

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÉSSICA VANESSA SCHAFFER

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MEMBRANAS DE QUITOSANA PARA  
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

PALOTINA

2017

JÉSSICA VANESSA SCHAFFER

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MEMBRANAS DE QUITOSANA PARA  
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, no  
Curso de Pós-Graduação em Bioenergia, Setor  
Palotina, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo José Ferracin

PALOTINA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S296 Schaffer, Jéssica Vanessa  
Avaliação dos parâmetros de membranas de quitosana para aplicação em células a combustível / Jéssica Vanessa Schaffer . – Palotina, 2017.  
68f.

Orientador: Helton José Alves.  
Coorientador: Ricardo José Ferracin.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

1.Hidrogênio. 2. Membrana. 3. Quitosana. 4. Condutividade protônica. I. Alves, Helton José. II. Ferracin, Ricardo José. III. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDU 661.96



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor PALOTINA  
Programa de Pós-Graduação BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO  
- UNIOESTE - UFPR

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **JESSICA VANESSA SCHAFFER** intitulada: **AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MEMBRANAS DE QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação.

Palotina, 02 de Março de 2017.

HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

RICARDO JOSÉ FERRACIN

Co-orientador - Avaliador Externo (FPTI)

LUCIANA DE SOUZA NEVES ELLEENDERSSEN

Avaliador Externo (UFPR)

JOSE RICARDO CEZAR SALGADO

Avaliador Externo (UNILA)

Dedico este trabalho à minha mãe  
por ser minha inspiração e força.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo amor, dedicação e, por não medirem esforços para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus amigos pelo apoio, compreensão e carinho que sempre tiveram comigo.

Ao professor Dr. Helton José Alves pela orientação, dedicação e constante ajuda.

Ao coorientador Prof. Dr. Ricardo José Ferracin, pela parceria com o Parque Tecnológico Itaipu - FPTI.

À Prof. M.<sup>a</sup> Mabel Karina Arantes pelo auxílio e conhecimento.

Ao técnico de laboratório, Sr. Valdecir A. Paganin e ao Instituto de Química de São Carlos – USP, pelo suporte em análises e conhecimento;

Aos professores doutores Carlos Eduardo Borba da Unioeste – *Campus Toledo*, e Luciana Neves Ellendersen da UFPR, pela realização de análises.

Ao Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da UFPR e à UFPR - Setor Palotina.

À Karine Natani Lupatini, Bruna Machado, Fernanda Cripa e Eliane Soares da Silva pela constante ajuda, força e companheirismo diário.

À Monica Vieceli pelo companheirismo e conselhos e realizações de análises.

Ao FPTI pelo apoio financeiro e bolsa de estudos.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho e para minha formação acadêmica e pessoal.

A todos vocês, muito obrigada!

“Tudo aquilo que o homem ignora, não existe para ele. Por isso o universo de cada um, se resume ao tamanho do seu saber.”

Albert Einstein

## RESUMO

A quitosana é um biopolímero que tem despertado interesse em sua aplicação como membrana condutora de prótons para células a combustível do tipo PEM. Estudos têm sido desenvolvidos na preparação de membranas compósitas de quitosana (polímero minoritário) e outro polímero (majoritário) os quais utilizam membranas de quitosana pura somente como referência na comparação de dados, deixando de explorar as características individuais da mesma. No entanto, é necessário elevar a condutividade protônica das mesmas, modificando suas propriedades e avaliando a influência das variáveis no preparo de membranas, para torná-las competitivas ao Nafion®. Este trabalho teve como objetivo desenvolver membranas de quitosana para uso como eletrólito em células a combustível PEM. Para isso foram obtidas três quitosanas, com grau de desacetilação (GD) e massa molar (Mv) diferentes, e variadas as condições de preparo das membranas para obtenção de cinco espessuras diferentes. O GD e Mv ideal da quitosana para obtenção das membranas podem refletir na condução protônica, onde maior GD e menor Mv, podem resultar em menores condutividades. Os estágios de degradação característicos das membranas de quitosana, estão entre 200 a 300°C e 500 a 600°C. O ataque químico à estrutura da membrana foi observado. A diferença de espessura e o caráter semicristalino das amostras, apresentaram condutividade entre  $2,0 \cdot 10^{-4}$  e  $1,8 \cdot 10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>.

Palavras-Chave: Hidrogênio, membrana, quitosana, condutividade protônica.

## ABSTRACT

Chitosan is a biopolymer that has awakened some interests in the application as a proton-conducting membrane for PEM fuel cells. Studies have shown that membrane preparation is composed by chitosan (minority polymer) and other polymer (majority polymer), which uses pure chitosan membrane only as a reference to compare results and not exploring some possible individual characteristics from chitosan. However, it is necessary to increase the proton conductivity from the membranes, changing its properties and evaluating the influence of variables in the membrane preparation to become competitive to Nafion®. This present work has as objective to develop chitosan membranes in order to evaluate their influence on proton conduction in fuel cell of type PEM. For this, three chitosans with different degree of deacetylation (GD) and molar weight (Mv) were obtained, and varies the conditions of preparation of the membranes were obtained to obtain five different thicknesses. The ideal GD and Mv of chitosan to obtain membranes may reflect in the proton conduction, where higher GD and lower Mv may result in lower conductivities. The characteristic degradation stages of the chitosan membranes are between 200 to 300°C and 500 to 600°C. The chemical attack on the membrane structure was observed. The difference in thickness and the semicrystalline character of the samples showed conductivity between  $2,0 \cdot 10^{-4}$  e  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ .

Key-words: Hydrogen, membrane, chitosan, proton conductivity.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1 - CONFIGURAÇÃO BÁSICA – PEMFC.....   | 19 |
| FIGURA 2 - DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE OPERAÇÃO DE PEMFC.....  | 20 |
| FIGURA 3 - EXEMPLO DE EIXO REAL NO DIAGRAMA DE NYQUIST .....  | 22 |
| FIGURA 4 - PERDAS POR POLARIZAÇÃO ÔHMICA .....  | 22 |
| FIGURA 5 - ESTRUTURA MOLECULAR DO NAFION®.....  | 23 |
| FIGURA 6 - ESTRUTURA MICELAR INVERTIDA.....   | 24 |
| FIGURA 7 - ESTRUTURA LAMELAR .....  | 24 |
| FIGURA 8 - ESQUEMA DE TRANSPORTE DOS PRÓTONS PELO MECANISMO DE SALTO ENTRE MOLÉCULAS DE ÁGUA E GRUPOS $SO_3^-$ .....  | 25 |
| FIGURA 9 - ESQUEMA DO SISTEMA DE TRANSPORTE DE PRÓTONS PELO MECANISMO VEICULAR .....  | 26 |
| FIGURA 10 - TEORIA PARA AS GEOMETRIAS DOS CANAIS DE ÁGUA.....   | 26 |
| FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE TUNELAMENTO.....   | 27 |
| FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE TRANSPORTE DE ÁGUA .....   | 28 |
| FIGURA 13 - ESPESSURA X CONDUTIVIDADE DE MEMBRANAS NAFION®. TEORIA E DADOS EXPERIMENTAIS.....   | 29 |
| FIGURA 14 - CONDUTIVIDADE x ESPESSURA EM DIFERENTES TEMPERATURAS. (a, a1, ○, ●) AMOSTRAS COMERCIAIS N112, N115 E N117 (b, b1, □, ■) MEMBRANAS COMPOSITAS. TEMPERATURA: a E b - 15 °C SÍMBOLOS ABERTOS. a1 E b1 – 90 °C SÍMBOLOS FECHADOS..... | 30 |
| FIGURA 15 - REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE MEMBRANAS PERFLUORADAS EM CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....   | 31 |
| FIGURA 16 - ESTRUTURA DA QUITINA E QUITOSANA.....   | 32 |
| FIGURA 17 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO DA QUITOSANA COM $H_2SO_4$ .....   | 33 |
| FIGURA 18 - MECANISMO DE GROTHUSS EM MEMBRANA DE QUITOSANA .....  | 33 |
| FIGURA 19 - MECANISMO DE CONDUÇÃO DE PRÓTONS QUITOSANA .....  | 34 |
| FIGURA 20 - VARIÂNCIA DA CRISTALINIDADE EM FUNÇÃO DO GD X INTUMESCIMENTO.....   | 35 |
| FIGURA 21 - VARIÂNCIA DA CRISTALINIDADE EM FUNÇÃO DA $M_v$ X INTUMESCIMENTO.....  | 35 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 22 - ESTIRAMENTO E SECAGEM DA MEMBRANA .....  | 41 |
| FIGURA 23 - ÁREA GLOBAL E REDUZIDA DE DIFRATOGRAMA GENÉRICO .....  | 42 |
| FIGURA 24 - CURVA DE TITULAÇÃO CONDUTIMÉTRICA.....   | 46 |
| FIGURA 25 – MEMBRANAS DE QUITOSANA QT .....  | 47 |
| FIGURA 26 - ABSORÇÃO DE ÁGUA ( $\Delta M$ %) .....   | 49 |
| FIGURA 27– ESPECTROS DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA .....  | 50 |
| FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA MEMBRANAS DE QUITOSANA.....   | 51 |
| FIGURA 29 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....  | 52 |
| FIGURA 30 - AMOSTRA DE MEMBRANA DE QUITOSANA APENAS RETICULADA<br>(BRANCO) .....                           | 54 |
| FIGURA 31 - MEV DAS MEMBRANAS. TRATAMENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10, 20 E 30% POR 12<br>E 24 h..... | 54 |
| FIGURA 32- CONDUTIVIDADE X ESPESSURA - MPs .....   | 58 |
| FIGURA 33 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – QN (a e b – repetições).....                                     | 66 |
| FIGURA 34 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – MP1 (a e b – repetições).....                                    | 66 |
| FIGURA 35 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – MP2.....   | 67 |
| FIGURA 36 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – MP3.....   | 67 |
| FIGURA 37 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – MP4.....   | 68 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ..... | 18 |
| TABELA 2 - IDENTIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS .....                               | 40 |
| TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS MEMBRANAS.....                      | 47 |
| TABELA 4 - ABSORÇÃO DE ÁGUA ( $\Delta M$ %) .....                          | 49 |
| TABELA 5 - CONDUTIVIDADE PROTÔNICA, ESPESSURA, IEC, Mv E GD .....          | 58 |

## LISTA DE SIGLAS

|            |   |   |
|------------|---|---|
| AFC        | – | Célula a Combustível Alcalina                         |
| ATG        | – | Análise Termogravimétrica                             |
| CaC        | – | Célula a Combustível                                  |
| DMFC       | – | Célula a Combustível de Metanol Direto                |
| DRX        | – | Difração de Raios X                                   |
| DTG        | – | Termogravimetria Derivada                             |
| FRA        | – | Analisador de Frequência                              |
| FTIR       | – | Espectroscopia de Infravermelho                       |
| GA         | – | Grau de Acetilação                                    |
| GD         | – | Grau de Desacetilação                                 |
| HAc        | – | Ácido Acético   |
| IEC        | – | Capacidade de Troca Iônica                            |
| IQSC       | – | Instituto de Química de São Carlos                    |
| MCFC       | – | Célula a Combustível de Carbono Fundido               |
| Mv         | – | Massa Molar Viscosimétrica                            |
| NaAc       | – | Acetato de Sódio                                      |
| PAFC       | – | Célula a Combustível de Carbono Fundido               |
| PEMFC      | – | Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons |
| QD         | – | Quitossana Polymar (QT) Desacetilada                  |
| QT         | – | Quitossana Polymar – Ciência e Nutrição, Brasil       |
| SOFC       | – | Célula a Combustível de Óxido Sólido                  |
| USP        | – | Universidade São Paulo                                |
| $\Delta M$ | – | Coefficiente de absorção                              |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | 15 |
| <b>2 OBJETIVOS</b> .....   | 17 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL .....   | 17 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 17 |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | 18 |
| 3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....  | 18 |
| 3.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO MEMBRANA POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS (PEMFC) ..... | 19 |
| 3.3 MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (ELETRÓLITO): NAFION® .....                        | 23 |
| 3.3.1 Mecanismos de condução de prótons .....  | 25 |
| 3.3.2 Grau de hidratação .....   | 27 |
| 3.3.3 Espessura .....  | 28 |
| 3.3.4 Estabilidade química .....   | 30 |
| 3.4 QUITOSANA .....  | 31 |
| <b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....  | 37 |
| 4.1 OBTENÇÃO DE QUITOSANA .....  | 37 |
| 4.1.1 Desmineralização .....   | 37 |
| 4.1.2 Desproteinação .....   | 37 |
| 4.1.3 Desacetilação .....  | 38 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA .....  | 38 |
| 4.3.1 Titulação condutimétrica - Determinação de GD .....                            | 38 |
| 4.3.2 Massa molar viscosimétrica (Mv) .....  | 39 |
| 4.4 OBTENÇÃO DE MEMBRANAS .....  | 39 |
| 4.4.1 Preparo de membranas de quitosana .....  | 39 |
| 4.4.2 Moldagem e secagem das membranas .....   | 39 |
| 4.4.3 Neutralização .....  | 40 |
| 4.4.4 Reticulação .....  | 40 |
| 4.4.5 Estiramento e secagem .....  | 40 |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS .....                                       | 41        |
| 4.5.1 Espessura .....  | 41        |
| 4.5.2 Difração de raios X (DRX) .....  | 41        |
| 4.5.2.1 Cálculo de cristalinidade .....                                      | 42        |
| 4.5.3 Análise termogravimétrica (TG).....                                    | 42        |
| 4.5.4 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) .....                           | 42        |
| 4.5.5 Teste qualitativo de degradação química .....                          | 43        |
| 4.5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                      | 43        |
| 4.5.6 Absorção de água .....   | 43        |
| 4.5.7 Capacidade de troca iônica (IEC).....                                  | 44        |
| 4.5.8 Condutividade protônica ( $S.cm^{-1}$ ) .....                          | 44        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>46</b> |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA .....  | 46        |
| 5.1.1 Titulação condutimétrica e Massa molar – Determinação de GD e Mv ..... | 46        |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS .....                                       | 47        |
| 5.2.1 Absorção de água .....   | 48        |
| 5.2.2 Espectroscopia no Infra-vermelho (FTIR).....                           | 49        |
| 5.2.3 Difração de Raios X (DRX).....   | 50        |
| 5.2.4 Análise Termogravimétrica (ATG) .....                                  | 52        |
| 5.2.5 Teste de degradação química .....                                      | 53        |
| 5.2.6 Condutividade protônica, espessura e IEC .....                         | 57        |
| <b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>  | <b>59</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>60</b> |
| <b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>                                 | <b>65</b> |
| <b>ANEXO 1 - DIAGRAMA DE NYQUIST .....</b>                                   | <b>66</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é considerado uma excelente fonte combustível e energética que permite ampla variedade em sua obtenção e aplicação, principalmente para sua utilização em células a combustível (CaC), as quais integram o setor elétrico e automobilístico, muitas vezes substituindo motores convencionais ou sendo utilizados como auxiliares em geração de energia elétrica estacionária.

Dos vários tipos existentes, a célula do tipo PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* (Membrana Trocadora de Prótons) de baixa temperatura é a mais utilizada atualmente, principalmente em automóveis movidos a hidrogênio, devido à simplicidade de operação, promovendo benefícios ambientais e reduzindo a emissão de CO<sub>2</sub>.

Porém, um dos maiores desafios está associado à membrana polimérica mais utilizada neste tipo de célula, o Nafion<sup>®</sup>, o qual é dependente de combustível altamente puro, além de apresentar instabilidade a temperaturas maiores que 100 °C e elevado custo.

Tais limitações despertam a necessidade do desenvolvimento de membranas alternativas e de menor custo, com elevada capacidade de troca de prótons e estabilidade físico-química. Alguns estudos já desenvolvidos configuram cenários promissores para a utilização de quitosana (CS).

A quitosana é um biopolímero encontrado em uma variedade de recursos, principalmente em carapaças de camarões e caranguejos, matriz esquelética de invertebrados e paredes celulares de alguns fungos (CAMPANA-FILHO et al., 2007). Geralmente a quitosana é utilizada na confecção de membranas de pervaporação, principalmente para a desidratação de álcoois, baterias de lítio e também na indústria cosmética, fármacos entre outros.

Como membrana condutora de prótons, geralmente são empregam matrizes de outros polímeros associados, que formam compósitos com propriedades adequadas para tal aplicação. Porém, poucos pesquisadores estudam o efeito das propriedades individuais da quitosana para a obtenção de membranas, o que faz-se necessário explorar seu potencial. A existência dos grupos amina (NH<sub>2</sub>) da quitosana permitem modificações físicas e químicas, geralmente por reticulação, que

eventualmente geram locais de troca de íons e melhoram a condutividade iônica, além de possibilitar maior estabilidade em temperaturas acima de 100 °C.

Em trabalho anterior realizado por Lupatini (2016) desenvolvido no Laboratório de Catálise e Produção De Biocombustíveis (LabCatProBio), foram desenvolvidas membranas de quitosana, avaliando o efeito do grau de desacetilação (GD), massa molar (Mv), concentração do agente reticulante e tempo de reticulação frente a condutividade protônica e o potencial de utilização como eletrólitos em CaC do tipo PEM. Os resultados promissores originaram a presente pesquisa.

No entanto, é necessário modificar suas propriedades e avaliar a influência das variáveis no preparo de membranas. Desta forma, a proposta do presente trabalho foi avaliar o efeito da espessura, GD e Mv frente a condutividade protônica, e o ataque químico sobre a superfície das membranas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver membranas de quitosana para uso como eletrólito em células a combustível PEM.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as membranas de diferentes espessuras;
- Avaliar o efeito da espessura frente às propriedades das membranas, principalmente em relação à condutividade protônica;
- Avaliar o efeito da Mv e GD sobre a condutividade protônica;
- Avaliar o efeito do ataque químico sobre as características estruturais das membranas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível (CaC) são dispositivos eletroquímicos que transformam a energia livre de Gibbs diretamente em elétrica e térmica, por meio de reações de oxirredução, como as observadas na TABELA 1. Diferentes do ciclo de Carnot e baterias, estas são continuamente alimentadas e não armazenam combustível ou energia, o que eleva sua eficiência real de 15 a 20 % dos motores convencionais, para 40 a 50 %, podendo atingir 90 % se combinado eletricidade e calor (OLIVEIRA, 2012; LAMY et al., 2011; PERLES, 2008).

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

|                                       | <b>AFC<br/>(Alcalina)</b>                        | <b>PEMFC<br/>(Membrana<br/>polimérica)</b>     | <b>DMFC<br/>(Metanol<br/>direto)</b>             | <b>PAFC<br/>(Ácido<br/>fosfórico)</b>          | <b>MCFC<br/>(Carbono<br/>fundido)</b>                | <b>SOFC<br/>(Óxido<br/>sólido)</b>         |
|---------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| <b>Temp.<br/>Operação<br/>(°C)</b>    | 65-220   | 60-100   | 60-120   | 160-220  | 500-800  | 500-1000                                   |
| <b>Reação no<br/>ânodo</b>            | $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$           | $H \rightarrow 2H^+ + 2e^-$                    | $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$   | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$                  | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$     | $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$     |
| <b>Reação no<br/>cátodo</b>           | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ | $\frac{1}{2}O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ | $\frac{1}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ | $\frac{1}{2}O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ | $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ | $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ |
| <b>Utilização</b>                     | Pequenas plantas<br>5-150 kW                     | Pequenas plantas<br>5-250 kW                   | Plantas pequenas<br>5 kW                         | Plantas pequenas e médias<br>50 kW-11MW        | Plantas pequenas e médias<br>100 kW-2MW              | Plantas pequenas<br>100 w – 50MW           |
| <b>Íon transportado no eletrólito</b> | $OH^-$   | $H^+$  | $H^+$  | $H^+$  | $CO_3^{2-}$  | $O^{2-}$                                   |

FONTE: AMADO et al. (2007).

São classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e temperatura de operação, os quais limitam sua vida útil, dependendo das propriedades físico-químicas e termodinâmicas dos materiais componentes (OLIVEIRA, 2012). No entanto, o que define a composição ou tipo de célula é a aplicação.

Geralmente as CaC de baixa temperatura como AFC e PEMFC, são constituídas de membrana polimérica e eletrodos metálicos, o que demanda por

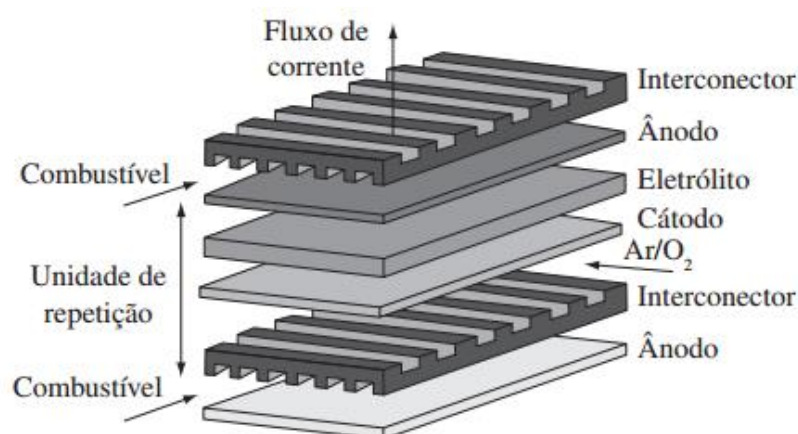
combustível altamente puro, afim de evitar a desativação do catalisador de platina por formação de coque, com exceção da DMFC onde o metanol combustível é diretamente alimentado ao ânodo. Do contrário ocorrem com as CaCs de média e alta temperaturas, como PAFC, MCFC e SOFC formadas por materiais cerâmicos e metais de transição, possibilitando a cogeração de eletricidade e calor (AMADO et al. (2007).

Dos seis tipo observados anteriormente, a CaC tipo PEM é a que melhor se aplica a atual demanda ambiental, por ser de fácil operação e manutenção, além da baixa emissão de poluentes, já que esta utiliza  $H_2-O_2$  como combustível, seu resíduo é a água (MA e SAHAI, 2013; OSIFO e MASALA, 2010).

### 3.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO MEMBRANA POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS (PEMFC)

A CaC PEMFC possui configuração simples, composta pelo conjunto MEA (*Membrane Electrode Assembly*) ou seja, ânodo/eletrólito/cátodo, e interconectores (ou pratos condutores) bipolares, como observado na FIGURA 1. Para este tipo de célula, a atividade catalítica dá-se pela Pt que reveste as placas bipolares, a qual auxilia também na corrente elétrica. (LOSER, 2011; PERLES, 2008).

FIGURA 1 - CONFIGURAÇÃO BÁSICA – PEMFC

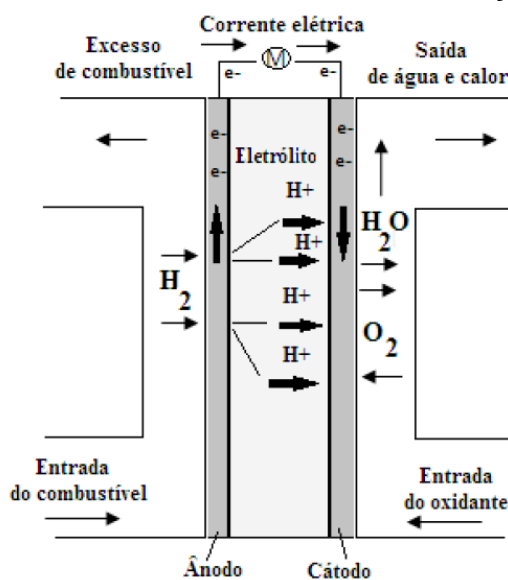


FONTE: PERLES (2008).

O princípio químico de funcionamento pode ser observado na FIGURA 2. No ânodo (eletrodo negativo), ocorre a oxidação do  $H_2$ /combustível em elétrons e

prótons, gerando a corrente elétrica pelo fluxo externo dos elétrons até o cátodo (eletrodo positivo) (TRINTADE, 2015).

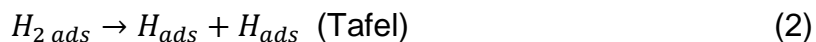
FIGURA 2 - DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE OPERAÇÃO DE PEMFC



FONTE: TRINTADE (2015).

Nesta etapa, o  $H_2$  é adsorvido pela Pt, resultando em dois mecanismos: o de Tafel – Volmer ou de Heyrovsky – Volmer. O mecanismo de Tafel – Volmer envolve a adsorção do  $H_2$  e posterior adsorção do átomo ionizado (ANDRADE, 2008; SANCHES, 2009).

Adsorção:



No mecanismo de Heyrovsky – Volmer, o  $H$  molecular gera um radical, o qual é adsorvido pela superfície catalítica e um átomo ionizado, para ionizar-se posteriormente.

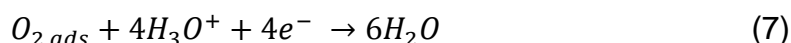


No lado catódico da célula, o agente oxidante/ $O_2$ , está sendo reduzido a íons ( $O^{2-}$ ). Cada  $O^{2-}$  atrai um par de prótons e um par elétrons para formar a água como resíduo. Neste caso, o mecanismo direto é favorecido (ANDRADE, 2008; MATOS, 2008).

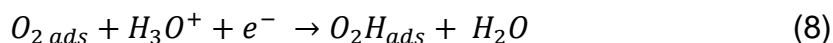
Adsorção:



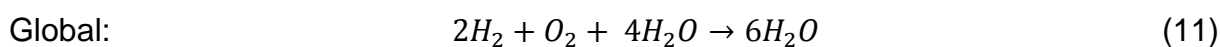
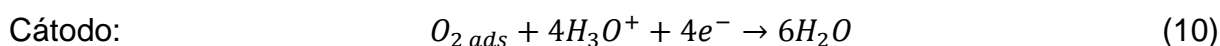
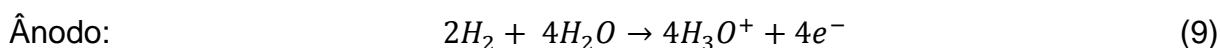
Mecanismo direto:



Mecanismo indireto:

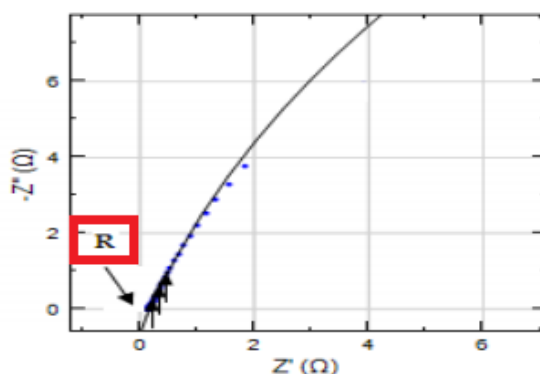


O mecanismo global da célula pode ser observado nas Equações 9, 10 e 11.



Estes mecanismos geralmente são analisados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), onde obtém-se a resistência do material e por conseguinte, a condutividade elétrica por meio de equações, as quais serão explicadas neste trabalho. Os valores de resistência das membranas são determinados a partir dos diagramas de Nyquist (FIGURA 3) onde  $Z'$  (eixo x) é a resistividade do material (R) e a componente imaginária ( $Z''$ , eixo y) é zero, para cada frequência. Ou seja, o ponto utilizado é o primeiro que aparece no gráfico.

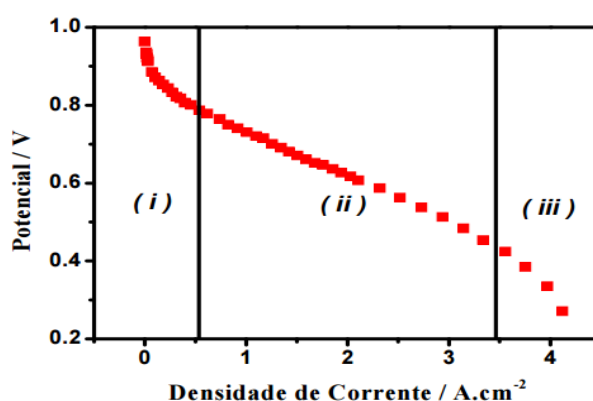
FIGURA 3 – EXEMPLO DE EIXO REAL NO DIAGRAMA DE NYQUIST



FONTE: TRINDADE (2015).

O desempenho da PEM é afetado quando há o deslocamento do potencial em função da corrente elétrica gerada, que resulta em três tipos de perdas por polarização, como se observa na FIGURA 4 (LOSER, 2011; SANTORO, 2004).

FIGURA 4 - PERDAS POR POLARIZAÇÃO ÔHMICA



FONTE: DRESCH (2009).

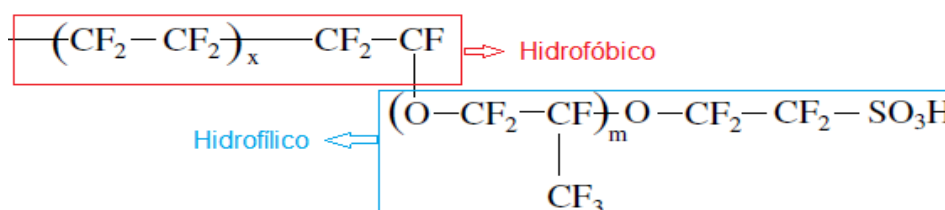
A polarização por ativação (i) está relacionada à cinética das reações nos eletrodos, criada pela barreira energética do sistema, resultando em queda de tensão que estabelece o potencial elétrico mínimo inicial, principalmente em regiões de baixa corrente. A polarização por queda ôhmica (ii) é devido à resistividade do eletrólito e eletrodos ao transporte protônico, o qual é responsável pela queda linear do potencial em função da corrente. E, a polarização por transporte de massa (iii), resulta do esgotamento das espécies reagentes, impedindo que a concentração na interface eletrodo/eletrólito seja mantida, decorrente da diferença entre as

velocidades de transporte de elétrons e reagentes (ANDRADE, 2008; DRESCH, 2009; FRANCHI, 2009).

### 3.3 MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (ELETRÓLITO): NAFION®

O Nafion® é um ionômero constituído por poli (tetrafluor etileno) e vinil éter perfluorado terminado em um grupo ácido sulfônico ( $-\text{SO}_3\text{F}$ ) como o observado na FIGURA 5 (VICENTINI et al., 2010; OLIVEIRA, 2012; PERLES 2008). Sua estrutura semicristalina é resultado da combinação de domínios hidrofóbicos (cadeia polimérica) responsáveis pela estabilidade morfológica, e terminais hidrofílicos (grupos de ácido sulfônico) constituídos por cadeias laterais que conduzem os prótons por meio dos grupos sulfônicos hidratados, onde diferentes condições de umidificação são capazes de alterar a condução protônica, resistência elétrica e mecânica da membrana (DRESCH, 2009; LUI et al, 2016; PERLES, 2008; OLIVEIRA, 2012).

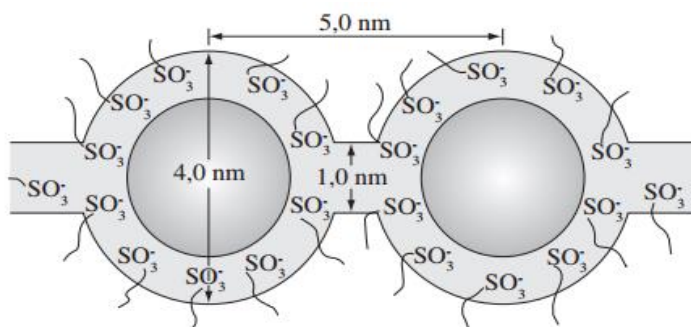
FIGURA 5 - ESTRUTURA MOLECULAR DO NAFION®



FONTE: OLIVEIRA (2012).

A eficiência do Nafion® (cerca de  $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) pode estar ligada a sua morfologia e mecanismos de transporte protônico, que segundo reportado na literatura, o modelo mais aceito é o formado por um canal condutor chamado de “*cluster network model*”, como pode ser observado na FIGURA 6. Neste modelo são formados *clusters* iônicos em rede de estrutura micelar invertida, que sofrem alterações em estado de hidratação, passando de 1,8 nm ( $\sim 26$  grupos  $-\text{SO}_3$  por *cluster*) para 4-5 nm capaz de comportar cerca de 1000 moléculas de água em cada poro (DRESCH, 2009; PERLES, 2008).

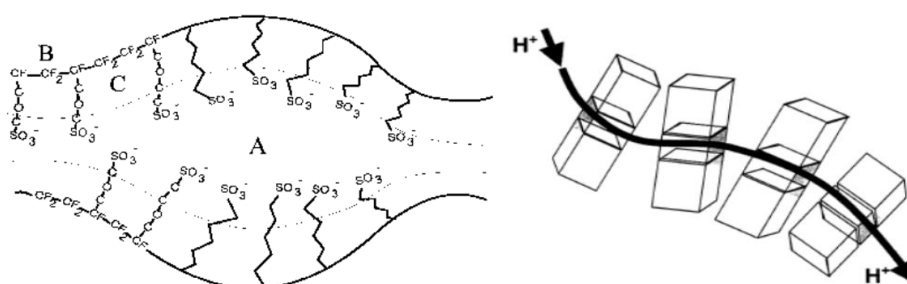
FIGURA 6 - ESTRUTURA MICELAR INVERTIDA



FONTE: PERLES (2008).

Outro modelo proposto é o de *core-shell* (FIGURA 7) que consiste na formação de estruturas lamelares que promovem canais com regiões secas e úmidas bem definidas (DRESCH 2009; TRINDADE, 2015).

FIGURA 7 - ESTRUTURA LAMELAR



FONTE: ADAPTADO de DRESCH (2009); GALLO (2010).

Como observado na FIGURA 7, a região (B) corresponde a cadeia cristalina hidrofóbica de fluorcarbono; (A) são os sítios hidrofílicos amorfos compostos de grupos sulfonato onde formam-se canais de água que realizam a condutividade protônica; e (C) é a região interfacial entre estas duas regiões. Neste caso, o tamanho médio dos canais sofrem alterações de 1,5 nm para 5 nm com 50 % de água em volume (GALLO, 2010).

De modo geral, a literatura consente na existência de canais condutores de prótons, os quais foram confirmados no estudo realizado por Chou et al. (2005) por meio de eletrolitografia e microscopia eletrônica.

Outro parâmetro muito importante é a temperatura, a qual é capaz de expandir os poros e canais da membrana, favorecendo a entrada de moléculas de água, aumentando a hidratação na membrana. No entanto, temperaturas acima de

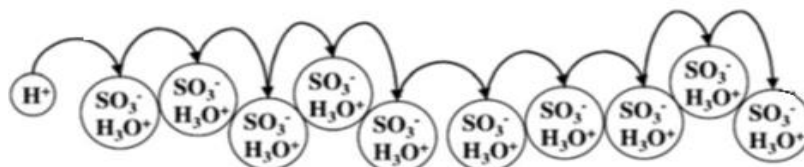
90 °C provocam a desidratação, queda da condutividade e degradação do Nafion® (LUI et al, 2016; SMITHA et al., 2008).

### 3.3.1 Mecanismos de condução de prótons

Os mecanismos de condução protônica mais aceitos na literatura é o modelo de Grotthus (ou difusão estrutural) e difusão veicular. Considerando que ambos ocorrem simultaneamente, um deles será favorecido de acordo com a condição de hidratação da membrana, porém ambos são reduzidos em baixo grau de hidratação (PERLES, 2008).

No modelo de Grotthus (FIGURA 8) os prótons migram pelo excesso protônico de um sítio iônico hidratado ( $-\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$ ) para outro vizinho, por meio de formação e clivagem de ligações de hidrogênio com a água em equilíbrio. Esta constante formação e quebra de ligação é o que induz a movimentação do próton (DELUCA e ELABD, 2006; PERLES, 2008).

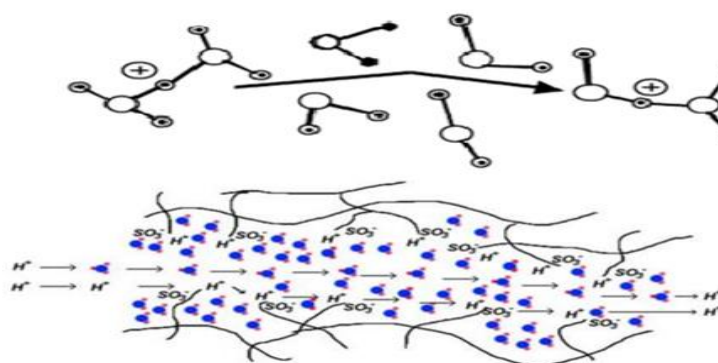
FIGURA 8 - ESQUEMA DE TRANSPORTE DOS PRÓTONS PELO MECANISMO DE SALTO ENTRE MOLÉCULAS DE ÁGUA E GRUPOS  $\text{SO}_3^-$



FONTE: DELUCA e ELABD (2006).

Com a desidratação da membrana, as interações água-água são reduzidas e as ligações de hidrogênio diminuem, favorecendo o mecanismo de difusão veicular, como observado na FIGURA 9. Nele os prótons são solvatados por moléculas de água que possuem alto coeficiente de difusão ( $D=2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) que, ao se difundirem, os carregam consigo através de canais contínuos, impulsionadas pela diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo (PERLES, 2008; TRINDADE, 2015).

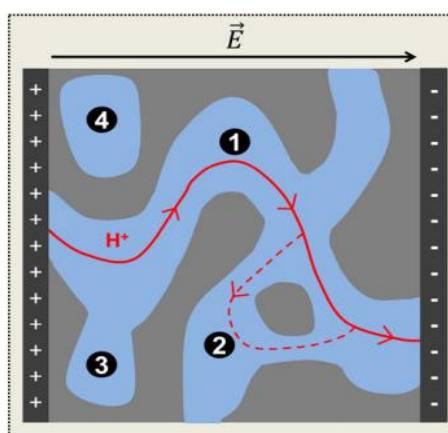
FIGURA 9 - ESQUEMA DO SISTEMA DE TRANSPORTE DE PRÓTONS PELO MECANISMO VEICULAR



FONTE: ADAPTADO DE SILVA (2011); ADACHI (2010); TRINDADE (2015).

Schalenbacha et al. (2016) propõem uma geometria de canais de água para a condução protônica. Nele são sugeridos quatro canais que transição, como o observado na FIGURA 10.

FIGURA 10 - TEORIA PARA AS GEOMETRIAS DOS CANAIS DE ÁGUA

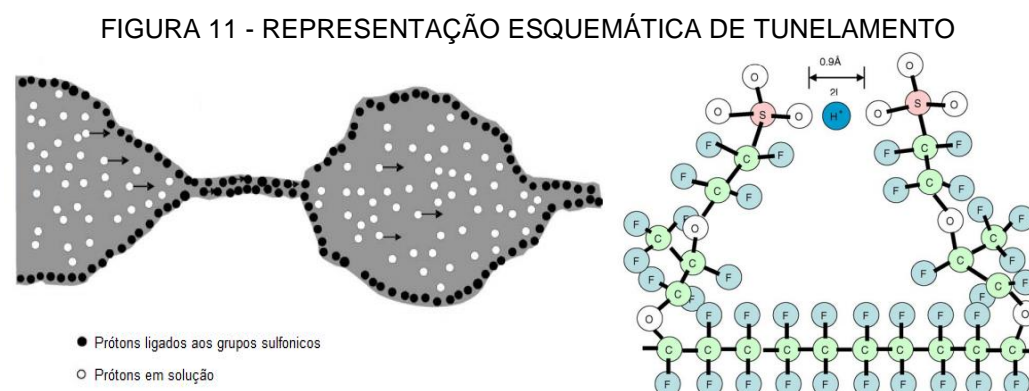


FONTE: SCHALENBACHA et al. (2016).

Neste mecanismo o diâmetro médio dos canais de água é 2,5 nm e a distância entre os eléctrodos ~ 10 nm. Os canais 1, 2 e 3 conectam-se diretamente os eletrodos. Porém, os prótons devem permear parcialmente na direção oposta ao campo eléctrico externo (canal 2) e, em canais sem saída (canal 3) que estão ligados apenas a uma extremidade e um canal de água, sem conexão com os eletrodos. Já o canal 4 seria uma ilha rodeada pela fase polimérica sólida, sem qualquer ligação com os demais canais. Neste caso, a sorção de água resulta da

permeação do vapor de água através da fase polimérica (SCHALENBACHA et al., 2016).

Tsampas et al., (2006) apresentam o mecanismo de tunelamento do próton entre grupos sulfônicos adjacentes na parede da membrana (FIGURA 11), impulsionado pelo forte efeito isotópico da pressão do  $H_2$  no ânodo. Cada próton cria em torno de si uma nuvem negativamente carregada, tendo seu movimento limitado pela atmosfera, e então o próton migra via tunelamento para vizinhos vazios.



FONTE: Adaptado de TSAMPAS et al., (2006).

### 3.3.2 Grau de hidratação

Um dos parâmetros mais importantes em uma membrana de PEMFC é o grau de hidratação, pois esta é quem favorece e participa do transporte protônico e mantém a célula em bom funcionamento.

Em elevado grau de hidratação os grupos sulfônatos dos canais condutores são solvados por  $\sim 13$  moléculas de água/ $-SO_3H$ , concentrando as espécies condutoras  $H(H_2O)_n^+$  na região central do poro e distantes dos grupos  $-SO_3^-$ . Já em estado de desidratação observa-se o contrário. Os canais condutores afinam, fazendo com que as  $H(H_2O)_n^+$  se aproximem do grupos  $-SO_3^-$ , deixando parte destas moléculas de água aderidas às paredes dos canais, diminuindo a quantidade de  $H_2O$  por  $H^+$  (PERLES, 2008; TRINDADE, 2015). Isto significa que o grau de hidratação da membrana, nas condições citadas anteriormente, cresce até um limite máximo (PERLES, 2008).

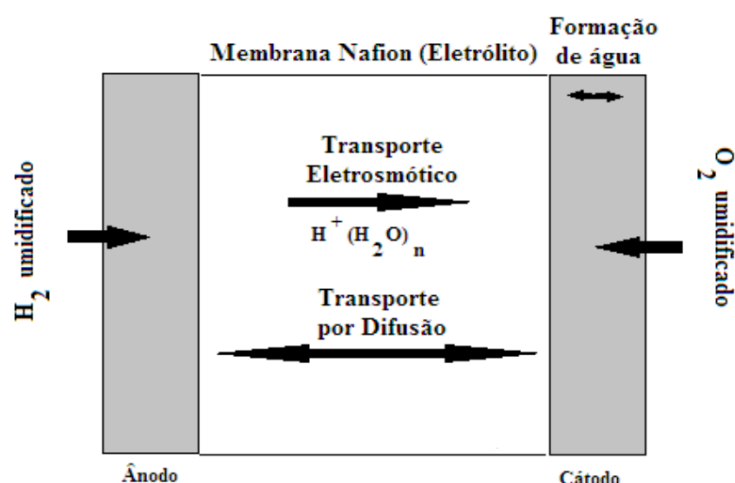
Porém, como mostrado anteriormente, a existência de regiões hidrofóbicas provocam um gradiente de umidade, promovendo a desidratação em regiões

próximas ao ânodo que dificultam a condutividade (PERLES, 2008; TRINDADE, 2015). O transporte iônico também é associado ao arraste eletrosmótico e a difusão de retorno, como pode ser observado na FIGURA 12.

No arraste eletrosmótico a diferença de potencial faz com que as moléculas de água que hidratam o próton ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) sejam arrastadas do ânodo ao cátodo na difusão veicular, e acumulam-se no cátodo dificultando a difusão do  $\text{O}_2$  no catalisador (ANDRADE, 2008; PERLES, 2008; TRINDADE, 2015).

Na difusão de retorno a água, como produto de reação no cátodo, retorna ao ânodo por gradiente de concentração formando um contra fluxo ao arraste eletrosmótico. Isso mantém a membrana hidratada, pois mesmo que os gases utilizados sejam previamente umidificados, não é o suficiente para que se mantenha a homogeneidade (ANDRADE, 2008; PERLES, 2008; TRINDADE, 2015).

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE TRANSPORTE DE ÁGUA



FONTE: ADAPTADO DE LINARDI (2010).

### 3.3.3 Espessura

Outro fator importante é a espessura da membrana, a qual afeta diretamente a hidratação, pois segundo a lei ôhmica, a resistência elétrica é menor em materiais menos espessos. Sendo assim, o caminho para o transporte do próton também é reduzido, aumentando a condutividade (DRESCH, 2009; PERLES, 2008). No caso do Nafion<sup>®</sup>, a espessura varia de 25 a 300  $\mu\text{m}$  (MATOS, 2008).

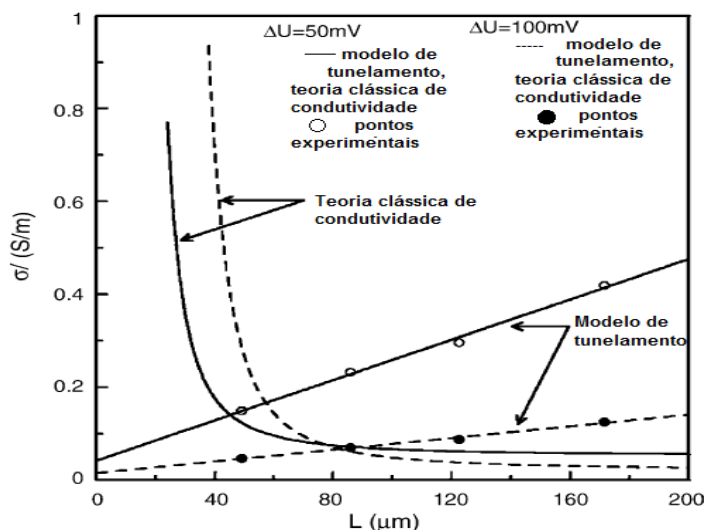
No entanto, a menor espessura pode ser um fator negativo, pois pode favorecer o entrecruzamento do  $H_2$  e  $O_2$ , além de reduzir a durabilidade por efeito de ataque químico provocado por reações paralelas nos eletrodos, desgaste térmico e mecânico resultante da pressurização do combustível e oxidante (BONIFÁCIO, 2013; PERLES, 2008).

Watanabe et al (1999) estudaram o efeito da espessura dos eletrodos de PEMFC, avaliando também diferentes espessuras do Nafion® 117 em 60 e 80 °C. Os autores observaram que maiores espessuras refletem na baixa condutividade dos prótons, provocando a diferença na concentração destes na interfase do eletrodo cátodo, o que afeta todo o desempenho da célula.

Eles afirmam ainda que as resistências em ambas as temperaturas apresentam pouca diferença, aumentando linearmente com o aumento da espessura, mesmo que as membranas sejam umidificadas na mesma proporção.

Porém, o estudo realizado por Tsampas et al (2006) revela o oposto. Os autores analisaram membranas de Nafion® 112, 1135, 115 e 117, 100% hidratadas e observaram o aumento quase linear da condutividade com o aumento da espessura, como pode ser observado na FIGURA 13. Segundo eles, isso se deve provavelmente a pressão do  $H_2$  nos eletrodos e aos canais de condução da membrana, sendo propostos como efeito isotópico onde sugerem um mecanismo de tunelamento de prótons entre grupos sulfonato adjacentes em poros estreitos da membrana.

FIGURA 13 - ESPESSURA X CONDUTIVIDADE DE MEMBRANAS NAFION®. TEORIA E DADOS EXPERIMENTAIS

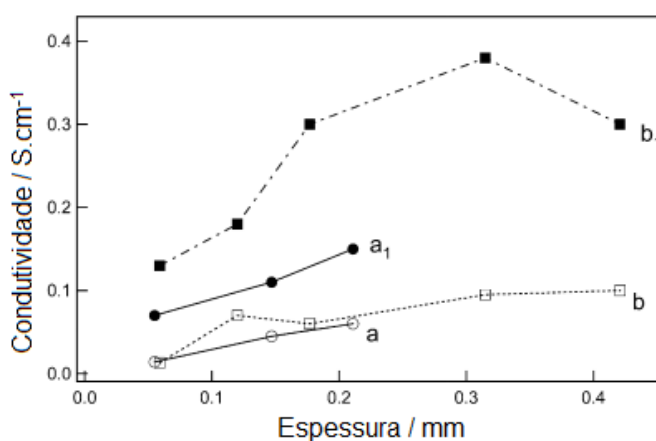


Fonte: TSAMPAS et al (2006).

O mesmo comportamento foi observado no estudo realizado por Dimitrova et al. (2002). Os autores investigaram as propriedades de transporte de membranas Nafion® 112, 115 e 117 e compósitos de Nafion®/ dióxido de silício para células de combustível de metanol direto (DMFC). Eles observaram que as membranas compósitas apresentaram condutividade superior ao Nafion® comercial, como pode ser observado na FIGURA 14.

Segundo eles, isso se deve a temperaturas elevadas como a de 90 ° C, que auxilia na quantidade de água absorvida, o que leva a diminuição significativa da resistência e consequente aumento da condutividade.

FIGURA 14 - CONDUTIVIDADE x ESPESSURA EM DIFERENTES TEMPERATURAS. (a, a1, ○, ●) AMOSTRAS COMERCIAIS N112, N115 E N117 (b, b1, □, ■) MEMBRANAS COMPOSITAS. TEMPERATURA: a E b - 15 °C SÍMBOLOS ABERTOS. a1 E b1 – 90 °C SÍMBOLOS FECHADOS



FONTE: DIMITROVA et al. (2002).

### 3.3.4 Estabilidade química

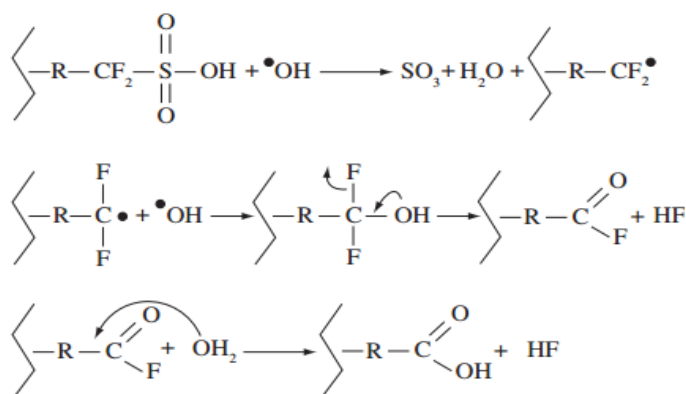
A vida útil da célula a combustível pode ser afetada pela degradação química da membrana, provocada pelo peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) formado no ânodo pela difusão gasosa do  $H_2/O_2$ , que resultam na perda de estabilidade mecânica e facilitam a permeabilidade dos gases de alimentação (XIE et al., 2016; KURNIAWANA et al., 2013), como pode ser observado na FIGURA 15.

O  $H_2O_2$  formado é decomposto nos radicais  $\bullet OH$  (hidróxi) ou  $\bullet OOH$  (peróxi), que atacam a superfície da membrana. De acordo com Curtin et al. (2004) estes radicais reagem com cadeias terminadas em H, principalmente pelos grupos  $-SO_3H$ ,

dando início ao processo chamado de decomposição radicalar, sendo mais agressivo em condição de desidratação e temperatura acima de 90 °C.

Apesar da excelente condutividade do Nafion<sup>®</sup>, ainda existem alguns obstáculos como mostrado anteriormente, que limitam sua aplicação e leva a busca, mesmo que lenta, por alternativas eficientes. Estudos como os realizados por Ma e Sahai, 2013; Smitha et al. (2008); Vicentini et al. (2010); Wan et al. (2003) têm mostrado que a quitosana, um biopolímero natural, é um potencial substituto do Nafion<sup>®</sup> em PEMFC.

FIGURA 15 - REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE MEMBRANAS PERFLUORADAS EM CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL



FONTE: PERLES (2008).

### 3.4 QUITOSANA

A quitosana é um copolímero biodegradável, biocompatível e atóxico, derivado da N-Desacetilação da quitina, constituído por unidades  $\beta$ -(1-4)2-acetamido-desoxi-D-glicopiranosose e  $\beta$ -(1-4)2-amido-2-desoxi-D-glicopiranosose (SMITHA et al., 2008; VICENTINI, 2009).

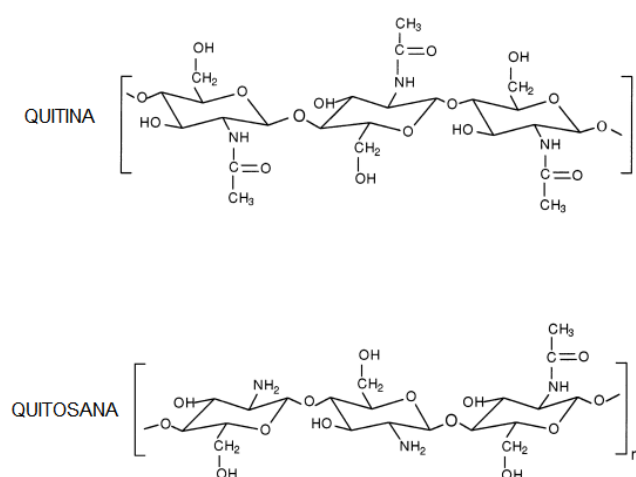
Na reação de desacetilação em soluções de hidróxido de sódio ou potássio concentrado (~ 50 %), aliado a altas temperaturas por longos períodos, os grupamentos acetamido (-NHCOCH<sub>3</sub>) da quitina são convertidos em grupamentos amino (-NH<sub>2</sub>) dando origem à quitosana, como o observado na FIGURA 16 (ARANTES et al., 2014; MA e SAHAI, 2013).

A quitosana possui três grupos funcionais, sendo uma amina no C2, um grupo hidroxila secundário no C3 e uma hidroxila primária no C6. Por ser solúvel em

ácidos orgânicos ( $\text{pH} < 6,0$ ) como ácido acético (HAc), cítrico e clorídrico e insolúvel em álcalis e água, os grupamentos amino são protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ), o que faz do polímero um polieletrólito catiônico (ASSIS E BRITTO, 2008; VICENTINI, 2009).

O efeito das condições reacionais de obtenção da quitosana reflete na cristalinidade, grau de desacetilação (GD) e massa molar (Mv), possibilitando a obtenção de um polímero com diferentes propriedades e diversas aplicações (ARANTES et al., 2014; MA e SAHAI, 2013).

FIGURA 16 - ESTRUTURA DA QUITINA E QUITOSANA



FONTE: WAN et al. (2003).

Prokhorov et al, (2016) estudaram o efeito da concentração do ácido acético (HAc) utilizando na diluição da quitosana, e observaram que este é capaz de influenciar a absorção de água e condutividade protônica da quitosana em forma de membrana, comprovado por DRX e FTIR. Segundo os autores, o aumento na concentração de HAc resulta no aumento do grau de protonação dos grupos amino e altera a estrutura cristalina do polímero.

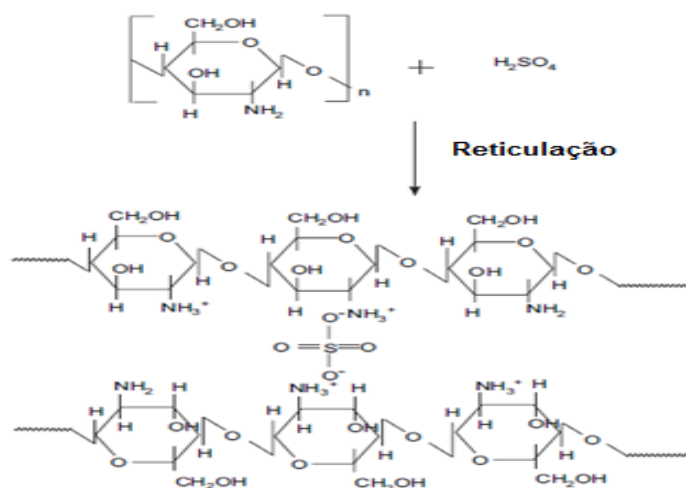
Geralmente as modificações estruturais nas membranas são realizadas a partir da adição de reticulantes, que reduz a cristalinidade, aumentam a estabilidade mecânica e térmica, além de favorecer a condutividade protônica com o aumento da hidrofiliidade (SANCHES, 2009; SMITHA et al. 2008).

Os agentes reticulantes dependem da finalidade de uso, que segundo a literatura, os mais empregados para membranas poliméricas são o ácido sulfúrico e glutaraldeído.

No caso do ácido sulfúrico, o entrecruzamento ocorre entre os grupos  $\text{-SO}_4^{2-}$  e  $\text{-NH}_3^+$  da quitosana, unindo as cadeias formando redes poliméricas (SMITHA et al. 2008) como observado na FIGURA 17.

Segundo o estudo realizado por Lupatini (2016), o efeito da reticulação pode ser mais evidente em membranas com maior GD e menor Mv, quando utilizando reticulante mais concentrado e longos períodos de imersão, os quais resultaram em membranas mais amorfas do que aquelas com GD menor e Mv maior. Conforme o estudo, estes parâmetros podem influenciar na condutividade protônica da quitosana.

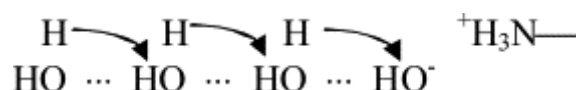
FIGURA 17 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO DA QUITOSANA COM  $\text{H}_2\text{SO}_4$



FONTE: SMITHA et al.,( 2008).

Neste caso, os mecanismos de condução de prótons são semelhantes ao Nafion<sup>®</sup>. A diferença é que no mecanismo de Grotthuss, os prótons são conduzidos principalmente pelo  $\text{OH}^-$  da estrutura da quitosana, como observado na FIGURA 18.

FIGURA 18 - MECANISMO DE GROTTHUSS EM MEMBRANA DE QUITOSANA

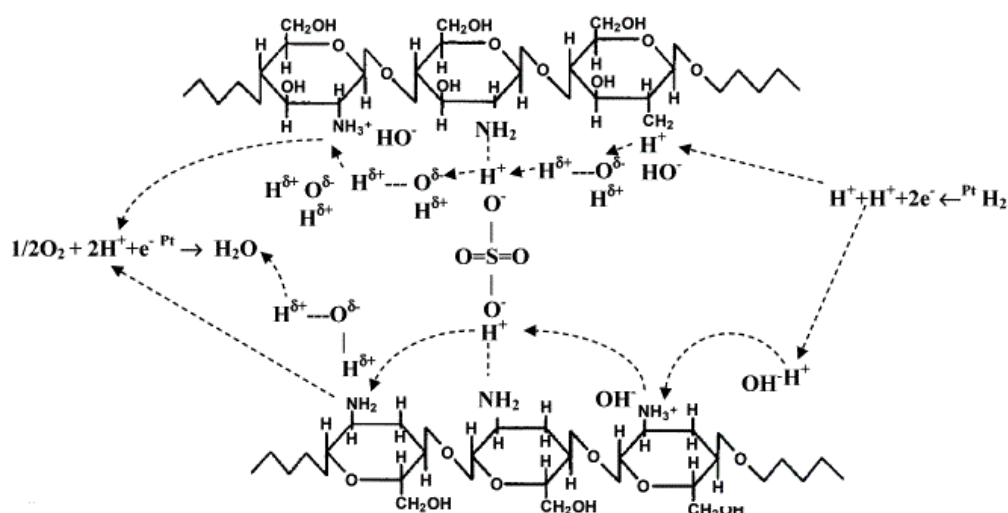


FONTE: RAMÍREZ-SALGADO (2007).

Além do mecanismo de Grotthuss e difusão veicular, outro mecanismo é proposto por Ramírez-Salgado (2007), onde os prótons são transferidos por

interações iônicas, a partir dos grupos sulfatos  $-\text{SO}_4^{2-}$  do reticulante. Assim, a barreira energética da interação eletrostática entre os grupos  $-\text{SO}_4^{2-}$  e  $-\text{NH}_3^+$  é diminuída para o transporte do próton, como observado na FIGURA 19. Ainda segundo o autor, quanto maior o grau de reticulação, menor será a energia de ativação para o salto do próton.

FIGURA 19 - MECANISMO DE CONDUÇÃO DE PRÓTONS QUITOSANA

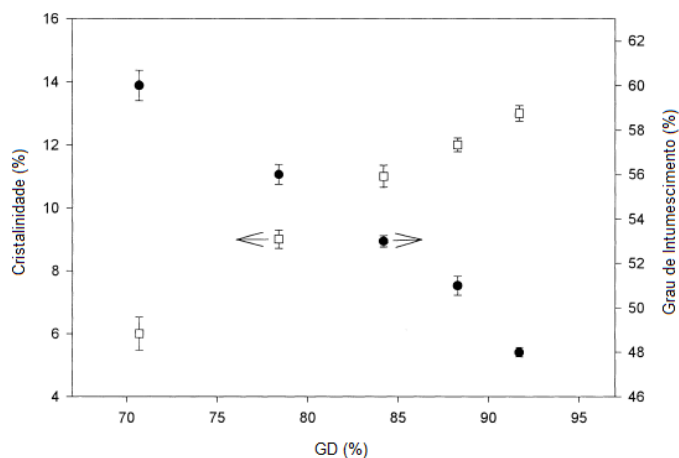


FONTE: RAMÍREZ-SALGADO (2007).

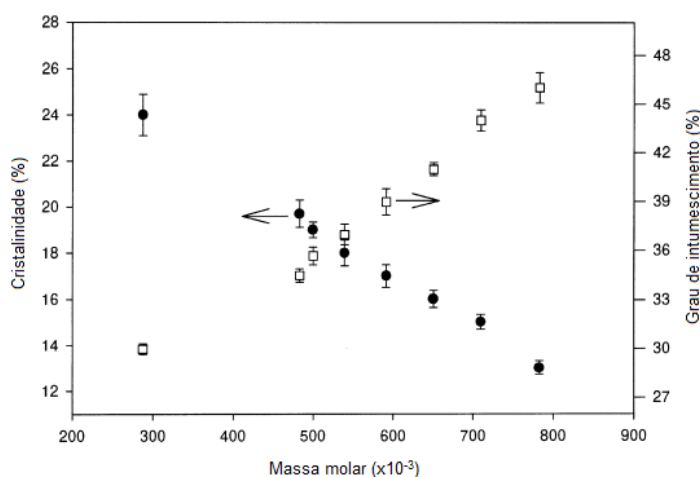
Os trabalhos reportados na literatura geralmente utilizam membranas compósitas de quitosana associada a outros polímeros, mas poucos buscam as propriedades individuais da mesma.

Wan et al. (2003) preparam membranas de quitosana com diferentes GD, variando de 70 a 95%, e Mv semelhante ( $2,9 \cdot 10^5$  a  $1,0 \cdot 10^6$ ). Eles observaram que o grau de cristalinidade das membranas aumentou com o aumento do GD e diminuição da Mv, enquanto que o grau de intumescimento foi melhor naquelas com GD menor e maior Mv (FIGURA 20 e 21). Tal comportamento ocorre devido a organização dos grupos hidroxila (hidrofílicos) e grupos amina da cadeia principal da quitosana, o que segundo os autores, sugere que a interação das ligações de hidrogênio intramoleculares entre grupos hidroxila e amina é muito maior do que as ligações intermoleculares entre estes grupos polares e a água, impedindo que as moléculas de água permeiem a membrana.

FIGURA 20 - VARIÂNCIA DA CRISTALINIDADE EM FUNÇÃO DO GD X INTUMESCIMENTO



FONTE: WAN et al. (2003).

FIGURA 21 - VARIÂNCIA DA CRISTALINIDADE EM FUNÇÃO DA M<sub>v</sub> X INTUMESCIMENTO

FONTE: WAN et al. (2003).

Osifo e Masala (2010) sintetizaram membranas de quitosana puras, extraída do exoesqueleto de lagosta de rocha do Cabo na África do Sul, e reticuladas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os autores observaram, por análise termogravimétrica, que as membranas de quitosana são estáveis em temperaturas entre 200 e 230 °C, sendo decompostas em 240 °C.

Smitha et al., (2008) estudaram compósitos de quitosana e polissulfona microporosa reticuladas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os autores obtiveram coeficiente de absorção de água, em 30 °C, de 66,67% em membranas compósitas reticuladas, e 35,33% no compósito não reticulado. Para estes casos, a medida de condutividade protônica resultou em 4,6.10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> e 3,4.10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> respectivamente. Segundo eles, esta

diferença se deve a incorporação dos grupos sulfônicos à cadeia da quitosana, a qual facilita a entrada de moléculas de água, o que juntamente com o IEC elevado (2,44 e 1,91 meq g<sup>-1</sup>) elevam a condutividade.

Vicentini (2009) avaliou o efeito da incorporação peneiras moleculares, entre outros materiais, e o uso de glicerol como reticulante. O autor não observou diferença significativa no deslocamento da bandas típicas da quitosana pela incorporação das peneiras moleculares, analisadas por espectroscopia infravermelho. Em contrapartida, os resultados de condutividade protônica para membranas reticuladas com glicerol foi de  $2,38 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  (com  $\Delta M$  de 77%) e  $1,81 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  para membranas de quitosana com peneira molecular 4A (com  $\Delta M$  de 105%). Neste caso, o coeficiente de absorção de água não resultou em maior condutividade, o que segundo a autora, a incorporação de peneiras moleculares em conjunto com a quitosana podem prolongar o caminho percorrido pelo próton dentro da membrana, reduzindo a condutividade.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Para a obtenção de membranas, utilizou-se a quitosana (QT) da marca Polymar - Ciência e nutrição, Brasil; quitosana Polymar (QT) desacetilada (sendo denominada após desacetilação de QD); quitosana produzida em laboratório (denominada QN).

### 4.1 OBTENÇÃO DE QUITOSANA

Para a obtenção da QN utilizou-se carapaças de camarão de água doce *Macrobrachium rosenbergii* provenientes da atividade de carcinicultura realizada na cidade de Nova Santa Rosa, região Oeste do Paraná. Após separação do material, o mesmo foi lavado e seco em estufa a 60 °C, seguido de moagem em moinho de jarros com bolas de porcelana. O pó obtido foi peneirado em malha de 63 µm de abertura, e submetido a reação de desmineralização, deproteinação e desacetilação para obtenção da quitosana (LUPATINI, 2016).

#### 4.1.1 Desmineralização

Para a remoção dos sais minerais, a carapaça foi desmineralizada em solução de HCl 0,55 mol.L<sup>-1</sup> na proporção de 5 % (m/V). A solução foi mantida em constante agitação por 20 min. a 25 °C, seguida da decantação para a retirada do sobrenadante, sendo realizado em triplicata. Em seguida, o material foi lavado a vácuo até pH neutro e seco em estufa a 60 °C por 24 h (NEVES et al., 2013).

#### 4.1.2 Desproteinação

O material obtido da desmineralização foi desproteinado em 400 mL de solução de NaOH 0,3 mol.L<sup>-1</sup>, a 80 °C e constante agitação por 20 min., sendo realizado em triplicata, seguida da lavagem a vácuo até pH neutro e secagem em estufa a 60 °C por 24 h (NEVES et al., 2013).

### 4.1.3 Desacetilação

A quitina obtida anteriormente e QT, foram submetidas ao método de desacetilação, como descrito por Arantes et al. (2014), a fim de obter a quitosana QN, e aumentar o GD e diminuir a Mv de QT, deixando assim, mais grupos amino livres para a reticulação.

Para tal, preparou-se a mistura de quitina e QT (separadamente) em solução de NaOH 50% (m/V) na proporção de 2,5 % (m/V) em balão de vidro de fundo redondo com capacidade de 3 L com pérolas de vidro, acondicionado em manta de aquecimento, permanecendo em refluxo por 10 h a 120 °C. Após este período a quitosana obtida foi lavada e filtrada a vácuo até pH neutro, seguida da secagem em estufa a 60 °C por 24 h.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

### 4.3.1 Titulação condutimétrica - Determinação de GD

A titulação condutimétrica foi realizada a fim de quantificar o Grau de Desacetilação (GD) da quitosana. Foram dissolvidas 20 % (m/V) de QD, QN e QT (separadamente), em solução de ácido clorídrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, e com o auxílio de uma Incubadora Shaker SL222 da marca Solab, as soluções foram mantidas em agitação por 18 h à temperatura 25 ± 1,0 °C. As amostras foram tituladas em solução de hidróxido de sódio 0,17 mol.L<sup>-1</sup> com o auxílio de condutivímetro modelo NT-CVM (ARANTES, et al, 2014; SANTOS et al., 2003). O GD foi quantificado segundo a EQUAÇÃO 12.

$$\%GD = \frac{16,1 \times [base] \times (V2 - V1)}{m} \quad (12)$$

Onde, GD é o grau médio de desacetilação,  $V1$  é o volume (mL) de base utilizada para a neutralização de HCl em excesso,  $V2$  é o volume (mL) de base utilizada para a neutralização dos grupos ácidos da quitosana,  $[base]$  é a concentração da base utilizada (mol.L<sup>-1</sup>) e  $m$  é a massa da amostra (g) de quitosana que foi adicionada à solução ácida.

#### 4.3.2 Massa molar viscosimétrica ( $M_v$ )

Obteve-se a viscosidade intrínseca de soluções de quitosana (em HAc 0,3 M e NaAc 0,2 M) utilizando um viscosímetro Ubbelohde (Cannon instrument Co., USA) com capilar de 0,44 mm de diâmetro em banho termostaticado a 25 °C. As medidas foram feitas com base no tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas de QD, QN e QT pelo viscosímetro (ARANTES, et al., 2014).

A relação entre a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  e a massa molar viscosimétrica média do polímero  $M_v$  é estabelecida pela equação de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha \quad (13)$$

Sendo K e  $\alpha$  constantes para um dado sistema polímero-solvente, que no caso da quitosana variam com o Grau de Acetilação (GA) (KASAAI, 2007).

### 4.4 OBTENÇÃO DE MEMBRANAS

#### 4.4.1 Preparo de membranas de quitosana

Foram dissolvidas 4,7 % (m/V) de QD, 1,3 % (m/V) de QN e 3,3 % (m/V) de QT em solução de ácido acético 15 %, sob agitação com o auxílio de agitador mecânico e banho-maria a 50 °C. As soluções foram filtradas com o auxílio de bomba de vácuo e funil de *Buchner* com placa sinterizada de Grau 1 (BEPPU et al., 1999). Em seguida, as soluções permaneceram em repouso por 24 h para a eliminação de bolhas de ar.

#### 4.4.2 Moldagem e secagem das membranas

No estudo realizado por Lupatini (2016), eram adicionados 40 mL de solução de quitosana em molde com 153 cm<sup>2</sup>, os quais resultaram em membranas com espessura de ~25 a 47  $\mu$ m, variando conforme a concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tempo de reticulação. Neste contexto, foram adicionados volumes distintos de solução de

quitosana, a fim de obter-se membranas com espessura variada dentro do mesmo parâmetro de reticulação.

Desta forma, foram adicionados 20, 25, 30, 35 e 40 mL da solução sob um molde com área de 153 cm<sup>2</sup> e identificadas conforme a TABELA 2. Os moldes foram transferidos para uma estufa a 50 °C por 24 h.

TABELA 2 - IDENTIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS

| QD, QT e QN |                                     |
|-------------|-------------------------------------|
| Membrana    | Volume de solução de quitosana (mL) |
| MP1         | 20                                  |
| MP2         | 25                                  |
| MP3         | 30                                  |
| MP4         | 35                                  |
| QN          | 40                                  |

#### 4.4.3 Neutralização

Para a neutralização do ácido acético residual das membranas, as mesmas foram imersas em solução de NaOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de 30 a 60 min. e lavadas em água destilada até pH neutro (VICENTINI, 2009).

#### 4.4.4 Reticulação

A partir do melhor condição do estudo de Lupatini (2016), selecionou-se o melhor parâmetro a ser utilizado na presente pesquisa. Deste modo, as membranas foram imersas em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 mol.L<sup>-1</sup> por 15 h, e lavadas com água destilada até pH neutro (VICENTINI, 2009), sendo em seguida, novamente imersas em solução de NaOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup> e lavadas até pH neutro.

#### 4.4.5 Estiramento e secagem

O excesso de água da lavagem das membranas foi retirado com papel toalha, e as mesmas foram estiradas sobre moldes e imobilizadas (LUPATINI, 2016), como se pode observar na FIGURA 22.

FIGURA 22 - ESTIRAMENTO E SECAGEM DA MEMBRANA



#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Para realizar a caracterização das membranas, foram obtidos três filmes de cada volume, cortados em dimensão padrão de 2 cm x 2 cm. O teste de condutividade protônica, detalhado no item 4.5.8 a seguir, foi realizado com amostras de 1 cm x 1 cm.

##### 4.5.1 Espessura

A espessura das membranas, expressa em micrometros ( $\mu\text{m}$ ) foram determinadas utilizando um micrômetro digital da Mitutuyo com sensibilidade de 1  $\mu\text{m}$ . As medições das amostras foram feitas em triplicatas, tomadas em 10 pontos aleatórios e os resultados expressos como a média das medições feitas em cada amostra de membrana (CARPINÉ et al., 2015).

##### 4.5.2 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada com difratômetro Bruker, modelo D2 – PHASER. Os difratogramas foram obtidos utilizando radiação de cobre  $K\alpha$  (1.5418 Å), operando-se a 30 kV, 10 mA de corrente, varredura contínua a 0,01°, escala de tempo de 1 s, e as leituras efetuadas no intervalo de  $2\theta$  entre 5° e 60° (RIBEIRO et al., 2015).

#### 4.5.2.1 Cálculo de cristalinidade

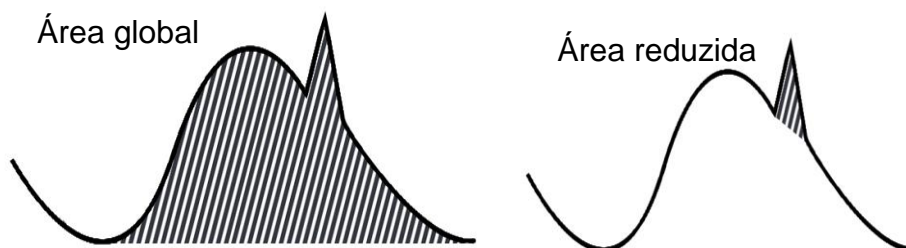
O cálculo de cristalinidade das amostras é estabelecido pelas porcentagens das fases amorfa e cristalina em função da área gerada pelo difratograma, como pode ser observado nas EQUAÇÕES 14 e 15.

$$\%Amorfos = \frac{\text{Área global} - \text{Área reduzida}}{\text{Área global}} \quad (14)$$

$$\%Cristalinidade = 100 - \%Amorfos \quad (15)$$

A especificação da área global e reduzida, em difratograma genérico, utilizada no cálculo é observada na FIGURA 23.

FIGURA 23 - ÁREA GLOBAL E REDUZIDA DE DIFRATOGRAMA GENÉRICO



#### 4.5.3 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica das membranas foram medidas utilizando sistema TG da Shimadzu, modelo TGA 50, e os termogramas foram registrados com taxa de aquecimento constante de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob um fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.

#### 4.5.4 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Para a identificação das variações nos picos dos tipos de ligações presentes na quitosana, oriundas da reação de reticulação, foi utilizado faixa espectral entre 600 – 4000 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4 cm<sup>-1</sup> em um espectrofotômetro Vertex 70 (Bruker, USA) com acessório de refletância total atenuada (ART), equipado com um cristal de

carbono, a  $25 \pm 2$  °C. Os filmes foram acondicionados em suporte e comprimidos a pressão elevada e controlada. Cada gráfico é resultante da média da tomada de 64 pontos da mesma amostra (VICENTINI, 2009).

#### 4.5.5 Teste qualitativo de degradação química

Em trabalhos reportados na literatura, os testes de degradação química das membranas de Nafion<sup>®</sup> geralmente envolvem testes específicos de degradação molecular e estrutural. O presente trabalho tem por objetivo avaliar apenas a degradação superficial das membranas de quitosana, afim de observar seu comportamento frente as reações paralelas originadas no funcionamento das CaCs.

Neste contexto, para o presente trabalho, proem-se o experimente a partir da imersão das membranas em soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10, 20 e 30 % (V/V) por 12 e 24 h. Sendo em seguida secas em temperatura ambiente e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

##### 4.5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise em microscópio TESCAN VEGA3, as amostras foram espalhadas no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente secas e metalizadas com fina camada (5nm) de ouro na superfície ("sputtering"). As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE com detector de elétrons secundários.

##### 4.5.6 Absorção de água

O coeficiente de absorção de água foi estimado pela razão entre a diferença da massa da membrana seca e úmida conforme EQUAÇÃO 16. A massa seca inicial da amostra foi determinada pelo tratamento térmico a 60 °C por 24 h, posteriormente, as membranas foram hidratadas nas temperaturas de 40, 70 e 100 °C por 1 h cada, sendo realizada em triplicata para cada temperatura, seguida da remoção do excesso de água e pesagem (VICENTINI, 2009 e SMITHA et al., 2009).

$$\Delta M = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (16)$$

Sendo  $\Delta M$  o coeficiente de absorção de água;  $M_u$  a massa da membrana úmida e  $M_s$  a massa da membrana seca.

#### 4.5.7 Capacidade de troca iônica (IEC)

A IEC ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) indica o número de sítios ativos para a troca de prótons, a qual é determinada pelo método de titulação convencional. Inicialmente, as membranas foram secas em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  até massa constante, posteriormente permaneceram imersas em uma solução de  $2\text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl por 24 h. A solução foi titulada com solução de  $0,005\text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH e como indicador foi utilizada a fenolftaleína (1%), sendo realizada em triplicata (VICENTINI, 2009). O valor da IEC foi calculado pela EQUAÇÃO 17.

$$IEC = \frac{0,005 \times 1000 \times V_{NaOH}}{m_d} \quad (17)$$

Onde, IEC é a capacidade de troca iônica ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ),  $V_{NaOH}$  (L) o volume de solução de NaOH consumido na titulação e  $m_d$  (g) a massa da membrana seca.

#### 4.5.8 Condutividade protônica ( $\text{S.cm}^{-1}$ )

A condutividade protônica das amostras foi determinada usando uma estação de testes (estaçãoteste\_RSI) descrita em Paganin et al. (1997) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP) e um potenciostato Pgstat 30 Autolab (Eco Chemie) munido de Analisador de Resposta em Frequência (FRA).

A condutividade elétrica foi determinada por meio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As membranas foram posicionadas nos portas-amostra em contatos com o catalisador de platina e os terminais conectados ao analisador de frequência. Para essa análise a frequência foi

variada de 1MHz a 0,1 Hz na temperatura de 25 °C com os gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> umidificados.

Os valores de resistência das membranas foram determinados a partir dos diagramas de Nyquist, onde Z' (eixo x) é a resistividade do material (R) e a componente imaginária (Z'', eixo y) é zero, para cada frequência. A condutividade protônica ( $\sigma = S \cdot \text{cm}^{-1}$ ) foi calculada a partir da EQUAÇÃO 18 (PAGANIN, et al., 1998).

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A} \quad (18)$$

Sendo, L, A e R a distância entre os eletrodos (cm), área da membrana (cm<sup>2</sup>) e resistência ( $\Omega$ ), respectivamente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

#### 5.1.1 Titulação condutimétrica e Massa molar – Determinação de GD e Mv

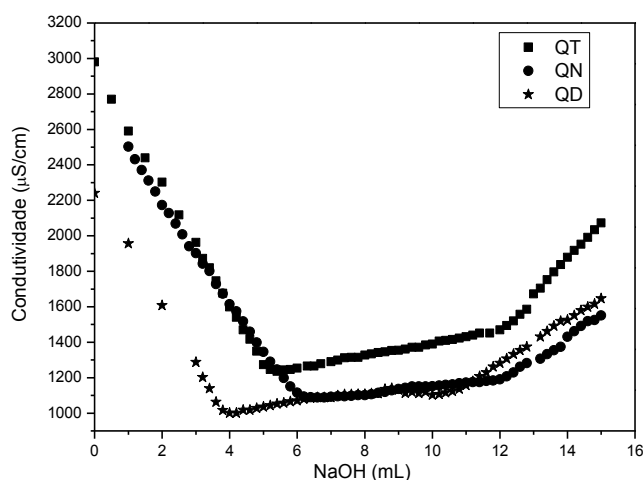
A curva de titulação condutimétrica para a obtenção do GD pode ser observada na FIGURA 24. Assim como descrito por Santos et al. (2003) o primeiro ramo linear representa a neutralização do ácido clorídrico, o segundo a neutralização dos prótons dos grupos aminos e, o terceiro o excesso de base.

Os dois pontos de inflexão observados na figura representam o volume de base necessário para neutralizar os grupos aminos protonados da quitosana (SANTOS et al., 2003), sendo o GD médio calculado (EQUAÇÃO 12) para QD 92%, QN 86% e QT de 83%.

Neste contexto, o resultado de Mv para QN é de 32,0 kDa, QT 27,8 kDa, as quais podem ser consideradas de baixa massa molar, sendo esta faixa entre 0 a 100 kDa. Ou seja, existem mais grupos aminos livres disponíveis para modificações físico-químicas.

Já para QD, não foi possível determinar a Mv, pois a reação de desacetilação provocou a despolimerização excessiva da quitosana, impedido sua quantificação pelo método de viscosidade intrínseca.

FIGURA 24 - CURVA DE TITULAÇÃO CONDUTIMÉTRICA



## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

A variação dos volumes adicionados inicialmente resultaram em membranas com espessuras variadas, como pode ser observado na TABELA 3.

Para a obtenção das membranas, foram dissolvidas 1,3 % (m/V) de quitosana QN em solução de ácido acético 15 % (V/V). Porém, quando o mesmo foi realizado com QT, não houve a formação dos filmes, provavelmente devido a menor Mv de QT em relação a QN, sendo necessário elevar tal diluição para 3,3 % (m/V). Tal modificação permitiu a formação de membranas, como pode ser observado na FIGURA 25.

Já para as membranas de QD a baixíssima Mv provavelmente impediu a formação dos filmes, o que pode ser atribuído à despolimerização excessiva da quitosana, reduzindo a viscosidade da solução, impedindo que ocorresse a organização das cadeias do biopolímero que formam a membrana.

TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS MEMBRANAS

| Membrana | Vol. utilizado na preparação da membrana (mL) | Conc. de quitosana (g/mL) | Espessura $\mu\text{m}$ ( $\pm 1$ ) | AUTOR           |
|----------|---|---------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| MP1      | 20  | 0,033                     | 40                                  |                 |
| MP2      | 25  | 0,033                     | 50                                  |                 |
| MP3      | 30  | 0,033                     | 100                                 |                 |
| MP4      | 35  | 0,033                     | 117                                 |                 |
| QN       | 40  | 0,013                     | 55                                  |                 |
| MQB04    | 40  | 0,013                     | 47                                  | LUPATINI (2016) |

FIGURA 25 – MEMBRANAS DE QUITOSANA QT



### 5.2.1 Absorção de água

Na TABELA 4 e FIGURA 26 são observados os resultados de absorção de água das membranas MP1, MP2, MP3, MP4 e QN. O efeito da reticulação sobre a estrutura da quitosana pode ser notado neste ensaio, pois os entrecruzamentos dos grupos sulfônicos com as cadeias da quitosana impedem que a membrana sofra grande variação dimensional, devido à entrada de moléculas de água na estrutura (SMITHA et al., 2008; PERLES, 2008).

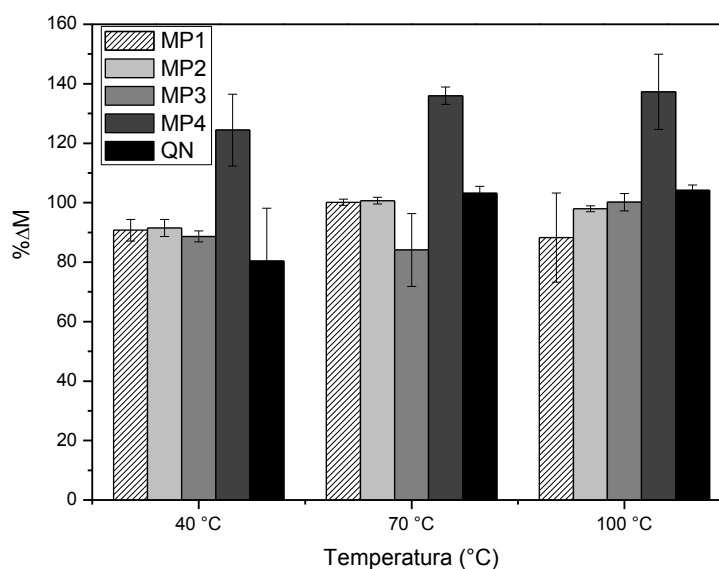
Segundo Perles (2008) a temperatura é capaz de influenciar a condutividade protônica, devido à expansão dos poros e canais das membranas, a qual permitiria a entrada excessiva de água. Este comportamento é claramente observado, principalmente para a MP4, a qual apresentou maior espessura e maior  $\Delta M$ . Este resultado sugere também que MP4 pode conter estrutura mais amorfa que as demais, uma vez que este tipo de conformação pode absorver mais água e conduzir melhor os prótons (AGUIAR et al., 2012).

Porém, nota-se que a diferença na absorção de 40 °C para 70 °C, foi maior do que de 70 °C para 100 °C. Este comportamento provavelmente ocorre quando o  $\Delta M$  atinge um limite, variando de acordo com a espessura da membrana. Isto pode ser notado em todas as amostras, uma vez que não houve variação significativa na absorção de cada membrana individualmente. O mesmo foi observado por Dimitrova et al. (2002), como exemplificado no item 3.3.3.

Todas as membranas apresentaram menor  $\Delta M$  em relação àquelas estudadas por LUPATINI (2016), o que provavelmente se deve a maior efeito da reticulação sobre as membranas com menor massa molar. Mesmo QN sendo diferente das MPs, ambas as quitosanas utilizadas neste estudo apresentaram  $M_v$  menor do que as estudadas pelo autor.

TABELA 4 - ABSORÇÃO DE ÁGUA ( $\Delta M$  %)

| Membrana   | (% $\Delta M$ ) | DESV. PAD. ( $\pm$ )     | (% $\Delta M$ ) | DESV. PAD. ( $\pm$ )     | (% $\Delta M$ ) | DESV. PAD. ( $\pm$ )      |
|------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|---------------------------|
|            | 40 °C           | (% $\Delta M$ )<br>40 °C | 70 °C           | (% $\Delta M$ )<br>70 °C | 100 °C          | (% $\Delta M$ )<br>100 °C |
| <b>MP1</b> | 90,73           | 3,64                     | 100,13          | 1,04                     | 88,23           | 14,99                     |
| <b>MP2</b> | 91,46           | 2,86                     | 100,65          | 1,12                     | 97,96           | 1,027                     |
| <b>MP3</b> | 88,66           | 1,82                     | 84,10           | 12,23                    | 100,18          | 2,90                      |
| <b>MP4</b> | 124,39          | 12,09                    | 135,98          | 2,95                     | 137,31          | 12,66                     |
| <b>QN</b>  | 80,39           | 17,72                    | 103,16          | 2,37                     | 104,19          | 1,77                      |

FIGURA 26 - ABSORÇÃO DE ÁGUA ( $\Delta M$  %)

### 5.2.2 Espectroscopia no Infra-vermelho (FTIR)

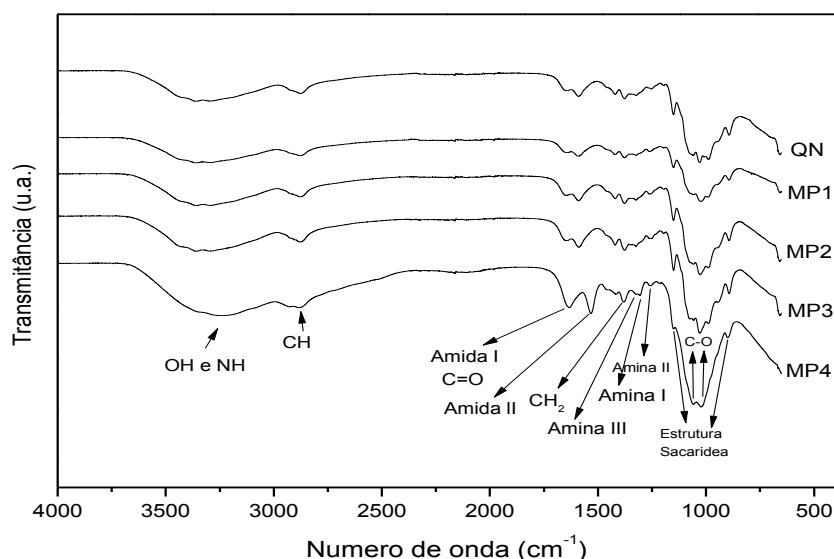
Assim como o observado por Lupatini (2016); Vicentini (2009), a reticulação não exerceu influência significativa nos grupos funcionais característicos das membranas de quitosana (FIGURA 27), sendo estes semelhantes entre si.

Tais bandas estão localizadas em: 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  deformação axial dos grupos hidroxila e amina; 2940-2867  $\text{cm}^{-1}$  estiramento C-H; 1641  $\text{cm}^{-1}$  amida I, devido ao estiramento da carbonila e 1556  $\text{cm}^{-1}$  relacionado a amida II, devido as vibrações no plano da ligação NH e ao estiramento CN; 1411  $\text{cm}^{-1}$  estiramento  $\text{CH}_2$  e/ou  $\text{CH}_3$ ; 1326, 1256 e 1374  $\text{cm}^{-1}$  estiramentos da amina I, II e III, respectivamente;

1089 e 1035  $\text{cm}^{-1}$  estiramento C-O-C ou COH; 895  $\text{cm}^{-1}$  deformação do CH fora do plano (VICENTINI, 2009; DANCZUNK, 2007).

No entanto, nota-se que para MP4 o estiramento da banda OH e NH é mais alargado e, o estiramento C-OH, Amida I e C=O, Amida II, Amina I e Amina III mais definidos. Assim como o observado por Vijayalekshmi e Khastgir (2017) e Vicentini (2009), estes estiramentos podem ser atribuídos ao efeito da reticulação na cadeia da quitosana, deixando a membrana mais reticulada, protonando os grupos  $-\text{NH}_2$ , provocando mudanças na estrutura.

FIGURA 27– ESPECTROS DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA



### 5.2.3 Difração de Raios X (DRX)

De acordo com Arantes et al., (2014), os picos característicos da quitosana são observados em aproximadamente  $10^\circ$ , os quais correspondem aos planos (010) atribuídos a cristais de natureza ortorrômbica derivados da estrutura  $\alpha$ -quitina, e em  $20^\circ$  correspondentes aos planos (110) e (020).

De acordo com os difratogramas da FIGURA 28, as amostras MP1, MP2, MP3 e QN são semelhantes, apresentando banda larga entre  $20$  e  $45^\circ$  com picos de maior intensidade em  $20^\circ$ , e para MP4 e QN um pico em  $10^\circ$ . O mesmo foi observado por Lupatini (2016) onde o maior ruído no sinal de resposta, possivelmente pode ser atribuído ao caráter semicristalino, onde o grau de cristalinidade foi de 17,6% para MP1, 20,7% para MP2 e 20,6% para MP3.

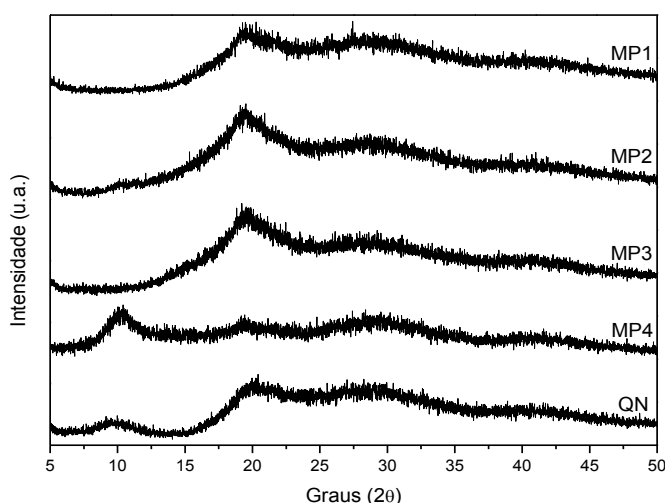
Já para MP4 é claramente observada a redução de intensidade do pico em  $20^\circ$ , o que segundo Vicentini (2009), pode ser devido a diminuição das distâncias interatômicas do polímero com o reticulante, fazendo com que as cadeias se tornem menos organizadas, e predominantemente mais amorfas, o que reflete diretamente na absorção de água e condutividade protônica. No entanto, não foi possível quantificar o grau de cristalinidade de MP4 e QN.

Outro fator relevante é a espessura das membranas. No caso das MPs, quanto mais volume de solução de quitosana foi adicionado, maior foi a espessura da membrana. Sendo assim, a velocidade de secagem varia de acordo com a espessura, mesmo que todas as amostras tenham sido submetidas ao mesmo tratamento térmico, fazendo com que a organização das moléculas na rede tenham sido diferentes, já que membranas mais espessas levam mais tempo para secar. Este fator pode ter influenciado a morfologia semicristalina das membranas, assim como o observado por ARANTES et al., (2014) com amostras de quitosana em pó.

Adicionalmente, se comparadas apenas as membranas MP de 1 a 3, nota-se que membranas mais espessas (MP3) foram também as mais cristalinas, sendo que estas apresentam menores valores de condutividade, tanto pela cristalinidade, devido a menor capacidade de hidratação, quanto pela maior dificuldade do próton permear a espessura da membrana.

O efeito da reticulação também pode ter influenciado os resultados, uma vez que maiores concentrações de ácido reticulante resultam em domínios hidrofílicos bem definidos, aumentando a condutividade dos prótons (SHINA et al., 2014).

FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA MEMBRANAS DE QUITOSANA



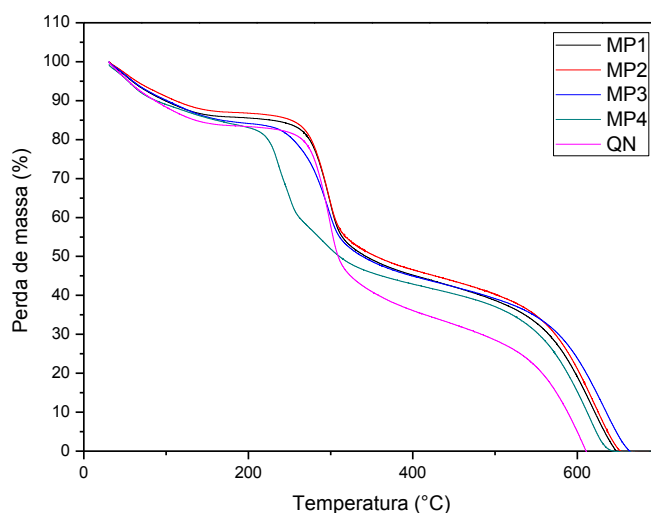
#### 5.2.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

O termograma característico da quitosana geralmente apresenta dois estágios de degradação, iniciando com a desidratação entre 50 a 130 °C, seguida da decomposição das cadeias de quitosana entre 210 a 310 °C (VICENTINI, 2009; ARANTES et al., 2014).

No termograma da FIGURA 29 nota-se o aumento da temperatura inicial de desidratação entre 200 a 300 °C, e o segundo estágio entre 500 e 600 °C, evidenciados pelo diagrama de DTG (FIGURA 32). Observa-se que a diferença de espessura entre as membranas MP1, MP2 e MP3 não influenciou diretamente na decomposição das amostras, enquanto que MP4 apresentou maior perda de massa no primeiro estágio, o que segundo Osifo e Masala (2010), sugere que a membrana tem maior capacidade de hidratação resultando em maior perda de massa. Já QN apresentou maior decomposição no segundo estágio, o que segundo Vijayalekshmi e Khastgir (2017), pode ser atribuído à decomposição do SO<sub>4</sub> do reticulante.

Membranas de quitosana modificadas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reportado por Osifo e Masala (2010), também apresentaram decomposição nesta faixa de temperatura, enquanto que membranas compósitas com peneira molecular de Vicentini (2009) degradaram-se na faixa de 250 a 350 °C. Isso sugere que as amostras analisadas apresentam boa estabilidade térmica, o que é desejável para utilização em células a combustível de maior temperatura de operação.

FIGURA 29 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA



Nota: Taxa de aquecimento constante de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob um fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>

### 5.2.5 Teste de degradação química

O teste qualitativo de degradação química das membranas pode ser observado nas FIGURAS 30 e 31 a seguir. Observa-se que todos os testes modificaram as amostras, resultando em cavidades, onde maiores tempos e concentração de peróxido, resultaram em maior degradação. Nota-se também a presença de trincas, o que pode ser devido ao ressecamento das membranas que estão sob vácuo no momento da análise.

Observa-se que as amostras mais espessas (MP3, MP4 e QN) aparentemente foram mais degradadas do que MP1 e MP2. O mesmo pôde ser observado em degradação acelerada por troca de íons em membranas Nafion® reportado por Fernandes (2009). Segundo o autor, a progressão da degradação pode levar a diminuição da espessura e redução da durabilidade. Outro fator que também pode ter influenciado, pode estar associado ao estresse mecânico, devido a maior capacidade de sorção e dessorção das membranas mais espessas, absorvendo também, mais íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> em sua estrutura.

As amostras submetidas ao tratamento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (V/V) por 12 e 24 h, sofreram rompimento no momento da lavagem. Como exemplificado no item 3.3.4, para o Nafion®, a decomposição radicalar inicia-se pela degradação dos grupos -SO<sub>3</sub>H (CURTIN et al., 2004) o que, para membranas de quitosana, pode sugerir que o agente reticulante tenha se decomposto, degradando também as cadeias do biopolímero.

A partir das imagens observadas acima, observa-se que o efeito do ataque químico do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi negativo às membranas de quitosana. Porém, em condições normais de operação em uma CaC, as membranas não sofreriam ataque severo, já que espera-se concentrações peróxido na ordem de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-6</sup> (Kurniawana et al., 2013).

FIGURA 30 - AMOSTRA DE MEMBRANA DE QUITOSANA APENAS RETICULADA (BRANCO)

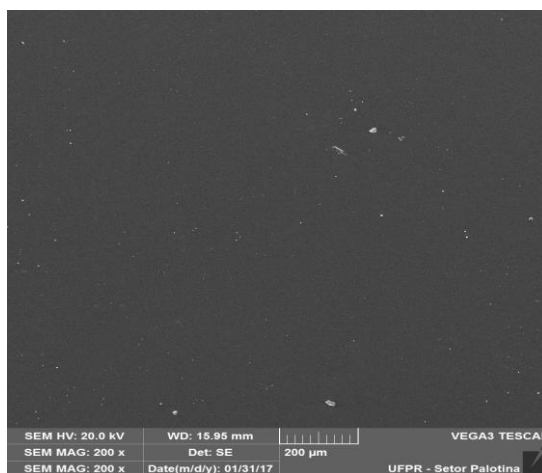
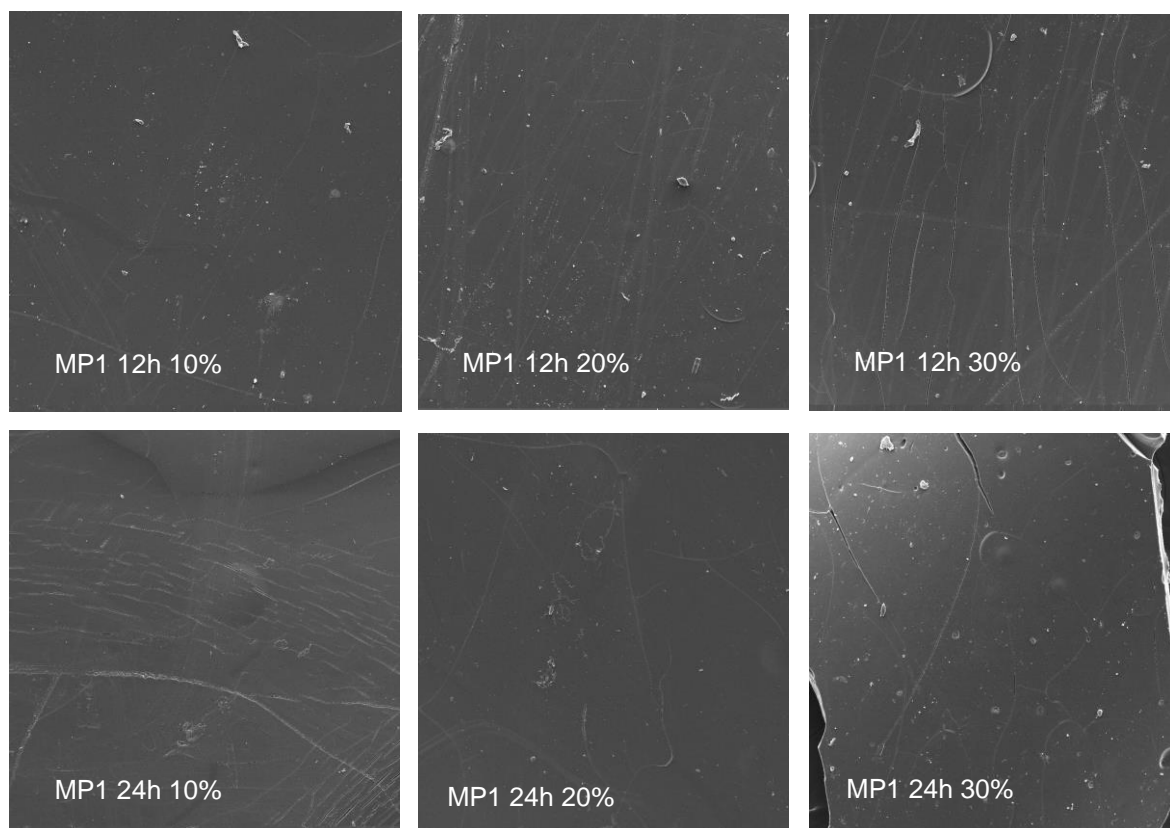
FIGURA 31 - MEV DAS MEMBRANAS. TRATAMENTO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10, 20 E 30% POR 12 E 24 h

FIGURA 31 - MEV DAS MEMBRANAS. TRATAMENTO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10, 20 E 30% POR 12 E 24 h

Continuação

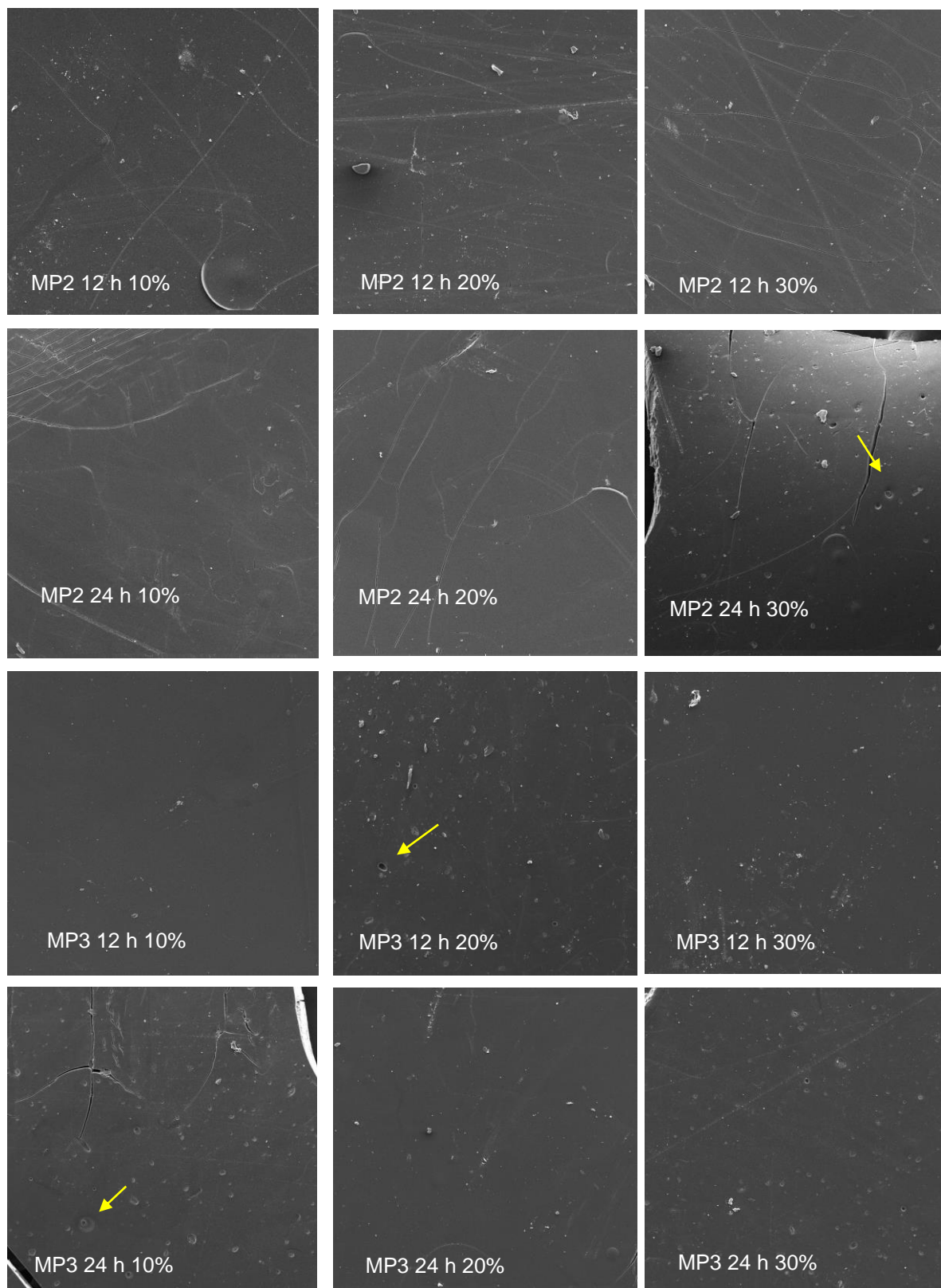
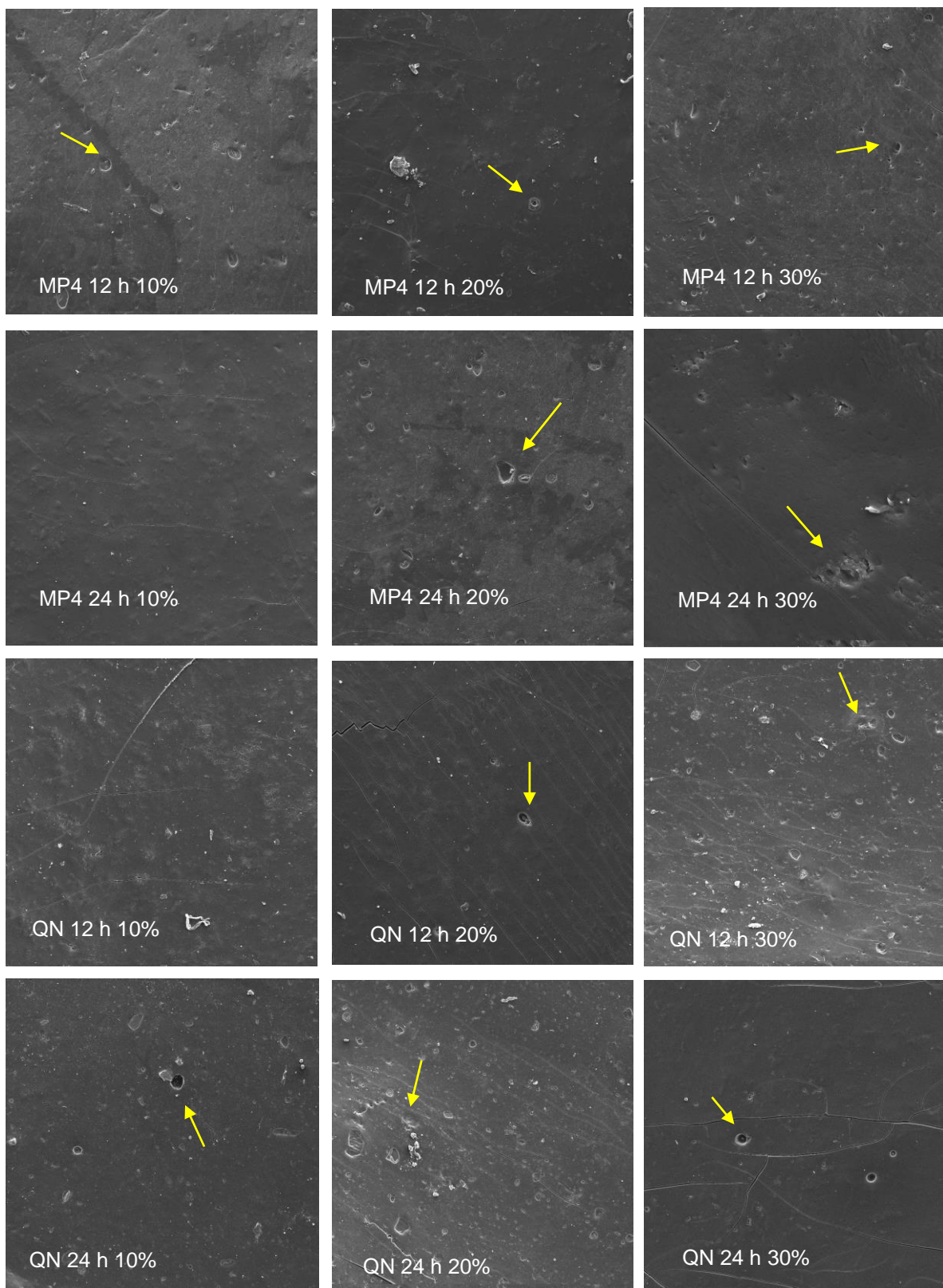


FIGURA 31 - MEV DAS MEMBRANAS. TRATAMENTO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10, 20 E 30% POR 12 E 24 h.

Continuação e conclusão



### 5.2.6 Condutividade protônica, espessura e IEC

Como o exemplificado no diagrama de Nyquist (ANEXO I), a resistência é dependente da espessura, onde membranas mais espessas são mais resistentes e menores condutoras, e vice-versa. Assim, a partir da EQUAÇÃO 18 obteve-se resultados de condutividade de  $2,0 \cdot 10^{-4}$  a  $8,5 \cdot 10^{-4}$  para MPs, como o observado na TABELA 5 e FIGURA 32. Já para QN, a resistividade foi a menor entre as amostras estudadas, sendo também o melhor resultado de condutividade.

Como o observado por Tsampas et al (2006) e Dimitrova et al. (2002), a condutividade aumenta com a espessura. No entanto, não houve linearidade no aumento da condutividade com o aumento da espessura nas membranas da série MP. Isso pode ser atribuído a morfologia das membranas, principalmente para MP2 e MP3, que apresentaram maior cristalinidade e menor absorção de água, refletindo no aumento da resistividade da membrana e reduzindo a condutividade.

Já MP4 apresentou maior espessura e condutividade. Estes resultados provavelmente se devem a conformação predominantemente amorfa da membrana em relação às demais MPs, o que segundo Aguiar et al., (2012) materiais amorfos são mais interessantes para aplicação em CaC, por possuírem maior condutividade que materiais semicristalinos.

Na pesquisa realizada por Lupatini (2016) acreditava-se que a obtenção de um material com maior GD implicaria em maior número de grupos amina livres, que agem como uma base de Lewis doando o próton que estava ligado à estrutura, aumentando a condutividade.

No entanto, ao comparar as MPs com as amostras estudadas pelo autor, as quais apresentavam GD 76% e Mv 67 kDa, observa-se que o GD 83% e Mv 27 kDa das MPs, não foram capazes de aumentar a condutividade. Segundo WAN et al., (2003) o maior GD e menor Mv, resultam em maior cristalinidade da quitosana. Isso acontece devido a aumento das interações de hidrogênio entre as cadeia do polímero, modificando a organização das moléculas que formam estruturas semicristalinas, impedindo a entrada de água e diminuindo a condutividade, já que uma é dependente da outra.

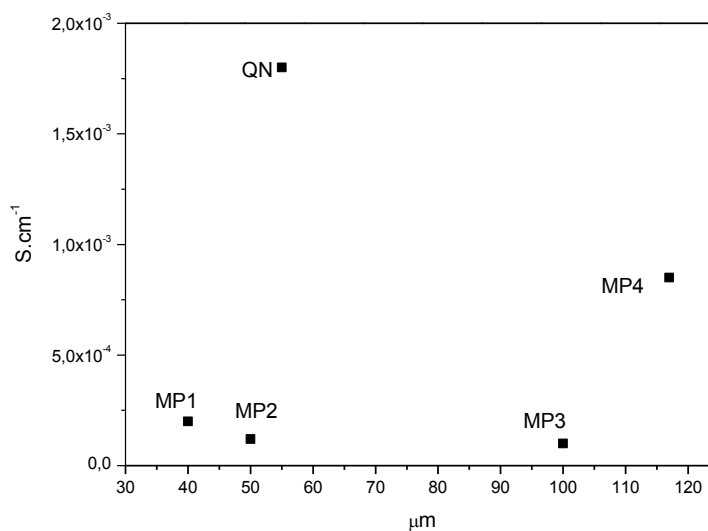
O contrário observa-se entre QN e MPs. Mesmo QN apresentando maior GD, a Mv também foi maior, o que provavelmente pode ter influenciado na estrutura da membrana e na melhora da condutividade.

Comparando QN com as membranas estudadas por Lupatini (2016), mesmo ambas sendo obtidas nas mesmas condições e adicionado o mesmo volume de solução nos moldes, a diferença de GD (86%) e Mv (32 kDa), resultaram em maior espessura e menor condutividade. Este fato também pode ter sido resultado da cristalinidade da quitosana, como explicado anteriormente.

TABELA 5 - CONDUTIVIDADE PROTÔNICA, ESPESSURA, IEC, Mv E GD

| Membrana | Condutividade<br>(S.cm <sup>-1</sup> )<br>25°C | Espessura<br>(μm ±1) | IEC<br>(mmol/L) | Mv<br>(kDa) | GD<br>(%) | AUTOR              |
|----------|--|----------------------|-----------------|-------------|-----------|--------------------|
| MP1      | 2,0.10 <sup>-4</sup>                           | 40                   | 0,023           | 27,8        | 83,9      | LUPATINI<br>(2016) |
| MP2      | 1,2.10 <sup>-4</sup>                           | 50                   | 0,032           | 27,8        | 83,9      |                    |
| MP3      | 1,0.10 <sup>-4</sup>                           | 100                  | 0,048           | 27,8        | 83,9      |                    |
| MP4      | 8,5.10 <sup>-4</sup>                           | 117                  | 0,008           | 27,8        | 83,9      |                    |
| QN       | 1,8.10 <sup>-3</sup>                           | 55                   | 0,062           | 32,0        | 86,0      |                    |
| MQB04    | 4,9.10 <sup>-3</sup>                           | 47                   | 0,077           | 63,1        | 76,0      |                    |

FIGURA 32- CONDUTIVIDADE X ESPESSURA - MPs



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os valores de GD e Mv das quitosanas QN (83,9% e 27,8 kDa) e QT (86,0% e 32,0 kDa) foram muito próximos. Porém, ao comparar com a quitosana estudada por Lupatini (2016), maior GD e menor Mv, resultaram em menores condutividades, assim como descrito na literatura.

Diferentes morfologias e espessuras foram observadas, sendo que membranas mais espessas foram também as mais cristalinas, resultando em diferentes condutividades, sendo  $2,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $8,5 \cdot 10^{-4}$  e  $1,8 \cdot 10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> para MP1, MP2 MP3, MP4 e QN respectivamente.

A existência dos grupos característicos da estrutura polimérica da quitosana e suas alterações oriundas da reticulação foram observados principalmente para membrana MP4.

Os estágios de degradação característicos das membranas de quitosana, estão estes entre 200 a 300°C e 500 a 600°C, sendo estas membranas ideais para aplicação em CaCs do tipo PEM de alta temperatura.

O ataque químico à estrutura da membrana foi evidenciado, resultando em cavidades e trincas em elevadas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Porém, estas possivelmente resistiriam a condições de operação em PEM, já que são esperadas baixíssimas concentrações de peróxido.

A desacetilação da quitosana QT resultou em um polímero de elevado GD e baixíssima Mv (QD). Porém, tal efeito pode ter impedido a formação da membrana devido à degradação excessiva do polímero.

## REFERÊNCIAS

ADACHI, M. **Proton exchange membrane fuel cells: water permeation through Nafion® membranes**. 2010. 189 f. Tese (Doutorado em Filosofia). Simon Fraser University, Burnaby - Canadá, 2010.

AGUIAR, K. R.; BATALHA, G. P.; PEIXOTO, M.; RAMOS, A.; PEZZIN, S. H. Produção de membranas híbridas zirconizadas de SPEEK/Copolissilsesquioxano para aplicação em células a combustível do tipo PEM. **Polímeros**, v. 22, p.453 – 459, 2012.

AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, p. 189 – 197, 2007.

ANDRADE, A. B. **Desenvolvimento de conjuntos eletrodo-membrana- eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) por impressão à tela**. 2008. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ARANTES, M. K.; KUGELMEIER, C. L.; CARDOSO-FILHO, L.; MONTEIRO, M. R.; OLIVEIRA, C. R.; ALVES, H. J. Influence of the Drying Route on the Depolymerization and Properties of Chitosan. **Polymer Engineering and Science**, 2014.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. de. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da carcinicultura. **Revista Brasileira Agrociência**. vol. 14, n. 1, p. 91-100, 2008.

BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J; SANTANA, C. C. Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 1 – 7, 1999.

BONIFÁCIO, R. N. Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para célula a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela. 2010. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2010.

CAMPANA - FILHO, S. P.; BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L. Extração, estruturas e propriedades de  $\alpha$  e  $\beta$  quitina. **Química Nova**, v. 30, p. 644-650, 2007.

CARPINÉ, D.; DAGOSTIN, J. L. A.; BERTAN, L. C.; MAFRA, M. R. Development and characterization of soy protein protein isolate emulsion-based edible films with added coconut oil for olive oil packaging: barrier, mechanical, and thermal properties. **Food Bioprocess Technol**, v. 8, p. 1811 – 1823, 2015.

CURTIN, D. E.; LOUSENBERG, R. D.; HENRY, T. J.; TANGEMAN, P. C.; TISACK, M. E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. **Journal of Power Sources**, v. 131, p. 41-48, 2004.

CHOU, J.; McFARLAND, W.; METIU, H. Electrolithographic Investigations of the Hydrophilic Channels in Nafion Membranes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n° 8, p. 3252-3256, 2005.

DELUCA, N. W.; ELABD, Y. A. Polymer Electrolyte Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell: A Review. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 44, p. 2201–2225, 2006.

DANCZUK, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

DRESCH, M. A. Síntese e caracterização eletroquímica de membranas híbridas Nafion-SiO<sub>2</sub> para aplicação como eletrólito polimérico em células a combustível tipo PEM. 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Estadual Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

DIMITROVA, P.; FRIEDRICH, K. A.; VOGT, B.; STIMMING, U. Transport Properties of Ionomer Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol.532, Inssue 1-2, p. 75-93, 2002.

FERNANDES, A. C. Estudo do desempenho e degradação de catalisadores e membranas em células a combustível de eletrólito polimérico. 2009. 115 f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Química). Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

FRANCHI, T. P. Utilização de Células a Combustível Tipo PEM como Alternativa na Geração de Auxiliar em Instalações Elétricas de Grande Porte. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia elétrica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2009.

GALLO, J. M. R. Síntese de carbonos cerâmicos mesoporosos para aplicação como eletrodos em células a combustível a metanol direto. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

GONSALVES, A. A.; ARAUJO, C. R. M.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, p. 1215-1223, 2011.

KASAAI, M. R. Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 477–488, 2007.

KUMAR, R.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. Synthesis and characterization of novel water soluble derivative of Chitosan as an additive for

polysulfone ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**. vol. 440, p. 140-147, 2013.

KURNIAWAN, D.; ARAI, H.; MORITA, S.; KITAGAWA, K. Chemical degradation of nafion ionomer at a catalyst interface of polymer electrolyte fuel cell by hydrogen and oxygen feeding in the anode. **Microchemical Journal**. vol. 106, p. 384-388, 2013.

LAMY, C.; JONES, D. J.; COUTANCEAU, C.; BRAULT, P.; MARTEMIANOV, S.; BULTEL, Y. Do not forget the electrochemical characteristics of the membrane electrode assembly when designing a Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack. **Electrochimica Acta, Elsevier**, v. 56, p.10406-10423, 2011.

LINARDI, M. Introdução a Ciencia e Tecnologia de Células a Combustível. São Paulo: Artliber, 2010, p. 63.

LIU, L.; CHEN, W. LI, Y. Na overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis. **Journal of Membrane Science**. v. 504, p. 1-9, 2016.

LOSER, N. Desenvolvimento de membranas mistas a base de Poli(Indeno) Sulfonato e PVA reticulado com objetivo de aplicação em célula a combustível tipo PEM. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

LUPATINI, K. N. Desenvolvimento de membranas de quitosana para aplicação em célula a combustível. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Energia na Agricultura), Universidade Estadual do Paraná, 2016.

MA, J.; SAHAI, Y. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. **Carbohydrate Polymers**. Vol, 92, Inssue 2, p. 955-975, 2013.

MARQUES, J. S.; CHAGAS, J. A. O. D.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R. Comparing homogeneous and heterogeneous routes for ionic crosslinking of chitosan membranes. **Reactive and Functional Polymer**. v. 103, p. 156-161, 2016.

MATOS, B. R. de. Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos Nafion-TiO<sub>2</sub> para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Estadual Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

NEVES, A. C.; SCHAFFNER, R. A.; KUGELMEIER, C. L.; WIEST, A. M.; ARANTES, M. K. Otimização de processos de obtenção de quitosana a partir de resíduo da carcinicultura para aplicações ambientais. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 2, p. 34 – 47, 2013.

OLIVEIRA, P. N. de. Membrana de polieletrólito com características de condução protônica: Obtenção, caracterização e avaliação da eficiência em célula a combustível. 2012. 143 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

OSIFO, P. O.; MASALA, A. Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) applications with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modified chitosan membrane. **Journal of Power Sources**. v. 195, Inssue 15, p. 4915-4922, 2010.

PAGANIN, V. A.; OLIVEIRA, C. L. F.; TICIANELLI, E. A.; SPRINGER, T. E.; GONZALES, E. R. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3761 - 3766, 1998.

PERLES, C. J. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion<sup>®</sup> para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, nº 4, p. 281 – 288, 2008.

RAMÍREZ-SALGADO, J. Study of basic biopolymer as proton membranes for fuel cell systems. **Electrochimica Acta**. vol. 52, Inssue 11, p. 3766-3778, 2007.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MODENES, A. N.; SILVA, C. M. G.; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 482, p. 693–701, 2015.

SANCHES, C. Desempenho eletrocatalítico de eletrodos recobertos com filmes de quitosana frente a reação de redução de oxigênio em meio alcalino. 2009. 108 f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SANTORO, T. A. de B. Estudo tecnológico de células a combustível experimentais a membrana polimérica trocadora de prótons. 2004. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S.P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 242-249, 2003.

SILVA, D. E. S. L. Síntese e caracterização de membranas condutoras híbridas baseadas em poli (éter imida) para uso em célula a combustível. 2011. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SCHALENBACHA, M.; LUEKEA, W.; LEHNERTA, W.; STOLTENA, D. The Influence of Water Channel Geometry and Proton Mobility on the Conductivity Of Nafion<sup>®</sup>. **Electrochimica Acta**. vol. 214, p. 362-369, 2016.

SMITHA, B.; DEVI, A.; SRIDHAR, S. Proton-conducting composite membranes of chitosan and sulfonated polysulfone for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 33, Inssue 15, pag. 4138-4146, 2008.

TRINDADE, L. G. Membranas poliméricas para células a combustível: estudo de resinas trocadoras de íons combinadas a líquidos iônicos. 2015. 131 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

TSAMPAS, M. N.; PIKOS, A.; BROSDA, S.; KATSAOUNIS, A.; VAYENAS, C. G. The Effect of Membrane Thickness on the Conductivity of Nafion. **Electrochimica Acta**. vol. 51, Inssue 13, p. 2743-2755, 2006.

VICENTINI, D. S. Efeito da incorporação de peneiras moleculares, poli vinil álcool), montmorilonitas e dióxido de titânio em membranas de quitosana. Doutorado (Tese). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2009.

VIJAYALEKSHMI, V.; KHASTGIR, D. Eco-friendly methanesulfonic acid and sodium salt of dodecylbenzene sulfonic acid doped cross-linked chitosan based green polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**. vol. 523, Inssue 1, p. 45-49, 2017.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química nova na escola**, v.15, p. 18-34, 2002.

WAN, Y.; CREBER, K. A. M.; PEPPLEY, B.; BUI, V. T. Ionic conductivity of chitosan membranes. **Polymer**. v. 44, p. 1057-1065, 2003.

WANG, J.; ZHENG, X.; WU, H. ZHENG, B.; JIANG, Z.; HAO, X.; WANG, B. Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct metanol fuel cell. **Journal of Power Sources**. v. 178, Inssue 1, p. 9-19, 2008.

WATANABE, M.; SAKAIRI, K.; INOUE, M. An effect of proton conductivity in electrolyte membranes on cathode performances at polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Eletroanalytical Chemistry**. v. 375, Inssue 1-2, p. 415-418, 1994.

XIE, J.; BAN, S.; LIU, B.; ZHOU, H. A molecular simulation study of chemical degradation and mechanical deformation of hydrated Nafion membranes. **Applied Surface Science**. v. 362, p. 441-447, 2016.

## **SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com os resultados obtidos na realização deste trabalho, pode-se sugerir para trabalhos futuros, avaliar a faixa ideal de  $M_v$  para obtenção de membrana de quitosana, bem como, o estudo mais aprofundado na degradação das mesmas. Sugere-se ainda, ampliar a faixa de espessura e avaliar a influência do reticulante em membrana com maior  $GD$  e menor  $M_v$ .

## ANEXO 1 - DIAGRAMA DE NYQUIST

FIGURA 33 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – QN (a e b – repetições)

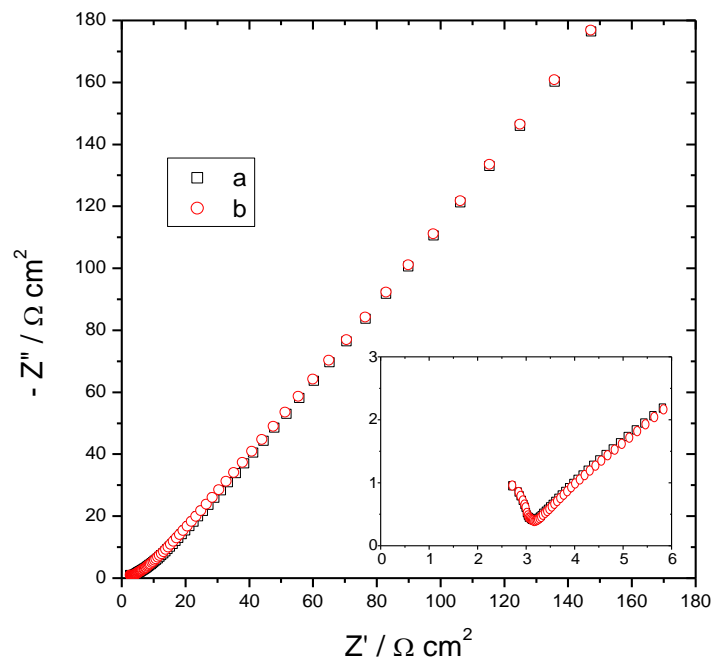


FIGURA 34 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – MP1 (a e b – repetições)

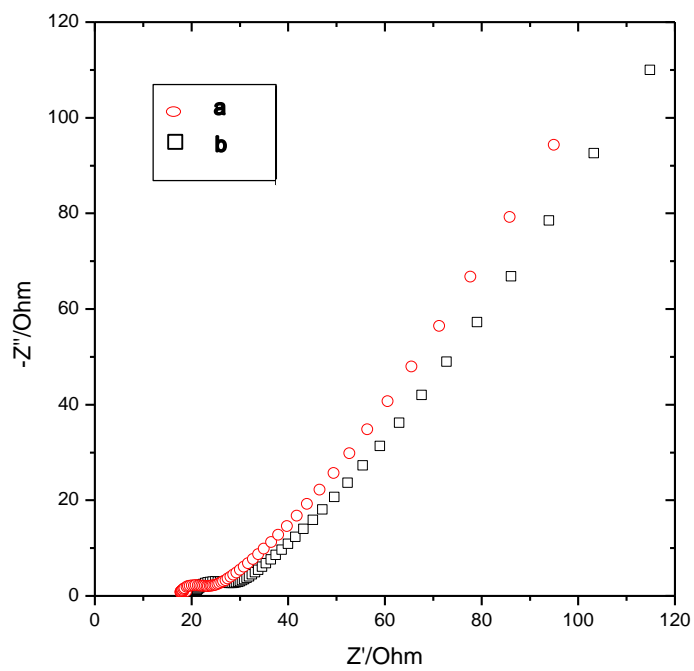


FIGURA 35 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – MP2

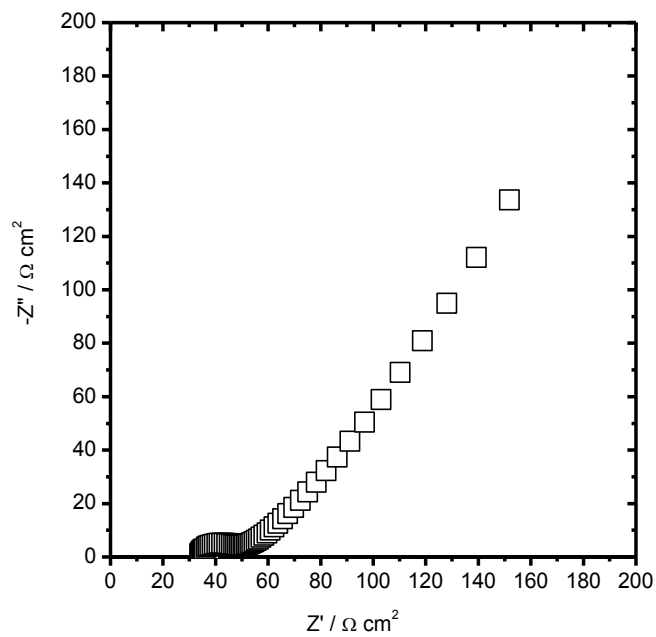


FIGURA 36 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – MP3

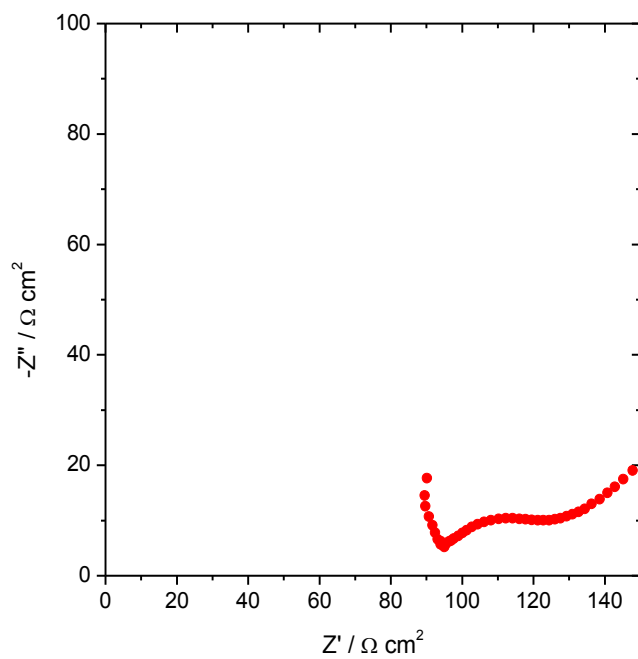


FIGURA 37 – DIAGRAMA DE NYQUIST – 25 °C – MP4

