UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

“MEMBRANAS DE PENEIRA MOLECULAR DE CARBONO OBTIDAS PELA PIRÓLISE
DE POLI(IMIDAS) RAMIFICADAS”

FERNANDO DE LUCCA BARBARINI

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo para a obtenção do título
de Mestre em Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos
2010

“Aos meus pais pelo apoio ao longo desta caminhada”

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	6
1. INTRODUÇÃO	9
1.1. Células a Combustível	9
1.2. Células a combustível com membrana de troca protônica (PEMFC)	12
1.3. Membranas poliméricas trocadoras de íons para células a combustível	16
1.4. Poliimidas	22
1.5. Poliimidas sulfonadas	23
1.6. Membranas de carbono molecular	24
2. OBJETIVOS	26
Objetivos Secundários	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. Reagentes utilizados na síntese polimérica	27
3.2. Síntese Polimérica	27
3.3. Sulfonação das poliimidas	30
3.4. Pirólise das membranas de poliimidas	31
3.5.. Adsorção de platina nas poliimidas carbonizadas	33
4. Caracterização da Amostras	34
Microscopia Eletrônica de Varredura	34
Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMN)	34
Estabilidade oxidativa	34
Difração de Raios-X	35
Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDX)	35
Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com transformada de Fourier (FTIR)	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com transformada de Fourier (FTIR)	36
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
5.3. Difração de Raios-X: Método do Pó	55
5.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C	59
5.5. Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDX)	63
5.6. Estabilidade Oxidativa	65
6. CONCLUSÃO	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ilustração de uma célula a combustível e o seu princípio de funcionamento.	10
Figura 2: Célula a combustível com membrana de troca protônica.	13
Figura 3: Estrutura da membrana de Nafion. Onde $n = 5$ a 13 ; $x \approx 1000$ e $m \approx 1$	19
Figura 4: Fenômeno de transporte na membrana de Nafion.	20
Figura 5: Esquema geral de síntese de uma PI.	23
Figura 6: Programa de aquecimento de transformação de um ácido (poliâmico) em poliimida.	29
Figura 7: Mecanismo geral de reação das poliimidas aromáticas.	30
Figura 8: Mecanismo geral da reação de sulfonação das poliimidas aromáticas.	31
Figura 9: Gradiente de temperatura no processo de pirólise das poliimidas.	32
Figura 10: Estrutura do PAA sintetizado com BTDA/PPD/ML em sua com posição.	37
Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho dos filmes de PAA sintetizados.	37
Figura 12: Estrutura da PI sintetizada através do processo de imidização térmica dos PAA.	38
Figura 13: Espectro de absorção na região do infravermelho das PIs sintetizados.	39
Figura 14: Estrutura da PI sulfonada.	40
Figura 15: Espectro eletrônico das PI sulfonadas.	41
Figura 16: Espectro eletrônico da poliimida antes e após a sulfonação.	42
Figura 17: Espectro eletrônico da subtração das PI antes e após a sulfonação.	42
Figura 18: Imagens de MEV da amostra de poliimida constituída de BTDA e PPD na proporção de 1:1. A) Ampliação de 5000 vezes; B) Aumento de 30000 vezes.	44
Figura 19: Esquema mostrando (A) modelo de oligômero contendo 3 grupos ftaloíla ligados ao anel da melamina via ligação imida com o grupo amina lateral da melamina, marcada com Mel, onde os anéis ftaloíla fazem cerca de 42° com o plano do anel melamina. Estrutura otimizada via método Semiempírico AM1 usando o programa Gaussian 03W (Licença PC99387546W-1061N) pelo Professor Ubirajara Pereira Rodrigues Filho . Em (C) é mostrado a mesma estrutura com o plano do anel s-triazina coplanar com o plano da folha.	46
Figura 20: Imagens de MEV da amostra de poliimida constituída de BTDA, PPD e ML na proporção de 1 : 0,95 : 0,05. A) Ampliação de 1000 vezes; B) Ampliação de 5000 vezes.	47
Figura 21: Imagem de MEV das membranas de poli(imidas) pirolisadas constituída de BTDA e PPD na proporção de 1:1. A) Aumento de 5000 vezes; B) Aumento de 10000 vezes.	49
Figura 22: Imagens de MEV das amostras de poli(imidas) carbonizadas (CMS) constituída de BTDA, PPD e ML na proporção de 1: 0,95: 0,05. A) Aumento de 1000 vezes; B) Aumento de 5000 vezes; C) Aumento de 10000 vezes e D) Aumento de 20000 vezes.	51
Figura 23: Micrografia da seção transversal da membrana de carbono obtida de poli(imida) contendo melamina na proporção de 1BTDA; 0,95 PPD e 0,05 ML, com aumento de 500x (A) e dos poros formados pelo corte dos canais longitudinais da região porosa da membrana.	54

Figura 24. Esquema mostrando a maneira como a melamina e a 1,4-diaminobenzeno (p-fenilenodiamina) se inserem na estrutura da poli(imida).	56
Figura 25: Difractogramas das poliimidas sem melamina, com baixo teor de melamina e com alto teor de melamina.	57
Figura 26: Difractograma das poli(imidas) carbonizadas sem melamina, com baixo teor de melamina e com alto teor de melamina.	58
Figura 27: Os espectros de RMN de $\{^1\text{H}\}-^{13}\text{C}$ usando polarização cruzada (PC) das amostras de PI com e sem melamina adicionada antes da carbonização.	60
Figura 28: Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C com polarização direta e polarização cruzada da poli(imida) carbonizada com o menor teor de melamina, PIC 1.	61
Figura 29. Micrografia de grão de poli(imida) com melamina rico em Pt e mapas de distribuição de C e Pt obtidos por EDX.	65
Figura 30: Perda de massa das poli(imidas) com o aumento do teor de melamina.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade dos componentes utilizados na síntese polimérica.	27
Tabela 2: Tamanho do cristalito (nm) calculado a partir da largura a meia altura usando-se a equação de Sherrer. Poliimidas com diferentes teores de melamina.	56
Tabela 3: Resultados da análise elementar por EDX nas amostras de poliimidas com diferentes teores de melamina antes da carbonização feito em três regiões diferentes da amostra.	63
Tabela 4 : Resultados da perda de massa das poliimidas com diferentes concentrações de melamina através do teste de estabilidade oxidativa.	66

RESUMO

Nesse trabalho obtiveram-se membranas de poli(imida) ramificada com tamanho de poro ajustável usando melamina como agente de ramificação e indutor da formação de poros. Estas poli(imidas) foram sulfonadas usando-se ácido sulfúrico concentrado eficazmente. Finalmente, obtivemos membranas de carbono molecular por pirólise sob atmosfera inerte das poli(imidas) ramificadas. Estas membranas apresentam canais micrométricos paralelos à superfície e uma estrutura assimétrica constituída de uma camada densa filtrante e uma camada com canais micrométricos paralelos à superfície altamente ordenados. A membrana apresentou boa estabilidade química frente ao ataque por radicais hidroxila gerados via reação de Fenton.

ABSTRACT

In this work was obtained branched poly(imides) with tuned pore size using melamine as branching and pore induction agent. The poly(imides) with were efficiently sulfonated with concentrated sulfuric acid. Finally, the molecular sieve carbon membranes were obtained by pyrolysis under inert atmosphere of the branched poly(imides). These membranes have an asymmetric structure with a dense filtering layer and a porous layer with highly ordered channels standing parallel to the surface. These membranes display good chemical stability toward hydroxyl radical attack produced by Fenton reaction.

1.INTRODUÇÃO

A sociedade atual vem enfrentando nos últimos anos grandes dificuldades para a manutenção de sua infra-estrutura, que é baseada na queima de combustíveis fósseis para a geração de energia necessária para o desenvolvimento dos países. A elevada demanda de energia e o consumo indiscriminado desses combustíveis traz diversos prejuízos para a população mundial. Além do esgotamento desses combustíveis fósseis, que abalaria fortemente a economia principalmente dos países desenvolvidos, o volume de poluentes produzidos causa vários danos à população e ao meio ambiente, principalmente nos grandes centros urbanos, onde o uso desses combustíveis é maior.

Neste contexto, a busca por fontes de energia alternativas não poluentes tornou-se de extrema importância. Uma das alternativas mais promissoras que pode contribuir para a diminuição da degradação do meio ambiente é o uso de células a combustível.

1.1. Células a Combustível

As células a combustível podem encontrar várias aplicações tecnológicas, como por exemplo, a geração de eletricidade em áreas remotas, tração de veículos automotivos ou como fonte de energia para equipamentos portáteis.

Trata-se de um sistema eletroquímico que converte energia química em energia elétrica através da oxidação de um combustível. Esse tipo de conversão de energia gera produtos que não são danosos à população e ao meio ambiente.

Basicamente, uma célula a combustível é composta de dois eletrodos porosos separados entre si por um eletrólito. No eletrodo negativo, ânodo, ocorre a oxidação do combustível (hidrogênio, metanol, etanol, etc.) e a formação de prótons que são transportados através do eletrólito até atingir o eletrodo positivo, cátodo, onde ocorre a oxidação do oxigênio do ar, com a conseqüente formação de água. Para completar o sistema, elétrons provenientes da reação de oxidação do combustível circulam pelo circuito externo, realizando trabalho elétrico (Figura 1).

Figura 1 Ilustração de uma célula a combustível e o seu princípio de funcionamento.

São conhecidos diversos tipos de células a combustível, os principais são:

- PEMFC (Proton exchange membrane fuel cell) – célula a combustível com membrana para troca protônica; eletrólito: polímero (próton); faixa de temperatura: 20°C – 120°C; vantagens: alta densidade de potência, operação flexível, mobilidade; desvantagens: custo da membrana e catalisador, contaminação do catalisador com monóxido de carbono; aplicações: veículos automotores, espaçonaves, unidades estacionárias.
- PAFC (Phosphoric acid fuel cell) – célula a combustível de ácido fosfórico; eletrólito: próton (H_3O^+); faixa de temperatura: 160°C – 220°C; maior desenvolvimento tecnológico – tolerância a CO; desvantagens: controle de porosidade do eletrodo, eficiência limitada pela corrosão; aplicações: unidades estacionárias, geração de calor.
- MCFC (Molten carbonate fuel cell) – célula a combustível de carbonato; eletrólito: carbonatos fundidos (CO_2^{-2}); faixa de temperatura: 550°C - 660°C; vantagens: tolerância a monóxido e dióxido de carbono, eletrodos de níquel; desvantagens: corrosão do cátodo, interface trifásica de difícil controle; aplicações: unidades estacionárias, co-geração de eletricidade e calor.
- SOFC (Solid oxid fuel cell) – célula a combustível de óxido sólido; eletrólito: zircônia (ânion oxigênio); faixa de temperatura: 850°C - 1000°C; vantagens: alta eficiência (cinética favorável); desvantagens: problemas de materiais, expansão térmica; aplicações: unidades estacionárias, co-geração de eletricidade e calor.
- AFC (Alkalina fuel cell) – célula a combustível alcalina; eletrólito: KOH (OH^-); faixa de temperatura: 60°C – 90°C; vantagens: alta eficiência (83% teórica);

desvantagens: sensível a CO_2 , gases ultra puros, sem reforma de combustível;

aplicações: espaçonaves, aplicações militares.

1.2. Células a combustível com membrana de troca protônica (PEMFC)

Atualmente a PEMFC vem despertando interesse prático por operar em baixas temperaturas e utilizar uma membrana polimérica de intercâmbio de prótons como eletrólito (sólido), o que simplifica o seu emprego. Esse tipo de célula consiste de um ânodo onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio usualmente do ar ambiente, é reduzido. A circulação de elétrons no circuito externo da pilha produz trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador (Figura 2).

Figura 2: Célula a combustível com membrana de troca protônica.

As reações químicas responsáveis pela operação de uma célula a combustível são muito simples. No caso de hidrogênio como combustível em uma PEMFC, o hidrogênio adsorvido no ânodo libera elétrons e prótons [3].

Os prótons gerados no ânodo são transferidos via membrana de troca iônica para o cátodo, reagindo com o oxigênio presente para a formação de água.

O hidrogênio é o combustível que conduz ao melhor desempenho de uma célula a combustível. Entretanto, o desenvolvimento industrial dessa tecnologia apresenta alguns inconvenientes, tais como o problema de estocagem, de segurança e de distribuição de hidrogênio.

Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois de baixo peso molecular diretamente como combustível (DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell) [6] vem despertando bastante interesse, pois não apresentam necessidade de estocagem ou a geração através da reforma de hidrocarbonetos como é o caso do hidrogênio.

Atualmente, o metanol é o combustível alternativo mais provável de utilização em uma PEMFC. O metanol é um combustível facilmente produzido de gás natural, a um preço competitivo. Além disso, ele possui uma estrutura química muito simples e pode ser oxidado a hidrogênio na presença de catalisador adequado. Os detalhes da reação de oxidação do metanol são resumidos assim:

Os prótons são transportados diretamente no eletrodo polimérico até atingir o cátodo, e os elétrons são transportados via circuito externo até atingir o cátodo. A reação de redução no cátodo é a seguinte:

A reação geral da oxidação do metanol em uma célula a combustível é a seguinte:

Em contrapartida, o etanol está se destacando como o combustível ideal. Pode ser produzido pela fermentação de diversos produtos agrícolas (cana de açúcar, beterraba, milho, uva, etc.). No caso do Brasil onde o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto a utilização desse combustível são de extrema importância.

Além disso, o etanol apresenta a vantagem de ser um combustível proveniente de fontes renováveis e é menos tóxico que o metanol, além de sua produção em larga escala apresentar custos razoáveis. Estudos recentes mostram que a eletrooxidação direta de etanol em uma PEMFC é possível, apesar de exibir desempenho inferior ao do metanol.

A oxidação eletroquímica direta do etanol formando dióxido de carbono é dada pela equação abaixo:

a qual deve estar associada a redução do oxigênio, como segue abaixo:

Os elétrons circulam pelo circuito externo produzindo energia elétrica, e os íons H^+ devem atravessar a membrana protônica. A reação que corresponde a oxidação completa do etanol está representada abaixo:

A oxidação do etanol deve acontecer em temperaturas medianas ($80 - 120^\circ\text{C}$), para que o potencial do eletrodo promova a eletrocatalise. Como consequência, é necessário desenvolver catalisadores adequados para ativar as moléculas de água e

do álcool, promovendo o rompimento da ligação C-C, formando CO_2 . O principal eletrocatalisador utilizado nas membranas de troca protônica é a platina.

O monóxido de carbono é um dos intermediários adsorvidos que mais afetam o desempenho de uma célula combustível, devido sua forte adsorção sobre a superfície da platina, bloqueando os sítios ativos reacionais. A remoção do CO adsorvido ocorre através da reação superficial com espécies oxigenadas (tipo OH_{ads}), formada pela decomposição da água em excesso no meio reacional, produzindo CO_2 e liberando o sítio ativo do catalisador.

A formação das espécies superficiais oxigenadas sobre platina ocorre em potenciais da ordem de 0,7 V, um valor muito alto para fins práticos. Por consequência, o desenvolvimento de novos catalisadores tolerantes ao CO e outros adsorbatos, isto é, materiais que possam formar espécies oxigenadas em potenciais entre 0,3 e 0,5 V, são de extrema importância. A preparação desses materiais se faz através de ligas binárias ou ternárias de platina com rutênio, ósmio, estanho, ródio, irídio, molibdênio, etc. Esses materiais dopantes tem a facilidade de formar OH_{ads} em potenciais significativamente mais baixos que a platina.

1.3. Membranas poliméricas trocadoras de íons para células a combustível

Uma membrana condutora de prótons é composta usualmente de um filme polimérico, que pode ser usado para separar íons pelo transporte preferencial de prótons e deste modo criar uma barreira contrária a passagem do fluido. A membrana

é o componente central desse tipo de célula. Para a obtenção de alta eficiência a membrana deve possuir algumas propriedades desejadas:

- Alta condutividade protônica;
- Adequada resistência e estabilidade mecânica;
- Estabilidade química e eletroquímica sob condições de operação;
- Controle da umidade em pilhas;
- Custos de produção compatíveis com futuras aplicações.

Os principais fatores que afetam o desempenho das membranas são a hidratação e a espessura. O desempenho da membrana é dependente da condutividade protônica, conseqüentemente ela é dependente do nível de hidratação, pois altas condutividades são auxiliadas por altos níveis de hidratação. Entretanto, em operações com membranas úmidas existe a possibilidade do cátodo se encharcar no início da reação de oxidação. Esse é um problema conhecido como arraste eletro-osmótico, e seu coeficiente é definido como o número de moléculas de água transportadas por próton. Esse coeficiente é a medida quantitativa da hidratação.

Um dos caminhos para evitar a passagem de água através da membrana é reduzir sua espessura, possibilitando a melhoria no desempenho da mesma. Outra vantagem em reduzir a espessura é a redução na resistência da membrana, conseqüentemente aumentando sua condutividade, menor custo e rápida hidratação. Entretanto, existe um limite de espessura que a membrana pode ser reduzida devido a problemas com durabilidade e passagem de combustível. Uma maneira para balancear esses problemas é manter o controle espacial das regiões acídicas ou aumentar a densidade

de carga na microestrutura química da membrana de troca protônica para obtenção de materiais altamente condutivos. A densidade de carga pode ser aumentada através da síntese de membranas na forma assimétrica ou filmes finos, e o controle espacial das regiões ácidas podem ser realizados com a modificação da superfície das membranas. Esse tipo de controle não somente reduz a espessura das membranas, mas também aumentam a condutividade protônica das mesmas.

Existem cinco tipos de materiais membranosos que são utilizados em células a combustível. Esses materiais são classificados assim:

- Ionômeros perfluorinados,
- Polímeros parcialmente fluorinados,
- Membranas não fluorinadas com cadeia aromática,
- Hidrocarbonetos não fluorinados,
- Blendas ácido-base.

Dentre esses tipos de membranas utilizadas, as perfluorinadas têm sido objeto de intensos estudos. As principais características para aplicação desses ionômeros como membranas trocadoras de prótons em células a combustível são as seguintes:

- Mantém a estabilidade dimensional por um longo tempo em ambiente altamente oxidante;
- Alta condutividade protônica;
- Permeabilidade altamente seletiva de moléculas não-ionizadas e ânions.

As células que utilizam membrana polimérica como eletrólitos são conhecidas desde os tempos iniciais das pesquisas espaciais. Entretanto, somente com a introdução da membrana de Nafion^r, que é mais resistente quimicamente, obteve-se sucesso em relação ao desempenho a longo prazo. Essa membrana é um ionômero perfluorado de tetrafluoropolietileno, onde em um de seus lados, um éter faz ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado (grupo ionogênico).

A estrutura da membrana de Nafion é dada por:

Figura 3: Estrutura da membrana de Nafion. Onde n = 5 a 13; x ≈ 1000 e m ≈ 1.

O nível de hidratação é um parâmetro crítico na membrana de Nafion. Na presença de água, os prótons e os grupos ácidos sulfônicos que estão na forma solvatada, facilitam grandemente o mecanismo de passagem de prótons. Nas pontas das cadeias, os grupos sulfônicos em contato com a água ou vapor d'água se incham, formando bolhas interligadas que são responsáveis pela condução de prótons pela membrana através do efeito de um campo elétrico (Figura 4) .

Figura 4: Fenômeno de transporte na membrana de Nafion.

Entretanto, a membrana de Nafion possui algumas limitações. As principais delas são:

- Alto custo da membrana por metro quadrado;
- Ausência de cuidado durante a fabricação e uso;
- Necessidade de equipamento de suporte;
- Limitações na temperatura de trabalho.

A degradação da membrana de Nafion a elevadas temperaturas traz grandes desvantagens. A corrente em uma membrana de Nafion é gerada tipicamente a temperaturas $\leq 80^{\circ}\text{C}$ devido a sua limitação na temperatura de trabalho. Em temperaturas acima de 80°C ocorre a desidratação da membrana, diminuição da afinidade por água, redução na condutividade iônica, perda da resistência mecânica devido ao amolecimento da cadeia principal do polímero, e aumento da passagem de venenos parasíticos pelo aumento da permeabilidade da membrana.

A operação em temperaturas elevadas ($120^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$), trás grandes benefícios as células a combustível de membrana, reforçando a busca por novos materiais que

possuam alta performance e durabilidade sob essas condições. A cinética eletroquímica é determinada pela reação de redução do oxigênio que é muito lenta, e com o aumento da temperatura a velocidade da reação pode ser aumentada. Traços de CO também podem diminuir significativamente a performance de uma célula a combustível direta de álcool devido sua adsorção no eletrocatalisador de platina. A adsorção de CO em platina torna-se fraca a altas temperaturas, conseqüentemente aumentando a tolerância a CO.

Para aumentar a estabilidade das membranas a altas temperaturas, vários outros tipos de polímeros vêm sendo estudados. Uma das principais classes desses polímeros são os hidrocarbonetos aromáticos.

As membranas não-perfluorinadas podem ser produzidas por uma grande variedade de polímeros. Esses polímeros são desenvolvidos inicialmente para o uso em extremas temperaturas, atmosferas e ambientes corrosivos. Eles possuem propriedades muito interessantes para sua utilização em PEMFC. Entre elas se destacam:

- Resistência térmica (maior que 300⁰C);
- Resistência química e/ou hidrolítica;
- Estabilidade sob vapores de O₂ e H₂ acima de 200⁰C.

1.4. Poliimidas

As poliimidas representam uma importante classe de polímeros aromáticos com um campo de utilização extremamente amplo. O estímulo para o seu desenvolvimento resulta das propriedades únicas desses compostos e o bom resultado em sua síntese.

As principais características que destacam esses polímeros são: alta resistência, estabilidade a altas temperaturas, baixa constante dielétrica, estabilidade termo-oxidativa e resistência a solventes. As PI tem sido muito utilizadas como adesivos, filmes, recobrimentos, membranas, embalagens, aplicações em ambientes agressivos, na substituição de metais e vidros em aplicações de alto desempenho nas indústrias elétrica, eletrônica, automotiva e aeroespacial.

As PI são polímeros obtidos por reação de condensação de um ácido poliâmico (PAA) que, por sua vez, é preparado pela reação de um dianidrido e uma diamina, à temperatura ambiente, em solventes polares apróticos, tais como NMP (n-metil-pirrolidona), DMAc (dimetilacetamida) ou DMF (dimetilformamida). A reação em solventes polares apróticos é favorecida pelo aumento da afinidade eletrônica dos dianidridos, e pelo aumento na basicidade das diaminas.

A conversão de um PAA em uma PI é chamada de imidização térmica. Nesse processo o PAA é aquecido até sua temperatura de imidização, onde ocorre uma reação de ciclodesidratação para conseqüente formação da PI (Figura 5). Nesse processo é comum seguir um programa de aquecimento em vários estágios, incorporando várias isotermas a temperaturas sucessivamente mais altas. Esse procedimento é efetivo na remoção de qualquer solvente residual.

Figura 5: Esquema geral de síntese de uma PI.

1.5. Poliimidas sulfonadas

O Nafion, que combina alta condutividade protônica e boa estabilidade, tem sido identificado como a membrana polimérica mais adequada para utilização como eletrólito em células a combustível, porém seu alto custo, dificuldade na síntese, poluição, perda de performance a altas temperaturas, tem despertado interesse no desenvolvimento de materiais alternativos. Poliimidas aromáticas sulfonadas são usadas na preparação de PEMs para FCs. O desempenho desse tipo de membrana em uma célula a combustível a 90°C é muito próxima do Nafion 112.

As poliimidas sulfonadas apresentam condutividade protônica aceitáveis para sua utilização como eletrólito polimérico, porém são suscetíveis a degradação hidrolítica.

Polímeros aromáticos sulfonados possuem microestruturas diferentes das membranas de PFSA. A cadeia principal desses polímeros é menos hidrofóbica, e seus grupos ácidos sulfônicos são menos acídicos que os ionômeros de PFSA. Devido a menor diferença hidrofílica/hidrofóbica e a alta rigidez da cadeia principal do polímero, a separação de fase não é importante; conduzindo a uma maior ramificação dos canais na cadeia polimérica.

Os canais hidratados dos polímeros aromáticos sulfonados são mais estreitos que nas membranas de PFSA. Consequentemente, o arraste eletro-osmótico e o coeficiente de permeação são menores que nas membranas de PFSA. Em razão desses fatores, a passagem direta do metanol que afeta o desempenho da membrana, é menor nos polímeros aromáticos sulfonados em relação as membranas de PFSA.

1.6. Membranas de carbono molecular

O uso de Carbon Molecular Sieve (CMS) tem sido estudado nos últimos anos como uma alternativa tecnológica promissora para aplicações em processos de separação de gases.

As membranas de CMS são materiais atrativos por possuírem alta seletividade e produtividade, vantagem de poderem ser aplicados em altas temperaturas e altas pressões, entretanto, são materiais muito frágeis e quebradiços e requerem muito cuidado na manipulação.

Essas membranas são materiais altamente porosos e possuem a distribuição do tamanho dos poros da mesma ordem de magnitude das moléculas de gás da ordem de 3A a 6A, como consequência a natureza dos poros das membranas fornece uma explicação para sua alta capacidade de permeabilidade gasosa, enquanto a morfologia das suas peneiras moleculares permite uma discriminação precisa dos gases penetrantes, fazendo com que a membrana seja altamente seletiva.

O principal método adotado para a síntese dessas membranas é pela carbonização de polímeros precursores. Geralmente a pirólise dos polímeros resulta em materiais carbonosos amorfos.

O tamanho dos poros das membranas tendem a diminuir com o aumento da temperatura final de pirólise. Maiores temperaturas finais de pirólise também tendem a produzir membranas mais seletivas, enquanto que temperaturas finais de pirólise mais baixas produzem membranas com fluxos maiores.

Em geral, a maioria das membranas são pirolisadas em atmosfera inerte, tais como argônio e nitrogênio. Entretanto, pirólises feitas à vácuo produzem membranas mais seletivas, embora percam a produtividade.

2. OBJETIVOS

O trabalho realizado tem como objetivo avaliar a viabilidade de uma metodologia de síntese de membranas de carbono mesoporoso pela carbonização de membranas de poli(imida).

Objetivos Secundários

- Estudar a utilização de melamina como agente de ramificação e formador de poros em poli(imidas) aromáticas;
- Estudar um processo de baixo custo de sulfonação das membranas de poli(imida) ramificadas visando introduzir sítios ácidos de Bronsted-Lowry e assim tornar este material um condutor protônico;
- Estudar a carbonização da membrana de poli(imida) como forma de obter um sistema membrana-eletrodo para células combustíveis à etanol;
- Estudar a formação de nanopartículas de Pt no interior das membranas pelo método de imersão e redução.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1.Reagentes utilizados na síntese polimérica

- Benzofenona Tetracarboxílico Dianidrido – BTDA (Dianidrido)
- p- fenilenodiamina – PDA (Diamina)
- Melamina – ML (Triamina)
- Dimetilacetamida – DMAc
- Ácido Sulfúrico concentrado

3.2. Síntese Polimérica

Foram sintetizados seis tipos diferentes de poliimidas com as seguintes composições:

Tabela 1: Quantidade dos componentes utilizados na síntese polimérica.

Amostras	Dianidrido (% Molar)	Diamina (% Molar)	Triamina (% Molar)
1	1 BTDA	0,990 PPD	0,01 ML
2	1 BTDA	0,950 PPD	0,05 ML
3	1 BTDA	0,925 PPD	0,075 ML
4	1 BTDA	0,900 PPD	0,100 ML
5	1 BTDA	0,875 PPD	0,125 ML
6	1 BTDA	1,000 PPD	-

As poliimidas aromáticas foram sintetizadas pelo método de imidização térmica, que é o processo mais comum de imidização de um PAA (ácido poli-âmico), aquecendo-o até a sua temperatura de imidização térmica. Um exemplo típico dessa reação de polimerização é a seguinte: uma solução agitada de 0,350 g ($3,21 \times 10^{-3}$ mmol) de 1,4-dimanobenzeno em 9,5 mL de DMAc em um béquer de 50 mL foi adicionado 1,035 g ($3,21 \times 10^{-3}$ mmol) de BTDA em uma porção. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 2h, aumentando a viscosidade da solução de ácido (poli-âmico). A solução viscosa foi então diluída em 10mL de DMAc e conseqüentemente colocada em um suporte de teflon com uma cavidade de 1 mm de profundidade e 2 cm de diâmetro. Logo após a solução foi colocada em um forno a 80°C por aproximadamente 4h para remover a maior parte do solvente.

O PAA semi-seco foi posteriormente colocado em uma chapa de aço-inoxidável e transformado em poliimida através do seguinte programa de aquecimento: 150 °C/30min, 200 °C/30min, 250 °C/30min e 300 °C/1h (Figura 5). Esse procedimento é efetivo na remoção de qualquer solvente residual.

Figura 6: Programa de aquecimento de transformação de um ácido (poliâmico) em poliimida.

Todas as demais poliimidas foram sintetizadas usando o mesmo procedimento. A figura abaixo mostra o mecanismo geral de reação de polimerização das poliimidas aromáticas.

Figura 7: Mecanismo geral de reação das poliimidas aromáticas.

3.3. Sulfonação das poliimidas

Para a sulfonação das poliimidas foi utilizado ácido sulfúrico concentrado através do seguinte procedimento: aproximadamente 0,200 g de poliimida foi colocada em solução de H_2SO_4 concentrado, obtendo-se uma solução resultante de 2,5 % (m/v) aproximadamente. A solução é então aquecida em banho-maria à 50 °C por duas horas. Posteriormente, a solução foi filtrada em papel de filtro e lavada rapidamente com água milli-Q para a remoção do excesso de ácido na superfície da membrana.

Após a lavagem, as poliimidas são secas em forno a 80 °C por cerca de doze horas. A figura abaixo mostra a reação de sulfonação das poliimidas (Figura 7).

Figura 8: Mecanismo geral da reação de sulfonação das poliimidas aromáticas.

3.4. Pirólise das membranas de poliimidas

A transformação das membranas de poliimidas em membranas de carbono molecular foi realizada através da pirólise das poliimidas. A pirólise realizou-se em um forno, onde o polímero precursor foi colocado em uma chapa de aço-inoxidável e carbonizado sob atmosfera de nitrogênio. A temperatura de pirólise para a preparação das membranas de carbono é de 800°C . Antes de atingir a temperatura final de pirólise foram executados vários passos: os filmes poliméricos são aquecidos a 250°C desde a

temperatura ambiente a uma razão de $13\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, posteriormente a temperatura é aumentada a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma razão de aquecimento de $3,8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, em seguida a temperatura foi aumentada a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma razão de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, e no último estágio a temperatura é aumentada até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma razão de $0,2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. A temperatura final foi mantida por 2h. Após o final do ciclo de aquecimento, as membranas são esfriadas lentamente até a temperatura ambiente. O gráfico abaixo mostra os passos envolvidos no processo de pirólise.

Figura 9: Gradiente de temperatura no processo de pirólise das poliimidas.

3.5.. Adsorção de platina nas poliimidas carbonizadas

Os materiais utilizados para a adsorção de platina foram os seguintes:

- Ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 ;
- Boroidreto de sódio, NaBH_4 .

Foram pesados 0,500g de poliimidas carbonizadas e colocadas em um béquer de 150mL. Posteriormente foi adicionada 20 mL de solução de platina ($8 \times 10^{-4}\text{M}$) e colocada sob agitação á temperatura ambiente. Durante a agitação da solução, foi gotejado 50 ml de solução de borohidreto de sódio (0,05M), que tem a função de agente redutor da platina.

Após o final do gotejamento da solução de agente redutor, a solução foi filtrada em papel de filtro e seca por 30 min em forno á 80°C .

4. Caracterização da Amostras

Microscopia Eletrônica de Varredura

Os filmes também foram submetidos à análises de Microscopia Eletrônica de Varredura em um Microscópio LEO modelo 440 da Central de Análises Químicas do IQSC/USP, sendo previamente metalizados com finas camadas de Au de 30 nm, através de um metalizador (BALTEC Méd 020) e micrografias via detector de elétrons secundários, com tensão de 15,00 KV e pressão de 1 pascal (10^{-5} bar).

Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMN)

Os experimentos de ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo mágico (RMN MAS do inglês *magic angle spinning*) no estado sólido foram realizados utilizando-se um espectrômetro Varian Unity INOVA de 400 MHz, com campo de 9,4T. Os espectros de polarização cruzada (PC) ^1H - ^{13}C foram obtidos com pulso de $\pi/2$ com duração de 3,5 μs , tempo de contato de ms, tempo de espera de 5s e MAS de 5KHz.

Estabilidade oxidativa

Os experimentos de estabilidade oxidativa foram realizados com Reagente de Fenton (3% H_2O_2 contendo 2 ppm de FeSO_4) que tem alto poder oxidante. As amostras

foram colocadas em um béquer e submetidas a ação do reagente de Fenton à 80°C por 1h.

Difração de Raios-X

As medidas de difração de Raios-X foram feitas em um difratômetro Rigaku RU 200B com tubo de raios-X contendo anodo de Cu, uma potência de 50 kV e 100 mA, e um monocromador de grafite.

Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDX)

Os experimentos de **Espectroscopia Dispersiva em Energia** foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura LEO modelo 440 da Central de Análises Químicas do IQSC/USP.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de FTIR em modo de transmissão foram realizados em um equipamento Bomem MB-102 equipado com detector piroelétrico de sulfato de glicerina tri-deuterada (DTGS). Os espectros coletados foram obtidos com uma média sobre 32 espectros adquiridos e uma resolução de 2 cm⁻¹, foram registrados de 4000 a 400 cm⁻¹. As amostras trituradas foram diluídas com KBr, previamente seco, e prensadas para formarem pastilhas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com transformada de Fourier (FTIR)

A figura 11 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho dos PAAs sintetizados. O espectro apresenta absorções semelhantes para todas as composições poliméricas. As principais absorções observadas para a amostra de PAA estão em 1722 cm^{-1} , atribuída a deformação axial assimétrica da carbonila em ácido carboxílico provavelmente em ligação hidrogênio com outros ácidos em cadeia polimérica diferente; bandas com absorções em 1660 cm^{-1} são características das ligações C=O do grupamento amida, possivelmente em ligação hidrogênio com outros grupos; bandas com absorção em 1515 cm^{-1} são referentes às ligações dos grupo C=C do anel aromático, chamado de respiração do anel aromático; e bandas com absorção próximas a 1342 cm^{-1} são referentes as ligações C-O de ácidos, C-O-C de éteres aromáticos e de C-N. O aparecimento de pequenas bandas em 1610 cm^{-1} somente nas amostras de poliimidas com melamina em sua composição são referentes á quebra das ligações H-N-H e consequente estiramento do anel aromático. A análise permite constatar que essas absorções são contribuições referentes à estrutura do PAA do tipo BTDA/PPD/ML. Isso comprova que a rota de síntese utilizada é eficiente para a formação dos PAAs.

O pico em 1780 cm^{-1} é característico de anidridos cíclicos. A presença de picos de baixa intensidade nesse comprimento de onda em todas as amostras de poliimidas indica que o rendimento da reação para a formação dos PAAs foi satisfatório.

Figura 10: Estrutura do PAA sintetizado com BTDA/PPD/ML em sua com posição.

Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho dos filmes de PAA sintetizados.

A figura 13 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho das poliimidas sintetizadas através do processo de imidização térmica dos PAAs.

O espectro mostra absorções em 1780 cm^{-1} que correspondem à deformação axial assimétrica C=O da imida; as absorções em 1722 são responsáveis pela deformação axial fora de fase do grupo imida; o pico registrado em 1515 cm^{-1} são referentes às ligações C=C do anel aromático; as bandas com absorção em 1380 cm^{-1} são referentes as deformações em quadrante das ligações C=C do anel aromático p-substituído e da deformação axial da ligação C-N do grupo imida; e absorções em 710 cm^{-1} em função da deformação angular do grupo imida. Todas essas absorções são compatíveis com o esperado para uma PI prevista a partir da estrutura dos precursores, mostrando a eficiência da reação de imidização térmica.

Figura 12: Estrutura da PI sintetizada através do processo de imidização térmica dos PAA.

Figura 13: Espectro de absorção na região do infravermelho das PIs sintetizados.

A figura 15 apresenta as absorções observadas para as amostra de poliimidas após reação com ácido sulfúrico para obter a sulfonação das mesmas.

As absorções em 1780 cm^{-1} são características da deformação axial do grupo imida; bandas em 1722 cm^{-1} são responsáveis pela deformação axial fora de fase do grupo imida; 1520 cm^{-1} são referentes às ligações C=C do anel aromático (respiração do anel aromático); as bandas com absorção em 1380 cm^{-1} são referentes as deformações em quadrante das ligações C=C do anel aromático p-substituído e da deformação axial da ligação C-N do grupo imida.

A banda intensa em torno de 1190 cm^{-1} está ausente no espectro das poli(imidas) antes da reação de sulfonação, Figura 16. Este pico fica evidente no espectro diferencial obtido pela subtração do espectro da poli(imida) antes da sulfonação daquele obtido

depois da sulfonação, Figura 17. Esta banda encontra-se na região característica do estiramento assimétrico dos grupos S=O nos ácidos sulfônicos [Rao, C.N.R., Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, p.306, cap. V., 1963, Academic Press, Nova Iorque]. Portanto, podemos dizer que a sulfonação das poli(imidas) ocorreu.

Figura 14: Estrutura da PI sulfonada.

Figura 15: Espectro eletrônico das PI sulfonadas.

Figura 16: Espectro eletrônico da poliimida antes e após a sulfonação.

Figura 17: Espectro eletrônico da subtração das PI antes e após a sulfonação.

5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das membranas de poli(imidas) foram estudadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura. Na figura 18 são mostradas as micrografias das membranas de poli(imidas) cuja composição é de BTDA e PPD na proporção de 1:1 sem a adição de melamina.

As poli(imidas) apresentaram uma superfície bastante lisa e homogênea em ampliação de 5.000 vezes. A micrografia com ampliação de 30.000 vezes permitiu observar estrias na superfície que devem ter se formado no processo de evaporação em função do aumento da tensão superficial em pontos ao longo da superfície da amostra [Birnie, 2005]. Essas poli(imidas) não apresentaram porosidade significativa mesmo nas micrografias com um aumento de 30.000 vezes (Figura 18B), portanto se existem poros estes devem ser nanométricos. A ausência ou baixa densidade de poros é indesejável para aplicações como membranas, ao passo que poros nanométricos seriam desejáveis para aumentar a permeoseletividade das membranas em células à combustível diretas à etanol onde apenas o próton hidratado, íon oxônio deve passar, porém estudos de porosimetria de mercúrio seria indicado.

Figura 18: Imagens de MEV da amostra de poliimda constituída de BTDA e PPD na proporção de 1:1. A) Ampliação de 5000 vezes; B) Aumento de 30000 vezes.

Visando aumentar a densidade dos poros, foi utilizada uma triamina, a melamina, que deverá induzir uma polimerização 3D. Esta polimerização 3D em função da formação de ligações imida com os grupos amina laterais do anel s-trianina da melamina é função da minimização da repulsão das cadeias de ftaloíla ao redor do anel da melamina, ver Figura 19. O grupos ftaloíla são muito volumosos para serem coplanares ao pequeno anel s-triazínico e portanto, os grupos ftaloíla tendem a girar em torno da ligação $N_{\text{Melamina}}-C_{\text{ftaloíla}}$, uma estimativa feita usando-se Mecânica Quântica e o método Semi-empírico AM1 mostra que os grupos ftaloíla forma um ângulo dihedral com o anel s-triazínico da melamina de 41° . Desta forma a microsimetria em torno do anel s-triazínico é C_3 . Esta quebra de co-planaridade leva a uma dificuldade natural do empacotamento das cadeias poliméricas, portanto força o aparecimento de espaços vazios na estrutura do sólido que levam aos poros e canais na estrutura. Na figura 20 são mostradas as micrografias obtidas de amostras de poli(imidas) com melamina em sua composição. A proporção dos reagentes utilizados é de 1:0,95:0,05 de BTDA, PPD, ML, respectivamente. Observa-se

em baixa ampliação o aumento de rugosidade em função do aparecimento de estruturas tipo verme na superfície e de poros que em baixa ampliação não são visíveis. Na figura 12 B mostra-se em detalhe estas estruturas que tem entre 18 e 30 μm de comprimento e 500nm a 800nm de largura. Os poros parecem ser formados a partir da superposição destas estruturas com tamanhos e formas variáveis, mas de perímetro na faixa de alguns micrometros.

As micrografias das poli(imidas) contendo melamina mostram que a adição de melamina nesses polímeros induz a formação de microporos no processo de imidização térmica. O aumento de porosidade é positivo para o uso destes materiais como membranas, entretanto um estudo mais aprofundado da dependência da porosidade e de tamanho médio dos poros com o teor de melamina se faz necessário, porém, que foge ao objetivo desta dissertação.

Figura 19: Esquema mostrando (A) modelo de oligômero contendo 3 grupos ftaloíla ligados ao anel da melamina via ligação imida com o grupo amina lateral da melamina, marcada com Mel, onde os anéis ftaloíla fazem cerca de 42° com o plano do anel melamina. Estrutura otimizada via método Semiempírico AM1 usando o programa Gaussian 03W (Licença PC99387546W-1061N) pelo Professor Ubirajara Pereira Rodrigues Filho . Em (C) é mostrado a mesma estrutura com o plano do anel s-triazina coplanar com o plano da folha.

A)

B)

Figura 20: Imagens de MEV da amostra de poliimda constituída de BTDA, PPD e ML na proporção de 1 : 0,95 : 0,05. A) Ampliação de 1000 vezes; B) Ampliação de 5000 vezes.

Posteriormente, as poli(imidas) foram carbonizadas em um forno tubular de quartzo com fluxo de nitrogênio até a temperatura de 800⁰C. Após a carbonização dos polímeros precursores, as membranas de carbono foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura para a verificação da morfologia das membranas.

A figura 21 apresenta as micrografias obtidas da amostra de poli(imida) carbonizada sem melamina em sua composição. As membranas de carbono molecular tornaram-se mais rígidas e quebradiças em relação ao seu precursor, porém, as imagens não evidenciaram o aparecimento de poros de tamanho significativo.

Como seu precursor, as membranas de carbono molecular se mostraram bastante lisas, e a ausência de poros é um complicador na sua utilização em células a combustível.

A)

IQSC EHT=20.00 kV WD= 32 mm Mag= 5.00 K X Detector= SE1
1µm Photo No.=7 18-Dec-2007

B)

IQSC EHT=20.00 kV WD= 31 mm Mag= 10.00 K X Detector= SE1
1µm Photo No.=6 18-Dec-2007

Figura 21: Imagem de MEV das membranas de poli(imidas) pirolisadas constituída de BTDA e PPD na proporção de 1:1. A) Aumento de 5000 vezes; B) Aumento de 10000 vezes.

A figura 22 apresenta as micrografias obtidas da amostra de poli(imida) carbonizada com melamina em sua composição. As membranas carbonizadas também se apresentaram mais rígidas e quebradiças em relação ao seu precursor, porém, as micrografias mostram estrias longitudinais que apresentam poros esporádicos. Micrografias com maior ampliação mostradas nas Figuras 14B, C e D da região destes poros evidenciam que estas membranas possuem poros oriundos do corte de canais internos interrompidos pela superfície.

Entretanto, é necessário o estudo da seção transversal dessas membranas, para verificar se existe uma porosidade significativa que justifique sua utilização em células a combustível.

Figura 22: Imagens de MEV das amostras de poli(imidas) carbonizadas (CMS) constituída de BTDA, PPD e ML na proporção de 1: 0,95: 0,05. A) Aumento de 1000 vezes; B) Aumento de 5000 vezes; C) Aumento de 10000 vezes e D) Aumento de 20000 vezes.

A seção transversal das membranas de carbono molecular que contém melamina em sua composição foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura para a verificação da extensão dos poros obtidos e é mostrada na figura 23. É importante ressaltar que os cortes foram feitos após resfriamento em nitrogênio líquido para inibir qualquer deformação dos poros.

Observa-se claramente nas micrografias a existência de duas camadas nas membranas, uma superior densa e pouco porosa e uma inferior contendo poros longitudinais que devem formar canais ao longo do material. Infelizmente as imagens não permitem dizer se os poros vistos na superfície se comunicam com os poros da camada inferior das membranas.

A presença da melamina induz a formação estruturas poliméricas tridimensionais enquanto que a diaminas formam estruturas bidimensionais como comentado anteriormente. A formação de estruturas macromoleculares 3D pode ser ao longo da mesma cadeia ou entre cadeias macromoleculares, nos dois casos espera-se que o apareçam volumes vazios ou poros na estrutura. Comparando-se as Figuras 19 (antes da carbonização) e 21 (após a carbonização) observa-se uma mudança significativa da morfologia do material e dos poros. Li e colaboradores [LI, 2008] observaram que entre 160 e 400°C ocorre a de-sulfonação e acima desta temperatura inicia-se a perda de grupos da cadeia polimérica e o processo de carbonização. Nesta etapa deve-se formar estruturas do tipo grafeno e eliminar-se gases nitrogenados e oxigenados, estes últimos seriam responsáveis pela presença de poros. O acréscimo da melamina aumenta o teor de nitrogênio no material e portanto a quantidade de gases nitrogenados eliminados e a diferença em termos de porosidade observada entre as Figuras 21 (PI carbonizada sem melamina) e 22 (PI carbonizada com melamina). Melamina é normalmente adicionada a

poli(amidas) [Shimazaki, 1997]. e poli(acrilatos) [Manzi-Nshuti et al, 2008] como retardante de chama. A melamina durante o aquecimento sofre sublimação e decomposição em gases nitrogenados levando ao intumescimento da massa fundida de polímero o que ocasiona a formação de poros que atuam como camada isolante térmica [Lu e Hamerton, 2002] retardando assim a propagação da chama. Para compreendermos a etapa de degradação da melamina é importante nos referirmos a trabalhos sobre sua degradação térmica sob atmosfera de nitrogênio. A melamina inicia sua sublimação sob atmosfera de nitrogênio a cerca de 250° C e quando a temperatura atinge 350° ocorre o rompimento da ligação entre o anel triazínico e o grupo -NH₂ que ao ser liberado abstrai prótons do anel levando a formação de amônia [Wang et al, 2009], a clivagem da ligação C_{triazínico}-NH₂ é favorecida em relação à quebra da ligação C=N no anel pela menor energia de dissociação de ligação da primeira [Atkins, 1990]. Com a quebra da molécula de melamina há um aumento do número de moléculas no interior do material sob aquecimento, portanto deve haver um aumento de pressão significativo. Este aumento de pressão deve levar ao rompimento de poros fechados, vesículas, no interior do material e a formação de canais. Assim, a formação de canais no material contendo melamina estaria relacionado à expansão ocasionada pelos vapores de melamina e seus produtos de decomposição gasosos. A presença de uma sobre-camada densa pode ser fruto da carbonização de radicais, provenientes da melamina ou da decomposição das imidas da diamina e do dianidrido, em fase gasosa que se redepositam sobre o material poroso, explicando assim a ausência da camada densa na parte inferior do material.

Figura 23: Micrografia da seção transversal da membrana de carbono obtida de poli(imida) contendo melamina na proporção de 1BTDA; 0,95 PPD e 0,05 ML, com aumento de 500x (A) e dos poros formados pelo corte dos canais longitudinais da região porosa da membrana.

5.3. Difração de Raios-X: Método do Pó

Os difratogramas de raios-X obtidos pelo método do pó das poliimidas com variação no teor de melamina são apresentados na figura 24. Os difratogramas apresentam três picos largos nos ângulos 2θ iguais a 18,7; 22,2 e 27,3. A largura dos picos a meia altura pode ser usada para estimar o diâmetro médio dos objetos responsáveis pela difração usando-se a fórmula de Scherer:

$$g = K\lambda/\beta\cos\Theta$$

onde, g é o diâmetro médio do microcristalito, K é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5418 Å), β é a largura da linha a meia altura e Θ é o ângulo de Bragg em radianos.

O diâmetro dos picos são muito próximos nas três amostras, sendo assim, os cristalitos também possuem tamanho semelhante e tem forma esférica ou cúbica difratando no interior do material. Os valores obtidos são mostrados na tabela 2.

A queda da intensidade dos picos de difração com o teor de melamina indica que a densidade destes cristalitos é inversamente proporcional ao teor de melamina. Assim sendo, a introdução de melamina leva a um desordenamento do material, o que pode ser explicado se lembrarmos que a melamina entra na cadeia polimérica no lugar das diaminas. Entretanto, a melamina é capaz de formar três ligações imínicas, ao passo que as diaminas formam apenas duas, como mostradas no esquema:

p- fenilenodiamina

Melamina

Figura 24. Esquema mostrando a maneira como a melamina e a 1,4-diaminobenzeno (p-fenilenodiamina) se inserem na estrutura da poli(imida).

Tabela 2: Tamanho do cristalito (nm) calculado a partir da largura a meia altura usando-se a equação de Sherrer. Poliimidas com diferentes teores de melamina.

% Molar de melamina	g (nm)
-	9,21
0,001	9,12
0,125	9,33

A melamina formando três ligações imídicas dificulta o empacotamento das cadeias da macromolécula e induz “defeitos” na estrutura cristalina que podem gerar poros como os mostrados na seção sobre Microscopia Eletrônica de Varredura.

Figura 25: Difrátogramas das poliimidas sem melamina, com baixo teor de melamina e com alto teor de melamina.

Os difratogramas das poliimidas pirolisadas mostram um comportamento amorfo das mesmas, devido a presença de halos nos difratogramas, em valores de 2θ na faixa de 20 a 30°. Entretanto algum ordenamento parece haver no material. Novamente nota-se uma queda de ordem com a introdução da melamina.

Figura 26: Difratoograma das poli(imidas) carbonizadas sem melamina, com baixo teor de melamina e com alto teor de melamina.

5.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Os experimentos de ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo mágico (RMN MAS do inglês *magic angle spinning*) no estado sólido foram realizados utilizando-se um espectrômetro Varian Unity INOVA de 400 MHz, com campo de 9,4T. Os espectros de polarização cruzada (PC) ^1H - ^{13}C foram obtidos com pulso de $\pi/2$ com duração de 3,5 μs , tempo de contato de ms, tempo de espera de 5s e MAS de 5KHz.

Na Figura 27 são mostrados os espectros de polarização cruzada (PC) ^1H - ^{13}C das amostras de PI com e sem melamina adicionada. Todos os espectros apresentam picos em três regiões distintas, a saber: a) região de grupos carbonila acima de 150ppm; b) região de anéis aromáticos em torno de 110 e 150ppm e a região c) abaixo de 110 ppm. A região acima de 150ppm contém duas bandas principais, a banda em 165ppm é da carbonila do tipo imida, enquanto a banda assimétrica com máximo em torno de 194 ppm é do grupo cetona da benzofenona [CHANG, et al, 2000]. Sendo assim, a exceção da melamina todos os outros grupos funcionais foram inequivocamente identificados. A dificuldade de identificar os picos característicos da melamina advém do fato destes aparecerem na região dos anéis aromáticos e se superporem aos picos dos anéis ftaloíla e do diaminobenzeno após a imidização. Entretanto, não há como explicar a mudança de morfologia dos polímeros onde foi adicionada a melamina, que não pela sua incorporação na estrutura polimérica, servindo, portanto como evidência da sua presença.

Figura 27: Os espectros de RMN de $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ usando polarização cruzada (PC) das amostras de PI com e sem melamina adicionada antes da carbonização..

122

Figura 28: Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C com polarização direta e polarização cruzada da poli(imida) carbonizada com o menor teor de melamina, PIC 1.

Os espectros das amostras após carbonização são todos muito semelhantes, portanto, apenas os espectros da amostra contendo menor teor da melamina será mostrado, veja a Figura 28. Nesta figura são mostrados os espectros de RMN obtidos por polarização direta do ^{13}C e por polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ da amostra PC 1. Os dois espectros contêm um pico central em 122 ppm, atribuído à presença de anéis aromáticos, e bandas laterais originárias da incompleta eliminação da anisotropia do termo devido ao acoplamento dipolar no Hamiltoniano de energia do sistema. A anisotropia do acoplamento dipolar deveria ter sido eliminada pela rápida rotação em ângulo mágico, ver a frequência de rotação na Figura 28 ao lado de cada espectro. Sua presença indica que ao carbonizarmos o material formaram-se sistemas químicos com mobilidade reduzida. A ausência dos picos de outros grupos funcionais não pode ser totalmente descartada em função da sobreposição com bandas laterais, mas podemos afirmar que houve uma redução dramática na sua concentração na amostra que deve ter evoluído para uma amostra contendo grupos similares à grafite, ricos em carbonos quaternários. A presença destes grupos do tipo grafite exatamente o que se pretendia para tornar a camada carbonizada de poli(imida) condutora e portanto apta a ser utilizada como um eletrodo poroso para suportar eletrocatalisadores em uma futura montagem eletrodo-membrana em células combustíveis.

5.5. Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDX)

Uma vez carbonizadas as poliimidas foram usadas em ensaios de adsorção de Pt a partir de solução aquosa de H_2PtCl_6 (8×10^{-4} M). A solução contendo 31% de platina foi agitada a temperatura ambiente e posteriormente lavada. Em seguida o complexo de Pt sorvido foi reduzido com solução de NaBH_4 . Os polímeros carbonizados com Pt foram analisados por microsonda via Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDX) para a verificação da adsorção de platina no material. A tabela 3 mostra os resultados obtidos na análise.

Tabela 3: Resultados da análise elementar por EDX nas amostras de poliimidas com diferentes teores de melamina antes da carbonização feito em três regiões diferentes da amostra.

	Teor de carbono (%)	Teor de platina (%)
Amostra 1 – Região 1	98,52	1,48
Região 2	98,78	1,22
Região 3	98,80	1,20
Amostra 5 – Região 1	99,14	0,86
Região 2	98,75	1,25
Região 3	99,17	0,83
Amostra 6 – Região 1	98,85	1,15
Região 2	99,15	0,85
Região 3	99,09	0,91

Observa-se que a introdução de melamina e o conseqüente aumento de porosidade tem pouca influência sobre a adsorção de Pt no tempo de adsorção utilizado.

Esperava-se que a introdução de melamina favorecesse a adsorção da PT via formação de compostos de coordenação do tipo Werner e ligação $\text{Pt-N}_{\text{triazínico}}$, entretanto análises realizadas em alguns grãos das membranas com melamina mostram regiões com teores de até 14% de Pt evidenciando uma distribuição não homogênea da Pt no material, cabe ressaltar que estes grão correspondem a menos de 10% do total de grãos analisados. Desde que a Pt foi adsorvida na forma de sais complexos de Pt, não se espera que a aglomeração ocorra pela afinidade entre as partículas, mas por aumento da densidade de sítios de adsorção para os compostos de Pt. Uma possível explicação para a formação destas regiões ricas em Pt é dada na seqüência. Na formação do polímero poli(imida) com melamina pode ocorrer a formação de polímeros bloco, onde existam blocos oligoméricos contendo maior teor de melamina e blocos com menor densidade destes grupos. Considerando que as diaminas vão ter seus grupos amina, assim como a melamina comprometidas com a cadeia polimérica, os únicos sítios de adsorção resultantes são os nitrogênios do anel triazínico da melamina. Portanto, grãos contendo alto teor de blocos com melamina resultariam em regiões com maior tendência a induzir aglomeração da Pt adsorvida. Infelizmente, com os dados obtidos não é possível dizer se estas regiões de aglomeração da Pt estão correlacionadas com regiões ricas em melamina, ou se fatores morfológicos são responsáveis por esta aglomeração. Estudos de RMN de ^{15}N e ^{195}Pt no estado sólido seriam necessários para provar a formação de uma ligação $\text{Pt-N}_{\text{triazínico}}$, entretanto estas duas técnicas não estão disponíveis no momento da execução desta tese.

Figura 29. Micrografia de grão de poli(imida) com melamina rico em Pt e mapas de distribuição de C e Pt obtidos por EDX.

5.6. Estabilidade Oxidativa

Uma pequena quantidade das amostras de poliimidas sulfonadas foram colocadas em reagente de Fenton (3% H_2O_2 contendo 2 ppm de FeSO_4) a 80°C por 1h para testar a estabilidade oxidativa dos polímeros. O reagente de Fenton produz radicais OH que atuam como fortes agentes oxidantes atacando indistintamente todas as espécies do meio reacional.

O radical OH pode atuar como um eletrófilo ou nucleófilo, atacando moléculas orgânicas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), inclusive em posições substituídas causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação.

Desta forma, espera-se que polímeros com maior estabilidade oxidativa tenham uma menor perda de massa ao serem expostos a esta solução nas condições utilizadas.

Tabela 4 : Resultados da perda de massa das poliimidas com diferentes concentrações de melamina através do teste de estabilidade oxidativa.

Poliimidas sulfonadas	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (%)
1	0,2000	0,1662	16,9
2	0,2000	0,1654	17,3
3	0,2000	0,1614	19,3
4	0,2000	0,1571	21,4
5	0,2000	0,1420	29,0
6	0,2000	0,1671	16,45

Figura 30: Perda de massa das poli(imidas) com o aumento do teor de melamina.

A perda de massa aumentou gradativamente com o aumento do teor de melamina nas amostras de poliimidas, de 16,9 % com menor teor para 29,0 % com maior teor. Uma das possibilidades para o modo de degradação das poliimidas sulfonadas é o rompimento da ligação imida (degradação da cadeia principal). Os radicais hidroxila gerados na solução que possuem um alto potencial oxidante ($E^0=1,90$ V vs ENH) [Hiskia, 2001] e desta forma podem oxidar o polímero a exemplo do que acontece com moléculas menores. A baixa perda de massa do material indica que ele poderia suportar um funcionamento prolongado em uma célula combustível sem perda das propriedades mecânicas.

Um possível mecanismo de degradação pode ser sugerido baseado no estudo realizado por Carrocio [CARROCIO, 2005] sobre a degradação térmica e hidrolítica do copolímero Poli{2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano dianidrido-1,3-fenylendiamina}, denominado ULTEM. O mecanismo proposto por Carrocio e colaboradores envolve a quebra de ligação éter difenílicas, termólise de unidade fenilftalimida e degradação oxidativa da fonte isopropilideno. Na poli(imida) sem melamina não temos o bisfenol A do ULTEM, mas podem ocorrer reações de adição de grupo hidroxila ao anel aromático. De fato, a reação de hidroxilação da benzofenona por radicais hidroxila fotogerados foi observada por Hayashi levando a 2-hidroxi- e 3-hidroxi-benzofenona. Além das reações citadas, podem ocorrer as reações de hidrólise do grupo imida e termólise da unidade fenilftalimida gerando ácidos carboxílicos em meio aquoso como reportadas por Carrocio. Os radicais hidroxila podem, a exemplo do que acontece com a água, atacar os grupos carbonila da poli(imida) e levar a formação de produtos similares à reação de hidrólise a exemplo do que foi reportado para o ataque nucleofílico de radicais OH na ligação amida de peptídeos [BASIUK, 2005]. A termólise e

a hidrólise são as reações com maior potencial de dano as propriedades mecânicas, pois levam a queda da cadeia principal e conseqüentemente queda de massa molecular média o que acaba afetando a resistência mecânica e a solubilidade do polímero. Este último aspecto explica a perda de massa observada na tabela 4.

6. CONCLUSÃO

A melamina atua como agente formador de poros e ramificação na preparação de poli(imidas), abrindo a sua utilização na preparação de membranas para os mais diversos processos como ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, além de células combustíveis.

O processo de carbonização leva a formação de canais no material e do aparecimento de estruturas do tipo grafite no material permitindo a exploração desta nova metodologia para produção de arranjos eletrodo-membrana para células combustíveis.

Os materiais preparados apresentam a estabilidade mecânica e química adequada para seu uso em células combustíveis, entretanto, estudos posteriores devem ser feitos para aumentar a estabilidade oxidativa.

O método de formação de nanopartículas por imersão e posterior redução é pouco eficiente para este tipo de membrana e novas alternativas devem ser testadas.

O método de preparação proposto apresenta-se viável para o desenvolvimento de uma nova metodologia de confecção de membranas de carbono do tipo peneira molecular (CMS).

6. Referências Bibliográficas

- 1) GRODZINSKI, J. J. Review Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies. **Polymer for Advanced Technologies**, v. 18, p. 785-799, 2007.
- 2) RIKUKAWA, M.; SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1463-1502, 2000.
- 3) MIYATAKE, K.; ZHOU, H.; WATANABE, M. Proton Conductive Polyimide Electrolytes Containing Fluorenyl Groups: Synthesis, Properties, and Branching Effect. **Macromolecules**, v. 37, p. 4956-4960, 2004.
- 4) WANG, J. Langmuir-Blodgett films of physical and chemical polyimide mixtures from linear and network precursors. **Materials Science and Engineering**, v. 27, p. 811-816, 2007.
- 5) YIN, Y.; HAYASHI, S.; YAMADA, O.; KITA, H.; OKAMOTO, K. Branched/Crosslinked Sulfonated Polyimide Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 26, p. 696-700, 2005.
- 6) KUNDU, P. P.; SHARMA, V.; SHUL, Y. G. Composites of Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membrane in Direct Methanol Fuel Cells. **Solid State and Material Science**, v. 32, p. 51-66, 2007.
- 7) REN, L.; ZENG, F.; NING, P.; CHEN, Z.; KO, T. Effects of Addition Orders on the Properties of Fluorine-Containing Copolyimides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 3252-3258, 2000.
- 8) SHIN, T. J.; REE, M. Thermal Imidization and Structural Evolution of Thin Films of Poly(4,4'-oxydiphenylene *p*-pyromellitic diethyl ester). **J. Phys. Chem. B**, v.
- 9) GUO, X.; FANG, J.; WATARI, T.; TANAKA, K.; KITA, H.; OKAMOTO, K. Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 2. Synthesis and Proton Conductivity of Polyimides from 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic Acid. **Macromolecules**, v. 32, p. 6707-6713, 2002.
- 10) LI, Y.; JIN, R.; CUI, Z.; WANG, Z.O, L.; XING, W.; QIU, X.; JI, X.; GAO, L. Synthesis and characterization of novel sulfonated polyimides from 1,4-bis(4-aminophenoxy)-naphthyl-2,7-disulfonic acid. **Polymer**, v. 48, p. 2280-2287, 2007.
- 11) FANG, J.; GUO, X.; HARADA, S.; WATARI, T.; TANAKA, K.; KITA, H.; OKAMOTO, K. Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 1. Synthesis, Proton Conductivity, and Water Stability of

Polyimides from 4,4'-Diaminodiphenyl Ether-2,2'-disulfonic Acid. **Macromolecules**, v. 35, p. 9022-9028, 2002.

12) ZHU, W.; QIU, X.; XI, J.; SHEN, Y. A new proton conducting membrane based on copolymer of methyl methacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6956-6961, 2007.

13) XU, H.; CHEN, K.; GUO, X.; FANG, J.; YIN, J. Synthesis of novel sulfonated polybenzimidazole and preparation of cross-linked membranes for fuel cell application. **Polymer**, v. 48, p. 5556-5564, 2007.

14) MIYATAKE, K.; YASUDA, T.;HIRAI, M.; NANASAWA, M.; WATANABE, M. Synthesis and Properties of a Polyimide Containing Pendant Sulfophenoxypropoxy Groups. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, p. 157-163, 2007.

15) SEDIGH, M. G.; JAHANGIRI, M.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. Structural Characterization of Polyetherimide- Based Carbon Molecular Sieve Membranes. **AIChE Journal**, v. 46, p. 2245-2255, 2000.

16) SUNDAR, S.; JANG, W.; LEE, C.; SHUL, Y.; HAN, H. Crosslinked Sulfonated Polyimide Networks as Polymer Electrolyte Membranes in Fuel Cells. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 43, p. 2370-2379, 2005.

17) GUO, W.; CHUANG, T.; HUANG, S.; LEU, W.; HSIAO, S. Thermal degradation behaviour of aromatic poly(ester-imide) investigated by pyrolysis-GC/MS. **J Polym Res**. v. 14, p. 401-409, 2007.

18) REN, L.; FU, W.; LUO, Y.; LU, H.; JIA, D.; SHEN, J.; PANG, B.; KO, T. Thermal Degradation of the Polyimide Synthesized From 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) Diphthalic Dianhydride and 4,4'-Diaminodiphenylmethane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2295-2301, 2004.

19) CHEN, S.; YIN, Y.; KITA, H.; OKAMOTO, K. Synthesis and Properties of Sulfonated Polyimides from Homologous Sulfonated Diamines Bearing Bis(aminophenoxyphenyl)sulfone. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 45, p. 2797-2811, 2007.

20) HSIAO, S.; CHEN, Y. Structure-property study of polyimides derived from PMDA and BPDA dianhydrides with structurally different diamines. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 815-828, 2002.

21) ARIZA, M. J.; JONES, D. J.; ROZIKRE, J. Role of post-sulfonation thermal treatment in conducting and thermal properties of sulfuric acid sulfonated poly(benzimidazole) membranes. **Desalination**, v. 147, p. 183-189, 2002.

- 22) GALLEGO, Y. A.; NUNES, S. P.; LOZANO, A. E.; DE LA CAMPA, J. G.; DE ABAJO, J. Synthesis and Properties of Novel Polyimides Bearing Sulfonated Benzimidazole Pendant Groups. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 28, p. 616-622, 2007.
- 23) LEUNG, C. L.; GHAFARIAN, R.; LEUNG, K. C. Thermo-oxidative stability of polyimides —I. Effect of prepolymer molecular weights. **Polymer Degradation and Stability**. v. 58, p. 11-14, 1997.
- 24) MA, X.; ZHANG, C.; XIAO, G.; YAN, D.; SUN, G. Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(phthalazinone ether phosphine oxide)s by Direct Polycondensation for Proton Exchange Membranes. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. v. 46, p. 1758-1769, 2008.
- 25) VU, Q.; KOROS, W. J.; MILLER, S. J. High Pressure CO₂/CH₄ Separation Using Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber Membranes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, No. 3, p. 367-380, 2002.
- 26) TIN, P. S.; CHUNG, T. S.; KAWLS.; GUIVER, M. D. Novel approaches to fabricate carbon molecular sieve membranes based on chemical modified and solvent treated polyimides. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 73, p. 151-160, 2004.
- 27) SU, J. ; LUA, A. C. Effects of carbonisation atmosphere on the structural characteristics and transport properties of carbon membranes prepared from Kapton® polyimide. **Journal of Membrane Science**. v. 305, p. 263-270, 2007.
- 28) BUJANS, F. B.; VERDEJO, R.; ARROYO, M.; GONZALEZ, M. M. L. G.; RIANDE, E.; MANCHADO, M. A. L. The Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Fuel Cells Using Sulfonated Carbon Nanofibres. **Macromolecular Rapid Communication**. v. 29, p. 234-238, 2008.
- 29) SMITH, M. B. J. **March's Advanced Organic Chemistry**, 5^a ed. 2001, p. 916-917.
- 30) T. HAYASHI. **Toxicology Letters** (2006), 1-7.
- 31) VLADIMIR, A. **Advances in Space Research**, 36 (2006) 209-213.
- 32) CARRICCIO, S., et al. New vistas in polymer degradation. Thermal oxidation process in Poly ether (imide). **Macromolecules**, 38, p. 6849-6862, 2005.
- 33) BIRNIE, D.P., Chemical Control of Defect Formation During Spin-Coating of Sol-Gels In Chemical Processing of Ceramics, 2nd ed., ed. Burtrand Lee e Sridhar Khomarneni, **Taylor & Francis**, 2005, p. 413-416.
- 34) LI, W., et al. **Journal of Membrane Science**, 315, p. 172-179, 2008.
- 35) SHIMAZAKI et al, **Polymer Degradation und Stability**, 58, p. 171-180, 1997.

- 36) WANG, Z., **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 86, P. 207-214, 2009.
- 37) ATKINS, P.W., **Physical Chemistry**, 4^a ed., Oxford University Press, p. 938, 1990.
- 38) RAO, C.N.R., Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, **Academic Press, Nova Iorque**, p.306, cap. V., 1963.
- 39) SCHWARZ, P., Preparation of Acyclic Isoimides and Their Rearrangement Rates to Imides, **J. Org. Chem.**, Vol. 37, No. 18.
- 40) CHANG, T.C. et al., **Polymer Degradation and Stability**, 68, P. 103-109, 2000.