

Membranas Híbridas com Potencial Uso em Células a Combustível - Parte 2: Nanocompósitos de Poli(Carbonato) Sulfonado

Ana Catarina de Oliveira Gomes, Isabela Maria Muglia Machado,
Adhemar Collà Ruvolo Filho, Luiz A. Pessan
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Caio Marcio Paranhos
Departamento de Química, UFSCar

Resumo: Membranas poliméricas condutoras de íons têm sido cada vez mais estudadas para o uso em células a combustível. Entretanto, as membranas poliméricas disponíveis no mercado para este fim apresentam algumas limitações de condições de trabalho. Neste estudo o poli(carbonato) modificado quimicamente para uso como membrana condutora de íons foi caracterizado e teve seu desempenho avaliado. A formação de um nanocompósito baseado em sepiolita visou ao aumento na resistência mecânica e térmica das membranas, propriedades, a princípio, prejudicadas pela sulfonação do material. As membranas foram avaliadas por FTIR, DSC, TGA, DMA, inchamento em água, transmissão de vapor de água e resistência à migração iônica. Os resultados mostraram ser possível atingir um balanço estrutura versus propriedades visando a um elevado desempenho das membranas.

Palavras-chave: *Membrana polimérica, nanocompósito polimérico, célula a combustível, eletrólito polimérico.*

Hybrid Membranes of Polymer/Clay for Fuel Cell Applications. Part 2. Sulphonated Poly(Carbonate) Nanocomposites

Abstract: Ion-conducting polymeric membranes have been studied for use in fuel cells. However, polymeric membranes available in the market show some disadvantages. Here we modified polycarbonate chemically for use as ion-conducting membranes, and investigated its performance. The use of the nanoclay sepiolite aimed at improving the mechanical and thermal resistance, which are negatively affected by polymer sulphonation. The membranes were evaluated using FTIR, DSC, TGA, DMA, water swelling, water vapor uptake and ionic migration resistance. The results indicated it to be possible to reach a tradeoff between structure and properties for obtaining high-performance membranes.

Keywords: *Polymeric membrane, nanocomposite, fuel cell, polymeric electrolyte.*

Introdução

Células a combustível baseadas em hidrogênio apresentam vantagens expressivas em relação às tecnologias convencionais de obtenção energética, sendo as principais a redução na emissão de poluentes, elevada eficiência e simplicidade^[1,2].

As células a combustível de membranas condutora de prótons ("proton exchange membrane fuel cell" - PEMFC) funcionam da seguinte maneira: o hidrogênio utilizado como combustível é oxidado no anodo a prótons, liberando elétrons, conforme a Equação 1:



No catodo, oxigênio reage com os elétrons oriundos do circuito elétrico e com os prótons conduzidos pelo eletrólito, resultando em água e liberação de calor, conforme a Equação 2:



Para que o sistema seja possível, é preciso que elétrons e prótons sejam conduzidos por um eletrólito, que no caso das PEMFC, é uma membrana polimérica.

Membranas poliméricas para uso em PEMFC devem apresentar elevada condutividade de prótons, impermeabilidade aos gases combustíveis e boa estabilidade química e térmica^[3,4]. A principal falha na durabilidade em PEMFC baseadas nos materiais disponíveis hoje em dia, sendo os mais utilizados os polímeros fluorados, é a degradação mecânica, térmica e eletroquímica da membrana polimérica^[1,2,5].

O polímero estudado neste trabalho foi o policarbonato (PC). Policarbonatos são uma classe especial de poliésteres, sendo o mais importante economicamente^[6] o 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, também chamado de policarbonato de bisfenol-A. O policarbonato de bisfenol-A é um termoplástico de engenharia, amorfo, com temperatura de transição

vítrea de aproximadamente 150 °C, com tenacidade e resistência ao impacto muito superiores aos demais termoplásticos em baixas temperaturas, além de grande transparência óptica (transmissão de luz de 89%), alta temperatura de deflexão térmica, excelente resistência ao calor, excelente estabilidade dimensional (contraindo pouco durante o resfriamento), baixa inflamabilidade, baixa toxicidade e boas propriedades elétricas^[6]. Dessa forma, a escolha do policarbonato na preparação das membranas é justificada pelas ótimas propriedades descritas acima, destacando-se a sua elevada estabilidade térmica.

Como requisitos básicos para que um polímero seja um bom condutor iônico, é preciso a presença de sítios com cargas fixas e de volumes livres. A condutividade iônica pode ser alterada pela inserção de sítios contendo cargas fixas, que temporariamente podem receber ou liberar íons em movimento. Esta inserção pode ser alcançada através da sulfonação das cadeias de PC. A presença de volumes livres aumenta a capacidade difusional dos íons ao longo da matriz polimérica. Portanto, a sulfonação do PC permite a condutividade iônica da membrana ao alterar simultaneamente o número de sítios portadores de cargas e a distribuição local dos volumes livres em decorrência do elevado volume molecular dos grupos sulfona.

Polímeros sulfonados têm sido pesquisados para os mais diversos fins, geralmente relacionados à separação seletiva de espécies iônicas ou polares, sendo mais recente o estudo em aplicações como membranas condutoras de íons em baterias e células a combustível^[7]. A modificação de polímeros por sulfonação é relatada na literatura principalmente a partir de três agentes: ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfônico e sulfato de acetila^[7-10]. Dentre eles, o sulfato de acetila é o mais promissor devido à simplicidade da obtenção do reagente e menor possibilidade de degradação da cadeia principal do polímero^[10].

Para aumentar a resistência mecânica e térmica das membranas, nanopartículas de argilominerais foram incorporadas na matriz polimérica. O intuito é avaliar a influência da presença da nanopartícula nas propriedades térmicas e mecânicas da membrana, juntamente com as possíveis alterações na condutividade iônica do sistema. Uma vez que argilominerais possuem moléculas de água que constituem a estrutura cristalina, é interessante avaliar como a presença da argila pode influenciar a condutividade iônica global da membrana e qual o possível mecanismo desenvolvido.

Nanocompósitos de polímeros sulfonados têm sido estudados para fins de uso em células a combustível^[11,12]. O polímero mais estudado é a poli(éter éter cetona) sulfonada, composta com nanoargilas do tipo montmorilonita, não sendo encontrado na literatura o uso de PC sulfonado com a incorporação de nanopartículas, especialmente a sepiolita.

A sepiolita é um silicato hidratado de magnésio natural com um número significativo de grupos silanol (Si-OH) presente na superfície do mineral^[13]. Seu formato acilar (como agulhas) pode gerar maior molhabilidade em polímeros apolares, além de uma maior área superficial. A modificação de argila com os silanos pode, ainda, agir promovendo maior adesão entre as fases^[14,15].

Espera-se que as membranas poliméricas obtidas apresentem propriedades mecânicas e térmicas superiores às das membranas fluoradas comerciais disponíveis para a construção de PEMFC's. Além disso, a condutividade iônica das membranas baseadas em PC deve ser independente da presença de água, permitindo a sua utilização a elevadas temperaturas.

Experimental

Materiais

Poli(carbonato) (Lexan 101) foi cedido por Sabic Corporation. Dimetildiclorosilano foi adquirido da Sigma-Aldrich Inc. A argila natural sepiolita foi adquirida da Flucka Inc. N-metil-pirrolidona, ácido sulfúrico, anidrido acético, álcool etílico, tolueno, diclorometano, cloreto férrico, peróxido de hidrogênio, tetracloreto de carbono e cloreto de sódio foram adquiridos da Vetec Química S.A. Todos os reagentes têm grau de pureza P.A. e foram utilizados como recebidos.

Sulfonação da matriz polimérica

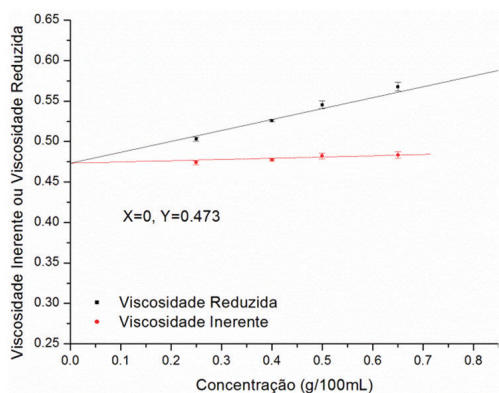
O agente sulfonante foi preparado a partir de N-metil-pirrolidona (NMP), anidrido acético e ácido sulfúrico, na razão de 20:2:1 (em volume), para a formação do reagente "sulfato de acetila"^[9]. O procedimento de preparação do agente sulfonante consistiu em dissolver aproximadamente 6 g de polímero em 35 mL de NMP, a 80 °C em banho de óleo de silicone, sob agitação constante. Em seguida, por meio de um funil de adição graduado com equalizador de pressão, adicionou-se o agente sulfonante por gotejamento lento ao longo de uma hora. Após isso, deixou-se a reação ocorrer por mais uma hora. A reação foi terminada com a adição rápida de álcool etílico ao meio reacional, então o produto foi precipitado por gotejamento lento em álcool etílico. Dois teores de agente sulfonante foram usados, a fim de estudar a influência do teor de sulfonação nas propriedades da membrana final. O produto foi filtrado em funil de Buchner, seco em estufa sob vácuo a temperatura ambiente por 48 horas e, em seguida, em uma estufa com circulação de ar forçado a 50 °C por aproximadamente 6 horas.

Modificação da sepiolita

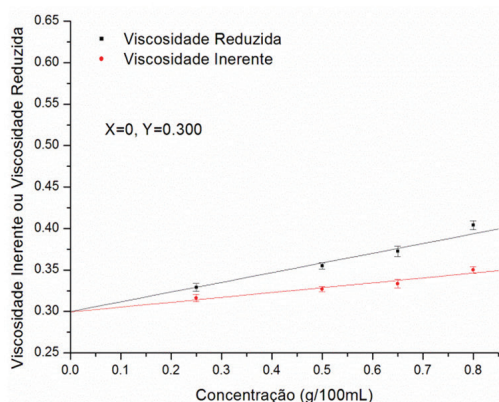
A modificação da superfície da sepiolita foi realizada com o agente de modificação dimetildiclorosilano. A sepiolita foi submetida a refluxos de solvente por aproximadamente 6 horas em um aparelho soxhlet, com 30% em volume de dimetildiclorosilano em tolueno. A mistura foi resfriada, filtrada e lavada com clorofórmio e metanol, e seca em estufa sob vácuo a 120 °C por 24 horas.

Preparação das membranas por "casting"

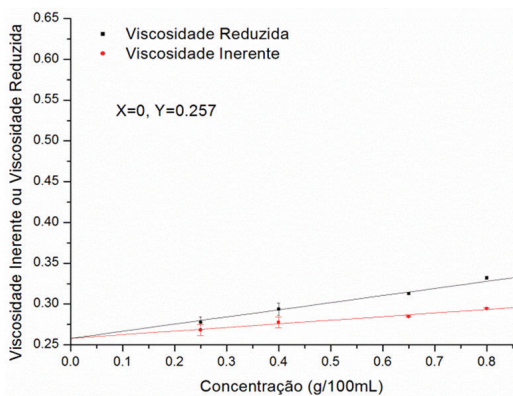
Uma solução foi preparada em diclorometano, com concentração total dos polímeros de 10% massa/volume. O sistema foi mantido sob agitação até que o polímero solubilizasse. Três formulações foram testadas, sendo a primeira com PCS puro, a segunda consiste em uma



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Viscosidade inerente, reduzida e intrínseca para amostras de (a) PC (b) S1 e (c) S3.

Tabela 1. Formulação das amostras realizadas.

Sulfonação "S"	S1	Teor de sulfonação de 18,75%
	S3	Teor de sulfonação de 75%
Argila Natural "A"	A1	1,5% em relação à massa de polímero
	A2	3% em relação à massa de polímero
Argila Modificada "AM"	AM1	1,5% em relação à massa de polímero
	AM2	3% em relação à massa de polímero
Blenda	B1	PC/PCS 25/75
	B2	PC/PCS 50/50
Exemplo: B1S1AM2	blenda PC/PCS 25/75, com PCS de 18,75% de sulfonação, incorporada com argila modificada no teor de 3% em relação à massa total de polímero	

blenda de proporção 75/25 de polímero sulfonado e polímero não modificado, e a terceira, uma blenda 50/50.

Os filmes foram preparados por vazamento com auxílio da ferramenta "Doctor Blade", para controle de espessura. O filme foi formado em dessecador com atmosfera previamente saturada com solvente, por aproximadamente 45 min. Os filmes foram secos em uma estufa com circulação forçada de ar a 80 °C por 15 horas.

Incorporação de argilomineral na matriz polimérica

A incorporação se iniciou com uma solução contendo argila e solvente tratadas em ultrassom por aproximadamente 1 hora, para a dispersão da argila (modificada ou não) e, em seguida, o polímero foi adicionado. A solução foi mantida sob agitação magnética vigorosa por aproximadamente 24 horas. Os filmes foram preparados da maneira descrita no item acima. A nomenclatura tomada para as amostras é explicada na Tabela 1.

Estudo espectrofotométrico por infravermelho utilizando transmissão (IR) ou acessório de refletância total atenuada (ATR)

A análise foi realizada com amostras na forma de filmes, por meio de equipamento Nicolet 6700 da Thermo Scientific, em um intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

Análise elementar

O experimento foi realizado com amostras do polímero sulfonado na forma de flocos em um equipamento Eager 200 da CE Instruments. O teor de ácido sulfônico, ou seja, o grau de sulfonação (DS) dos polímeros, foi determinado com precisão através de análise elementar. A relação utilizada para o cálculo é apresentada na Equação 3:

$$DS = \frac{MM_{pol} \times 100 \cdot S}{32 \times 100 - 80 \cdot S} \quad (3)$$

onde S é o teor de enxofre (porcentagem em massa) no polímero, MM pol é a massa molar da unidade monomérica do polímero (254) e os números 32 e 80 são os pesos moleculares do enxofre e do grupo sulfônico, respectivamente^[7].

Viscosimetria

A viscosidade intrínseca das amostras foi determinada segundo norma ASTM D445-03, com viscosímetro tipo

Ubbelohde 0B, com 5 diferentes concentrações, ensaio a 30 °C, realizado em triplicata. As viscosidades reduzida e inerente foram calculadas segundo as Equações 4 e 5, respectivamente:

$$\eta_{red} = \frac{t - t_s}{t_s \times C} \quad (4)$$

$$\eta_{iner} = \frac{\ln\left(\frac{t}{t_s}\right)}{C} \quad (5)$$

onde “t” corresponde ao tempo de escoamento da solução polimérica, “t_s” ao tempo de escoamento do solvente puro, “c” à concentração da solução polimérica, “η_{red}” à viscosidade reduzida e “η_{iner}” à viscosidade inerente do polímero.

Traçou-se um gráfico de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração e obteve-se a viscosidade intrínseca do polímero extrapolando-se as duas retas para concentração zero.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas por meio de um equipamento Q2000 da TA Instruments, com amostras de polímero na forma de flocos e de filmes. Utilizaram-se cadinho de alumínio e atmosfera de nitrogênio. O intervalo de temperatura da análise foi de 30 a 250 °C e a taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C por minuto.

Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA foram obtidas por meio de um equipamento Q50 da TA Instruments. Utilizaram-se amostras na forma de flocos e de filmes, atmosfera de nitrogênio e cadinho de platina. A taxa de aquecimento foi de 20 °C por minuto e a temperatura final do ensaio foi 800 °C.

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As curvas de DMA foram obtidas por meio do equipamento Q800 da TA Instruments, com amostras de polímero na forma de filmes de geometria retangular de dimensões aproximadas de 15 mm × 6,5 mm e espessura entre 0,02 e 0,04 mm. A amostra foi submetida a uma rampa de temperatura a uma taxa de 3 °C/min, com frequência de deformação de 1 Hz.

Inchamento em água

O teste de inchamento das membranas em água foi realizado com amostras na forma de filmes de dimensões aproximadas 20 × 20 mm. As membranas foram pesadas e acondicionadas em água deionizada, em um banho Haake DC 30 a 80 °C, durante aproximadamente 40 horas. Nas primeiras 4 horas as amostras foram pesadas a cada 30 minutos.

Resistência química

A avaliação da resistência química das membranas foi realizada por meio de Reagente de Fenton (1ppm de cloreto férrico em peróxido de hidrogênio 20 volumes).

Em copos de vidro colocaram-se as amostras das membranas de polímero puro e sulfonado acondicionadas em Reagente de Fenton. Deixou-se o sistema em repouso por uma semana.

Permeação a vapor de água

Este ensaio foi realizado segundo a Norma ASTM E96, a 23 °C e umidade relativa de 16% ao longo de 5 dias.

Resistência à migração iônica

Este ensaio foi realizado com o auxílio de um sistema montado no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. Os filmes foram posicionados no meio de uma célula de duas câmaras preenchidas com solução aquosa de NaCl 3,5%. Os valores de corrente foram medidos através de eletrodos de platina enquanto variava-se a tensão elétrica aplicada, na faixa de 0,5 a 2,5 V.

A cada medida foi realizada esta varredura, e a inclinação da reta obtida pelo gráfico de tensão elétrica versus corrente forneceu o valor da resistência para cada ponto. O ensaio foi conduzido até que o valor da resistência se tornasse constante.

Resultados e Discussões

Sulfonação do PC

A reação de sulfonação de anéis aromáticos substituídos tem problemas em relação à extensão de reação, reversibilidade e quebra de cadeia principal^[9-11]. Esta dificuldade foi demonstrada pelos resultados obtidos a partir da análise elementar. Apesar da quantidade de agente sulfonante quase quadruplicar, o teor de grupos sulfona incorporados na cadeia do policarbonato não alcançou 20% (Tabela 2).

A viscosidade do PC sulfonado diminui drasticamente (Tabela 2 e Figura 1), sendo que a viscosidade de S3 é maior que S1. É possível que o aumento do teor de grupos sulfona tenha aumentado a interação intermolecular, diminuindo a capacidade das moléculas de “escoarem” umas sobre as outras.

O inchamento do material em água a 80 °C foi menor que 3%, o que é considerado erro experimental do procedimento, devido à baixa massa dos corpos de prova e uma possível heterogeneidade da amostra.

Este comportamento demonstra que a sulfonação do PC não aumentou a hidrofiliabilidade do polímero o suficiente para permitir o inchamento e/ou solubilização em água quente, o que costuma ser relatado na literatura^[16].

Observou-se a partir do teste de resistência química com Reagente de Fenton que após uma semana não houve indícios de fragilização nem de amarelamento das amostras, o que comprova a sua resistência química a peróxidos.

A Tabela 3 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) no segundo ciclo de aquecimento. A sulfonação do polímero diminui drasticamente a T_g no caso de S1, sendo que esta diminuição não é significativa para S3. O aumento da interação intermolecular pode

Tabela 2. Propriedades do PC puro e dos PC sulfonados S1 e S3.

	Agente sulfonante (% em mols)	Teor S (% em massa)	DS (%)	Viscosidade	Inchamento
PC	-	-	-	0,437	2,0±4,0
S1	19% (2 mL)	1,16	9,46	0,300	1,5±0,1
S3	75% (15 mL)	1,54	12,70	0,324	3,1±0,6

Tabela 3. Temperaturas de transição vítrea (°C) no segundo ciclo de aquecimento.

	PC	S1	S3	B1S1	B1S3	B2S1	B2S3
Sem Carga	153	107	147	119	112	122	117
A1	147	120	129	115	113	133	125
A2	147	123	122	118	128	126	127
AM1	148	135	112	121	118	126	119
AM2	148	120	120	117	121	121	124

ser responsável por este efeito, assim como visto para os resultados de viscosidade. A literatura relata o aumento de T_g com o aumento do teor de sulfonação^[16].

À Figura 2a apresenta o espectro de FTIR por transmitância das amostras de PC puro, S1 e S3. É possível observar o surgimento de uma banda em 1690 cm^{-1} , inexistente no PC puro. Essa banda é relacionada à vibração de interação aos grupos sulfônicos no anel aromático com a carbonila da imida heterocíclica^[10].

O fato de a banda em S3 ser menos intensa pode estar ligado a algum fenômeno de acoplamento de vibrações, devido ao aumento na concentração dos grupamentos sulfônicos vizinhos.

Os resultado apresentado na Figura 3b indicam a resistência térmica das amostras. A primeira perda de massa, em aproximadamente $115\text{ }^\circ\text{C}$ é relativa à decomposição dos grupos sulfona, a segunda perda de massa, relativa à quebra da cadeia principal. O surgimento de uma etapa de degradação a menores temperaturas é esperado, uma vez que foi inserida na molécula uma ligação heteroatômica com um grupo funcional mais eletronegativo. Entretanto, as diferenças de temperatura do pico de degradação de cadeia principal provavelmente não são significativas, uma vez que a molécula já sofreu uma etapa de quebra de cadeia lateral.

Em relação à transmissão de vapor de água (WVT) (Tabela 4 e 5), a sulfonação não alterou significativamente os valores obtidos. É possível que o efeito do aumento de volume livre tenha sido compensado pelo aumento de hidrofiliçidade, que interage mais com as moléculas de água e aumenta o tempo de residência da molécula dentro da membrana.

A resistência à migração iônica (Tabela 6), por sua vez, mostrou a grande influência da sulfonação das cadeias. S3 tem maior resistência que S1, provavelmente devido ao mesmo efeito de aumento de polaridade. A maior concentração de grupamentos iônicos pode fazer com que os íons tenham maior interação e maior tortuosidade de caminho de migração através do material, diminuindo sua capacidade de condução.

Nanocompósitos de matriz pura

A adição de argila no PC puro não diminui significativamente sua T_g (Tabela 3), sendo natural ou

modificada. Isso nos leva à conclusão de que ambas argilas podem ter boa dispersão na matriz de PC puro mas não ocorre interações significativas entre moléculas da matriz polimérica e argila que alterem a mobilidade molecular. Já no caso dos PC sulfonados, há um aumento considerável na T_g , sem diferenças quanto ao teor ou modificação, o que nos leva a concluir que ambas interagem mais com o PC sulfonado que com o PC puro.

Nos espectros de FTIR por reflectância atenuada (Figura 1) é observada a diminuição da intensidade de algumas bandas, provavelmente devido à interação de partes da cadeia de PC com as argilas. A comparação entre os PC sulfonados (Figura 1c) mostra que S3 pode estar interagindo mais fortemente com a argila que S1, tanto modificada quanto natural, novamente, devido ao maior número de grupos funcionais polares disponíveis. Quando comparamos S3 incorporada com argila natural ou modificada, vemos que a natural tende a ter maior interação, uma vez que a intensidade das bandas é menor para esta amostra (S3A2).

Em relação à resistência térmica, nota-se que a incorporação de argila ao PC puro gera uma diminuição da temperatura de degradação máxima, sendo a maior modificação para a argila modificada no maior teor (PCAM2). A incorporação de argila nos PC sulfonados mostra o mesmo perfil, tendo a menor temperatura de degradação a amostra com maior teor de sulfonação e maior teor de argila modificada (S3AM2).

A transmissão de vapor de água (Tabela 4 e 5) diminui consideravelmente com a incorporação da argila, sendo que a maior barreira ocorre para a argila natural, provavelmente devido à maior interação com a matriz (assumindo a mesma dispersão). Não foi possível realizar os ensaios de migração iônica das outras amostras devido à fragilidade mecânica dos filmes.

Comparação entre blendas

Conforme comentado anteriormente, as blendas foram preparadas com o objetivo de aumentar a resistência mecânica dos filmes obtidos. Existe diferença significativa de T_g entre os PC sulfonados e suas respectivas blendas, mas não entre as blendas de diferentes teores de PC puro. Este dado indica que, provavelmente, a composição

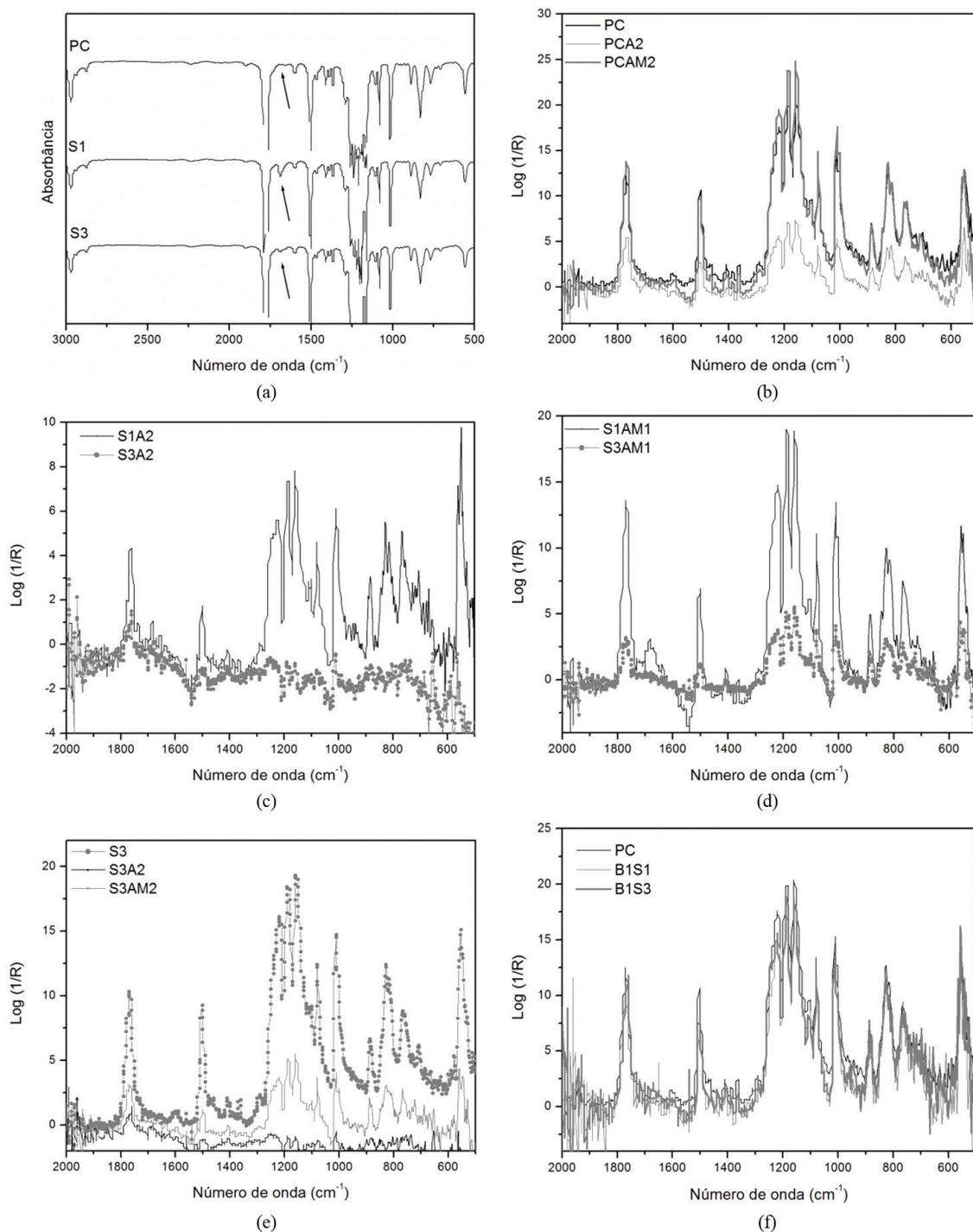


Figura 2. Espectros de IR para amostras (a) PC puro e sulfonados, por transmitância (b) nanocompósitos de PC puro (c) comparação entre nanocompósitos de S1 e S3 com argila natural (d) comparação entre nanocompósitos de S1 e S3 com argila modificada (e) comparação de nanocompósitos de S3 e (f) comparação entre blendas B1.

utilizada nas blendas preparadas leva à separação de fases, ainda que esta não seja detectada pela análise de DSC.

O espectro de FTIR em reflectância atenuada (Figura 1f) e a permeação de vapor de água (Tabela 5) também não apresentam diferenças significativas.

Assim sendo, a blenda B2 (50:50) foi escolhida para a continuação do trabalho, uma vez que apresentou melhor aspecto visual (Figura 4) e melhor resistência mecânica, avaliada pela sensibilidade à manipulação dos filmes obtidos.

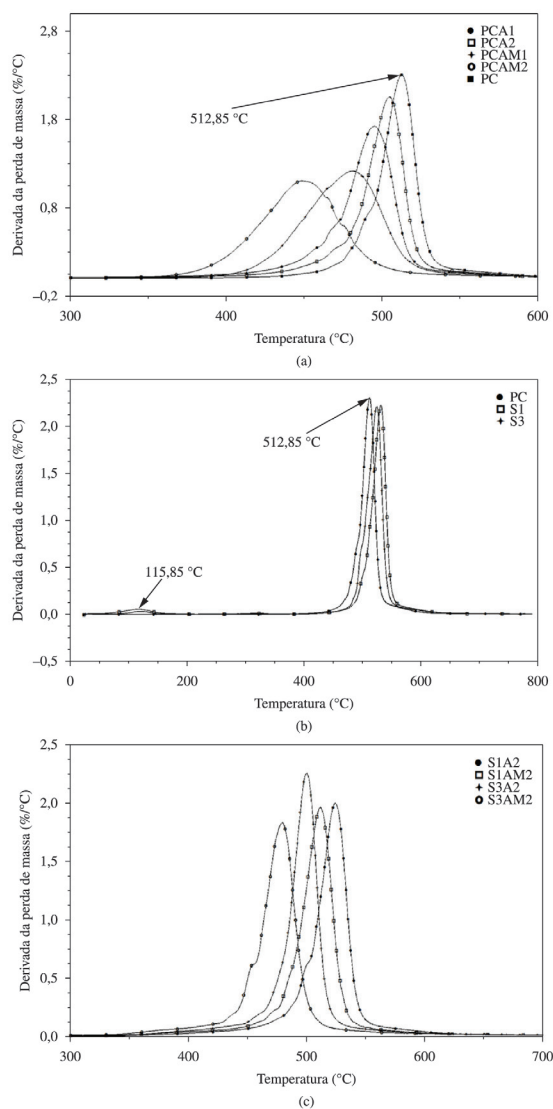


Figura 3. Derivada da curva de perda de massa por temperatura para amostras (a) nanocompósitos de PC (b) comparação entre teores de sulfonação e (c) comparação da incorporação de argila.

Tabela 4. Transmissão de vapor de água [g/(dia.m²)].

	PC puro	S1	S3	B1S1	B1S3	B2S1	B2S3
Sem argila	54±3,0	48±5,0	39±4,0	32±6,0	194±5,0	47±6,0	69±15
A1	65±4,0	98±20	534±1,0	49±17	180±36	27±4,0	72±2,0
A2	64±8,0	108±18	124±27	87±63	49±23	27±5,0	46±6,0
AM1	49±1,0	63±6,0	108±4,0	55±27	75±59	26±5,0	43±7,0
AM2	62±6,0	81±9,0	130±13	25±9,0	200±84	33±2,0	27±13

Tabela 5. Permeabilidade [(g.E⁻¹⁰)/(Pa.s.m)].

	PC	S1	S3	B1S1	B1S3	B2S1	B2S3
Sem argila	8,1±0,4	7,6±0,7	6,8±0,5	4,4±0,7	14±5,0	6,1±0,1	8,3±0,6
A1	10 ±1,0	21±6,0	12±5,0	12±7,0	44±24	5,0±1,0	15±0,5
A2	10±1,0	25±1,0	25±1,0	16±15	12±5,0	4,8±0,4	9,3±0,9
AM1	8,5±0,3	8,9±0,5	14±3,0	5,5±0,8	7±2,0	4,0±0,3	6,0±1,0
AM2	11±1,0	13±2,0	18±2,0	4,2±0,3	24±2,0	5,0±2,0	17±21

Nanocompósitos de blendas

A incorporação de argila nas blendas não alterou significativamente a T_g em relação à diferenças de teor ou modificação de superfície. Já a WVT diminuiu sensivelmente para B2, principalmente com AM2 incorporada.

A resistência térmica dos diversos nanocompósitos (Figura 5) é diferente para S1, mas não para S3, sugerindo um limite de saturação.

A resistência à migração iônica é menor para as blendas com S3, como era de se esperar. A incorporação da argila diminui a resistência, sendo este efeito mais pronunciado para os maiores teores. A argila modificada apresenta resistência maior, muito provavelmente devido à sua própria natureza menos polar.

Dentro deste cenário, é possível considerar que a argila não está influenciando apenas como modificador de morfologia da membrana, mas participando ativamente do processo de condução iônica.

Análises de DMA

As curvas de DMA (Figura 6) apresentam os indícios de separação de fases na blenda.

Enquanto S1 apresenta as mesmas transições secundárias (a primeira em aproximadamente -100 °C e outra em aproximadamente 15 °C) e uma T_g um pouco menor que o PC puro, a blenda apresenta uma transição secundária em 15 °C muito mais intensa e duas T_g 's na região entre 100 e 150 °C. É interessante notar que o mesmo não ocorre para S3 e B2S3, o que vemos é apenas uma T_g a uma temperatura intermediária à T_g do PC puro e de S3 puro. Pode-se considerar que a extensão de sulfonação foi o suficiente para manter esta amostra em uma única fase, levando-se em conta a sensibilidade do ensaio de DMA.

Diferentes valores de T_g 's surgem quando modificações no sistema afetam a mobilidade molecular (formação de blenda, modificação química de cadeias, etc.), alterando a quantidade de energia necessária para elevar os movimentos moleculares da amostra a ponto de modificar uma propriedade física, neste caso o módulo

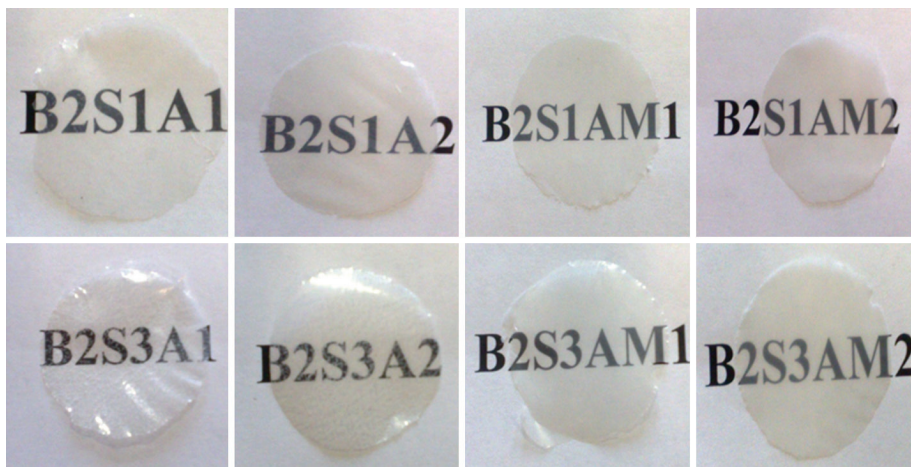


Figura 4. Aspecto visual das membranas nanocompósitas.

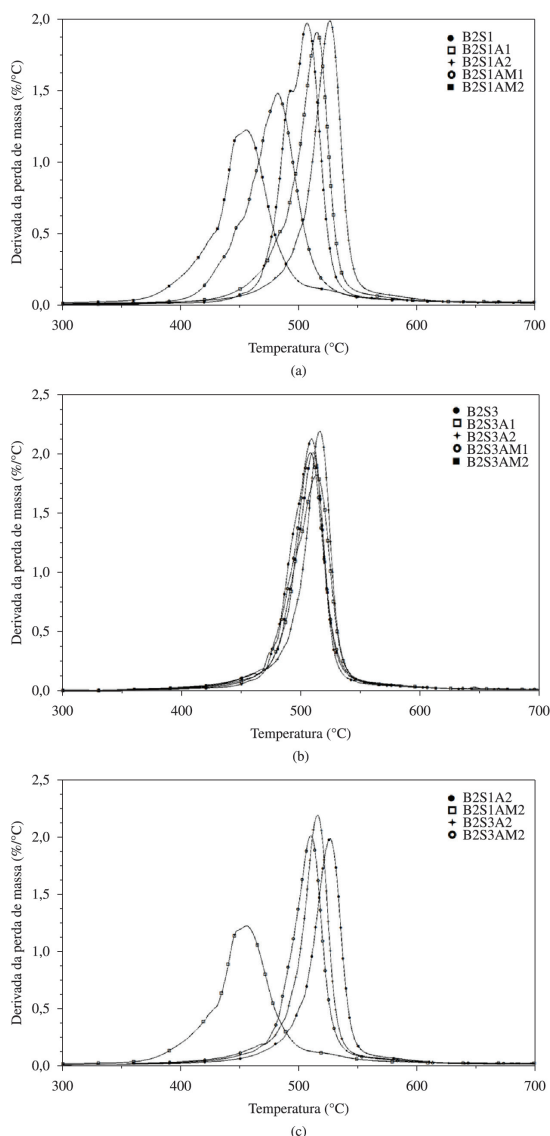


Figura 5. Derivada da curva de perda de massa por temperatura para amostras (a) B2S1 (b) B2S3 e (c) comparação B2S1 e B2S3.

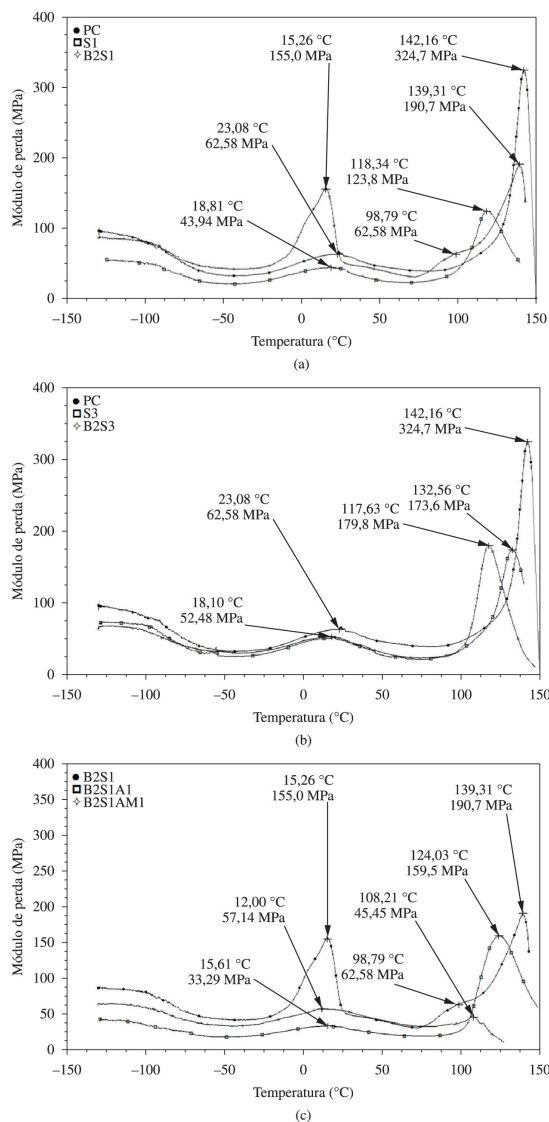


Figura 6. Curvas de módulo de perda para amostras (a) sulfonação S1 (b) sulfonação S3 e (c) blendas com S1.

Tabela 6. Resistência à migração iônica.

Amostra	R (Ω).10 ⁻³	Amostra	R (Ω). 10 ⁻³
PC puro		PC puro	
S1	129	S3	363
B2S1	26,6	B2S3	32,2
B2S1A1	34,2	B2S3A1	8,32
B2S1A2	42,9	B2S3A2	4,72
B2S1AM1	11,6	B2S3AM1	10,1
B2S1AM2	33,1	B2S3AM2	9,29

de perda. Conforme observado na Tabela 2, S1 apresenta um teor baixo de inserção de grupos funcionais (grupos sulfona). O surgimento de um novo máximo de módulo de perda na amostra B2S1 indica que existem duas populações diferentes de cadeias poliméricas em termos da mobilidade molecular: uma altamente afetada pela sulfonação, e outra população que não é suficientemente afetada pela modificação, com mobilidade semelhante à da cadeia não modificada (pico de T_g semelhante ao PC puro). No caso da amostra B2S3, a análise de DMA indica que o grau de sulfonação de S3, ligeiramente maior que o observado para a amostra S1, é suficiente para afetar a mobilidade molecular da cadeia polimérica como um todo e influenciar também a mobilidade molecular da fração não modificada da blenda. Este comportamento estaria de acordo com o surgimento de uma transição intermediária entre as T_g s das fases sulfonadas e sem modificação. Resultado similar foi relatado recentemente por Song et al.^[17] em amostras com pequenas diferenças de teor de sulfonação de poli(éter-éter-cetona) (PEEK).

No caso da incorporação da argila, observa-se que a presença da mesma inibe a maior transição secundária em 15 °C e faz desaparecer a duplicação da Tg na área 100-150 °C. Este comportamento indica que a argila está interagindo com uma das fases, sendo mais provável a fase de PC não modificado, uma vez que a amostra B2S1AM1 apresenta a T_g sobreposta à da fase de menor T_g , ou seja, a mais próxima de 100 °C. A presença da argila na fase não modificada aumenta sua rigidez e faz com que o sinal de DMA desapareça (o mais próximo de 150 °C).

Conclusões

A sulfonação do PC foi realizada com sucesso, apesar da pequena diferença entre os teores de sulfonação. Essa diferença, entretanto, foi suficiente para promover alterações de interações entre fases e entre a matriz e as nanopartículas. A modificação química diminuiu a resistência térmica, como era de se esperar, e a incorporação da argila não solucionou o problema. Porém, ao contrário do que se vê na literatura, sua presença auxiliou na condução de espécies iônicas através da membrana. O material tem grande potencial para aplicação em membranas e será avaliado com maior detalhamento com a continuação dos estudos, a fim de ajustar suas propriedades para a aplicação em células a combustível.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro, e à SABIC pela doação do PC.

Referências Bibliográficas

- Larminie, J. & Dicks, A. - "Fuel cell systems explained", John Wiley, Chichester (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/9781118878330>
- O'Hare, R. P.; Cha, S. W.; Colella, W. & Prinz, F. B. - "Fuel cells fundamentals", John Wiley, New York (2006).
- Perles, C. E. - Polímeros, **18**, p.281 (2008).
- Savagodo, O. - J. Power Sourc., **127**, p.135 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.043>
- Wua, J.; Yuana, X. Z.; Martina, J. J.; Wanga, H.; Zhanga, J.; Shena, J.; Wua, S. & Meridaa, W. J. - Power Sourc., **184**, p.104 (2008).
- Ehrenstein, G. W. & Kabelka, J. F. - "Reinforced plastics" in: Ulman's encyclopedia of industrial chemistry, Fritz Ullmann (ed.), v.28, cap.8, VCH Publishers, Berlim, p. 603-612 (1992).
- Genies, C.; Mercier, R.; Sillion, B.; Cornet, N.; Gebel, G. & Pineri, M. - Polymer, **42**, p.359 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00384-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00384-0)
- Pinto, B. P.; Santa Maria, L. C. & Sena M. E. - Mater. Lett., **61**, p.2540 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.09.060>
- Pillai, R. T.; Lakshmi, S. M.; Bhattacharya, S. & Varma, I. K. - High Perform. Polym., **18**, p.115 (2006).
- Pinto, B. P.; Santa Maria, L. C. & Sena, M. E. - Mat. Lett., **61**, p.2540 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.09.060>
- Park, C. H.; Lee, C. H.; Guiver, M. D. & Lee, Y. M. - Prog. Polym. Scie., **36**, p.1443 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.001>
- Jaafar, J.; Ismaila, A. F.; Matsuura, T. & Nagaic, K. - J. Memb. Scie., **382**, p.202 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.016>
- Ruiz-Hitzky, E. - J. Mater. Chem., **11**, p.86 (2001). <http://dx.doi.org/10.1039/b003197f>
- Rytwo, G.; Nir, S.; Margulies, L.; Casal, B.; Merino, J.; Ruiz-Hitzky, E. & Serratos, J.M. - Clays Clay Miner., **46**, p.340 (1998). <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460313>
- Alkan, M.; Tekin, G. & Namli, H. - Micropor. Mesopor. Mat., **84**, p.75 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.016>
- Shu, Y. C.; Chuang, F. S.; Tsen, W. C.; Chow, J. D.; Gong, C. & Wen, S. - J Appl Polym Sci., **107**, p.2963 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.27481>
- Song, J. M.; Shin, J.; Sohn, J. Y. & Chang, Y. - Macromol. Res., **20**, p.477 (2012). <http://dx.doi.org/10.1007/s13233-012-0067-5>

Enviado: 19/04/12
Reenviado: 17/12/12
Aceito: 16/01/13