

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Pós-graduação em Química

OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS SPEEK/PANI DE
CONDUÇÃO MISTA

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do grau de Doutor em Química

Jerusa Roeder Jesus

Florianópolis, Abril de 2005

Jerusa Roeder Jesus

Obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas de membranas poliméricas SPEEK/PANI de condução mista

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

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Suzana Pereira Nunes

Florianópolis – SC

2005

Obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas de
membranas poliméricas SPEEK/PANI de condução mista

Jerusa Roeder Jesus

Esta tese foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Química

Prof. Dr. Faruk Nome
Coordenador da Pós-graduação em Química

Banca Examinadora

Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Departamento de Química - UFSC

Dra. Suzana Pereira Nunes
GKSS Forschungszentrum

Dra. Maria do Carmo Gonçalves
Departamento de Química – UNICAMP

Dr. José Carlos Cunha Petrus
Departamento de Engenharia Química
UFSC

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

Dr. Luís Fernando Probst
Departamento de Química - UFSC

*Dedico este trabalho a Deus e ao
meu amor, Marco Sousa Jesus.*

*"A causa real da maioria dos nossos grandes problemas
está entre a ignorância e a negligência".*

Goethe

Parte do trabalho experimental foi desenvolvido no Instituto de Pesquisas “GKSS – Forschungszentrum”, Geesthacht – Alemanha, sob orientação da Dra. Suzana Pereira Nunes, durante o período de 12 meses, através do programa de Doutorado sanduíche da CAPES, projeto número: 2175/01-0.

Agradecimentos

Ao professor Alfredo pela amizade e orientação do trabalho científico durante o período da iniciação científica até doutorado.

À professora Suzana P. Nunes pela recepção, amizade e orientação dos trabalhos no instituto de pesquisas “GKSS – Forschungszentrum”.

Aos professores do grupo de estudo em materiais poliméricos – POLIMAT – em especial ao professor Valdir Soldi.

À Valtencir Zucolotto pela discussão e obtenção dos resultados de condutividade eletrônica.

À M. Schossig-Tiedemann e M. Adherhold pela obtenção das micrografias de microscopia eletrônica de varredura.

Ao CNPq pela bolsa de doutoramento.

À CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche.

À UFSC e a coordenadoria do curso de pós-graduação em química.

Ao apoio e discussões científicas e por vezes não tão científicas dos colegas do laboratório de físico-química da Gutenberg Universität – Mainz – Alemanha, grupo de células combustíveis do GKSS Forschungszentrum – Geestacht – Alemanha e grupo de estudo em materiais poliméricos da Universidade Federal de Santa Catarina POLIMAT – Florianópolis.

Ao apoio emocional dos amigos Adolfo, Alzete, Cláudia, Dieter, Dominique, Ethel, Fabíola, Henrique, John, Jorge, Luís Prado, Márcia Meier, Márcia Giacomini, Mariela, Marly, Ricardo, Patrícia e Veroni.

Ao amor de meus pais Norberto e Mirian, irmãos e familiares.

À oportunidade de realizar o doutorado sanduíche na Alemanha, que permitiu que eu encontrasse o marco da minha vida, meu amado esposo Marco.

À Deus e a meu anjo da guarda que sempre estão ao meu lado me guiando, protegendo e presenteando com energia para a realização do trabalho.

Sumário

Banca Examinadora	iii
Agradecimentos	vii
Sumário	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviações.....	xv
Resumo	xvii
Abstract	xviii
CAPÍTULO 1	19
1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Considerações Gerais	19
1.2 Revisão Bibliográfica.....	21
1.2.1 Produção de hidrogênio	21
1.2.2 Membranas poliméricas.....	22
1.2.3 Polímeros condutores	24
1.2.4 Condução mista	33
CAPÍTULO 2	36
2. MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
2.1 Materiais.....	36
2.2 Obtenção das membranas.....	36
2.2.1 Método-1: dissolução em solvente comum	36
2.2.2 Método-2: síntese de polianilina na matriz de SPEEK	36
2.3 Caracterizações.....	37
2.3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível	37
2.3.2 Análise elementar – CHNSO.....	37
2.3.3 Capacidade de troca iônica – IEC	37
2.3.4 Absorção de água	38

2.3.5	Condutividade protônica	38
2.3.6	Condutividade eletrônica	39
2.3.7	Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR	39
2.3.8	Permeabilidade de gases	40
2.3.9	Microscopia eletrônica de varredura	42
2.3.10	Análise termogravimétrica – TG	42
2.3.11	Calorimetria diferencial de varredura – DSC	42
2.3.12	Análise termomecânica - TMA	42
CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussão		43
3. MEMBRANAS SPEEK/PANI PREPARADAS POR DISSOLUÇÃO EM SOLVENTE COMUM, DMF OU NMP		43
3.1	Resumo	43
3.2	Objetivo	44
3.3	Método – I: sistema SPEEK/PANI preparado por dissolução em solvente comum	44
3.3.1	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível, solvente NMP	44
3.3.2	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível, solvente DMF	46
3.3.3	Interação polímero-solvente – espectroscopia UV-Vis	48
3.3.4	Membranas de SPEEK/PANI – grau de protonação	49
3.3.5	Absorção de água	52
3.3.6	Condutividade protônica	53
3.3.7	Condutividade eletrônica	54
3.3.8	Microscopia eletrônica de varredura	54
3.3.9	Separação de gases	55
3.3.10	Calorimetria diferencial de varredura e análise termomecânica	59
3.3.11	Degradação Térmica	60
3.4	Conclusões Método I	66
CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão		67
4. SISTEMA SPEEK/PANI PREPARADO ATRAVÉS DA SÍNTESE DE POLIANILINA NA MATRIZ DE SPEEK		67
4.1	Resumo	67
4.2	Objetivo	68
4.3	Método – II: sistema SPEEK/PANI preparado através da síntese de polianilina na matriz de SPEEK	68
4.3.1	Parâmetros de síntese – sangramento de monômero	70
4.3.2	Parâmetros de síntese – acidez	72
4.3.3	Parâmetro de síntese: dopagem da PANI – FTIR	73
4.3.4	Parâmetro de síntese: tempo de adição de agente oxidante	77
4.3.5	Condutividade protônica e IEC	78
4.3.6	Condutividade eletrônica	79
4.3.7	Microscopia eletrônica de varredura	81

4.3.8	Separação de gases	83
4.3.9	Coeficiente de permeabilidade	83
4.3.10	Coeficiente de difusão	85
4.3.11	Coeficiente de solubilidade	86
4.3.12	Degradação térmica	88
4.4	Interface da membrana SPEEK/PANI e eletrodo de carbono	92
4.5	Conclusões Método II.....	95
CAPÍTULO 5		96
5.	CONCLUSÕES GERAIS	96
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	98
CAPÍTULO 6		99
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema ilustrativo do transporte em membranas (a) porosas e (b) densas.....	22
Figura 2: Esquema de funcionamento das células combustíveis.....	25
Figura 3: Interface eletrodo-membrana: a) ânodo-membrana, b) membrana-cátodo.....	26
Figura 4: Estruturas das unidades monoméricas de polímeros utilizados em membranas de condução protônica.....	27
Figura 5: Representação de unidades monoméricas de polímeros intrinsecamente condutores.....	29
Figura 6: Estrutura eletrônica dos metais segundo a teoria das bandas.....	29
Figura 7: Estrutura eletrônica de polímeros intrinsecamente condutores.....	30
Figura 8: Estrutura da unidade monomérica da polianilina; a variação de y corresponde as seguintes formas da PANI: $y = 1$ leucoesmeraldina, $y = 0,5$ base esmeraldina e $y = 0$ pernigranilina.....	31
Figura 9: Estruturas da polianilina: PB pernigranilina, ES sal de esmeraldina, EB base esmeraldina e LB leucoesmeraldina.....	32
Figura 10: Esquema representativo do uso de: etapa 1 – membrana de condução íon-elétron para separação de oxigênio e reforma direta de metanol, etapa 2 – membrana de condução próton-elétron para a separação de hidrogênio. [35].....	33
Figura 11: Esquema ilustrativo da célula de impedância do equipamento Zahner 1M6.....	39
Figura 12: Esquema ilustrativo do forno tubular acoplado ao equipamento de infravermelho [49].....	40
Figura 13: Esquema ilustrativo do equipamento de permeabilidade no vácuo.....	41
Figura 14: Espectros na região do ultravioleta-visível para toda a faixa de composição do sistema SPEEK/PANI em NMP.....	45
Figura 15: Espectros na região do ultravioleta-visível do sistema SPEEK/PANI em NMP, para concentrações de SPEEK superiores a 93 % em massa.....	46
Figura 16: Gráfico da intensidade do pico em 617 nm em função da quantidade de SPEEK (m/m) no sistema SPEEK/PANI.....	47
Figura 17: Espectro na região do ultravioleta-visível do sistema SPEEK/PANI em	

DMF.....	47
Figura 18: Possível configuração da interação por ligação de hidrogênio entre os grupos sulfônicos –SO ₃ H e DMF, proposto por [53,54].....	48
Figura 19: Possível configuração da interação por ligação de hidrogênio entre os grupos sulfônicos –SO ₃ H e NMP.....	49
Figura 20: Grau de protonação do sistema SPEEK/PANI em função da quantidade de em massa de SPEEK.....	51
Figura 21: Condutividade protônica dos filmes do sistema SPEEK/PANI obtido a partir de soluções em DMF.....	53
Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra 90/10 SPEEK/PANI (m/m).....	55
Figura 23: Gráfico dos coeficientes de difusão (eixo y esquerdo) em função do gás permeado e coeficientes de solubilidade (eixo y direito) em função do gás permeado para a membrana de composição 96/04 m/m SPEEK/PANI.....	56
Figura 24: Gráfico de Robeson relaciona a seletividade (O ₂ /N ₂) e permeabilidade (O ₂) de membranas, estabelecendo os limites de melhores materiais desenvolvidos para a obtenção de membranas. A relação experimental para as membranas do sistema SPEEK/PANI, polímeros puros e blendas estão inseridas no gráfico...	57
Figura 25: Curvas de TG para as membranas dos polímeros puros e blendas.....	61
Figura 26: FTIR dos gases coletados durante a degradação das membranas de SPEEK, em atmosfera inerte no forno tubular acoplado ao espectrômetro de infravermelho.....	63
Figura 27: FTIR dos gases coletados durante a degradação das membranas de PANI, em atmosfera inerte no forno tubular acoplado ao espectrômetro de infravermelho.....	64
Figura 28: Espectros de infravermelho dos produtos de decomposição gasosos da amostra SPEEK/PANI, composição 86/14 (m/m), nas diferentes temperaturas inseridas na figura.....	65
Figura 29: Mecanismo de obtenção da polianilina, proposto por Wey [70].....	69
Figura 30: Sangramento do monômero para o banho de entumescimento da membrana: Gráfico da perda de massa do monômero para o banho em função do tempo.....	71
Figura 31: Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo da síntese da polianilina. Condições de síntese: K = 1, temperatura 0 °C lenta adição da solução de persulfato de amônio.....	73
Figura 32: Espectro na região do infravermelho das membranas SPEEK/PANI obtidos	

na faixa de 1750 a 1350 cm^{-1} . As composições de SPEEK/PANI (m/m): (a) 00/100, (b) 84/16 e (c) 100/00.....	75
Figura 33: Espectro na região do infravermelho das membranas SPEEK/PANI obtidos na faixa de 1375 a 950 cm^{-1} . As composições de SPEEK/PANI (m/m): (a) 00/100, (b) 84/16 e (c) 100/00.....	76
Figura 34: Proposta da possível interação entre os grupos sulfônicos do SPEEK e átomos de nitrogênio da PANI.....	77
Figura 35: Sequência de fotos mostrando a formação de PANI na matriz de SPEEK.....	78
Figura 36: Condutividade eletrônica em função das quantidades de SPEEK-mônômero (ANI). Amostras que foram submetidas a segunda dopagem com HCl 1 mol L^{-1} são indicadas no gráfico.....	80
Figura 37: Gráfico da condutividade eletrônica para três valores do parâmetro K.....	81
Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura, detector SE1: (a) superfície brilhante (b) superfície fosca e (c) secção transversal da amostra da membrana de composição 84/16 m/m [SPEEK/PANI].....	82
Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura, detector SE1 das seções transversais das amostras das membranas SPEEK/PANI: (a) 86/14 e (b) 85/15 m/m.....	83
Figura 40: Gráfico de Robenson relaciona a seletividade (O_2/N_2) e permeabilidade (O_2) de membranas, estabelecendo os limites de melhores materiais desenvolvidos para a obtenção de membranas. A relação experimental para as membranas do sistema SPEEK/PANI, polímeros puros e blendas estão inseridas no gráfico.....Gráfico do coeficiente de difusão em função do gás permeado.....	85
Figura 41: Gráfico do coeficiente de difusão em função do gás permeado.....	86
Figura 42: Curvas de TG das membranas de composição [SPEEK/PANI] 100/00 e 84/16 m/m para K: (a) 0, (b) 1,5, (c) 1 e (d) 3.....	89
Figura 43: FTIR dos gases coletados durante a degradação das membranas de SPEEK/PANI de concentração 84/16 m/m obtidas por polimerização da anilina em matriz de SPEEK, K = 1,5. Atmosfera inerte no forno tubular acoplado ao espectrômetro de infravermelho.....	89
Figura 44: FTIR das amostras sólidas obtidas durante a degradação das membranas de SPEEK/PANI de concentração 84/16 m/m obtidas por polimerização da anilina em matriz de SPEEK, K=1. Atmosfera inerte no forno tubular acoplado ao espectrômetro de infravermelho.....	91
Figura 45: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das secções transversais da interface membrana-eletrodo: (a) membrana 84/16 SPEEK/PANI (m/m)....	92

Lista de Tabelas

Tabela 1: Análise elementar, troca iônica e absorção de água dos filmes de SPEEK/PANI.....	51
Tabela 2: Condutividade eletrônica do sistema SPEEK/PANI obtidos a partir de soluções em DMF ou NMP.....	55
Tabela 3: Coeficiente de permeabilidade, seletividade, coeficiente de difusão e coeficiente de solubilidade de gases puros para as membranas dos polímeros puros e blendas [SPEEK/PANI].....	59
Tabela 4: Valores de temperatura de transição vítrea, percentual de enxofre e volume livre para as membranas do sistema SPEEK/PANI.....	60
Tabela 5: Valores obtidos a partir das curvas da TG e DTG.....	63
Tabela 6: Composições iniciais das membranas SPEEK/ANI, análise elementar, parâmetro K, composição final das membranas SPEEK/PANI e rendimento da reação.....	73
Tabela 7: Intercâmbio iônico e condutividade protônica para diferentes temperaturas de análise do sistema SPEEK/PANI.....	80
Tabela 8: Coeficientes de permeabilidade, difusão, solubilidade para gases puros e seletividade para as membranas dos polímeros puros e blenda 84/16 [SPEEK/PANI] m/m sintetizada a partir de diferentes valores do parâmetro K.....	88
Tabela 9: Valores obtidos a partir das curvas da TG e DTG.....	91
Tabela 10: Dados obtidos para a membrana 84/16 m/m SPEEK/PANI sem e com eletrodo: coeficientes de permeabilidade da mistura de vapor de água e diferentes gases e seletividade da membrana a úmido e a seco.....	95

Lista de Abreviações

Polímeros

ANI	hidrocloro de anilina
HSPS	poliestireno elevado grau de sulfonação
Náfi [®]	polímero iônico a base de tetrafluoretileno
PANI – EB	polianilina base esmeraldina
PANI – ES	polianilina sal de esmeraldina
PANI – LB	polianilina leucoesmeraldina
PANI – PB	polianilina pernigranilina
PANI	polianilina
PEEK	poli(éter éter cetona)
PES	poli(éter sulfona)
PSF	poli(sulfona)
PSSA	poli(estireno ácido sulfônico)
SPEEK	poli(éter éter cetona) sulfonada
SPES	poli(éter sulfona) sulfonada
SPSF	poli(sulfona) sulfonada
Teflon [®]	tetrafluoretileno

Solventes

DBSA	ácido dodecilbenzeno sulfônico
DMF	dimetilformamida
NMP	N-metil-pirrolidona

Notações

α	seletividade
BC	banda de condução
BV	banda de valência
D	coeficiente de difusa
DSC	calorimetria diferencial de varredura
DTG	derivada da curva de TG
Eoc	potencial de circuito aberto
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho
IEC	capacidade de troca iônica
IECdif	diferença entre IECesp e IEC
IECesp	capacidade de troca iônica esperada
K	relação entre monômero e agente oxidante
MEV	microscopia eletrônica de varredura
P	coeficiente de permeabilidade
PEFC	célula a combustível com eletrólito polimérico
PEM	membrana de eletrólito polimérico
S	coeficiente de solubilidade
SD	grau de sulfonação
TG	análise termogravimétrica
Tg	temperatura de transição vítrea
Tm	temperatura de fusão
TMA	análise termomecânica
UV-Vis	espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Resumo

A mistura física entre polímeros pode ser uma alternativa para o preparo de materiais com propriedades específicas, desta forma, a blenda polimérica obtida pela mistura de poli(éter éter cetona) sulfonada [SPEEK], condutor protônico, e polianilina [PANI], condutor eletrônico pode levar a obtenção de membranas de condução mista. O objetivo deste trabalho foi a obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas de membranas poliméricas SPEEK/PANI de condução mista para aplicação na interface membrana/eletrodo em células combustíveis. Para tanto, duas metodologias de preparo das membranas foram estudadas: i) dissolução dos polímeros em solvente comum e ii) síntese da PANI na matriz ácida de SPEEK. Foram avaliados aspectos em relação a protonação da PANI com SPEEK em solução e como matriz polimérica, o efeito do solvente e quantidades necessárias de SPEEK no sistema para a obtenção de PANI condutora. Propriedades específicas das membranas obtidas como permeabilidade, difusão, solubilidade e seletividade a gases, morfologia, condutividade protônica, condutividade eletrônica e estabilidade térmica, mostraram a viabilidade do sistema proposto. A morfologia da interface eletrodo de carbono-membrana de SPEEK/PANI apresentou-se homogênea e estável e a partir dos ensaios de permeabilidade binários (gás/vapor de H₂O) as membranas SPEEK/PANI apresentaram resultados promissores ao desempenharem a função de separar hidrogênio e oxigênio. A condução mista foi verificada pela obtenção das condutividades eletrônica e protônica da ordem de 10^{-5} S cm⁻¹ e $6 \cdot 10^{-2}$ S cm⁻¹, respectivamente, tornando o sistema apto para participar do transporte de elétrons e prótons.

Abstract

The physical mixture between polymers can be an alternative to obtain materials with specific properties. The polymeric blend obtained by the mixture of sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK], protonic conductor, and polyaniline [PANI], electronic conductor, can result in a mixed conductive membrane. The objective of this work was to obtain and evaluate the physical-chemical properties of mixed conductive SPEEK/PANI polymeric membranes to be applied on the membrane/electrode interface in fuel cells. For so, two membrane preparation methodologies were studied: i) dissolution of the polymers in a common solvent and ii) PANI synthesis on SPEEK acid matrix. Aspects relating to PANI protonation with SPEEK in solution and as polymeric matrix, the solvent effect and necessary amount of SPEEK in the system to obtain conductive PANI were evaluated. Specific membrane properties like permeability, diffusion, solubility and gas selectivity, morphology, protonic conductivity, electronic conductivity and thermal stability confirmed the viability of the proposed system. The interface morphology between carbon electrode and SPEEK/PANI membrane showed stability and homogeneity. The binary permeability tests, showed promising results in concern to hydrogen and oxygen selectivities. Mixed conduction was verified by attainment electronic and protonic conductions in the order of $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ and $6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, respectively, making the system able to participate on the transport of electrons and protons.

CAPÍTULO 1

1. Introdução

1.1 Considerações Gerais

A partir da crise do petróleo em 1970, a escassez e problemas ambientais decorrentes do uso indiscriminado do petróleo tornaram-se visíveis e passaram a afetar a população. Ainda que novos poços de petróleo continuem sendo descobertos, as reservas são limitadas e concentradas em alguns poucos países, o que assegura uma perspectiva favorável para o desenvolvimento de combustíveis alternativos. A comunidade científica tem debatido e buscado alternativas para redução de consumo do petróleo, assim como obtenção de novas fontes de energia e recuperação do meio ambiente. Entre as alternativas, capazes de reduzir não só a dependência em relação às reservas de petróleo, como também as emissões de poluentes, destacam-se o uso de metanol, etanol, energia solar, gás natural, biomassa e hidrogênio.

O poder energético do hidrogênio é de 121 kJ g^{-1} e pode ser obtido a partir do gás natural ou de fontes renováveis como a biomassa, etanol e água assim como de tecnologias renováveis, como células fotovoltaicas, turbinas hidrelétricas e eólicas, tornando-se um combustível ecologicamente correto. O hidrogênio já demonstrou grande êxito na corrida espacial, porém a viabilização para o uso diário ainda não se mostrou eficiente. Problemas de armazenamento e infra-estrutura de distribuição, tem sido os principais obstáculos. Porém, a cada dia a comunidade científica chega mais próxima ao consenso de que o hidrogênio é uma das fontes de energia mais promissoras para a humanidade, desta forma processos de separação e armazenamento devem ser estudados.

As células combustíveis de hidrogênio ou com injeção direta de metanol têm demonstrado grande versatilidade. Em alguns países, inclusive no Brasil, já existem acordos para que parte da frota de ônibus urbana utilize células combustíveis, diminuindo a poluição, assim como o buraco na camada de ozônio, uma vez que os produtos da queima do hidrogênio, água e energia são extremamente limpos.

Para a viabilização do uso das células combustíveis materiais com características específicas devem ser estudados para os processos de reforma do combustível, purificação do hidrogênio, da condução protônica e da interface membrana-eletrodo.

A membrana polimérica de condução protônica (PEM) que tem aliado custo e propriedades finais interessantes é constituída do polímero poli(éter éter cetona) sulfonada. Manea e Mulder [1] obtiveram membranas de condução protônica a partir de misturas de poli(éter sulfona)/poli(sulfona) sulfonada e poli(sulfona)/poli(éter éter cetona) sulfonada e observaram a necessidade de caracterizar inicialmente a capacidade de troca iônica (IEC), resistência elétrica, seletividade metanol/água e permeabilidade de metanol. A modificação das membranas de SPEEK com quantidades adequadas de compostos inorgânicos, diminui a permeabilidade a metanol e aumenta a condutividade protônica [2,3], por exemplo a modificação com heteropoliácidos [4,5] e óxido de zircônio [6,7].

Sivaraman e colaboradores [8] utilizaram SPEEK para a obtenção de supercapacitores compostos por camadas alternadas de materiais de condução mista, condução protônica e condução mista. Os materiais constituintes das camadas sobrepostas foram: i) papel de carbono, ii) polianilina (PANI) + SPEEK + pó de carbono + teflon, iii) membrana de SPEEK, iv) PANI + SPEEK + pó de carbono + teflon e v) papel de carbono.

As membranas poliméricas com características de condução protônica e eletrônica têm apresentado alta seletividade a hidrogênio e baixas temperaturas (25 – 150°C) de operação [9]. A obtenção de membranas de condução mista a partir da mistura de SPEEK (condutor protônico) e PANI (condutor eletrônico) pode viabilizar o uso membranas poliméricas em processos de separação de hidrogênio e com a adição do catalisador adequado, pode-se inclusive produzir o combustível hidrogênio a partir de gás natural.

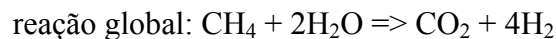
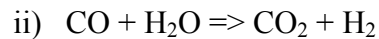
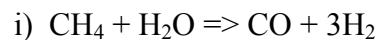
1.2 Revisão Bibliográfica

1.2.1 Produção de hidrogênio

O reformador ou processador de combustível utilizado em uma célula a combustível tem como objetivo a extração do hidrogênio de um determinado combustível, como o gás natural, o metanol e o etanol, eliminando assim substâncias nocivas a alguns componentes da célula, entre eles, o catalisador, eletrodos e eletrólito.

A reforma de combustíveis para a obtenção do hidrogênio tem sido estudada por diferentes métodos, citados a seguir:

Reforma a Vapor: envolve a reação do gás natural com vapor d'água a alta temperatura em superfícies catalíticas – platina ou níquel em temperaturas próximas ou superiores a 200 °C. O processo ocorre em duas etapas: i) reação de decomposição do combustível em água e monóxido de carbono (CO) e ii) transformação do monóxido de carbono e a água em dióxido de carbono e hidrogênio. As temperaturas reacionais são maiores ou iguais a 200 °C.



Oxidação Parcial: o processo de produção de hidrogênio utiliza temperaturas altas (1400 °C) e quantidades limitadas de oxigênio para oxidar o combustível, sendo possível aplicá-lo para outros combustíveis, como diferentes tipos de hidrocarbonetos, incluindo combustíveis pesados e hidrocarbonetos sólidos.

Oxidação Parcial com Membranas: o processo de reforma do combustível ocorre internamente num reator a temperaturas superiores a 600 °C, que utiliza membranas inorgânicas com a característica de condução mista produzindo hidrogênio.

Reforma Autotérmica: neste processo ocorrem simultaneamente a oxidação parcial com quantidades limitadas de oxigênio em presença de vapor d'água.

Pirólise a Plasma: neste processo dentro do reator é formado um arco elétrico que transforma o combustível em gás ionizado, plasma. O uso do plasma permite que a decomposição se faça sem a presença dos catalisadores.

1.2.2 Membranas poliméricas

Membrana é uma barreira seletiva, podendo se apresentar na forma de filme poroso ou denso. O transporte através de membranas porosas ocorre pelos poros das membranas e é limitado pelo tamanho das moléculas permeadas. O material polimérico da membrana não interage com as moléculas a serem filtradas, conforme ilustrado no esquema da Figura 1-a [10].

Em membranas densas, não-porosas, os gases a serem permeados dissolvem e difundem através da membrana. O esquema da Figura 1-b ilustra o processo de transporte em membranas densas. O processo de permeação em membranas densas é caracterizado usualmente por três etapas: (1) absorção ou adsorção na superfície de alimentação, (2) difusão ativa através da membrana e (3) dissolução ou evaporação na superfície do permeado. Este mecanismo de solução-difusão é dirigido pela diferença de atividade termodinâmica, potencial químico, que existe nas duas faces da membrana. A diferença de potencial químico induz mudança na concentração que leva a difusão em direção ao potencial químico inferior [10].

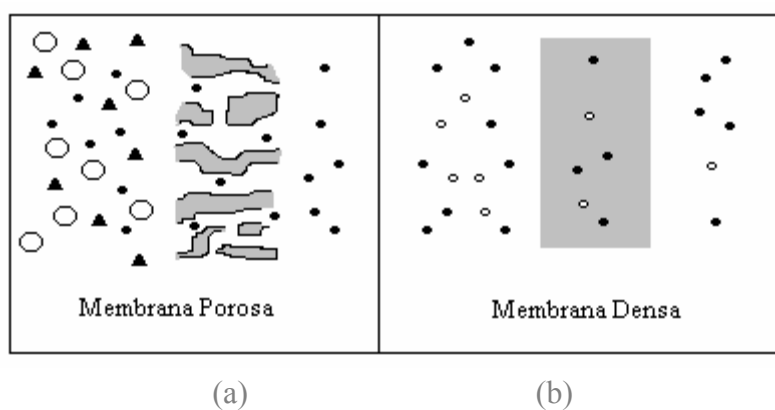


Figura 1: Esquema ilustrativo do transporte em membranas (a) porosas e (b) densas.

Variações na permeabilidade resultam não somente das diferenças de difusividade (mobilidade) dos gases, mas também das mudanças nas interações físico-químicas das espécies com o polímero, determinando a quantidade que pode ser acomodada por unidade de volume da matriz [11].

1.2.2.1 Coeficiente de permeabilidade – [P]

O coeficiente de permeabilidade (P) depende de fatores físicos como densidade, cristalinidade e orientação da membrana polimérica, assim como de condições operacionais como temperatura, pressão e composição. A estrutura química do material polimérico pode ser considerada o principal fator que controla a magnitude do coeficiente de permeabilidade. O coeficiente de permeabilidade num processo de solução-difusão é o produto de um parâmetro termodinâmico, o coeficiente de solubilidade [S], e um parâmetro cinético, o coeficiente de difusão [D]. Para um componente i de uma mistura de gases, o coeficiente de permeabilidade P é descrito pela Equação 1 [11].

$$P_i = D_i \times S_i \quad \text{Equação 1}$$

1.2.2.2 Coeficiente de solubilidade – [S]

O coeficiente de solubilidade é a medida da quantidade de gás absorvido pela membrana. É um fator termodinâmico e relaciona interações específicas entre as moléculas a serem permeadas e o polímero que constitui a membrana. S aumenta com a condensabilidade e tamanho do gás a ser permeado, volume livre do polímero constituinte da membrana, distribuição do volume livre, interação gás-polímero e distribuição da densidade eletrônica na matriz polimérica [11].

1.2.2.3 Coeficiente de difusão/difusibilidade – [D]

O coeficiente de difusão estima a mobilidade de moléculas gasosas que atravessam a membrana, um fator cinético relacionado com a dinâmica polímero-permeante e expresso em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. D pode ser correlacionado ao volume livre, tamanho e forma do permeado e rigidez das cadeias poliméricas [11].

1.2.3 Polímeros condutores

1.2.3.1 Condução protônica

Polímeros condutores protônicos contêm grupos iônicos e quando em presença de água ou solventes fortemente polares se ionizam. Este tipo de material polimérico é geralmente utilizado em processos em que diferença de potencial elétrico é aplicada, como por exemplo, eletrodialise [10].

Os polieletrólitos possuem íons ligados covalentemente a cadeia principal do polímero, os quais possibilitam a mobilidade iônica ou troca iônica com o meio. Este comportamento é análogo aos eletrólitos sólidos. Por exemplo, Iodeto de prata [AgI] em temperaturas superiores a 149 °C, os íons iodetos permitem a troca do cátion prata. O mecanismo de condução de íons nos polímeros em temperaturas superiores a temperatura de transição vítrea (T_g), se dá através do movimento de segmentos, os quais levam os íons para localização mais próxima. A desordem aumenta o volume livre, permitindo o aumento da movimentação dos segmentos e assim da condutividade iônica. Devem-se considerar dois tipos de desordem, uma entre moléculas de polímeros e outra entre a distribuição dos grupos iônicos na macromolécula. O efeito na condutividade iônica para os dois tipos de desordem difere, sendo que a desordem entre moléculas de polímeros tem geralmente maior impacto sobre a movimentação dos segmentos [12].

A condução iônica pode se dar através da movimentação dos íons quando o polímero encontra-se embebido num solvente que permite a movimentação dos íons (a condução se dá via solvente). A condutividade iônica é aumentada pela adição de pequenas moléculas que atuam com agentes solvatantes, diminuindo a barreira potencial que os íons devem sobrepor durante a propagação. A nuvem de solvatação iônica pode conter até 10^3 átomos, podendo ser relacionada a um eletrólito líquido impregnado no polímero. Um exemplo é o Náfion[®] que contém água e conduz prótons [12].

Recentemente o estudo de polieletrólitos tem crescido em virtude da busca de eletrólitos de transporte para células combustíveis. O desenvolvimento de membranas de polieletrólitos para o uso em células combustíveis é apontado como alternativa para o uso na combustão interna de veículos [13].

Durante o funcionamento da célula de combustível (Figura 2), hidrogênio (ou outro combustível) é permeado através do eletrodo anódico e ao interagir com o material catalítico,

produz elétrons e prótons. Os elétrons são conduzidos por um material eletrocondutor através do circuito externo até o cátodo. Simultaneamente os prótons são transportados via condução iônica até o cátodo. No cátodo é adicionado oxigênio que é permeado até a superfície catalisada, onde recebe elétrons e reage com os prótons para formar água. A reação nas células combustíveis de membrana de polieletrólito (PEFC), que utilizam hidrogênio como combustível tem como produto água, eletricidade e calor [14].

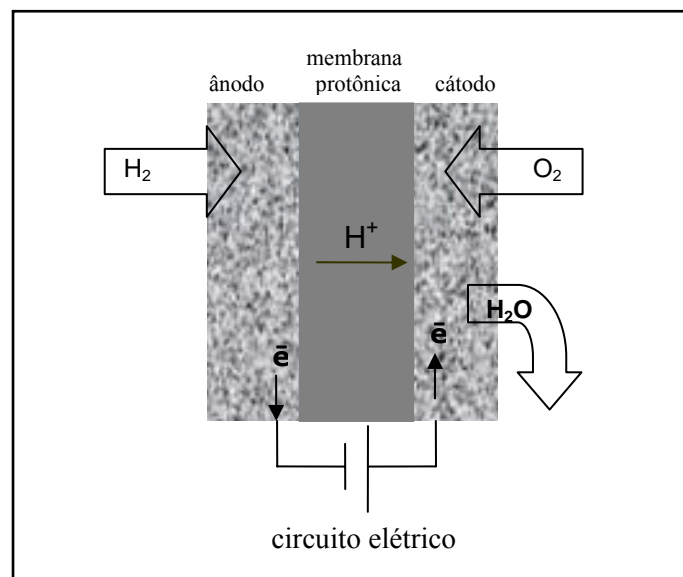


Figura 2: Esquema de funcionamento das células combustíveis.

A interface membrana-ânodo é mostrada em detalhe na Figura 3. A interface ânodo-membrana deve ter como características: i) acesso livre do combustível até o catalisador, ii) ótimo contato entre o catalisador e a membrana, iii) rápido transporte de prótons, iv) boa adesão membrana/catalisador/eletrodo, v) rápido transporte de elétrons e vi) estabilidade a radicais. A interface cátodo-membrana deve apresentar as mesmas características, porém o acesso deve ser livre para oxigênio (O_2). A membrana polimérica de condução protônica, deve apresentar: i) baixa condutividade eletrônica, ii) alta condutividade protônica, iii) separação dos reagentes no caso os gases, hidrogênio e oxigênio, (iv) baixo envenenamento de O_2 , H_2 e ou CO_2 e v) baixo custo [3].

Os materiais preferencialmente utilizados para a obtenção das membranas de condução protônica são polímeros a base de tetra (fluor etileno) com grupos iônicos introduzidos na cadeia principal, comercialmente conhecido por Náfion[®] [15]. É um polímero estável em

relação a produtos químicos, variações de potencial hidrogeniônico (pH) e temperatura. Náfion tem mostrado bom desempenho nas PEFC [16]. Porém as dificuldades na utilização do Náfion[®] são o envenenamento do catalisador com CO₂ e alto custo, da ordem de \$ 700 por metro quadrado [17].

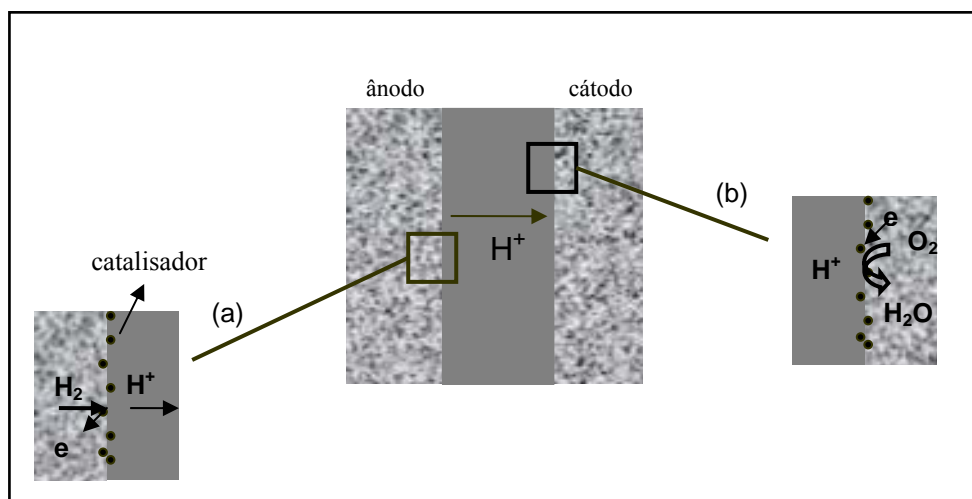


Figura 3: Interface eletrodo-membrana: a) ânodo-membrana, b) membrana-cátodo.

A utilização de temperaturas de operação das células combustíveis na faixa de 200 a 300 °C, aumenta a taxa de redução de oxigênio e simultaneamente reduz a energia de ativação da reação. A temperatura também influencia na atividade do catalisador, que na maioria dos casos é a platina, sendo também um dos fatores que aumentam os custos da célula. Porém, a desidratação da membrana em temperaturas altas pode reduzir a continuidade do catalisador na interface anódica, isto conseqüentemente vai aumentar a resistência entre eletrodo e membrana, produzir calor e possível rompimento da membrana. Em casos drásticos a recombinação dos gases de alimentação pode produzir explosão. Para altas temperaturas de operação das células combustíveis o material usado para a fabricação da membrana é de extrema importância [14].

O estudo de novos materiais condutores protônicos não-fluorados tem apresentado avanços significativos. A Figura 4 mostra algumas estruturas de polímeros condutores protônicos bastante referenciados na literatura [18-22].

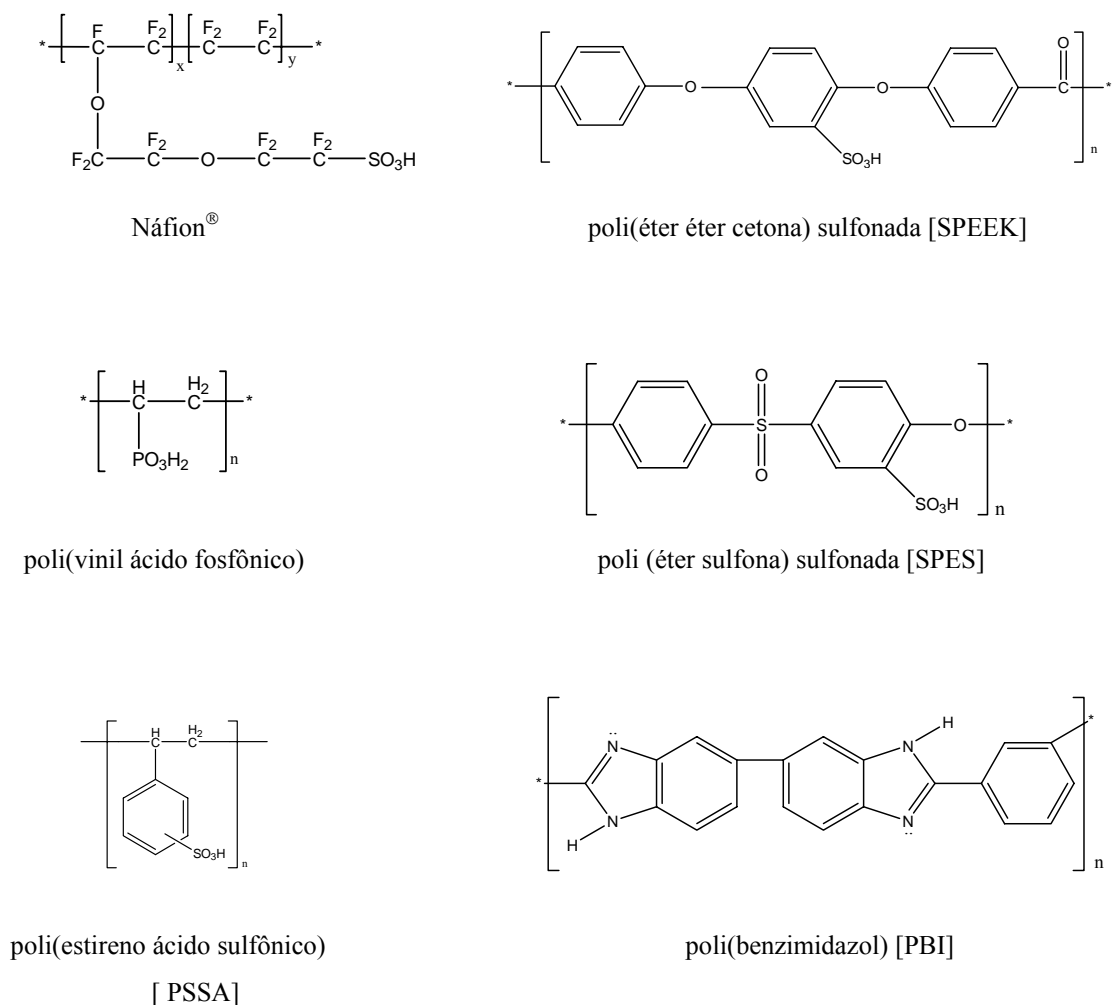


Figura 4: Estruturas das unidades monoméricas de polímeros utilizados em membranas de condução protônica.

1.2.3.1.1 Poli (éter éter cetona) sulfonada – [SPEEK]

A sulfonação da poli(éter éter cetona) possibilitou a obtenção de um polieletrólito para substituir o Nafion[®] em células combustíveis com custos mais acessíveis. SPEEK e seus derivados, apresentam boa condutividade protônica e estabilidade química quando submetidos a testes em temperaturas médias (100-160 °C) [20,23]. Além das aplicações em células combustíveis o uso de SPEEK em processos de separação como água/isopropanol [24] e penteno/pentano [25] também têm sido promissores.

A possibilidade de poder variar o grau de sulfonação [SD] do PEEK amplia o leque de possíveis aplicações do SPEEK. O SD está diretamente relacionado às propriedades finais do material polimérico, como as propriedades de condução, solubilidade, densidade, cristalinidade e especificamente para a aplicação em células combustíveis com o envenenamento do catalisador. Para diminuir o envenenamento do catalisador, assim como aumentar a condutividade protônica, tem-se estudado a inserção de compostos inorgânicos como heteropoliácidos, fosfatos ou silanos [2,3,5,26]. A membrana de SPEEK (SD = 85 %) submetida a ensaios de pervaporação em água e metanol, apresentou-se durante o experimento solúvel impossibilitando a medida dos fluxos de metanol e água. Entretanto, ao modificar a membrana de SPEEK com 14 % em massa de óxido de zircônio (ZrO_2), o fluxo de água e metanol apresentou valores de 1160 e 8 $g\ h^{-1}\ m^{-2}$, respectivamente, mostrando que a modificação com óxido de zircônio foi eficiente tornando a membrana mais estável [3].

As modificações na composição e/ou metodologia de obtenção das membranas de SPEEK têm demonstrado avanços significativos quando comparados às propriedades características do Náfion[®].

1.2.3.2 Condução eletrônica

Os polímeros inicialmente utilizados como isolantes, numa segunda fase passaram a apresentar características condutoras quando da adição de aditivos (negro de fumo, fibras metálicas ou carbono). A partir da descoberta acidental do poliacetileno condutor, polímeros condutores intrínsecos passaram a oferecer mais alternativas para o emprego em novos processos e tecnologias.

Polímeros potencialmente condutores apresentam anéis aromáticos ou insaturações alifáticas conjugadas, sendo algumas estruturas monoméricas de polímeros condutores apresentados na Figura 5. A condução eletrônica pode ser explicada por analogia aos semicondutores inorgânicos, pelo modelo de bandas: o grupo de n estados energéticos ocupados de mais baixa energia é a banda de valência [BV] e o grupo de n estados energéticos desocupados de mais baixa energia de condução [BC], podendo-se relacionar, com os orbitais moleculares *homo* e *lumo*, respectivamente. A diferença de energia entre BV e BC é a zona proibida (*gap*) [27].

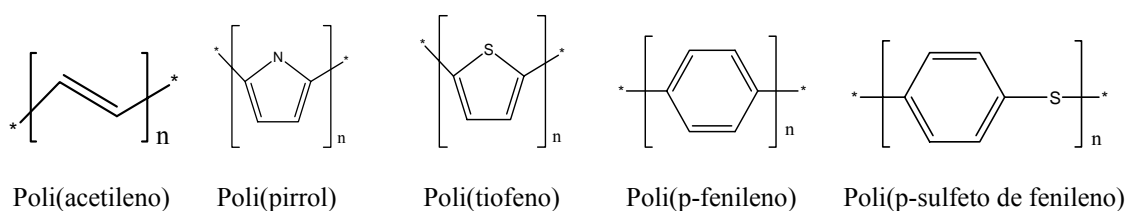


Figura 5: Representação de unidades monoméricas de polímeros intrinsecamente condutores.

As diferenças entre materiais isolantes e condutores em nível energético podem ser ilustradas com os esquemas das estruturas eletrônicas vistas na Figura 6. Em materiais isolantes a banda de valência e condução são separadas por uma zona proibida, *gap*, bastante larga. Nos semicondutores ocorre a redução do *gap*, o que permite a condução elétrica pela excitação térmica. Entretanto, nos metais as diferenças entre os níveis de energia mais altos ocupados por elétrons e os mais próximos ainda vazios são infinitesimais, com um valor nulo do *gap* [27].

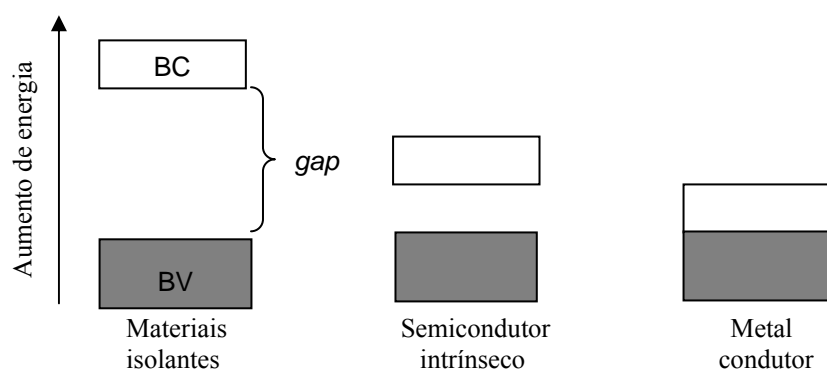


Figura 6: Estrutura eletrônica dos metais segundo a teoria das bandas.

Num polímero intrinsecamente condutor ao remover um elétron do topo da banda de valência, cria-se uma lacuna, ou seja, um radical-cátion que não deslocaliza completamente (Figura 7). Por possuir deslocalização parcial, o nível de energia será intermediário a BV e BC, este radical-cátion é denominado de polaron. A carga é contra-balanceada por íons do dopante. A remoção de um segundo elétron pode ocorrer em outro ponto da cadeia, formando outro polaron ou pode ocorrer onde já houve a saída de um elétron, formando um bipolaron (dicátion) [27].

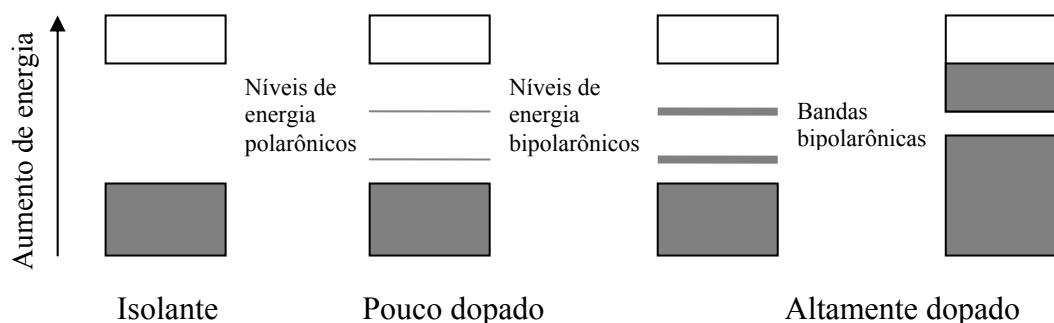


Figura 7: Estrutura eletrônica de polímeros intrinsecamente condutores.

Este modelo de condução também explica o eletrocromismo de polímeros, sendo a mudança de cor por dopagem ou oxidação associada a mudanças nas estruturas eletrônicas das bandas. A localização da carga num polímero e a relaxação do retículo ao seu redor, geram uma conformação com defeitos que criam novos estados eletrônicos no *gap*, permitindo novas transições [27].

1.2.3.2.1 Polianilina- PANI

A polianilina é um dos polímeros condutores mais estudados, pois apresenta características atrativas como estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem, processabilidade e baixo custo do monômero. As unidades repetitivas da PANI são constituídas por amino-fenileno e imino-quinona. A Figura 8 ilustra a estrutura química da PANI, onde y representa o grau de oxidação, que pode variar de 1 (polímero completamente reduzido) a zero (polímero completamente oxidado). A condutividade elétrica pode assumir valores de 10^{-11} a 10 S cm^{-1} . Para $y = 1$ tem-se a forma mais reduzida, leucoesmeraldina [poli(p-fenileno amina)] denotado por PANI-LB. Para $y = 0,5$ as formas reduzidas e oxidadas se encontram em igual quantidade, base esmeraldina [poli(p-fenileno amina imina) – [PANI-EB]. Para $y = 0$ forma totalmente oxidada, pernigranilina [poli(p-fenileno imina) – [PANI-PB], grupos iminos também denotados diimino quinóides [28].

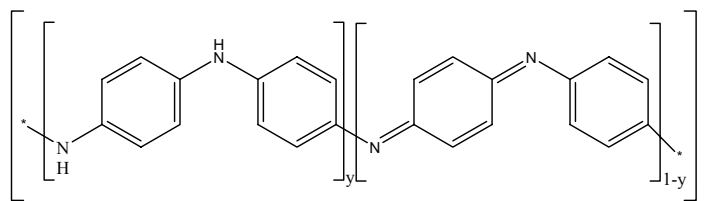
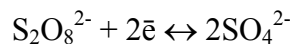


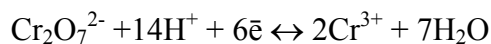
Figura 8: Estrutura da unidade monomérica da polianilina; a variação de y corresponde as seguintes formas da PANI: $y = 1$ leucoesmeraldina, $y = 0,5$ base esmeraldina e $y = 0$ pernigranilina.

As polianilinas podem ser obtidas pela oxidação direta de seus respectivos monômeros ou pela oxidação eletroquímica dos monômeros formando um filme num eletrodo. As reações de oxidação para a obtenção da PANI envolvem pares redox, os quais diferem no número de elétrons associados com a redução do agente oxidante utilizado. Assim sendo, a razão molar anilina/agente oxidante pode ser utilizada para fins comparativos. Na oxidação da anilina obtêm-se poliesmeraldina, envolvendo em média a retirada de 2,5 elétrons de cada anel de anilina durante o processo de síntese do polímero [29]. Os agentes oxidantes normalmente utilizados apresentam as seguintes características:

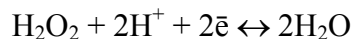
Persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$



Dicromato de potássio $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$



Peróxido de hidrogênio $[\text{H}_2\text{O}_2]$



A razão molar anilina/agente oxidante normalizada (parâmetro K) é calculada através da Equação 2:

$$K = \frac{2,5n_{ani}}{n_e n_{ox}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, n_{ani} , n_e e n_{ox} são respectivamente número de mol da anilina, número de elétrons e número de mol do agente oxidante utilizados. Mac Diarmid e colaboradores [30,31] mostraram que ao utilizar um excesso de anilina ($K = 1$) a polianilina obtida apresentou-se analiticamente pura na forma de sal esmeraldina. Relacionando K com rendimento da reação e a condutividade eletrônica, tem-se que o excesso de agente oxidante aumenta o rendimento, porém produz um polímero com menor condutividade eletrônica. Quando K tende a unidade, a melhor relação rendimento-condutividade eletrônica é obtida [29].

A dopagem química da PANI no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo o aumento de 10 vezes na condutividade eletrônica em relação a sua forma não dopada, processo pelo qual se forma o dicátion (o bipolaron). Segundo os equilíbrios ácido-base ou protonação-deprotonação apresentados na Figura 9, modificações na estrutura e morfologia da PANI são possíveis dependendo do processo de síntese, assim como do dopante utilizado [32].

Lokshin e co-autores [33] acompanharam as modificações nas formas estruturais da PANI através da adição de ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) utilizando espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Inicialmente a solução de coloração azulada (PANI-EB) apresentou as bandas em 310 nm e 620 nm, relacionadas as transições π - π^* e n - π^* dos anéis amino-benzênico e imino-quinóide. Ao adicionar DBSA a solução passou a coloração verde, a absorção em 620 nm relacionada ao anel imino-quinóide desapareceu, indicando a mudança na forma estrutural, de PANI-EB para PANI-ES.

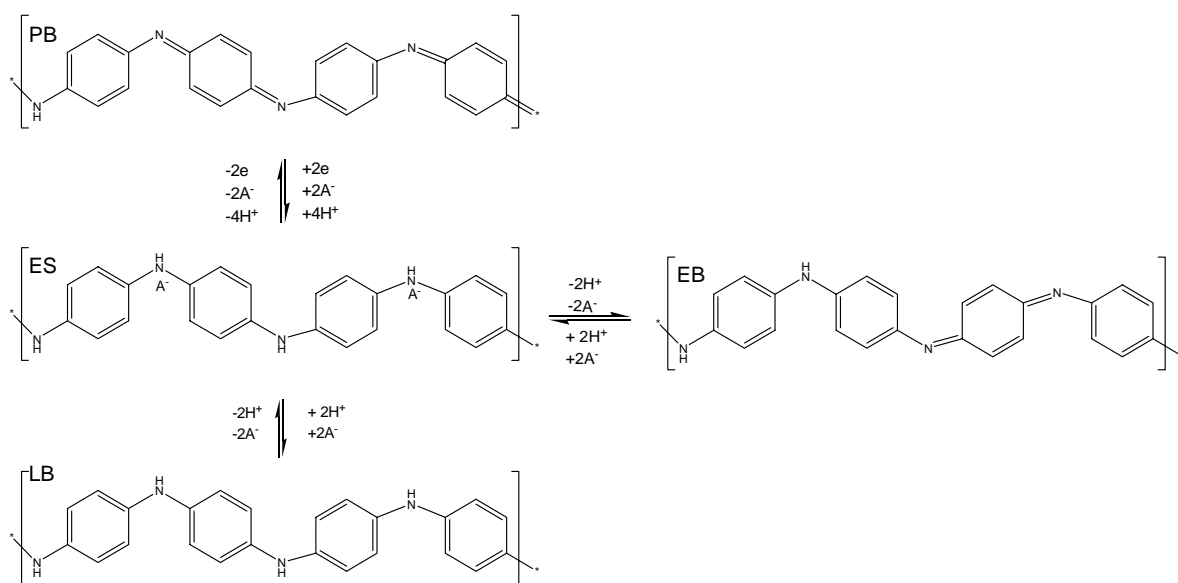


Figura 9: Estruturas da polianilina: PB pernigranilina, ES sal de esmeraldina, EB base esmeraldina e LB leucoesmeraldina.

O sal de esmeraldina é eletricamente condutor pois os polarons podem mover-se através das ligações π , sendo deslocalizados. Uma vez que os polarons são cargas transportadoras de condutividade elétrica, sua concentração e mobilidade determinam a condutividade elétrica. Estudos recentes sugerem que a dopagem da PANI não é homogênea, havendo a formação de ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes [34].

1.2.4 Condução mista

O crescente interesse por combustíveis alternativos também gera o interesse por processos de separação do hidrogênio e para reatores de membrana. Desta forma, as membranas de condução mista de prótons e elétrons para separação de hidrogênio torna-se importante. Pode-se, por exemplo, obter hidrogênio a partir do *syngas* (mistura de gases $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ou possivelmente pela desidrogenação do metano ou a partir de outros hidrocarbonetos. Este tipo de membrana teria grande utilidade em processos de purificação de hidrogênio e para reatores de membrana. A Figura 10 mostra esquematicamente o processo de separação de hidrogênio numa membrana de condução mista. Na primeira etapa a membrana de condução mista (ion oxigênio-elétron) permite a separação de íons oxigênio do ar que entram diretamente em contato com o metano, formando o *syngas*. Na segunda etapa do processo ocorre a desidrogenação do *syngas* pelo uso da membrana de condução mista (próton-elétron) permitindo o transporte de prótons e elétrons, extraíndo-se o hidrogênio [35].

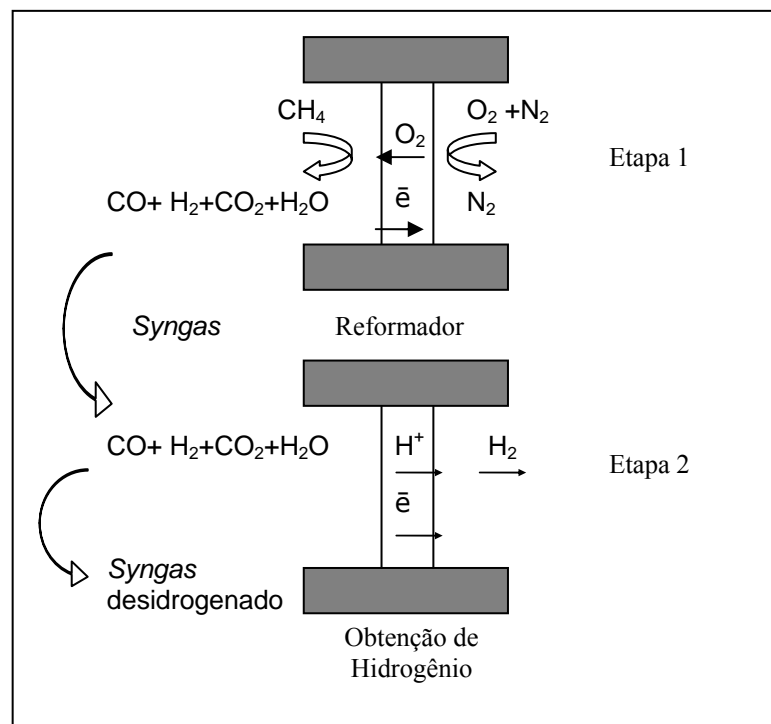


Figura 10: Esquema representativo do uso de: etapa 1 – membrana de condução íon-elétron para separação de oxigênio e reforma direta de metanol, etapa 2 – membrana de condução próton-elétron para a separação de hidrogênio. [35]

Condutores mistos obtidos a partir de óxidos cerâmicos do tipo perovskita ($\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-\delta}$), apresentam na atualidade os maiores fluxos de permeação de oxigênio [36]. Modificações da perovskita com pequenas quantidades de platina dispersa apresentam desempenho catalítico aceitável no processo de oxidação do metanol, podendo ser aplicadas em processos de obtenção de hidrogênio a partir de gás natural [37-40].

Sais inorgânicos têm se tornado conhecidos por apresentarem condutividade protônica em temperaturas elevadas, cita-se como exemplo os sistemas LnZr_2O_7 e LaPO_4 assim como a α alumina que em altas temperaturas apresenta condutividade protônica estável [38].

As condutividades iônica e eletrônica podem ser observadas em alguns semicondutores poliméricos dopados, porém geralmente a condutividade iônica não é alta o suficiente para determinadas aplicações. Para obter altos valores de condutividade eletrônica e altos valores de condutividade iônica, a obtenção de blendas poliméricas tornou-se uma alternativa, misturando-se um polímero condutor eletrônico com polímero condutor iônico. Experimentalmente as dificuldades têm sido relacionadas à separação de fases no equilíbrio químico, sendo necessário estudos aprofundados para a viabilização dos sistemas [12].

Poucos trabalhos sobre condutores mistos poliméricos são encontrados na literatura. Barthet e Guglielmi publicaram dois trabalhos nos anos de 1995 [41] e 1996 [42]. Foram estudadas metodologias de preparo do sistema PANI/Náfiön[®] e avaliadas a capacidade de dopagem da PANI com Náfiön[®] e propriedades de condução eletrônica e iônica do sistema. O principal resultado dos estudos foi a obtenção de membranas com condutividade eletrônica de até $0,3 \text{ S cm}^{-1}$ e a demonstração de que o máximo grau de protonação da PANI por moléculas de Náfiön[®] foi de 30%.

O sistema PANI/Náfiön[®] também foi estudado por Lai e colaboradores [43] no ano de 1999. O estudo foi baseado na obtenção de um compósito PANI/Náfiön[®] e partículas de platina com o objetivo de reduzir eletroquimicamente oxigênio para utilização em células combustíveis. Porém a atividade eletrocatalítica apresentada pelo sistema foi muito baixa, os autores creditaram este resultado a metodologia utilizada de inserção das partículas de platina.

O compósito formado por PANI dopada com poli(óxido de etileno) enxertado com íons lítio, foi estudado por Zhang e co-autores [44], para a obtenção de ânodos. Os resultados foram muito satisfatórios, mostrando a capacidade de controle da rapidez da troca iônica e baixa polarização do sistema e longo ciclo de vida.

Ryu e colaboradores [45] investigaram o sistema PANI dopada com sal de lítio (PANI/LiPF₆) e observaram eletroquimicamente que a interface eletrodo-eletrólito apresentou alta capacitância sendo indicada para uso em supercapacitores.

Sistemas utilizando SPEEK/PANI foram estudados em 1995 por Liao e Levon [46] em 1997 Geng e co-autores [47], em 2003 por Sivaraman e colaboradores [8]. O foco dos dois primeiros trabalhos citados foi testar ácidos macromoleculares para dopar PANI e os sistemas foram obtidos utilizando NMP como solvente, o aspecto de condutividade iônica não foi abordado. O terceiro trabalho teve como objetivo aplicar o compósito PANI+SPEEK+pó de carbono+teflon como eletrodo num supercapacitor, cuja estrutura era composta pelas seguintes camadas: 1) papel carbono, 2) compósito, 3) membrana de SPEEK, 4) compósito e 5) papel carbono. A capacitância apresentada pelo supercapacitor foi de 27 F g⁻¹ de material polimérico ativo, demonstrando a aplicabilidade do sistema como supercapacitor.

A revisão das publicações evidencia a carência de mais informações em relação a obtenção de membranas poliméricas com a característica de condução mista. A utilização de SPEEK e PANI para a obtenção da membrana é promissora, haja visto, as propriedades individuais dos polímeros e a obtenção da membrana desejada é uma alternativa inovadora para os processos atualmente em uso, como reforma interna de combustíveis e separação de gases.

CAPÍTULO 2

2. Materiais e métodos de caracterização

2.1 Materiais

Polianilina – [PANI] Base esmeraldina fornecida pela Aldrich com massa molar em número de 10000 g mol⁻¹. Poli (éter éter cetona) sulfonada [SPEEK], com um grau de sulfonação de 70%, obtida a partir da sulfonação de PEEK, Victrex, no Centro de Pesquisa GKSS, Geesthacht, Alemanha.

Dimetil formamida [DMF] Merk, N-metil-pirrolidona [NMP] Fluka, hidrocloreto de anilina Aldrich e persulfato de amônio Vetec.

Os polímeros e solventes foram utilizados sem purificação prévia.

2.2 Obtenção das membranas

2.2.1 Método-1: dissolução em solvente comum

Inicialmente, foram obtidas soluções homogêneas de SPEEK e PANI, a diferentes concentrações e mantidas sob agitação durante 24 h, na temperatura de 60 °C. Posteriormente, a solução de SPEEK foi adicionada à solução de PANI, mantendo-se sob agitação por mais 24 h e em seguida filtrou-se com filtro Milipore® de diâmetro de poro 125 µm. A solução sem bolhas de ar foi espalhada sobre a placa de vidro mantida a 60 °C até a completa evaporação do solvente e imersa em água destilada por 24 h, para a remoção de solvente residual. Em seguida as membranas foram secas em estufa a vácuo a 80 °C. Este procedimento foi seguido para a utilização de DMF ou NMP como solvente.

2.2.2 Método-2: síntese de polianilina na matriz de SPEEK

Foram preparadas soluções com diferentes proporções mássicas de SPEEK e hidrocloreto de anilina em DMF. As soluções foram espalhadas sobre placas de vidro seguida de evaporação do solvente a 60 °C. Os filmes SPEEK/ANI foram imersos em 200 mL de água

para intumescimento por 24h. Após o intumescimento das amostras trocou-se o banho por 200 mL de água destilada e iniciou-se a lenta adição de 50 mL de solução de persulfato de amônio. O sistema foi mantido a 0 °C durante o período da reação de polimerização.

2.3 Caracterizações

2.3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Foram obtidos espectros na região do ultravioleta-visível [UV-Vis] das soluções dos polímeros puros ou misturas de SPEEK/PANI em NMP ou DMF. As misturas foram preparadas adicionando diferentes quantidades de SPEEK 0,12 mol L⁻¹ a solução de PANI 6,6 10⁻⁵ mol L⁻¹. As soluções foram analisadas na região de 200 a 900 nm, temperatura ambiente num Espectrofotômetro UV-Vis Lambda 11 da Perkin Elmer.

2.3.2 Análise elementar – CHNSO

Para cada amostra, a quantidade de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio foi determinada por análise elementar num equipamento da Perkin Elmer modelo 2400 CHN. O procedimento da análise é baseado na metodologia desenvolvida por Pregl e Dumas [91]. A análise foi realizada em duplicata em diferentes regiões da amostra da membrana. A razão entre a percentagem de átomos de enxofre [S] presentes nos grupos sulfônicos e a percentagem dos átomos de nitrogênio [N] presentes nos grupos amino e imino da PANI também foram determinadas.

2.3.3 Capacidade de troca iônica – IEC

Capacidade de troca iônica foi obtida a partir das membranas secas. Estas membranas foram pesadas e imersas em solução saturada de cloreto de sódio [NaCl] sob agitação. Após um período de 24h os prótons presentes nas soluções de NaCl foram titulados com hidróxido de sódio [NaOH] 0,1 mol L⁻¹, utilizando fenoftaleína como indicador. O valor de capacidade de troca iônica foi calculado utilizando-se a Equação 3.

$$IEC = \frac{\text{concentração}_{NaOH} \times \text{volume}_{NaOH}}{\text{massa}_{membrana}} \quad \text{Equação 3}$$

2.3.4 Absorção de água

A quantidade de água absorvida pelas amostras com dimensões 20x10 mm foram determinadas seguindo o procedimento descrito pela ASTM D-570. Neste teste, os polímeros puros e blendas foram inicialmente secos por 24 horas, 80 °C em estufa a vácuo, pesados e imersos em água destilada a 25 °C por 24 horas. As amostras foram secas superficialmente com papel filtro e pesadas, os respectivos valores aplicados na Equação 4.

$$\text{Água}_{absorvida} \% = \frac{m_{molhada} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

2.3.5 Condutividade protônica

A condutividade protônica foi obtida por espectroscopia de impedância utilizando um espectômetro Zahner 1M6. As medidas foram realizadas em umidade relativa de 100 % variando-se a temperatura de 25 a 120 °C. A membrana posiciona-se entre dois eletrodos. A frequência foi variada entre 10 e 106 Hz. A condutividade protônica foi obtida através da membrana, determinando a impedância em ângulo de fase zero. A Figura 11 ilustra a célula utilizada.

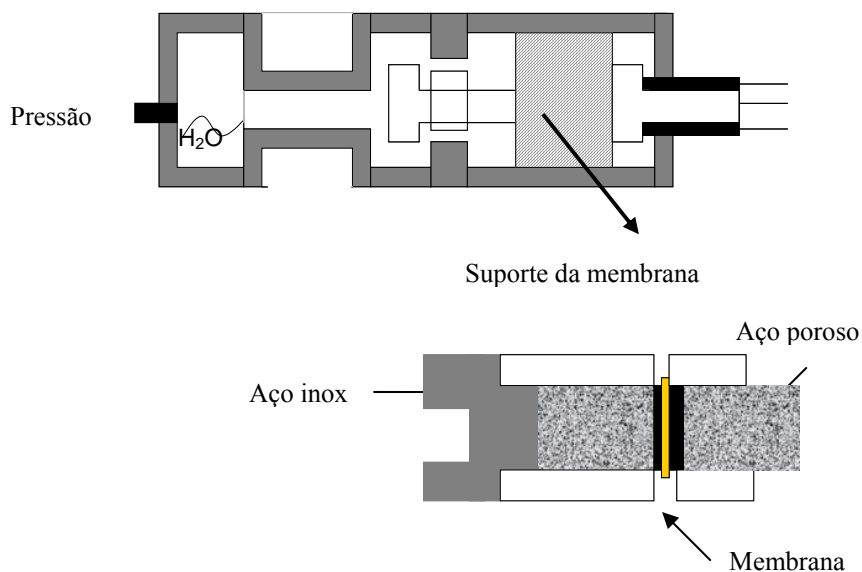


Figura 11: Esquema ilustrativo da célula de impedância conectada ao equipamento Zahner 1M6.

2.3.6 Condutividade eletrônica

A condutividade eletrônica dos filmes de SPEEK/PANI com espessura inferior a 0,5 mm foram medidos num eletrômetro Keithley 617 e fonte de força Keithley 224. O método das quatro-pontas [48] foi utilizado aplicando-se corrente elétrica entre os terminais externos e a voltagem medida entre os dois terminais internos.

2.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho dos polímeros puros e misturas foi realizada num equipamento Perkin-Elmer, model 16PC, com resolução de 4 cm^{-1} , na região entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. As amostras dos polímeros puros e misturas foram submetidas a degradação térmica num forno tubular sob atmosfera de nitrogênio, $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Os espectros de infravermelho dos produtos de degradação gasosos foram obtidos. Um esquema ilustrativo do forno tubular acoplado ao equipamento de infravermelho é mostrado na Figura 12.

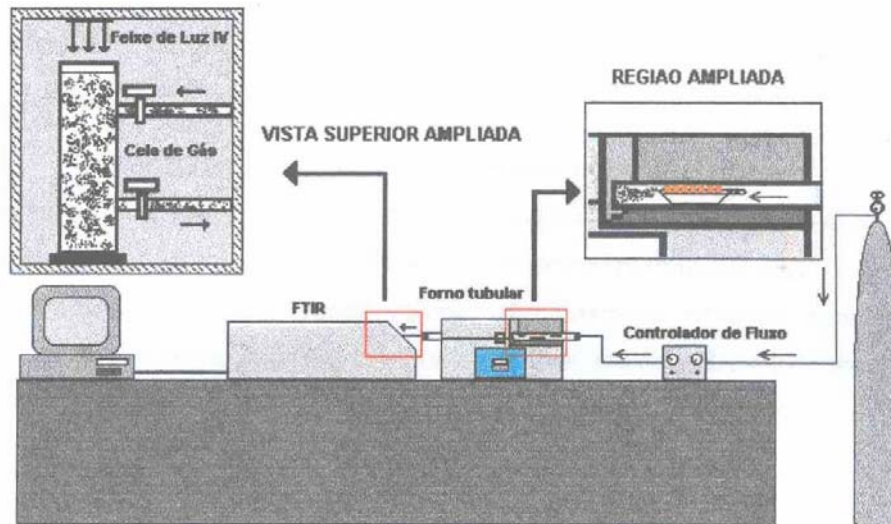


Figura 12: Esquema ilustrativo do forno tubular acoplado ao equipamento de infravermelho [49].

2.3.8 Permeabilidade de gases

As medidas de permeabilidade de gases foram obtidas utilizando a permeação de gás individual. A pressão de alimentação foi de 700 mmHg na temperatura de 20 °C. O esquema do equipamento utilizado é mostrado na Figura 13. Antes de iniciar a permeação dos gases, o sistema foi evacuado, sendo a pressão e o tempo registrados num computador. Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes gases hélio (He), hidrogênio (H₂), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) com pureza superior a 99,5%. A permeabilidade é obtida através da inclinação da curva de diferença de pressão em função do tempo quando o estado de equilíbrio é alcançado, Equação 5.

$$P = \frac{dp}{dt} \quad \text{Equação 5}$$

O coeficiente de difusão (Equação 6) é estimado a partir do gráfico de pressão versus tempo, obtendo-se o *time-lag* (θ), tendo-se a espessura da membrana (l).

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad \text{Equação 6}$$

O coeficiente de solubilidade aparente é então obtido através da Equação 7:

$$S = \frac{P}{D} \quad \text{Equação 7}$$

E a seletividade para um par de gases i e j , é usualmente expressa em termos do fator de separação ideal, α_{ij} , definido pela seguinte relação (Equação 8):

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad \text{Equação 8}$$

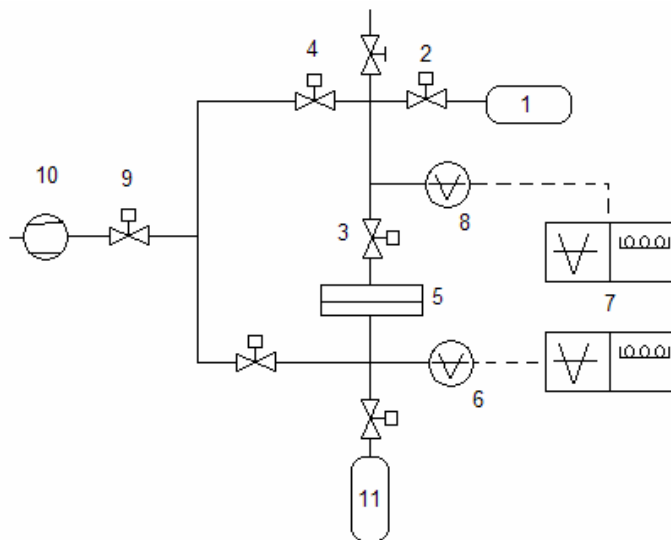


Figura 13: Esquema ilustrativo do equipamento de permeabilidade no vácuo.

1. Entrada de gás
2. Válvula de controle da pressão de alimentação
3. Válvula de conexão com a célula de permeação
4. Válvula para vácuo / alívio na alimentação
5. Célula de permeação
6. Válvula de medida de permeabilidade
7. Transdutor de pressão
8. Válvula de medida de pressão de alimentação
9. Válvula de alívio de vácuo
10. Bomba de vácuo
11. Volume extra

2.3.9 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das membranas, criogenicamente fraturadas, foram obtidas num microscópio eletrônico LEO 1550 VP de emissão de campo, lentes Inlens SE1 e baixa voltagem.

2.3.10 Análise termogravimétrica – TG

Utilizando o equipamento de análise termogravimétrica TGA 50 da Shimadzu, experimentos não-isotérmicos foram realizados. As medidas foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio, $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram secas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo por 24 h.

2.3.11 Calorimetria diferencial de varredura – DSC

Os experimentos de DSC foram realizados num equipamento DSC-50 da Shimadzu, calibrado com índio e fluxo de nitrogênio de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Para a obtenção da curva de DSC foi realizada uma corrida com taxa de aquecimento de $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $250 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo nesta temperatura efetuada uma isoterma de 5 min, seguida de choque térmico em nitrogênio líquido. A seguir foi realizada uma segunda corrida a taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $250 \text{ }^\circ\text{C}$ na qual foram obtidas as transições.

2.3.12 Análise termomecânica - TMA

O equipamento utilizado foi um TMA-50 da Shimadzu, com atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $280 \text{ }^\circ\text{C}$. Os corpos de prova foram preparados com dimensões de $5 \times 3 \text{ mm}$ e espessura menor que $0,1 \text{ mm}$.

3. Membranas SPEEK/PANI preparadas por dissolução em solvente comum, DMF ou NMP

3.1 Resumo

Membranas da mistura SPEEK (SD 70%) e PANI dissolvidas em DMF ou NMP foram obtidas pelo método de dissolução em solvente comum e posterior evaporação do solvente. As blendas poliméricas em solução foram estudadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. O desaparecimento da banda de absorção em 630 nm, característica do anel diimina quinóide, indicou a obtenção da PANI protonada com SPEEK. Os filmes do sistema SPEEK/PANI foram avaliados através de medidas de capacidade de troca iônica, condutividade protônica, condutividade eletrônica, permeabilidade a gases e estabilidade térmica. Verifica-se que para a obtenção de PANI com grau de protonação de 56%, são necessários 85 e 95% em massa de SPEEK, em DMF ou NMP respectivamente, correspondendo as quantidades obtidas em solução. A condutividade eletrônica do sistema foi da ordem de 10^{-6} S cm⁻¹ e a condutividade protônica na ordem de magnitude utilizada em dispositivos eletroquímicos como células combustíveis. A membrana também apresentou seletividade a gases muito bons quando comparados à curva de Robenson, destacam-se as seguintes seletividades para os gases H₂/N₂, H₂/O₂ e H₂/CO₂, como igual a 540, 55 e 6,5, respectivamente. As membranas do sistema SPEEK/PANI mantiveram estabilidade térmica para temperaturas de até 230 °C e o resíduo sólido a 700 °C foi proporcional às quantidades dos componentes constituintes do sistema.

3.2 Objetivo

A partir da mistura física entre SPEEK e PANI, tem-se como foco deste trabalho a obtenção de membranas poliméricas com a característica da condução de prótons e elétrons.

Objetivos específicos propostos:

- Viabilização da dopagem da PANI com o polieletrólito SPEEK;
- Avaliação da influência do solvente (NMP ou DMF) na obtenção da membrana de condução mista SPEEK/PANI;
- Avaliação da influência do solvente (NMP ou DMF) na obtenção da membrana de condução mista SPEEK/PANI;
- Obtenção do grau de protonação da PANI dopada com SPEEK;
- Caracterização da condução protônica e eletrônica;
- Avaliação das propriedades de separação de gases da membrana;
- Estudo da estabilidade térmica do sistema.

3.3 Método – I: sistema SPEEK/PANI preparado por dissolução em solvente comum

A metodologia de preparo de membranas a partir de diferentes polímeros em solvente comum é bastante simples e prática, porém alguns cuidados se tornam necessários. A dopagem da PANI com SPEEK e a possível interação entre um dos polímeros utilizados e o solvente podem modificar as propriedades finais da membrana. Foram utilizados NMP e DMF como solventes, com o intuito de verificar qual teria menor interferência nas interações entre SPEEK e PANI.

3.3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível, solvente NMP

O espectro na região do ultravioleta-visível da amostra de PANI-EB apresentou as bandas de absorção características em 320 nm como transição $\pi-\pi^*$ da diamina benzênica e em 625 nm correspondente a transição $n-\pi^*$ da diimina quinóide [43]. Observou-se a diminuição da intensidade da absorção em 625 nm com o aumento da quantidade de SPEEK no sistema (Figura 14). A partir de quantidades de SPEEK superiores a 90% em massa a absorção em 625 nm é bastante baixa, indicando a protonação da PANI. As absorções

características em 430 e 850 nm não são observadas por efeito da diluição da amostra no solvente. Wang e Jing [50] também observaram que a diluição da PANI no solvente impedia a visualização da oxidação.

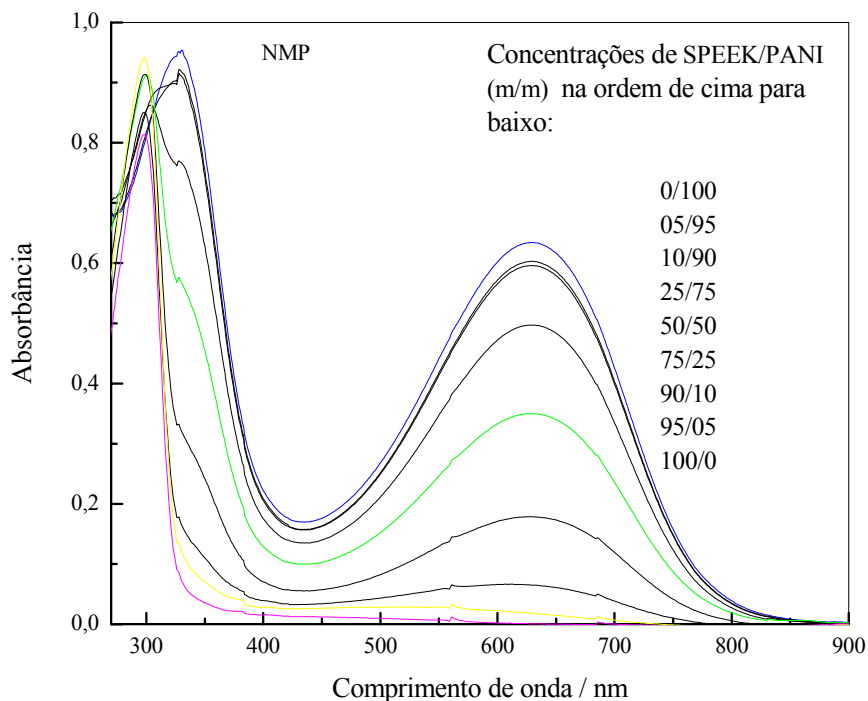


Figura 14: Espectros na região do ultravioleta-visível para toda a faixa de concentração do sistema SPEEK/PANI em NMP.

Para observar o efeito da protonação da PANI com SPEEK na região entre 350 e 900 nm, foram preparadas soluções mais concentradas, mantendo-se as proporções de SPEEK superiores a 90 % (m/m) em relação a PANI. Nas proporções com quantidades de SPEEK superiores a 97 % (m/m), as soluções apresentaram coloração verde. O espectro na região do ultravioleta-visível (Figura 15) característico da polianilina protonada, apresentou: i) desaparecimento da absorção em 625 nm, indicando a ausência dos grupos de diimina quinóide ii) a presença das bandas de absorção com máximos em 430 e 850 nm, relacionadas com as transições π -polaron da formação da estrutura condutora da PANI. Dan e Sengupta [51] caracterizaram as absorções em 424 nm como a geração do cátion ($C_6H_5N^+H$) e em 720 nm da formação do dicátion ($C_6H_5N^+H C_6H_5N^+H_2$), devido a dopagem da PANI com ácido fórmico. Dados da literatura confirmam que o desaparecimento da banda em 625 nm e o aparecimento das bandas em 430 e 850 nm se devem à formação da PANI dopada [21,47,52].

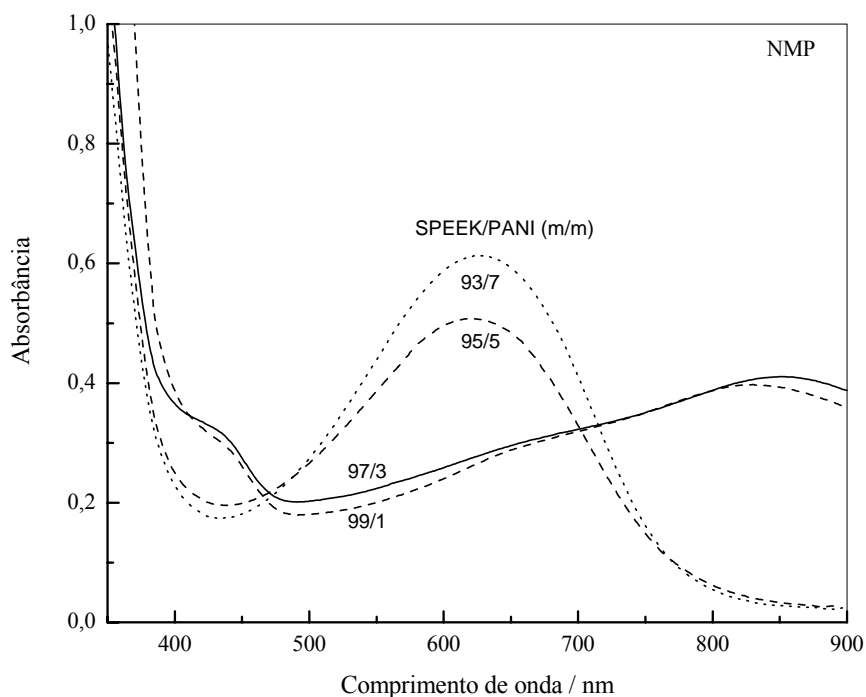


Figura 15: Espectros na região do ultravioleta-visível do sistema SPEEK/PANI em NMP, para concentrações de SPEEK superiores a 93 % em massa.

3.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível, solvente DMF

As absorções na região do ultravioleta-visível características da PANI-EB (anel diamina benzenóide e anel diimina quinóide) em DMF ocorreram com máximos em 310 e 617 nm. Observou-se na Figura 16 que a intensidade do pico em 617 nm decresce com a adição de SPEEK no sistema, indicando a ocorrência da protonação da PANI.

Analisando as amostras com quantidades de SPEEK superiores a 85 % em massa no sistema (Figura 17), observou-se a formação da estrutura da PANI protonada. Através do aparecimento das absorções com máximos em 430 e 890 nm relacionadas com a formação do polaron. A formação da estrutura da PANI com ausência de grupos diimina quinóide ocorreu para proporções com quantidades de SPEEK superiores a 90 % em massa na solução de DMF.

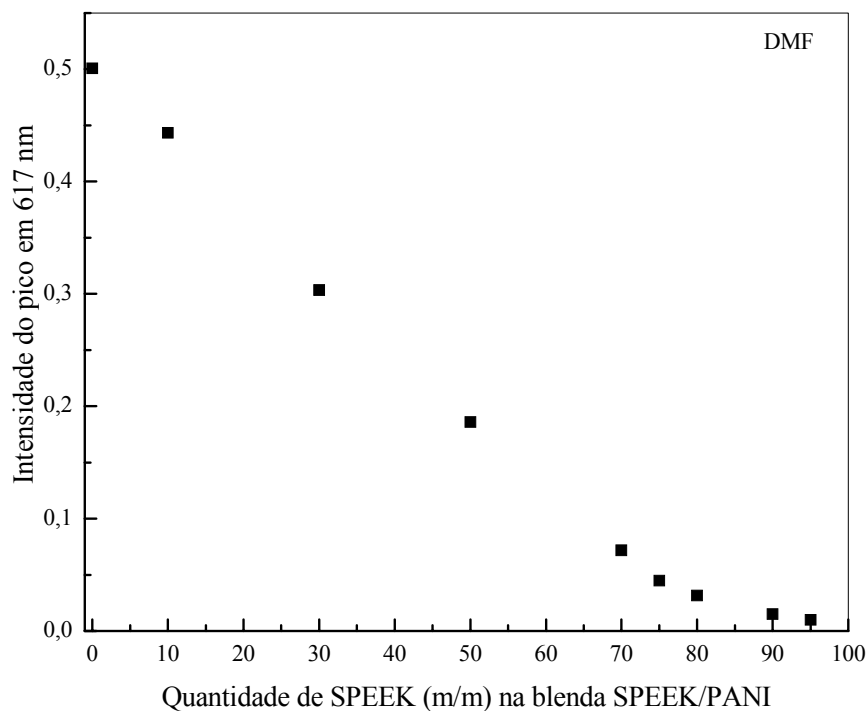


Figura 16: Gráfico da intensidade do pico em 617 nm em função da quantidade de SPEEK (m/m) no sistema SPEEK/PANI.

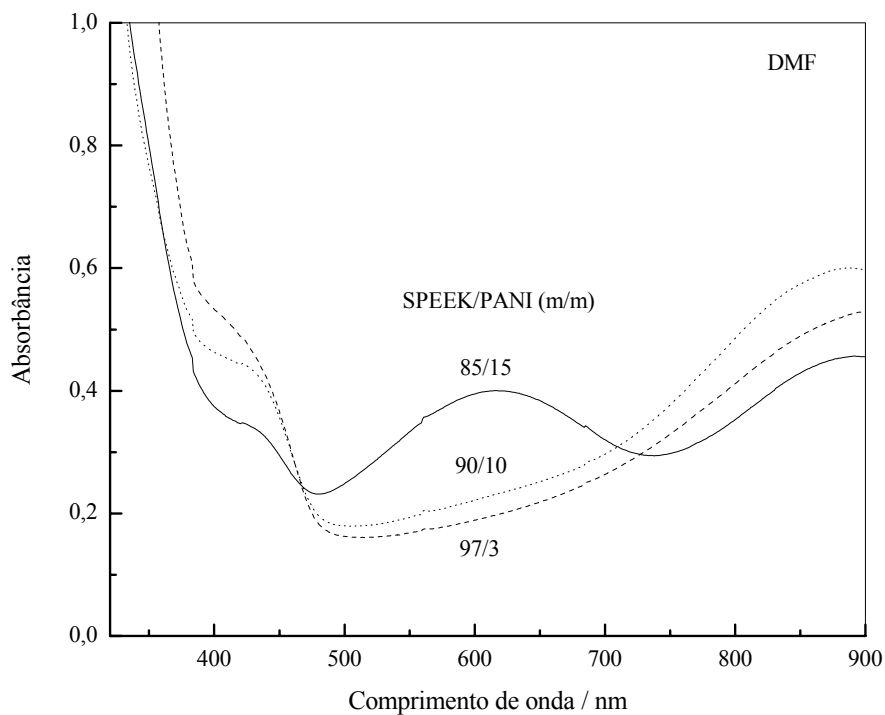


Figura 17: Espectro na região do ultravioleta-visível do sistema SPEEK/PANI em DMF. Soluções obtidas a partir de $0,004 \text{ g mL}^{-1}$ de SPEEK e $0,00012 \text{ g mL}^{-1}$ de PANI.

3.3.3 Interação polímero-solvente – espectroscopia UV-Vis

A análise dos resultados da espectroscopia na região do ultravioleta-visível sugere a maior interação do solvente NMP com o sistema SPEEK/PANI que o solvente DMF. Para a obtenção da absorção do polaron nos comprimentos de onda de 430 e 850 nm quando se utiliza NMP são necessárias quantidades superiores a 97 % em massa de SPEEK. Por outro lado, utilizando-se DMF como solvente, as mesmas absorções são observadas para quantidades superiores a 90 % em massa de SPEEK. Este comportamento pode estar ocorrendo devido ao caráter básico do NMP que leva a uma interação forte com o SPEEK. Soluções 20 % em massa de NMP possuem pH igual a 9, enquanto que a mesma solução de DMF tem pH igual a 7. Os valores de pH dos solventes corroboram com os resultados das análises que indicam maior interação entre NMP e os grupos sulfônicos do SPEEK. Kalianguine e co-autores [53,54] mostraram que a transferência de prótons é fortemente afetada nas membranas de polieletrólitos [PEM] de SPEEK preparadas em DMF. Os autores mostraram através de ressonância magnética nuclear a interação por ligação de hidrogênio, conforme ilustra a Figura 18.

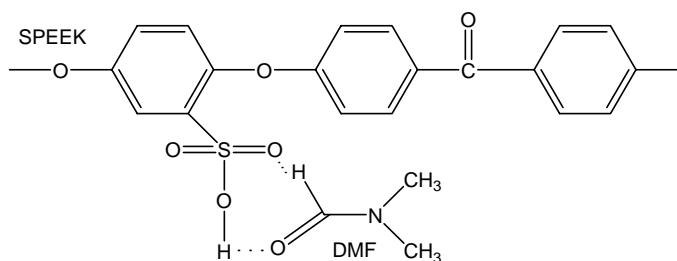


Figura 18: Possível configuração da interação por ligação de hidrogênio entre os grupos sulfônicos $-SO_3H$ e DMF, proposto por [53,54]

O solvente pode interferir nas propriedades finais do sistema significativamente conforme mostraram Liao e Levon [46] para a mistura de poliestireno 100% sulfonado [HSPS] com PANI. Obtendo a razão molar de 1:3 (PANI:HSPS) em clorofórmio valores de condutividade maiores do que para o sistema preparado nas mesmas proporções em NMP. A possível configuração da interação entre SPEEK e NMP é mostrada na Figura 19. No sistema

SPEEK/PANI os dois solventes interagem com os polímeros, porém DMF mostrou menor interferência na formação da estrutura condutora da PANI.

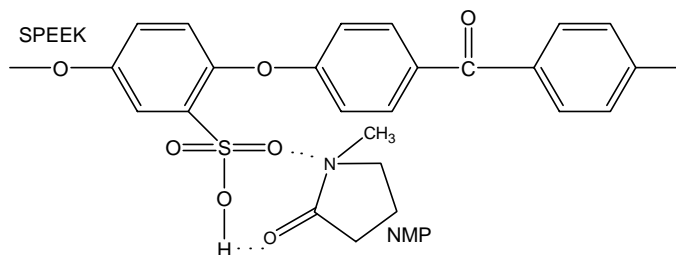


Figura 19: Possível configuração da interação por ligação de hidrogênio entre os grupos sulfônicos $-SO_3H$ e NMP

3.3.4 Membranas de SPEEK/PANI – grau de protonação

A condutividade eletrônica em sistemas que utilizam PANI como polímero condutor adquire valores ditos ótimos, quando dois átomos de nitrogênio por unidade de repetição da PANI são protonados, o que corresponde a um grau de protonação de 50%. Em princípio, ao misturar SPEEK, polímero com caráter ácido, e PANI-EB, tem-se a possibilidade de se obter uma das formas da PANI entre sal de esmeraldina e pernigranilina. Na Tabela 1 têm-se os resultados obtidos para as quantidades de N e S presentes nas amostras dos filmes, a troca iônica experimental (IEC), a troca iônica esperada (IEC_{esp}) e a diferença (IEC_{dif}) entre a troca iônica experimental e esperada. Para estimar o grau de protonação dos filmes de SPEEK/PANI foram feitas as seguintes considerações: (i) SPEEK 70 % sulfonado apresentou, nos resultados de análise elementar de CHNSO, 6,1 % de átomos de enxofre, (ii) PANI-EB apresentou, nos resultados de análise elementar, 15,4 % de átomos de nitrogênio capazes de receber próton. Desta forma, são necessários três mol de unidades SPEEK para protonar um mol de PANI. Isto corresponde a relação molar enxofre/nitrogênio [S/N] de 1,18 que ocorre quando todos os grupos sulfônicos forem efetivos. Utilizando esta relação é possível calcular o grau de protonação teórico para toda a faixa de composição. Estes valores estão representados na Figura 20 pela linha contínua, o ponto assinalado pelo símbolo + indica que a quantidade de 74 % em massa de SPEEK é necessária para protonar 50 % dos átomos de nitrogênio da PANI.

Tabela 1: Análise elementar, troca iônica e absorção de água dos filmes de SPEEK/PANI.

SPEEK/PANI		N (%) ^a molar %	S (%) ^a molar %	IEC (meq/g) ^b	IEC _{esp} (meq/g) ^c	IEC _{dif} ^d	Absorção de Água (%)
DMF	90/10	1,6	5,5	0,63	1,33	0,70	8,1
	86/14	2,2	5,2	0,59	1,28	0,69	9,4
	84/16	2,5	5,1	0,50	1,25	0,75	9,7
	83/17	2,6	5,1	0,47	1,24	0,77	10,5
	82/18	2,8	5,0	0,45	1,22	0,77	9,8
	70/30	4,5	4,3	0,12	1,06	0,94	11,2
NMP	95/5	0,8	5,8	1,16	1,42	0,26	1,2
	83/17	2,6	5,1	0,95	1,24	0,29	3,2

^a obtido por análise de CHNSO

^b titulação dos prótons trocados com NaOH

^c IEC esperado quando todos os grupos SO₃H participam da troca iônica

^d diferença entre IEC esperado e IEC obtido experimentalmente

Os pontos mostrados no gráfico da Figura 20 foram estimados a partir dos valores experimentais de IEC e valores estimados da seguinte forma: Foi considerada a relação percentual de átomos de enxofre para o SPEEK puro (6,1 %), o IEC (1,49 meg g⁻¹ SPEEK puro) e a razão molar enxofre/nitrogênio [S/N] de 1,18 para a protonação de dois átomos de nitrogênio por unidade de repetição da PANI. IEC_{esp} foi obtido considerando a não ocorrência de interações entre SPEEK e PANI, partindo-se do IEC experimental do SPEEK. O IEC_{dif} corresponde ao resultado da diferença entre o IEC_{esp} em que todos os grupos sulfônicos fazem a troca com os íons de sódio [Na⁺] e o IEC. Obtendo-se assim a quantidade efetiva dos grupos sulfônicos do SPEEK que interagiram com os átomos de nitrogênio básicos da PANI.

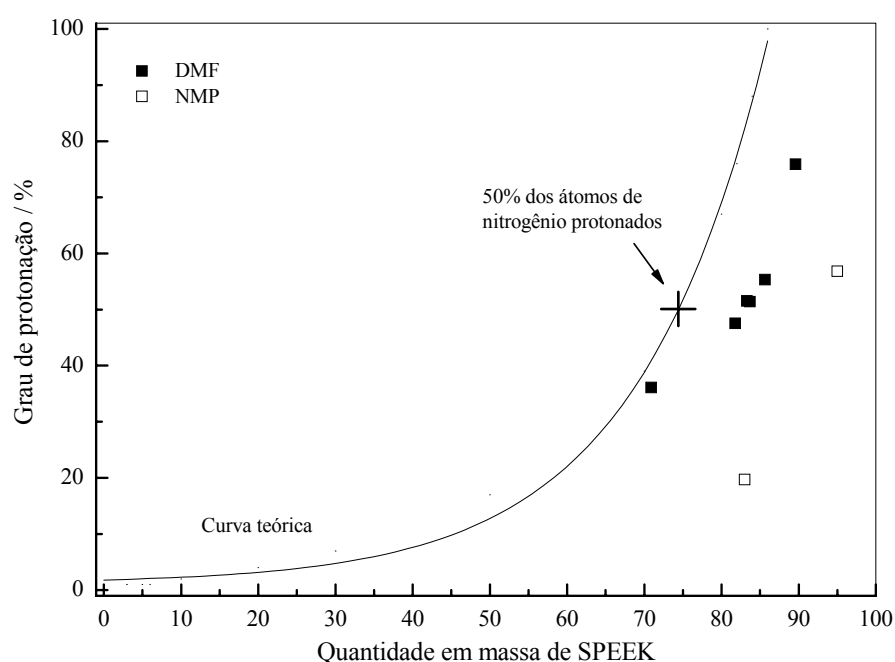


Figura 20: Grau de protonação do sistema SPEEK/PANI em função da quantidade em massa de SPEEK.

O grau de protonação para os filmes que foram preparados a partir de soluções em DMF se encontra mais próximo da curva teórica do que o valor para filmes preparados a partir de soluções em NMP. Estes dados mostraram que o solvente utilizado para o preparo das soluções afeta o grau de protonação. Para a obtenção de grau de protonação de 56 % são necessários 95/5 e 85/15 (m/m) [SPEEK/PANI] preparados respectivamente em NMP e DMF. Estes resultados estão em concordância com a análise dos resultados de espectroscopia na região do ultravioleta-visível obtidos em solução que mostraram a necessidade de 85 % em massa de SPEEK (em DMF) para protonar 50 % dos átomos de nitrogênio da PANI.

Geralmente dois átomos de nitrogênio são protonados em soluções ácidas para que se alcance a forma oxidada condutiva. Entretanto, com excesso do agente protonante pode ocorrer a protonação não somente da diimina quinóide, mas também da diimina benzênica. Barra e co-autores [55] estudaram PANI dopada com DBSA e mostraram através de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X [XPS], que todos os grupos diimina haviam sido protonados e que a quantidade de átomos de nitrogênio protonados havia aumentado devido ao fato de os grupos amina da PANI também terem sido protonadas, obtendo graus de protonação superiores a 50%. Os resultados do sistema SPEEK/PANI mostraram que a protonação foi efetiva. Por outro lado, já é de conhecimento que a protonação ácida é apenas um dos requisitos para o preparo de materiais condutores de elétrons. A fase condutora deve percolar através da matriz de SPEEK e o contra-íon se encontrar presente na estrutura.

3.3.5 Absorção de água

Os valores de absorção de água também podem ser relacionados com as interações entre os polímeros. Citando alguns exemplos da literatura como a formação do copolímero de interface no sistema poliamida-6/polipropileno/ polipropileno enxertado com anidrido maleico. O sistema sem compatibilizante tinha valores de absorção de água relativos a quantidade de poliamida-6 no sistema. Entretanto no sistema compatibilizado, com a formação do copolímero existe a redução significativa dos grupos aminos livres para fazer ligações de hidrogênio com a água [56,57]. Wilhem e co-autores [58] mostraram que ao fazer a mistura SPEEK/poli (éter sulfona) [PES] as absorções de água já não correspondiam as absorções esperadas para as quantidades de SPEEK contidas no sistema e justificaram com a formação de ligações cruzadas no sistema.

O SPEEK puro absorveu 64% de água e para as amostras do sistema em estudo SPEEK/PANI (meio DMF) foi observada a redução da absorção de água (Tabela 1) em relação a quantidade de SPEEK presente no sistema. A redução da absorção de água pode ser relacionada com a interação entre os grupos sulfônicos e átomos de nitrogênio dos grupos aminos e iminos da PANI. Os valores das absorções do sistema preparado a partir de soluções em NMP foram abaixo dos valores esperados para as quantidades de SPEEK presentes na composição da blenda. Da mesma forma em que o sistema obtido em NMP foi avaliado segundo o grau de protonação menos efetivo, pode-se observar que a absorção de água também foi inferior a do sistema obtido a partir de DMF. Os grupos sulfônicos por

interagirem com as moléculas do solvente NMP tornam-se menos acessíveis tanto para a interação com átomos de nitrogênio da PANI como para a interação com moléculas de água.

3.3.6 Condutividade protônica

A Figura 21 mostra a variação da condutividade protônica dos filmes SPEEK/PANI preparados em DMF em função da temperatura, com barra de erro para os resultados do filme de SPEEK. Os valores obtidos de condutividade protônica são altos, na ordem de magnitude utilizada em dispositivos eletroquímicos como células combustíveis. Os valores de condutividade protônica do SPEEK (SD 65%) encontrados na literatura são da ordem de 10^{-2} – 10^{-4} S cm^{-1} [59]. Para amostras com quantidades de PANI até 18 % em massa no sistema SPEEK/PANI, os valores de condutividade protônica encontram-se dentro da faixa de condutividade (barra de erro) obtida para o SPEEK puro. Significativa redução de condutividade é observada para PANI 33 % em massa provavelmente devido à separação macroscópica de fases.

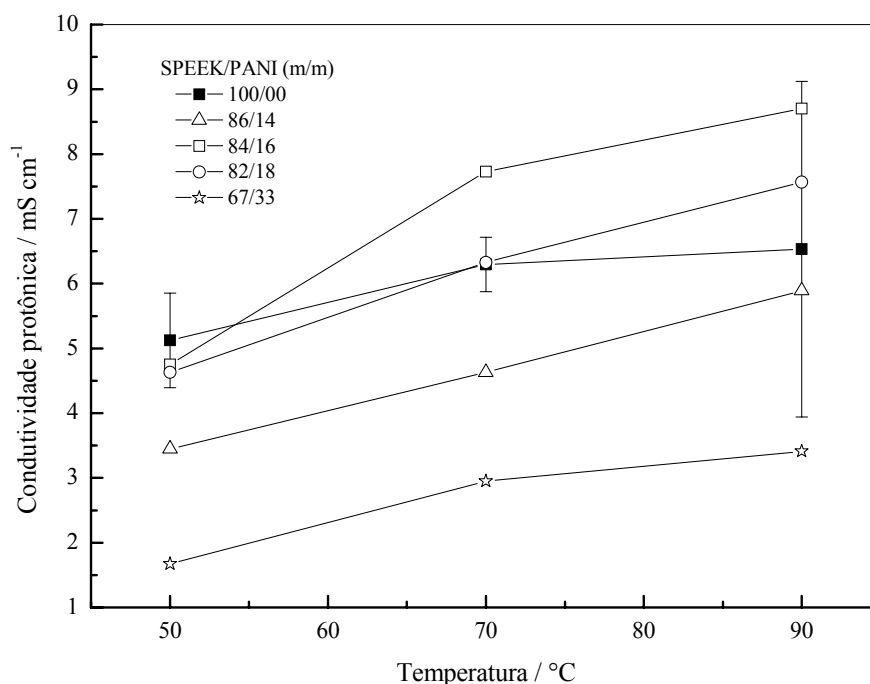


Figura 21: Condutividade protônica dos filmes do sistema SPEEK/PANI obtido a partir de soluções em DMF.

3.3.7 Condutividade eletrônica

As amostras submetidas as análises de condutividade eletrônica através do método quatro-pontas revelaram valores de condutividade baixos (Tabela 2), quando comparados as condutividades da PANI citadas na literatura. PANI dopada com ácido sulfônicos apresentaram valores entre 3,1 e 9,7 S cm⁻¹ [60], enquanto que ao utilizar polímeros sulfonados com graus de sulfonação altos apresentaram valores entre 10⁻⁴ e 0,20 S cm⁻¹ [47]. O resultado das medidas de condutividade eletrônica do sistema SPEEK/PANI, sugere que apesar de ter havido a mudança de coloração da solução de azul para verde após a adição de SPEEK à solução de PANI, nos filmes SPEEK/PANI a forma sal de esmeraldina se encontrou em baixa concentração.

Tabela 2: Condutividade eletrônica do sistema SPEEK/PANI obtidos a partir de soluções em DMF ou NMP.

	Filmes de SPEEK/PANI	Condutividade eletrônica (10 ⁻⁷ S cm ⁻¹)
DMF	95/5	4,2
	90/10	2,1
	85/15	14,0
NMP	95/5	22,0
	90/10	3,1
	85/15	3,5

3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias da secção transversal dos filmes de SPEEK/PANI de concentrações 90/10 e 84/16 m/m são mostradas nas micrografias (a) e (b) da Figura 22, respectivamente. Na matriz de SPEEK as partículas de PANI estão homoganeamente dispersas, porém não foi observada a percolação do polímero condutor eletrônico. As micrografias são características de membranas densas.

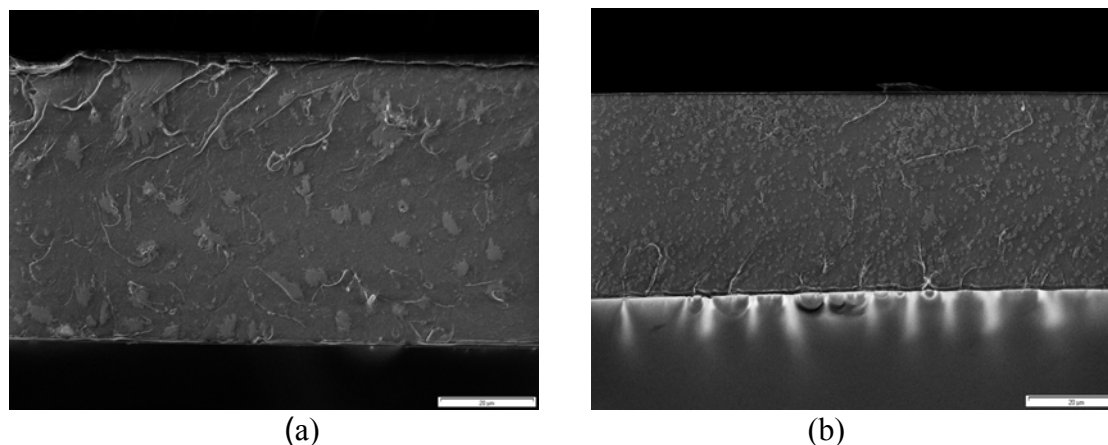


Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra SPEEK/PANI (m/m): (a) 90/10 e (b) 84/16.

3.3.9 Separação de gases

O efeito da adição de polianilina na matriz de SPEEK foi estudado ao avaliar os coeficientes de permeabilidade, difusão e solubilidade (Tabela 3). Observou-se o aumento do coeficiente de permeabilidade dos gases estudados para as blendas quando comparados a membrana de SPEEK pura. Ao comparar as composições 82/18 e 96/04 m/m SPEEK/PANI (solvente DMF), observou-se que a permeabilidade a gases do sistema 82/18 é maior do que das membranas do sistema 96/04. No sistema 82/18 a interação entre os polímeros é menos intensa do que no sistema 96/04 onde o grau de protonação da PANI é alto, conforme já foi mostrado na discussão do grau de protonação, página 52. Os grupos sulfônicos estão mais comprometidos no sistema 96/04, diminuindo a mobilidade das macromoléculas, menor volume livre, menor permeabilidade aos gases. Smitha e co-autores [61] mostraram que o grau de sulfonação diminui a temperatura de transição vítrea e, conseqüentemente, aumenta o volume livre. Para o sistema SPEEK/PANI pode-se dizer que quanto mais comprometidos os grupos sulfônicos com os átomos de nitrogênio da PANI menor a permeabilidade dos gases que não interagem com a estrutura polimérica da membrana.

O coeficiente de permeabilidade aos gases O_2 e CO_2 , foi maior para a membrana de PANI pura, mostrando que o aumento da permeabilidade a O_2 e CO_2 na blenda se deve à adição de PANI na matriz de SPEEK. A Figura 23 mostra o gráfico do coeficiente de difusão ou coeficiente de solubilidade da membrana em função dos gases estudados. Observou-se que o coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho das moléculas gasosas a serem

permeadas e que o coeficiente de solubilidade aumenta com o aumento do tamanho das moléculas gasosas a serem permeadas. Os coeficientes de difusão e solubilidade dos gases CO_2 e O_2 (Tabela 3) são maiores para a mistura 96/04 do que para a composição 82/18 m/m SPEEK/PANI, indicando que protonação da PANI tem influência na maior ou menor solubilidade dos gases CO_2 e O_2 .

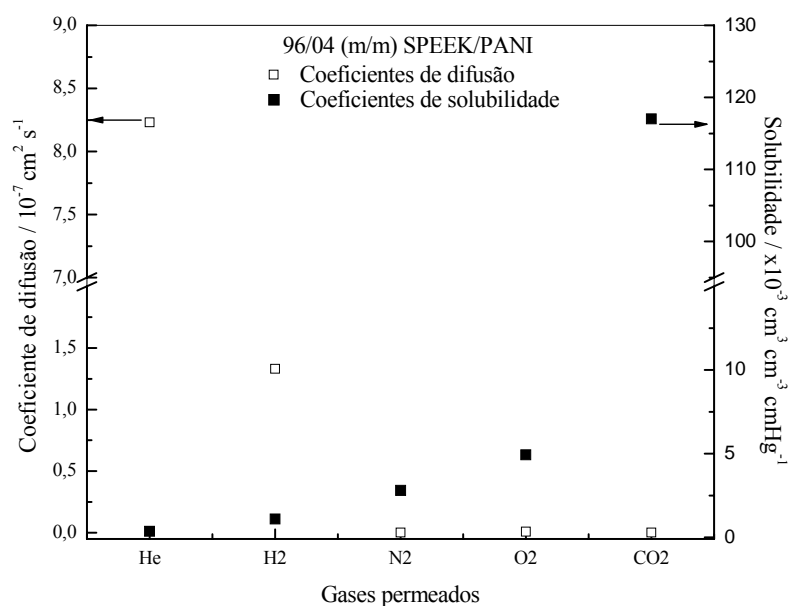


Figura 23: Gráfico dos coeficientes de difusão (ordenada à esquerda) e coeficientes de solubilidade (ordenada à direita) em função do tamanho do gás permeado para a membrana de composição 96/04 SPEEK/PANI (m/m).

A seletividade das membranas apresentou resultados significativos para H_2/N_2 , O_2/N_2 e CO_2/N_2 , as blendas apresentaram seletividade superior as membranas dos polímeros puros. Em relação a membrana de SPEEK puro a seletividade aos gases aumentou com a adição de PANI no sistema SPEEK/PANI. A seletividade (H_2/N_2 , H_2/O_2 e H_2/CO_2) da composição 82/18 e seletividade (H_2/CO_2) da composição 96/04 SPEEK/PANI (m/m) foram superiores ao membranas dos polímeros puros. Ao variar a protonação da PANI a membrana pode ter a seletividade aumentada a H_2 em relação a CO_2 .

Tabela 3: Coeficiente de permeabilidade, seletividade, coeficiente de difusão e coeficiente de solubilidade de gases puros para as membranas dos polímeros puros e blendas [SPEEK/PANI].

Membrana	Permeabilidade (Barrer)					Seletividade				
	H ₂	He	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /O ₂	H ₂ /CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
0/100	1,63	1,74	0,45	0,081	0,014	116	20	3,6	5,8	32
82/18	2,86	3,94	0,44	0,052	0,0053	540	55	6,5	9,8	83
96/04	1,42	1,42	0,161	0,042	0,0035	263	34	8,8	12	46
100/0	0,72	1,28	0,067	0,020	0,0050	144	36	10,7	4	13,4

Membrana	Difusão (10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹)					Solubilidade (10 ⁻³ cm ³ cm ⁻³ cmHg ⁻¹)				
	H ₂	He	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	He	CO ₂	O ₂	N ₂
0/100	4,04	30	0,0145	0,056	0,0169	0,41	0,057	30,8	1,45	0,67
82/18	3,56	2,30	0,00056	0,0026	0,00065	0,80	0,17	79,0	2,13	0,82
96/04	1,33	8,23	0,00138	0,0085	0,0013	1,09	0,358	117	4,93	2,80
100/0	3,18	0,946	0,00168	0,0148	0,0031	0,25	0,053	16,6	0,77	1,34

3.3.10 Calorimetria diferencial de varredura e análise termomecânica

Os polímeros, após a sulfonação, geralmente tem suas temperaturas de transição vítrea (T_g) aumentadas, relacionando com o aumento da quantidade do amorfismo. PEEK é um polímero semi-cristalino, com T_m em 345 °C e T_g em 150 °C, após a sulfonação, SPEEK é amorfo com T_g variando entre 200 e 220 °C dependendo do grau de sulfonação. O SPEEK (SD = 70%) utilizado neste trabalho apresentou T_g em 206 °C. Xing e colaboradores [62] atribuem o acréscimo na T_g a forte interação entre grupos sulfônicos acarretando a formação de ligações cruzadas. Convém citar alguns polímeros que apresentam comportamento diferente, como pode ser observado nos seguintes exemplos: poliestireno, poli(carbonato), poli(óxido de fenila), poli(sulfona), antes da sulfonação tem T_g igual a 87, 147, 145 e 185 °C respectivamente, após a sulfonação a T_g dos polímeros reduziu para 30, 120, 114 e 140 °C. Esta redução da T_g pode ser relacionada às mudanças estruturais dos polímeros após a sulfonação. Quanto maior o grau de sulfonação, maior o volume livre e a redução da T_g pode ser relacionada ao aumento da cristalinidade do sistema [61]. Na Tabela 4, a T_g das membranas aumenta dentro do intervalo de composição em que foi observada a interação (concentrações de SPEEK superiores a 85 % em massa). O volume livre (V_f) foi obtido através das curvas de TMA, e mostrou que o V_f é maior nas membranas do sistema SPEEK/PANI do que na membrana de SPEEK. Apesar de haver menos grupos sulfônicos na composição 82/18, o volume livre é maior e o grau de protonação da PANI abaixo de 50%, mostrando que a modificação da membrana de SPEEK com PANI quando a interação é menor a T_g aproxima-se da T_g do SPEEK puro.

Tabela 4: Valores de temperatura de transição vítrea, percentual de enxofre e volume livre para as membranas do sistema SPEEK/PANI.

SPEEK/PANI ^a	T_g / °C ^b	% S ^c	V_f / cm ³ g ⁻¹ ^d
82/18	198	5,0	0,174
86/14	210	5,3	0,166
90/10	223	5,5	0,136
95/5	220	5,8	0,142
100/0	206	6,1	0,134

^a proporções em massa (m/m)
^c análise elementar CHNSO
^b DSC
^d TMA

3.3.11 Degradação Térmica

A estabilidade térmica das membranas dos polímeros puros e blendas foi estudada por análise termogravimétrica (TG) e as curvas de TG obtidas são mostradas na Figura 25. A partir das curvas de TG e das respectivas derivadas foram obtidos os valores mostrados na Tabela 5. O primeiro estágio de decomposição do SPEEK na faixa de temperatura 230-420 °C é caracterizado pela eliminação dos grupos sulfônicos [22,63,64] e após 420 °C inicia-se a decomposição da cadeia principal. A curva de análise termogravimétrica da PANI mostrada na Figura 25, apresenta dois estágios de decomposição e estabilidade térmica para temperaturas até 287 °C. A estabilidade térmica da PANI depende do agente dopante utilizado. PANI dopada com HCl apresenta a primeira perda de massa em 60 °C. Por outro lado, PANI dopada com ácido fórmico mostra perda de massa entre 200 – 300 °C [51]. Entretanto, ao utilizar poliácidos como dopantes da PANI a primeira perda de massa por decomposição ocorreu a temperaturas superiores a 200 °C, cita-se como exemplo os seguintes dopantes: ácido poliacrílico [65], ácido canfor sulfônico [66] e ácido dodecil benzeno sulfônico [67,68]. Para o sistema SPEEK/PANI todas as amostras apresentaram estabilidade térmica superior a 230 °C (~20 °C superior à perda de massa da membrana de SPEEK) e a quantidade de resíduo sólido a 700 °C aumentou com o acréscimo de PANI no sistema.

Ao analisar a perda de massa na temperatura de 300 °C (Tabela 5) observou-se para todas as composições do sistema SPEEK/PANI o decréscimo na perda de massa com a adição de SPEEK. Desta forma, sugere-se que a protonação da PANI com SPEEK, que ocorre pela interação entre os grupos sulfônicos do SPEEK e átomos de nitrogênio da PANI, retarda a decomposição dos grupos sulfônicos. Quanto maior a dopagem, mais estável termicamente torna-se o sistema. Por outro lado, acredita-se que para a composição 71/29 m/m [SPEEK/PANI], por ter havido separação de fases macroscópica, a temperatura de início de decomposição caiu para 231 °C, temperatura obtida para SPEEK puro.

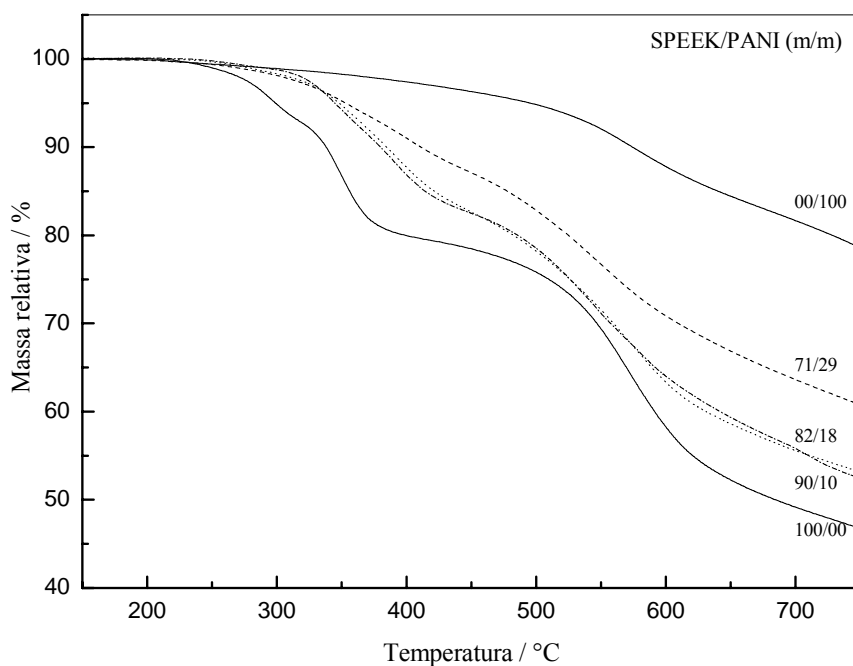


Figura 25: Curvas de TG para as membranas dos polímeros puros e blends.

A evolução dos gases durante a decomposição dos filmes de SPEEK puros foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 26), que mostraram para a temperatura de 240 °C a ocorrência das bandas de absorção em $1370 - 1340 \text{ cm}^{-1}$ e $1165 - 1125 \text{ cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas a deformações simétricas e assimétricas do SO_2 caracterizando a degradação dos grupos sulfônicos no sistema.

A 480 °C as bandas de absorção dos grupos sulfônicos desapareceram e bandas em $3090 - 3050 \text{ cm}^{-1}$ relacionadas a C-H de anel aromático surgem, indicando o início da degradação da cadeia principal.

Em 600 °C as absorções em 2176 e 2111 cm^{-1} relacionadas ao aparecimento de CO indicam a decomposição da cadeia principal.

Tabela 5: Valores obtidos a partir das curvas da TG e DTG.

SPEEK/PANI m/m	TID ^a (°C)	Perda de massa (%) a 300°C	Estágios de decomposição	Faixa de temperatura (°C)	T ^b (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo sólido (%) a 700°C
100/00	230	5,2	I	230 – 420	330	22,5	49,3
			II	420 – 723	573	31,4	
90/10	244	1,2	I	244 – 447	380	17,3	55,7
			II	447 – 692	556	26,3	
			III	692 – 851	770	8,6	
82/18	257	1,7	I	257 – 450	382	16,9	55,6
			II	450 – 727	573	28,5	
			III	727 – 855	765	5,3	
70/30	231	1,9	I	290 – 446	360	11,6	63,6
			II	446 – 743	549	26,2	
			III	743 – 860	761	5,4	
00/100	287	1,1	I	287 – 679	573	16,4	81,7
			II	679 – 862	779	2,7	

^aTID – Temperatura inicial de decomposição

^bT – Temperatura obtida a partir da derivada da TG

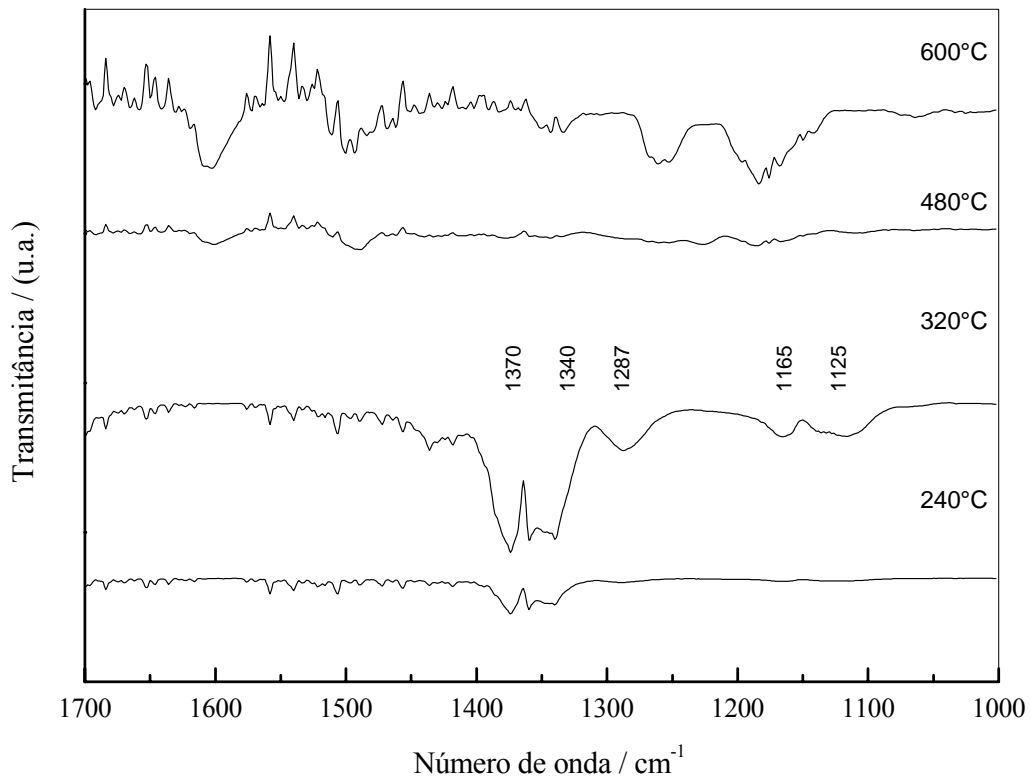


Figura 26: FTIR dos gases coletados durante a degradação das membranas de SPEEK, em atmosfera inerte no forno tubular acoplado ao espectrômetro de infravermelho.

A Figura 27 mostra os espectros na região do infravermelho dos gases eliminados durante a decomposição da membrana de PANI. Observaram-se em 440 °C as bandas de absorção em 1615, 1498, 1280 and 1180 cm^{-1} , relacionadas à deformação do anel diimina quinóide, deformação do anel diamina benzenóide e ao modo de vibração C-N ligado ao anel quinóide [69]. É interessante observar que as bandas de absorção do anel diimina quinóide (1615 cm^{-1}) e anel diamina benzenóide (1498 cm^{-1}) possuem intensidades iguais, características de PANI-EB. O espectro de FTIR dos gases de decomposição da PANI a 700 °C apresenta absorções em 963, 929, 762 e 670 cm^{-1} relacionados ao segundo estágio de decomposição da PANI indicando a decomposição da cadeia principal. As intensidades das absorções dos anéis diimina quinóide e diamina benzenóide diminuem. Também são observadas as absorções da banda dupla de CO em 2176 e 2111 cm^{-1} característica da decomposição da cadeia principal em polímeros.

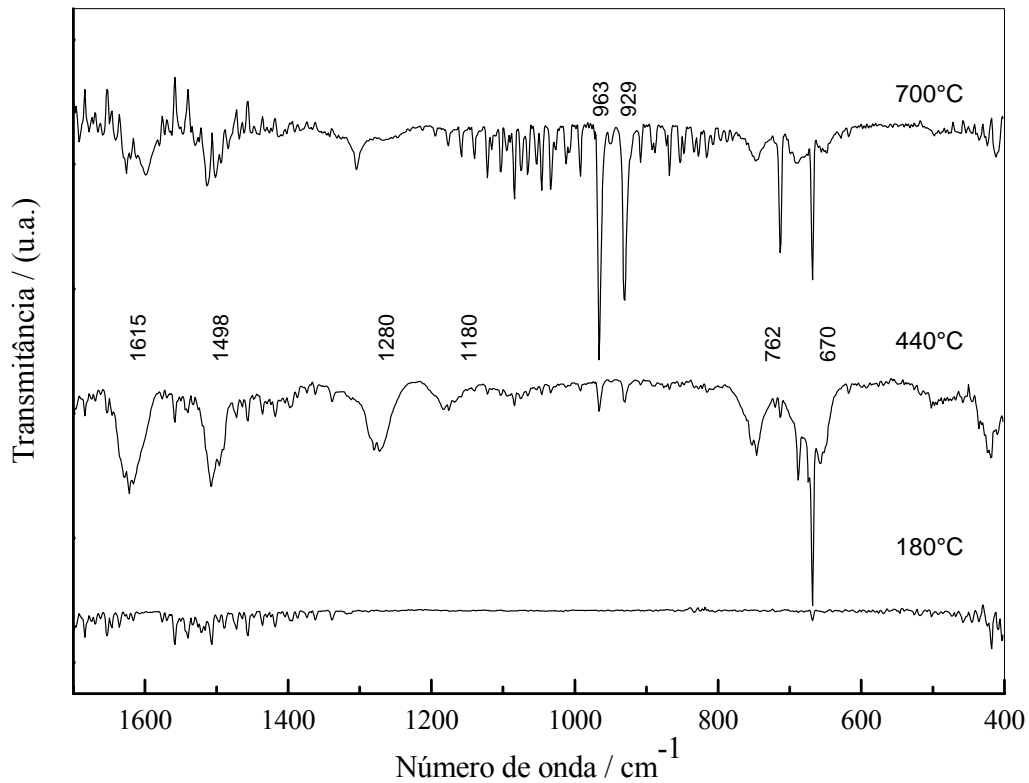


Figura 27: FTIR dos gases coletados durante a degradação das membranas de PANI, em atmosfera inerte no forno tubular acoplado ao espectrômetro de infravermelho.

Os espectros de infravermelho dos produtos de degradação gasosos das amostras das blendas SPEEK/PANI, com composição 86/14 (m/m) são mostrados na Figura 28. Em 250 °C é possível observar as absorções na região 1300-1350 cm⁻¹ e 1140-1160 cm⁻¹ atribuídas a SO₂ assimétrico e SO₂ simétrico do grupo sulfônico. Em 450 °C são observadas as vibrações do anel diimina quinóide e anel diamina benzenóide 1603 e 1497 cm⁻¹, respectivamente, característicos da PANI deprotonada. A partir de 550 °C surgem absorções características da decomposição da cadeia principal, como as vibrações CO (2170 cm⁻¹), C-H (1470 cm⁻¹), =CH₂ fora do plano (670 cm⁻¹).

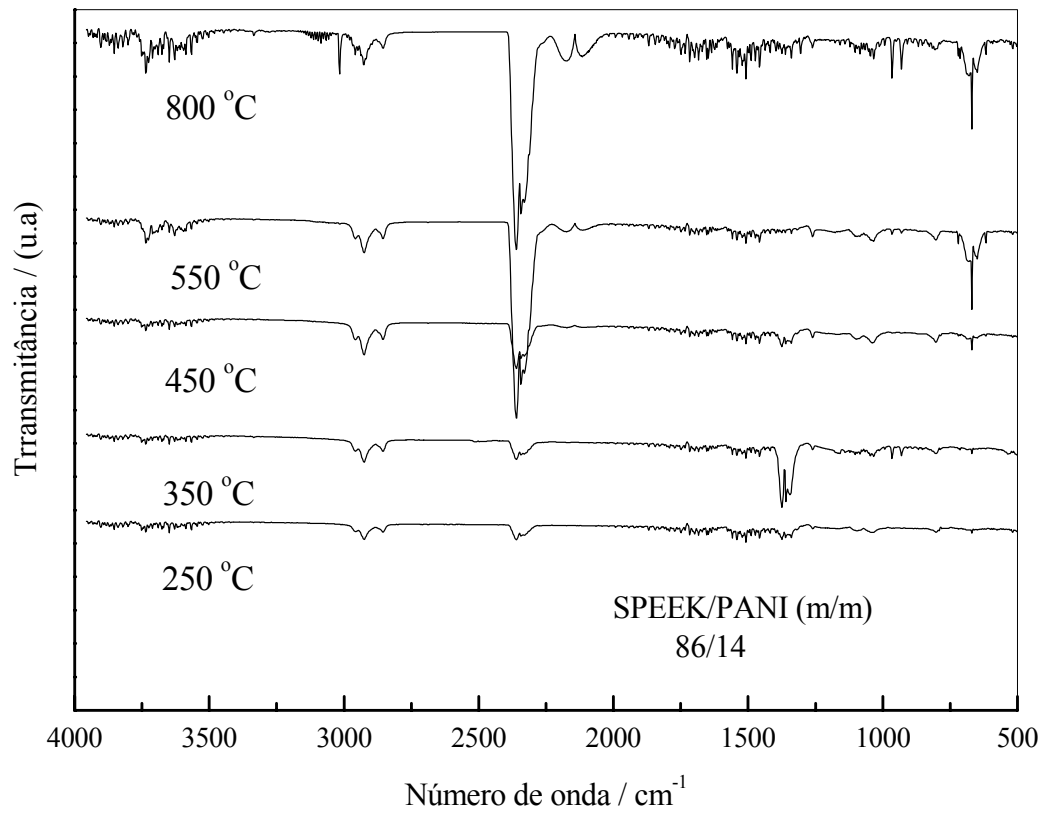


Figura 28: Espectros de infravermelho dos produtos de decomposição gasosos da amostra SPEEK/PANI, composição 86/14 (m/m), nas diferentes temperaturas inseridas na figura.

3.4 Conclusões Método I

O sistema SPEEK/PANI obtido por dissolução em solvente comum possibilitou a obtenção de membranas densas para separação de gases.

A protonação da PANI com SPEEK, polieletrólito ácido, foi verificada através de ensaios de espectroscopia na região do ultravioleta-visível.

O grau de protonação foi obtido através de dados da análise elementar (CHNSO) e da capacidade de troca iônica, observou-se que para a obtenção de 56% dos átomos de nitrogênio da PANI são requeridos 95% ou 85% de SPEEK em massa ao utilizar NMP ou DMF, respectivamente.

A avaliação dos resultados do grau de protonação, absorção de água dos filmes e espectroscopia na região do ultravioleta-visível mostrou que a interação polímero-solvente é mais forte para SPEEK-NMP do que para SPEEK-DMF.

O sistema SPEEK/PANI apresentou condutividade eletrônica da ordem de 10^{-7} S cm^{-1} e condutividade protônica suficiente para o uso em células combustíveis, na ordem de 10^{-3} S cm^{-1} .

Os resultados da separação de gases mostraram que as membranas do sistema SPEEK/PANI apresentaram permeabilidades para os gases analisados superiores às permeabilidades das membranas obtidas a partir dos polímeros puros;

A seletividade a hidrogênio apresentou valores expressivos e convém destacar que as variações na protonação da PANI alteram a seletividade H_2/CO_2 .

A interação entre os polímeros SPEEK e PANI favorece um aumento da estabilidade térmica das membranas (aproximadamente 20 °C) quando comparadas às membranas de SPEEK.

4. Sistema SPEEK/PANI preparado através da síntese de polianilina na matriz de SPEEK

4.1 Resumo

Neste capítulo é descrita a metodologia de obtenção de membranas de condução mista para o sistema SPEEK/PANI, a partir da polimerização de PANI na matriz de SPEEK. Variáveis de síntese como acidez, sangramento do monômero, tempo de adição do agente oxidante, relação monômero-agente oxidante (K) e segunda dopagem com HCl 1 mol L⁻¹ foram avaliados. Observou-se na síntese convencional de PANI com HCl (sem SPEEK) que a acidez influencia a obtenção de melhores rendimentos da reação e a obtenção da PANI-ES. Porém para a síntese de PANI na matriz de SPEEK foi possível observar a formação da PANI-ES através das absorções características na região do infravermelho. Para composições com 86 % em massa de SPEEK a condutividade eletrônica foi da ordem de $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ e após a segunda dopagem com HCl 1 mol L⁻¹ alcançou valores de $4,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. A condutividade protônica foi na ordem de magnitude utilizada em dispositivos eletroquímicos como células combustíveis. A percolação da PANI através da matriz de SPEEK foi observada por microscopia eletrônica de varredura. A seletividade da blenda 86/14 [SPEEK/PANI] para H₂/N₂; H₂/O₂; H₂/CO₂ e H₂/CH₄ teve valores significativos (292, 31, 6,8 e 613, respectivamente), observando-se que a variação do grau de protonação influencia significativamente a seletividade da membrana. O sistema mantém-se estável termicamente até 250 °C.

4.2 Objetivo

Obtenção de membranas de condução mista do sistema SPEEK/PANI, preparadas a partir da síntese de polianilina na matriz de SPEEK.

Objetivos específicos propostos:

- Determinação dos parâmetros da síntese de PANI na matriz de SPEEK, como tempo de adição de agente oxidante, acidez, sangramento do monômero, tempo de intumescimento da membrana SPEEK/ANI e relação monômero-agente oxidante (K);
- Avaliação da eficiência da protonação da PANI com SPEEK;
- Caracterização das condutividades protônica e eletrônica;
- Avaliação das propriedades de separação de gases;
- Verificação da estabilidade térmica do sistema.

4.3 Método – II: sistema SPEEK/PANI preparado através da síntese de polianilina na matriz de SPEEK

Foi realizada a modificação da metodologia de obtenção da membrana SPEEK/PANI para obter maiores valores de condutividade eletrônica. Ao preparar a membrana SPEEK/hidrocloreto de anilina [ANI] após secagem a membrana foi intumescida em água e adicionado o agente oxidante.

O mecanismo de obtenção da PANI proposto por Wey e colaboradores [70] (Figura 29) sugere a formação do dímero através da oxidação da anilina como etapa dominante. Assim que o dímero é formado ele é facilmente oxidado a forma diimina quinóide (estrutura-d), envolvendo a retirada de 2 elétrons. Após a formação do cátion nitrenium (estrutura-e), dois caminhos competitivos ocorrem. O caminho 1 predomina no início da reação, pois a concentração de anilina ainda é alta e cineticamente preferencial devido a diferença entre os potenciais de oxidação da anilina e do polímero que está sendo formado. O caminho 2 ocorre quando a anilina já foi consumida, ocorrendo a dopagem da PANI.[70]

4.3.1 Parâmetros de síntese – sangramento de monômero

Ao iniciar a síntese da polianilina na matriz de SPEEK, foi observada visualmente a formação de partículas de coloração azulada na solução, surgindo a hipótese de estar ocorrendo o sangramento do monômero para a água (solução na qual a membrana era mantida para o intumescimento).

Sabendo-se que soluções aquosas de hidrocloreto de anilina possuem absorção em 280 nm, foi feita uma curva de calibração observando a intensidade da absorção em 280 nm em função de diferentes concentrações de soluções de hidrocloreto de anilina em água. Amostras do banho de intumescimento do filme SPEEK/ANI foram coletadas e analisadas no espectrômetro na região do ultravioleta em função do tempo. A Figura 30, mostra a perda de massa de ANI do filme SPEEK/ANI (proporção inicial 80/20 m/m) em função do tempo de imersão do filme no banho de intumescimento. Para a membrana 80/20 [SPEEK/ANI] a perda de massa de monômero para o banho de intumescimento tendeu a estabilizar em aproximadamente 4 %. As membranas preparadas a partir de 60/40 m/m SPEEK/ANI apresentaram perda de 24% em massa de monômero. Com base nas quantidades de hidrocloreto de anilina remanescentes na membrana calculou-se a quantidade de agente oxidante necessária para a obtenção do parâmetro K próximos a unidade. K relaciona quantidade de monômero e agente oxidante, já comentado na revisão bibliográfica página 31, Equação 2.

Análise elementar de CHNSO permitiu a confirmação dos resultados de perda de massa obtidos por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. A partir das quantidades de átomos de enxofre obtidos por análise elementar nos filmes do sistema SPEEK/PANI, Tabela 6, calculou-se a quantidade de SPEEK na mistura, utilizando a relação de que SPEEK 70 % sulfonado possui 6,1 % de átomos de enxofre, obtida teoricamente através da estrutura da unidade monomérica do SPEEK.

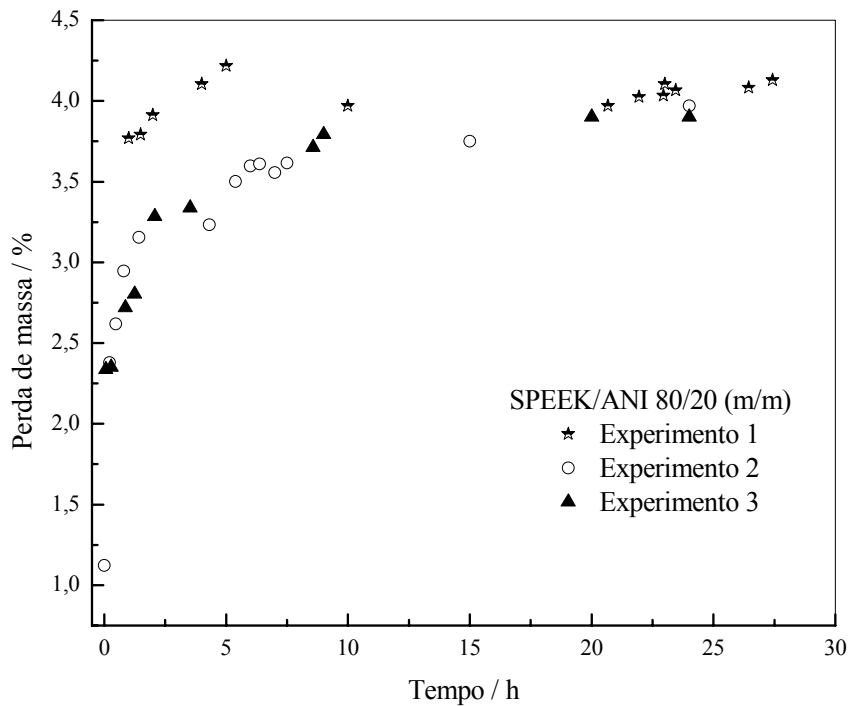


Figura 30: Sangramento do monômero para o banho de intumescimento da membrana: gráfico da perda de massa do monômero para o banho em função do tempo.

A composição final da membrana obtida por análise elementar mostra a mesma relação de diminuição de PANI observada no acompanhamento do sangramento do monômero por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Foi verificada a tendência de retenção máxima de monômero na matriz de SPEEK em aproximadamente 16 % m/m. A influência do parâmetro K se reflete no rendimento da reação de síntese de PANI, onde se observou que ao aproximar-se da unidade tem-se maiores rendimentos. Esta influência foi mais significativa para o sistema de composição inicial 80/20 do que no sistema 60/40 (m/m) [SPEEK/ANI]. Outros trabalhos encontrados na literatura mostram a tendência de maiores rendimentos e melhores propriedades de condutividade eletrônica para K próximos a unidade [29-31,71,72].

Tabela 6: Composições iniciais das membranas SPEEK/ANI, análise elementar, parâmetro K, composição final das membranas SPEEK/PANI e rendimento da reação.

Composição inicial (m/m)	Molar %				Composição final (m/m)	Rendimento (%)
	S	N	S/N	K		
80/20	5,1	2,4	2,1	0,8	84/16	77,7
80/20	5,0	2,6	2,0	1,0	84/16	81,6
80/20	5,1	2,3	2,2	1,5	84/16	74,2
60/40	5,1	2,4	2,1	0,8	85/15	38,7
60/40	5,1	2,4	2,1	1,0	85/15	39,5
60/40	5,1	2,4	2,1	1,5	85/15	38,2

Composição da membrana SPEEK/PANI m/m

4.3.2 Parâmetros de síntese – acidez

A síntese convencional de PANI a partir de hidrocloreto de anilina e persulfato de amônio sem utilizar SPEEK, foi inicialmente testada com diferentes quantidades de HCl. A síntese foi acompanhada através de medidas de potencial de circuito aberto (E_{oc}) em função do tempo, Figura 31. Observou-se que o máximo potencial alcançado é de $0,71 V_{ECS}$, apontado pela letra “A” inserida na figura, o intervalo entre A e B indica a precipitação do polímero. A literatura [29-31] sugere que polianilina na forma *pernigranilina* analiticamente pura é obtida quando o potencial máximo for próximo a $0,75 V_{ECS}$. A *pernigranilina* obtida age como oxidante polimerizando o monômero residual e ao mesmo tempo sofre redução ao estado *esmeraldina* [29-31]. Na Figura 31 observa-se que quanto mais ácido o meio no qual a síntese é realizada um potencial maior é alcançado e maiores são as possibilidades de obter um polímero com características de condução eletrônica.

SPEEK é um polieletrólito ácido quando intumescido e como já foi mostrado para as membranas obtidas em solvente comum, secção 3.3.1, é possível dopar PANI com SPEEK. Porém é necessário observar se a membrana composta por hidrocloreto de anilina na matriz de SPEEK intumescida e persulfato de amônio possibilitam a síntese da PANI na forma condutora.

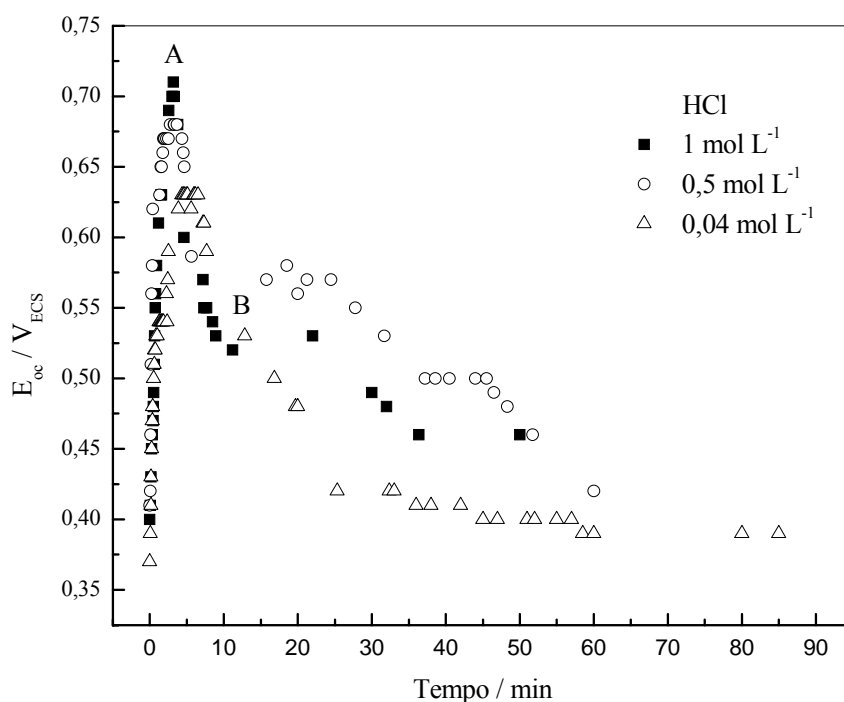


Figura 31: Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo da síntese da polianilina. Condições de síntese: $K = 1$, temperatura $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e lenta adição da solução de persulfato de amônio.

4.3.3 Parâmetro de síntese: dopagem da PANI – FTIR

A partir das estruturas das unidades monoméricas dos polímeros SPEEK e PANI, sabe-se que são necessárias 3 unidades monoméricas de SPEEK (SD 70%) para dopar 1 unidade monomérica de PANI, correspondendo a uma relação $[S/N]$ de 1,18. As proporções de SPEEK/PANI utilizadas neste trabalho apresentam relação S/N superior a 1,18 (Tabela 6). A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para verificar a ocorrência da dopagem da PANI com SPEEK.

Amostras de PANI pura apresentaram as bandas de absorção características na região do infravermelho da forma base esmeraldina [PANI-EB] em 1584 , 1500 , 1158 , e 832 cm^{-1} , atribuídas respectivamente a vibração de deformação do anel de diimina quinóide (N=Q=N), vibração de deformação do anel benzenóide (N-B-N), modo vibracional de N=Q=N, e vibração de estiramento para dentro e fora do plano do C-H nos anéis para-substituídos, de acordo com a literatura [73-75]. O espectro da membrana de SPEEK pura igualmente apresentou as absorções características em 1647 cm^{-1} , absorção do grupo carbonila, 1493 cm^{-1} , absorção dos grupos aromáticos (C-C), 1081 cm^{-1} , vibração simétrica oxigênio-

enxofre (O=S=O). Estas bandas de absorção correspondem às vibrações obtidas na literatura [62,76].

Os espectros na região do infravermelho da faixa que compreende 1750 e 1350 cm^{-1} são mostrados na Figura 32. O espectro de infravermelho da blenda (84/16 SPEEK/PANI m/m), Figura 32-b, mostrou a ocorrência da sobreposição de absorções dos polímeros puros. Para obter maiores evidências da dopagem/ protonação da PANI uma detalhada verificação dos espectros de infravermelhos foi realizada, através da desconvolução Gaussiana dos espectros na região do infravermelho dos polímeros puros e misturas.

A tendência é de que a interação ocorra entre os grupos sulfônicos do SPEEK e átomos de nitrogênio da PANI. Os grupos carbonila do SPEEK não devem participar de interações com a PANI. A razão das áreas relativas a vibração do grupo carbonila (C=O, 1647 cm^{-1}) e vibrações do anel aromático (C-C, 1596 cm^{-1}) pertencentes ao SPEEK (Figura 32-c) apresentou o valor correspondente a 0,70.

Ao identificar no espectro desconvoluído da mistura (Figura 32-b) as mesmas absorções 1641 e 1589 cm^{-1} , a razão entre as áreas foi de 0,69, indicando que as atribuições das vibrações e a desconvolução foram corretamente aplicadas. Assim pode-se atribuir a absorção em 1574 cm^{-1} na blenda à vibração do anel diimina quinóide, registrando-se o deslocamento de 10 cm^{-1} em relação a absorção da vibração do anel diimina quinóide (1584 cm^{-1}), que pode ser relacionado com a protonação da PANI [66,77].

O deslocamento da banda caracterizada como diamina benzenóide de 1503 cm^{-1} na PANI-EB para 1547 cm^{-1} na blenda é indicativo da formação da PANI na forma de sal de esmeraldina, ou seja a PANI condutora.

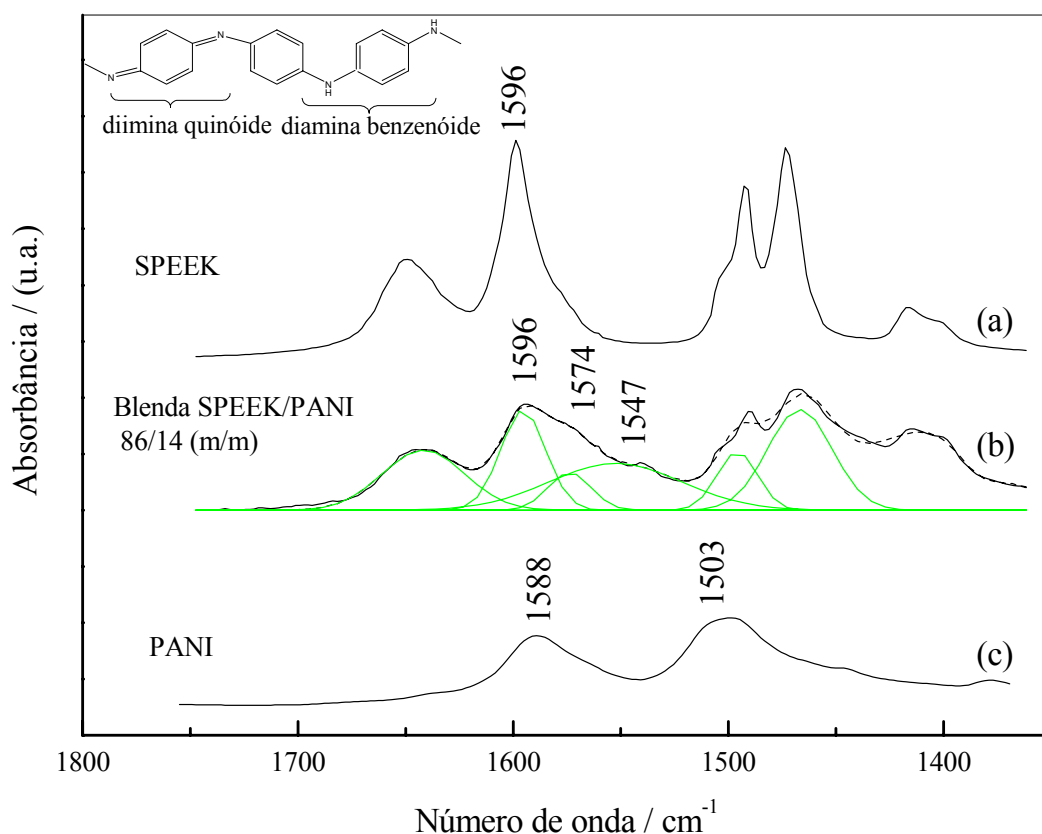


Figura 32: Espectro na região do infravermelho das membranas SPEEK/PANI obtidos na faixa de 1750 a 1350 cm^{-1} . As composições de SPEEK/PANI (m/m): (a) 100/00, (b) 84/16 e (c) 00/100.

A Figura 33 mostra a faixa de número de onda entre 1375 e 950 cm^{-1} para os polímeros puros e mistura. Ao comparar o espectro obtido para a mistura (Figura 33-b) com os espectros dos polímeros puros (Figura 33 a e c) é possível apontar as seguintes bandas de absorção 1180, 1157, 1137, 1115, 1062 cm^{-1} que estão relacionadas a interação dos grupos sulfônicos do SPEEK com os átomos de nitrogênio da PANI. A absorção em 1180 cm^{-1} é tipicamente obtida para ânions sulfato [78], a banda intensa entre 1157 e 1137 cm^{-1} é atribuída a estrutura imina protonada [21], 1120 cm^{-1} é característico do estiramento no plano (modo vibracional de $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$, e $\text{B}-\text{N}^+\text{H}-\text{B}$) que é formado durante a protonação [79] e 1062 cm^{-1} como polianilina sulfonada [73].

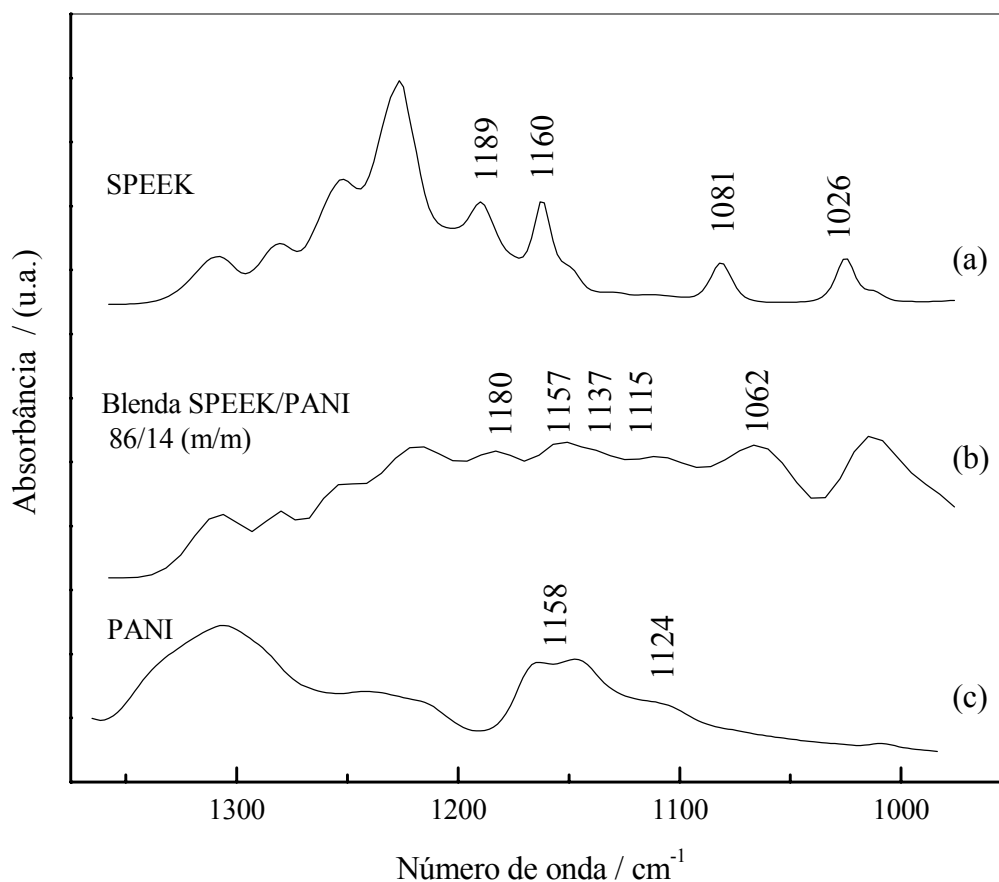


Figura 33: Espectro na região do infravermelho das membranas SPEEK/PANI obtidos na faixa de 1375 a 950 cm^{-1} . As composições de SPEEK/PANI (m/m): (a) 100/00, (b) 84/16 e (c) 00/100.

O deslocamento de 9 cm^{-1} da banda de absorção em 1189 cm^{-1} (SPEEK puro) para 1180 cm^{-1} (mistura SPEEK-PANI) característica do ânion sulfato foi observado. A razão entre as áreas das absorções em 1189 e 1255 cm^{-1} apresentou o valor de 0,98 e a razão entre as mesmas absorções na blenda foi de 1,9, indicando um acréscimo na intensidade da absorção em 1180 cm^{-1} devido à formação dos íons sulfatos que estariam atuando como contra-íon na estrutura do sal de esmeraldina (PANI-ES), conforme proposto na Figura 34.

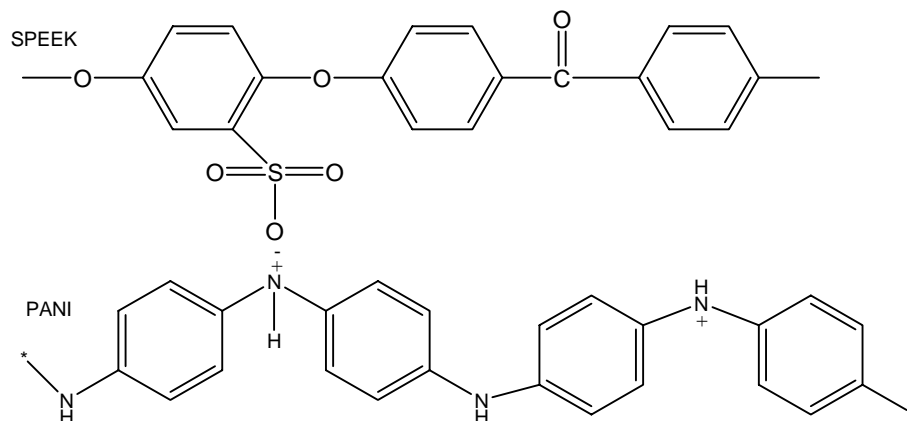


Figura 34: Proposta da possível interação entre os grupos sulfônicos do SPEEK e átomos de nitrogênio da PANI.

4.3.4 Parâmetro de síntese: tempo de adição de agente oxidante

Dan e Sengupta [51] mostraram que ao preparar polianilina utilizando ácido fórmico num intervalo de 2 h de duração as propriedades como viscosidade, rendimento da reação e condutividade eletrônica permaneciam constantes. Através da análise dos resultados do acompanhamento da reação da síntese convencional da polianilina por potencial de circuito aberto, observou-se que a precipitação da PANI estabilizou na primeira hora. Desta forma, optou-se pela adição de 50 mL da solução de agente oxidante durante 30 minutos aos 200 mL de banho no qual a membrana SPEEK+monômero se encontrava submersa, mantendo o sistema reacional a 0 °C durante o período da reação. A Figura 35 mostra a sequência de fotos da síntese da polianilina na matriz de SPEEK. É possível observar a formação da PANI (fase escura) na matriz de SPEEK, que no final de uma hora de reação o material obtido apresentava coloração brilhante e esverdeada.

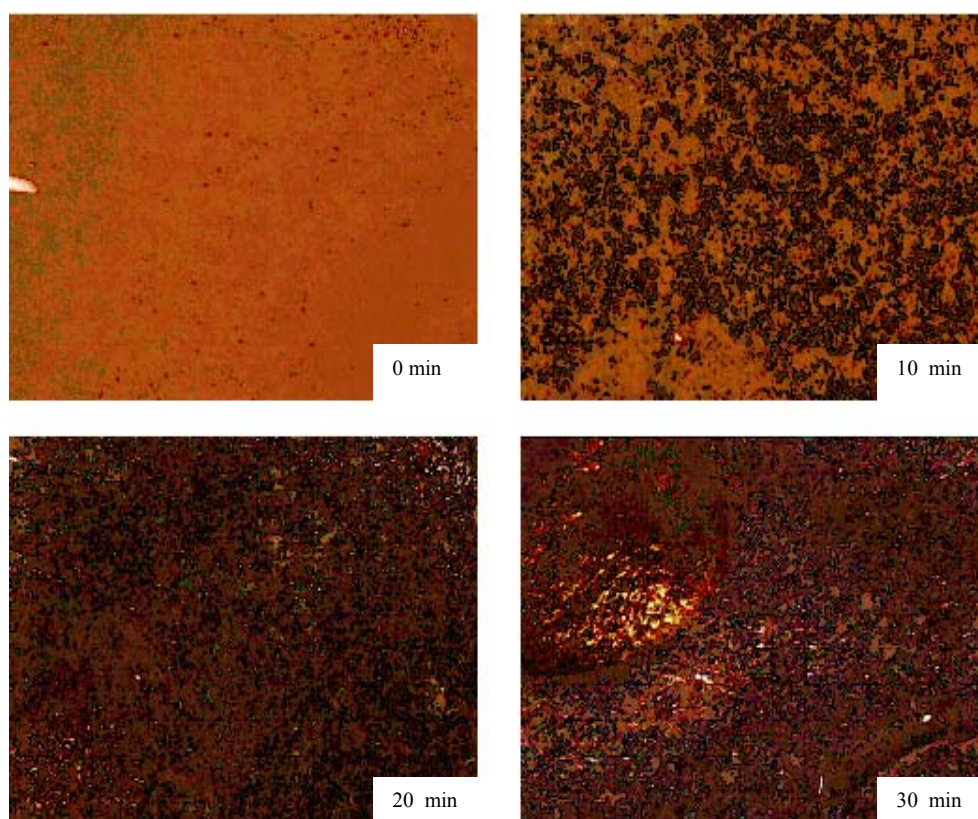


Figura 35: Sequência de fotos mostrando a formação de PANI na matriz de SPEEK.

4.3.5 Condutividade protônica e IEC

A polimerização da PANI na matriz de SPEEK permite a obtenção da PANI-ES, fazendo com que mais grupos sulfônicos estejam interagindo com átomos de nitrogênio da PANI. A Tabela 7 mostra os valores de condutividade protônica para as membranas SPEEK-PANI. Observou-se que os valores de condutividade protônica são mais baixos do que o sistema SPEEK/PANI preparado em solvente comum (Metodologia I). Apesar de inferiores, são valores significativos, obtendo valores da ordem de $5,2 \text{ mS cm}^{-1}$ a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. O impedimento de grupos sulfônicos também foi observado nas análises de intercâmbio iônico. Para as quantidades de SPEEK presentes na membrana (Tabela 7), caso não existisse interação entre SPEEK e PANI seria esperado IEC de $1,3 \text{ meq g}^{-1}$. Os valores baixos de IEC indicam o comprometimento dos grupos sulfônicos com os átomos de nitrogênio da PANI.

Tabela 7: Intercâmbio iônico e condutividade protônica para diferentes temperaturas de análise do sistema SPEEK/PANI.

SPEEK/PANI ^a	IEC	Condutividade protônica (mS cm ⁻¹)			
		50 °C	70 °C	90 °C	100 °C
(m/m)	(meq g ⁻¹)				
84/16	0,3	3,1	5,0	5,2	4,4
85/15	0,4	1,2	2,4	4,3	5,9

^a polimerização da PANI em matriz de SPEEK para K = 1

4.3.6 Condutividade eletrônica

A síntese de PANI a partir de hidrocloreto de anilina em HCl 1 mol L⁻¹, K igual a 1 e 0 °C, levou a um material com condutividade eletrônica de 3,5 10⁻³ S cm⁻¹. Por outro lado, a síntese de PANI em matriz de polieletrólito ácido (SPEEK), com K igual a 1 e 0 °C, levou a uma condutividade eletrônica da ordem de 10⁻⁵ S cm⁻¹. O gráfico da Figura 36 apresenta a condutividade eletrônica em função das concentrações (SPEEK/ANI m/m) sem e com segunda dopagem em presença de ácido clorídrico. A análise das amostras dopadas somente com SPEEK mostrou que as membranas preparadas a partir de 80 % em massa de SPEEK tiveram condutividade da ordem de 10⁻⁵ S cm⁻¹. As demais proporções apresentaram valores de condutividade eletrônica inferiores e próximos. Isto se deve ao sangramento do monômero, acarretando em proporções finais na membrana muito parecidos, em torno de 15 % em massa de PANI. Com o aumento da quantidade de monômero tem-se a redução de grupos sulfônicos que conferem a acidez ao sistema. Para a obtenção de PANI na forma sal de esmeraldina com bons rendimentos é necessário obter uma boa relação entre SPEEK e anilina para que a perda do monômero para o banho de intumescimento seja pequena e as quantidades de SPEEK suficientes para protonar a polianilina.

Usualmente os resultados obtidos para sistemas contendo SPEEK são comparados ao Náfiom[®]. Barthelet e Guglielmi [41,42] estudaram a protonação de PANI com Náfiom[®] e observaram que o sistema apresentava boa percolação de PANI na matriz de Náfiom[®] para 10 % em massa de PANI alcançando valores de condutividade eletrônica de até 0,3 S cm⁻¹.

A condutividade eletrônica para as membranas do sistema SPEEK/PANI (K=1) submetidos a uma segunda dopagem pela imersão das amostras por 24 h em HCl 1 mol L⁻¹,

são mostradas na Figura 36 indicados pela inscrição HCl. Observou-se o aumento da condutividade para todas as membranas até um valor próximo a $5 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, que corresponde a praticamente 1 ordem de magnitude.

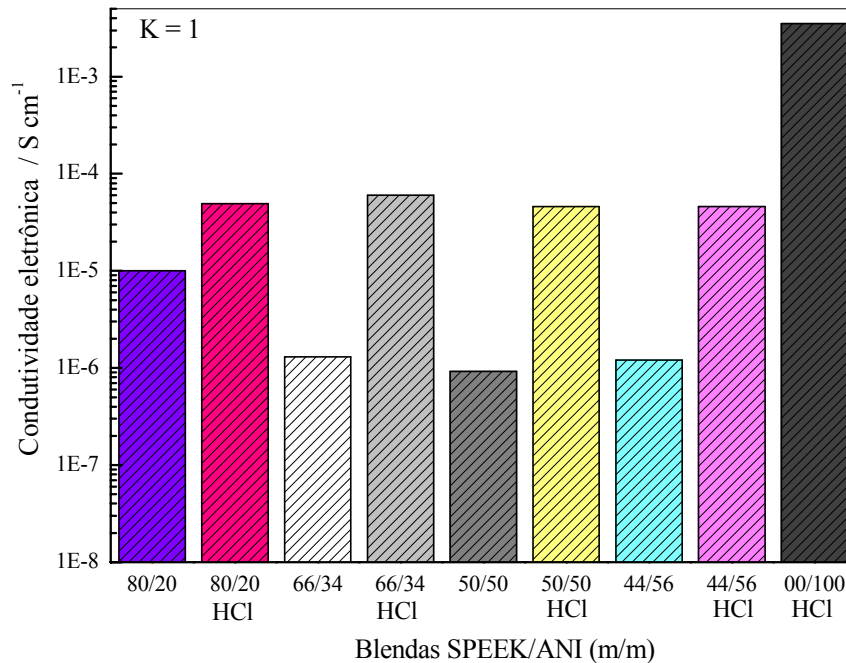


Figura 36: Condutividade eletrônica em função das quantidades de SPEEK-monômero (ANI). Amostras que foram submetidas a segunda dopagem com HCl 1 mol L^{-1} são indicadas no gráfico.

Na literatura são observadas condutividades eletrônicas similares aos valores obtidos neste trabalho. Para o sistema EPDM/PANI/DBSA com 10 % em massa de PANI/DBS, Faez e de Paoli determinaram o valor de condutividade eletrônica de $8 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ [80]. Em outro trabalho, a blenda formada por polipropileno [PP] e um compósito de PANI obtido a partir da mistura de PANI com dopante e fibras de vidro. Foi observado pelos autores que para quantidades correspondentes a 25 % em massa do compósito de PANI na blenda PP/PANI-compósito, a condutividade alcançada foi de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Para quantidades menores de compósito foi observado o encapsulamento do compósito por PP reduzindo a condutividade [81].

A Figura 37 mostra os resultados da análise da condutividade eletrônica das membranas de composição 84/16 m/m [SPEEK/PANI] e os distintos valores do parâmetro K utilizados para a obtenção da PANI sintetizada na matriz de SPEEK. É possível observar o aumento da condutividade quando K tende a unidade. Esta observação está em concordância

com a literatura [30,31] que utiliza excesso de monômero em relação ao agente oxidante (persulfato de amônio) para a obtenção do sal de esmeraldina analiticamente puro.

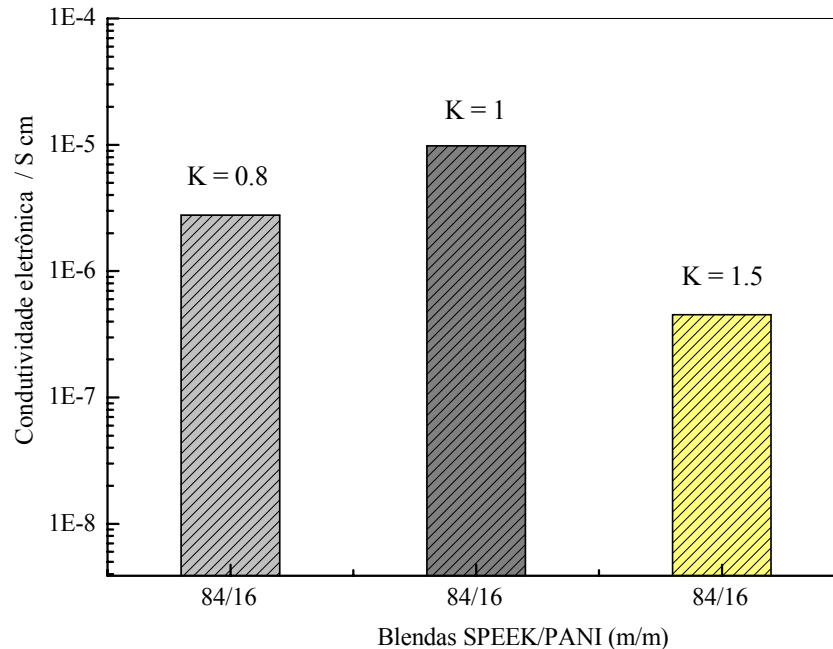


Figura 37: Gráfico da condutividade eletrônica para três valores do parâmetro K.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias (Figura 38) da membrana de composição 84/16 m/m [SPEEK/PANI], obtidas por microscopia eletrônica de varredura, são características de membranas densas. As membranas obtidas pela polimerização de anilina na matriz de SPEEK apresentaram superfície fosca e brilhante, correspondentes as faces posicionadas para cima e para baixo no banho de intumescimento, respectivamente. A superfície brilhante, fosca e secção transversal da membrana são apresentadas na Figura 38-a b e c, respectivamente. Na micrografia da superfície fosca existe a formação de relevo, como se “caminhos” fossem produzidos nesta superfície. As partículas coloidais de PANI coalescem e formam agregados alongados que percolam a secção transversal da membrana, como pode ser observado na micrografia da secção transversal.

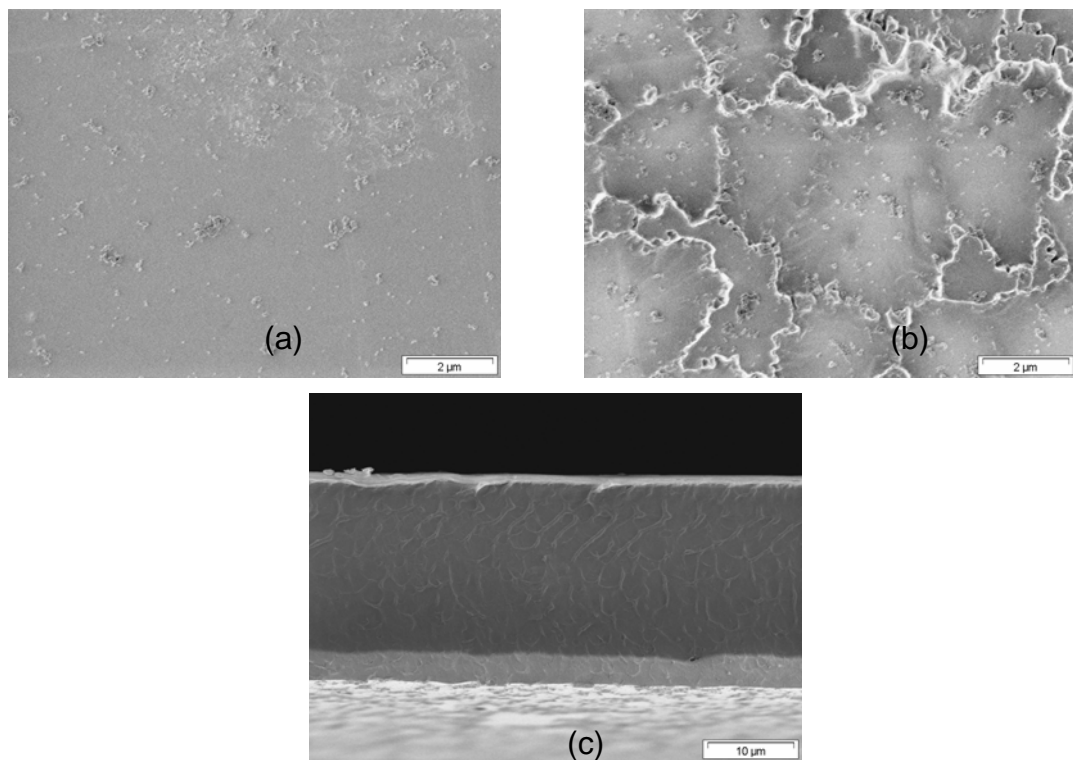


Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura, detector SE1: (a) superfície brilhante (b) superfície fosca e (c) secção transversal da amostra da membrana de composição 84/16 m/m [SPEEK/PANI].

A Figura 39 mostra as micrografias das amostras das membranas de composição 86/14 e 85/15 m/m [SPEEK/PANI]. A estrutura de percolação da PANI na matriz de SPEEK é visualizada para ambas composições. A seta inserida na Figura 39-b mostra diferente textura, sugerindo que a polimerização da ANI inicia na superfície fosca.

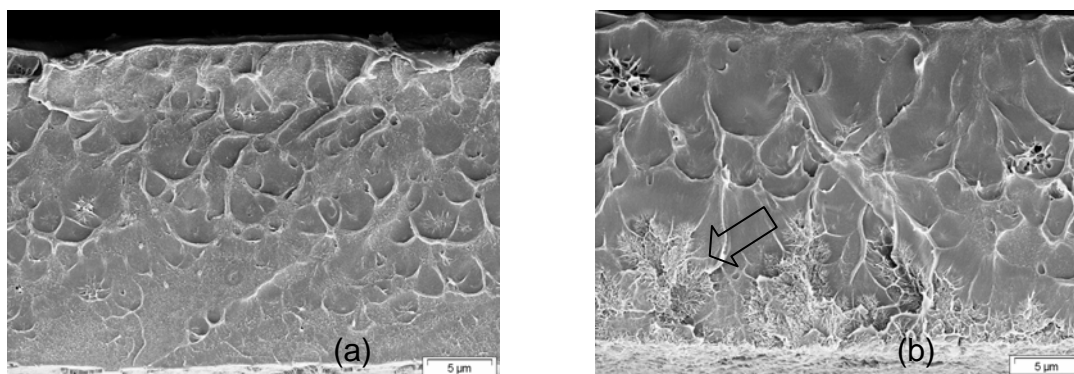


Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura, detector SE1 das seções transversais das amostras das membranas SPEEK/PANI: (a) 86/14 e (b) 85/15 m/m.

4.3.8 Separação de gases

Industrialmente são empregadas membranas poliméricas para a separação de gases. As características desejadas para selecionar o material polimérico adequado são: alta permeabilidade, alta seletividade e alta estabilidade térmica e mecânica. Geralmente materiais que apresentam alta permeabilidade exibem baixa seletividade e vice-versa. A comunidade científica tem sido atraída para o estudo de materiais que aliem boas permeabilidades e seletividades. [82,83]

4.3.9 Coeficiente de permeabilidade

A Tabela 8 mostra a permeabilidade e seletividade da membrana 84/16 [SPEEK/PANI]. A permeabilidade aos gases das membranas dos polímeros puros foi inferior em relação a blenda quando se tratavam de gases que não interagem com SPEEK e/ou PANI, tais como H_2 , He, O_2 e N_2 . Somente o coeficiente de permeabilidade do CO_2 gasoso para a membrana de polianilina foi superior ao coeficiente de permeabilidade aos gases da blenda. As permeabilidades das membranas sintetizadas a partir de valores de parâmetro K superiores a unidade foram maiores. Para valores de K maiores, tem-se maior quantidade de anilina no meio reacional e, segundo o mecanismo de polimerização descrito por Wey e colaboradores [70], pode-se deduzir que a tendência de obtenção da PANI na forma esmeraldina decresce, pois existe menos quantidade de agente oxidante que inicia a reação pela retirada de próton da ANI. A presença das diferentes formas de oxidação da PANI influencia o volume livre para

cada membrana, refletindo na variação da permeabilidade dos gases que não interagem com a membrana.

Os coeficientes de permeabilidade dos gases obtidos para a membrana SPEEK/PANI são baixos quando comparados a valores obtidos, por exemplo, para membranas aromáticas de poliimida. O coeficiente de permeabilidade a hélio (P_{He}), varia de 15,4 a 41,5 barrer (dependendo de modificações estruturais da poliimida aromática) [82]. Porém, a seletividade apresentada pela membrana SPEEK/PANI é significativa com valores altos para H_2/N_2 , H_2/O_2 , H_2/CH_4 . Ao comparar com as membranas de poliimidadas aromáticas, verifica-se que os autores obtiveram seletividade He/CH_4 entre 104 a 231 (dependendo de modificações estruturais da poliimida aromática) [82]. No presente trabalho, a relação He/CH_4 variou de 850 a 613. A técnica em utilizar uma membrana compósita que apresenta pele filtrante (grande seletividade) e um suporte (alta permeabilidade) [84,85] foi utilizada por Mecea e Mecea [86]. Os autores obtiveram membranas assimétricas de acetato de celulose metalizadas com paládio com fluxo de permeação de 40300 barrer e seletividade H_2/N_2 6,62, atribuindo a baixa seletividade a formação de cavidades durante a deposição de paládio sobre a membrana de acetato de celulose [86]. Vijay e colaboradores [11] optaram pela técnica de irradiação das membranas de policarbonato e obtiveram permeabilidades de 2250 e 1150 barrer para H_2 e CO_2 respectivamente e seletividade H_2/CO_2 de 3,7. A relação de seletividade (O_2/N_2) e permeabilidade (O_2), para o policarbonato [PC] e para o poli(4-metil-2-pentino) [PMP] [93], se encontra dentro do limite de materiais desenvolvidos para a obtenção de membranas com melhor desempenho segundo o gráfico de Robenson [92], Figura 40. As membranas de SPEEK/PANI apresentaram seletividades superiores aos valores citados pela literatura, e quando representados no gráfico de Robenson [92] (Figura 40), as membranas obtidas a partir da polimerização de anilina na matriz de SPEEK se encontram dentro do limite de desempenho dos materiais utilizados para a obtenção de membranas, sugerindo que o sistema pode ser aplicado em processos de separação de gases.

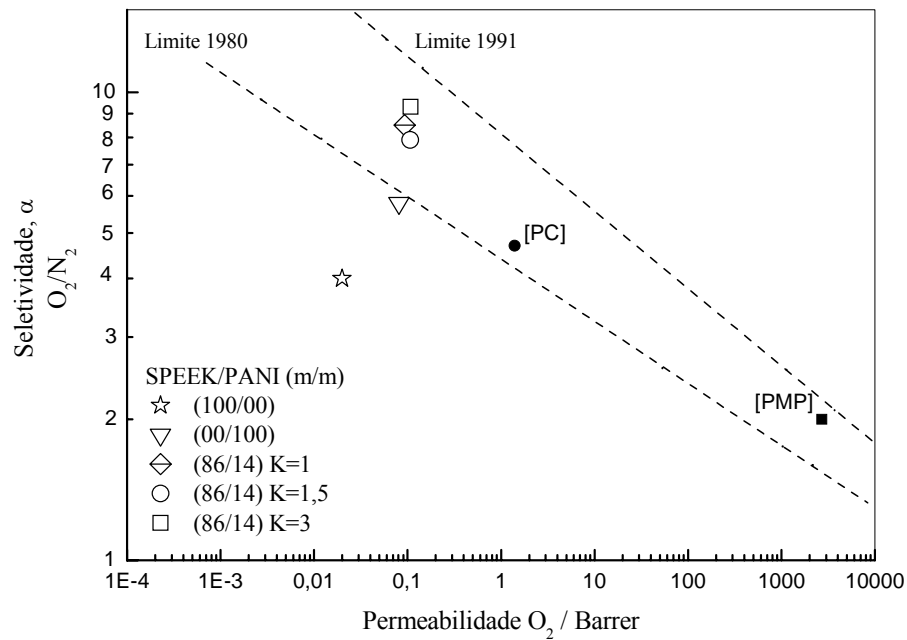


Figura 40: Gráfico de Roberson relaciona a seletividade (O_2/N_2) e permeabilidade (O_2) de membranas, estabelecendo os limites de melhores materiais desenvolvidos para a obtenção de membranas. A relação experimental para as membranas do sistema SPEEK/PANI, polímeros puros e blendas estão inseridas no gráfico.

4.3.10 Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão determina o quão rápido o gás é transportado através da membrana. A Tabela 8 mostra os coeficientes de difusão dos gases nas membranas dos polímeros puros e blenda. Observou-se o aumento da difusão quando K tende a unidade. O aumento na difusão dos gases nas membranas preparadas a partir de $K = 1$ pode sugerir maior volume livre. A Figura 41 mostra o gráfico do coeficiente de difusão em função do gás permeado, observando-se que conforme aumenta o tamanho do gás tem-se a diminuição do coeficiente de difusão, demonstrando a característica cinética do coeficiente de difusão. Lee e colaboradores [87] relacionaram o aumento da difusão do O_2 na membrana de PANI com a dedopagem, correlacionando a redução do espaçamento d entre as cadeias de PANI dedopada, com a seletividade maior.

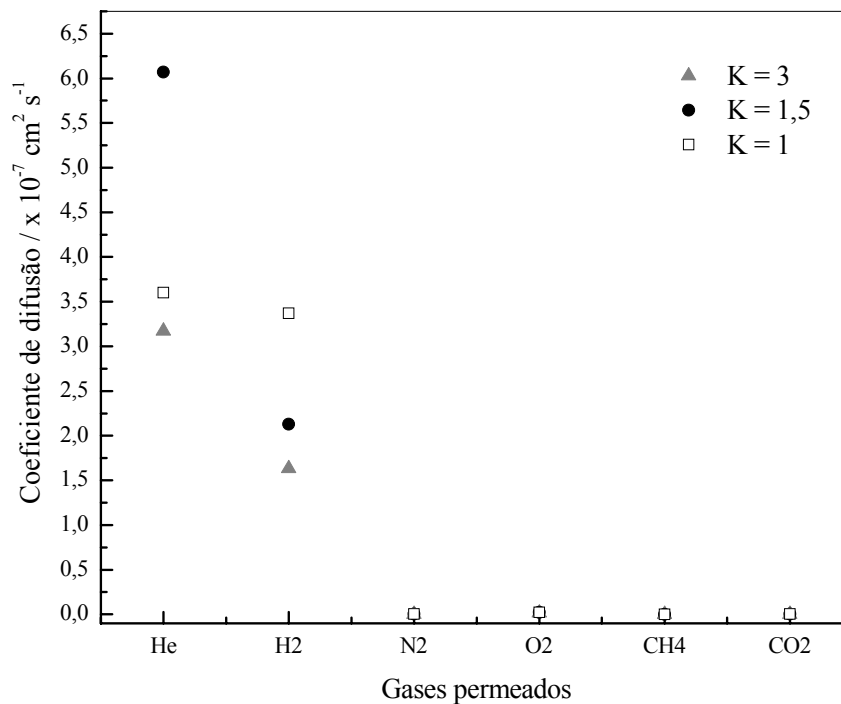


Figura 41: Gráfico do coeficiente de difusão em função do gás permeado.

4.3.11 Coeficiente de solubilidade

A Tabela 8 mostra a solubilidade dos gases nas membranas de polímeros puros e blendas. O coeficiente de solubilidade das membranas da mistura SPEEK/PANI é maior que o coeficiente de solubilidade obtido para as membranas dos polímeros puros, sugerindo que a variação do K no processo de obtenção da blenda altera significativamente a estrutura da membrana polimérica. A variação da protonação da PANI pode alterar características de interação gás-membrana, quando comparadas com as membranas obtidas de polímeros puros. O coeficiente de solubilidade da membrana de composição 84/16 (m/m) SPEEK/PANI aumenta em função do aumento de K e do tamanho do gás permeado.

Tabela 8: Coeficientes de permeabilidade, difusão, solubilidade para gases puros e seletividade para as membranas dos polímeros puros e blenda 84/16 [SPEEK/PANI] m/m sintetizada a partir de diferentes valores do parâmetro K.

Membrana		Permeabilidade (Barrer)						Seletividade				
SPEEK/PANI	K	H ₂	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /O ₂	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄
0/100	0	1,63	1,74	0,45	0,081	0,014		116	20	3,6		
84/16	3	3,39	4,51	0,50	0,108	0,0116	0,0053	292	31	6,8	613	850
84/16	1,5	3,55	4,29	0,53	0,107	0,0135	0,0070	263	33	6,7	505	613
84/16	1	2,43	4,00	0,43	0,093	0,011	0,0060	223	26	5,6	404	667
100/0	-	0,72	1,28	0,067	0,020	0,0050	0,00090	144	36	10,7	800	1422

Membrana		Difusão ($10^{-7} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)						Solubilidade ($10^{-3} \text{cm}^3 \text{cm}^{-3} / \text{cmHg}^{-1}$)					
SPEEK/PANI	K	H ₂	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
0/100	0	4,04	30	0,0145	0,0560	0,017		0,41	0,057	30,8	1,45	0,67	
84/16	3	1,63	3,17	0,00243	0,0152	0,0021	0,000243	2,16	1,42	207	7,18	5,42	22,7
84/16	1,5	2,13	6,07	0,00325	0,0226	0,0036	0,00048	1,67	0,71	163	4,73	3,80	14,6
84/16	1	3,37	3,6	0,00363	0,0230	0,0060	0,000898	0,66	0,34	113	4,33	3,15	11,6
100/0	-	3,18	0,946	0,00168	0,0148	0,0031	0,000400	0,25	0,053	16,6	0,77	1,34	2,27

O parâmetro K, conforme já avaliado em outros itens, influencia na forma estrutural final de PANI sintetizada. As várias formas de PANI podem produzir membranas com volume livre diferentes, modificando o coeficiente de solubilidade. Lee e co-autores [87] mostraram que a variação do grau de protonação da PANI altera a solubilidade dos gases na membrana.

4.3.12 Degradação térmica

A Figura 42 mostra as curvas de TG das membranas preparadas a partir da polimerização de anilina na matriz ácida de SPEEK, variando a razão monômero-oxidante (K). PANI dopada com ácido pícrico apresentou condutividade eletrônica de 150 S cm^{-1} e estabilidade térmica até $135 \text{ }^\circ\text{C}$ [88]. Para o sistema SPEEK/PANI todas as amostras apresentaram estabilidade térmica até $236 \text{ }^\circ\text{C}$. A variação da protonação da PANI com SPEEK influencia a estabilidade térmica do sistema, Tabela 9, para K igual 1 a temperatura inicial de decomposição foi de $263 \text{ }^\circ\text{C}$. A perda de massa relativa das amostras em $300 \text{ }^\circ\text{C}$ foi superior a perda de massa esperada para a proporção em massa de SPEEK constituinte do sistema, sugerindo que a interação entre os grupos sulfônicos e átomos de nitrogênio aumenta a estabilidade térmica do sistema. A composição obtida a partir de $K = 1,5$ apresentou quatro estágios de decomposição, sugerindo que o primeiro estágio refere-se a perda de solvente.

Na Figura 43 é apresentada a sobreposição de espectros de FTIR dos gases formados a diferentes temperaturas durante a decomposição térmica da amostra SPEEK/PANI (84/16 m/m). A $200 \text{ }^\circ\text{C}$ não há eliminação de gases. A $340 \text{ }^\circ\text{C}$ inicia o aparecimento das absorções entre $1300\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ e $1140\text{-}1160 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas a SO_2 assimétrico e SO_2 simétrico do grupo sulfônico. Na temperatura de $420 \text{ }^\circ\text{C}$ as intensidades das absorções dos grupos sulfônicos aumentam, aparecendo também a banda de absorção em 1250 cm^{-1} característica da vibração da deformação simétrica do grupo fenil éter [89]. Em $470 \text{ }^\circ\text{C}$ são observadas as vibrações do anel diimina quinóide e anel diamina benzenóide 1603 e 1497 cm^{-1} , respectivamente, característicos da PANI deprotonada. A partir de $570 \text{ }^\circ\text{C}$ surgem absorções da características da decomposição da cadeia principal, como as vibrações CO (2170 cm^{-1}), C-H (1470 cm^{-1}), $=\text{CH}_2$ fora do plano (670 cm^{-1}).

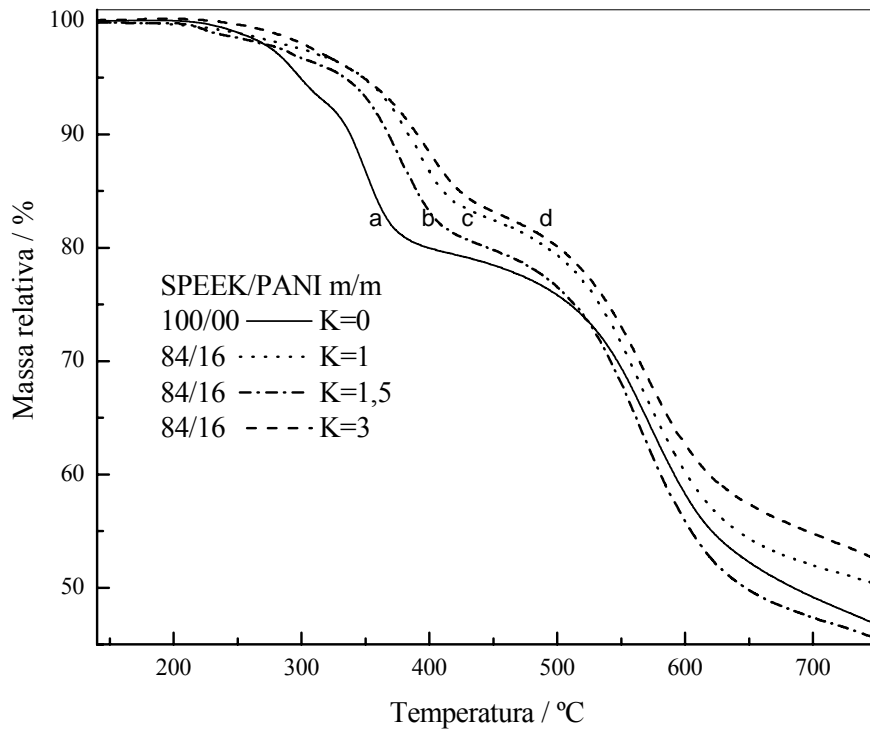


Figura 42: Curvas de TG das membranas de composição [SPEEK/PANI] 100/00 e 84/16 m/m para K: (a) 0, (b) 1,5, (c) 1 e (d) 3.

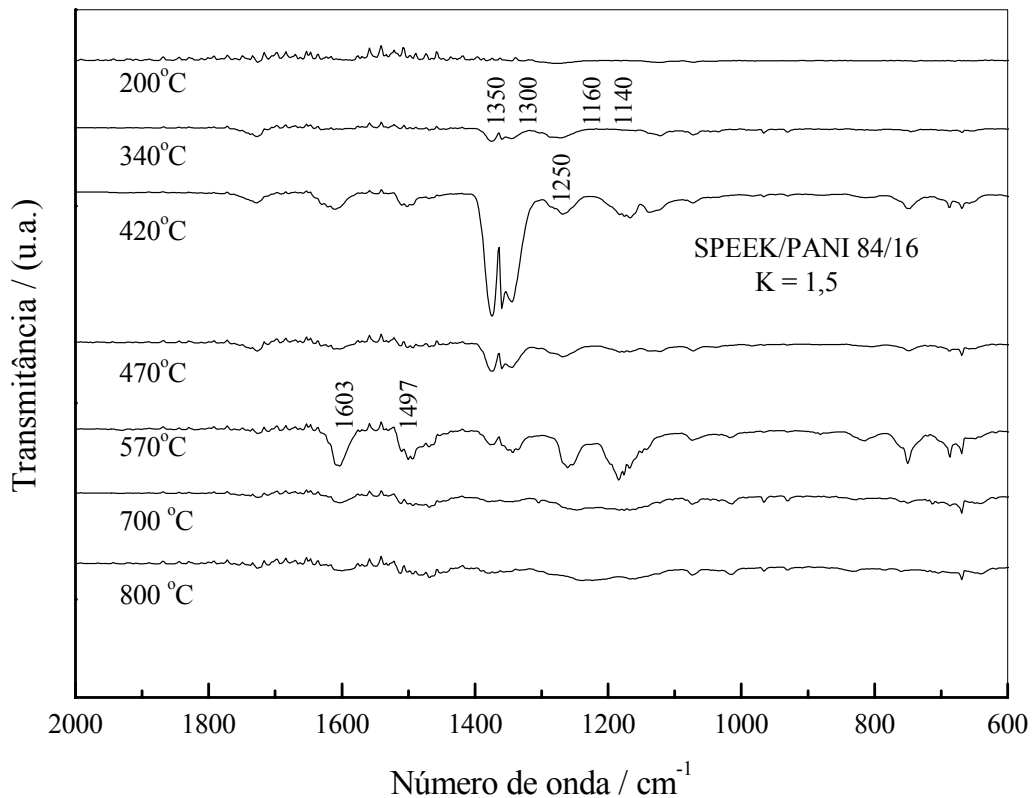


Figura 43: FTIR dos gases coletados durante a degradação das membranas de SPEEK/PANI de concentração 84/16 m/m obtidas por polimerização da anilina em matriz de SPEEK, K = 1,5. Atmosfera inerte no forno tubular acoplado ao espectrômetro de infravermelho.

Tabela 9: Valores obtidos a partir das curvas da TG e DTG.

SPEEK/PANI m/m	TID ^a (°C)	Perda de massa (%) a 300°C	Estágios de decomposição	Faixa de temperatura (°C)	T ^b (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo sólido (%) a 750°C
100/00	230	5,2	I	230 – 420	330	22,5	53,2
			II	420 – 723	573	31,4	
84/16 K=1	275	2,7	I	317 – 446	393	14,2	49,8
			II	446 – 725	563	31,4	
			III	725 – 854	785	4,8	
84/16 K=1,5	236	3,3	I	258 – 315	297	2,2	47,6
			II	315 – 446	374	16,0	
			III	446 – 719	563	33,3	
			IV	719 – 842	782	5,3	
84/16 K=3	251	2,1	I	258 – 452	395	16,5	54,5
			II	452 – 701	566	28	
			III	701 – 830	767	6,0	
00/100	287	1,1	I	287 – 679	573	16,4	83,4
			II	679 – 862	779	2,7	

^aTID = Temperatura inicial de decomposição

^bT = Temperatura no pico da DTG para cada estágio de decomposição

A desconvolução dos espectros de FTIR, dos resíduos sólidos das amostras submetidas a degradação térmica em atmosfera inerte são mostrados na Figura 44. A 300 °C observou-se a eliminação de grupos sulfônicos na fase gasosa e os espectros de FTIR da amostra sólida a 300 °C tem-se a diminuição da absorção característica =CH₂ de anel do SPEEK (1591 cm⁻¹). A 500 °C observou-se o desaparecimento das absorções características do SPEEK e o aparecimento das absorções da PANI deprotonada, anel diimina quinóide e anel diamina benzenóide. Pieliowski [90] observou comportamento similar, em que a PANI durante a degradação térmica desprotona.

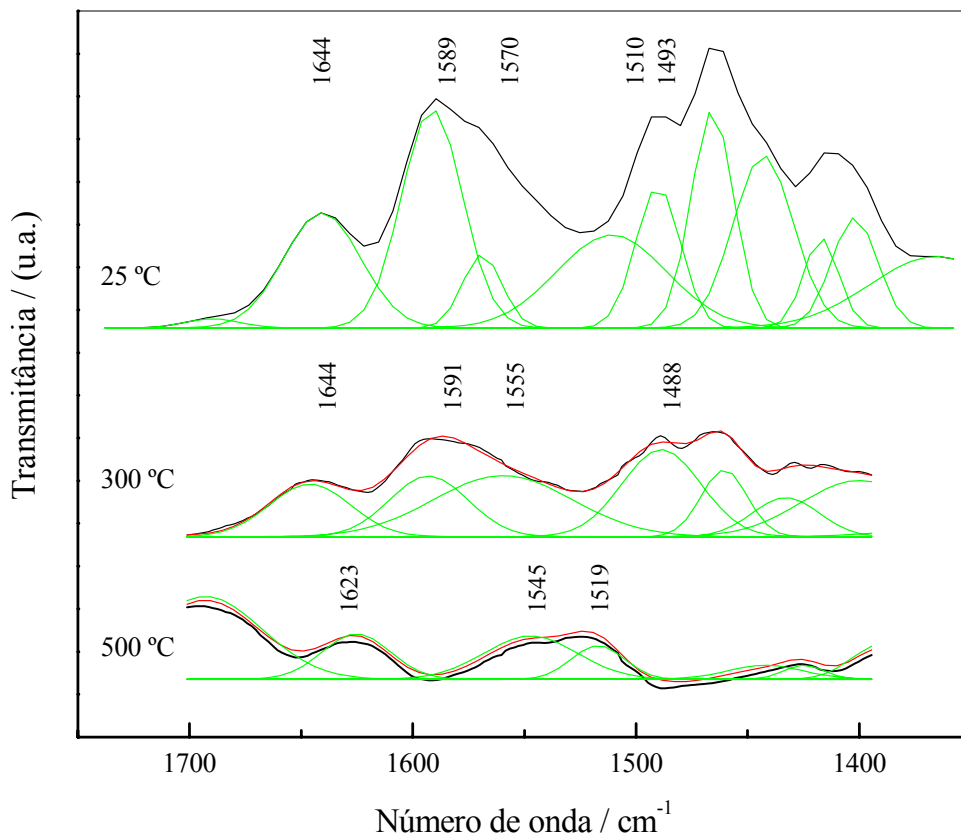


Figura 44: FTIR das amostras sólidas obtidas durante a degradação das membranas de SPEEK/PANI de concentração 84/16 m/m obtidas por polimerização da anilina em matriz de SPEEK, K=1. Atmosfera inerte no forno tubular acoplado ao espectrômetro de infravermelho.

4.4 Interface da membrana SPEEK/PANI e eletrodo de carbono

Para estudar a interface entre a membrana de SPEEK e o eletrodo de carbono utilizado em células combustíveis, a amostra foi preparada sobrepondo e prensando a quente as seguintes fases: i) eletrodo de carbono, ii) membrana SPEEK/PANI e iii) eletrodo de carbono. O material obtido foi analisado através de microscopia eletrônica de varredura e permeabilidade da mistura de vapor de água e gases.

A micrografia da Figura 45-a mostra a secção transversal da membrana de SPEEK/PANI de composição 84/16 (m/m). Observou-se uma superfície densa e partículas de PANI homogeneamente dispersas na matriz de SPEEK. Na Figura 45-b a seta inserida mostra a interface entre a membrana de SPEEK e o eletrodo de carbono a adesão entre as fases apresentou homogeneidade. As micrografias da Figura 45 c e d, mostram que o catalisador (faixa indicada pela seta) ficou regularmente disperso sobre a membrana, indicando homogeneidade na adesão entre as fases.

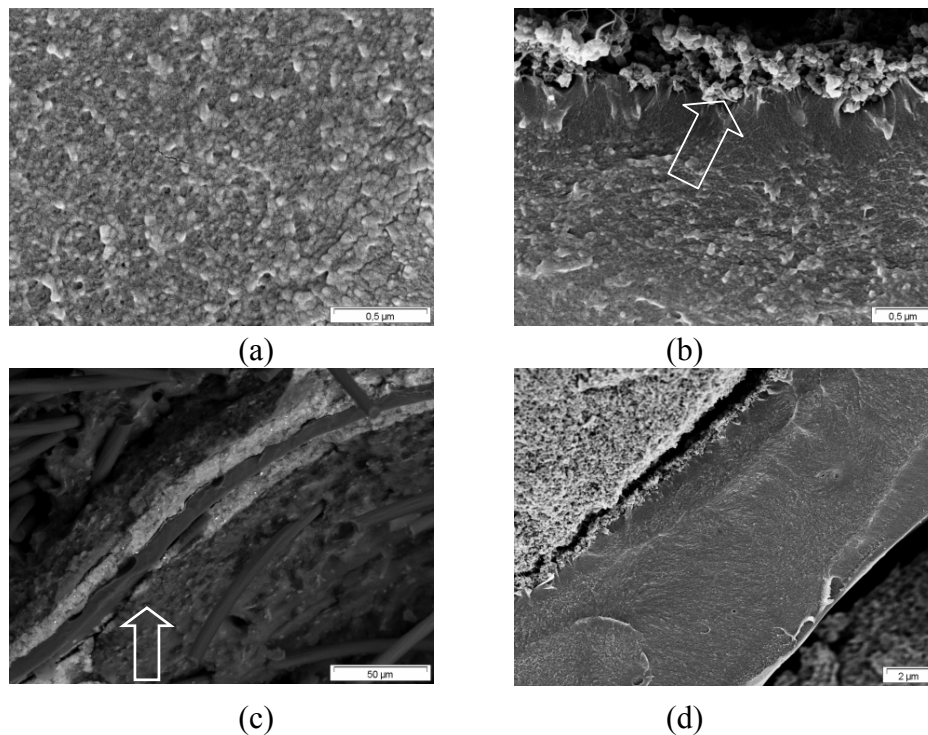


Figura 45: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das secções transversais da interface membrana-eletrodo: (a) membrana SPEEK/PANI (84/16 m/m), (b) interface de adesão membrana-eletrodo (c) seta assinalando a interface membrana-eletrodo e (d) magnificação da interface membrana-eletrodo.

A Tabela 10 mostra os coeficientes de permeabilidade dos gases binário (diferentes gases e vapor de água) obtidos para a membrana SPEEK/PANI (84/16 m/m) sem eletrodo e com eletrodo de carbono. Para a membrana sem eletrodo, ao comparar os valores dos coeficientes de permeabilidade da mistura de vapor de água com os diferentes gases e o coeficiente de permeabilidade no vácuo (membrana seca), a permeabilidade aumentou para todos os gases com exceção dos gases O_2 e CH_4 . Entretanto, a diminuição do coeficiente de permeabilidade acarretou a maior seletividade aos gases CH_4/CO_2 e O_2/N_2 , na membrana em equilíbrio com atmosfera úmida em relação a membrana seca, mostrando que o intumescimento da membrana interfere nas propriedades de separação de gases, tornando-a mais seletiva a CH_4 e O_2 .

A membrana de SPEEK/PANI (84/16 m/m) com eletrodo de carbono apresentou coeficientes de permeabilidade da mistura de vapor de água e os diferentes gases inferiores para N_2 , CH_4 e CO_2 quando comparados aos coeficientes de permeabilidade obtidos a seco. A seletividade para CH_4/CO_2 e H_2/CH_4 aumentou em relação a membrana sem eletrodo e foi inferior às seletividades obtidas para o sistema a seco.

Da análise dos coeficientes de permeabilidade e seletividade da membrana com e sem catalisador tem-se que a umidade do sistema pode propiciar maior seletividade a O_2 e a adição do catalisador aumenta a seletividade de H_2 . Variando parâmetros de obtenção da membrana para que a PANI tenha diferentes graus de protonação e aumentando a temperatura do sistema de permeabilidade a úmido de 20 °C para 80°C espera-se um acréscimo no coeficiente de permeabilidade. A interface eletrodo de carbono-membrana de SPEEK/PANI mostrou estabilidade e características de condução mista foram observadas na membrana, resultados que tornam o sistema em estudo um forte candidato para desempenhar a função de separar hidrogênio e oxigênio na interface entre o eletrodo e a membrana de condução protônica, assim como na reforma de biogás através de reator de membranas.

Tabela 10: Dados obtidos para a membrana 84/16 m/m SPEEK/PANI sem e com eletrodo: coeficientes de permeabilidade da mistura de vapor de água e diferentes gases e seletividade da membrana com vapor de água e a seco.

Membrana SPEEK/PANI 84/16 (m/m) K= 1							
Gás	P_{bin}	P_{H_2O}	P_{seco}	P_{seco}/P_{bin}	Seletividade	com vapor de H ₂ O	seco
He	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,400	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,7	H ₂ /CO ₂	1,3	5,8
H ₂	$8,6 \cdot 10^{-5}$	0,290	$6,4 \cdot 10^{-4}$	7,4	H ₂ /CH ₄	0,2	400
N ₂	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,370	$2,8 \cdot 10^{-6}$	1,5	O ₂ /N ₂	26	8,6
O ₂	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,480	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,5	CH ₄ /CO ₂	6,8	0,02
CH ₄	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,220	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,003			
CO ₂	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,210	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,7			
Membrana SPEEK/PANI 84/16 (m/m) K= 1 com eletrodo de carbono							
Gás	P_{bin}	P_{H_2O}	P_{seco}	P_{seco}/P_{bin}	Seletividade	com vapor de H ₂ O	seco
He	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,307	$3,8 \cdot 10^{-4}$	3,6	H ₂ /CO ₂	0,6	5,7
H ₂	$6,6 \cdot 10^{-5}$	0,268	$2,3 \cdot 10^{-4}$	3,5	H ₂ /CH ₄	24	404
N ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0,212	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,2	O ₂ /N ₂	1,4	8,6
O ₂	$7,7 \cdot 10^{-6}$	0,156	$8,8 \cdot 10^{-6}$	1,1	CH ₄ /CO ₂	0,03	0,01
CH ₄	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,115	$5,7 \cdot 10^{-7}$	0,2			
CO ₂	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,212	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,4			

P_{bin} = Permeabilidade à mistura: gases da coluna “gás” com vapor de água - $m^3 m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$

4.5 Conclusões Método II

A metodologia de obtenção das membranas do sistema SPEEK/PANI, possibilitando a polimerização da anilina na matriz ácida de SPEEK levou às características propostas, condução eletrônica e protônica.

O polieletrólito ácido, SPEEK, mostrou-se eficiente no processo de protonação da PANI. As análises de espectroscopia na região do infravermelho possibilitaram a observação das bandas de absorção características de PANI protonada, como a redução da intensidade da absorção do anel diimina quinóide e aparecimento da absorção do ânion sulfato.

As micrografias demonstraram que foram obtidas membranas densas e que a polianilina percola através da matriz de SPEEK.

A condução mista do sistema SPEEK/PANI foi confirmada pela obtenção de condutividade eletrônica próxima $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ e condutividade protônica da ordem de $5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

A separação de gases foi bastante eficiente obtendo-se seletividades altas para H_2/N_2 ; H_2/O_2 ; H_2/CO_2 e H_2/CH_4 , respectivamente 291, 31, 6,8 e 613. A variação da estrutura da PANI na membrana SPEEK/PANI possibilita o aumento da seletividade H_2/CO_2 .

A estabilidade térmica do sistema SPEEK/PANI foi de até $35 \text{ }^\circ\text{C}$ superior a da membrana de SPEEK pura, indicando que a interação entre os grupos sulfônicos e átomos de nitrogênio da PANI é efetiva.

A adesão entre as faces da membrana SPEEK/PANI e eletrodo de carbono foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e mostrou-se homogênea.

A membrana SPEEK/PANI aderida ao eletrodo de carbono apresentou resultados promissores de seletividade a H_2 e O_2 a temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 88%.

CAPÍTULO 5

5. Conclusões Gerais

As misturas SPEEK/PANI em solução permitiram a observação de que as interações polímero-polímero e polímero-solvente sofrem menor interferência quando dimetilformamida é utilizada, apresentando coloração verde para quantidades de SPEEK superiores a 90 % em massa, indicando a protonação da polianilina.

A obtenção de membranas de condução mista a partir do polímero condutor protônico (SPEEK) e polímero condutor eletrônico (PANI) foi eficiente, uma vez que o polieletrólito ácido, SPEEK, mostrou a habilidade em protonar a polianilina no sistema preparado pela dissolução em solvente comum, assim como durante a polimerização de anilina. As membranas do sistema SPEEK/PANI foram caracterizadas como densas através de microscopia e fluxo de gás. Os valores de condutividade protônica obtidos ($5 \pm 2 \text{ mS cm}^{-1}$) para as membranas preparadas segundo as duas metodologias se encontram na ordem de magnitude de condutividade eletrônica de materiais característicos utilizados em células combustíveis. A condutividade eletrônica da ordem de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, demonstra que ocorreu a protonação da PANI com SPEEK e percolação da PANI na matriz de SPEEK, que também pode ser visualizada através de microscopia eletrônica de varredura. Estes resultados são bastante significativos, uma vez que a técnica da segunda dopagem não foi utilizada, reduzindo custos de obtenção do sistema. Ao utilizar o recurso da segunda dopagem com HCl 1 mol L^{-1} , obteve-se o aumento da condutividade eletrônica para $5 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

Os coeficientes de permeabilidade das membranas das blendas aos gases estudados foram relativamente baixos, porém superiores aos coeficientes de permeabilidade das membranas dos polímeros puros. Entretanto, a seletividade das membranas das blendas foi bastante alto e ao comparar estes resultados com materiais comerciais, as membranas do sistema SPEEK/PANI apresentaram desempenho característico dos melhores materiais atualmente utilizados em processos de separação de gases. Convém destacar as seguintes seletividades H_2/O_2 de 55 (82/18 m/m SPEEK/PANI) e H_2/CO_2 de 8,8 (94/6 m/m SPEEK/PANI).

A decomposição térmica dos sistemas obtidos pelas duas metodologias apresentou aspectos bastante similares em relação aos estágios de decomposição, a interação entre os grupos sulfônicos e átomos de nitrogênio no sistema SPEEK/PANI, apresentaram temperatura inicial de decomposição superior ao valor da temperatura inicial de decomposição da

membrana de SPEEK pura, a estabilidade térmica das membranas preparadas a partir da polimerização de anilina em matriz ácida de SPEEK foi superior em aproximadamente 15 °C do que as membranas a partir da dissolução em solvente comum.

A permeabilidade à mistura binária (diferentes gases e vapor de água) das membranas preparada a partir da polimerização de anilina na matriz ácida de SPEEK e adição por pressão a quente do catalisador, mostraram que o sistema pode apresentar maior seletividade a H₂ ou O₂, variando parâmetros de obtenção da síntese PANI na matriz. Este resultado é bastante promissor, pois estas membranas poderiam ser utilizadas em reator, possibilitando a reforma de biogás.

As metodologias de obtenção da mistura SPEEK/PANI, tanto por dissolução em solvente como por polimerização da PANI na matriz de SPEEK permitiram a obtenção de um novo material com características desejáveis para condução mista. Materiais poliméricos com estas características têm sido pouco explorados e os resultados obtidos neste trabalho abrem a possibilidade da utilização de processos de purificação de gases, na interface entre eletrodo-eletrólito nas células combustíveis, assim como de reforma de gás natural e/ou biogás utilizando membranas. Esta tecnologia tem potencial e campo para ser desenvolvida.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

1. Avaliar ácidos tradicionalmente utilizados para a dopagem da PANI, para dopar previamente a PANI e obter membranas SPEEK/PANI-ES em solvente comum.
2. Preparar o sistema de permeabilidade binário (gás e vapor de água) para temperaturas superiores a 20 °C.
3. Estudar a adição de catalisador na membrana por deposição na superfície, sobreposição por pressão a quente ou na solução de partida.
4. Testar a membrana SPEEK/PANI na interface entre eletrodo-PEM nas condições utilizadas em células combustíveis.
5. Avaliar as propriedades da membrana e projetar um reator para que o sistema possa ser utilizado na desidrogenação de gás natural e/ou biogás.

CAPÍTULO 6

6. Referências Bibliográficas

- [1] MANEA, C.;MULDER, M. *Characterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications.* **Journal of Membrane Science**, 206, 443-453, 2002.
- [2] RUFFMANN, B.; SILVA, H.; SCHULTE, B.;NUNES, S. P. *Organic/inorganic composite membranes for application in DMFC.* **Solid State Ionics**, 162-163, 269-275, 2003.
- [3] NUNES, S.P.; RUFFMANN, B.; RIKOWSKI, E.; VETTER, S.;RICHAU, K. *Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells.* **Journal of Membrane Science**, 203, 215–225, 2002.
- [4] PONCE, M.L.; PRADO, L. A. S. DE A.; RUFFMANN, B.; MOHR, R.;NUNES, S. P. *Reduction of methanol permeability in polyetherketone-heteropolyacid membranes.* **Journal of Membrane Science**, 217, 5-15, 2003.
- [5] PONCE, M.L.; PRADO, L. A. S. DE A.; SILVA, V.;NUNES, S. P. *Membranes for direct methanol fuel cell based on modified heteropolyacids.* **Desalination**, 162, 383-391, 2004.
- [6] SILVA, V.S.; RUFFMANN, B.; SILVA, H.; GALLEGGO, Y.A.; MENDES, A.; MADEIRA, L.M.;NUNES, S. P. Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel performance I. Characterization of hybrid sulfonated poly(ether ether ketone)/zirconium oxide membranes. **Journal of Power Sources**, 140, 34-40, 2005.
- [7] SILVA, V.S.; SCHIRMER, J.; REISSNER, R.; RUFFMANN, B.; SILVA, H.; MENDES, A.; MADEIRA, L.M.;NUNES, S. P. Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel performance II. Fuel cell performance and membrane properties effect. **Journal of Power Sources**, 140, 41-49, 2005.
- [8] SIVARAMAN, P.; HANDE, V.R.; MISHRA, V.S.; RAO, S.;SAMUI, A.B. *All-solid supercapacitor based on polyaniline and sulfonated poly(ether ether ketone).* **Journal of Power Sources**, 124, 351-354, 2003.
- [9] ROEDER, J.; SHISHATSKIY, S.; ZUCOLOTTO, V.; NUNES, S. P.;PIRES, A.T.N. *Mixed conductive membrane: aniline polymerization in acid SPEEK matrix.* X, x, xx, 2005.
- [10] MULDER, MARCEL. **Basic Principles of Membrane Technology.** 1996, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- [11] VIJAY, Y.K.; ACHARYA, N.K.; WATE, S.;AVASTHI, D.K. *Nanofilter for hydrogen purification.* **International Journal of Hydrogen Energy**, 28, 1015-1018, 2003.
- [12] RIESS, I. *Polymeric mixed ionic electronic conductors.* **Solid State Ionics**, 136-137, 1119-1130, 2000.

- [13] CACCIOLA, G.; ANTONUCCI, V.; FRENI, S. *Technology up date and new strategies on fuel cells*. **Journal of Power Sources**, 100, 67-79, 2001.
- [14] FORMATO, R.M.; KOVAR, R.F.; OSEAR, P.; LANDRAU, N.; RUBIN, L.S. *Composite solid polymer electrolyte membranes*. **US 6,248,469 B1**. Foster-Miller, Inc., Waltham (US). United States of America. Accession US 6,248,469 B1. 2001.
- [15] PICKUP, P. G.; QI, Z. *Fuel cell incorporating a modified ion exchange membrane*. WO 01/93361 A2. Genesis Group Inc. United States of America. Accession **WO 01/93361 A2**. 2001.
- [16] KREUER, K.D. On development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 185, 29-39, 2001.
- [17] YEN, S-P.S.; NARAYANAN, S.R.; HALPERT, G.; GRAHAM, E.; YAVROUJIAN, A. *Polymer material for electrolytic membranes in fuel cells*. 5,795,496. California Institute of Technology. United States of America. Accession **5,795,496**. 1998.
- [18] KREUER, K.D.; FUCHS, A.; ISE, M.; SPAETH, M.; MAIER, J. *Imidazole and pyrazole-based proton conduction polymers and liquids*. **Electrochimica Acta**, 43, 1281-1288, 1998.
- [19] KIM, I.C.; CHOI, J.G.; TAK, T.M. *Sulfonated polyethersulfone by heterogenous method and its membrane performances*. **Journal of Applied Polymer Science**, 74, 2046-2055, 1999.
- [20] ALBERTI, G.; CACCIOLA, M.; MASSINELLI, L.; BAUER, B. *Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160°C)*. **Journal of Membrane Science**, 185, 73-81, 2001.
- [21] WANG, P.; TAN, K.L.; KANG, E.T.; NEOH, K.G. Preparation and characterization of semi-conductive poly(vinyl fluoride)/polyaniline blends and membranes. **Applied Surface Science**, 193, 36-45, 2002.
- [22] KERRES, J.; ULLRICH, A. Synthesis of novel engineering polymers containing basic side groups and their application in acid-base polymer blend membranes. **Separation and Purification Technology**, 22-23, 1-15, 2001.
- [23] NOLTE, R.; LEDJEFF, K.; BAUER, M.; MÜLHAUPT, R. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) — a versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies. **Journal of Membrane Science**, 83, 211, 1993.
- [24] HUANG, R.Y.M.; SHAO, P.; FENG, X.; BURNS, C.M. Pervaporation separation of water/ isopropanol mixture using sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes: transport mechanism and separation performance. **Journal of Membrane Science**, 192, 115-117, 2001.

- [25] VAN ZYL, A.J.; KERRES, J.A.; CUI, W.;JUNGINGER, M. Application of new sulfonated ionomer membranes in the separation of pentene and pentane by facilitated transport. **Journal of Membrane Science**, 137, 173-185, 1997.
- [26] ALBERTI, G.; CONSTANTINO, U.; CASCIOLA, M.; FERRONI, S.; MASSINELI, L.;STAITI, P. *Preparation, characterization and proton conductivity of titanium phosphate sulfophenylphosphonate*. **Solid State Ionics**, 145, 249-255, 2001.
- [27] HEEGER, A.J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, 105, 8475-8491, 2001.
- [28] ZUCOLOTO, V. *Processamento por fusão de compósitos poliméricos condutores elétricos*. São Carlos - SP, Universidade Federal de São Carlos, 1999. **Dissertação de Mestrado**.
- [29] DOMENECH, S.C. *Novos Materiais Condutores para Estudos Biomecânicos: Produção de Misturas Físicas Poliméricas Constituídas por Polianilina e Borracha de EPDM*. Florianópolis - SC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. **Tese de Doutorado**.
- [30] MACDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F.;EPSTEIN, A.J. *Polyaniline: a new concept in conducting polymers*. **Synthetic Metals**, 18, 285-290, 1987.
- [31] MACDIARMID, A.G.;EPSTEIN, A.J. *Polyanilines: a novel class of conducting polymers*. **Faraday Discussions. Chem. Soc.**, 88, 317-331, 1989.
- [32] BARRA, G.M.O.;. *Preparação e Caracterização de Polianilina e sua Mistura com Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila*. Rio de Janeiro - RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001. **Tese de Doutorado**.
- [33] LOKSHIN, N.A.; PYSHKINA, O.A.; GOLUBEV, V.B.; SERGEYEV, V.G.; ZEZIN, A.B.; KABANOV, V.A.; LEVON, K.;PIANKIJASAKUL, S. Intermolecular electron transfer in low-molecular-weight polyaniline models associating on protonation by amphiphilic acid organic solvent. **Macromolecules**, 34, 5480-5486, 2001.
- [34] GAZOTI, W.A.JR.; FAEZ, R.;DE PAOLI, M-A. Thermal and mechanical behaviour of a conductive elastomeric blend based on a soluble polyaniline derivative. **European Polymer Journal**, 35, 35-40, 1999.
- [35] NORBY, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. **Solid State Ionics**, 125, 1-11, 1999.
- [36]KHARTON, V.V.; KOVALEVSKY, A.V.; YAREMCHENKO, A:A.; FIGUEIREDO, F.M.; NAUMOVICH, E.N.; SHAULO, A.L.;MARQUES, F.M.B. *Surface modification of La_{0,3}Sr_{0,7}CoO₃ ceramic membranes*. **Journal of Membrane Science**, 195, 277-287, 2002.
- [37] NORBY, T.; LARRING, Y. Mixed hydrogen ion-electronic conductors for hydrogen permeable membranes. **Solid State Ionics**,139-148, 136-137, 2000.

- [38] IWAHARA, H.; ASAKURA, Y.; KATAHIRA, K.; TANAKA, M. *Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics* **Solid State Ionics** 168 299–310, 2004.
- [39] DONG, H.; SHAO, Z.; XIONG, G.; TONG, J.; SHENG, S.; YANG, W. *Investigation on POM reaction in a new perovskite membrane reactor*. **Catalysis Today**, 67, 3-13, 2001.
- [40] JURADO, J.R.; CHINARRO, E.; COLOMER, M.T.; Ceramic conductors for electrochemical cell applications: new perspectives in materials and synthesis. **Solid State Ionics**, 135, 365-372, 2000.
- [41] BARTHET, C.; GUGLIELMI, M. *Mixed electronic and ionic conductors: a new route to Nafion-doped polyaniline*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 388, 35-44, 1995.
- [42] BARTHET, C.; GUGLIELMI, M. *Aspects of the conducting properties of nafion doped polyaniline*. **Electrochimica Acta**, 41, 2791-2798, 1996.
- [43] LAI, E.K.W.; BEATTIE, P.D.; ORFINO, F.P.; SIMON, E.; HOLDCROFT, S. *Electrochemical oxygen reduction at composite films of nafion*. **Electrochimica Acta**, 44, 2559-2569, 1999.
- [44] ZHANG, X-W.; WANG, F.; APPLEBY, J.A.; LITTLE, F.E. Composite doped emeraldine-polyethylene oxide-bonded lithium-ion nano-tin anodes with electronic-ionic mixed conduction. **Solid State Ionics**, 150, 383-389, 2002.
- [45] RYU, K.S.; LEE, Y.; HAN, K-S.; PARK, Y.J.; KANG, M.G.; PARK, N-G.; CHANG, S.H. *Electrochemical supercapacitor based on polyaniline doped with lithium salt and active carbon electrodes*. **Solid State Ionics**, 175, 765-768, 2004.
- [46] LIAO, Y-H.; LEVON, K. Doping of polyaniline with polymeric dopants in solid state, gel state and solutions. *Polymers for Advanced Technologies*, 6, 47-51, 1995.
- [47] GENG, Y.; LI, J.; JING, X.; WANG, F. *Polyaniline doped with macromolecular acids*. **Synthetic Metals**, 84, 81-82, 1997.
- [48] SMITS, F.M. **The Bell System Technical Journal**, 711., 1958.
- [49] SEVERGNINI, V. L. S. Estudo da Degradação Térmica do poli (Cloro de Vinila-co-Acetato de Vinila-co-2-Hidróxipropil Acrilato) e Seus Homopolímeros. Florianópolis-SC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. **Dissertação de Mestrado**.
- [50] WANG, Y.; JING, X. Effect of solution concentration on the UV-vis spectroscopy measured oxidation state of polyaniline base. **Polymer Testing**, 24, 153-156, 2005.
- [51] DAN, A.; SENGUPTA, P.K. *Synthesis and characterization of polyaniline prepared in formic acid medium*. **Journal of Applied Polymer Science**, 91, 991-999, 2004.
- [52] KIM, B.J.; OH, S.G.; M.G.; HAN, I.M., S.S. *Preparation of PANI-coated poly(styrene sulfonate) nanoparticles*. **Polymer**, 43, 111-116, 2002.

- [53] KALIAGUINE, S.; MIKHAILENKO, S.D.; WANG, K.P.; XING, P.; ROBERTSON, G.P.; GUIVER, M.D. *Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application. Catalysis Today*, 82, 213-222, 2003.
- [54] ROBERTSON, G.P.; MIKHAILENKO, S.D.; WANG, K.; XING, P.; GUIVER, M.D.; KALIAGUINE, S. *Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication. Journal of Membrane Science*, 219, 113-121, 2003.
- [55] BARRA, G.M.O.; LEYVA, M.E.; GORELOVA, M.M.; SOARES, B.G.; SENS, M. X-ray photoelectron spectroscopy and electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid as a function of synthetic method. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 556-565, 2001.
- [56] ROEDER, J. *Blendas PP/PA6 compatibilizadas: estudo das propriedades micro e macroscópicas e reutilização de PP pós-consumo*. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. **Dissertação de Mestrado**.
- [57] ROEDER, J.; OLIVEIRA, R.V.B.; GONÇALVES, M.C.; SOLDI, V.; PIRES, A.T.N. *Polypropylene/ polyamide6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains. Polymer Testing*, 21, 815-821, 2002.
- [58] WILHEM, F.G.; PÜNT, I.G.M.; VAN DER VEGT, N.F.A.; STRATHMANN, H.; WESSLING, M. *Cation permeable membranes from blends of sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone). Journal of Membrane Science*, 199, 167-176, 2002.
- [59] KOBAYASHI, T.; RIKUKAWA, M.; SANUI, K.; OGATA, N. Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene). *Solid State Ionics*, 106, 219-225, 1998.
- [60] STEJSKAL, J.; HLAVATÁ, D.; HOLLER, P.; TRCHOVÁ, M.; PROKES, J.; SAPURINA, I. *Poly-aniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study. Polymer Internacional*, 53, 294-300, 2004.
- [61] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A. *Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. Journal of Membrane Science*, 225, 63-76, 2003.
- [62] XING, P.; ROBERTSON, G.P.; GUIVER, M.D.; MIKHAILENKO, S.D.; WANG, K.; KALIAGUINE, S. *Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. Journal of Membrane Science*, 229, 95-106, 2004.
- [63] KERRES, J.; ULLRICH, A.; MEIER, F.; HARING, T. Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells. *Solid State Ionics*, 125, 243-249, 1999.
- [64] KOPITZKE, R.W.; LINKOUS, C.A.; NELSON, G.L.; Thermal stability of high temperature polymers and their sulfonated derivatives under inert and saturated vapor conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 67, 335-344, 2000.

- [65] LU, X.; TAN, C.Y.; XU, J.; HE, C. Thermal degradation of electrical conductivity of polyacrylic acid doped polyaniline: effect of molecular weight of the dopants. **Synthetic Metals**, 138, 429-440, 2003.
- [66] PATIL, R.C.; AHMED, S.M.; SHIIGI, H.; NAKAYAMA, M.; OGURA, K. Investigation of some physicochemical properties of camphor sulfonic acid (CSA)-doped poly(o-anisidine) (PoAN) and CSA-doped PoAN/ABS composites. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 37, 4596-4604, 1999.
- [67] SCHMIDT, V.; DOMENECH, S.C.; SOLDI, M.S. PINHEIRO, E.A.; SOLDI, V.; *Thermal stability of polyaniline/ethylene propylene diene rubber blends prepared by solvent casting*. **Polymer Degradation and Stability**, 83, 519-527, 2004.
- [68] LU, X.; NG, H.Y.; XU, J.; HE, C. Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. **Synthetic Metals**, 128, 167-178, 2002.
- [69] PROKES, J.; TRCHOVÁ, M.; HLAVATÁ, D.; STEJSKAL, J.; *Conductivity ageing in temperature-cycled polyaniline*. **Polymer Degradation and Stability**, 78, 393-401, 2002.
- [70] WEY, Y.; TANG, X.; SUN, Y.; FOCKE, W.W. *A study of the mechanism of aniline polymerization*. **Synthetic Metals**, 13, 193-205, 1986.
- [71] AYAD, M.M.; SALAHUDDIN, N.; SHENESHIN, M.A. *Optimum reaction conditions for in situ polyaniline films*. **Synthetic Metals**, 132, 185-190, 2003.
- [72] MASTERS, J.G.; SUN, Y.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. **Synthetic Metals**, 41-43, 715, 1991.
- [73] HAN, C-C.; LU, C-H.; HONG, S-P.; YANG, K-F. *Highly conductive and thermally stable self-doping propylthiosulfonated polyanilines*. **Macromolecules**, 36, 7908-7915, 2003.
- [74] ZENG, X-R.; KO, T-M. Structures and properties of chemically reduced polyanilines. **Polymer**, 39, 1187-1195, 1998.
- [75] LEE, Y. M.; KIM, J.H.; KANG, J.S.; HA, S.Y. *Annealing effects of dilute polyaniline/NMP solution*. **Macromolecules**, 23, 7431-7439, 2000.
- [76] GIL, M.; JI, X.; LI, X.; NA, H.; HAMPSEY, J.E.; LU, Y. Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, 234, 75-81, 2004.
- [77] CATALDO, F.; MALTESE, P. Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines. A study on their spectral properties and thermal stability. **European Polymer Journal**, 38, 1791-1803, 2002.
- [78] HECHAVARRÍA, L.; HU, H.; RINCÓN, M.E. Polyaniline-poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanosul-fonic acid) composite thin films: structure and properties. **Thin Solid Films**, 441, 56-62, 2003.

- [79] HAN, M.G.; CHO, S.K.; OH, S.G.;IM, S.S. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, 126, 53-60, 2002.
- [80] FAEZ, R.;DE PAOLI, M-A. *A conductive rubber based on EPDM and polyaniline I. Doping method effect.* **European Polymer Journal**, 37, 1139-1143, 2001.
- [81] TAIPALUS, R.; HARMIA, T.;FRIEDERICH, K. Short fibre reinforced PP/PANI-complex blends and their mechanical and electrical properties. **Applied Composite Materials**, 6, 167-184, 1999.
- [82] AYALA, D.; LOZANO, A.E.; ABAJO, DE J.; GARCIA-PEREZ, C.; DE LA CAMPA, J.G; PEINEMANN, K.-V.; FREEMAN, B.D.;PRABHAKAR, R.;. *Gas separation properties of aromatic polyimides.* **Journal of Membrane Science**, 215, 61-73, 2003.
- [83] VIJAY, Y.K.; WATE, S.; ACHARYA, N.K.;GARG, J.C. *The titanium-coated polymeric membranes for hydrogen recovery.* **International Journal of Hydrogen Energy**, 27, 905-908, 2002.
- [84] PINNAU, I.; WIJMANS, J.G.; BLUME, I.; KURODA, T.;PEINEMANN, K.-V. *Gas permeation through composite membranes.* **Journal of Membrane Science**, 37, 81-88, 1988.
- [85] BOS, A.; PÜNT, I.; STRATHMANN, H.;WESSLING, M. *Suppression of gas separation membrane plasticization by homogeneous polymer blending.* **AIChE Journal**, 47, 1088-1093, 2001.
- [86] MERCEA, P.-V.;MECEA, V. Gas separation through a high-flux asymmetric polymer membrane metallized with palladium. **Gas Separation and Purification**, 5, 267-274, 1991.
- [87] LEE, Y. M.; HA, S.Y.; LEE, Y. K.; SUH, D.H.;HONG, S. Y. Gas separation through conductive polymer membranes. 2. polyaniline membranes with high oxygen selectivity. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 38, 1917-1924, 1999.
- [88] AHMED, S.M. Preparation and degradation of highly conducting polyaniline doped with picric acid. **European Polymer Journal**, 38, 1151-1158, 2002.
- [89] RAO, V.L.; SABEENA, P.U.; RAO, M.R.;NINAN, K.N. *Synthesis and characterization of poly(ether sulfone) and poly(ether sulfone ketone) copolymers.* **Journal of Applied Polymer Science**, 73, 2113-2121, 1999.
- [90] PIELICHOWSKI, K. Kinetic analysis of the thermal decomposition of polyaniline. **Solid State Ionics**, 104, 123-132, 1997.
- [91] Nobel Lectures, Chemistry 1922-1941, **Elsevier Publishing Company**, Amsterdam, 1966
- [92] S.P.Nunes; K.-V.Peinemann – **Membrane Technology in the Chemistry Industry** – Ed. WILEY-VHC, Weinheim - Germany. p.271 2001.
- [93] S.P.Nunes; K.-V.Peinemann – **Membrane Technology in the Chemistry Industry** – Ed. WILEY-VHC, Weinheim - Germany. p.46 2001.