1}$  (CHEUNG, GERSTEIN, 1981) e  $t = T_1$ .

#### 5.13.2.1 Sequências de pulsos 1: MSE-FID

O *Magic Sandwich Echo* (MSE) é uma seqüência de pulsos designada para refocar três ou mais spins que apresentem forte acoplamento dipolar. Basicamente, consiste em um pulso de  $90^\circ$  seguido de um período de evolução  $t$ , que neste caso foi de 33  $\mu\text{s}$ . A parte central da seqüência é formada por um padrão simétrico de pulsos de  $90^\circ$ , totalizando 8 pulsos. Após esta etapa, mais um pulso de  $90^\circ$  é aplicado, e aguarda-se o mesmo tempo de evolução do início da seqüência antes da aquisição do sinal (FID). Esta seqüência pode ser melhor compreendida pela observação da Figura 39.

Figura 39: Seqüência de pulsos MSE – FID utilizada nas análises



Fonte: Gao *et al.*, 2014

O sinal obtido é composto de 3 regiões distintas. A primeira é relacionada aos núcleos de  $^1\text{H}$  de alta rigidez e obedece à função de *Abragamian*. A segunda é regida pelos hidrogênios de mobilidade intermediária e é ajustada por uma função Gaussiana. Finalmente, os  $^1\text{H}$  de maior mobilidade, que apresentam valores de  $T_2\text{H}$  mais elevados, e apresentam um decaimento de comportamento exponencial.

Desta forma, a função de ajuste para os sinais de MSE-FID utilizada foi (NETO, RODRIGUES, TAVARES, 2018):

$$A(t) = F_R \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - \mu_a}{T_{2^*R}}\right)^2\right] \cdot \left(\frac{\sin(2\pi vt)}{2\pi vt}\right) + F_{INT} \exp\left[-\left(\frac{t - \mu_b}{2T_{2^*INT}}\right)^{\beta_{INT}}\right] + F_M \exp\left[-\left(\frac{t}{T_{2^*M}}\right)^{\beta_M}\right] + k \quad (32)$$

onde  $F_R$ ,  $F_{INT}$  e  $F_M$  são, respectivamente, as amplitudes ou frações das regiões rígida, semirrígida e móvel.  $T_{2^*}$  é o tempo de relaxação transversal de cada uma dessas frações,  $v$  é a constante de oscilação senoidal da componente rígida com base no segundo e quarto momentos de Van Vleck.  $\beta_{INT}$  e  $\beta_M$  são os expoentes da função Weibullian, no qual o primeiro varia de 1 a 2 e o segundo varia de um valor próximo de zero a 1.  $\mu_a$  e  $\mu_b$  são os centróides das funções *Abragamian* e Weibullian e  $k$  é o offset ou linha base do sinal de relaxação que compensa a influência do ruído durante o ajuste não linear.

A fração percentual de cada domínio é calculada segundo a relação a seguir (com  $C = F_R, F_{INT}$  ou  $F_M$ ):

$$X\% = \frac{C}{(F_R + F_{INT} + F_M)} \cdot 100 \quad (33)$$

Parâmetros utilizados nas medidas:

Duração do Pulso de 90° (μs): 7,5

Número de pontos: 1024

Intervalo entre cada ponto: 1 μs

Número de escaneamentos (acúmulos): 128

Tempo de reciclo (s): 2

Ganho do receptor (%): 8

#### 5.13.2.2 Seqüência de pulsos 2: Inversão – Recuperação (p180x – t – p90x)

A seqüência de pulsos de inversão-recuperação foi empregada para a obtenção dos tempos de relaxação longitudinais ( $T_{1H}$ ) das amostras e para avaliação dos domínios em uma escala dimensional maior, comparada ao MSE-FID. O ajuste dos pontos foi realizado com a função a seguir:

$$M_z(t) = \sum_n M_n \left[ 1 - 2 \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_{1n}}\right) \right] + k \quad (34)$$

onde  $M$  é magnetização inicial de cada exponencial (domínio),  $n = 1$ ,  $T_1$  é o tempo de relaxação longitudinal e  $K$  é o *offset* do equipamento ou linha base do sinal de relaxação.

Parâmetros utilizados nas análises:

Duração do Pulso de 90° (μs): 7,5

Lista logarítmica de tempo entre os pulsos (ms): 0,1–5.000

Número de Pontos: 40

Número de escaneamentos: 4; Tempo de reciclo (s): 2; Ganho do receptor (%): 8

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 SULFONAÇÃO DO PEEK

Para determinar o DS do polímero após a reação de sulfonação, à qual fora submetido, foram realizados cálculos utilizando as seguintes equações (TAN *et al.*, 2006; BONIS *et al.*, 2010; PARNIAN, ROWSHANZAMIR, GASHOUL, 2017):

$$IEC = \frac{n^{\circ}meq_{SO_3H}}{m_{SPEEK}} \quad (35)$$

onde o número de  $meq_{SO_3H}$  pode ser obtido pelo produto entre o volume de NaOH consumido e sua molaridade, e  $m_{SPEEK}$  é a massa de polímero seco; e

$$\begin{aligned} DS &= \frac{n_{SO_3H}}{n_p} \\ &= \frac{MM_p \times IEC}{1000 - (IEC \times MM_{SO_3H})} \times 100 \end{aligned} \quad (36)$$

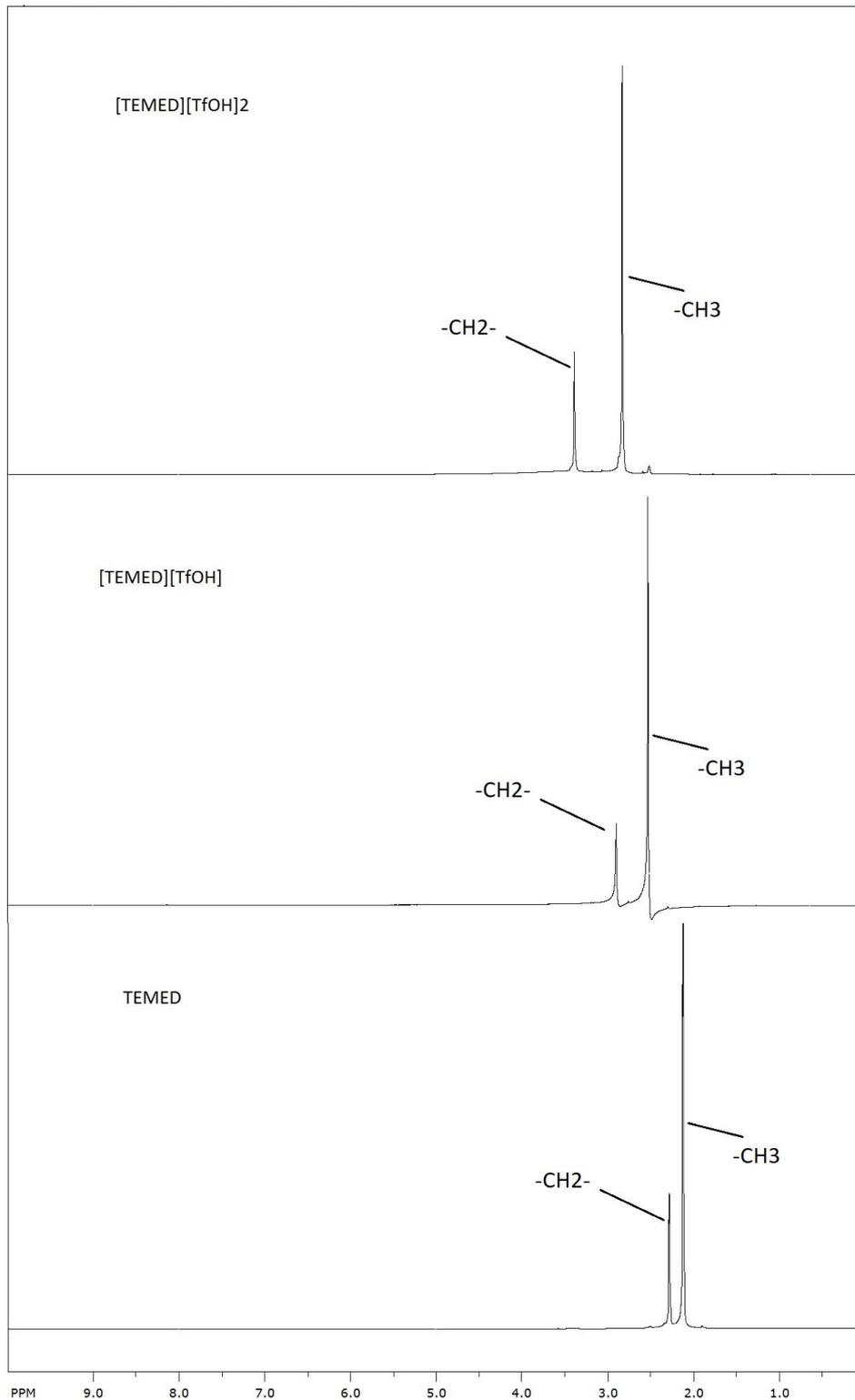
onde  $n_{SO_3H}$ ,  $n_p$ ,  $MM_p$  e  $MM_{SO_3H}$  são o número de mols de grupos sulfônicos, número de mols de mero do polímero, massa molar do mero do polímero e massa molar do grupo sulfônico. Foram obtidos 2 DS diferentes: 55-60% e 83-84%

### 6.2 SÍNTESE DO TRIFLATO DE N,N,N',N'-TETRAMETILETILENODIAMINA

Neste trabalho, visava-se trabalhar com dois ILs diferentes: o [TEMED][TfOH] e o [TEMED][TfOH]<sub>2</sub>, conforme explicado anteriormente. No entanto, pela avaliação visual ao fim de cada síntese, pôde-se observar que o [TEMED][TfOH] é um líquido amarelado, e o [TEMED][TfOH]<sub>2</sub>, um sólido branco. Portanto, para a confecção das amostras, utilizou-se apenas o [TEMED][TfOH], uma vez que o material sólido não é de interesse para esta aplicação.

Através da análise estrutural por deslocamento químico no NMR, é possível observar o deslocamento do pico referente aos hidrogênios metilênicos ligados ao grupamento amina protonado pela reação de neutralização com o ácido trifílico. A Figura 40 mostra os espectros obtidos para os dois ILs obtidos, em comparação com a diamina pura.

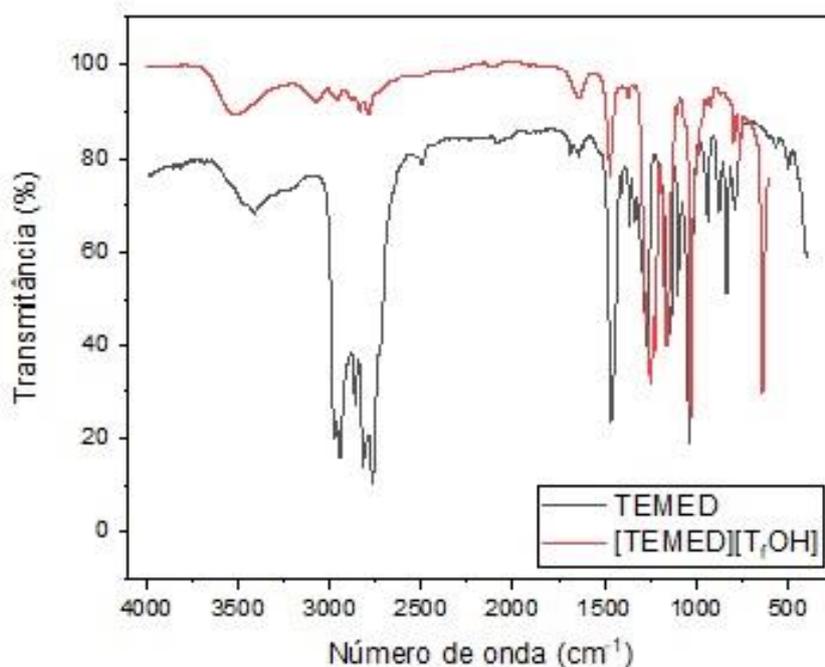
Figura 40: Espectros de NMR para o TEMED puro, [TEMED][TfOH] e [TEMED][TfOH]<sub>2</sub>



O deslocamento químico para valores mais altos ocorre pela protonação do nitrogênio da amina terciária, que modifica o ambiente químico onde os hidrogênios metilênicos se encontram. Quanto maior for a protonação da molécula, mais deslocado se encontrará este pico. (GONZALEZ, SKOV, HVILSTED, 2012; LAKSHMINARAYANAN, JAYARAMAN, 2017)

A Figura 41 mostra o espectro de FTIR obtido para o [TEMED][TfOH] em comparação com o TEMED puro.

Figura 41: Espectro de FTIR do produto [TEMED][TfOH] em comparação com o TEMED puro



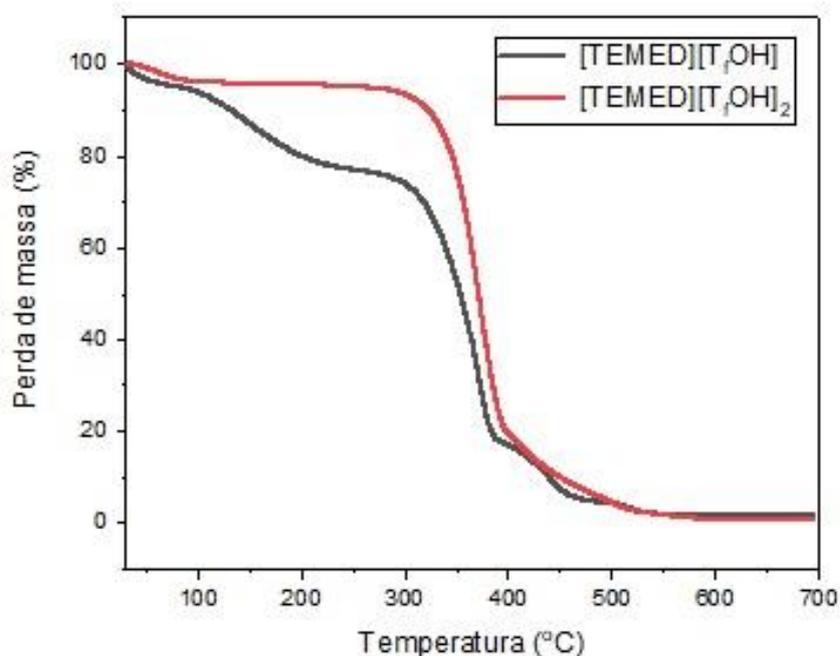
Pela análise do espectro, há alguns pontos a ressaltar. O conjunto de picos em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$  encontra-se muito reduzido no IL. Esses picos são associados às metilas ligadas aos terminais amina. Correspondem aos alongamentos simétrico ( $2784\text{ cm}^{-1}$ ) e assimétrico ( $3077\text{ cm}^{-1}$ ) do  $-\text{CH}_3$ . Há ainda a redução de intensidade do pico em  $1469\text{ cm}^{-1}$ , pico referente à deformação assimétrica, também do  $-\text{CH}_3$ . Pode-se observar ainda o desaparecimento dos picos em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , referentes à vibração dos grupos  $-\text{CH}_3$ . Considerando-se que na reação de neutralização do

TEMED ocorreu a protonação de apenas um grupamento amina terciário, as bandas citadas apenas perdem a intensidade, uma vez que, sendo a molécula simétrica, ainda há outros grupos metila ligados à amina não protonada. E a presença do próton, quaternarizando o nitrogênio, limita os movimentos das metilas do novo terminal amônio. (WANG, THYNELL, CHOWDHURY, 2010)

Outro ponto importante a se observar é o pico em  $636\text{ cm}^{-1}$ . Esse pico não está presente no espectro do TEMED. Ele aparece depois da reação de neutralização. Este pico pode ser relacionado ao grupamento  $-\text{CF}_3$  (deformação vibracional), presente no ácido trifílico, e que, após a reação, encontra-se no ânion do IL. O surgimento deste pico pode também indicar que a reação química se deu com sucesso. (SOCRATES, 2001)

Para a avaliação das propriedades térmicas do IL, foram realizadas as análises de TGA e DSC. A Figura 42 mostra o termograma do  $[\text{TEMED}][\text{TfOH}]$  em comparação com o  $[\text{TEMED}][\text{TfOH}]_2$ .

Figura 42: Termograma obtido para o  $[\text{TEMED}][\text{TfOH}]$  e  $[\text{TEMED}][\text{TfOH}]_2$

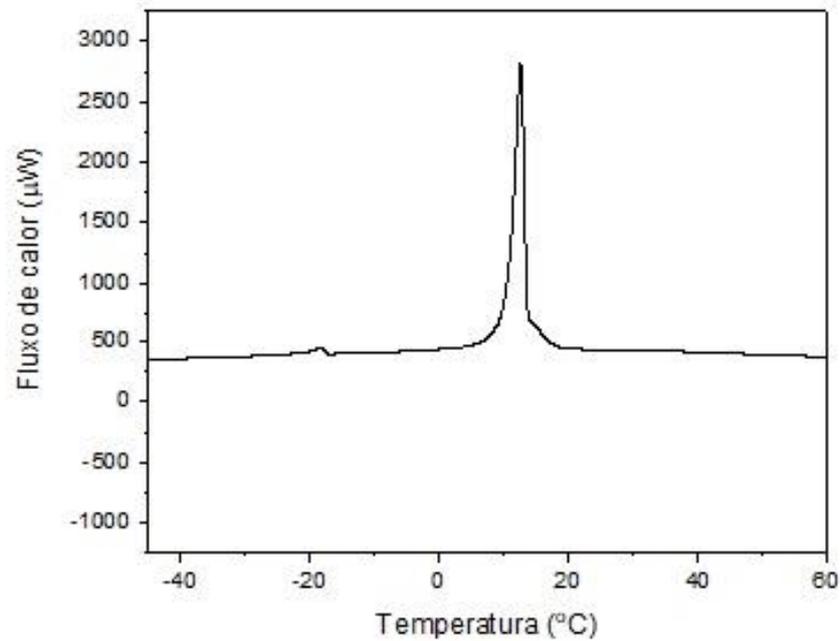


Neste termograma, é possível observar para ambos os compostos uma perda de massa inicial de cerca de 5% até 100 °C. Esta primeira perda pode ser associada à umidade absorvida pelos compostos, que são de natureza hidrofílica. Para o IL biprotonado, observa-se justamente uma única perda de massa, em torno de 374 °C, referente à temperatura de degradação deste IL. Como a reação foi realizada em uma proporção de 2:1 (ácido trifílico:TEMED), a reação ocorre totalmente, produzindo praticamente um único composto, o  $[\text{TEMED}][\text{TfOH}]_2$ .

Já a curva do outro composto apresenta uma perda de massa que se inicia em torno de 120 °C. Como neste caso a reação foi realizada em condições estequiométricas, 1:1 (ácido trifílico:TEMED), não ocorreu a neutralização total das bases de Brønsted, ocasionando três possibilidades: algumas moléculas de TEMED foram totalmente protonadas, formando o  $[\text{TEMED}][\text{TfOH}]_2$ , que é um sólido a temperatura ambiente, e decanta dentro do sistema reacional; algumas moléculas de TEMED podem não ter sofrido reação, deixando a diamina na solução reacional final; e, por fim, algumas moléculas de TEMED foram apenas parcialmente protonadas, formando o  $[\text{TEMED}][\text{TfOH}]$ . Portanto, como foi submetido à análise, nesta ocasião, o sobrenadante, pode-se dizer que o segundo evento importante de perda de massa refere-se à diamina não reagida (temperatura de ebulição = 121 °C). O evento principal de perda de massa ocorreu em torno de 370 °C e pode ser associado à temperatura de degradação do IL. Com esta temperatura de degradação, o  $[\text{TEMED}][\text{TfOH}]$  pode ser considerado apto à aplicação proposta por este trabalho, por mostrar boa estabilidade térmica, bem acima da faixa de operação desejada.

A Figura 43 mostra a curva do segundo resfriamento do  $[\text{TEMED}][\text{TfOH}]$ . É possível observar o pico referente à temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do composto em aproximadamente 12 °C. Isso evidencia a grande faixa de temperatura em que esse IL se encontra no estado líquido, o que também é bastante vantajoso para a aplicação de interesse.

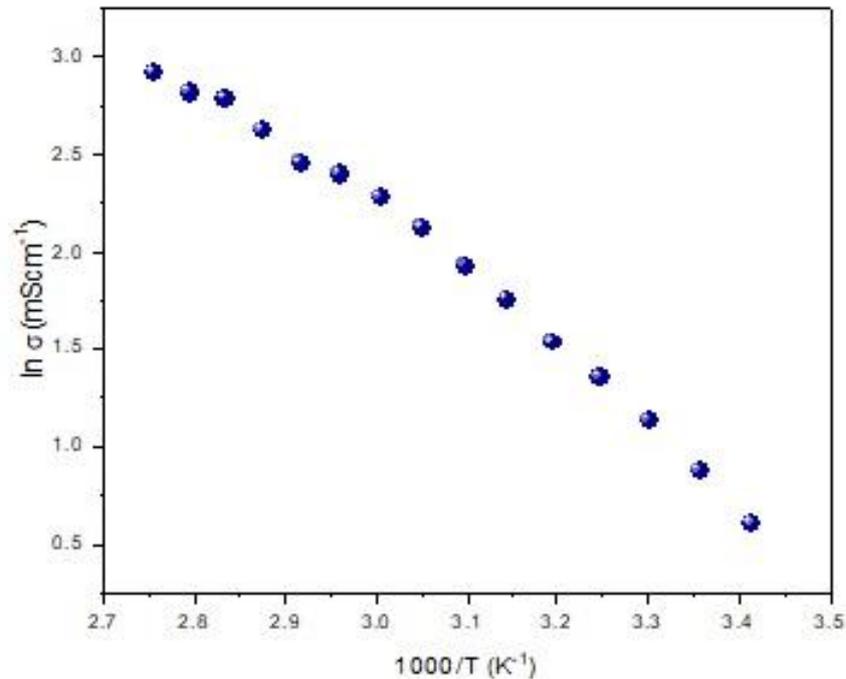
Figura 43: Curva de DSC do IL [TEMED][TiOH], onde a  $T_c$  se apresenta em cerca de 12 °C



Após a avaliação das propriedades destes produtos, verificou-se, finalmente a condutividade do IL. Foram realizadas medidas apenas para o IL monoprotonado, que apresentou previamente as propriedades de interesse. A Figura 44 mostra os valores de condutividade obtidos para o IL. Os valores de resistividade,  $R$ , foram obtidos pela intercessão do semi-círculo com o eixo da impedância real nas curvas de Nyquist. Os valores de condutividade foram então obtidos a partir do valor da constante da célula de medida. A constante,  $\kappa$ , foi calculada a partir da utilização de uma solução padrão de KCl 0,1 M, através da Equação 37

$$\sigma = \frac{\kappa}{R} \quad (37)$$

Figura 44: Curva de condutividade em função do inverso temperatura para o [TEMED][TiOH]



É possível observar a linearidade na maior parte da curva. Este comportamento de Arrhenius caracteriza o transporte iônico estrutural desempenhado pelo IL. Ou seja, a mobilidade dos íons, muito provavelmente dos prótons, ocorre pela formação de uma rede de ligações de hidrogênio entre eles. Os prótons realizam então estes “saltos” de um sítio ao próximo, em movimentos de curto alcance. Com o aumento da temperatura, os íons adquirem maior mobilidade, tendo sua difusão facilitada, aumentando desta forma a condutividade do sistema. A energia de ativação para os saltos iônicos do sistema foi igual a 33,8 kJmol<sup>-1</sup>. A partir de 65 °C, a curva começa a perder a linearidade. Isso é um sinal de que o regime difusional do sistema começa a apresentar um caráter veicular, bastante comum em ILs em altas temperaturas, uma vez que a viscosidade também diminui. (ZARROUGUI, DHABBI, LEMORDANT, 2011; MONTI *et al.*, 2014; THOMS *et al.*, 2017)

A temperatura ambiente, cerca de 30 °C, a condutividade também foi medida por um condutímetro. O valor encontrado foi de 5,2 mScm<sup>-1</sup>, que ficou em boa concordância com o valor encontrado por EIS, 3,1 mScm<sup>-1</sup>. Todas estas propriedades mostram que

o [TEMED][TfOH] tem potencial para a utilização em PEMFC operando em altas temperaturas, sob condições anidras.

### 6.3 EFEITO DAS MISTURAS DE SOLVENTES SOBRE AS PROPRIEDADES DA MATRIZ POLIMÉRICA

Foram preparadas amostras conforme discriminado na Tabela 3. Essas amostras tiveram as propriedades avaliadas em condição de umidade.

Tabela 3: Composição das amostras para avaliação do efeito das misturas de solventes

| Amostra    | sPEEK<br>nom.<br>(%(m/m)) | PES<br>nom.<br>(%(m/m)) | DS<br>sPEEK<br>(%) | IEC<br>sPEEK | NMP<br>(%(v/v)) | DCM<br>(%(v/v)) | DMSO<br>(%(v/v)) |
|------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------|
| PS84NMP    | 50                        | 50                      | 84                 | 2,5          | 100             | -               | -                |
| PS84DMSO55 | 50                        | 50                      | 84                 | 2,5          | 50              | -               | 50               |
| PS84DMSO37 | 50                        | 50                      | 84                 | 2,5          | 30              | -               | 70               |
| PS84DMSO19 | 50                        | 50                      | 84                 | 2,5          | 10              | -               | 90               |
| PS84DCM55  | 50                        | 50                      | 84                 | 2,5          | 50              | 50              | -                |
| PS84DCM37  | 50                        | 50                      | 84                 | 2,5          | 30              | 70              | -                |
| PS60NMP    | 50                        | 50                      | 60                 | 1,7          | 100             | -               | -                |
| PS60DMSO55 | 50                        | 50                      | 60                 | 1,7          | 50              | -               | 50               |
| PS60DMSO37 | 50                        | 50                      | 60                 | 1,7          | 30              | -               | 70               |
| PS60DMSO19 | 50                        | 50                      | 60                 | 1,7          | 10              | -               | 90               |
| PS60DCM55  | 50                        | 50                      | 60                 | 1,7          | 50              | 50              | -                |
| PS60DCM37  | 50                        | 50                      | 60                 | 1,7          | 30              | 70              | -                |

Para uma prévia avaliação teórica da solubilidade dos polímeros nas misturas de solventes, foram realizados cálculos de HSP. A Tabela 4 mostra os valores de HSP para os solventes envolvidos e para os polímeros.

Tabela 4: Valores dos parâmetros de solubilidade parciais de Hansen para os solventes e PES

|      | $\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> ) | $\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> ) | $\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> ) |
|------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| DMSO | 18,4                             | 16,4                             | 10,2                             |
| NMP  | 18,0                             | 12,3                             | 7,2                              |
| DCM  | 18,2                             | 6,3                              | 6,1                              |
| PES  | 19,6                             | 10,8                             | 9,2                              |

Fonte: Hansen (2007)

Os valores de HSP do sPEEK em cada grau de sulfonação diferente foram calculados pelo método de contribuição de grupos de van Krevelen (VAN KREVELEN, 2001). Nesta abordagem, os parâmetros de solubilidade parciais são calculados a partir da contribuição de cada grupamento funcional da molécula, utilizando-se as seguintes equações:

$$\delta_D = \frac{\sum F_{Di}}{V} \quad (38)$$

$$\delta_P = \frac{\sqrt{\sum F_{Pi}^2}}{V} \quad (39)$$

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\sum E_{Hi}}{V}} \quad (40)$$

$F_D$  e  $F_P$  são os componentes referentes a forças de dispersão e forças polares, respectivamente, da constante de atração molar. No caso do componente de ligações de hidrogênio, utiliza-se  $E_H$ , a energia das ligações de hidrogênio. O volume total,  $V$ , pode ser calculado a partir de

$$V = \sum N_i V_{mi} \quad (41)$$

onde  $N$  é a quantidade de determinado grupo funcional na molécula, e  $V_m$  é o volume molar correspondente a este grupo. A Tabela 5 mostra os valores calculados utilizando-se os parâmetros determinados por Mohsenpur, Kamgar, Ezmailzadeh (2018).

Tabela 5: Valores de  $V_m$  e HSPs parciais para o sPEEK, calculados a partir do método de contribuição de grupos de van Krevelen

|                  | $V_m$ (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | $\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> ) | $\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> ) | $\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> ) |
|------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| sPEEK (DS = 60%) | 60,7                                      | 30,1                             | 12,8                             | 5,7                              |
| sPEEK (DS = 84%) | 70,3                                      | 27,5                             | 11,1                             | 5,3                              |

A partir destes valores, pode-se então determinar, aproximadamente, a qualidade de cada mistura de solventes para esta mistura polimérica, utilizando-se as relações de Hansen. A Tabela 6 mostra os valores obtidos.

Tabela 6: Valores de parâmetros de solubilidade totais, calculados a partir dos valores de HSPs parciais para os polímeros puros, solventes puros, misturas de solventes e combinações dos polímeros

|                | $\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> ) |
|----------------|--------------------------------|
| <b>sPEEK60</b> | 33,2                           |
| <b>sPEEK84</b> | 30,1                           |
| <b>PES</b>     | 24,2                           |
| <b>DMSO</b>    | 26,7                           |
| <b>NMP</b>     | 23,0                           |
| <b>DCM</b>     | 20,2                           |
| <b>DMSO19</b>  | 26,3                           |
| <b>DMSO37</b>  | 25,5                           |
| <b>DMSO55</b>  | 24,8                           |
| <b>DCM37</b>   | 20,9                           |
| <b>DCM55</b>   | 21,4                           |
| <b>PS60</b>    | 28,5                           |
| <b>PS84</b>    | 26,9                           |

Observando-se os valores de parâmetros de solubilidade totais obtidos, é possível inferir que o melhor solvente para a mistura dos polímeros é o DMSO. O DMSO é um solvente muito comumente utilizado quando se trabalha com sPEEK. Membranas confeccionadas com o uso do DMSO apresentam ótimas propriedades para a aplicação em PEMFC, como alta condutividade (JUN, CHOI, KIM, 2012). Além disso, o DMSO apresenta um alto caráter polar, importante para a realização do estudo proposto nesta etapa da tese. É importante ressaltar que, segundo Hansen (2007), o DMSO é um mau solvente para o PES, mas que se encontra no interior da esfera de Hansen para este polímero. No caso das misturas de solventes, a mistura que se destaca é DMSO / NMP (0,9:0,1). Também é possível observar a boa proximidade entre os parâmetros dos polímeros puros, especialmente entre o PES e o sPEEK84 (PS84). Contudo, é necessário verificar outras propriedades a fim de se determinar o melhor solvente para estes sistemas; o melhor solvente pode promover a boa miscibilidade entre os componentes, mas não proporcionar outras qualidades à matriz polimérica, como, por exemplo, a separação de microfases.

Com o intuito de melhor compreender o sistema, foram realizados testes de inchamento em água deionizada. O inchamento é importante porque as medidas de condutividade são tomadas em ambiente úmido, e a água é fundamental para que os processos de transporte ocorram da maneira mais eficiente possível. Porém, não basta apenas o material apresentar alto grau de inchamento, é necessário que este inchamento se dê em um alto grau, sem que o material perca sua integridade e de maneira relativamente homogênea, com formação de domínios com alto caráter polar, e que apresentem boa conectividade uns com os outros. Esse cenário geralmente é observado quando há separação de fases em âmbito nanométrico. A Tabela 7 mostra a evolução do grau de inchamento com a temperatura.

Tabela 7: Graus de inchamento em água deionizada após 24 h de imersão em cada temperatura

|        |            | T (°C) |      |      |       |        |       |       |       |
|--------|------------|--------|------|------|-------|--------|-------|-------|-------|
|        |            | 20     | 30   | 40   | 50    | 60     | 70    | 80    | 90    |
| WU (%) | PS84NMP    | 16,0   | 13,0 | 15,4 | 20,1  | 28,5   | 32,9  | 34,3  | 71,7  |
|        | PS84DMSO55 | 7,1    | 17,9 | 18,5 | 42,9  | 104,6  | 23,8  | 21,9  | 11,4  |
|        | PS84DMSO37 | 24,1   | 30,4 | 89,4 | 918,3 | -      | -     | -     | -     |
|        | PS84DMSO19 | 15,5   | 21,1 | 79,2 | 211,4 | 1988,1 | 523,0 | 459,4 | -58,9 |
|        | PS84DCM55  | 21,6   | 27,8 | 34,4 | 42,3  | 168,5  | 295,9 | 339,8 | 412,4 |
|        | PS84DCM37  | 29,1   | 31,7 | 75,3 | 199,5 | 12,3   | 8,6   | 9,6   | 7,9   |
|        | PS60NMP    | 10,0   | 10,7 | 9,9  | 14,7  | 15,1   | 14,1  | 15,8  | 13,4  |
|        | PS60DMSO55 | 17,4   | 16,0 | 16,5 | 17,7  | 17,7   | 22,5  | 22,2  | 27,1  |
|        | PS60DMSO37 | 12,5   | 14,2 | 14,6 | 16,4  | 21,9   | 37,2  | 75,9  | 44,3  |
|        | PS60DMSO19 | 9,8    | 14,0 | 20,7 | 17,7  | 27,7   | 35,1  | 126,3 | 150,7 |
|        | PS60DCM55  | 9,4    | 9,4  | 8,8  | 8,8   | 10,8   | 12,6  | 12,6  | 14,5  |
|        | PS60DCM37  | 15,2   | 23,6 | 21,9 | 20,8  | 19,7   | 24,7  | 32,0  | 29,2  |

A amostra que demonstrou a taxa de inchamento mais acelerada foi na mistura DMSO / NMP (0,7:0,3) para o caso do sPEEK84, que, já em 60 °C, começou a dissolver. Contudo, tanto para o sPEEK84 quanto para o sPEEK60, observou-se que o maior grau de inchamento foi atingido pela amostra DMSO / NMP (0,9:0,1). Essa amostra apresentou perda de massa a partir de 70 °C no caso do sPEEK mais sulfonado. Esse fato é natural, uma vez que o alto DS proporciona ao material uma grande hidrofiliabilidade, e a adição do PES como reforço não se mostrou suficiente neste caso e no caso da amostra PS84DMSO37. As amostras contendo sPEEK60

naturalmente demonstraram menor grau de inchamento, justamente pela questão do caráter hidrofílico mais reduzido destes materiais. Mas é importante destacar que as tendências foram mantidas para ambos os DS do sPEEK. Logo, pode-se inferir que a combinação de solventes tem papel fundamental neste processo de auto-organização destes materiais, quando na formação dos filmes. A micromorfologia é profundamente afetada pelo solvente: independentemente do caráter de polaridade da matriz polimérica, a natureza do solvente é determinante para se obter o tipo de nanoestrutura que se almeja para esta aplicação.

O NMP, por constatação visual, é um bom solvente para todos os polímeros envolvidos. Seu parâmetro de solubilidade também está bem próximo das misturas sPEEK / PES. Como ele promove a boa solvatação de ambos os materiais, os mesmos são capazes de se organizar em conjunto de maneira muito eficiente, prejudicando a separação de microfases. Com isso, a possibilidade de inchamento destes materiais se torna muito baixa. Portanto, as misturas de solventes propostas geraram ambientes em que os materiais não estivessem em condições plenas de solvatação. Isto proporcionou, possivelmente, uma ligeira separação de fases, em âmbito nanométrico (materiais transparentes a olho nu). Por conta disso, a água foi capaz de encontrar espaço suficiente para se alojar no interior das matrizes poliméricas.

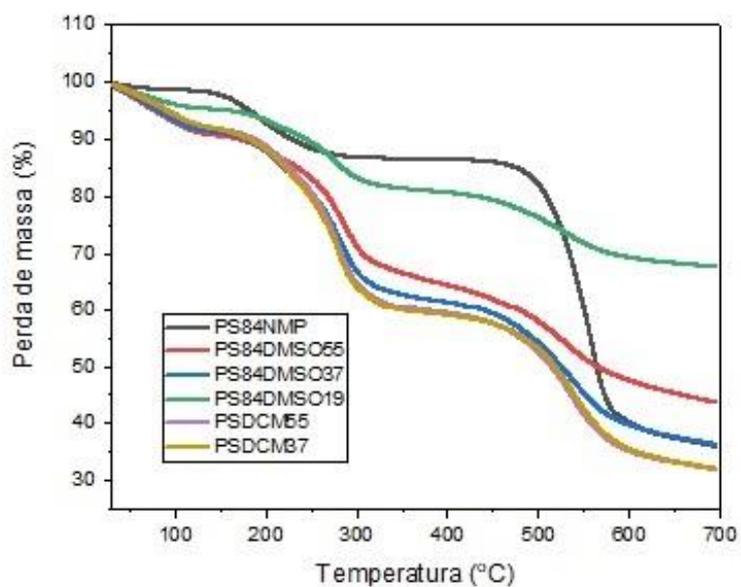
Retomando-se os parâmetros de solubilidade, observa-se que a mistura DMSO37 apresenta os valores mais próximos aos das misturas dos dois polímeros, com exceção da mistura DMSO19. Sabe-se que o DMSO é um mau solvente para o PES. Logo, a mistura DMSO37 apresenta-se como um ponto ótimo neste estudo. A mistura DMSO19 já não é tão eficaz: o PES provavelmente migra para longe do DMSO dentro da solução, tendendo a migrar para perto do NMP. Como a quantidade de NMP é muito reduzida nesta mistura, houve separação de fases quase que macroscopicamente.

Já no caso do DCM, a sua afinidade pelo PES é muito maior que pelo sPEEK. Sendo assim, a fase PES pode ter migrado para porções mais exteriores do material no processo de solvatação, criando uma blindagem aos grupamentos sulfônicos do

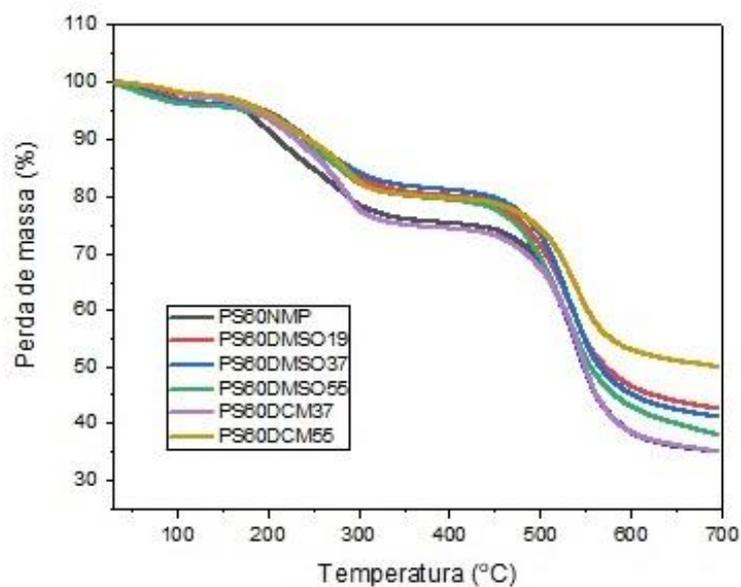
sPEEK, responsáveis pela formação de domínios polares e canais interconectores desta rede, o que proporcionou menores graus de inchamento.

Para estas amostras, foram também avaliadas as propriedades térmicas. A Figura 45 mostra as curvas obtidas por TGA para estes materiais.

Figura 45: Termogramas para (a) misturas contendo sPEEK84 e (b) misturas contendo sPEEK60



(a)



(b)

Pode-se observar pelos termogramas que todas as amostras apresentam boa estabilidade térmica até 200 °C, mostrando-se aptas para a aplicação em PEMFC. Existem três eventos de perda de massa principais. O primeiro, pequeno, até cerca de 150 °C, corresponde à umidade adsorvida nos filmes. Tendo as amostras de sPEEK84 um caráter mais polar, esta perda de massa é mais acentuada para estas amostras. O segundo evento, na faixa de 150 °C a aproximadamente 330 °C, refere-se à degradação dos grupamentos sulfônicos do sPEEK e saída de solvente residual. A maior quantidade de sulfonatos no sPEEK de maior DS justifica a perda mais acentuada nessa região para as amostras de sPEEK84. O último evento, que se inicia em torno de 500 °C, refere-se ao esqueleto carbônico sendo degradado. (FONTANANOVA *et al.*, 2012)

No sPEEK84, percebe-se que a amostra em NMP apresenta estabilidade térmica bem superior a das outras amostras, com menor adsorção de água. Este fenômeno condiz com o menor grau de inchamento apresentado por esta amostra e com o fato de ser o NMP um bom solvente para ambos os polímeros. A interação entre eles se deu de forma tão intensa, que até mesmo os grupamentos sulfônicos foram capazes de resistir a temperaturas mais altas: a ação protetora do PES foi a mais eficiente. No caso da amostra DMSO19, um efeito similar parece ter ocorrido. Isso poderia ser explicado por ter a mistura DMSO19 a maior afinidade aparente pela mistura polimérica: em termos de parâmetros de solubilidade, é a mistura de solventes que apresenta o valor mais próximo ao da mistura polimérica PS84. As misturas que envolvem o DCM apresentam comportamento muito similar, com as piores estabilidades térmicas. O fato de o DCM apresentar uma afinidade muito maior pelo PES pode ter causado uma segregação de fases maior que a desejada, o que pode ter ocasionado a desproteção do sPEEK, que se torna mais vulnerável a agentes externos de degradação, como a temperatura. As outras amostras em DMSO apresentam segregação de fases da mesma maneira, porém dentro de um limite desejado, onde há interação suficiente entre os dois polímeros para aumento da estabilidade térmica; a amostra PS84DMSO37 apresenta estabilidade térmica um pouco menor pelo fato de ter aparentemente segregado fases de maneira mais acentuada, apresentando maior grau de inchamento. (JUN, CHOI, KIM, 2012)

Para o caso das amostras PS60, há ligeiras mudanças de tendência geradas, muito provavelmente, pelo caráter menos polar do sPEEK60. As amostras com a mistura de solventes incluindo o DMSO seguiram a tendência natural observada também para os graus de inchamento: quanto maior a quantidade de DMSO na mistura, maior foi a segregação de microfases, e menor é a proteção promovida pelo PES. No caso da amostra PS60DCM55, ela apresentou o menor grau de inchamento, e, conseqüentemente, maior estabilidade térmica. Pelos valores de parâmetro de solubilidade, a mistura DCM55 está mais próxima à mistura PS60. Com isso, a interação entre os polímeros se deu de maneira mais intensa, e o PES pôde exercer sua função protetora de forma mais eficiente. A mistura DCM37 possivelmente ocasionou efeito similar ao ocorrido com a mistura PS84: a separação de fases foi excessiva. O caso do NMP, que apresentou também menor estabilidade térmica, pode ser explicado pelo fato de que o PES tem maior afinidade pelo sPEEK84 que pelo sPEEK60. Como o NMP é bom solvente para ambos os polímeros, esperava-se que o comportamento fosse similar ao da amostra PS84NMP. No entanto, o observado foi justamente o oposto. A presença de maior quantidade de sulfonatos no sPEEK84 proporciona aos dois polímeros a realização de um maior número de ligações de hidrogênio. Outro aspecto importante é a flexibilidade da cadeia do sPEEK: No caso do sPEEK60 a flexibilidade é menor que no sPEEK84. Como a rigidez da cadeia do PES é extremamente alta, o processo de interação e mistura dos polímeros é altamente dependente da mobilidade do sPEEK na solução. Desta forma, a interação dos dois foi mais prejudicada na mistura PS60, interação essa que depende bastante do empacotamento entre os anéis aromáticos. (YE, RICK, HWANG, 2012)

Para a análise da miscibilidade entre os polímeros, busca-se os valores de  $T_g$ . A Tabela 8 relaciona os valores de  $T_g$  encontrados para estas amostras, utilizando-se a técnica de DSC.

Tabela 8: Valores de  $T_g$  obtidos para as misturas poliméricas

| Amostra    | $T_{g1}$ (°C) | $T_{g2}$ (°C) |
|------------|---------------|---------------|
| PS84NMP    | 211           | -             |
| PS84DMSO19 | 194           | -             |
| PS84DMSO37 | 200           | 224           |
| PS84DMSO55 | 189           | 215           |
| PS84DCM37  | 190           | 230           |
| PS84DCM55  | 195           | 213           |
| PS60NMP    | 185           | 205           |
| PS60DMSO19 | 190           | 219           |
| PS60DMSO37 | 184           | 227           |
| PS60DMSO55 | 192           | 219           |
| PS60DCM37  | 195           | 231           |
| PS60DCM55  | 185           | 208           |

Como já discutido acima, as duas primeiras amostras apresentam uma única  $T_g$ , um bom indício de que houve total miscibilidade entre os polímeros, justificando suas propriedades térmicas. Para todas as outras amostras, o indício é de miscibilidade parcial. Entretanto, é importante lembrar que se deseja um certo grau de segregação de fases nestes materiais, logo, a miscibilidade entre os polímeros deveria ser suficiente para que haja soma de propriedades. As amostras preparadas com a mistura DCM37 apresentaram a maior distância entre as  $T_g$ s, ou seja, boa separação de fases, mas demais para o bom somatório de propriedades entre os polímeros. Pode-se ainda observar a melhor interação, mais uma vez, nas misturas PS84. (YAN *et al.*, 2016)

Após avaliar todas essas propriedades de natureza físico-química, aborda-se aqui uma propriedade dinâmica destes materiais, de vital importância para a aplicação em PEMFC, a condutividade iônica. Como os testes foram realizados em meio úmido, a temperatura não deve exceder muito os 80 °C. Por isso, a Tabela 9 mostra os valores de condutividade medidos na temperatura ideal de operação de uma PEMFC a úmido.

Tabela 9: Valores de condutividade iônica obtidos a 80 °C, RH = 95%

| Amostra    | $\sigma$ (mScm <sup>-1</sup> ) |
|------------|--------------------------------|
| PS84NMP    | 3,13                           |
| PS84DMSO19 | 20,1                           |
| PS84DMSO37 | 38,9                           |
| PS84DMSO55 | 6,61                           |
| PS84DCM37  | 34,4                           |
| PS84DCM55  | 17,4                           |
| PS60NMP    | 0,32                           |
| PS60DMSO19 | 1,50                           |
| PS60DMSO37 | 3,78                           |
| PS60DMSO55 | 2,70                           |
| PS60DCM37  | 0,48                           |
| PS60DCM55  | 0,35                           |

Para os dois graus de sulfonação do sPEEK, é possível observar que a amostra DMSO37 apresenta os maiores valores de condutividade. Foi nessa mistura que se obteve os maiores graus de inchamento, exceto pela mistura DMSO19. Contudo, a maior capacidade de inchamento não se traduziu em maior condutividade. Como mostrado anteriormente, a mistura DMSO19 mostrou-se muito eficiente em promover a boa interação entre os polímeros, o que provavelmente, prejudicou a segregação de microfases no material. É possível que tenham sido formados grandes domínios iônicos neste material inchado, porém, sem boa interconectividade entre si, o que prejudica a condutividade. (BATALHA *et al.*, 2017)

Como era de se esperar, os filmes preparados com NMP apresentaram as piores condutividades. Também era esperado que as amostras sPEEK60 apresentassem valores mais baixos de condutividade: menor IEC implica em menos sítios para os “saltos” de prótons, assim como mais baixa hidrofiliçidade do material, como mostrado pelos graus de inchamento mais reduzidos apresentados por estes materiais (SEKHON *et al.*, 2009; YIN *et al.*, 2011). A mistura DCM37 surpreendentemente mostrou a segunda maior condutividade para o caso da mistura polimérica PS84. Esta amostra não apresentou alto grau de inchamento, mas, de alguma forma, este inchamento se deu de maneira extremamente eficiente. Suas propriedades térmicas apontam para uma estrutura onde o efeito de reforço do PES é reduzido, o que ocasiona, provavelmente, em uma maior exposição dos grupamentos sulfônicos à

água. Foi esta amostra que apresentou as duas  $T_g$ s mais afastadas, apontando para uma miscibilidade reduzida entre os polímeros.

A partir da avaliação destas propriedades, pode-se concluir que a combinação com melhor desempenho foi a mistura de DMSO 70 %(v/v) com NMP 30 %(v/v). Para os dois tipos de sPEEK, essa mistura apresentou os melhores valores de condutividade a 80 °C (RH = 95%), promovendo miscibilidade parcial, constatada pela aproximação das  $T_g$ s, tendo parâmetro de solubilidade bastante próximo ao das misturas poliméricas. Esta mistura de solventes promoveu ainda altos graus de inchamento em água deionizada às misturas poliméricas, que apresentaram boa estabilidade térmica, suficiente para aplicação em PEMFC. A grande contrapartida destas amostras foram as propriedades mecânicas. Em longos períodos de exposição à água, o filme contendo sPEEK84 se dissolveu em temperaturas mais altas.

#### 6.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS

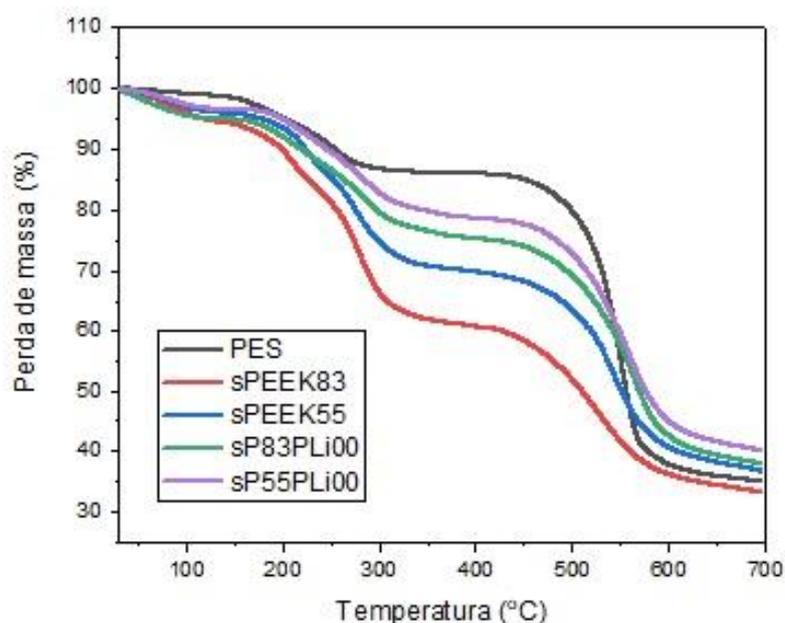
As amostras foram preparadas nas composições discriminadas na Tabela 10. A partir da avaliação do efeito das misturas de solventes sobre as misturas poliméricas abordado anteriormente, pela combinação das propriedades investigadas, escolheu-se a mistura DMSO37 para a confecção das membranas compósitas. Neste momento, serão avaliados os efeitos da IEC do sPEEK e o teor do IL [TEMED][T<sub>r</sub>OH] sobre as propriedades destes filmes.

Tabela 10: Composição das membranas compósitas

| Amostras  | sPEEK<br>nom.<br>(%(m/m)) | PES<br>nom.<br>(%(m/m)) | DS<br>sPEEK<br>(%) | IEC<br>sPEEK | NMP<br>(%(v/v)) | DMSO<br>(%(v/v)) | [TEMED][T <sub>r</sub> OH]<br>(wt.%) |
|-----------|---------------------------|-------------------------|--------------------|--------------|-----------------|------------------|--------------------------------------|
| sP83PLI00 | 50                        | 50                      | 83                 | 2,5          | 30              | 70               | -                                    |
| sP83PLI20 | 50                        | 50                      | 83                 | 2,5          | 30              | 70               | 20                                   |
| sP83PLI30 | 50                        | 50                      | 83                 | 2,5          | 30              | 70               | 30                                   |
| sP83PLI40 | 50                        | 50                      | 83                 | 2,5          | 30              | 70               | 40                                   |
| sP55PLI00 | 50                        | 50                      | 55                 | 1,5          | 30              | 70               | -                                    |
| sP55PLI20 | 50                        | 50                      | 55                 | 1,5          | 30              | 70               | 20                                   |
| sP55PLI30 | 50                        | 50                      | 55                 | 1,5          | 30              | 70               | 30                                   |
| sP55PLI40 | 50                        | 50                      | 55                 | 1,5          | 30              | 70               | 40                                   |

Primeiramente, foram avaliadas as propriedades térmicas dos materiais. É desejável que estes materiais apresentem estabilidade térmica até bem acima de 100 °C. A Figura 46 mostra os termogramas dos polímeros puros e das misturas poliméricas puras, em forma de filme, para a comparação.

Figura 46: Termogramas dos polímeros puros e misturas poliméricas puras

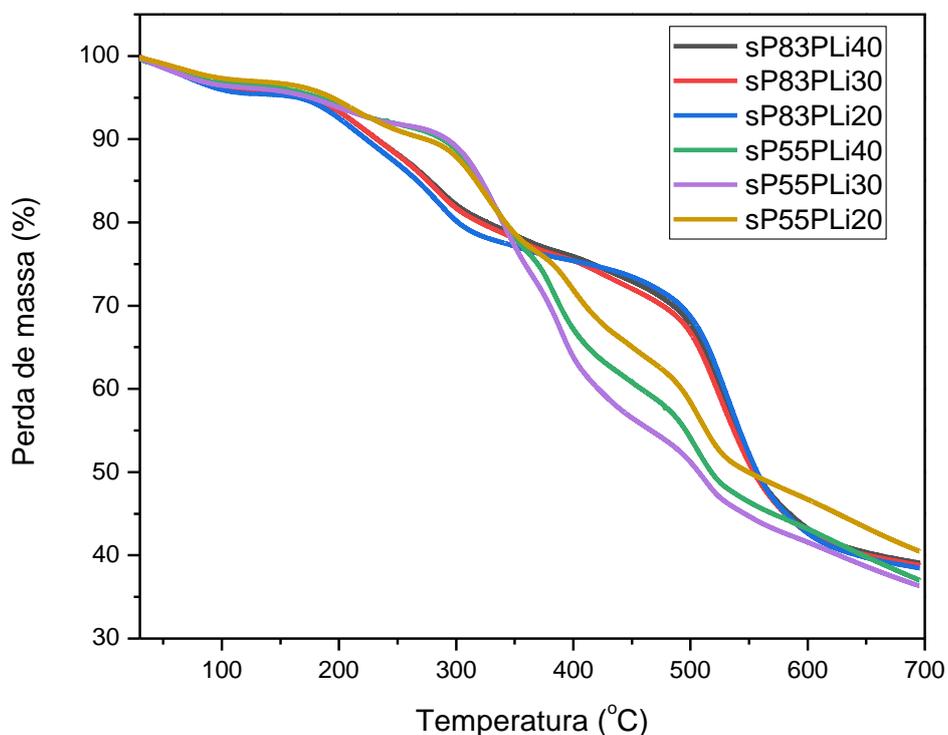


Pela observação dos termogramas, fica nítida a tendência: o PES apresenta a maior estabilidade térmica, mostrando o seu potencial como reforço ao material, seguido da mistura contendo sPEEK55 e depois sPEEK83. Os dois últimos apresentam estabilidade térmica nessa ordem justamente pelo mais alto DS do sPEEK83. Quanto maior o DS do sPEEK, mais reduzidas são suas propriedades mecânicas e térmicas. A presença de grupos sulfônicos pendentes afasta as cadeias carbônicas, prejudicando a capacidade do polímero de se empacotar e organizar. As interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos são comprometidas, e há ainda o impedimento estérico promovido pelos sulfonatos (WU *et al.*, 2006; BATALHA *et al.*, 2017). Seguindo a tendência, os polímeros sPEEK55 e sPEEK83, nesta ordem, apresentam estabilidade térmica reduzida, ditada pelo DS. O que é bastante interessante de se observar é a influência do PES nas misturas poliméricas: sua presença promove ganho em estabilidade térmica, confirmando a expectativa de agente de reforço na matriz polimérica.

Em todas as curvas pode-se observar a presença de dois eventos principais de perda de massa. O segundo, na faixa de temperatura a partir de 450 °C, referente à degradação da cadeia carbônica. O primeiro evento, conforme supracitado, corresponde à degradação dos grupamentos sulfônicos, na faixa a partir de 150 °C a 350 °C. No entanto, o PES também apresenta um evento de perda de massa nessa faixa, que é somado à degradação dos grupamentos sulfônicos no caso das misturas. Li e colaboradores (2003) elucidam esse fenômeno. As perdas de massa nessa faixa estão relacionadas à degradação dos grupos sulfona (-SO<sub>2</sub>), com liberação de dióxido de enxofre, desidratação, abstração de um hidrogênio e reticulação do carbono aromático residual. Mas todos estes materiais apresentam estabilidade térmica acima da temperatura desejada (acima de 100 °C).

Para avaliar o efeito da incorporação do IL aos materiais, segue a Figura 47, onde os termogramas das amostras contendo o [TEMED][T<sub>r</sub>OH] são apresentados.

Figura 47: Termogramas das amostras contendo o IL [TEMED][T<sub>r</sub>OH]



O perfil das curvas revela cinco eventos de perda de massa importantes. O primeiro (até 100 °C) está relacionado à perda de umidade adsorvida, levando-se em conta que as amostras são higroscópicas. O segundo evento (200-250 °C) está relacionado à degradação de alguns dos grupos sulfona do PES, conforme previamente discutido. O terceiro evento (250-400 °C) pode ser associado à degradação dos grupamentos sulfônicos do sPEEK. O quarto evento (350-450 °C) pode ser relacionado à degradação do [TEMED][TrOH], levando-se em conta sua temperatura de degradação (cerca de 370 °C). Por fim, associa-se ao quinto evento (acima de 500 °C) a degradação do esqueleto carbônico (KAWAGUTI, DAHMOUCHE, GOMES, 2011; DU et al., 2012; MOHSENPOUR, KAMGAR, ESMAILZADEH, 2018). Todas as amostras apresentam estabilidade térmica satisfatória dentro do universo abordado por este trabalho.

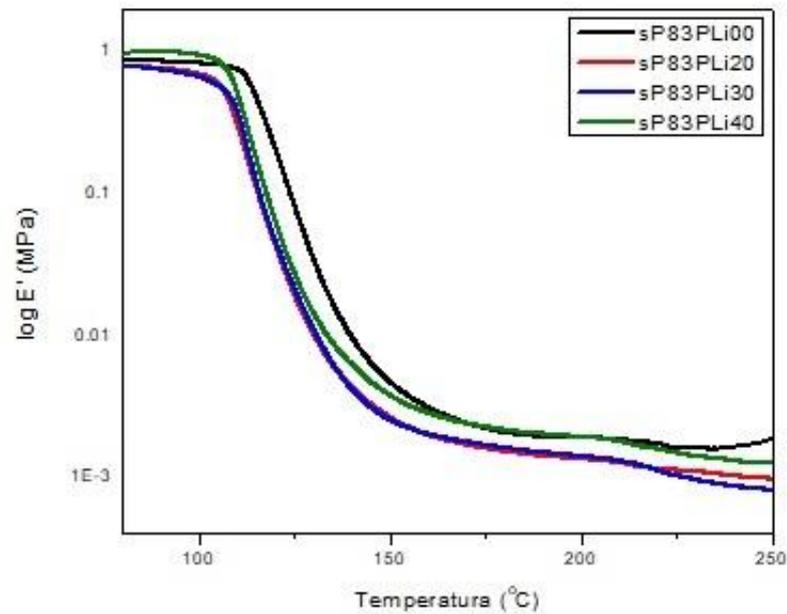
Em se tratando das amostras, primeiramente, observando-se as curvas referentes àquelas contendo sPEEK83, nota-se que as três apresentam comportamento muito similar. O teor de IL aparentemente não exerce muita influência sobre as propriedades térmicas da matriz. Entretanto, é bastante clara a diferença entre os perfis destas amostras para as amostras contendo sPEEK55. Nestas amostras, quase não se observa o evento de degradação do IL, deslocado para temperaturas inferiores, e pode-se notar uma certa convolução na região de degradação dos grupos -SO<sub>2</sub> do PES e -SO<sub>3</sub>H do sPEEK. Isto pode ser um indicativo de que está ocorrendo uma ótima interação entre estas partes. Estes fenômenos ocorrem em temperaturas mais baixas que em relação às amostras sP55, o que era de se esperar, uma vez que as amostras sP83 apresentam maior IEC, como já visto neste trabalho. Outro fato interessante, é que na região da degradação do esqueleto carbônico, este evento se dá em temperaturas mais altas do que nas amostras sP55, e em uma faixa menor de temperatura. Isso é um indício de uma melhor compatibilidade e miscibilidade entre os polímeros. As maiores propriedades térmicas do PES foram de fato somadas ao sPEEK.

Já no caso da família sP55, os perfis das curvas são bem diferentes daqueles da família sP83, e ligeiramente diferentes entre si. Logo no segundo evento já se pode discriminar melhor a perda de grupos sulfona da perda dos grupos sulfônicos. Isso já demonstra uma interação mais reduzida entre os polímeros. Em seguida, é possível

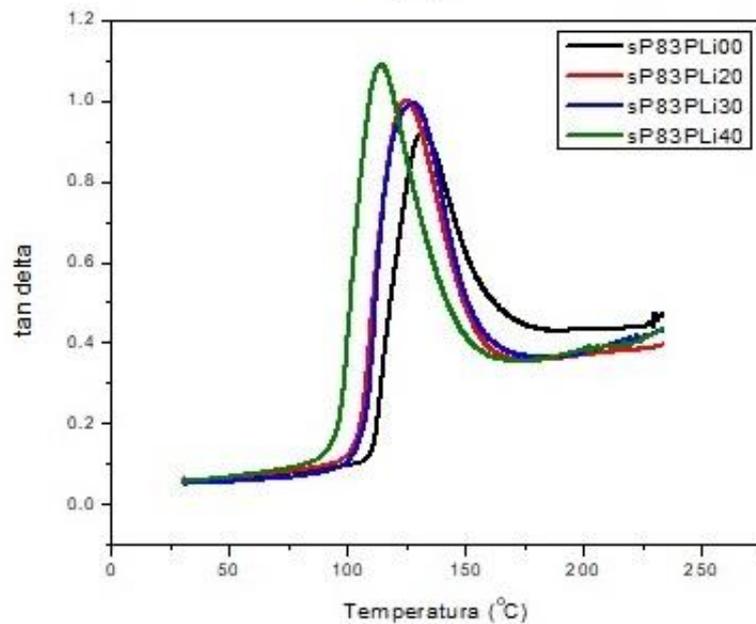
também visualizar de forma um pouco mais clara a perda do [TEMED][TiOH]. O interessante neste ponto é que se pode observar a maior diferença entre as curvas sP55. O fato de ser possível identificar a degradação do IL de maneira mais clara, é um indicativo de que ele interage menos com a matriz, ou seja, ele pode estar mais livre no interior do material. E este fato é de grande importância para estes materiais, pois é interessante que o IL interaja bem com a matriz polimérica, mas apenas suficientemente para que seja retido por ela. Ele precisa também de certa liberdade para promover a condutividade iônica. E analisando-se o teor de [TEMED][TiOH], nota-se que com 20 %(m/m), o material apresenta a maior estabilidade térmica na região do evento de degradação do IL. Quando se aumenta o teor para 30 %(m/m), esta temperatura de degradação diminui. Isso pode estar relacionado ao efeito plastificante do IL sobre a matriz. Na amostra sP55PLi30, a maior quantidade de IL plastificou melhor o material. O efeito, contudo, não segue a tendência para o teor de 40 %(m/m). Aparentemente, neste teor, o [TEMED][TiOH] encontra-se em excesso, e as porções do material responsáveis pela interação com ele já não comportam sua quantidade na totalidade, e uma parte dele passa a não mais interagir tão bem com a matriz. Desta forma, ele pode estar começando a segregar, tendo início um certo comportamento mais próximo de composto puro. A estabilidade térmica na região de degradação do esqueleto carbônico também é mais reduzida nesse grupo, o que pode indicar a melhor separação de fases entre os polímeros.

Aliado à análise das propriedades térmicas, foram também avaliadas propriedades dinâmico-mecânicas destes materiais. A Figura 48 mostra as curvas de módulo de armazenamento das amostras contendo sPEEK83.

Figura 48: Curvas obtidas por DMA para as amostras sP83 (a) curvas de módulo de armazenamento e (b) curvas de  $\tan \delta$



(a)

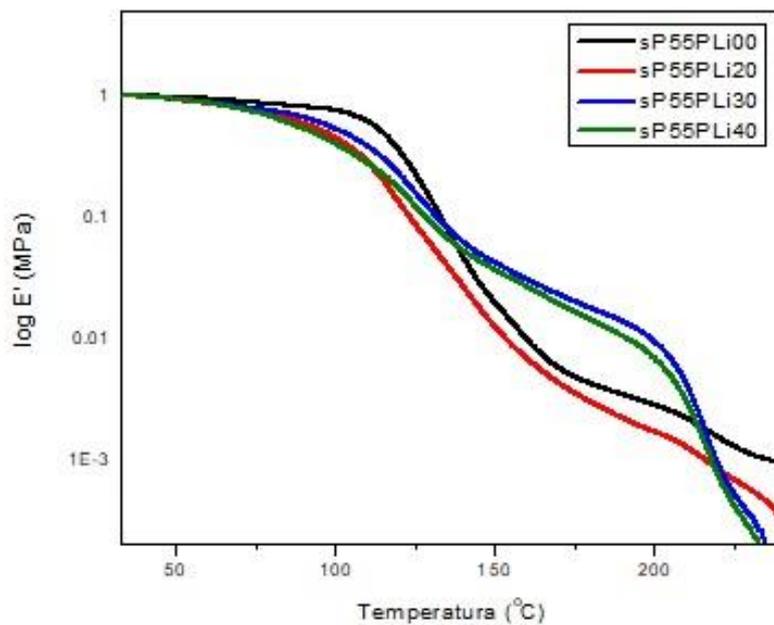


(b)

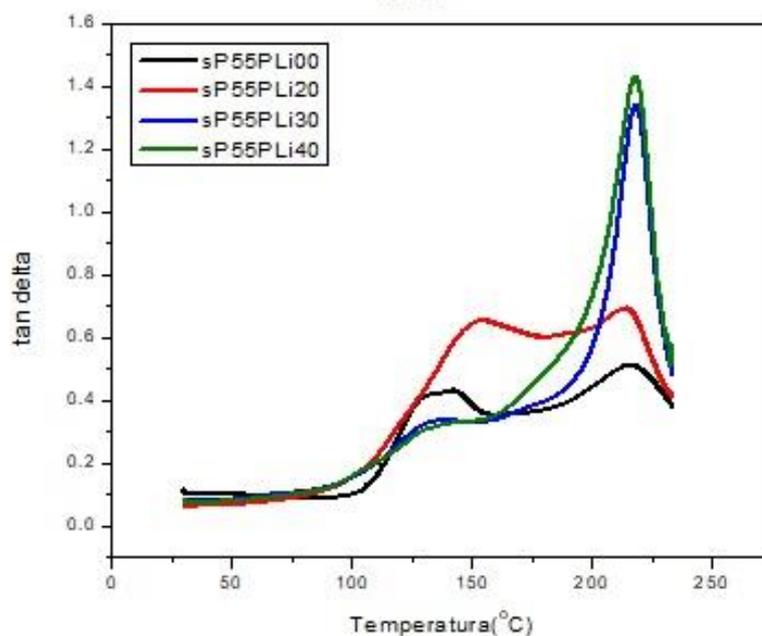
Nas figuras, pode-se observar que os materiais apresentam duas relaxações. A primeira, na faixa de 100 a 160 °C, associa-se ao sPEEK (ARIAS, DUTRA FILHO, GOMES, 2017), e a segunda, na faixa de 200 a 240 °C, ao PES. Pode-se observar pelas curvas de  $\tan \delta$  o efeito plastificante do IL. A medida que se aumenta o teor de

IL no material, ocorre um deslocamento do valor da primeira  $T_g$  para temperaturas mais baixas, evidenciando este efeito. A Figura 49 mostra o resultado das análises de DMA para o outro grupo de amostras, sP55.

Figura 49: Curvas obtidas por DMA para as amostras sP55 (a) curvas de módulo de armazenamento e (b) curvas de  $\tan \delta$



(a)



(b)

Para estas amostras, percebe-se um ligeiro efeito de compatibilização entre os polímeros exercido pelo IL. Para esclarecer estes efeitos, a Tabela 11 mostra os valores de  $T_g$  obtidos para todas as amostras. Aparentemente, é formada uma mistura parcialmente miscível nestes sistemas.

Tabela 11: Valores de temperatura de transição vítrea obtidos para as membranas compósitas

| <b>Amostra</b>   | <b><math>T_g1</math> (°C)</b> | <b><math>T_g2</math> (°C)</b> |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>sP55PLi00</b> | 142                           | 216                           |
| <b>sP55PLi20</b> | 155                           | 214                           |
| <b>sP55PLi30</b> | 135                           | 218                           |
| <b>sP55PLi40</b> | 140                           | 218                           |
| <b>sP83PLi00</b> | 132                           | 202                           |
| <b>sP83PLi20</b> | 125                           | 220                           |
| <b>sP83PLi30</b> | 127                           | 223                           |
| <b>sP83PLi40</b> | 124                           | 221                           |

Pelos valores de  $T_g$  obtidos, para sP55PLi20, a introdução do IL promove a aproximação entre as  $T_g$ s, o que pode ser um indicativo de efeito compatibilizante. Levando-se em conta as estruturas químicas dos polímeros e do IL, é possível que uma maior rede de ligações de hidrogênio seja formada, além das forças de dipolo permanente. Podem participar desta rede os grupamentos amônio quaternário do [TEMED][TfOH] e os grupamentos sulfônicos do sPEEK, principalmente (WANG, HSU, 2010; ÇELIK *et al.*, 2012; SONG *et al.*, 2016). O aumento no teor de IL para 30 % (m/m) já provoca efeito plastificante, com a redução da  $T_g$  do sPEEK. Nota-se que a  $T_g$  do PES é muito menos sensível a este efeito, o que indica a maior interação das porções sulfonadas do sPEEK com o IL. Para a amostra com o maior teor de IL, não há muita mudança neste comportamento.

Já para as amostras com maior IEC, a mistura polimérica pura mostra uma certa miscibilidade entre os polímeros. Contudo, quando se introduz o [TEMED][TfOH] no sistema, os valores de  $T_g$  se afastam bastante, um indicativo de que a miscibilidade pode ter sido reduzida. Ao que tudo indica, o IL interage com as porções sulfonadas do material, diretamente com os grupamentos sulfônicos, pela maior afinidade química, impedindo que o  $-SO_3H$  do sPEEK interaja com o  $-SO_2$  do PES. Portanto,

ocorre um conseqüente afastamento entre as cadeias de sPEEK e PES, prejudicando também as interações  $\pi$ - $\pi$  aromáticas. (WU *et al.*, 2006)

## 6.5 ESTRUTURA E MICROMORFOLOGIA DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS

Avaliadas as propriedades físico-químicas, é fundamental correlacioná-las à estrutura dos materiais, completando assim o ciclo de propriedades estáticas. Para analisar a estrutura destas membranas, foram realizados ensaios de XRD, buscando-se qualificar o tipo de organização e conformação molecular assumido por estes materiais auto-organizáveis. As Figuras 50 e 51 mostram os difratogramas das amostras.

Figura 50: Difratogramas com intensidades normalizadas das amostras (a) sP83 e (b) sP55

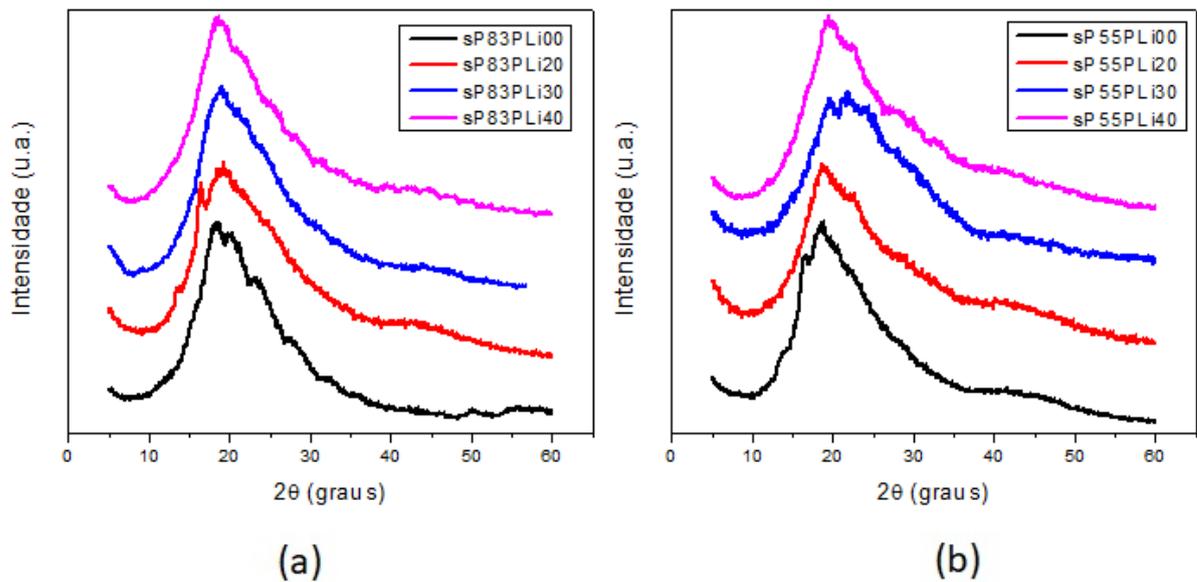
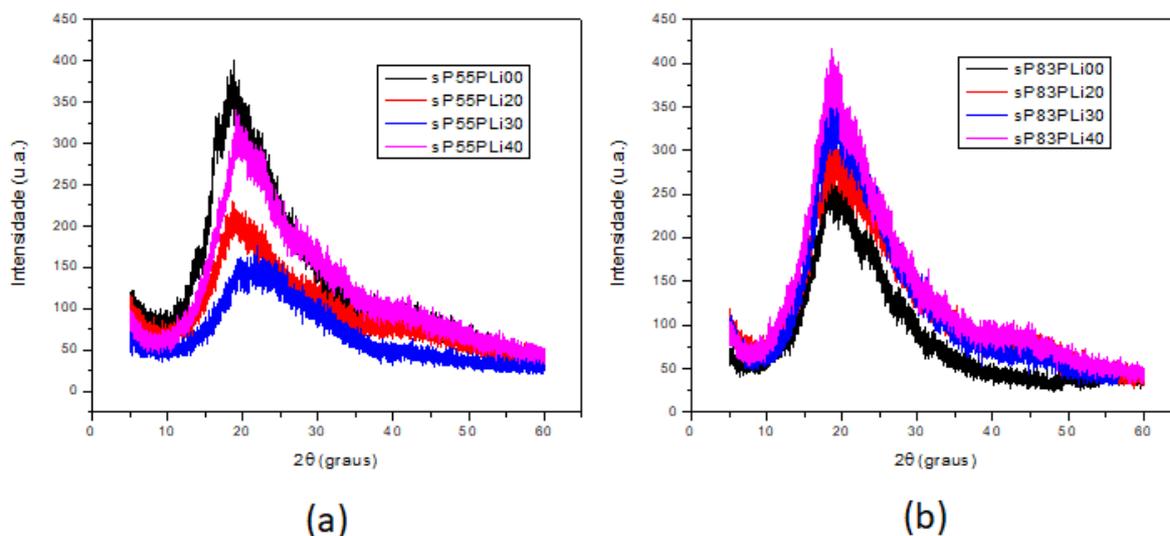


Figura 51: Difratogramas obtidos por XRD (a) sP55 e (b) sP83



A partir dos difratogramas, o grau de cristalinidade das amostras,  $X_c$ , foi determinado, pela integração das áreas sob os picos (MO, YANG, ZHANG, 1991). Os valores estão discriminados na Tabela 12.

Tabela 12: Graus de cristalinidade das amostras obtido pela diferença das áreas sob os picos cristalinos e sob os haloamorfos

| Amostra   | $X_c$ (%) |
|-----------|-----------|
| sP55PLi00 | 31,1      |
| sP55PLi20 | 24,7      |
| sP55PLi30 | 5,2       |
| sP55PLi40 | 22,1      |
| sP83PLi00 | 26,0      |
| sP83PLi20 | 21,0      |
| sP83PLi30 | 4,5       |
| sP83PLi40 | 16,6      |

Observa-se pelos resultados apresentados, nas amostras das misturas poliméricas puras, o esperado maior grau de cristalinidade do material com menor IEC. Segundo Zaidi e colaboradores (2003), o sPEEK apresenta três picos de cristalinidade, e, conforme aumenta-se seu DS, estes três picos se reduzem progressivamente. Os

picos se localizam entre  $2\theta = 15-22^\circ$ . Sendo o PES amorfo, pode-se atribuir a cristalinidade do material ao sPEEK.

No grupo de amostras sP83, a mistura polimérica é aparentemente bastante amorfa, no entanto, apresenta dois picos característicos do sPEEK. Conforme se aumenta o teor de IL, pode-se observar a diminuição da cristalinidade do material. Entretanto, existe um aumento da intensidade no difratograma, que pode ser um indicativo de aumento da organização do sistema. Ao que tudo indica, o sistema está perdendo sua cristalinidade, mas está se organizando de outra maneira. Isso pode ser um indício de que o IL tem um papel de compatibilizante no material. Com o aumento do teor de IL, o sPEEK aumenta sua afinidade pelo PES, que é essencialmente amorfo. Logo, o sPEEK perde a capacidade de se organizar em forma de cristal, para formar essa nova estrutura organizada em conjunto com o PES. Na amostra sP83PLi40, parece ocorrer um excesso do IL, que começa a desfazer essa estrutura que envolve os dois polímeros, e então o grau de cristalinidade aumenta ligeiramente, uma vez que o sPEEK volta a se organizar separadamente.

No grupo de amostras sP55, o efeito inicial de adição do [TEMED][TrOH] é de plastificação da matriz. O IL interage com as porções sulfonadas do sPEEK, impossibilitando que ele se organize, com a conseqüente diminuição do grau de cristalinidade, que foi observada, chegando ao mínimo na amostra sP55PLi30. Esta amostra já havia apresentado o menor valor de  $T_g1$  e também menor temperatura de degradação na faixa referente às degradações de grupamentos sulfônicos e do IL. A próxima amostra já apresenta um considerável aumento na cristalinidade e na intensidade do sinal no difratograma. Isto pode ser um indicativo de que houve um excesso de IL, e que a mistura entre os dois polímeros está sendo prejudicada. O sPEEK é capaz de se organizar separadamente.

Para dar apoio a estas informações, foram realizadas medidas de relaxometria, a fim de avaliar-se a mobilidade das estruturas formadas. A Tabela 13 mostra os valores de tempo de relaxação transversal,  $T_2^*H$ , referentes a cada porção da matriz polimérica, levando-se em consideração três graus de rigidez: mais rígida ( $F_R$ ), intermediária ( $F_{INT}$ ) e mais móvel ( $F_M$ ) obtidos para cada amostra. São ainda relacionados os valores de tempo de relaxação longitudinal,  $T_1$ . A Figura 52 mostra as curvas típicas para

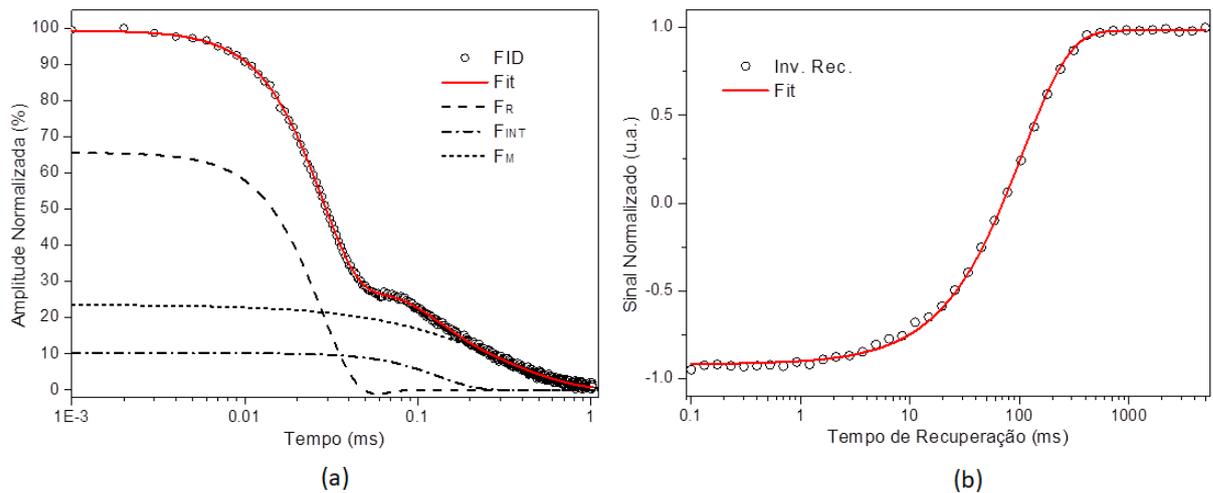
estas duas análises, nas medidas realizadas para o polímero sPEEK55, e os ajustes matemáticos para a obtenção dos resultados.

Tabela 13: Todos os resultados obtidos para as amostras por relaxometria. Todos os valores foram obtidos pelo ajuste das respectivas curvas

| <b>Amostra</b>   | <b><sup>a</sup>F<sub>R</sub> (%)</b> | <b><sup>b</sup>T<sub>2*R</sub> (μs)</b> | <b><sup>a</sup>F<sub>INT</sub> (%)</b> | <b><sup>b</sup>T<sub>2*INT</sub> (μs)</b> | <b><sup>a</sup>F<sub>M</sub> (%)</b> | <b><sup>b</sup>T<sub>2*M</sub> (μs)</b> | <b>T<sub>1H</sub> (ms)</b> |
|------------------|--------------------------------------|---|--|---|--------------------------------------|---|----------------------------|
| <b>PES</b>       | 88                                   | 30                                      | 8                                      | 86  | 4                                    | 386                                     | 320                        |
| <b>SP55PLi00</b> | 90                                   | 19                                      | 10                                     | 160                                       | ---                                  | ---                                     | 179                        |
| <b>SP55PLi20</b> | 79                                   | 20                                      | 17                                     | 139                                       | 4                                    | 889                                     | 103                        |
| <b>SP55PLi30</b> | 71                                   | 20                                      | 20                                     | 131                                       | 9                                    | 584                                     | 111                        |
| <b>SP55PLi40</b> | 76                                   | 20                                      | 21                                     | 140                                       | 3                                    | 627                                     | 124                        |
| <b>SP83PLi00</b> | 85                                   | 21                                      | 15                                     | 166                                       | ---                                  | ---                                     | 86                         |
| <b>SP83PLi20</b> | 84                                   | 20                                      | 13                                     | 177                                       | 3                                    | 996                                     | 83                         |
| <b>SP83PLi30</b> | 84                                   | 20                                      | 14                                     | 173                                       | 2                                    | 600                                     | 84                         |
| <b>SP83PLi40</b> | 83                                   | 20                                      | 10                                     | 116                                       | 7                                    | 481                                     | 73                         |
| <b>SPEEK55</b>   | 65                                   | 28                                      | 10                                     | 92  | 25                                   | 298                                     | 106                        |
| <b>SPEEK83</b>   | 48                                   | 20                                      | 16                                     | 162                                       | 36                                   | 332                                     | 56                         |

(a) SD = ± 2%; (b) SD = ± 5 μs

Figura 52: Curvas características da análise realizada para o SPEEK55 (a) curva da análise por MSE-FID; (b) curva da análise por IR. As curvas em vermelho representam os ajustes ao modelo matemático



Nota-se que a amostra SP55PLi30 apresenta a maior fração móvel dentre todas as amostras. Nota-se também, mais uma vez, o indicativo de que a compatibilidade entre os polímeros do grupo de amostras SP83 é bastante alta, uma vez que a rigidez do polímero SPEEK83, a mais baixa de todos os materiais relacionados, é aumentada sensivelmente pela combinação com o PES, e o teor de IL pouco influencia a rigidez do sistema, apesar do efeito plastificante ser levemente observado para o teor mais alto. Mais uma vez foi demonstrada a qualidade da compatibilidade entre os dois polímeros para cada tipo de SPEEK, corroborando com os resultados obtidos até este ponto pelas outras técnicas. (LAU, ISMAIL, 2009)

Na avaliação da micromorfologia, foi utilizada a técnica de SAXS para sondar os materiais em âmbito nanométrico.

A Lei de Guinier descreve um sistema diluído, onde os componentes não apresentam correlação espacial entre si, formado por partículas de superfície lisa dispostas em uma matriz homogênea. Na região de baixos  $q$  (vetor de espalhamento), dado por

$$q = \frac{4\pi \theta}{\lambda} \quad (42)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de espalhamento, e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente; a intensidade de espalhamento de  $n$  nanopartículas é representada por

$$I(q) = G \exp\left(-q^2 \frac{R_g^2}{3}\right) \quad (43)$$

onde  $R_g$  é o raio de giro das partículas, e  $G$  é dado por

$$G = n (\rho_p - \rho_m)^2 V^2 \quad (44)$$

onde  $\rho_p$  e  $\rho_m$  são as densidades eletrônicas médias das partículas (ou corpos espalhantes) e da matriz, respectivamente, e  $V$  é o volume médio das partículas. (KAWAGUTI; DAHMOUCHE; GOMES, 2011)

Na região de altos valores de  $q$ , a lei de Porod se aplica. Ela pode ser descrita pela equação

$$I(q) = A. q^{-P} \quad (45)$$

onde  $A$  é dado por

$$A = 2\pi (\rho_p - \rho_m)^2 S \quad (46)$$

sendo  $S$  a superfície interfacial entre as partículas e a matriz, e  $P$  um parâmetro que depende da rugosidade e geometria das partículas. (KAWAGUTI; DAHMOUCHE; GOMES, 2011)

A Figura 53 mostra as curvas de SAXS obtidas para o grupo de amostras sP55. Em seguida, a Tabela 14 mostra os valores obtidos para o tamanho dos domínios, pelo ajuste das curvas de espalhamento.

Figura 53: Curvas de SAXS obtidas para as amostras contendo sPEEK55

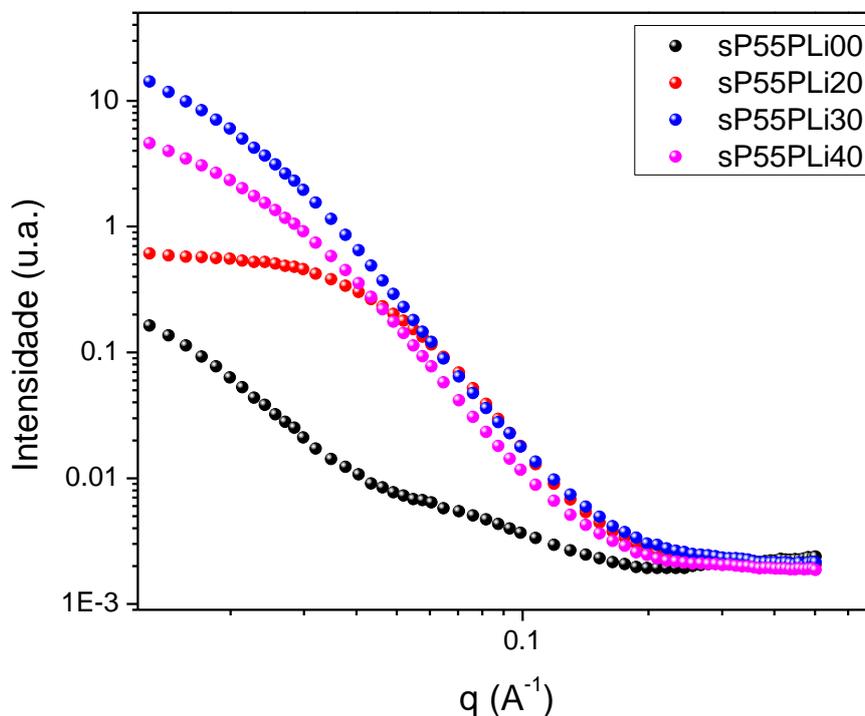


Tabela 14: Valores obtidos para os domínios iônicos observados nos materiais contendo o sPEEK55, calculados a partir do ajuste matemático das curvas de SAXS

| Amostra   | G      | R <sub>g</sub> (nm) | P    |
|-----------|--------|---------------------|------|
| sP55PLi00 | -      | -                   | -    |
| sP55PLi20 | 0,6679 | 3,77                | 3,95 |
| sP55PLi30 | 35,50  | 13,2                | 4,12 |
| sP55PLi40 | 9,008  | 11,1                | 4,10 |

A matriz polimérica não apresentou espalhamento considerável. No entanto, a adição do [TEMED][TfOH] ao sistema, criou um contraste de densidade eletrônica suficiente para que o espalhamento ocorresse de forma considerável. Logo, a amostra sP55PLi00 não foi ajustada.

O perfil das curvas avaliadas revela um sistema característico do regime de Guinier, em mais baixos ângulos, onde os corpos espalhantes se encontram diluídos na matriz polimérica. Esses corpos espalhantes podem ser associados a domínios iônicos que se formaram no interior da matriz, onde há IL interagindo com as porções mais

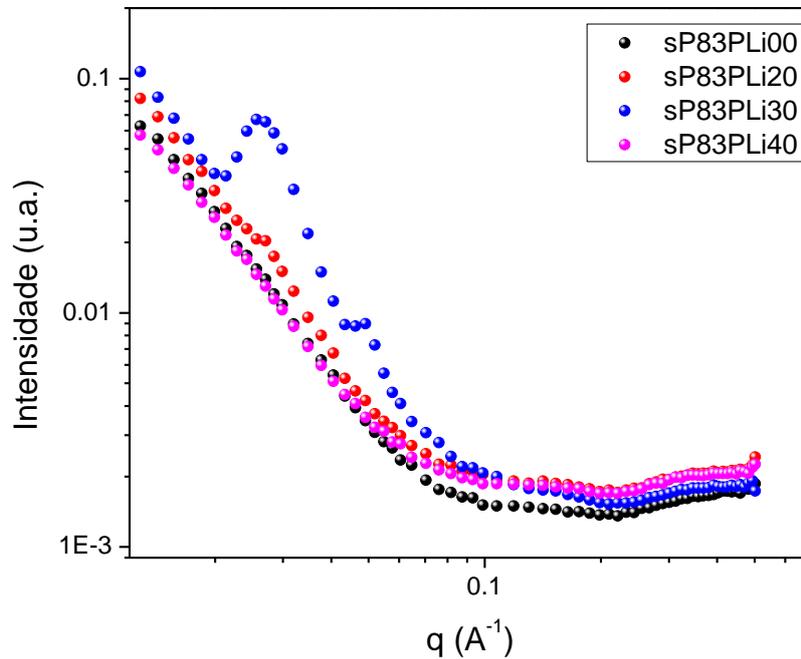
sulfonadas do material. Nestas porções do material, a densidade eletrônica é proveniente do grande número de interações eletrostáticas estabelecidos pelas espécies que os compõem, podendo-se destacar as ligações de hidrogênio, interações ácido-base e interações coulombianas (BATALHA *et al.*, 2017). Sendo o restante da matriz bastante hidrofóbico e rígido, a possibilidade de interação com estes domínios é muito inferior. Tomando-se o exemplo do PES: sua cadeia é capaz de realizar, além das forças de dispersão, apenas interações  $\pi$ - $\pi$ , e em menor escala, ligações de hidrogênio através do grupo  $-SO_2$ .

Estas características induzem o material a se auto-organizar desta forma, apresentando a separação de microfases. A amostra sP55PLi30 apresenta os maiores domínios iônicos, o que explica a presença de menor quantidade de fração rígida no material, e conseqüente maior fração móvel. Observa-se também para esta amostra o maior contraste de densidade eletrônica entre os domínios e a matriz. Com o aumento do teor de IL para 40 %(m/m), os domínios iônicos tornam-se menores, pois a separação de fases no sistema se acentua demasiadamente, e o sPEEK começa a se organizar separadamente e cristalizar, o que dificulta a interação do IL com as porções sulfonadas. Com a mobilidade reduzida, torna-se mais difícil para o [TEMED][TfOH] inchar as porções sulfonadas do sPEEK.

Em todas as amostras se observa que o expoente P do regime de Porod em mais altos ângulos é igual a aproximadamente 4, caracterizando partículas lisas (HAMMOUDA, 2010). Ou seja, os domínios iônicos estão bem separados do restante da matriz. A interface entre eles apresenta fraca interação.

A Figura 54 mostra as curvas obtidas para as amostras sP83.

Figura 54: Curvas de SAXS obtidas para as amostras contendo sPEEK83



Observa-se nessas amostras um comportamento bem diferente ao das amostras anteriores. A matriz pura não apresenta espalhamento considerável. A amostra sP83PLi30 mostra uma seqüência harmônica de picos de difração ( $\approx 0,025 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $\approx 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ ). A amostra com 20 % (m/m) de IL já começa a apresentar este tipo de estrutura, com pico em aproximadamente  $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ . A amostra com maior teor de IL já não apresenta este tipo de estrutura. Este fato aponta justamente para o excesso de IL no sistema, que destrói essa organização. Isso justifica o aumento da fração móvel do material, com diminuição da fração intermediária, e também o aumento da cristalinidade, pois o sPEEK começa a sair da mistura com o PES.

O perfil das curvas das amostras com teores de IL intermediários apresentam um perfil típico de estruturas bastante organizadas, em uma grande extensão, possivelmente ao longo de toda a matriz. Este comportamento é característico de estruturas lamelares, onde há empacotamento de diversas lamelas, justificando a presença de picos harmônicos. A partir dos valores máximos dos picos, pode-se obter as distâncias interlamelares. (COLOMBO *et al.*, 2014; AGNEZAI, PACIOS, RENAMAYOR, 2015)

Utilizando-se a lei de Bragg,

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (47)$$

pode-se chegar à relação

$$d = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (48)$$

A Tabela 15 mostra os valores do espaçamento entre os corpos espalhantes,  $d$ , calculados a partir do valor máximo do vetor espalhamento correspondente ao pico observado,  $q_{\max}$ .

Tabela 15: Valores de espaçamento interlamelar calculados para as amostras sP83

| Amostra   | $q_{\max}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | $d$ (nm) |
|-----------|----------------------------------|----------|
| sP83PLI20 | 0,0270                           | 23,2     |
| sP83PLI30 | 0,0491                           | 12,8     |

A partir destas observações, pode-se inferir que o IL tem papel fundamental na organização desta estrutura, uma estrutura supramolecular de grande alcance. Sua função neste sistema foi de compatibilizante. Esta mistura mostrou, desde o princípio, uma maior miscibilidade entre os polímeros. A maior afinidade entre eles possibilitou a formação de estruturas com maior organização, e, principalmente, a melhor contribuição, em termos de propriedades, para o sistema, pelo PES. O [TEMED][TfOH], por sua natureza química, age como uma “ponte” entre os dois polímeros, realizando ligações cruzadas, ora através de ligação de hidrogênio, ora através de ligação iônica. Como o sPEEK83 é naturalmente mais móvel que o sPEEK55, a possibilidade de interação com o PES, de altíssima rigidez, aumenta bastante. O sPEEK mais sulfonado é capaz então de se organizar ao redor do PES. E a influência do IL é visível. Quando se aumenta o teor de 20 para 30 %(m/m), a distância interlamelar diminui, ou seja, as estruturas lamelares formadas se empacotam mais, pois há mais espécies de IL disponíveis para realizar a reticulação entre as cadeias. Como apoiado pelas outras técnicas de caracterização, o maior teor de IL nesta matriz causa a destruição da estrutura supramolecular, pelo excesso: o

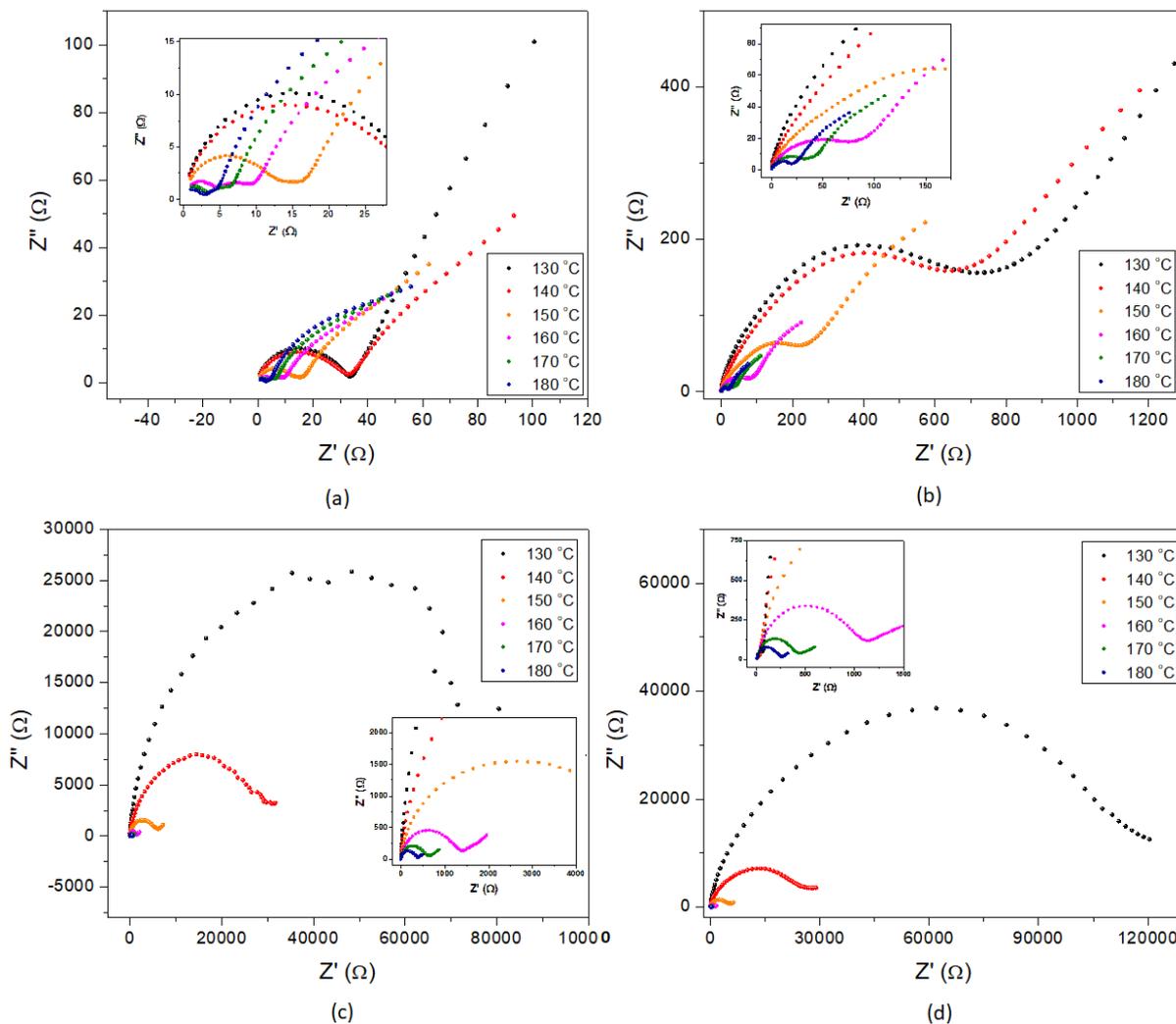
espaço interlamelar se torna incapaz de conter a grande quantidade de [TEMED][TfOH].

## 6.6 CONDUTIVIDADE IÔNICA

Para as medidas de condutividade iônica foi utilizada a técnica de EIS. Neste trabalho são relatadas apenas as medidas em altas temperaturas (130-180 °C) das amostras com maiores teores de IL. As medidas em temperaturas baixas (30-120 °C) não são aqui relacionadas por terem exibido os sistemas resistividades muito altas. Não houve confiabilidade nas medidas. Portanto, foram selecionadas as amostras que apresentaram resistividades mais baixas na primeira etapa, para as medidas em temperaturas mais altas.

Os valores da resistividade de cada sistema foram extraídos das curvas de Nyquist, mostradas na Figura 55. A parte inicial das curvas, em mais altas frequências, foi ajustada a um semi-círculo. À intercessão deste semi-círculo com o eixo das abcissas ( $Z'$  ou  $Z$  real) atribui-se o valor de resistividade do sistema. Cada semi-círculo corresponde a um circuito elétrico RC equivalente, ou seja, cada semi-círculo corresponde a um processo de condução diferente. A resistividade total de um sistema deve ser obtida pelo somatório das resistividades associadas a cada semi-círculo. A parte reta das curvas, em frequências mais baixas, está associada a um processo de condução infinita, ou seja, fases no interior do material onde a resistividade é mínima. (MACDONALD, 1987)

Figura 55: Gráficos de Nyquist das amostras analisadas em altas temperaturas. (a) sP55PLi30; (b) sP55PLi40; (c) sP83PLi30; (d) sP83PLi40



A partir dos valores de condutividade obtidos, os sistemas foram avaliados segundo a lei de Arrhenius (SOOD, 2012). A Figura 56 mostra as curvas obtidas para este estudo. Logo em seguida, a Tabela 16 relaciona os valores de energia de ativação observados para cada sistema. Na tabela estão incluídos além dos valores de energia de ativação calculados, a inclinação de cada uma das retas, e o  $R^2$ .

Figura 56: Codutividades iônicas dos sistemas acompanhadas com a evolução da temperatura

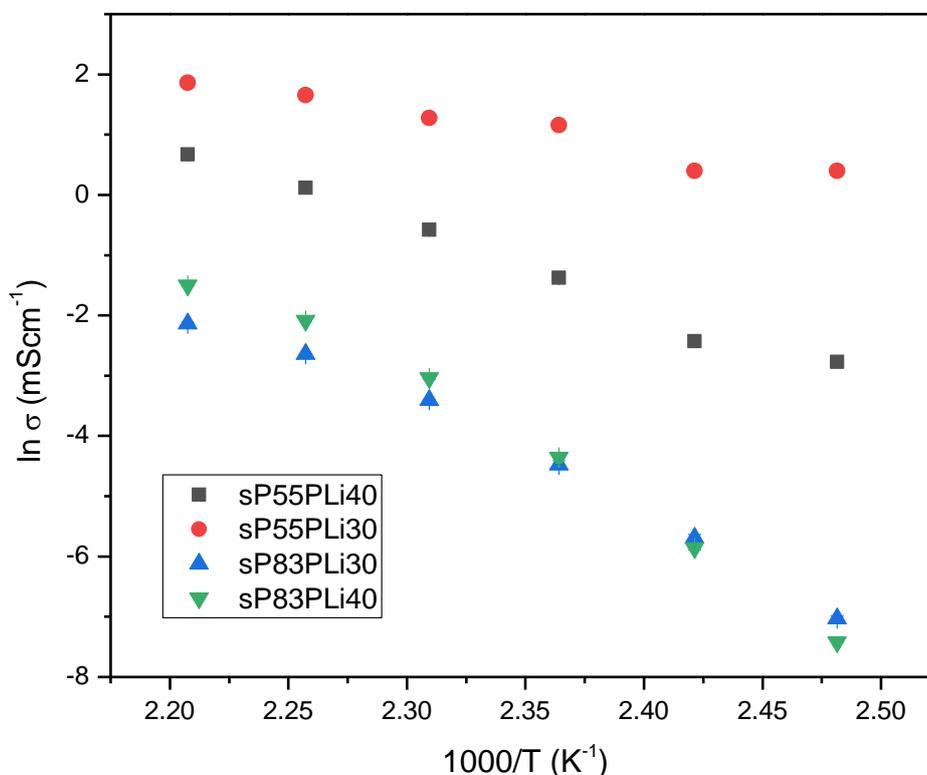


Tabela 16: Energias de ativação dos sistemas avaliados

| Amostra   | Inclinação | R <sup>2</sup> | E <sub>A</sub> (kJmol <sup>-1</sup> ) |
|-----------|------------|----------------|---------------------------------------|
| sP55PLi40 | -13,4      | 0,9871         | 111,35                                |
| sP55PLi30 | -5,84      | 0,9428         | 48,53                                 |
| sP83PLi30 | -18,2      | 0,9847         | 151,24                                |
| sP83PLi40 | -22,1      | 0,9853         | 183,65                                |

Pode-se observar, pelos valores de condutividade obtidos, uma tendência que já era esperada, ao fim de toda a caracterização estrutural realizada nas amostras. A amostra sP55PLi30 se mostrou a amostra com maior fração móvel, e com separação de fases em âmbito nanométrico, com formação de domínios iônicos. Nesta amostra, a interação do sPEEK com o PES foi a mais fraca, evidenciado pelas solubilidades, propriedades térmicas e mecânicas. O grau de cristalinidade foi extremamente baixo. Cristais são, geralmente, grandes obstáculos para a condutividade de espécies iônicas (KAWAGUTI, DAHMOUCHE, GOMES, 2011). A segunda maior condutividade foi apresentada pela outra amostra sP55 analisada. Conforme demonstrado por SAXS, essa amostra possui domínios iônicos menores que a amostra sP55PLi30.

E quando se trata de condutividade iônica em matrizes poliméricas, é muito importante compreender que tipo de confinamento sofrem os portadores de carga, neste sistema, prótons e íons do [TEMED][TrOH]. Em ambientes com maior mobilidade, torna-se muito mais fácil a matriz mudar suas conformações e promover a condutividade. A porção estrutural da matriz, mais rígida, tem papel fundamental em manter os domínios iônicos e os canais interconectores íntegros para que os íons possam transitar. Porém, as porções rígidas devem interagir com as porções condutoras apenas o suficiente para que não haja separação de fases macroscópica. Vale lembrar que os movimentos de um próton percorrem distâncias muito pequenas, da ordem de poucas ligações de hidrogênio (SEKHON *et al.*, 2009; BOSE *et al.*, 2011; ÇELIK *et al.*, 2012). Aí reside a importância da presença de domínios iônicos, onde os portadores de carga podem ter a liberdade de movimentos em um estado praticamente líquido, e de canais que realizem a comunicação entre esses domínios.

As amostras contendo sPEEK83 apresentaram condutividades bem inferiores devido ao fato de o IL, meio de troca iônica principal do material, estar em confinamento extremo, realizando a reticulação entre as cadeias de polímeros. A fase estrutural representada pelo PES, interagiu de maneira exacerbada com a fase condutora, o sPEEK, impossibilitando a formação de domínios iônicos, devido à melhor miscibilidade dos dois polímeros.

Torna-se bem claro o fenômeno pela observação das energias de ativação, associada aos saltos iônicos. O valor para a amostra de mais alta condutividade é muito menor que os das outras. Em um ambiente confinado como este, sob condições anidras, o transporte de íons, em especial dos prótons, se dá essencialmente pelo mecanismo de Grotthus (SEKHON *et al.*, 2009). Por essa razão, é vital que as energias de ativação sejam as menores possível. Como a amostra sP83PLi40 apresenta um valor extremamente alto de energia de ativação, compreende-se que a quantidade de estruturas capazes de realizar condução iônica é muito reduzida. O sPEEK provavelmente está em um processo de início de segregação macroscópica de fases.

A avaliação das energias de ativação para as amostras com IEC similar em misturas de solventes diferentes também foi realizada a úmido. Os resultados deste estudo são apresentados na Figura 57 e na Tabela 17 a seguir.

Figura 57: Curvas de Arrhenius das amostras PS60

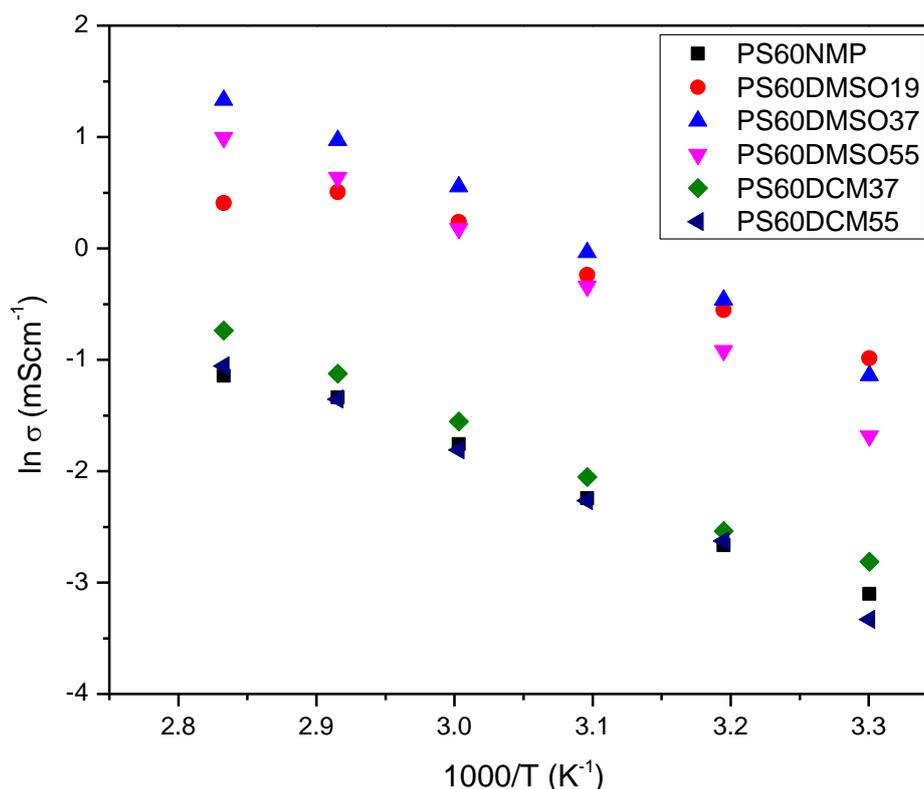


Tabela 17: Energias de ativação dos sistemas avaliados a úmido

| Amostra    | Inclinação | R <sup>2</sup> | E <sub>A</sub> (kJmol <sup>-1</sup> ) |
|------------|------------|----------------|---------------------------------------|
| PS60NMP    | -4,37      | 0,9970         | 36,31                                 |
| PS60DMSO19 | -3,92      | 0,9936         | 32,58                                 |
| PS60DMSO37 | -5,28      | 0,9953         | 43,88                                 |
| PS60DMSO55 | -5,70      | 0,9916         | 47,37                                 |
| PS60DCM37  | -4,61      | 0,9889         | 38,31                                 |
| PS60DCM55  | -4,80      | 0,9912         | 39,89                                 |

Observando-se os valores de condutividade destas amostras e as energias de ativação relacionadas a cada sistema, é visível a importância da água neste processo. A mistura DMSO37 apresenta os mais elevados valores de condutividade, apesar da

alta energia de ativação associada. Neste caso, predomina o mecanismo veicular, em detrimento ao de Grotthuss, para o transporte de íons. (ARAÚJO *et al.*, 2009; GARRIDO *et al.*, 2011)

Este fato demonstra a boa segregação microscópica de fases dentro desta matriz, promovida por esta mistura de solventes.

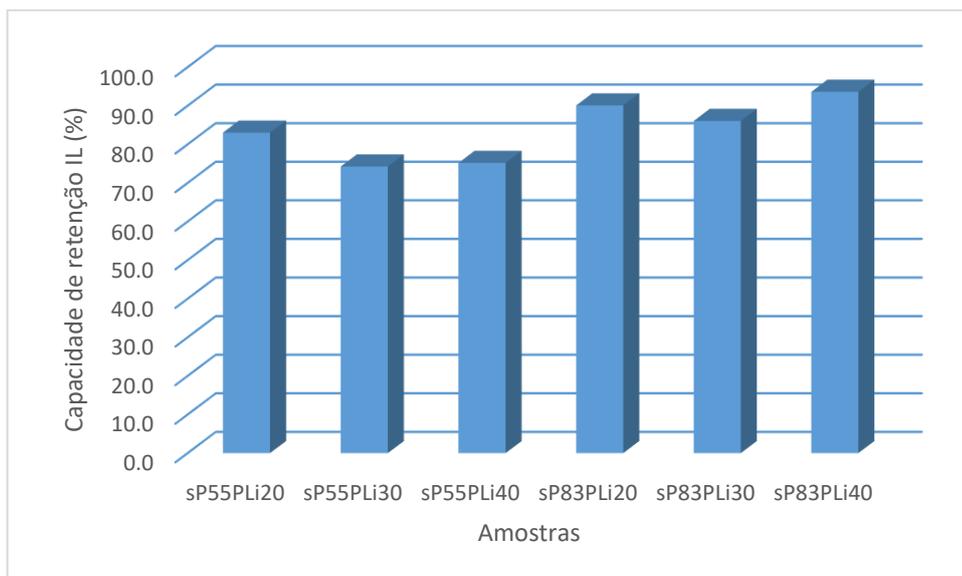
## 6.7 CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO

Para avaliar a capacidade de retenção de IL de cada membrana, foram realizados testes gravimétricos. A perda de IL ( $p_{IL}$ ) foi calculada utilizando-se a Equação 49. A capacidade de retenção é obtida pela diferença.

$$p_{IL} = \frac{m_s - m_d}{m_s} \times 100 \quad (49)$$

onde  $m_s$  e  $m_d$  são as massas da membrana seca, e da membrana depois da imersão em água deionizada. A Figura 58 mostra os valores obtidos.

Figura 58: Capacidade de retenção de IL para todas as amostras contendo [TMED][TfOH], após período de 48 h de imersão em água deionizada a temperatura ambiente



Pode-se concluir, pelos resultados aqui apresentados, que todas as membranas apresentam excelente retenção de IL, apontando para boa compatibilidade entre ele e a matriz. Naturalmente, a amostra com maior mobilidade das cadeias, melhor segregação de microfases, com conseqüente formação de domínios iônicos, entre outras propriedades avaliadas neste trabalho, mostrou maior perda de IL. Estando o IL mais livre no interior, maior liberdade ele tem para interagir com a água. Por conta disso, ele tende a sofrer mais o fenômeno de lixiviação da membrana. Observa-se ainda que a menor perda foi da amostra com maior IEC e maior teor de IL. Isso revela a grande organização estrutural desta amostra, já que se esperava, naturalmente, maior perda nesta amostra.

## 7 CONCLUSÕES

Um novo líquido iônico foi sintetizado com sucesso, o [TEMED][TfOH], demonstrado pelas análises de estrutura química. O composto apresentou boa estabilidade térmica, e boa janela de fase líquida. Apresentou ainda bom valor de condutividade intrínseca,  $5,3 \text{ mSs}^{-1}$ . Valores típicos de condutividade intrínseca para ILs nessa aplicação encontram-se acerca das dezenas.

Misturas de solventes foram avaliadas para a obtenção de uma matriz com as melhores propriedades para aplicação em PEMFC. A mistura DMSO / NMP (0,7:0,3) foi estabelecida como a melhor mistura para a confecção dos filmes. Para ambas as misturas poliméricas (PS60 e PS84), esta mistura de solventes promoveu as melhores condutividades, melhores graus de inchamento, apontando para melhor segregação de microfases. Todas as combinações apresentaram boa estabilidade térmica. Ocorreu miscibilidade parcial entre os polímeros.

As membranas contendo IL foram preparadas com sucesso, demonstrando excelente estabilidade térmica, com boa compatibilidade entre os polímeros. Pelas análises de TGA e DMA, foi possível observar a melhor miscibilidade das amostras contendo o sPEEK83.

Quanto a estrutura, as amostras sP83 se mostraram muito mais organizadas, com baixa separação microscópica de fases, e formando estruturas supramoleculares. As amostras sP55 demonstraram melhor segregação de microfases, com a formação de uma morfologia com múltiplos domínios iônicos, essenciais para o transporte de íons. Essas amostras também mostraram menor rigidez do que o grupo sP83.

Em termos de condutividade, as amostras com menor IEC apresentaram melhores valores, não sendo seguida a tendência esperada. Este fato se deve ao tipo de estrutura e organização assumidos pelos sistemas, intimamente ligado à presença do [TEMED][TfOH] na matriz.

A capacidade de retenção de IL por estas matrizes foi excelente em todas as amostras, avaliadas nas condições deste trabalho, o que indica que a combinação de estrutura química do [TEMED][TfOH] proporcionou boa compatibilidade com a matriz, e as propriedades mecânicas elevadas da matriz também foram fundamentais para esse fato.

A partir da análise e correlação de todas as propriedades físico-químicas, propriedades estruturais e micromorfologia, foi possível compreender as propriedades dinâmicas dos materiais. A amostra que mostrou o melhor desempenho, reunindo todas as propriedades investigadas foi a sP55PLi30. Ela se destacou em todas as análises com as melhores propriedades, além de bons valores de condutividade. A amostra demonstrou ainda estabilidade nas medidas de condutividade em temperaturas bastante elevadas, com retenção de IL satisfatória. Esta membrana mostrou-se promissora para a aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica, operando em altas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

ABDOLMALEKI, A.; ZHIANI, M.; MALEKI, M.; BORANDEH, S. Preparation and evaluation of sulfonated polyoxadiazole membrane containing phenol moiety for PEMFC application. **Polymer**, [S.l.], v. 75, p. 17-24, 2015. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.08.021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386115301609>> . Acesso em: 30 mar. 2016

AGNEZAI, Y., PACIOS, I. E., RENAMAYOR, C. S. Effect of water soluble molecules on the stability and flexibility of lyotropic lamellar structures. Polymer molecular weight influence. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 69, p. 354–363, 2015. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.06.018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305715003225>> . Acesso em: 23 mar. 2016

AILI, D., ALLWARD, T., ALFARO, S. M., HARTMANN-THOMPSON, C., STEENBERG, T., HJULER, H. A., LI, Q., JENSEN, J. O., STARK, E. J. Polybenzimidazole and sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane composite membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 140, p. 182-190, 2014. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.047. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614005581>> . Acesso em: 22 mar. 2016

ALAVIANMEHR, M. M., HOSSEINI, S. M., AKBARI, F., MOGHADASI, J. Predicting solubility parameter of molecular fluids. **Journal of Molecular Liquids**, [S.l.], v. 211, p. 560-566, 2015. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.07.068. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215302737>> . Acesso em: 22 mar. 2017

ALAVIANMEHR, M. M., HOSSEINI, MOHSENIPOUR, A.A., MOGHADASI, J. Further property of ionic liquids: Hildebrand solubility parameter from new molecular thermodynamic model. **Journal of Molecular Liquids**, [S.l.], v. 218, p. 332-341, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.02.032. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215306309>> . Acesso em: 22 jan. 2018

ANDREEVA, N. A., CHABAN, V. V. Electrostatic charge confinement using bulky tetraoctylammonium cation and four anions. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v. 649, p. 44–47, 2016. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.02.034. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261416300525>> . Acesso em: 15 jan. 2018

ARANDA, N. M., GONZÁLEZ, B. Cation effect of ammonium imide based ionic liquids in alcohols extraction from alcohol-alkane azeotropic mixtures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, [S.l.], v. 68, p. 32-39, 2014. DOI: 10.1016/j.jct.2013.08.023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961413003030>> . Acesso em: 15 jan. 2016

ARAÚJO, DE C. C., KREUER, K. D., SCHUSTER, M., PORTALE, G., MENDIL-JAKANI, H. Poly(p-phenylene sulfone)s with high ion exchange capacity: ionomers with unique microstructural and transport features. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v. 11, p. 3305-3312, 2009. DOI: 10.1039/B822069G. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2009/CP/b822069g#!divAbstract>> . Acesso em: 15 abr. 2016

ARIAS, J. J. R., DUTRA FILHO, J. C., GOMES, A. S. Hybrid membranes of sulfonated poly ether ether ketone, ionic liquid and organically modified montmorillonite for proton exchange membranes with enhanced ionic conductivity and ionic liquid leach protection. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 537, p. 353-361, 2017. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.05.044. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816314107>> . Acesso em: 01 abr. 2016

ARMAND, M., ENDRES, F., MACFARLANE, D. R., OHNO, H., SCROSATI, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. **Nature Materials**, [S.l.], v. 8 n. 8, p.621-629, 2009. DOI: nmat2448. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nmat2448>> . Acesso em: 01 set. 2016

AROF, A. K., AMIRUDIN, S., YUSOF, S. Z., NOOR, I. M. K. A method based on impedance spectroscopy to determine transport properties of polymer electrolytes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v. 16, p. 1856-1867, 2014. DOI: 10.1039/C3CP53830C. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cp/c3cp53830c#!divAbstract>> . Acesso em: 01 set. 2017

ASSUMMA, L., IOJOIU, C., ALBAYRAK ARI, G., COINTEAUX, L., SANCHEZ, J. Polyethersulfone containing sulfonimide groups as proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 39, n. 6, p. 2740-2750, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.090. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913018375>> . Acesso em: 29 set. 2017

ATTA, A. M., AL-LOHEDAN, H. A., ABDULLAH, M. M. S., ELSAEED, S. M. Application of new amphiphilic ionic liquid based on ethoxylated octadecylammonium tosylate as demulsifier and petroleum crude oil spill dispersant. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 33, p. 122-130, 2016. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.09.028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15004372>> . Acesso em: 29 out. 2017

BABA, Y., KUBOTA, F., KAMIYA, N., GOTO M. Recent advances in extraction and separation of rare-earth metals using ionic liquids. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, [S.l.], v. 44, n. 10, p. 679-685, 2011. DOI: 10.1252/jcej.10we279. Disponível em: <[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcej/44/10/44\\_10we279/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcej/44/10/44_10we279/_article)> . Acesso em: 29 out. 2015

BATALHA, J. A. F. L., DAHMOUCHE, K., SAMPAIO, R. B., GOMES, A. S. Structure and properties of new sPEEK/zirconia/protic ionic liquid membranes for fuel cell application. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S.l.], v. 302, n. 3, p. 1600301-1600312, 2017. DOI: 10.1002/mame.201600301. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mame.201600301>> . Acesso em: 29 out. 2017

BATISTA, M. M., GUIRARDELLO, R., KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the Hansen solubility parameters of vegetable oils, biodiesel, diesel, and biodiesel–diesel blends, **Journal of the American Oil Chemistry Society**, [S.l.], v. 92, p. 95-109, 2015. DOI: 10.1007/s11746-014-2575-2. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-014-2575-2>>. Acesso em: 29 nov. 2017

BLANCHARD, J. W., BELIÈRES, J., ALAM, T. M., YARGER, J. L., HOLLAND, G. P. NMR determination of the diffusion mechanisms in triethyleneamine-based protic ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [S.l.], v. 2, n. 9, p. 1077-1081, 2011. DOI: 10.1021/jz200357j. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz200357j>>. Acesso em: 29 nov. 2015

BLANCO, J. F., NGUYEN, Q. T., SCHAETZEL, P. Sulfonation of polysulfones: suitability of the sulfonated materials for asymmetric membrane preparation, **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 84, n. 13, p. 2461–2473, 2002. DOI: 10.1002/app.10536. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.10536>>. Acesso em: 29 nov. 2014

BONIS, C., D'EPIFANIO, A., DIVONA, M. L., MECHERI, B., TRAVERSA, E., TROMBETTA, M., LICOCCHIA, S. Proton-conducting electrolytes based on silylated and sulfonated polyetheretherketone: synthesis and characterization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 48, n. 10, p. 2178–2186, 2010. DOI: 10.1002/pola.23987. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pola.23987>>. Acesso em: 04 nov. 2014

BORDUIN, R., LI, W. Fabrication of foamed polyethersulfone–zeolite mixed matrix membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell humidification. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, [S.l.], v. 139, n. 2, p. 021004-1-021004-7, 2017. DOI: 10.1115/1.4034400. Disponível em: <<http://manufacturingscience.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=2543544>>. Acesso em: 04 nov. 2017

BOROGLU, M. S., CELIK, S. U., BOZKURT, A., BOZ, I. The synthesis and characterization of anhydrous proton conducting membranes based on sulfonated poly(vinyl alcohol) and imidazole. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 375, n. 1-2, p. 157–164, 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.041. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811002195>>. Acesso em: 04 mai. 2017

BOSE, S., KUILA, T., NGUYEN, T. X. H., KIM, N. H., LAU, K., LEE, J. H. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 36, n. 6, p. 813-843, 2011. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.01.003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011000256>>. Acesso em: 04 mai. 2017

CAMPAGNE, B., DAVID, G., AMÉDURI, B., JONES, D. J., ROZIÈRE, J., ROCHE, I. New semi-IPN PEMFC membranes composed of crosslinked fluorinated copolymer bearing triazole groups and sPEEK for operation at low relative humidity. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 40, n. 46, p. 16797-16813, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.052. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915021485>>. Acesso em: 27 mai. 2017

CATALANO, J., BENTIEN, A. Influence of temperature on the electrokinetic properties and power generation efficiency of Nafion® 117 membranes. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 262, p. 192-200, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.042. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775314003553>>. Acesso em: 27 mai. 2015

ÇELİK, S. Ü., BOZKURT, A., HOSSEINI, S. S. Alternatives toward proton conductive anhydrous membranes for fuel cells: heterocyclic protogenic solvents comprising polymer electrolytes. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 37, n. 9, p. 1265-1291, 2012. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.11.006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011001316>>. Acesso em: 17 mai. 2015

CHEUNG, T. T. P., GERSTEIN, B. C. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance studies of domain structures in polymers. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v. 52, n. 9, p. 5517-5528, 1981. DOI: 10.1063/1.329534. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.329534> >. Acesso em: 17 jun. 2015

CHU, F., LIN, B., YAN, F., QIU, L., LU, J. Macromolecular protic ionic liquid-based proton-conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 196, n. 19, p. 7979-7984, 2011. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.064. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775311010901>>. Acesso em: 17 jun. 2014

COLOMBO, S., CUN. D., REMAUT, K., BUNKER, M., ZHANG, J., MARTIN-BERTELSSEN, B., YAGHMUR, A., BRAECKMANS, K., NIELSEN, H. M., FOGED, C.) Mechanistic profiling of the siRNA delivery dynamics of lipid-polymer 2 hybrid nanoparticles. **Journal of Controlled Release**, [S.l.], v. 201, p. 22-31, 2014. DOI: 10.1016/j.jconrel.2014.12.026. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25540904>>. Acesso em: 25 jun. 2017

COUADOU, E., JACQUEMIN, J., GALIANO, H., HARDACRE, C., ANOUTI, M. A comparative study on the thermophysical properties for two bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide-based ionic liquids containing the trimethyl-sulfonium or the trimethyl-ammonium cation in molecular solvents. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 117, n. 5, p. 1389-1402, 2013. DOI: 10.1021/jp308139r. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp308139r>>. Acesso em: 25 jun. 2017

CUI, Z., DRIOLI, E., LEE, Y. M. Recent progress in fluoropolymers for membranes. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 39, n. 1, p. 164-198, 2014. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013000889>>. Acesso em: 25 jan. 2017

DAFALLA, A. M., JIANG, F. Stresses and their impacts on proton exchange membrane fuel cells: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.I.], v. 43, n. 4, p. 2327-2348, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.033. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917346694>>. Acesso em: 25 jan. 2018

DAHI, A., FATYEYEVA, K., LANGEVIN, D., CHAPPEY, C., ROGALSKY, S. P., TARASYUK, O. P., MARAIS, S. Polyimide/ionic liquid composite membranes for fuel cells operating at high temperatures. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 130, p. 830-840, 2014. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.071. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614005829>>. Acesso em: 31 jan. 2018

DAI, H., GUAN, R., LI, C., LIU, J. Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 178, n. 5-6, p. 339-345, 2007. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.09.013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167273806005145>>. Acesso em: 31 jan. 2015

DAIGUJI, H. Ion transport in nanofluidic channels. **Chemical Society Reviews**, [S.I.], v. 39, n. 1, p. 901-911, 2010. DOI: 10.1021/nl0348185. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0348185>>. Acesso em: 31 ago. 2015

DIDDENS, D., HEUER, A. Simulation study of the lithium ion transport mechanism in ternary polymer electrolytes: the critical role of the segmental mobility. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 118, n. 4, p. 1113-1125, 2014. DOI: 10.1021/jp409800r. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp409800r>>. Acesso em: 31 ago. 2016

DÍEZ-PASCUAL, A. M., NAFFAKH, M., GÓMEZ, M. A., MARCO, C., ELLIS, G., MARTÍNEZ, M. T., ANSÓN, A., GLNZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; MARTÍNEZ-RUBI, Y., SIMARD, B. Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites. **Carbon**, [S.I.], v. 47, n. 13, p.3079-3090, 2009. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309004448>>. Acesso em: 07 ago. 2016

DOMANSKA, U., POBUDKOWSKA, A., ROGALSKI, M. Surface tension of binary mixtures of imidazolium and ammonium based ionic liquids with alcohols, or water: cation, anion effect. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 322, n. 1, p. 342-350, 2008. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.02.039. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979708001689>>. Acesso em: 07 fev. 2016

DU, L., YAN, X., HE, G., WU, X., HU, Z., WANG, Y. SPEEK proton exchange membranes modified with silica sulfuric acid nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 37, n. 16, p. 11853-11861, 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912011676>>. Acesso em: 07 fev. 2015

DUPUIS, A. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: materials and experimental techniques. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v. 56, n. 3, p. 289-327, 2011. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2010.11.001.2012.05.024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642510000678>>. Acesso em: 07 fev. 2015

DZUDZA, A., MARKS, T. J. Efficient intramolecular hydroalkoxylation of unactivated alkenols mediated by recyclable lanthanide triflate ionic liquids: scope and mechanism. **Chemistry – A European Journal**, [S.l.], v. 16, n. 11, p. 3403-3422, 2010. DOI: 10.1002/chem.200902269. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20146268>>. Acesso em: 28 fev. 2015

EGUIZÁBAL, A., LEMUS, J., PINA, M. P. On the incorporation of protic ionic liquids imbibed in large pore zeolites to polybenzimidazole membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 222, p. 483-492, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.094. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775312012293>>. Acesso em: 03 fev. 2015

FARIA, L. F. O., RIBEIRO, M. C. C. Phase transitions of triflate-based ionic liquids under high pressure. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 119, n. 44, p. 14315–14322, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08242. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b08242>>. Acesso em: 03 ago. 2016

FELDMAN, D. Polyblend nanocomposites. **Journal of Macromolecular Science Part A – Pure and Applied Chemistry**, [S.l.], v. 52, n. 8, p. 648-658, 2015. DOI: 10.1080/10601325.2015.1050638. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10601325.2015.1050638>>. Acesso em: 15 ago. 2016

FLORES, C. A., FLORES, E. A., HERNÁNDEZ, E., CASTRO, L. V., GARCÍA, A., ALVAREZ, F., VÁZQUEZ, F. S. Anion and cation effects of ionic liquids and ammonium salts evaluated as dehydrating agents for super-heavy crude oil: Experimental and theoretical points of view. **Journal of Molecular Liquids**, [S.l.], v. 196, p. 249-257, 2014. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.03.044. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732214001457>>. Acesso em: 15 fev. 2016

FLORY, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 10, n. 51, p. 51-61, 1942. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.03.044. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732214001457>>. Acesso em: 15 fev. 2014

FONTANANOVA, E., CUCUNATO, V., CURCIO, E., TROTTA, F., BIASIZZO, M., DRIOLI, E., BARBIERI, G. Influence of the preparation conditions on the properties of polymeric and hybrid cation exchange membranes. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 66, p. 164–172, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.01.074. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612001120>>. Acesso em: 16 fev. 2014

FRANZOI, A. C., BRONDANI, D., ZAPP, E., MOCCELINI, S. K., FERNANDES, S. C., VIEIRA, I. C., DUPONT, J. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, [S.l.], v. 34, n. 6, p. 1042-1050, 2011.

FUNKE, K.. Solid state ionics: from Michael Faraday to green energy – the European dimension. **Science and Technology of Advanced Materials**, [S.l.], v. 14, n. 4, p. 043502 – 043507, 2013. DOI: 10.1088/1468-6996/14/4/043502. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5090311/>>. Acesso em: 16 out. 2014

FURTADO FILHO, A. A. M. **Copolímeros graftizados poli[(éter sulfona)-g-estireno] e poli[(sulfona bisfenol-A)-g-estireno] preparados por irradiação com <sup>60</sup>Co**. 2005. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005

GAO, Y., ZHANG, R., LV, W., LIU, Q., WANG, X., SUN, P., WINTER, H. H., XUE, G. Critical effect of segmental dynamics in polybutadiene/clay nanocomposites characterized by solid state <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v. 118, n. 10, p. 5606–5614, 2014. DOI: 10.1021/jp5013472. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp5013472>>. Acesso em: 16 out. 2017

GAO, X., LIU, Y., LI, J. Review on modification of sulfonated poly (-ether-ether-ketone) membranes used as proton exchange membranes. **Materials Science (Medziagotyra)**, [S.l.], v. 21, n. 4, p. 574-582, 2015. DOI: 10.5755/j01.ms.21.4.9712. Disponível em: <<http://matsc.ktu.lt/index.php/MatSc/article/view/9712>>. Acesso em: 19 out. 2017

GARRIDO, L., LÓPEZ-GONZÁLEZ, M., TLENKOPATCHEV, M., RIANDE, E. Proton diffusion in polyelectrolytes based on hydrogenated polynorbornenes with imide side groups in the repeat unit as determined by NMR and impedance spectroscopies. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 380, n. 1-2, p. 199-207, 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.07.001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881100500X>>. Acesso em: 19 set. 2017

GOLDSTEIN, K., GOLODNITSKY, D., PELED, E., ADLER-ABRAMOVICH, L., GAZIT, E., KHATUN, S., STALLWORTH, P., GREENBAUM, S. Effect of peptide nanotube filler on structural and ion-transport properties of solid polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, [S.l.], v. 220, p. 39-46, 2012. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.05.028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016727381200358X>>. Acesso em: 19 set. 2015

GOMES, A. S., DUTRA FILHO, J. C. Hybrid membranes of PVA for direct ethanol fuel cells (DEFCs) applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 37, n. 7, p. 6246-6252, 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.08.002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911018386>>. Acesso em: 02 set. 2015

GONZÁLEZ, L., SLOB, A. L., HVILSTED, S. Ionic networks derived from the protonation of dendritic amines with carboxylic acid end-functionalized PEGs. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 51, n. 6, p. 1359–1371, 2012. DOI: 10.1002/pola.26503. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pola.26503>>. Acesso em: 02 nov. 2015

GOVINDA, V., VASANTHA, T., KHAN, I., VENKATESU, P. Effect of the alkyl chain length of the cation on the interactions between water and ammonium-based ionic liquids: experimental and COSMO-RS studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 54, n. 36, p. 9013–9026, 2015. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01796. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.5b01796>>. Acesso em: 02 nov. 2017

GREAVES, T. L., DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 108, n. 1, p. 206-237, 2008. DOI: 10.1021/cr068040u. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr068040u?journalCode=chreay>>. Acesso em: 29 nov. 2017

GUHATHAKURTA, S., MIN, K. Lithium sulfonate promoted compatibilization in single ion conducting solid polymer electrolytes based on lithium salt of sulfonated polysulfone and polyether epoxy. **Polymer**, [S.I.], v. 51, n. 1, p. 211-221, 2010. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.07.047. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386109006740>>. Acesso em: 29 jan. 2017

GUAN, W., LI, S. X., REED M. A. Voltage gated ion and molecule transport in engineered nanochannels: theory, fabrication and applications. **Nanotechnology**, [S.I.], v. 25, n. 12, p. 122001-122020, 2014. DOI: 10.1088/0957-4484/25/12/122001. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24570414>>. Acesso em: 29 jan. 2016

GUO, M. G., XU, H., LI, W., LU, X., LAN, C., LI, K. Synthesis and characterization of novel anion exchange membranes based on imidazolium-type ionic liquid for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, [S.I.], v. 362, n. 1-2, p. 97-104, 2010. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.026. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810004795>>. Acesso em: 13 jan. 2016

HALLINAN JR., D. T., BALSARA, N. P. Polymer electrolytes. **Annual Review of Materials Research**, [S.I.], v. 43, p. 503-525, 2013. DOI: 10.1146/annurev-matsci-071312-121705. Disponível em: <<https://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev-matsci-071312-121705>>. Acesso em: 13 jan. 2015

HAMMOUDA, B. A new Guinier–Porod model. **Journal of Applied Crystallography**, [S.I.], v. 43, p. 716-719, 2010. DOI: 10.1107/S0021889810015773. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889810015773>>. Acesso em: 22 jan. 2015

HANDE, V. R., RATH, S. K., RAO, S., PATRI, M. Cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK)/reactive organoclay nanocomposite proton exchange membranes (PEM). **Journal of Membrane Science**, [S.I.], v. 372, p. 40-48, 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.01.042. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811000615>>. Acesso em: 22 nov. 2015

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook**. 2<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.

HASANABADI, N., GHAFARIAN, S. R., HASANI-SADRABADI, M. M. Magnetic field aligned nanocomposite proton exchange membranes based on sulfonated poly (ether sulfone) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for direct methanol fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 36, n. 23, p. 15323-15332, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.08.068. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911019896>>. Acesso em: 01 nov. 2015

HEISHI, M., NIWA, H., UNO, T., KUBO, M., ITOH, T. Polymer electrolytes based on polyanionic lithium salts. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 114, p. 54-59, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.09.151. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861301918X>>. Acesso em: 01 jul. 2015

HOOGERS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. New York: CRC Press, 2003

HOTZA, D., COSTA, J. C. D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 33, n. 19, p. 4915-4935, 2008. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908007428>>. Acesso em: 01 jul. 2016

HOU, H., POLINI, R., DI VONA, M. L., LIU, X., SGRECCIA, E., CHAILAN, J., KNAUTH, P. Thermal crosslinked and nanodiamond reinforced SPEEK composite membrane for PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 38, n. 8, p. 3346-3351, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912026572>>. Acesso em: 23 jul. 2016

HUGGINS, M. L. Some properties of solutions of long-chain compounds, **Journal of Physical Chemistry**, [S.l.], v. 46, n. 1, p. 151-158, 1942. DOI: 10.1021/j150415a018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150415a018>>. Acesso em: 23 mar. 2016

ISAYEV, A. I. **Encyclopedia of Polymer Blends: Volume 1 – Fundamentals**. 1<sup>a</sup> ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010

JAGUR-GRODZINSKI, J. Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies. **Polymers for Advanced Technologies**, [S.l.], v. 18, n. 10, p. 785-799, 2007. DOI: 10.1002/pat.935. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.935>>. Acesso em: 23 mar. 2015

JOTHI, P. R., DHARMALINGAM, S. An efficient proton conducting electrolyte membrane for high temperature fuel cell in aqueous-free medium. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 450, p. 389–396, 2014. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.09.034. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881300759X>>. Acesso em: 14 mar. 2015

JUN, M., CHOI, Y., KIM, J. Solvent casting effects of sulfonated poly(ether ether ketone) for polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 396, p. 32-37, 2012. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.12.008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811008994>>. Acesso em: 14 abr. 2015

KANG, M., CHOI, Y., CHOI, I., YOON, T., MOON, S. Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 216, n. 1-2, p. 39-53, 2003. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00045-0. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738803000450>>. Acesso em: 14 abr. 2016

KAWAGUTI, C., DAHMOUCHE, K., GOMES, A. Nanostructure and properties of proton conducting SPEEK and zirconia-SPEEK hybrid membranes for direct alcohol fuel cells: effect of the nature of swelling solvent and incorporation of heteropolyacid. **Polymer International**, [S.l.], v. 61, n. 1, p. 82-92, 2011. DOI: 10.1002/pi.3151. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pi.3151>>. Acesso em: 26 abr. 2016

KHANDALE, A. P., BHOGA, S. S., GEDAM, S. K. Study on ammonium acetate salt-added polyvinyl alcohol-based solid proton-conducting polymer. **Ionics**, [S.l.], v. 19, n. 11, p. 1619-1626, 2013. DOI: 10.1007/s11581-013-0899-9. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-013-0899-9>>. Acesso em: 26 jun. 2016

KIM, I. C., CHOI, J. G., TAK, T. M. Sulfonated polyethersulfone by heterogeneous method and its membrane performances. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 74, n. 8, p. 2046-2055, 1999. DOI: 10.1002/(SICI)10974628(19991121)74:8<2046::AID-APP20>3.0.CO;2-3. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819991121%2974%3A8%3C2046%3A%3AAID-APP20%3E3.0.CO%3B2-3>>. Acesso em: 26 jun. 2015

KIM, O., JO, G., PARK, Y. J., KIM, S., PARK, M. J. Ion transport properties of self-assembled polymer electrolytes: the role of confinement and interface. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [S.l.], v. 4, n. 13, p. 2111-2117, 2013. DOI: 10.1021/jz4009536. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz4009536>>. Acesso em: 30 jun. 2015

KIM, S. Y., LEE, J., PARK, M. J. Proton hopping and diffusion behavior of sulfonated block copolymers containing ionic liquids. **Macromolecules**, [S.l.], v. 47, n. 3, p. 1099-1108, 2014. DOI: 10.1021/ma4025152. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma4025152?src=recsys>>. Acesso em: 30 out. 2015

KIRUBAKARAN, A., JAIN, S., NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009. DOI: 10.1016/j.rser.2009.04.004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109000872>>. Acesso em: 30 out. 2017

KREUER, K. Proton conductivity: materials and applications. **Chemistry of Materials**, [S.l.], v. 8, n. 3, p. 610-641, 1996. DOI: 10.1021/cm950192a. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm950192a>>. Acesso em: 29 out. 2017

KUNZE, M., KARATAS, Y., WIEMHÖFER, H., SCHÖNHÖFF, M. Correlations of ion motion in salt-in-polysiloxane-g-oligoether electrolytes. **Macromolecules**, [S.l.], v. 45, n. 20, p. 8328-8335, 2012. DOI: 10.1021/ma3014405. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma3014405>>. Acesso em: 29 set. 2017

LAKSHMINARAYANAN, A., NARAYANASWAMY, J. Successive outermost-to-core shell directionality of the protonation of poly(propyl ether imine) dendritic gene delivery vectors. **Canadian Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 95, n. 9, p. 965-974, 2017. DOI: 10.1139/cjc-2017-0153. Disponível em: <<https://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/cjc-2017-0153#.XLdCL-hKjIU>>. Acesso em: 29 out. 2017

LAU, W., ISMAIL, A. F. Effect of SPEEK content on the morphological and electrical properties of PES/SPEEK blend nanofiltration membranes. **Desalination**, [S.l.], v. 249, n. 3, p. 996–1005, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409009667>>. Acesso em: 12 out. 2017

LEE, S., OGAWA, A., KANNO, M., NAKAMOTO, H., YASUDA, T., WATANABE, M. Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 132, n. 28, p. 9764-9773, 2010. DOI: 10.1021/ja102367x. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja102367x>>. Acesso em: 12 fev. 2017

LEE, S., YASUDA, T., WATANABE, M. Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 195, n. 18, p. 5909-5914, 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.045. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309020539>>. Acesso em: 12 fev. 2015

LEGRAND, P.M., MORIN, A., MAREAU, V. H., GONON, L. Impact of gas stoichiometry on water management and fuel cell performance of a sulfonated Poly(Ether Ether Ketone). **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 206, p. 161-170, 2012. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.102. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312002030>>. Acesso em: 22 fev. 2015

LEMMON, J. P. Energy: reimagine fuel cells. **Nature**, [S.l.], v. 525, p. 447-449, 2015. DOI: 10.1038/525447a. Disponível em: <<https://www.nature.com/news/energy-reimagine-fuel-cells-1.18392>>. Acesso em: 22 fev. 2018

LI, H., JIANG, F., DI, Z., GU, J. Anhydrous proton-conducting glass membranes doped with ionic liquid for intermediate-temperature fuel cells. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 59, p. 86-90, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.10.038. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611015428>>. Acesso em: 01 fev. 2018

LI, M., YANG, L., FANG, S., DONG, S. Novel polymeric ionic liquid membranes as solid polymer electrolytes with high ionic conductivity at moderate temperature. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 366, n. 1-2, p. 245-250, 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.10.004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810007738>>. Acesso em: 01 jan. 2018

LIM, S. S., DAUD, W. R. W., JAHIM, J. M., GHASEMI, M., CHONG, P. S., ISMAIL, M. Sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(ether sulfone) composite membranes as an alternative proton exchange membrane in microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 37, n. 15, p. 11409-11424, 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.155. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912011019>>. Acesso em: 01 jan. 2016

LIN, B., CHENG, S., QIU, L., YAN, F., SHANG, S., LU, J. Protic ionic liquid-based hybrid proton-conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application. **Chemistry of Materials**, [S.l.], v. 22, n. 5, p. 1807-1813, 2010. DOI: 10.1021/cm9033758. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9033758>>. Acesso em: 27 jan. 2016

LIN, H., CHOU, Y., YU, T. L., LAI, S. Poly(benzimidazole)-epoxide crosslink membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 37, n.1, p. 383-392, 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.049. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911021628>>. Acesso em: 27 dez. 2016

LIU, M., ZHOU, C., DONG, B., WU, Z., WANG, L., YU, S., GAO, C. Enhancing the permselectivity of thin-film composite poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofiltration membrane by incorporating poly(sodium-p-styrene-sulfonate) (PSSNa). **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 463, p. 173-182, 2014. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.051. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814002373>>. Acesso em: 27 dez. 2015

LU, D., ZOU, H., GUAN, R., DAI, H., LU, L. Sulfonation of polyethersulfone by chlorosulfonic acid, **Polymer Bulletin**, [S.l.], v. 54, n. 1-2, p. 21–28, 2005. DOI: 10.1007/s00289-005-0361-x. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-005-0361-x>>. Acesso em: 11 dez. 2015

LÜ, R., LIN, J., LU, Y., LIU, D. The comparison of cation–anion interactions of phosphonium- and ammonium-based ionic liquids – a theoretical investigation. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v. 597, p. 114–120, 2014. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.02.048. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261414001328>>. Acesso em: 11 mai. 2015

LUFRAÑO, F., BAGLIO, V., STAITI, P., ANTONUCCI, V., ARICO, A. S. Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 243, p. 519-534, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.180. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313009841>>. Acesso em: 11 mai. 2017

LUO, H., BAKER, G. A., LEE, J. S., PAGNI, R. M., DAI, S. Ultrastable superbase-derived protic ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 113, n. 13, p. 4181-4183, 2009. DOI: 10.1021/jp901312d. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp901312d>>. Acesso em: 04 mai. 2017

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. 1<sup>a</sup> ed., Cap. 2. New York: John Wiley & Sons, 1987

MARTINEZ, M., MOLMERET, Y., COINTEAUX, L., IOJOIU, C., LEPRÊTRE, J., EL KISSI, N., JUDENSTEIN, P., SANCHEZ, J. Proton-conducting ionic liquid-based proton exchange membrane fuel cell membranes: the key role of ionomer-ionic liquid interaction. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 195, n. 18, p. 5829-5839, 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.036. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310000923>>. Acesso em: 04 jun. 2017

MASON, A. **Electrochemical oxidation of ethanol in ionic liquids and its possible use in fuel cells**. 2006. 54 f. Tese (Mestrado em Ciência) – School of Graduate Studies, Wright State University, 2006. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/d573/6e19062005d80cd8a24e3c57854f0357e274.pdf>>. Acesso em: 04 jun. 2015

MCGEEHIN, P., HOOPER, A. Fast ion conduction materials. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 12, n. 1, p. 1-27, 1977. DOI: 10.1007/BF00738467. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00738467>>. Acesso em: 04 jun. 2017

MECERREYES, D. Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 36, n. 12, p. 1629-1648, 2011. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011000694>>. Acesso em: 19 jun. 2017

MO, Z., YANG, B., ZHANG, H. The degree of crystallinity in polymers by X-ray diffraction analysis. **Analytical Sciences**, [S.l.], v. 7, p. 1637-1640, 1991. DOI: 10.2116/analsci.7.Supple\_1637. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/270504545\\_The\\_Degree\\_Of\\_Crystallinity\\_In\\_Polymers\\_By\\_X-Ray\\_Diffraction\\_Analysis](https://www.researchgate.net/publication/270504545_The_Degree_Of_Crystallinity_In_Polymers_By_X-Ray_Diffraction_Analysis)>. Acesso em: 19 mar. 2017

MONTI, D., JÓNSSON, E., PALACÍN, M. R., JOHANSSON, P. Ionic liquid based electrolytes for sodium-ion batteries: Na<sup>+</sup> solvation and ionic conductivity. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 245, p. 630-636, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.153. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313011609>>. Acesso em: 19 mar. 2016

MOHSENPOUR, S., KAMGAR, A., ESMAEILZADEH, F. Investigation of the effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on proton exchange membrane of sPEEK used as a fuel cell electrolyte based on phase diagram. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 63–72, 2018. DOI: 10.1007/s10904-017-0723-5. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10904-017-0723-5>>. Acesso em: 19 fev. 2018

MORENO, M., MONTANINO, M., CAREWSKA, M., APPETECCHI, G. B., JEREMIAS, S., PASSERINI, S. Water-soluble, triflate-based, pyrrolidinium ionic liquids. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 99, p. 108–116, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.03.046. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861300443X>>. Acesso em: 19 fev. 2017

NASRABADI, A. T., GELB, L. D. Structural and transport properties of tertiary ammonium triflate ionic liquids: a molecular dynamics study. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 121, n. 8, p. 1908–1921, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12418. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28156116>>. Acesso em: 08 fev. 2017

NETO, R. P. C., RODRIGUES, E. J. R., TAVARES, M. I. B. Proton NMR relaxometry as probe of gelatinization, plasticization and montmorillonite-loading effects on starch-based materials. **Carbohydrate polymers**, [S.l.], v. 182, p. 123-131, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861717312973>>. Acesso em: 19 fev. 2018

PADILHA, J. C., BASSO, J., TRINDADE, L. G., MARTINI, E. M. A., SOUZA, M. O., SOUZA, R. F. Ionic liquids in proton exchange membrane fuel cells: efficient systems for energy generation. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 195, n. 19, p. 6483-6485, 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.04.035. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775310006622>>. Acesso em: 28 fev. 2018

PANAYIOTOU, C. Polymer-polymer miscibility and partial solvation parameters. **Polymer**, [S.l.], v. 54, n. 6, p. 1621-1638, 2013. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.01.028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113000645>>. Acesso em: 28 jan. 2018

PARNIAN M. J., ROWSHANZAMIR, S., GASHOUL, F. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. **Energy**, [S.l.], v. 125, p. 614-628, 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2017.02.143. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544217303262>>. Acesso em: 28 jan. 2018

PEIGHAMBARDOUST, S. J., ROWSHANZAMIR, S., AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 35, n. 17, p. 9349-9384, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910009523>>. Acesso em: 02 jan. 2016

PENG, Z., MORIN, A., HUGUET, P., SCHOTT, P., PAUCHET, J. In-situ measurement of electroosmotic drag coefficient in Nafion membrane for the PEMFC. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 115, n. 44, p. 12835–12844, 2011. DOI: 10.1021/jp205291f. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp205291f>>. Acesso em: 02 jul. 2016

PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion<sup>®</sup> para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 18, n. 4, p. 281-288, 2008. DOI: 10.1590/S0104-14282008000400005. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282008000400005&script=sci\\_abstract&lng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282008000400005&script=sci_abstract&lng=pt)>. Acesso em: 02 jul. 2015

PESCI, A. I., FREED, K. F. Lattice theory of polymer blends and liquid mixtures: beyond the Flory-Huggins approximation. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 90, n. 3, p. 2017-2026, 1989. DOI: 10.1063/1.456044. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.456044>>. Acesso em: 24 jul. 2015

PHELANE, L., MUJA, F. N., RICHARDS, H. L., BAKER, P. G. L., IWUOHA, E. I. Polysulfone nanocomposite membranes with improved hydrophilicity. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 128, p. 326–335, 2014. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.156. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613023918>>. Acesso em: 24 jun. 2015

PRIVALOVA, E. I., MÄKI-ARVELA, P., MURZIN, D. Y., MIKKOLA, J. Capturing CO<sub>2</sub>: conventional versus ionic-liquid based technologies. **Russian Chemical Reviews**, [S.I.], v. 81, n. 5, p. 435-457, 2012. DOI: 10.1070/RC2012v081n05ABEH004288. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/254496751\\_Capturing\\_CO\\_2\\_Conventional\\_versus\\_ionic-liquid\\_based\\_technologies](https://www.researchgate.net/publication/254496751_Capturing_CO_2_Conventional_versus_ionic-liquid_based_technologies)>. Acesso em: 24 jun. 2016

QU, P., TANG, H., GAO, Y., ZHANG, L., WANG, S. Polyethersulfone composite membrane blended with cellulose fibrils. **Bio Resources**, [S.I.], v. 5, n. 4, p. 2323-2336, 2010. DOI: 10.15376/biores.5.4.2323-2336. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/POLYETHERSULFONE-COMPOSITE-MEMBRANE-BLENDED-WITH-Qu-Tang/0bc214fb653fa5090e581bdbb549639c79671b0a>>. Acesso em: 23 jun. 2016

QUARTARONE, E., MUSTARELLI, P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, [S.I.], v. 40, n. 5, p. 2525-2540, 2011. DOI: 10.1039/C0CS00081G. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cs/c0cs00081g/unauth#!divAbstract>>. Acesso em: 24 nov. 2016

RAMOS FILHO, F.G. **Membranas híbridas para uso em células a combustível**. 2009. 136 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009

RAPHAEL, E., AVELLANEDA, C. O., MANZOLLI, B., PAWLICKA, A. Agar-based films for application as polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 55, n. 4, p. 1455-1459, 2010. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.06.010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609007890>>. Acesso em: 24 nov. 2017

REITER, J., PAILLARD, E., GRANDE, L., WINTER, M., PASSERINI, S. Physicochemical properties of N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium ionic liquids with perfluorinated anions. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 91, 101– 107, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.086. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612020464>>. Acesso em: 13 nov. 2017

SARIBAN, A., BINDER, K. Critical properties of the Flory–Huggins lattice model of polymer mixtures, **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 86, n. 10, p. 5859-5873, 1987. DOI: 10.1063/1.452516. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.452516>>. Acesso em: 24 out. 2017

SCOTT, K., XU, C., WU, X. Intermediate temperature proton-conducting membrane electrolytes for fuel cells. **WIREs Energy and Environment**, [S.I.], v. 3, n. 1, p. 24-41, 2014. DOI: 10.1002/wene.64. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/wene.64>>. Acesso em: 24 out. 2016

SEKHON, S. S., PARK, J., CHO, E., YOON, Y., KIM, C., LEE, W. Morphology studies of high temperature proton conducting membranes containing hydrophilic/hydrophobic ionic liquids. **Macromolecules**, [S.I.], v. 42, n. 6, p. 2054-2062, 2009. DOI: 10.1021/ma8027112. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma8027112>>. Acesso em: 17 out. 2016

SENGÜL, E., ERDENER, H., AKAY, R. G., YÜCEL, H., BAÇ, N., EROGLU, I. Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.I.], v. 34, n. 10, p. 4635-4652, 2009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.066. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908011270>>. Acesso em: 17 ago. 2016

SEO, D., LIM, Y., LEE, S., JEONG, Y., HONG, T., KIM, W. Preparation and characterization of sulfonated amine-poly(ether sulfone)s for proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.I.], v. 35, n. 23, p. 13088-13095, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.071. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910007676>>. Acesso em: 17 ago. 2017

SETHURAMAN, V. A., WEIDNER, J. W. Analysis of sulfur poisoning on a PEM fuel cell electrode. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 55, n. 20, p. 5683-5694, 2010. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.004. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/1108.0609>>. Acesso em: 03 ago. 2016

SHARMA, K. R. **Polymer Thermodynamics: Blends, Copolymers and Reverse Polymerization**. 1<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group. 2012

SHARMA, S., KASHYAP, H. K. Structure of quaternary ammonium ionic liquids at interfaces: effects of cation tail modification with isoelectronic groups. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v. 119, n. 42, p. 23955–23967, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06460. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b06460>>. Acesso em: 03 mai. 2016

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group: tables and charts**. 3<sup>a</sup> ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd. 2001

SONG, J., LEE, S., WOO, H., SHIN, D. W., SOHN, J., LEE, Y. M., SHIN, J. EB-crosslinked SPEEK electrolyte membrane with 1,4-butanediol divinyl ether/triallyl isocyanurate for fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 469, p. 209-215, 2014. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.06.045. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814004967>>. Acesso em: 03 mai. 2015

SONG, M., LU, X., LI, Z., LIU, G., YIN, X., WANG, Y. Compatible ionic crosslinking composite membranes based on SPEEK and PBI for high temperature proton exchange membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 41, n. 28, p. 12069-12081, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.227. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915317729>>. Acesso em: 19 mai. 2015

SOOD, R. **Nano-structured polymer electrolytes based on ionic liquids for high-temperature PEMFCs**. 2012. 268 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais, Mecânica e Civil e Eletroquímica) – Escola de Doutorado em Engenharia de Materiais, Mecânica, Energia, Meio-ambiente e Produção, Université de Grenoble, Saint-Martin d'Hères, 2012.

STEELE, B. C. H., HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, [S.l.], v. 414, p. 345-352, 2001. DOI: 10.1038/35104620. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/35104620>>. Acesso em: 19 set. 2015

STOLWIJK, N. A., KÖSTERS, J., WIENCIERZ, M., SCHÖNHOF, M. On the extraction of ion association data and transference numbers from ionic diffusivity and conductivity data in polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 102, p. 451-458, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.04.028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613006701>>. Acesso em: 19 set. 2017

SU, X., SHI, B., WANG, L. Investigation on three-dimensional solubility parameters for explanation and prediction of swelling degree of polydimethylsiloxane pervaporation membranes, **Journal of Macromolecular Science Part B: Physics**, [S.I.], v. 54, n. 10, p. 1248-1258, 2015. DOI: 10.1080/00222348.2015.1085272.

Disponível em:

<<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00222348.2015.1085272>>. Acesso em: 22 set. 2017

TAN, A. R., CARVALHO, L. M., RAMOS FILHO, F. G., GOMES, A. S. Nanocomposite membranes based on sulfonated poly(etheretherketone) structured with modified for direct methanol fuel cell. **Macromolecular Symposia**, Heidelberg, v. 245-246, n. 1, p. 470-475, 2006. DOI: 10.1002/masy.200651367. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.200651367>>. Acesso em: 22 jan. 2017

THOMS, E., WOJNAROWSKA, Z., GOODRICH, P., JACQUEMIN, J., PALUCH, M. Communication: Inflection in the pressure dependent conductivity of the protic ionic liquid C<sub>8</sub>HIM NTf<sub>2</sub>. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 146, n. 18, 181102-181102-3, 2017. DOI: 10.1063/1.4982941. Disponível em:

<<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4982941>>. Acesso em: 22 jan. 2018

VOLKOV, V. I., MARININ, A. A. NMR methods for studying ion and molecular transport in polymer electrolytes. **Russian Chemical Reviews**, [S.I.], v. 82, n. 3, p. 248-272, 2013. DOI: 10.1070/RC2013v082n03ABEH004278. Disponível em:

<<https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RC2013v082n03ABEH004278>>. Acesso em: 11 jan. 2018

VAN KREVELEN, D. W. **Properties of Polymers**. 4<sup>a</sup> ed. Amsterdam: Elsevier. 2009

WANG, J. T., HSU, S. L. Enhanced high-temperature polymer electrolyte membrane for fuel cells based on polybenzimidazole and ionic liquids. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 56, n. 7, p. 2842-2846, 2010. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.12.069.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610017251>>. Acesso em: 11 fev. 2018

WANG, S., THYNELL, T., CHOWDHURY, A. Experimental study on hypergolic interaction between N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine and nitric acid. **Energy Fuels**, [S.I.], v. 24, n. 10, p. 5320–5330, 2010. DOI: 10.1021/ef100593s. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef100593s>>. Acesso em: 11 fev. 2016

WEERACHANCHAI, P., CHEN, Z., LEONG, S. S. J., CHANG, M. W., LEE, J. Hildebrand solubility parameters of ionic liquids: Effects of ionic liquid type, temperature and DMA fraction in ionic liquid. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 213, p. 356-362, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.10.012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712013496>>. Acesso em: 02 fev. 2016

WEERACHANCHAI, P., KWAK, S. K., LEE, J. Effects of solubility properties of solvents and biomass on biomass pretreatment. **Bioresour. Technol.**, [S.l.], v. 170, p. 160-166, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.07.057. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241401044X>>. Acesso em: 02 mai. 2016

WEI, G., XU, L., HUANG, C., WANG, Y. SPE water electrolysis with SPEEK/PES blend membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 35, n. 15, p. 7778-7783, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.041. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910009766>>. Acesso em: 02 mai. 2015

WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 99, n. 8, p. 2071-2083, 1999. DOI: 10.1021/cr980032t. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr980032t>>. Acesso em: 30 mai. 2015

WEN, S., GONG, C., TSEN, W., SHU, Y., TSAI, F. Sulfonated poly(ether sulfone) (SPES)/boron phosphate (BPO<sub>4</sub>) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 34, n. 21, p. 8982-8991, 2009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.074. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909013664>>. Acesso em: 30 mar. 2015

WENG, M. Determination of the Hansen solubility parameters with a novel optimization method. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 133, n. 16, p. 43328-43334, 2016. DOI: 10.1002/app.43328. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.43328>>. Acesso em: 30 mar. 2017

WU, H., MA, C. M., LIU, F., CHEN, C., LEE, S., CHIANG, C. Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 42, n. 7, p. 1688-1695, 2006. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.01.018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305706000322>>. Acesso em: 24 mar. 2017

WU, H., SHEN, X., XU, T., HOU, W., JIANG, Z. Sulfonated poly(ether ether ketone)/amino-acid functionalized titania hybrid proton conductive membranes. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 213, p. 83-92, 2012. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775312007203>>. Acesso em: 24 nov. 2017

WU, W., LI, Y., CHEN, P., WANG, J., ZHANG, H. Constructing ionic liquid-filled proton transfer channels within nanocomposite membrane by using functionalized graphene oxide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 588-599, 2015. DOI: 10.1021/acsami.5b09642. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b09642>>. Acesso em: 24 nov. 2016

XIAO, Q., WANG, X., LI, W., LI, Z., ZHANG, T., ZHANG, H. Macroporous polymer electrolytes based on PVDF/PEO-b-PMMA block copolymer blends for rechargeable lithium ion battery. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 334, n. 1-2, p. 117-122, 2009. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.02.018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673880900146X>>. Acesso em: 12 nov. 2016

YAN, X., ZHENG, W., RUAN, X., PAN, Y., WU, X., HE, G. The control and optimization of macro/micro-structure of ion conductive membranes for energy conversion and storage. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 24, n. 5, p. 558–571, 2016. DOI: 10.1016/j.cjche.2016.03.003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1004954116301410>>. Acesso em: 12 nov. 2017

YE, Y., RICK, J., HWANG, B. Water soluble polymers as proton exchange membranes for fuel cells. **Polymers**, [S.l.], v. 4, n. 2, p. 913-963, 2012. DOI: 10.3390/polym4020913. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/4/2/913>>. Acesso em: 01 nov. 2017

YE, Y., STOKES, K. K., BEYER, F. L., ELABD, Y. A. Development of phosphonium-based bicarbonate anion exchange polymer membranes. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 443, p. 93-99, 2013. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.04.053. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738813003529>>. Acesso em: 01 abr. 2017

YE, D., ZHAN, Z. A review on the sealing structures of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 231, p. 285-292, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775313000177>>. Acesso em: 01 abr. 2015

YI, Z., ZHU, L., XU, Y., ZHAO, Y., MA, X., ZHU, B. Polysulfone-based amphiphilic polymer for hydrophilicity and fouling-resistant modification of polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 365, n. 1-2, p. 25–33, 2010. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.08.001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810006095>>. Acesso em: 23 abr. 2015

YIN, Y., DU, Q., QIN, Y., ZHOU, Y., OKAMOTO, K. Sulfonated polyimides with flexible aliphatic side chains for polymer electrolyte cells. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 367, n. 1-2, p. 211-219, 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.10.054. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810008379>>. Acesso em: 23 set. 2015

ZAIDI, S. M. J. Polymer sulfonation – a versatile route to prepare proton-conducting membrane material for advanced technologies. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, [S.l.], v. 28, n. 2B, p. 183-194, 2003.

ZAIDI, S. M. J., MIKHAILENKO, S. D., ROBERTSON, G. P., GUIVER, M. D., KALIAGUINE, S. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 173, n. 1, p. 17-34, 2000. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00345-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738800003458>>. Acesso em: 23 set. 2016

ZARROUGUI, R., DHAHBI, M., LEMORDANT, D. Volumetric and transport properties of N-Butyl-N-methylpyrrolidinium bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide–methanol binary mixtures. **Ionics**, [S.l.], v. 17, p. 343-352, 2011. DOI: 10.1007/s11581-010-0511-5. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-010-0511-5>>. Acesso em: 29 set. 2016

ZHANG, H., LI, S., SONG, X., LI, P., LI, P. Preparation of 5-(hydroxymethyl)furfural by the catalytic degradation of cellulose in an ionic liquid/organic biphasic system. **BioResources**, [S.l.], v. 11, n. 2, p. 5190-5204, 2016. DOI: 10.15376/biores.11.2.5190-5203. Disponível em: <[https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_11\\_2\\_5190\\_Zhang\\_Catalytic\\_Degradation\\_Cellulose\\_Biphasic](https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_11_2_5190_Zhang_Catalytic_Degradation_Cellulose_Biphasic)>. Acesso em: 29 set. 2017

ZHANG, H., WU, W., WANG, J., ZHANG, T., SHI, B., LIU, J. Enhanced anhydrous proton conductivity of polymer electrolyte membrane enabled by facile ionic liquid-based hopping pathways. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 476, p. 136–147, 2015. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.11.033. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814008692>>. Acesso em: 03 set. 2017

ZHAO, C., XUE, J., RAN, F., SUN, S. Modification of polyethersulfone membranes – a review of methods. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v. 58, n. 1, p. 76–150, 2013. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.07.002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642512000503>>. Acesso em: 03 fev. 2017

ZUGMANN, S., FLEISCHMANN, M., AMERELLER, M., GSCHWIND, R. M., WIEMHÖFER, H. D., GORES, H. J. Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 56, n. 11, p. 3926-3933, 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.02.025. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611002374>>. Acesso em: 03 fev. 2018