## UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química

## WILSON MANTOVANI GRAVA

# Caracterização Vibracional e Térmica de Membranas Flemion<sup>®</sup>

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 10/12/2007

## WILSON MANTOVANI GRAVA

# Caracterização Vibracional e Térmica de Membranas Flemion<sup>®</sup>

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Yoshio Kawano

São Paulo 2007 Wilson Mantovani Grava

Caracterização Vibracional e Térmica de Membranas Flemion®

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Aprovado em: \_\_\_\_\_

### Banca Examinadora

Prof. Dr.	 
Instituição:	 
2	
Assinatura:	 
Prof. Dr.	 
Instituição:	 
Assinatura:	 
Prof. Dr.	 
Instituição:	 

Assinatura:

A MEUS PAIS, VALTER E JOANA, E MEU IRMÃO THIAGO, QUE SEMPRE ESTIVERAM PRESENTES ORIENTANDO, AJUDANDO E; ACIMA DE TUDO, ENSINANDO A SER SEMPRE ALGUÉM MELHOR.

### AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Dr. Yoshio Kawano**, pela presteza e dedicação a este trabalho, mesmo à distância na parte final de sua elaboração.

Aos **Profs. Drs. Oswaldo Sala**, **Márcia L. A. Temperini**, **Paulo S. Santos**, **Dalva L. A. de Faria** e **Mauro C. Ribeiro**, do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) pelos préstimos do Laboratório indispensáveis a este trabalho.

> A todos os colegas alunos do LEM e do Laboratótio de Polímeros, pela companhia e presteza.

Aos funcionários da Seção de Pós Graduação do Instituto de Química, pela presteza fundamental à conclusão deste trabalho, principalmente à distância no final da elaboração do mesmo.

Ao gerente da Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleo (TPAP) **Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira**, pelo incentivo à conclusão deste trabalho. Aos amigos do Instituto de Química, em especial **Bruno Nicolau**, **Carlos Neves**, **Danilo Pereira**, **Guilherme Vanuchi**, **João Paulo Gobbo**, **Samir Quintiliano**, **Vésper Otake** e **Vitor de Melo** pela companhia e apoio fundamentais há anos em todos os momentos.

Aos amigos de longa data **Diego Caperutto**, **Humberto Cacioli**, **Jander Ribeiro**, **Luiz H. Oriani** e **Luiz O. Mapelli**, pelos anos de dedicação e companhia.

Aos amigos do Curso de Formação de Químicos de Petróleo da Petrobras – Salvador 2006, em especial **Gabriel**, Luiz Alexandre, Roberta, Tiago, Valtair e Wagner, pela sincera amizade e apoio que se iniciou durante este período de nossas vidas.

Aos amigos e colegas da gerência TPAP, no Centro de Pesquisas da Petrobras, em especial **Camila**, **Cristina**, **Darley**, **Fabrício**, **Fernando**, **Geane**, **Jailton**, **Juliana**, **Lucilla** e **Viviane** pelo apoio e compreensão nos momentos finais deste trabalho.

À amiga e companheira **Sofia Filipakis**, pelo apoio, amizade, compreensão e carinho na maior fase de mudanças durante os períodos finais de elaboração deste trabalho, em Salvador e no Rio de Janeiro.

À FAPESP, pelo apoio financeiro sem o qual este trabalho não seria concretizado.

### RESUMO

Grava, W.M. **Caracterização Vibracional e Térmica de Membranas Flemion**<sup>®</sup>. 2007. 128p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Físico-Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O comportamento de membranas perfluorossulfonadas dentro de suas mais diversas aplicações (dentre elas, em células a combustível) é função de uma série de parâmetros como a maneira como os grupos laterais iônicos se arranjam dentro dos chamados 'agregados' interconectados do material. Tal arranjo é função dos tipos e intensidades de interações químicas presentes dentro dos agregados e da maneira que a membrana é tratada antes de seu uso efetivo. Além de apresentar uma caracterização vibracional e térmica de membranas Flemion<sup>®</sup> com diversas densidades de grupos laterais (Massa Equivalente - EW), o trabalho avalia diferenciações de comportamento dos agregados quando submetidos a dois efeitos: tratamento com  $H_2O_2$  e substituição catiônica.

Na primeira parte se mostra que o pré-tratamento a  $80^{\circ}$ C com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, procedimento muito comumente executado na literatura que pode alterar os agregados iônicos via formação de ligações cruzadas S–O–S, sem perdas de grupos sulfonados. As membranas tendem a aumentar o tamanho de seus agregados e a reter sua estrutura organizada até temperaturas mais altas. Há também alteração do mecanismo de decomposição térmica e aumento de sua resistência mecânica à tensão. Quanto menor a densidade de grupos iônicos, menores tendem a ser estes efeitos, revelando que membranas com EW maiores tendem a se alterar menos.

Na parte de substituições catiônicas, os resultados foram gerados à partir da observação de efeitos promovidos por cátions mono (alcalinos), bi (alcalino-terrosos) e trivalentes ( $AI^{+3}$  e Fe<sup>+3</sup>): o caráter 1:1 de equilíbrio de cargas dos cátions alcalinos fazem com que a relação z/R de cada cátion tenha um papel fundamental nas intensidades de interação cátion/membrana, gerando valores diferentes de estabilização térmica, mecânica e dos próprios agregados iônicos e ótimos para o K<sup>+</sup>. Para este primeiro caso, a densidade de grupos iônicos das membranas pouco altera o comportamento observado.

Nos bivalentes, a razão 2:1 altera bastante o reflexo das interações iônicas no comportamento das membranas, sendo possível avaliar diferenças no comportamento da água inserida nos agregados e desdobramentos nas bandas de estiramento S–O induzidas por acoplamento de grupos distintos via espectroscopia no infravermelho. Os resultados mostram que as membranas não adquirem tamanha estabilização tal como as promovidas pelos monovalentes, gerando comportamentos por vezes opostos dada a diferenciação na estrutura dos agregados em torno de cátions deste grupo. A densidade de grupos laterais já manifesta efeitos relevantes neste caso, dada a necessidade dos grupos se acomodarem em torno de cátions com maior relação z/R.

Nos dois trivalentes estudados, nota-se que as membranas respondem bastante diferentemente conforme suas diferentes densidades de grupos laterais, provando que a acomodação de cátions com altos z/R e, principalmente, relações de balanço de cargas altas, tendem a ser mais efetivas quando a membrana tem mais grupos laterais e, conseqüentemente, agregados de maior tamanho.

**Palavras-chave:** Flemion<sup>®</sup>, membranas perfluorossulfonadas, vibracional, análise térmica

## ABSTRACT

Grava, W.M. **Vibrational and Thermal Characterization of Flemion**<sup>®</sup> **Membranes.** 2007. 128p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The behavior of Flemion<sup>®</sup> membranes on their many applications (among them, fuel cells) is function of series of parameters like how the ionic side groups arrange themselves inside the so called interconnected 'clusters' inside the material. Such arrangement is also function of types and intensities of ionic interactions inside the clusters and how the membranes are treated before use. Besides the characterization of membranes with differents side group densities (Equivalent Weigth - EW), the work also evaluates the behavior of clusters under two different effects: treatment with  $H_2O_2$  and ionic exchange.

On the first part it is shown that pre-treatment with  $H_2O_2$  at 80°C, a very followed procedure on literature, changes the clusters by intercrossing S-O-S bond formation, but with no sulfonate groups losses. Membranes tend to rise their cluster size and keep their structure up to higher temperatures. There are also alteration on thermal decomposition mechanism and mechanical stability rising. As lower the side group density, lower these effects tend to be, revealing that higher-EW membranes tend to be less changeable.

Concerning ion exchange, results were generated by observation of effects promoted by mono (alkaline), bi (arkaline-earth) an trivalent cations: the 1:1 charge ratio of alkaline cations make their individual z/R relation play a fundamental role on cation/membrane interactions; with different thermal, mechanical and cluster stabilization that are optimized for K<sup>+</sup>. On this first case, side groups density affects little the observed behavior.

On bivalent cations case, 2:1 ratio alters a lot the ionic interaction reflexes on membranes behavior. It is possible to evaluate differences on cluster inserted water and S-O stretching bands displacement on infra-red spectra induced by coupling of different groups. In this case, results show that membranes don't get as much thermal stabilization as guaranteed by alkaline cations, sometimes showing even opposite results comparing to the former ones. Also, side group density effects are more relevant in this case, given the need of side groups to accommodate around larger z/R ratios.

On both trivalent cations studied, membranes respond differently according to their side group densities, showing that larger z/R and cations with larger charge balance ratio accommodation tend to be more effective as the material has larger side group density and, for so, larger clusters as well.

**Keywords:** Flemion<sup>®</sup>, perfluorossulfonated membranes, vibrational, thermal analysis

## SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	10
1.1 – Cenário – Energia Mundial e Hidrogênio	10
1.2 – Células a Combustível	15
1.3 – Membrana Flemion <sup>®</sup>	19
1.4 – Pré-tratamento com Peróxido de Hidrogênio	23
1.5 – Substituição Catiônica	25
Capítulo 2 – Objetivos	26
Capítulo 3 – Materiais e Procedimentos de Trabalho	27
3.1 – Flemion <sup>®</sup>	27
3.2 – Procedimentos Experimentais	28
3.2.1 – Preparo de Soluções	28
3.2.2 – Imersão	28
3.2.3 – Análises Espectroscópicas	30
3.2.4 – Análises Térmicas	32
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	34

4.1 – Análise do Efeito do Tratamento com Peróxido de Hidrogênio ...... 34

4.1.1 – Dados Espectroscópicos	34
4.1.2 – Dados de Análise Térmica	42
4.2 – Análise do Efeito de Substituição Catiônica – Monovalentes	55
4.2.1 – Dados Espectroscópicos	55
4.2.2 – Dados de Análise Térmica	69
4.3 – Análise do Efeito de Substituição Catiônica – Bivalentes	82
4.3.1 – Dados Espectroscópicos	82
4.3.2 – Dados de Análise Térmica	97
4.4 – Análise do Efeito de Substituição Catiônica – Bivalentes	111
4.4.1 – Dados Espectroscópicos	111
4.4.2 – Dados de Análise Térmica	116

5.1 – Conclusões	127
5.2 – Sugestões	132

Referências	133
Anexo I – Súmula Curricular	136

#### Capítulo 1 – Introdução

#### 1.1 – Cenário – Energia Mundial e Hidrogênio

Produção e distribuição de energia são desafios que permeiam a civilização em seus vários aspectos: político, econômico e social. As altas taxas de crescimento desejadas pelos mais diversos setores da economia (produção e serviços) aliadas ao aumento da população no planeta geram uma demanda cada vez maior por processos de obtenção de energia com alta eficiência e baixo custo. A Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency – IEA*) comprova este fato em seus levantamentos recentes [1], como pode ser visto na Figura 1, constatando que a demanda média por energia no mundo nas últimas três décadas praticamente dobrou.



Figura 1 – Evolução da demanda mundial por Energia por fonte. Consumo em milhões de toneladas de petróleo equivalente (Mtoe) [1]

Nota-se claramente que o petróleo e o gás natural (combustíveis fósseis), ainda nos dias de hoje, correspondem a cerca de 50% de toda a energia consumida no mundo. A IEA aponta também outra característica do mercado energético mundial: grandes polaridades. Quase 40% de todo o consumo de energia do mundo se dá nos países da chamada Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE ou OECD, em inglês), ou seja, cerca de 30 países considerados desenvolvidos que, juntos, produzem quase 50% de toda a riqueza do mundo (Figura 2). Dentre eles se citam os Estados Unidos e os países da Europa Ocidental (França, Alemanha, Itália, Portugal, Espanha, Reino Unido, etc.).



Figura 2 – Evolução do consumo mundial de Energia por região em Mtoe [1]

Estes dois fatos em conjunto com uma terceira constatação da IEA publicada em seu relatório anual de 2005 [2] (Figura 3) completa o panorama energético mundial: aproximadamente 50% de todo o petróleo e gás natural produzidos no mundo hoje vêem de reservatórios localizados no Oriente Médio e

Norte da África, regiões historicamente atribuladas dos pontos-de-vista político e econômico.



Figura 3 – Produção de Óleo e Gás Natural nos Países do Oriente Médio e Norte da África (OMNA) [2]

Desta forma, garantir a produção de toda a quantidade de energia que o mundo demanda para os próximos anos se apresenta como um desafio enorme caso o perfil do cenário mundial não se altere gradativamente ao longo do tempo. Maior complexidade se inseriu neste cenário nos últimos anos devido à crescente preocupação com os efeitos que a queima de combustíveis fósseis tem sobre o meio-ambiente. A importância desta preocupação é ratificada, dentro de inúmeros exemplos, pelos acordos mundiais visando reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e gases de efeito estufa em geral (hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e nitrogênio, etc.) na atmosfera. Dentre estes, cita-se o Protocolo de Kyoto, aberto a assinaturas em 1998 e declarado válido em 2005, logo após a ratificação da Rússia. O protocolo objetiva exatamente controlar a emissão de gases de efeito estufa no mundo e apresenta conceitos como os 'créditos de carbono' e o mercado internacional destes, bem como permite a países desenvolvidos reduzirem suas emissões

investindo em projetos que reduzam a emissão em países não-desenvolvidos (Brasil, p.ex.).

Desta forma, chega-se à conclusão que o cenário da energia no mundo engloba aspectos econômicos, políticos, sociais e ambientais; sendo o maior desafio para os próximos anos a busca pelo aprimoramento tecnológico necessário para garantir:

- Segurança para o abastecimento da demanda energética crescente;

- Permissão de acesso à energia homogeneamente no mundo;

 Moderação nos danos ao meio-ambiente inerentes à produção e consumo de energia.

A busca por fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis é um dos caminhos bastante procurados pelos governos e principais empresas do ramo como meio de promoção destas garantias. Dentre as inúmeras alternativas possíveis, algumas como a energia eólica, nuclear, hidrelétrica, os biocombustíveis (incluindo o etanol) e o hidrogênio estão entre as mais estudadas.

Muitas destas tecnologias hoje já são aproveitadas nas mais diversas escalas (pesquisa e desenvolvimento, piloto ou industrial) e *Green et al.* (3) apresenta um panorama de características gerais dos mais importantes exemplos de energias renováveis que podem contribuir no processo de produção sustentável de energia: solar, eólica e biomassa.

- Energias solar e eólica são intermitentes e de intensidade diluída e os melhores pontos geográficos para sua captação são tipicamente distantes dos centros consumidores. Requerem tecnologias de ponta para conversão e armazenamento de energia elétrica.

- O cultivo de biomassa requer uma grande extensão de terras agricultáveis e água potável para irrigação, além de depender de grande quantidade de energia fornecida para transformá-la quimicamente nos biocombustíveis aplicáveis (etanol e biodiesel, p. ex.). Entretanto, o uso de biomassa junto com tecnologias de captura e seqüestro de carbono (CCS, do inglês *Carbon Capture Systems*) permite em longo prazo planejar uma redução nos teores de CO<sub>2</sub> da atmosfera.

Sejam quais forem as apostas futuras para a substituição dos combustíveis fósseis como fonte de energia em larga escala, outro problema bastante crítico é a questão de armazenagem da energia gerada. O hidrogênio entra exatamente como opção para este quesito, pois, por definição, não se trata de uma fonte de energia – uma vez que não há suprimento natural de hidrogênio suficiente para ser explorado – mas sim um carreador de energia. Utilizar hidrogênio como meio carreador é vantajoso sob muitos pontos de vista, como sintetiza *Marbán et al.* (4): alta eficiência no processo de geração de energia, combustão com emissão livre de CO<sub>2</sub> e outros poluentes (NO<sub>x</sub>, p.ex.) e possibilidade de integração com as demais fontes de energia renováveis. *Marbán* também ressalta pontos negativos, tais como baixa massa específica (< 0,07 kgH<sub>2</sub>/L – dependendo do método de armazenagem – contra ~ 0,7 kg/L na gasolina) e alta inflamabilidade; mas acredita que estes problemas tendem a ser minimizados no futuro com as crescentes pesquisas em novos métodos de armazenamento. Hoje em dia, o método economicamente mais viável para a produção de hidrogênio é através de

gás de síntese ( $H_2$  + CO) gerado pela reforma seguida de *shift* ou oxidação parcial de hidrocarbonetos (exemplificadas abaixo para o metano), também bastante elucidados tecnicamente (5,6).

Reforma a vapor:
$$CH_4 + H_2O_{(v)} \xrightarrow{15-25\%(m/m) \text{ Ni}} 3H_{2(g)} + CO_{(g)}$$
Shift: $CO_{(g)} + H_2O_{(v)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ Oxidação Parcial: $CH_4 + H_2O_{(v)} \xrightarrow{15-25\%(m/m) \text{ Ni}} 3H_{2(g)} + CO_{(g)}$ 

Apesar de produzir CO<sub>2</sub> no processo, a produção de H<sub>2</sub> via hidrocarbonetos é um método compatível com a proposta de redução dos gases de efeito estufa caso haja alinhamento com as tecnologias de CCS.

#### 1.2 – Células a Combustível

A introdução do hidrogênio como combustível carreador de energia pode ser efetuada através da inserção direta deste gás em motores de combustão interna com ciclo Otto (tradicionais motores à gasolina/etanol/gás natural), entretanto, desta forma, não haverá ainda um aproveitamento total de sua potencialidade uma vez que estes dispositivos estão sujeitos a rendimentos energéticos médios da ordem de 20-30%. A melhor alternativa para acompanhar a inserção do hidrogênio na matriz energética mundial é via uso das chamadas células a combustível (do inglês *fuel cells*). Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que permitem cataliticamente produzir energia elétrica e calor (na forma de vapor de água) à partir da reação entre o hidrogênio e o oxigênio do ar.

alimentação constante dos reagentes nos eletrodos, não têm um tempo de uso pré-determinado e não necessitam de recarga.

Basicamente, uma célula a combustível é constituída dos seguintes elementos (ilustrados na Figura 4):

 dispositivos de entrada de gases: canais coletores e difusores para garantir uma distribuição homogênea de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (ar) sobre a superfície dos eletrodos;

- *eletrodos*: matriz geralmente constituída de grafite impregnada com o catalisador desejado;

- eletrólito: meio condutor protônico



Figura 4 – Ilustração Esquemática – Célula a Combustível. Adaptado de (7)

Células a combustível encontram uma grande gama de aplicações distintas, partindo de fornecimento de energia para dispositivos portáteis como telefones celulares e *laptops* até edifícios inteiros (8-10).

Há, no entanto, inúmeros tipos de células a combustível capazes de produzir diferentes níveis de potência elétrica útil. Basicamente, a diferenciação entre as células se dá pelo uso de meios eletrolíticos distintos que designam as condições básicas de construção e operação desta. A Tabela 1 (11) mostra alguns dos tipos mais comuns de células a combustível conhecidas hoje, destacando as características específicas e nichos de aplicação de cada.

Тіро	Sigla	Eletrólito	T <sub>oper</sub> .	Catalisador	Potência	Aplicações	Eficiência
			/ ºC		/ kW	Usuais	Energética
Eletrólito Polimérico	PEMFC	Polímero	60-	Pt	0,05-150	Automóveis	50%
		501100	100			relecomunicações	85%
Metanol Direto	DMFC	Polímero Sólido	50- 120	Pt	0,001- 0,05	Dispositivos Eletrônicos	40%
Ácido Fosfórico	PAFC	H₃PO₄ Líquido	150- 200	Pt	25-250	Edifícios	36-42% 85%*
Alcalina	AFC	Solução de KOH	23- 25	Metais não-nobres	~12	Aeroespacial Submarino	60-70%

Oxido Sólido	SOFC	Cerâmica Sólida	860- 1000	Metais não-nobres	2-100	Edifícios Telecomunicações	45-58% 80-85%*
Carbonato Fundido	MCFC	Mistura líquida de carbonatos	600- 750	Metais não-nobres	75-250	Edifícios	50-60% 80-85%*

\* com aproveitamento energético do vapor em troca térmica

Em termos operacionais, a principal diferença resultante do uso de diferentes eletrólitos está na temperatura de funcionamento permitida: quanto mais alta a temperatura, maior a potência gerada pela célula e, portanto, maiores as possibilidades de aplicações em edifícios e estruturas de grande porte. Esta é a maior limitação das células do tipo PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*), cujos eletrólitos são membranas ionoméricas. *Zhang* et al. (12) aponta inúmeros problemas devido à necessidade de se trabalhar em temperaturas inferiores a 100°C em células do tipo PEM: fatores cinético-eletroquímicos (sobrepotencial no anodo devido às densidades de corrente neste serem cerca de 5 ordem de grandezas menores), maior susceptibilidade a contaminação da Pt por CO (adsorção associada a um  $\Delta$ S<<0, logo um processo favorecido a baixas temperaturas), menor condução protônica e aumento da taxa de difusão gasosa dos reagentes nas camadas catalíticas.

Apesar disto, as células que hoje se mostram mais promissoras em termos de desenvolvimento científico e tecnológico são exatamente as do tipo PEM. B1y1koglu (7) e *Wee* (8) apontam ainda que, dada a carga de pesquisas científicas envolvendo PEM nas últimas décadas, este tipo de célula encontra–se hoje em estágio inicial de comercialização, apesar dos inúmeros desafios tecnológicos que a cercam. Alguns dos mais significativos destes apontados por *Wee* são: gerenciamento térmico da água no processo, *scale-up* das células, campos de fluxo, envenenamento dos catalisadores por CO (vindo da separação não-eficiente do gás de síntese, produto da reforma de hidrocarbonetos) e o sobrepotencial do catodo na célula.

Outro problema frequentemente atribuído às células PEM é seu custo de produção, entretanto *Tsuchiya* et al. (13) aponta que atualmente uma pilha combustível custe em torno de 1800 US\$/kW, sendo que o preço desejado pelas indústrias automotivas no futuro seja de cerca de 40 US\$/kW, mas acredita que esta redução é possível estimando, dentro de nove cenários distintos, que em 2020 – com a massificação da produção e redução de custo de componentes individuais – o valor deva se estabelecer entre 15 e 145 US\$/kW.

#### 1.3 – Membrana Flemion<sup>®</sup>

Flemion<sup>®</sup> é um ionômero, classe de polímeros definida como copolímeros que contêm unidades de repetição não iônica e pequena quantidade de unidades de repetição iônica (< 15%, em mol) (14, 15) ligada quimicamente à cadeia polimérica principal. Esta classe de polímeros difere da dos polieletrólitos, que contêm elevado percentual de unidades de repetição iônicas.

A inserção no esqueleto polimérico de ramificações contendo grupos iônicos na extremidade induz a formação de agregados iônicos (*clusters*) que podem ser neutralizados em presença de contra-íons de carga oposta afetando substancialmente as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, condutoras e

de transportes da membrana. A modificação destas propriedades resulta da estrutura específica do ionômero, constituída por uma região de cadeias não polares (hidrofóbica) e de uma região de agregação de íons orientados (hidrofílica) distribuídos no interior da matriz polimérica, formando domínios iônicos interconectados por meio de canais que atuam como se fossem pseudo-ligações cruzadas fisicamente. Suas estruturas e propriedades exatas são pouco conhecidas e objeto de muito estudo e discussão (16, 17).

Um parâmetro importante no trabalho com ionômeros é a massa equivalente ou, em inglês, *Equivalent Weight*, de cujas iniciais se forma a sigla característica EW. Este parâmetro é calculado em função da razão entre massa de ionômero e a quantidade de grupos iônicos presentes. Desta forma, tradicionalmente os valores de EW são dados em unidades de g eq<sup>-1</sup>. Quanto maior a EW, menor a densidade de grupos laterais carregados no polímero. Temse ainda que o valor da EW é inversamente proporcional à capacidade de troca iônica (densidade de grupos laterais iônicos) do material (17).

Flemion<sup>®</sup> é um ionômero desenvolvido em meados da década de 80 pela empresa japonesa *Asahi Glass* e pertence à classe dos ionômeros perfluorossulfonados, cujo membro mais conhecido e difundido tanto econômica quanto academicamente é o polímero Nafion<sup>®</sup> desenvolvido em meados da década de 60 pela *DuPont*. Trata-se de materiais compostos por um esqueleto formado por grupos  $CF_2$  (semelhante ao PTFE) com as ramificações ligadas por meio de grupos éter (–O–) e terminadas com grupos sulfonato (–  $SO_3$ <sup>-</sup>). Existem também, embora menos comuns, versões de ionômeros como Nafion<sup>®</sup> e Flemion<sup>®</sup> com grupos laterais terminados em carboxilatos (–  $CO_2$ <sup>-</sup>). A Figura 5 mostra a estrutura geral para ionômeros perfluorossulfonados:



Figura 5 – Estrutura geral para materiais ionoméricos perfluorossulfonados

De acordo com a própria empresa Asahi Glass, os valores de *m* e *n* para o Flemion<sup>®</sup> estão, respectivamente, entre 0 – 1 e 1 – 5 enquanto que as membranas são produzidas em sua forma ácida, ou seja, com X<sup>+</sup> sendo um próton. Ainda observando a Figura 1, os valores de *x* e *y* são relacionados ao valor da EW do material.

Em termos de aplicações, membranas perfluorossulfonadas atuam com extrema eficiência desempenhando diversos papéis em dispositivos diversos. Em função da presença dos agregados que permitem permeabilidade catiônica seletiva, as primeiras aplicações encontradas eram como membrana semipermeável de transporte para separação; entretanto, o grande potencial para este tipo de material está na área de energia, na qual a membrana é acoplada aos eletrodos para funcionar como eletrólitos nas PEMFC (18-21). A grande importância tecnológica destes materiais surge da aliança entre a alta estabilidade física e química das membranas perfluorossulfonadas herdada, alta inércia química das ligações C– F e da estrutura morfológica dos agregados iônicos ilustrada na Figura 6 (22).



Figura 6 – Esquema da estrutura morfológica em agregados iônicos característica de membranas perfluorossulfonadas (22).

*Karthikeyan* et al. (22) aponta, para esta aplicação específica, características desejadas das membranas perfluorossulfonadas que devem ser aprimoradas e entendidas:

- Alta estabilidade térmica
- Alta estabilidade química
- Alta estabilidade mecânica
- Alta condutividade de H<sup>+</sup>
- Baixo crossover (permeação direta através da membrana) de água / álcool
   (DMFC)

Frente a estas características, este trabalho avalia em duas linhas distintas como dois efeitos diversos – peróxido de hidrogênio e diferentes contra-cátions – podem influenciar membranas Flemion<sup>®</sup>.

Entretanto, além dos efeitos de agentes externos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e cátions), a própria a membrana influencia no comportamento, uma vez que como mencionado anteriormente, um dos parâmetros de síntese mais importantes deste material é a *densidade de grupos sulfonados* presente na estrutura. Para compreender como a intensidade das perturbações externas propostas nas duas linhas de trabalho é afetada pelo material em si, membranas com três diferentes massas equivalentes (portanto, diferentes densidades de carga): 910, 1000 e 1100 g eq<sup>-1</sup> foram utilizadas.

#### 1.4 – Pré-Tratamento com Peróxido de Hidrogênio

Constata-se que uma grande parte dos trabalhos que lidam com membranas perfluorossulfonadas diversas publicados na literatura (17, 18, 20) propõe que, antes do trabalho propriamente proposto com as amostras, uma série de passos de pré-tratamento das membranas seja seguida. Basicamente, este prétratamento pode ser descrito através da seguinte rotina:

- Lavagem da membrana com solução 2 5 % (v/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em água;
- Manutenção da membrana imersa na solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 1 ou 2 horas a 80°C;
- Lavagem da membrana com água destilada;
- Manutenção da membrana imersa em água destilada por 1 ou 2 horas a 80ºC.

Baseando-se no fato de que o segundo passo submete as membranas a uma condição de alto potencial oxidante devido à presença da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em altas temperaturas, acredita-se que algum dano ou alteração no material possa ser provocado (23,24). Ainda, na literatura, não havia nenhum dado específico sobre os eventuais efeitos que poderiam ser gerados neste tratamento, sendo esta uma das frentes propostas neste trabalho.

A abordagem adotada é verificar através de análise do comportamento térmico:

 Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e testes de tensão-deformação via Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

e vibracional:

Espectroscopia no Infravermelho com acessórios Fotoacústico (PAS) e
 Refletância Total Atenuada (ATR), bem como Espectroscopia Raman.

da membrana como a perturbação gerada por este agente deve influenciar nas características morfológicas, superficiais e mecânicas, inferindo sobre os resultados informações sobre a estrutura do material e conseqüências em suas principais características desejáveis (estabilidade química, mecânica, térmica e condutividade protônica).

#### 1.5 – Substituição Catiônica

Sabe-se ainda que, dada a natureza das membranas perfluorossulfonadas, inúmeros são os parâmetros que interferem em sua estrutura morfológica, uma vez que esta é mantida pelas interações eletrostáticas entre os grupos iônicos sulfonados (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) presentes nos grupos laterais do polímero e quaisquer substâncias que, por ventura, venham a ocupar o espaço interno de seus agregados hidrofílicos. Um dos efeitos mais importantes ligados a esta natureza é a interação direta destes grupos aniônicos com cátions diferentes do próton.

Além disso, dada a natureza dos processos onde membranas do tipo Flemion<sup>®</sup> podem ser empregadas – p. ex. PEMFC e células eletroquímicas para síntese cloro-álcali – o contato direto com espécies catiônicas diversas é naturalmente esperado. Desta forma, a mesma abordagem com análises térmica e espectroscópica foi utilizada para avaliar como membranas respondem à interação com diferentes cátions de relação carga/raio (z/R) distintas: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup> e Fe<sup>+3</sup>. Para esta etapa, o uso destas técnicas é especialmente interessante pela possibilidade de comparação dos perfis encontrados com resultados semelhantes disponíveis na literatura para amostras de Nafion<sup>®</sup>.

#### Capítulo 2 – Objetivos

Este trabalho se propõe a estudar o comportamento da estrutura da membrana Flemion<sup>®</sup> frente a alterações no meio iônico dentro dos agregados, em duas linhas principais de trabalho:

- efeitos da ação de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), utilizado tradicionalmente em laboratório nos procedimentos de limpeza das membranas antes do uso e gerado *in-situ* durante a operação das PEMFC.

efeitos da interação direta com cátions monovalentes de metais alcalinos
(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>), bivalentes de metais alcalino-terrosos (Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup>) e trivalentes (Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>), visando apreciar os efeitos de diferença da relação carga/raio (Z/r).

#### Capítulo 3 – Materiais e Procedimentos de Trabalho

#### 3.1 – Flemion<sup>®</sup>

Todas as amostras de Flemion<sup>®</sup> utilizadas foram doadas pelo Dr. Suguru Yoshitake da empresa Asahi Glass Ltda, produtora da membrana. As folhas de membrana disponíveis (20 x 20 cm<sup>2</sup>) possuem 50µm de espessura e permaneceram acondicionadas em embalagens individuais, protegidas em ambos os lados por filmes de polietileno e acondicionadas devidamente protegidas do sol e demais intempéries para evitar degradação. A Tabela 2 abaixo descreve as características dos três tipos de membranas utilizadas:

		Capacidade de Troca	
Denominação	Amostra	lônica (meq g⁻¹)	EW (g eq <sup>-1</sup> )
F1100	Flemion® LSH50	0,91	1100
F1000	Flemion®	1,0	1000
	MSH50		
F910	Flemion® SH50	1,1	910

#### 3.2 – Procedimentos Experimentais

#### 3.2.1 - Preparo de Soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com volume final de 100,0 mL completados com água deionizada em balão volumétrico.

-  $H_2O_2$ : concentração final de 3,0% (v/v) preparada via diluição de solução concentrada 30,0% (v/v) e utilizada sempre no mesmo dia. A solução estoque concentrada foi acondicionada em refrigerador para evitar diminuição da concentração por degradação induzida por luz e altas temperaturas.

- soluções salinas: concentração final de 0,10 mol L<sup>-1</sup> em cátions Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup> e Fe<sup>+3</sup> preparadas à partir de H<sub>3</sub>CCOOLi, NaOH, KOH, RbBr, CsI, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> e FeCl<sub>3</sub>, devidamente armazenados (principalmente os sais de metais alcalino-terrosos e trivalentes) para evitar absorção de água.

#### 3.2.2 - Imersão

A imersão das membranas nas soluções foi realizada com cortes das folhas originais de membranas nos tamanhos e formatos devidos para a realização de cada um dos testes (ver 3.2.3 e 3.2.4) necessários, sempre na mesma data da realização do procedimento. Cada procedimento de imersão realizado sempre conteve um conjunto de amostras suficientes para a realização de todos os testes propostos.

Os procedimentos foram realizados sempre com 25,0 mL da solução apropriada disposta em um béquer de 50,0 mL, sempre sob agitação moderada e – quando necessário – aquecimento providos por chapas elétricas. As condições adotadas foram:

-  $H_2O_2$ : manutenção da imersão por um período de 1 hora à temperatura de 80,0°C seguida de resfriamento gradativo ao natural. Quando retiradas da solução, as membranas foram lavadas à exaustão com água deionizada para remover quaisquer resquícios de impurezas sobre a superfície e deixadas para secagem natural gradativa por 24h à temperatura ambiente. Membranas tratadas foram armazenadas em frascos de vidro âmbar fora do alcance da luz solar e em temperaturas moderadas.

soluções salinas: manutenção da imersão por um período de 24h à temperatura ambiente. Quando retiradas da solução, as membranas foram imersas em cerca de 10mL água deionizada e lavadas à exaustão com a mesma.
 A secagem foi natural gradativa durante 24h também à temperatura ambiente.
 Membranas pós-substituição catiônica foram armazenadas em frascos de vidro âmbar fora do alcance da luz solar e em temperaturas moderadas.

#### 3.2.3 – Análises Espectroscópicas

Todos os espectros registrados neste trabalho foram realizados, no mínimo, em duplicata para garantir a análise correta dos resultados.

#### Espectroscopia Fotoacústica no Infravermelho (PAS-IR)

Espectros obtidos em um espectrômetro Bomem modelo DA3 com transformada de Fourier, acoplado a um acessório fotoacústico MTEC modelo 200. Todos os espectros foram registrados com resolução de 4cm-1, 7mm de abertura na fenda, velocidade de movimentação do espelho de 0,05 cm s-1 com 256 co-adições na faixa de números de onda entre 4000 e 450 cm-1 O compartimento de amostra no acessório foi purgado com gás hélio para arrastar vapor de água e  $CO_2$  da célula fotoacústica, as demais partes do equipamento (sistema óptico e câmara de inserção do acessório) foram mantidos a vácuo mantidos à vácuo para minimizar interferências dos espectros do vapor de agua e  $CO_2$ . As amostras para PAS-IR foram cortadas na forma de círculo com =5,0mm (diâmetro da base do compartimento de amostra da célula fotoacústica) das tiras imersas nas soluções.

#### Espectroscopia de Refletância Total Atenuada no Infravermelho (ATR-IR)

Espetros obtidos em um espectrômetro Bomem MT 100 com transformada de Fourier, acoplado com um acessório ATR Spectratech 055-385 (T) com cristal de ZnSe (ângulo de incidência do feixe infravermelho no cristal: 45°). Todos os espectros foram registrados com 4cm-1 de resolução, ganho B ajustado como amplificação da leitura final do detector DTGS, 256 co-adições na faixa de números de onda entre 4000 – 650 cm-1, uma vez que abaixo deste valor há forte absorção do cristal de ZnSe. Uma tampa - acessória desenvolvida no laboratório pressionou as amostras homogeneamente contra o cristal de modo a se obter sempre o contato máximo amostra/cristal. Nitrogênio gasoso de alta pureza foi purgado nos compartimentos internos do espectrômetro e do acessório para eliminar interferências de CO2 e vapor de H2O. As amostras de ATR-IR foram cortadas na forma de retângulos com dimensões de 35 x 10 mm<sup>2</sup> de modo a manter sempre a mesma área de contato com o cristal, eliminando assim efeitos de alteração na intensidade dos sinais devido a este fator.

#### Espectroscopia Raman

Espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Bruker RFS 100/S com transformada de Fourier, laser contínuo de Nd-YAG (1064 nm) de modo a se evitar efeitos de fluorescência do material. As condições de registro dos espectros foram resolução de 4cm-1, 7mm de abertura da fenda e potência da radiação laser de 150mW com 256 co-adições na faixa de números de onda entre 100 e 2000 cm-1, usando um detector de germãnio refrigerado à nitrogênio líquido.

Um acessório próprio do equipamento permite inserir as membranas em posição perpendicular à direção de incidência do feixe laser, permitindo a colocação de um espelho plano atrás da amostra. Tal arranjo permitiu aumentar, por reflexão do feixe e aumento de duas vezes o tempo de contato deste com a amostra, a intensidade da radiação Raman espalhada. Visando intensificar ainda mais este efeito, duas camadas de amostra foram utilizadas em cada experimento. As amostras para FT-Raman foram cortadas na forma de quadrados com tamanho de 5 x 5 mm<sup>2</sup>.

#### 3.2.4 – Análises Térmicas

Todas as curvas registradas neste trabalho foram realizadas, no mínimo, em duplicata para garantir a análise correta dos resultados.

#### <u>Termogravimetria (TG)</u>

As análises de termogravimetria foram efetuadas em um aparelho TA Instruments Hi-ResTM TGA 2950 interfaciado ao programa computacional de controle Thermal Analyst 2000 da própria TA Instruments. A atmosfera utilizada em todos os experimentos foi N2 (vazão constante de 100 cm3 min-1), com massa de amostra na ordem de 2,0mg disposta em cadinhos de Pt. As curvas foram registradas em faixa de temperatura entre 30 e 700°C a uma razão inicial de aquecimento inicial de 20°C min-1, Sensitividade 1 e Resolução 3 (parâmetros determinados experimentalmente para a obtenção de curvas TG de boa resolução). As amostras para TG foram cortadas na forma de quadrados com cerca de 5 x 5 mm2, devidamente ajustados para conferir a massa inicial desejada.

#### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram efetuadas em um equipamento *TA Instruments Q-10 DSC* acoplado a um sistema refrigerador *TA Instruments Refrigerated Cooling System (RCS)* interfaciados ao programa computacional de controle *Thermal Analyst 2000* da própria *TA Instruments*. A faixa de temperaturas utilizada foi entre -10 e 250°C com uma taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> com atmosfera de gás N<sub>2</sub>. Todas as curvas foram

registradas com cadinhos semi-herméticos de AI. As amostras para DSC foram cortadas na forma de círculos com  $\phi$ =5,0mm, ajustando-se ao diâmetro da base do cadinho.

#### Tensão-Deformação efetuados com Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As curvas de tensão-deformação foram obtidas com um equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA) *TA Instruments Q800 DMA* acoplado a um acessório próprio para medir tensão em filmes e interfaciado ao programa computacional de controle *Thermal Analyst 2000* da própria *TA Instruments*. As amostras foram submetidas à programação de Controle de Força do *Thermal Analyst 2000* com taxa de incremento desta em 0,5 N min<sup>-1</sup>, *pre-load force* de 0,1 N para eliminar efeitos de dobramento das membranas sobre si mesmas. Houve curvas registradas em duas temperaturas constantes distintas: 30 e 80°C. As amostras para DMA foram cortadas com tamanho de 15,0 x 5,0 mm<sup>2</sup>.

### 4.1 – Análise do Efeito do Tratamento com Peróxido de Hidrogênio

## 4.1.1 – Dados Espectroscópicos

As Figuras 7, 8 e 9 mostram, respectivamente, os espectros PAS, ATR e Raman das amostras de membrana Flemion<sup>®</sup> tal e qual recebidas do fabricante para as três massas equivalentes estudadas.



Figura 7 – Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas



Figura 8 – Espectros ATR de membranas Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas



Figura 9 – Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas
O perfil espectral observado nas Figuras 7 – 9 é bastante condizente com o esperado para materiais ionoméricos perfluorossulfonados, concordando bastante com espectros semelhantes registrados na literatura para o Nafion<sup>®</sup> (25). A Tabela 3 mostra as bandas características observáveis nos espectros, com as respectivas atribuições de acordo com a literatura (25 - 27).

№ Onda / cm-1	Atribuição	Espectro
~292 / 305	região de <i>twisting</i> grupos CF <sub>2</sub>	Raman
~ 385	região de deformação grupos CF <sub>2</sub>	Raman
~ 540	região de deformação grupos CE-	DAS
646		T AO
730	vC-C	Raman
804	vC-S	Raman
971	vs C–O	Todos
984	v <sub>as</sub> C–O	PAS
1060	v <sub>as</sub> S–O	Todos
1142		ATR
	$v_s - grupos CF_2$	(PAS sat.)
1204		ATR
1204	Vas – grupos or 2	(PAS sat.)
1287 / 1370	modos simétricos CF <sub>2</sub>	Raman
~1700	região deformação angular H <sub>2</sub> O	PAS / ATR
2349 / 2368	1º harmônico – estiramento grupos CF2	PAS
~ 3500	região de estiramento H <sub>2</sub> O dos agregados	PAS / ATR

Tabela 3 – Atribuições das bandas nos espectros de PAS, ATR e Raman para amostras de Flemion<sup>®</sup>

A região de 1700cm<sup>-1</sup>, referente à deformação angular das moléculas de água, exibe um perfil totalmente distinto nos espectros de PAS e ATR. No primeiro, pode-se notar claramente a presença do halo característico de moléculas de água em ambiente confinado; enquanto que no segundo há clara presença das componentes rotacionais que compõem o halo vibracional, característico de moléculas em ambientes com maiores graus de liberdade (28). Tal diferença se dá pela profundidade de penetração da radiação na amostra intrínseca a cada uma das técnicas: no ATR, dependendo do número de onda, a penetração fica entre 0,5 – 5μm, enquanto no PAS alcança valores de maior ordem (29–31). Desta forma, acredita-se que no ATR, a água observada deve estar localizada entre o cristal de ZnSe do acessório e a superfície da amostra (basicamente constituída da cadeia linear CF<sub>2</sub>, altamente apolar) enquanto que no PAS a água observada deve estar submetida à ação direta das interações eletrostáticas dos grupos iônicos das membranas.

Comparando ainda PAS com ATR, nota-se que as bandas em 1142 e 1204 cm<sup>-1</sup>, referentes aos estiramentos dos grupos CF<sub>2</sub>, apresentam-se saturadas nos primeiros, enquanto que nos segundos não. Desta forma, considerações acerca de intensidades com estas bandas serão avaliadas somente nos espectros ATR. A massa equivalente (EW) não apresenta influência alguma na posição das bandas em nenhum dos espectros registrados.

Nos espectros ATR (Figura 8), nota-se claramente que a EW das membranas tem uma influência direta na intensidade relativa entre as bandas de estiramento  $CF_2$  e as de deformação angular da  $H_2O$ : quanto maior a EW, maior esta relação fica. Como a intensidade de uma banda ATR depende fortemente do contato direto do cristal com a amostra (29), pode-se inferir que quanto maior a

relação observada é, maior será o contato direto amostra/cristal e menor a quantidade de água entre amostra/cristal. Desta forma, amostras com maior EW (menor densidade de carga, por conseguinte), tendem a apresentar uma superfície mais plana.

Nos espectros Raman (Figura 9), pode-se estabelecer uma relação entre as intensidades das bandas em 804 e 730 cm<sup>-1</sup>,respectivamente referentes aos estiramentos

C-S e C-C (Tabela 4). Esta relação se relaciona linearmente bem (R<sup>2</sup>=0,9989) com a massa equivalente da membrana utilizada, configurando-se um bom método para avaliá-la.

EW / g	Relação de Intensidades	
eq⁻¹	C-S (804cm <sup>-1</sup> ) / C-C (730cm <sup>-1</sup> )	
910	0,40	
1000	0,32	
1100	0,22	

Tabela 4 – Relação de Intensidades C-S (804cm-1) / C-C (730cm-1) nos espectros Raman

As figuras 10 – 12 apresentam o conjunto de espectros; respectivamente,

PAS, ATR e Raman das amostras de Flemion<sup>®</sup> tratadas com  $H_2O_2$ .



Figura 10 – Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> tratadas com  $H_2O_2$ 



Figura 11 – Espectros ATR de membranas Flemion<sub>®</sub> tratadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Figura 12 – Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> tratadas com  $H_2O_2$ 

Observando-se os espectros PAS das membranas tratadas (Figura 10), nota-se que há o aparecimento – independentemente da EW da amostra – de uma banda em 1435cm<sup>-1</sup>, sem quaisquer supressões de bandas existentes. Esta banda está em uma região atribuída a grupos S–O–S (32), indicando que a membrana sofreu oxidação de modo a permitir formação de ligação cruzada entre dois grupos laterais distintos. Tal fato deve acarretar alteração de configuração morfológica dos agregados iônicos nas membranas, o que é evidenciado através da observação dos espectros ATR (Figura 11), onde se nota claramente que o efeito de planicidade observado antes do tratamento (Figura 8) se altera drasticamente.

A EW exerce um papel de fundamental importância nesta alteração, sendo que a membranas com maior EW (1100) somente apresenta um aumento na quantidade de água existente entre o cristal e a superfície, enquanto que conforme EW vai diminuindo, as alterações tendem a ser progressivamente mais drásticas. Este efeito se dá devido à maior densidade de grupos laterais presente em EW's menores: acredita-se que os agregados da membrana 910 devam ser maiores (para acomodar uma maior quantidade de grupos laterais), logo sofram processos oxidativos em maior escala, alterando mais sua estrutura morfológica.

Entretanto, uma observação importante deve ser feita à partir da análise dos espectros Raman (Figura 12). A relação outrora estabelecida entre as intensidades das bandas vC-S/vC-C (Tabela 4), quando estabelecida para as amostras pós-tratamento, não exibe qualquer alteração mensurável (Tabela 5).

EW / g eq	Relação de Intensidades	Relação de Intensidades
1	C-S (804cm <sup>-1</sup> ) / C-C (730cm <sup>-1</sup> )	C-S (804cm <sup>-1</sup> ) / C-C (730cm <sup>-1</sup> )
	pré-tratamento (Figura 9)	pós-tratamento (Figura 12)
910	0,40	0,41
1000	0,32	0,32
1100	0,22	0,22

Tabela 5 – Relação de Intensidades C-S ( $804cm^{-1}$ ) / C-C ( $730cm^{-1}$ ) nos espectros Raman pré e pós tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Este fato permite concluir que, apesar da formação das ligações cruzadas e conseqüente alteração morfológica dos agregados, não há perda de grupos sulfonados durante o pré-tratamento proposto.

## 4.1.2 – Dados de Análise Térmica

As Figuras 13 – 15 apresentam; respectivamente, as curvas de TG, DSC e DMA das amostras de Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas.



Figura 13 – Curvas TG/DTG de membranas Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas



Figura 14 – Curvas DSC de membranas Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas



Figura 15 – Curvas DMA – tensão/deformação de membranas Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas @ 30ºC

O mecanismo de decomposição térmica do Flemion<sup>®</sup> (Figura 13) condiz com o encontrado para o Nafion na literatura (33, 34) e pode ser dividido em três partes distintas:

- 1 Perda de água dos agregados iônicos
- 2 Degradação dos grupos laterais
- 3 Degradação da estrutura CF2

A Tabela 6 mostra as temperaturas de *onset* destes eventos, bem como os percentuais de perdas de massas (% p.m.) associados com os dados colhidos da Figura 13.

Evento	EW / g eq <sup>-1</sup>	Tonset / °C	% p.m.
1	910	T <sub>amb</sub> a 325	14,5
	1000	T <sub>amb</sub> a 330	12,3
	1100	T <sub>amb</sub> a 331	10,6
	910	429	49,9
2	1000	430	40,0
	1100	429	30,4
	910	455	30,4
3	1000	456	42,7
	1100	470	51,9
		% massa i	residual
	910	5,2	2
Massa Residual	1000	5,0	)
	1100	7,1	

Tabela 6 – Dados de degradação térmica TG de membranas Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas

Os dados da decomposição da Tabela 6 permitem avaliar algumas características das membranas Flemion<sup>®</sup>. Primeiramente, nota-se que pela porcentagem de massa perdida no primeiro passo, membranas com menor EW possuem a capacidade de absorver maior quantidade de água dentro de seus agregados iônicos, pois possuem maior densidade de grupos laterais sulfonados em agregados maiores (corroborando o que pôde ser inferido com a análise dos espectros PAS e com a literatura (35)). O segundo e o terceiro passos de decomposição seguem uma relação linear com a massa equivalente no que se refere à quantidade de massa perdida: conforme а EW aumenta. progressivamente o segundo passo vai diminuindo sua %pm enquanto o terceiro passo tem a sua aumentada na mesma proporção. Estas duas relações são lineares e indicam haver um padrão no mecanismo de decomposição referido à densidade de grupos iônicos da membrana.

Em termos de temperaturas, não há grande diferenciação entre os eventos de decomposição com relação à EW das amostras.

No que se referem às curvas de DSC (Figura 14), nota-se que as membranas Flemion<sup>®</sup> exibem somente um evento endotérmico relacionado ao ponto de quebra das interações eletrostáticas dentro dos agregados das membranas. Nota-se que conforme a EW diminui, a temperatura na qual o evento ocorre aumenta progressivamente, indicando que membranas com maior densidade de grupos iônicos tendem resistir à quebra da estrutura até temperaturas mais elevadas, apesar da diferença ser de somente alguns poucos graus Celsius. O valor de entalpia ( $\Delta$ H) associado a cada pico está relacionado à quantidade de água absorvida pelos agregados. Os valores para as membranas com EW's 910, 1000 e 1100 são, respectivamente 128, 123 e 98,0 J g<sup>-1</sup>, comprovando que membranas com maior densidade de grupos laterais formam agregados maiores, capazes de reter mais água.

No caso dos testes de tensão-deformação (Figura 15), nota-se que todas as membranas exibem, independentemente de sua EW, valores de módulo de Young aproximadamente equivalentes e ao redor de 140 MPa. Quanto à porcentagem de estiramento até a quebra, as amostras se mostraram bastante plásticas, com valores de 125, 94 e 58% referentes a, respectivamente, EW's 910, 1000 e 1100.

As Figuras 16 – 18 mostram as curvas de análise térmica (TG, DSC e tensão-deformação DMA, respectivamente) para as amostras de Flemion® tratadas com a  $H_2O_2$ .



Figura 16 – Curvas TG/DTG de membranas Flemion<sup>®</sup> tratadas com  $H_2O_2$ 



Figura 17 – Curvas DSC de membranas Flemion<sup>®</sup> tratadas com  $H_2O_2$ 



Figura 18 – Curvas DMA – tensão/deformação de membranas Flemion<sup>®</sup> tratadas com  $H_2O_2$  @ 30°C

A Tabela 7 traz os dados de decomposição térmica das membranas Flemion<sup>®</sup> tratadas retiradas da Figura 16).

Evento	EW / g eq <sup>-</sup> '	T <sub>onset</sub> / <sup>o</sup> C	% p.m.
	910	T <sub>amb</sub> a 332	15,5
1	1000	T <sub>amb</sub> a 327	13,3
	1100	T <sub>amb</sub> a 329	11,4
	910	415	53,3
2	1000	427	46,8
	1100	430	46,3
	910	461	22,8
3	1000	487	34,5
	1100	491	36,2
% massa residual			
Massa Residual	910	8,2	
	1000	5,5	

Tabela 7 – Dados de degradação térmica TG de membranas Flemion<sup>®</sup> tratadas com H₂O₂

1100	6,2
------	-----

Comparando-se os dados de decomposição térmica pós-tratamento (Tabela 7) com aqueles do pré-tratamento (Tabela 6), nota-se primeiramente que as membranas, independentemente da EW passaram a absorver maior quantidade de água; indicando que a reorganização dos agregados induzida pela oxidação trata também de aumentar se volume útil para captar umidade. Alterações mais drásticas são percebidas avaliando o que ocorre com a correlação linear que existia entre as massas perdidas nos passos 2 e 3. Nas Figuras 19 e 20 são plotados os valores de % perda de massa *versus* EW, respectivamente, para as membranas pré e pós-tratamento.



Figura 19 – Relação entre % perda de massas e EW nas análises de TG das membranas Flemion<sup>®</sup> antes do tratamento



Figura 20 – Relação entre % perda de massas e EW nas análises de TG das membranas Flemion<sup>®</sup> pós-tratamento

Nota-se, na observação das Figuras 19 e 20, que a linearidade da quantidade de água absorvida *vs* EW não é perdida após o tratamento, entretanto o perfil de relação linear entre diminuição da %p.m. com EW do Passo 2 com correspondente aumento no Passo 3 é totalmente perdido. Isso denota que o tratamento está claramente alterando quimicamente o ambiente dentro dos agregados (pela formação das ligações cruzadas S-O-S e reorganização interna) de modo a acoplar de modo diferente as decomposições dos grupos laterais e cadeia principal.

As curvas DSC (Figura 17) mostram claramente que a reorganização induzida pelos efeitos oxidantes altera completamente a morfologia dos agregados. As membranas mostraram tendência no aumento na temperatura de quebra das interações eletrostáticas, sendo que a EW desempenha um papel importante neste efeito: a membrana com EW 910 apresenta um aumento de 128,4°C para 144,5°C (um  $\Delta$ T de 16°C), enquanto que a membrana com EW 1000 apresenta praticamente a mesma temperatura – de 120,3 para 120,8 ( $\Delta$ T de 0,5°C) – e, finalmente, a membrana com EW 1100 não apresentam qualquer aumento na temperatura. Este fato novamente ilustra que a reorganização interna nos agregados é tão mais intensa quanto maior a quantidade de grupos iônicos no material, permitindo novamente observar que a alteração vem realmente de influência dos grupos iônicos, presentes em maior quantidade para EW 910.

A variação de entalpia obtida nestas novas curvas também ilustra o aumento na capacidade de absorver água das membranas após tratamento: ΔH's de 87,6; 132 e 98,8 J g<sup>-1</sup> são encontrados agora para, respectivamente, EW 910, 1000 e 1100. Os valores são mais elevados que os obtidos nas membranas prétratamento, exceto para EW 910. Isto pode ser explicado pela própria curva referente a esta membrana na Figura 17, onde se nota claramente que a linhabase não foi atingida após o pico endotérmico. Este perfil não permite verificar o aumento na quantidade de água, mas permite concluir que o tratamento induz um aumento no tamanho do agregado tal que a água absorvida não só é retida até temperatura de 16°C a mais, mas também é liberada de forma mais gradual. Isto indica que a reorganização é tal nesta membrana que permite uma acomodação bem mais estável das moléculas de água em torno dos grupos iônicos.

Mecanicamente, as curvas de tensão-deformação das membranas póstratamento (Figura 18) apresentam valores de módulo de Young bem distintos para todas as EW's, sendo o aumento maior tão menor for a EW (Figura 21a). Isto mostra que a reorganização dos agregados permite uma maior intensidade nas forças eletrostáticas dentro do material, permitindo à membrana ser mais resistente à tensão. Como esperado, sendo um efeito eletrostático relacionado à presença dos grupos funcionais iônicos, quanto maior a densidade iônica da membrana, maior o efeito.



Figura 21 – (a) Módulo de Young e (b) Ponto de Quebra das membranas Flemion<sup>®</sup> antes e depois do tratamento com  $H_2O_2$ 

Em termos de plasticidade, a Figura 21b mostra os valores de ponto de quebra para membranas antes e depois do tratamento. Nota-se que, depois do

tratamento, apesar de mais resistentes mecanicamente, as membranas passam a ser todas menos plásticas, quebrando em porcentagens de estiramento menores que as observadas como recebidas. Isto é condizente com o aumento da intensidade das interações eletrostáticas, uma vez que agregados mais estáveis tendem a manter a membrana mais rígida com maior eficiência. Mais uma vez, como o esperado, nota-se que o efeito é mais intenso quanto maior a densidade iônica da membrana testada.

## 4.2 – Análise do Efeito de Substituição Catiônica – Monovalentes

## 4.2.1 – Dados Espectroscópicos

As Figuras 22 – 24 mostram, respectivamente, os espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions monovalentes alcalinos para, respectivamente, EW 910, 1000 e 1100.



Figura 22 – Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> 910 substituídas por cátions alcalinos monovalentes. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 23 – Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> 1000 substituídas por cátions alcalinos monovalentes. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 24 – Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> 1100 substituídas por cátions alcalinos monovalentes. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>

Comparando-se com os espectros registrados para as membranas como recebidas (forma protonada), notam-se algumas diferenças sutis como aparecimento claro das bandas em 2349 e 2368cm<sup>-1</sup> referentes ao primeiro harmônico dos modos vibracionais dos grupos  $CF_2$ , pequeno deslocamento para números de onda menores do halo referente à deformação angular da  $H_2O$  (região de 1700cm<sup>-1</sup>) – deslocamento esperado naturalmente pela natureza mais intensa das forças eletrostáticas cátion/água dentro dos agregados.

Entretanto, as maiores diferenças estão na posição das bandas referentes ao estiramento dos grupos S–O, originalmente situadas em 1060cm<sup>-1</sup> (independentemente da EW). Este efeito de alteração na posição desta banda é conhecido na literatura como polarização das ligações, induzida pela força eletrostática mais intensa entre cátions (que não o próton) e os grupos sulfonados (26). As Figuras 25 – 27 mostram os mesmos espectros plotados nas figuras 22 – 24, ressaltando a região da banda  $v_{SO}$ , respectivamente, para amostras de Flemion<sup>®</sup> 910, 1000 e 1100.



Figura 25 – Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> 910 substituídas por cátions alcalinos monovalentes, região de v<sub>S0</sub>. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 26 – Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> 1000 substituídas por cátions alcalinos monovalentes, região de v<sub>S0</sub>. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 27 – Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> 1100 substituídas por cátions alcalinos monovalentes, região de v<sub>so</sub>.. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>

Nota-se nas Figuras 25-27 que a polarização induzida por um mesmo cátion é a mesma para amostras com EW diferentes. Este efeito fica mais claro de ser observado na Figura 28, que mostra a posição exata das bandas de  $v_{SO}$  *vs* cátion para todas as EW estudadas.



Figura 28 – Posição da banda v<sub>SO</sub> versus contra-cátions monovalentes – espectros PAS

A polarização, como descrita por Xie e Okada (26), deve ser maior tanto quanto for a intensidade da interação eletrostática cátion/grupo sulfonado. Analisando os dados da Figura 28, nota-se que Li<sup>+</sup> induz o maior deslocamento na posição da banda, o que pode ser entendido uma vez que este cátion possui elevada relação carga/raio (Z/r) 0,0111 pm<sup>-1</sup> (36). A tendência de diminuição da intensidade da força resultante conforme aumento na Z/r segue bastante coerente até o Rb<sup>+</sup>, encontrando-se os valores para Cs<sup>+</sup> fora da tendência. Este fato pode ser explicado devido ao elevado raio iônico deste cátion (181pm – (36)) que favoreceria uma hipótese de impedimento à substituição na razão de 1:1 durante a troca com o próton nos agregados.

Relevante ainda é comparar os valores das posições das bandas  $v_{SO}$  encontradas nas membranas substituídas com os cátions K<sup>+</sup> e Rb<sup>+</sup> com o valor das membranas na forma protonada. Nota-se que todos estes valores encontram-

se bastante próximos entre si, sugerindo que estes dois cátions em específico, quando inseridos dentro dos agregados, não causam grande perturbação nos grupos sulfonados. Como a interação eletrostática é um grande fator influente na estrutura dos agregados, levanta-se a hipótese que as membranas substituídas com estes dois cátions devam apresentar agregados menos distorcidos com relação à sua conformação original protonados.

Este comportamento é novamente observado nos espectros Raman destas membranas (Figuras 29 – 31), cuja região referente à banda de estiramento da ligação SO sofre exatamente o mesmo efeito de polarização observado nos espectros Raman (Figuras 32 – 34).



Figura 29 – Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> 910 substituídas por cátions alcalinos monovalentes. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 30 – Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> 1000 substituídas por cátions alcalinos monovalentes. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 31 – Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> 1100 substituídas por cátions alcalinos monovalentes. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 32 – Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> 910 substituídas por cátions alcalinos monovalentes, região de v<sub>so</sub>. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 33 – Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> 1000 substituídas por cátions alcalinos monovalentes, região de v<sub>S0</sub>. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 34 – Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> 1100 substituídas por cátions alcalinos monovalentes, região de v<sub>S0</sub>. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 35 – Posição da banda v<sub>so</sub> versus contra-cátions monovalentes – espectros Raman

A Figura 35 deixa claro que as mesmas hipóteses referentes aos cátions Cs<sup>+</sup> (substituição incompleta) e K<sup>+</sup> / Rb<sup>+</sup> (menor alteração nos agregados induzida por sua presença) pode ser formulada a partir dos dados retirados dos espectros 29-31). conhecido Raman (Figuras Outro fato sobre membranas perfluorossulfonadas é o relevante papel da água na estrutura de seus agregados, indicando que quaisquer hipóteses relativas a este ponto devem acompanhar informações a respeito do conteúdo de água absorvida pelas amostras. De modo geral, quanto maior a quantidade de água existente ao redor de uma espécie carregada, menor será sua força elétrica atuante sobre outra espécie carregada (efeito de blindagem).

A partir dos espectros de PAS (Figuras 22-24), pode-se estabelecer uma relação entre as intensidades das bandas de deformação angular da água (~1700cm<sup>-1</sup>) e estiramento SO, de modo a estabelecer a relação de quantidade de água no agregado *vs* densidade iônica nas membranas para todas as amostras analisadas (Figura 36). Nota-se que conforme o raio iônico dos contra-cátions aumenta, decresce o teor de água dos agregados até Rb<sup>+</sup>. O teor de água do Cs<sup>+</sup> é nitidamente maior que o esperado, assegurando a hipótese levantada que os agregados da membrana Flemion<sup>®</sup> não têm a capacidade de suportar a substituição 1:1 de próton por um cátion do tamanho do Cs<sup>+</sup>.

Com relação a K<sup>+</sup>/Rb<sup>+</sup>, nota-se que ambos possuem teor semelhante de água no agregado, bem menor que na condição protonada, o que indica que a água presente nos agregados deve se alocar inteiramente entre os pares iônicos cátion/grupo lateral de modo tal a possuir menos graus de liberdade de movimentação dentro da membrana.



Figura 36 – Relação de Intensidades  $\delta H_2 O/vSO$  nos espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup>, EW 910, 1000 e 1100, para cátions monovalentes

No caso dos espectros ATR (Figuras 37 – 39), não se nota diferenças relevantes com relação à posição das bandas quando da alteração dos contracátions nos agregados, ressaltando-se os efeitos sobre a intensidade das bandas registradas, bastante variável tanto com relação ao íon quanto com relação à EW da membrana.



Figura 37 – Espectros ATR de membranas Flemion<sup>®</sup> 910 substituídas por cátions alcalinos monovalentes. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 38 – Espectros ATR de membranas Flemion<sup>®</sup> 1000 substituídas por cátions alcalinos monovalentes. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>



Figura 39 – Espectros ATR de membranas Flemion<sup>®</sup> 1100 substituídas por cátions alcalinos monovalentes. Laranja: H<sup>+</sup>, Preto: Li<sup>+</sup>, Vermelho: Na<sup>+</sup>, Verde: K<sup>+</sup>, Azul: Rb<sup>+</sup>, Magenta: Cs<sup>+</sup>

No que se refere à posição da banda de  $v_{SO}$ , os espectros ATR não mostram o efeito de polarização com deslocamento tão significativo de posição quanto os espectros PAS e Raman. A Figura 40 mostra a posição das bandas nos espectros PAS, Raman e ATR para efeito de comparação. Uma vez que esta técnica observa a superfície da amostra e não registra a água inserida nos agregados, o resultado encontrado vai de encontro com o esperado.



Figura 40 – Posição da banda  $v_{SO}$  versus contra-cátions monovalentes – espectros PAS, Raman e ATR

Entretanto, a grande diferenciação nas intensidades registradas nas diversas bandas nos espectros ATR permite inferir algumas conclusões sobre o efeito dos cátions monovalentes sobre as membranas Flemion<sup>®</sup>. A Figura 41 mostra como este efeito pode ser percebido observando a intensidade referente à banda em 1142cm<sup>-1</sup> (vCF<sub>2</sub>) em todos os espectros ATR registrados. Nota-se que, exceto para EW910, K<sup>+</sup> é o cátion cuja substituição permite às membranas atingirem os maiores valores de intensidade no espectro, ou seja; membranas substituídas com K<sup>+</sup> têm uma superfície mais plana que as demais, alterando menos a morfologia das membranas.



Figura 41 – Intensidade da banda v<sub>s</sub>CF<sub>2</sub> – espectros ATR

A hipótese levantada na avaliação dos dados de PAS e Raman sobre a melhor acomodação do cátion K<sup>+</sup> no espaço disponível dentro dos agregados das membranas Flemion<sup>®</sup> é reforçada pela planicidade detectada no ATR, uma vez que agregados conformacionalmente mais bem organizados em torno dos cátions, com baixa interferência destes nos grupos iônicos devem deformar menos a membrana, fazendo com que sua superfície seja mais regular.

## 4.2.2 – Dados de Análise Térmica

As Figuras 42 – 44 mostram, respectivamente, as curvas DSC das amostras de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas pelos cátions alcalinos, respectivamente, paras as EW 910, 1000 e 1100.



Figura 42 – Curvas DSC de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions monovalentes – EW 910



Figura 43 – Curvas DSC de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions monovalentes – EW 1000



Figura 44 – Curvas DSC de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions monovalentes – EW 1100

As curvas DSC das membranas substituídas com cátions mostram, tanto quanto as curvas de membranas não substituídas (Figura 14), somente um pico endotérmico relativo às alterações morfológicas dos agregados por dessorção de água (27). A área deste pico está relacionada à quantidade de água absorvida pelas membranas dentro de seus agregados e, observando-se os dados retirados das Figuras 36 – 38, nota-se que, independentemente da EW, as áreas seguem a seguinte ordem decrescente: Li<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Cs<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Rb<sup>+</sup>. Esta ordem é exatamente aquela observada na análise de teor de água feita com dados de PAS (Figura 36), Flemion<sup>®</sup>, atestando definitivamente incapacidade da membrana а independentemente de sua EW, em absorver dentro de seus agregados cátions com o tamanho (R = 182 pm) de  $Cs^+$ .

Além disto, é natural que a polarização induzida pelos cátions diferentes nos grupos sulfonados deva alterar a estabilidade morfológica dos agregados e, por conseguinte, alterar a temperatura na qual o evento em DSC é observado. Este efeito é mostrado na Figura 45 através da temperatura de pico dos eventos e permite constatar que os cátions menores (Li<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>) exibem valores na ordem de 120°C, sendo que a EW não interfere significativamente. para os cátions maiores, principalmente K<sup>+</sup> e Rb<sup>+</sup>, os valores estão todos acima dos 125°C, sendo que a EW tem bastante efeito na posição do sinal: de modo geral, quanto maior a EW, maior é a estabilidade observada nos agregados.



Figura 45 – Temperatura de pico do evento endotérmico nas curvas DSC de membranas Flemion® substituídas com cátions alcalinos

A retenção mais acentuada da morfologia dos agregados conferida pelos cátions K<sup>+</sup> e Rb<sup>+</sup> vai de encontro com a hipótese levantada para estes cátions na
análise de seus dados espectroscópicos: a baixa polarização nos grupos sulfonados e maior planicidade na superfície das membranas detectadas indicam que há certo arranjo conformacional entre os cátions e grupos laterais das membranas tal que a conformação dos agregados (com água inserida) tende a ser ligeiramente deformada e confortável para partículas com esta faixa de tamanho. Além disso, a Figura 45 mostra que esta conformação é também a mais estável do ponto de vista termodinâmico, permitindo à água de inserida entre o par iônico cátion/grupo sulfonado ser retida (juntamente com esta própria estrutura morfológica) até temperaturas mais altas. Membranas com menores densidades iônicas (EW mais alta) tendem a apresentar agregados de tamanho menor, logo, retêm a água inserida de maneira mais contundente, o que explica as temperaturas mais altas observadas na Figura 45.

No caso de Li<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>, a alta deformação induzida não permite aos agregados aumentar consideravelmente sua estabilidade, permitindo à água ser dessorvida com maior facilidade.

Para a análise da resistência geral à decomposição térmica das membranas, pode-se analisar as curvas TG, mostradas nas Figuras 46 – 50, respectivamente, para Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> para todas as EW disponíveis.



Figura 46 – Curva TG – Flemion<sup>®</sup> Li<sup>+</sup>

Figura 47 – Curva TG – Flemion® Na<sup>+</sup>



Figura 48 – Curva TG – Flemion<sup>®</sup> K<sup>+</sup>

Figura 49 – Curva TG – Flemion<sup>®</sup> Rb<sup>+</sup>



Figura 50 – Curva TG – Flemion<sup>®</sup> Cs<sup>+</sup>

Comparando-se com o perfil de decomposição térmica obtido para as amostras de Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas (Figura 13), nota-se que a substituição catiônica praticamente acopla todos os eventos de decomposição térmica (principalmente os passos 2 e 3) em uma só etapa de decomposição, cuja temperatura de início é deslocada para valores mais elevados. Este efeito só não é observado em grande intensidade nas membranas substituídas com Li<sup>+</sup>, independentemente da EW, o que pode ser explicado dada a grande tendência hidrofílica deste cátion (conseqüência de sua elevada z/R) e alto teor de água dentro da membrana (como atestado via espectros PAS – Figura 36).

O aumento da temperatura de início da decomposição térmica ( $T_{onset}$ ) não é muito afetado pelas diferenças advindas da EW, entretanto, é heterogêneo no que se refere aos contra-cátions diferentes. A Figura 51 mostra os valores médios de diferença de  $T_{onset}$  entre os valores registrados para cada uma das membranas substituídas (Figuras 46 – 50) com relação aos registrados para a membrana tal como recebida (Figura 13).



Figura 51 – Valores médios para todas as EW de  $(T_{onset} M^{+} - T_{onset} H^{+})$  vs contra-cátion – membranas Flemion<sup>®</sup>

De modo geral, todos os cátions (exceto o Li<sup>+</sup>) se mostram bastante eficientes em aumentar a resistência térmica das membranas Flemion<sup>®</sup>, entretanto os dois cátions (K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>) cujas análises apontam para agregados mais estáveis mostram um aumento líquido global menor que os demais na decomposição da membrana. Isto provavelmente é reflexo da menor influência direta que estes induzem nos grupos laterais iônicos (baixa polarização) e conseqüente baixa perturbação morfológica nos agregados, apontando que maior organização morfológica nos domínios iônicos não necessariamente induz a uma maior resistência térmica do material em si. O resultado observado para o Li<sup>+</sup> sofre, certamente, bastante influência do alto teor de água absorvido no agregado devido a sua elevada hidrofilicidade.

A Tabela 8 traz os dados de perda de massa e temperaturas retirados das curvas TG para as amostras analisadas. Há mais uma vez a constatação que a massa residual das amostras com Cs<sup>+</sup> está abaixo do esperado e que o teor de água nas amostras com Li<sup>+</sup> é bastante superior às demais.

Eventos			2		3		Massa
		1					Residual
Dados		% perda de	Tonset	%	Tonset	%	% massa
		massas	⁰С р.т.	p.m.	°C	p.m.	
	F910	6,90	408	73,7	482	10,2	9,3
Li+	F1000	5,06	430	69,0	493	13,8	6,05
	F1100	4,21	419	82,3	498	7,90	< 1
	F910	0,26	494 °C		87,5		12,7
Na+	F1000	2,12	496 °C		86,4		11,0
	F1100	0,18	497 °C		88,2		11,9
K+	F910	0,19	457 ⁰C		86,9		13,7
	F1000	0,36	461 °C		88,1		12,2
	F1100	0,19	460 °C		86,9		12,6
	F910	0,72	447 ⁰C		81,6		17,6
Rb+	F1000	0,99	448 °C		80,9		19,3
	F1100	< 0,1	451 ⁰C		81,8		18,2
Cs+	F910	2,49	491 °C		86,0		11,8
	F1000	0,61	495 °C		88,0		11,2
	F1100	0,93	500 °C		89,4		9,1

Tabela 8 – Dados de decomposição térmica TG de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions alcalinos

Em termos de comportamento mecânico; as Figuras 52 e 53 mostram, respectivamente, os valores de módulo de Young a 30 e 80°C.



Figura 52 – Valores de Módulo de Young de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions alcalinos – T=30°C



Figura 53 – Valores de Módulo de Young de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions alcalinos – T=80°C

As Figuras mostram resistência mecânica 52 е 53 que а é. independentemente de EW e contra-cátion, maior a 30°C do que a 80°C. Isto pode ser entendido, pois a capacidade das membranas de resistir à tensão é diretamente proporcional à estrutura dos agregados e das interações elétricas presentes dentro destes. A grande diferença entre os materiais a estas duas temperaturas é a água inserida dentro da membrana: as curvas DSC (Figuras 42 - 44) mostram que a temperatura de 80°C está próxima à faixa de início (Tonset) da perda da estrutura morfológica dos agregados via dessorção de água. Portanto, é natural admitir que, mantida esta temperatura, há maior liberdade de movimentação tanto para a água quanto para os cátions absorvidos nas membranas, o que enfraquece sua resistência mecânica.

Além disso, observando-se os resultados em ambas as temperaturas para membranas com Li<sup>+</sup> se nota claramente que, à temperatura ambiente, estas amostras têm um comportamento muito semelhante ao das amostras protonadas; enquanto que à temperatura mais alta, o comportamento é mais semelhante ao das amostras com Na<sup>+</sup>. Aqui se nota claramente o quanto a presença de grande quantidade de água entre os cátions Li<sup>+</sup> e os grupos sulfonados mascara sua interação direta e desloca todos os efeitos observados para valores bastante aquém do esperado. Outra observação importante sobre a água reside no fato que a 30°C, os resultados para membranas com EW 910 (cujo conteúdo de água é maior) tendem a ser mais altos que os demais. A 80°C, onde os agregados não têm mais sua estrutura perfeitamente organizada e a água já se dessorve parcialmente, notase que as membranas com *menor* teor de água absorvida (EW maior) passam a ser mais resistentes. Isto indica que os agregados de membranas com menor EW (maior densidade iônica), além de maiores e capazes de absorver mais água, tendem a ser mais organizados e dependentes da água e de sua morfologia.

Finalmente, fica claro que em ambas as temperaturas as membranas mais resistentes são justamente as substituídas com K<sup>+</sup>. Outro resultado que, como os demais resultados encontrados para estes materiais, aponta para agregados mais estáveis.

Com relação à diferença entre os módulos às duas temperaturas, a Figura 54 mostra este valor em função dos diferentes contra-cátions monovalentes para todas as EW.



Figura 54 – Valores de (Módulo de Young 30ºC – Módulo de Young 80ºC) para membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions alcalinos

Como apontado anteriormente, as membranas com EW 1100 são as que apresentam menor  $\Delta$  entre os valores de módulo nas duas temperaturas devido a seu menor tamanho e organização nos agregados. Nota-se que as membranas com K<sup>+</sup>/Rb<sup>+</sup> são as que apresentam maior queda no módulo, ou seja, novamente se vê que sua estrutura morfológica é bastante estável a 30°C; e uma vez abalada a 80°C, todas a vantagem conferida pela singularidade na acomodação confortável destes cátions nos agregados é perdida.

## 4.3 – Análise do Efeito de Substituição Catiônica – Bivalentes

## 4.3.1 – Dados Espectroscópicos

As Figuras 55 – 56 mostram, respectivamente, os espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions divalentes alcalino-terrosos para, respectivamente, EW 910, 1000 e 1100.



Figura 55 - Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> 910 substituídas por cátions alcalinoterrosos bivalentes. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 56 - Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> 1000 substituídas por cátions alcalinoterrosos bivalentes. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 57 - Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> 1100 substituídas por cátions alcalinoterrosos bivalentes. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>

Em termos de perfil espectral, praticamente não se notam diferenças nos espectros registrados para as membranas substituídas com cátions bivalentes com relação aos espectros registrados para as amostras substituídas com cátions monovalentes (Figuras 22 – 24). A região próxima a 1700cm<sup>-1</sup>, referente às bandas da deformação angular das moléculas de H<sub>2</sub>O é a que mostra maiores diferenciações: notadamente, o perfil de halo antes mais fortemente observado nos monovalentes é substituído por picos mais bem definidos. Além disso, outrora se notava somente um halo com um ponto de máximo de absorção, sendo que agora é possível se observarem dois picos distintos presentes nesta área. Em espectros IR estas duas bandas já foram registradas por Ludvigsson et al. (37) em membranas Nafion<sup>®</sup> sob diferentes condições de umidade relativa. Num modelo proposto por Buzzoni et al. (38), citado por Ludvigsson, as duas bandas são explicadas em função de um modelo que considera que há preseça de H<sub>2</sub>O em formas estruturadas oligoméricas do tipo H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> solvatadas (mesmo em casos de membrana substituídas com cátions diferentes de H<sup>+</sup>, como Na<sup>+</sup> testado por Buzzoni): bandas na região de 1700cm<sup>-1</sup> se referem à deformação angular dos grupos OH da região interna à estrutura oligomérica estruturada, enquanto que bandas em 1640 a 1650 cm<sup>-1</sup> seriam relativas a grupos OH de moléculas de água solvatando a estrutura proposta (externas aos oligômeros de água). De modo geral, Ludvigsson mostrou que conforme o grau de umidade aumenta na membrana, a banda em 1700cm<sup>-1</sup> tende a diminuir de intensidade na mesma medida em que a banda em 1640 cm<sup>-1</sup> tende a aumentar de intensidade.

A Figura 58 abaixo mostra a região entre 1400 e 2000cm<sup>-1</sup> dos espectros PAS (Figuras 55 – 57), ressaltando as posições e intensidades relativas referentes às

bandas de  $\delta H_2O$  registradas nas membranas substituídas com cátions bivalentes para todas as EW estudadas.



(C)

Figura 58 – Região entre 1400 e 2000cm<sup>-1</sup> dos espectros PAS – membranas Flemion<sup>®</sup> com EW (a) 910 (b) 1000 (c)1100. substituídas com cátions alcalino-terrosos. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>

No caso deste trabalho, a variação da umidade na membrana é causada pela diferenciação na relação z/R dos contra-cátions utilizados, efeito idêntico ao estudado para os cátions monovalentes. Nota-se na Figura 58 que, para todas as EW, a banda em 1700cm<sup>-1</sup> se mantém em posição fixada enquanto que a banda de menor número de onda varia sua posição, tendendo sistematicamente para valores

mais baixos conforme aumenta o raio do cátion bivalente. A primeira tende a aparecer mais fortemente (para todas as EW) em membranas substituídas com Ca<sup>+2</sup> e Sr<sup>+2</sup>, sendo que membranas com Mg<sup>+2</sup> apresentam basicamente só a banda em 1640cm<sup>-1</sup> e as com Ba<sup>+2</sup> apresentam na região de deformação angular da água um halo semelhante ao observado para as membranas com cátions monovalentes, sem grande diferenciação da água inserida.

Desta forma, a observação de Ludvigsson vai de encontro ao observado para as membranas substituídas com Mg<sup>+2</sup>: o grande teor de água absorvida que se espera de membranas contendo este cátion com alta z/R (0,023 pm<sup>-1</sup>) gera espectros cuja região de  $\delta$ H<sub>2</sub>O mostra somente a banda em 1650cm<sup>-1</sup>, com a ressalva que a banda observada por Ludvigsson está em 1640cm<sup>-1</sup>, posição para onde a banda das membranas Flemion<sup>®</sup> tende a se deslocar conforme z/R diminui no caso da substituição com bivalentes. Como os espectros de Ludvigsson foram obtidos com membranas na forma ácida, este deslocamento progressivo se deve ao efeito que o próprio cátion exerce sobre a água que o solvata: Ba<sup>+2</sup> com sua baixa z/R (0,0013 pm<sup>-1</sup>, já próxima de cátions monovalentes pequenos como Na<sup>+</sup>) possui camada de solvatação densa bem menor que Mg<sup>+2</sup>, ou seja, tem suas moléculas de água da camada de solvatação com caráter mais difuso e, portanto, altera menos a organização da estrutura da água dentro da membrana (interação com cátions e grupos sulfonados) com relação à forma protonada estudada por Ludvigsson.

A Figura 58 ainda deixa claro que a divisão em duas bandas é mais pronunciada no caso das membranas com Ca<sup>+2</sup> e Sr<sup>+2</sup>, ou seja, a estrutura morfológica da água dentro dos agregados com estes cátions presentes mostra mais claramente a diferenciação entre moléculas de água 'oligomerizadas' e moléculas de água 'em solvatação', de acordo com o modelo proposto por Buzzoni. A explicação

para tanto pode ser mais claramente formulada levando em conta o efeito de polarização dos grupos sulfonado exercido por estes cátions, mostrado na Figura 59 com a ampliação da região onde se encontram as bandas relativas ao estiramento da ligação SO.



Figura 59 – Região de vSO nos espectros PAS – membranas Flemion<sup>®</sup> com EW (a) 910 (b) 1000 (c)1100. substituídas com cátions alcalino-terrosos. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>

A banda de vSO localizada em 1060cm<sup>-1</sup> nas membranas Flemion<sup>®</sup> tal como recebidas na forma ácida, na presença de cátions bivalentes, apresenta um desdobramento em duas bandas distintas, localizadas, respectivamente nas regiões

de 1061 e 1071 cm<sup>-1</sup>. A posição exata destas bandas varia com o contra-cátion (Figura 60), mas parece ser pouco influenciada por EW da mesma forma que as membranas substituídas com cátions monovalentes.



Figura 60 – Posição das bandas de vSO nos espectros PAS – membranas Flemion<sup>®</sup> com EW 910, 1000 e 1100 substituídas com cátions alcalino-terrosos

A Figura 60 nos mostra que, apesar da divisão, Ca<sup>+2</sup> e Sr<sup>+2</sup> são os cátions que provocam maior deslocamento da posição de ambas as bandas para maiores números de onda, ou seja, induzem maior polarização na ligação SO conforme descrito em 4.2.1. Ou seja, os cátions que induzem maior influência direta na ligação SO também são os que apresentam a maior distinção nas moléculas de água inseridas nos agregados (Figura 58). Entende-se, desta forma, que os agregados se organizam em torno destes cátions de forma mais ordenada que em comparação com os demais, formando uma estrutura com maior regularidade tanto nas

moléculas de água presentes na solvatação dos pares iônicos formados quanto na maior intensidade na interação metal/grupos sulfonados.

Com relação à divisão da banda em si, deve ser função da relação de cargas de natureza 2:1 entre os cátions e os grupos sulfonados: um cátion agora deve interagir simultaneamente com dois grupos sulfonados, causando leve acoplamento nas vibrações dos grupos SO antes independentes entre si e, por conseguinte, o aparecimento de duas bandas.



Figura 61 – Relação de Intensidades  $\delta H_2 O/vSO$  nos espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup>, EW 910, 1000 e 1100, para cátions bivalentes

Em termos da análise do conteúdo de água via PAS, semelhante à efetuada para os cátions monovalentes (Figura 36), nota-se que as membranas com cátions bivalentes se comportam conforme o esperado (maior conteúdo de água diretamente proporcional à relação z/R e inversamente proporcional a EW) na Figura 61.

As Figuras 62 – 64 mostram os espectros ATR das membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com os cátions bivalentes.



Figura 62 - Espectros ATR de membranas Flemion<sup>®</sup> 910 substituídas por cátions alcalinoterrosos bivalentes. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 63 - Espectros ATR de membranas Flemion<sup>®</sup> 1000 substituídas por cátions alcalinoterrosos bivalentes. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 64 - Espectros ATR de membranas Flemion<sup>®</sup> 1100 substituídas por cátions alcalinoterrosos bivalentes. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>

Tanto quanto os espectros PAS, o perfil espectral dos espectros ATR pouco tem de diferente com relação ao registrado para as membranas substituídas com cátions monovalentes (Figuras 37 – 39), ficando a maior diferenciação por conta das intensidades relativas às bandas características marcadas nos espectros.

Observando-se a posição das bandas de vSO nos espectros ATR, tem-se a reiteração do apontamento efetuado para as membranas com cátions monovalentes: não se observa nestes espectros variação significativa na posição das bandas em questão (Figura 65, em comparação com as bandas em menor número de onda registradas nos espectros PAS), com efeitos bem aquém dos observados nos espectros PAS. Neste caso, nem o efeito de desdobramento da banda é observado. Afirma-se novamente que a técnica ATR permite observar somente a superfície do material, não observando o que ocorre no *bulk* do sistema de agregados interconectados destas membranas. Mais uma vez se aponta que quaisquer efeitos morfológicos catiônicos se observam somente em regiões mais profundas do material, sendo a maior validade de informações obtida no reflexo que a estrutura interna tem na planicidade da superfície e, por conseguinte, na intensidade das bandas nos espectros ATR.



Figura 65 – Posição das bandas de vSO nos espectros ATR – membranas Flemion<sup>®</sup> com EW 910, 1000 e 1100 substituídas com cátions alcalino-terrosos

Os resultados com relação à planicidade das amostras são mostrados na Figura 66 através da intensidade da banda mais intensa de estiramentos do grupo  $CF^2$  (v<sub>s</sub>CF<sub>2</sub>), em 1142cm<sup>-1</sup>.



Figura 66 – Intensidade da banda  $v_{s}CF_{2}$  – espectros ATR

O perfil encontrado condiz com os resultados observados nos espectros PAS para estas membranas:  $Ca^{+2} e Sr^{+2}$  apontam, pelas bandas PAS de  $\delta H_2O e vSO$ , para membranas com maior organização interna nos agregados em torno de si. O que se pode ver na Figura 66 é que, para a membrana de EW 910, a amostra substituída com Sr<sup>+2</sup> apresenta maior planicidade, provavelmente um reflexo da mais alta organização em torno deste cátion. Para as outras membranas com menor densidade de grupos laterais (EW 1000 e 1100), a maior planicidade superficial é observada nas amostras substituídas com Ca<sup>+2</sup>, o que é coerente uma vez que este íon possui menor raio solvatado e, portanto, deve se acomodar melhor em agregados menores de membranas com maior EW. Ba<sup>+2</sup> com sua baixa relação z/R mostra menor efeito de ordenação nos agregados com menor planicidade superficial, enquanto que Mg<sup>+2</sup> parece agir muito diferentemente conforme a EW da

membrana, provavelmente dada a alta z/R e alto conteúdo de água inerentemente absorvido.

Com relação aos espectros Raman das membranas com cátions bivalentes, pouca )informação pode ser extraída de seu perfil espectral (Figuras 67 – 69), uma vez que nem os efeitos observados na água nem nos grupos sulfonados (polarização e divisão de sinais) são observados nos mesmos. A Figura 70 mostra, comparativamente com PAS e ATR, a posição das bandas de vSO observadas nos espectros Raman, apontando que não se encontram em valores tão baixos quanto nos espectros ATR (mostrando que a técnica enxerga mais do que somente o efeito de superfície das membranas) mas também não consegue avaliar os efeitos de organização interna dos agregados vistos nos espectros PAS. Um efeito pronunciado de fluorescência é observado nos espectros referentes às membranas com EW 1100 (Figura 69), mas aparentemente sem quaisquer outras alterações espectrais relevantes para o estudo.



Figura 67 - Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> 910 substituídas por cátions alcalinoterrosos bivalentes. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 68 - Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> 1000 substituídas por cátions alcalino-terrosos bivalentes. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 69 - Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> 1100 substituídas por cátions alcalino-terrosos bivalentes. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 70 – Posição das bandas de vSO nos espectros Raman,ATR e PAS – membranas Flemion<sup>®</sup> com EW 910, 1000 e 1100 substituídas com cátions alcalino-terrosos

## 4.3.2 – Dados de Análise Térmica

As Figuras 71 – 73 mostram, respectivamente, as curvas DSC das amostras de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions bivalentes.



Figura 71 – Curvas DSC de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions bivalentes – EW 910. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 72 – Curvas DSC de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions bivalentes – EW 1000. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 73 – Curvas DSC de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions bivalentes – EW 1100. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>

Tal como os espectros registrados nas amostras substituídas com cátions bivalentes, o perfil das curvas DSC destas membranas não mostrou grande diferenciação com relação ao observado anteriormente nas amostras com cátions monovalentes: presença de somente um sinal de natureza endotérmica relativo à estabilidade termodinâmica da estrutura organizacional dos agregados iônicos.

A avaliação da influência da ordenação morfológica nos agregados em torno dos cátions Ca<sup>+2</sup> e Sr<sup>+2</sup> em comparação com os demais bivalentes estudados na estabilidade destes agregados pode ser estudada pela análise da temperatura de pico obtida para cada uma das curvas DSC registradas (Figura 74).



Figura 74 – Temperatura de pico do evento endotérmico nas curvas DSC de membranas Flemion® substituídas com cátions alcalino-terrosos

Nota-se que, para as membranas com maior densidade de grupos laterais sulfonados (910), a ordenação em torno do cátion  $Sr^{+2}$  confere proporcionalmente maior estabilidade aos agregados ( $T_{pico} > 150^{\circ}C$ ), indicando que para estas dimensões, a estrutura parece se adequar muito bem à ordenação encontrada. Ainda para EW910, nota-se que os agregados parecem responder indiferentemente aos demais cátions ( $T_{pico} \sim 120^{\circ}C$ ), reagindo positivamente ao  $Sr^{+2}$  e sua ordenação.

Já nas membranas com menor densidade iônica onde o Ca<sup>+2</sup> toma o lugar do Sr<sup>+2</sup> como promotor de ordenação, o efeito não é positivo. No caso intermediário de EW1000, a membrana com Ca<sup>+2</sup> apresenta exatamente o menor valor de T<sub>pico</sub> (~120°C), diferentemente dos demais cátions que parecem todos conferirem estabilidade até T<sub>pico</sub> em torno de 140°C com pouca flutuação. Membranas com a menor densidade iônica (EW1100) também reagem negativamente à ordenação e

possuem agregados que reagem melhor na presença do maior cátion bivalente estudado: Ba<sup>+2</sup>.

A explicação deve residir exatamente no tamanho dos agregados: maiores densidades iônicas (EW910) devem favorecer a acomodação de estruturas ordenadas e compactas e, portanto, reagir opostamente às membranas com maiores EW com cátions bivalentes Este comportamento também é oposto ao observado nos cátions monovalentes (Figura 45), onde os íons com menor interação direta (K<sup>+</sup> e Rb<sup>+</sup>) – induzindo menor polarização nas ligações – se acomodavam mais confortavelmente nos agregados e aumentavam sua estabilidade termodinâmica. Já as membranas com EW1000 e 1100 (com menores agregados) exibem este mesmo comportamento avesso à alta polarização e ordenação rígida dos agregados.

A alta estabilidade exibida pelas membranas com Ba<sup>+2</sup> (principalmente nas membranas de maior EW) chama a atenção e mostra que nem sempre a maior rigidez organizacional na acomodação é preponderante para uma grande estabilização de uma estrutura complexa como os canais interconectados de membranas cuja característica mais preponderante em suas aplicações é exatamente alta permeação, garantida normalmente por baixos graus de rigidez estrutural e compacidade.

As conseqüências dos efeitos de substituição por cátions bivalentes podem ser observadas na resistência térmica à decomposição das membranas, mostrada abaixo nas curvas TG/DTG das amostras de Flemion<sup>®</sup> estudadas (Figuras 75 – 77).



Figura 75 – Curvas TG/DTG de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions bivalentes – EW 910. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 76 – Curvas TG/DTG de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions bivalentes – EW 10000. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>



Figura 77– Curvas TG/DTG de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions bivalentes – EW 1100. Preto: Mg<sup>+2</sup>, Vermelho: Ca<sup>+2</sup>, Verde: Sr<sup>+2</sup>, Magenta: Ba<sup>+2</sup>

Com relação ao mecanismo de decomposição térmica, a observação das curvas TG/DTG de membranas com cátions alcalino-terrosos mostra um comportamento diferente daquele registrado nas curvas de mesma natureza nas membranas substituídas com cátions alcalinos: o mecanismo com dois estágios de decomposição (grupos laterais e cadeia principal) desacoplados aparece aqui no lugar da decomposição em único estágio. Provavelmente a não paridade iônica (relação 1:2 entre cátions/grupos sulfonados) faz com que não seja mais possível ocorrer decomposição do sistema todo em conjunto. Espera-se que a estabilização térmica induzida por estes cátions não deva, da mesma forma, ser tão efetiva quanto o observado nas membranas com cátions monovalentes inseridos.

De fato, a Figura 78 mostra o valor da temperatura de início de decomposição térmica (T<sub>onset</sub>) em função dos contra-cátions bivalentes estudados.



Figura 78– T<sub>onset</sub> nas curvas TG/DTG de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions bivalentes – EW 910, 1000 e 1100

Como no caso do Li<sup>+</sup>, observado na Figura 51, Mg<sup>+2</sup> não confere grande estabilidade térmica às membranas devido ao alto teor de água dentro dos agregados. Exceto este caso, a estabilização não é tão significativamente diferente entre os cátions conforme vão crescendo em tamanho – os valores estão sempre na ordem de 455°C, flutuando pouco com leve tendência de aumento para Ba<sup>+2</sup> e Sr<sup>+2</sup>. Nos bivalentes se observa que, diferentemente dos monovalentes, não é o grau de interação química entre os cátions e os grupos sulfonados que determina qual membrana será mais resistente, mas sim tão e somente a presença dos mesmos. Outra diferenciação promovida pela não paridade iônica 1:1. De modo geral, como o esperado, a estabilização observada de fato não atinge os patamares mais altos encontrados nos cátions monovalentes (490°C: Tabela 8). Fazendo-se a comparação com os valores de T<sub>pico</sub> obtidos para membranas na forma ácida (Figura 79), nota-se que o teor de água nas membranas com Mg<sup>+2</sup> reduz tremendamente seu efeito que, como os demais bivalentes, já não é tão efetivo, gerando membranas que são até menos resistentes à decomposição térmica.

No caso da estabilização direta dos agregados (vista no DSC), esta indiferença a cátions diversos foi observada semelhantemente, mas sempre com destaque de um cátion em específico para EW's diferentes dada a natureza do fenômeno altamente influenciável pela interação direta e ordenação.



Figura 79 – Valores médios para todas as EW de  $(T_{onset} M^{+2} - T_{onset} H^{+})$  vs. contra-cátion – membranas Flemion<sup>®</sup>

Para finalizar, tanto quanto os espectros de PAS mostraram (Figura 61), as curvas TG garantem valores de perda de H<sub>2</sub>O condizentes com o esperado para EW e contra-cátions (Figura 80 – com exceção de EW910 Ba<sup>+2</sup>).



Figura 80 – % de perda de massas até 350°C ( $H_2O$ ) – curvas TG – membranas Flemion<sup>®</sup> com EW 910, 1000 e 1100

Com relação à estabilização mecânica conferida pelos cátions bivalentes, as Figuras 81 e 82 mostram, respectivamente, os valores de Módulo de Young obtidos com análises de tensão-deformação DMA para as amostras de membranas Flemion<sup>®</sup> estudadas a 30 e 80ºC.



Figura 81 - Valores de Módulo de Young de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions alcalino-terrosos – T=30°C



Figura 82 - Valores de Módulo de Young de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions alcalino-terrosos – T=80°C

Mais uma vez o comportamento das membranas substituídas com cátions bivalentes difere das substituídas com monovalentes: No caso das amostras analisadas à temperatura ambiente, nota-se que, sistematicamente, as membranas com a maior densidade de grupos laterais iônicos agora apresentam os menores valores de módulo encontrados. Como mencionado em 4.2.2, a resistência mecânica é diretamente proporcional ao grau de interação elétrica efetiva dentro dos agregados. No caso dos cátions monovalentes, a interação de caráter 1:1 (cátion/grupo sulfonado) fornece uma relação direta entre maior cristalinidade dos agregados e resistência mecânica, o que parece não ser preponderante quando esta relação muda para 1:2. Nesta situação, a 30ºC, Mg<sup>+2</sup> e Ca<sup>+2</sup> formam materiais cujos valores de módulo estão na faixa de 275MPa e Sr<sup>+2</sup> e Ba<sup>+2</sup> apresentam valores progressivamente maiores. A tendência, de Ca<sup>+2</sup> a Ba<sup>+2</sup>, é similar à observada na estabilização térmica (Figura 78); o que permite apontar para a mesma direção: no caso dos bivalentes, a simples presença dos cátions parece ser a força-motriz maior para a estabilização das membranas, sem grandes diferenças apreciáveis causadas pelas diferentes cristalinidades ou deformações possivelmente induzidas pelos cátions.

Pensando-se em termos de espaço disponível dentro dos agregados e organização, é natural esperar que, no caso dos bivalentes, haverá maior deformação da estrutura interna com relação à situação inicial protonada dada a natureza 2:1 da interação iônica; acoplando e restringindo a movimentação dos grupos laterais. Além disso, há também metade do número de cátions inseridos dentro das membranas comparativamente com os monovalentes, o que somado ao fato de seu próprio raio iônico ser proporcionalmente menor, deve propiciar maior espaço livre para moléculas de água interagir livremente entre os pares iônicos.
Desta forma, a alta deformação induzida por todos os bivalentes e a livre ação de grande quantidade de água deve minimizar a importância relativa à diferenciação na morfologia observada em 4.3.1 nas estabilizações térmica e mecânica das membranas. Na verdade, como nos resultados verificados em ambas (Figuras 78 e 82) se nota que as amostras substituídas com Ba<sup>+2</sup> tendem a apresentar melhores resultados, é natural pensar que é exatamente a minimização destes efeitos causada pelo bivalente de menor z/R estudado que beneficia estas propriedades.

Comparando-se os resultados a 30 e 80°C (Figura 83), novamente o comportamento oposto às membranas com monovalentes é observado: no primeiro caso (Figura 54), o aumento de temperatura propiciava diminuição na intensidade de interação direta cátion-grupo sulfonado, diminuindo a resistência mecânica sistematicamente. Aqui, nota-se que, à exceção do Mg<sup>+2</sup>, todas as demais membranas tendem a aumentar sua resistência mecânica com o aumento da temperatura, provavelmente pois o aumento na liberdade de movimentação dos cátions dentro dos agregados deve aumentar sua capacidade de interagir diretamente com dois grupos sulfonados simultaneamente, aumentando a rigidez dos agregados drasticamente, o que se reflete em ganho de resistência mecânica.



Figura 83 - Valores de (Módulo de Young 30ºC – Módulo de Young 80ºC) para membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions alcalino-terrosos

#### 4.4 – Análise do Efeito de Substituição Catiônica – Trivalentes

#### 4.4.1 – Dados Espectroscópicos

A Figura 84 mostra os espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions trivalentes Al<sup>+3</sup> e Fe<sup>+3</sup> para, respectivamente, EW 910, 1000 e 1100.



Figura 84 – Espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas por cátions trivalentes. Preto: Al<sup>+3</sup>, Vermelho: Fe<sup>+3</sup>

Os perfis espectrais vistos na Figura 84 mostram que as membranas substituídas com cátions trivalentes não apresentam grande diferenciação com relação a EW e contra-cátion, na região de  $1700 \text{cm}^{-1}$  ( $\delta H_2O$ ), onde os cátions alcalino-terrosos causavam grande diferenciação na banda (4.3.1), tampouco na região da banda de estiramento da ligação SO. Os cátions trivalentes em questão induzem algum desdobramento nesta banda, conseqüência do acoplamento de

vibrações entre grupos adjacentes causados pela interação simultânea de 1 cátion com 3 grupos laterais (razão de cargas 3:1). Entretanto, diferentemente dos alcalinoterrosos, Al<sup>+3</sup> e Fe<sup>+3</sup> induzem a mesma polarização (inclusive independentemente da EW), apesar do raio iônico diferenciado (67,5 e 78pm, respectivamente, com z/R 0,0444 e 0,0385 pm<sup>-1</sup>): vSO para todas as membranas estudadas aparecem na forma de duas bandas em 1055 e 1061cm<sup>-1</sup>. Cátions bivalentes mostravam estas bandas nas regiões de 1060 e 1070cm<sup>-1</sup>, ou seja, em valores de números de onda maiores do que os induzidos pelos cátions trivalentes. Esta diferenciação é conseqüência da diferença no equilíbrio de cargas: 3:1 no lugar de 2:1: é de se esperar que cada cátion trivalente, com sua relação z/R bem maior e necessidade de interagir simultaneamente com 3 grupos sulfonados, altere o ambiente químico dos grupos sulfonados, no caso, diminuindo as constantes de força referente às vibrações S–O e, conseqüentemente, diminuindo os valores de número de onda.

A análise do teor de água via PAS (Figura 85) confirma as expectativas tanto com relação à EW das membranas quanto com relação aos contra-cátions estudados.



Figura 85 – Relação de Intensidades  $\delta H_2 O/vSO$  nos espectros PAS de membranas Flemion<sup>®</sup>, EW 910, 1000 e 1100, para cátions trivalentes

A diferenciação maior entre a interação dos cátions trivalentes e os agregados se reflete na visualização dos espectros ATR (Figura 86) das membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas. Nota-se, mais uma vez, que há intensidades diferentes nas bandas para membranas de EW e contra-cátions diversos. Mais uma vez, repetindo o comportamento dos espectros registrados com as membranas substituídas com cátions mono e bivalentes, as bandas de estiramento da ligação SO não mostram qualquer sinal de polarização (vSO em 1056 cm-1, independentemente de EW e contra-cátion). A presença desta banda nesta posição reforça o argumento da polarização apresentado na análise dos espectros PAS: ATR registra (como mostrado no caso dos bivalentes) a menor das bandas do desdobramento, no caso, as localizadas na região de 1055 cm<sup>-1</sup>, comprovando a idéia de números de onda menores para o ambiente nos agregados frente à proporção de cargas 3:1.



Figura 86 - Espectros ATR de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas por cátions trivalentes. Preto: Al<sup>+3</sup>, Vermelho: Fe<sup>+3</sup>

A análise das intensidades das bandas ATR feita à partir dos dados retirados da banda de estiramento simétrico dos grupos CF<sub>2</sub> em 1142 cm<sup>-1</sup> (Figura 87) mostra que os agregados de membranas com EW diferentes respondem diferentemente à presença de Al<sup>+3</sup> e Fe<sup>+3</sup>: O primeiro cátion, de menor raio, induz maior planicidade superficial à membrana com menor densidade de grupos laterais iônicos (EW 1100) e, conseqüentemente, agregados de menor tamanho. Já a membrana com maior densidade de grupos iônicos (EW 910) interage melhor com Fe<sup>+3</sup>, fazendo jus a seu maior tamanho de agregados, que parecem se acomodar melhor à configuração morfológica induzida pela interação 3:1 com o maior dos trivalentes estudados. A membrana com densidade de grupos intermediária (EW 1000) não apresenta grande variação nas intensidades medidas, mostrando que as dimensões de seus agregados se adequam semelhantemente a ambos os tamanhos de cátions inseridos. As conseqüências desta interação diferenciada podem ser observadas

diretamente no comportamento destas membranas frente às análises térmicas (4.4.2, em seguida).



Figura 87 – Intensidade da banda v<sub>s</sub>CF<sub>2</sub> – espectros ATR

Os espectros Raman das membranas (Figura 88), tal como os registrados para os cátions bivalentes, não apresenta diferenças significativas para a análise do comportamento das membranas frente à substituição: a banda referente ao estiramento dos grupos SO está em todos os espectros registrados na posição de 1059 cm<sup>-1</sup>, apresentando consistência com relação ao comportamento visto no caso dos bivalentes (Figura 70), onde o desdobramento também não pôde ser visto e os valores observados nos espectros Raman (1059 cm<sup>-1</sup>, neste caso) se situam entre os dois valores da banda observados nos espectros PAS (1055 e 1061 cm<sup>-1</sup>).



Figura 88 - Espectros Raman de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas por cátions trivalentes. Preto: Al<sup>+3</sup>, Vermelho: Fe<sup>+3</sup>

### 4.4.2 – Dados de Análise Térmica

A Figura 89 mostra as curvas DSC das amostras de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions trivalentes.



Figura 89 – Curvas DSC de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions trivalentes. Preto: Al<sup>+3</sup>, Vermelho: Fe<sup>+3</sup>

Observa-se somente o pico referente à transição interna dos agregados, tal e qual as análises efetuadas para as membranas com cátions mono e bivalentes. Com relação ao valor da temperatura de pico – diretamente proporcional à intensidade da interação direta metal/grupos sulfonado e, conseqüentemente, à estabilidade dos agregados em se manter organizados em torno dos cátions, mantendo sua estrutura tridimensional ordenada – a Figura 90 mostra resultados que vão de encontro com as observações feitas na análise dos espectros ATR das membranas: a amostra com EW 910, que exibia maior planicidade superficial quando substituída com Fe<sup>+3</sup>, mostra agora maior estabilização na presença deste mesmo cátion; da mesma forma que os agregados da membrana com EW 1100 interagem mais fortemente com Al<sup>+3</sup>. Mais uma vez, como na Figura 87, nota-se que a membrana com EW intermediária não apresenta grande variação na interação direta com ambos os cátions. Estes resultados permitem apontar que, no caso dos trivalentes, há grande diferenciação

na estrutura interna dos agregados das membranas em torno dos cátions diferentes, tal seja também a interação direta metal/agregados diferentes. No caso dos cátions monovalentes, a paridade de cargas faz com que as membranas apresentem pouca diferenciação com relação à EW, uma vez que cada grupo sulfonado deve interagir mais diretamente com um cátion diferente. A perda desta paridade (tanto no caso dos bi quanto dos trivalentes) faz com que mais grupos laterais tenham que se acomodar em torno de um mesmo cátion, o que torna a densidade destes um fator fundamental nesta nova organização, fazendo os efeitos de EW se tornarem relevantes.



Figura 90 – Temperatura de pico do evento endotérmico nas curvas DSC de membranas Flemion® substituídas com cátions trivalentes

É interessante notar também que, tanto na Figura 87 quanto na 90, a amplitude dos resultados encontrados com relação à EW é maior no caso do Al<sup>+3</sup> que no caso do Fe<sup>+3</sup>, o que condiz com o fato do primeiro cátion ser menor,

permitindo aos agregados das membranas adequarem seus grupos laterais o mais confortavelmente possível quando na sua presença.

Com relação à decomposição térmica das membranas, as Figuras 91 e 92 mostram, respectivamente, as curvas TG e DTG registradas para as amostras de Flemion<sup>®</sup> com todas as EW estudadas.



Figura 91 – Curvas TG de membranas Flemion® substituídas com cátions trivalentes. Preto: Al<sup>+3</sup>, Vermelho: Fe<sup>+3</sup>



Figura 92 – Curvas DTG de membranas Flemion® substituídas com cátions trivalentes. Preto: Al<sup>+3</sup>, Vermelho: Fe<sup>+3</sup>

Nota-se que Al<sup>+3</sup> e Fe<sup>+3</sup> induzem as membranas Flemion<sup>®</sup> a parâmetros de decomposição diferentes entre si: no caso do mecanismo de decomposição, Al<sup>+3</sup> tende a conferir às membranas decomposição térmica em um passo de perda brusca seguido de uma etapa de decomposição mais branda, iniciada em temperaturas mais altas. Fe<sup>+3</sup> tende a induzir decomposição mais brusca, em um passo só. Em termos de teor de água nas membranas (Figura 93), as curvas TG mostram que a perda de massas correspondente condiz com o esperado para EW910, sendo que os valores para 1000 e 1100 estão praticamente idênticos. Melhor identificação pode ser observada via PAS (Figura 85).

Este fato pode se dever à temperatura final de medição da perda de massas ter sido mais restrita: para os mono e bivalentes foi possível fazer o registro até 350°C e, neste caso, 300°C teve de ser o limite pois, após este valor, a inserção de trivalentes causa início da decomposição, sobrepondo eventos.



 Figura 93 – % de perda de massas até 350°C (H₂O) – curvas TG – membranas Flemion<sup>®</sup> com EW 910, 1000 e 1100
 Em termos de estabilização térmica das membranas Flemion<sup>®</sup>, a Figura 94
 mostra os valores de T<sub>onset</sub> de decomposição registrados.



# Figura 94– T<sub>onset</sub> nas curvas TG/DTG de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions trivalentes – EW 910, 1000 e 1100

Mais uma vez se observa que uma maior interação dentro dos agregados não causa maior estabilização à degradação dentro das membranas, como nos mono e bivalentes: A Figura 94 mostra que, independentemente do cátion, membranas com EW 1100 decompõem em temperaturas mais elevadas, seguidas de amostras com EW1000 e 910. Isto é um reflexo direto da elevada relação carga/raio destes cátions: o tamanho reduzido dos agregados deve facilitar a aproximação simultânea de três grupos laterais em torno de um mesmo cátion.

Além disto, notam-se dois fatores interessantes:

- Al<sup>+3</sup> induz mais facilmente aos agregados de membranas com EW a se organizarem (Figura 90), e, como conseqüência, EW diferentes começam a se decompor em temperaturas bem semelhantes. Já Fe<sup>+3</sup> não tem esta mesma capacidade, fazendo com que a decomposição se inicie em temperaturas bastante distintas para membranas com EW distintas.

- Os valores de T<sub>onset</sub> registrados estão abaixo dos observados para as membranas com cátions bivalentes, que por si já se encontram abaixo dos valores registrados nas membranas com monovalentes inseridos. Ou seja, como o apontado em 4.3.2, a proporção de cargas maior que 1:1 induz a conformações de agregados tais que comprometem a capacidade da membrana de resistir à decomposição em condições mais brandas. Fazendo a comparação dos valores encontrados neste caso com as T<sub>onset</sub> das membranas Flemion<sup>®</sup> na forma ácida (Figura 95), nota-se que, para todos os casos, há diminuição no ponto de início da decomposição, comprovando claramente o quanto as membranas são dependentes da conformação

de seus agregados, uma vez que sua deformação é altamente prejudicial à estabilidade das membranas.



Figura 95 – Valores médios para todas as EW de  $(T_{onset} M^{+3} - T_{onset} H^{+})$  vs. contra-cátion – membranas Flemion<sup>®</sup>

A resistência mecânica das membranas pode ser avaliada, a 30 e 80°C, respectivamente, nas Figuras 96 e 97 por meio dos valores de Módulo de Young obtidos através das curvas de tensão-deformação das amostras de Flemion<sup>®</sup>.



Figura 96 - Valores de Módulo de Young de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions trivalentes – T=30°C



Figura 97 - Valores de Módulo de Young de membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions trivalentes – T=80°C

À temperatura próxima da ambiente, as membranas com menor densidade de grupos laterais (EW 1100) exibem os maiores valores de módulo, fato este devido à mesma razão pela qual estas mesmas membranas exibem a maior temperatura inicial de decomposição térmica (Figura 94): agregados menores devem acomodar mais facilmente a interação simultânea de vários grupos laterais em torno de um mesmo cátion. Há queda progressiva conforme EW diminui.

Com o aumento da temperatura, todas as membranas substituídas com Fe<sup>+3</sup> exibem queda no valor de módulo, enquanto que quando substituídas com Al<sup>+3</sup>, a diminuição só ocorre com a membrana de EW 910 – as demais têm seu valor de módulo aumentado. Nota-se que EW tem um papel fundamental neste fenômeno (Figura 98):

Com EW 910, as membranas com maior densidade de grupos laterais carregados, tende a diminuir sempre seu módulo com o aumento da temperatura e esta diminuição é maior tanto menor for o trivalente em questão. Isto indica que seus agregados de maior tamanho, com o aumento da temperatura, se comportam como se substituídos pelos cátions monovalentes: aumenta a mobilidade dos cátions, diminui a de interação direta, diminui a estabilidade mecânica.

Com EW 1100, as membranas com menor densidade de grupos laterais, a tendência é diminuir o módulo para Fe<sup>+3</sup> e praticamente não variar para Al<sup>+3</sup>: agregados menores tendem com o aumento da temperatura, para o menor trivalente, a não alterar o nível de interação; manifestando o efeito de mobilidade somente quando o maior trivalente está nos agregados.

Já as membranas com EW 1000 intermediária, como nos outros experimentos com trivalentes, tendem a não variar muito com o aumento da temperatura,

indicando mais uma vez que seus agregados respondem mais uniformemente às variações de intensidade de interação impostas por variação de temperatura.



Figura 98 - Valores de (Módulo de Young 30ºC – Módulo de Young 80ºC) para membranas Flemion<sup>®</sup> substituídas com cátions trivalentes

#### Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões

#### 5.1 - Conclusões

A caracterização vibracional e térmica das membranas Flemion<sup>®</sup> permitiu confirmar que a densidade de grupos laterais iônicos presente no material (traduzida pela EW) influencia bastante no tamanho de seus agregados iônicos e como estes se comportam quando na presença de agentes externos. Na membrana tal e qual recebida (forma ácida), pôde-se obter com a combinação das três técnicas utilizadas o perfil espectral completo na região do infravermelho, identificando e atribuindo cada banda encontrada aos respectivos movimentos vibracionais. A banda de deformação angular da água (região de 1700cm<sup>-1</sup>) e a banda de estiramento das ligações S–O (região de 1060 – 1070 cm<sup>-1</sup>) se mostraram fundamentais para a diferenciação do comportamento dos agregados nas diversas situações estudadas.

Membranas com diferentes EW possuem características bastante distintas entre si: quanto menor (maior densidade de grupos iônicos), mais água absorvem os agregados (TG, DSC), maior é sua capacidade de reter esta água absorvida (DSC) e menos plana é a superfície da membrana. Isto equivale a dizer que os agregados de membranas com menor EW são maiores e possuem uma conformação tal que tende a ser mais estável termodinamicamente, o que é bastante benéfico em termos de utilização das membranas uma vez que a operação em altas temperaturas (principalmente em células a combustível) é sempre desejada dada a maior permissividade nestas condições conferida pelo aumento da mobilidade das espécies dentro do meio aquoso. Esta conformação mais inchada dos agregados se reflete em uma superfície mais irregular (menos plana). O mecanismo de decomposição térmica (TG) das membranas Flemion<sup>®</sup> é semelhante ao encontrado na literatura para o Nafion<sup>®</sup>, sendo que se mostrou que as diferentes EW permitem observar diferenças na massa perdida em cada passo da decomposição térmica, mais especificamente nos 2º e o 3º passos de decomposição, que respondem linearmente à variação de EW das amostras estudadas. Já nos espectros Raman se encontra, através de relação de intensidades entre as bandas de estiramento C-S e C-C (840 e 730cm<sup>-1</sup>), um método bastante interessante de detecção da EW das membranas. Em termos de resistência mecânica à tensão, as membranas com diferentes EW respondem da mesma forma: caráter plástico (alta deformação antes de romper) com Módulo de Young da ordem de 140 MPa.

Após a caracterização, comprovou-se definitivamente que o pré-tratamento com  $H_2O_2$  a alta temperatura (80°C) efetivamente provoca, via oxidação, peqeuenas alterações químicas nos grupos iônicos das membranas: verificou-se a formação de ligações cruzadas do tipo S-O-S (PAS) e reorganização conformacional dos agregados dentro das membranas sem, no entanto, chegar a remover grupos sulfonato do material (demonstrado através dos espectros Raman). Observou-se diretamente alteração na planicidade das superfícies (ATR), acoplamentos entre os passos 2 e 3 do mecanismo de decomposição térmica das membranas (TG), aumento no volume útil dos agregados (TG), aumento da resistência mecânica à tração e diminuição da plasticidade das membranas (DMA). Tem-se ainda claramente é que os tais efeitos são tão mais intensos quanto menor é a EW da membrana utilizada, ou seja, quanto menor a densidade de grupos iônicos, maiores são as alterações provocadas pelo tratamento. Considerando que é possível que a  $H_2O_2$  seja gerada *in situ* durante a operação de uma célula a combustível em alta temperatura, estes efeitos observados podem ocorrer ao longo da vida útil das membranas em operação e isto é uma grande vantagem para apontar membranas com EW 1100, uma vez que ela apresenta claramente a capacidade de alterar menos química e morfologicamente sua constituição; vantajosamente tendendo a operar em situação uniforme por mais tempo.

As substituições catiônicas, de maneira geral, mostraram que as membranas Flemion<sup>®</sup> se comportam de maneira distinta quando se altera a relação z/R do contra-cátion em questão, bem como respondem diferentemente conforme o balanço de cargas membrana/íons se afasta da relação 1:1. Neste último aspecto a EW desempenha um papel fundamental: no caso dos cátions monovalentes, não se nota praticamente diferença nenhuma entre os valores encontrados nas diversas análises realizadas entre as amostras com EW distintas. Conforme a relação aumenta, progressivamente vai aumentando o papel da densidade de grupos laterais na diferenciação dos efeitos, sendo nos dois cátions trivalentes estudados encontrados os maiores efeitos.

No caso dos monovalentes, nota-se que quanto menor é a interação direta entre o cátion e os grupos laterais sulfonados (menor a polarização observada na banda de estiramento PAS/Raman desta ligação), maior tende a ser a planicidade das membranas, maior a tendência de reter água dentro dos agregados, maior a resistência mecânica e menor o incremento de resistência térmica observados. De modo geral, todos estes efeitos são observados para as amostras substituídas com cátions K<sup>+</sup> e Rb<sup>+</sup>, cujos raios iônicos são próximos entre si e, portanto, parecem ter dimensões bastante adequadas para serem acomodados livremente dentro dos agregados iônicos sem induzir grandes alterações conformacionais nas membranas.

Outro fato importante observado em diversos resultados obtidos é a incapacidade dos agregados de Flemion<sup>®</sup> com qualquer EW de incorporar todos os cátions Cs<sup>+</sup> na razão 1:1. Isto permite ter uma idéia do limite de tamanho máximo das partículas que são capazes de serem absorvidas em concentração semelhante à de prótons pelos agregados das membranas: 181pm. No caso do Li<sup>+</sup>, ficou claro o quanto a grande quantidade de água de hidratação característica influencia na atenuação dos efeitos observados, principalmente na análise da resistência mecânica a 30 e 80°C.

Na presença dos cátions alcalino-terrosos, as membranas Flemion<sup>®</sup> exibem um comportamento bastante distinto: é possível através dos espectros PAS analisar o comportamento da água inserida dentro dos agregados, identificando diferentes ambientes através de um modelo proposto na literatura que permite concluir, junto com a polarização na ligação S-O, que Ca<sup>+2</sup> e Sr<sup>+2</sup> são os cátions com maior interação iônica direta dentro dos agregados e moléculas de água em ambientes mais bem diferenciáveis dentro do modelo utilizado. O balanço de cargas 2:1 faz com que a ligação direta entre baixa polarização e estabilização não seja mais observada, ficando somente os efeitos de aumento na resistência mecânica e térmica das membranas associados à presença de contra-cátions diferentes do próton dentro dos agregados.

Já os trivalentes apresentam os resultados mais dependentes da EW observados: os agregados das membranas com EW910 são mais susceptíveis a se ajustar à presença do cátion Fe<sup>+3</sup> (maior dos dois estudados), exibindo planicidade superficial maior e agregados capazes de se manter estáveis até temperatura mais alta. Já no caso da EW1100 a adaptação é melhor no caso do Al<sup>+3</sup> (menor), sendo os efeitos observados opostos. Já a membrana 1000, intermediária, mostrou

comportamento praticamente invariável entre estes dois extremos, indicando mais uma vez uma boa idéia de tamanhos adequados à acomodação dentro dos agregados de cada membrana com relação de cargas 3:1.

A diferença de raio iônico vai mais adiante ainda: o cátion Al<sup>+3</sup> mostra nos resultados de DSC temperaturas bem distantes entre si na estabilização da água nos agregados, indicando que as membranas com todas as EW são capazes de se adaptar diferentemente à presença deste, o que não ocorre com Fe<sup>+3</sup>. Entretanto, na decomposição térmica e estabilização mecânica (TG e DMA), nota-se claramente que as membranas com Al<sup>+3</sup> tendem a apresentar resultados bem semelhantes entre si, indicando que cada membrana diferente se arranja da melhor forma possível em torno do cátion Al<sup>+3</sup>. Quando o raio iônico aumenta, as membranas já assumem conformações bem semelhantes em torno do cátion Fe<sup>+3</sup> independentemente da EW (resultados de DSC bem semelhantes); mas que não são capazes de extrair a melhor estabilização térmica ou mecânica dos materiais.

Comparando-se os valores de T<sub>onset</sub> nos resultados de TG para cátions mono, bi e trivalentes; nota-se que a tendência é decrescente, ou seja, quanto maior é o desequilíbrio de cargas, menor é a capacidade dos contra-cátions estabilizarem as membranas. Já em termos de módulo mecânico, onde o estiramento provoca deformação induzida nos agregados, nota-se que não há grande diferença na faixa de valores encontrados para mono, bi ou trivalentes; evidenciando ainda mais como a estrutura dos agregados é fundamental para o comportamento deste tipo de material.

#### 5.2 - Sugestões

Em termos gerais, nota-se que as membranas Flemion<sup>®</sup> exibem um comportamento típico de bastante complexidade quando na alteração da intensidade das interações iônicas presentes dentro dos agregados, refletidas em muitos aspectos demonstrados neste trabalho: teor de água, planicidade superficial, resistência mecânica e térmica. Dada esta complexidade, uma análise morfológica detalhada dos diversos sistemas estudados ajudaria bastante a aprimorar o entendimento de como se dão exatamente estas interações, caracterizando precisamente as estruturas formadas dentro dos agregados (via espalhamento de Raios-X de baixo ângulo, p.ex.), ajudando a sedimentar os conhecimentos de morfologia deste tipo de membranas.

Imagens de microscopia de força atômica seriam de bastante interesse também para precisar ainda mais os estudos da superfície dos materiais, baseando os resultados obtidos indiretamente com os espectros ATR e permitindo a visualização precisa da rugosidade superficial em função da morfologia dos agregados. Microscopia de transmissão poderia elucidar ainda mais as interações dos cátions dentro dos agregados, contribuindo para a elucidação das diferenças morfológicas.

131

#### Referências

- (1) IEA (International Energy Agency). Key World Energy Statistics 2007
- (2) IEA (International Energy Agency). World Energy Outlook 2005
- (3) Green, C.; Baksi, S.; Dilmaghani, M. Energy Policy, 35 (2007) 616-626
- (4) Marbán, G.; Valdés-Solís, T. Internacional Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 1625-1637
- (5) Ridler, D.E.; Twigg, M.V. " Steam Reforming", in *Catalyst Handbook, Second Edition* (Ed. M.V. Twigg), Manson Publishing, London, (1996) 225-280
- (6) Bouwmeester, H.J.M.; Burggraaf, A.J. "Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation", in *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology* (Eds. A.J.Burggraaf e I. Cat), Elsevier Science B.V., Amsterdam, (1996) 435-527
- (7) B1Y1koglu, A. Internacional Journal of Hydrogen Energy, 30 (2005) 1181-1212
- (8) Wee, J. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 (2007) 1720-1738
- (9) Sammes, N.; Bove, R.; Stahl, K. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8 (2004) 372-378
- (10) Dicks, A. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8 (2004)379-383
- (11) The Online Fuel Cell Information Center. Fuel Cells Basic Types, in www.fuelcells.org/basics/type
- (12) Zhang, J.; Xie, Z.; Zhang, J.; Tang, Y.; Song, C.; Navessin, T.; Shi, Z.;
   Song, D.; Wang, H.; Wilkinson, D.P.; Liu, Z.; Holdcroft, S. *Journal of Power Resources* 160 (2006) 872-891

- (13) Tsuchiya, H.; Kobayashi, O. International Journal of Hydrogen Energy, 29(2004) 985-990
- (14) Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*, John-Wiley, New York, (1998)
- (15) Lundberg, R.D. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John-Wiley & Sons, New York, (1987)
- (16) Heitner-Wirguin, C. Journal of Membrane. Science, 120 (1996),1
- (17) Doyle, M.; Rajendran, D. "Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications", in *Fuel Cell Technology and Applications, V. 3, Part 1* (Ed. W. Vielstick, A. Lamn, H. A. Gasteiged) John-Wiley & Sons, New York (2003)
- (18) Saito, M.; Arimura, N.; Hayamizu, K.; Okada, T.. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004), 16064
- (19) Nasser, S.N.; Wu, Y. Journal of Applied Physics, 93 (2003), 5255
- (20) Du, X.; Yu, J.; Yi, B.; Han, M.; Bi, K. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (2001), 3175
- (21) Yoshida, N.; Ishisaki. T.; Watanabe, A.; Yoshitake. M. *Electrochimica Acta*, 43(24) (1998), 3749
- (22) Karthikeyan, C.S.; Nunes, S.P.; Prado, L.A.S.A.; Ponce, M.L.; Silva,
  H.;Ruffmann, B.; Schulte, K. *Journal of Membrane Science*, 254 (2005),
  139-146
- (23) Mauritz, K.A.; Moore, R.B. Chemical Review, 104 (2004) 4535
- (24) Merlo, L.; Ghielmi, A.; Cirillo, L.; Gubert, M.; Arcella, V. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 140-147

(25) Almeida, S.H.de; Kawano, Y. *Polymer Degradation and Stability*, 62 (1998) 291

(26) Xie,G.; Okada,T. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 205 (1998) 113

(27) Lage, L.G.; Delgado, P.G.; Kawano, Y. *European Polymer Journal*, 40(2004) 1309

(28) Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Ed. UNESP, São Paulo, (1996)

(29) Junior, S.V.C. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Ed. Artliber, São Paulo (2004)

(30) Haisch, C.; Niessner, R. Spectroscopy Europe, 14/5 (2002), 10-15

(31) Attenuated Total Reflectance (ATR). Perkin Elmer Technical Note – FT-IR

Spectroscopy in http://las.perkinelmer.com/content/technicalinfo/tch\_ftiratr.pdf

(32) Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. Spectroscopic Identification

of Organic Compounds, 5th Ed., John-Wiley & Sons, New York, 1991

(33) Surowiec, J.; Bogoczek, R. Journal of Thermal Analysis, 33 (1988) 1097

(34) Lage, L.G.; Delgado, P.G.; Kawano, Y. Jounal of Thermal Anaysis and Calorimetry, 75 (2004) 521

(35) Moore, R.B.; Martin, C.R. Macromolecules, 22 (1989) 3594

(36) Huheey, J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L. Inorganic Chemistry : Principles of

Structure and Reactivity, 4a Edição, Harper Collins, New York (1993)

(37) Ludvigsson, M.; Lindgren, J.; Tegenfeldt, J. *Eletrochimica Acta*, 45 (2000) 2267

(38) Buzzoni, R.; Bordiga, S.; Ricchiardi, G.; Spoto, G.; Zecchina, A. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 11937

## ANEXO I - SÚMULA CURRICULAR

## DADOS PESSOAIS

Nome: Wilson Mantovani Grava Local e data de nascimento: São Paulo, 04 de Fevereiro de 1982.

## **EDUCAÇÃO**

Ensino Médio: 1997-1999. Tijucussu Pueri Domus Escolas Associadas – São Caetano do Sul / SP

**Universidade**: 2000-2003. Bacharel em Química, Universidade de São Paulo – Instituto de Química.

## **OCUPAÇÕES**

1999-2001: Professor Assistente e Plantonista – Tijucussu Pueri Domus Escolas Associadas.

2001-2002: Diretor-Presidente: Inovação Química Jr. – Empresa Júnior do Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

2000-2001: Projeto de Iniciação Científica. *Estudo da Ecotoxicidade do íon Dicromato*. Orientador: Maria Beatriz Camino Bohrer-Morel – IPEN.

2001-2003: Projeto de Iniciação Científica. *Estudo do acoplamento redutivo eletro-químico de 3,3'-(1,4-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila)*. Orientador: Prof. Dr. Hans Viertler – IQ/USP. Projeto com bolsa FAPESP.

2003-2007: Projeto de Doutorado. *Caracterização Vibracional e Térmica de Membranas Flemion<sup>®</sup>.* Orientador: Prof. Dr. Yoshio Kawano – IQ/USP. Projeto com bolsa FAPESP.

2006-atual: Químico de Petróleo – Petróleo Brasileiro S.A. Petrobras. Centro de Pesquisas & Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES – Gerência de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleo (TPAP).

## **PUBLICAÇÕES (Congressos e Artigos)**

Grava, W.M. e Viertler, H. *Estudo do acoplamento redutivo eletroquímico de 3,3'-* (*1,4-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila*). 26<sup>a</sup> Reunião Anual – Sociedade Brasileira de Química (2003) – Poços de Caldas/MG. – Trabalho premiado – Seção Eletroquímica.

Grava, W.M. e Viertler, H. *Estudo do acoplamento redutivo eletroquímico de 3,3'-(1,4-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila).* 21ª Semana da Química – IQ/USP (2003) – São Paulo/SP. – Trabalho premiado.

Grava, W.M., Kawano, Y. e Okada, T. *Pre-treatment Effects on Flemion Membranes*. 4° Encontro do Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (2005) – Nazaré Paulista/SP.

Grava, W.M., Kawano, Y. e Okada, T. *Pre-treatment Effects on Flemion Membranes*. 1<sup>st</sup> French-Brazilian Meeting on Polymers (2005) – Florianópolis/SC.

Grava, W.M., Kawano, Y. e Okada, T. *Vibrational and Thermal Characterization of Flemion Membranes Substituted by Alkali Metal Cátions*. 8° Congresso Brasileiro de Polímeros (2005) – Águas de Lindóia/SP.

Grava, W.M., Kawano, Y. e Okada, T. *Caracterização por Análise Térmica de Membranas Flemion substituídas com Cátions Alcalinos*. 5º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (2006) – Poços de Caldas/MG.

Grava, W.M., Kawano, Y. e Okada, T. Electrochem., 74, vol.6 (2006), 467

Grava, W.M., Kawano, Y. e Okada, T. J. Therm Anal. Calorim., 89 (2007), 163