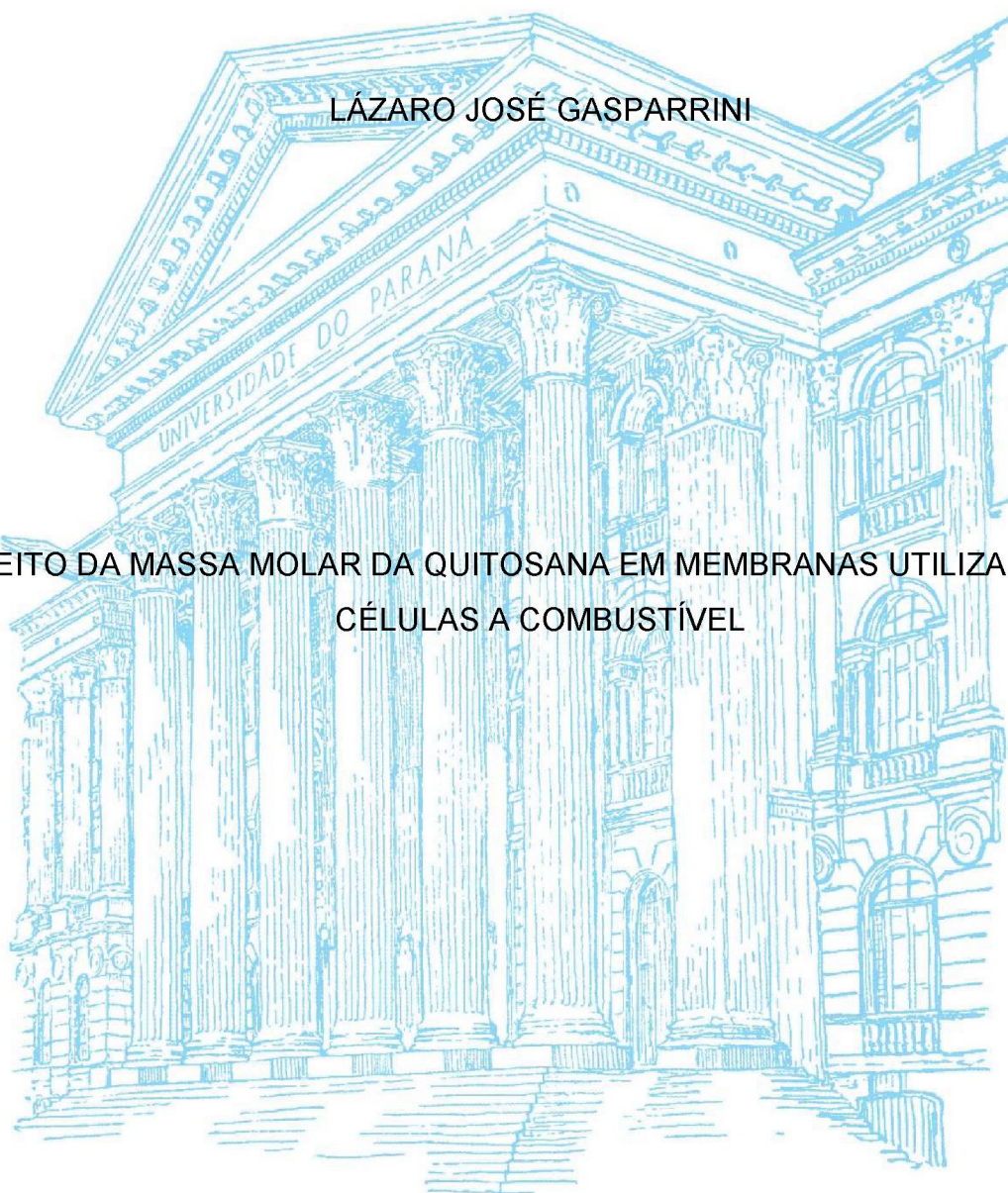


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LÁZARO JOSÉ GASPARRINI

EFEITO DA MASSA MOLAR DA QUITOSANA EM MEMBRANAS UTILIZADAS EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL



PALOTINA

2018

LÁZARO JOSÉ GASPARRINI

EFEITO DA MASSA MOLAR DA QUITOSANA EM MEMBRANAS UTILIZADAS EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

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

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo José Ferracin

PALOTINA

2018

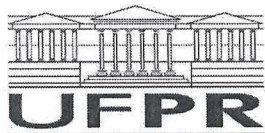
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G249 Gasparrini, Lázaro José
Efeito da massa molar da quitosana em membranas utilizadas em células a combustível / Lázaro José Gasparrini – Palotina. 2018. 83f.

Orientador: Helton José Alves
Coorientador: Ricardo José Ferracin
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Bioprodutos Agroindustriais.

1. Biopolímeros. 2. Quitosana. 3. Camarão. 4. Hidrogênio. 5. Células a combustível. I. Alves, Helton José. II. Ferracin, Ricardo José. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 620



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO TECNOLOGIAS DE
BIOPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em TECNOLOGIAS DE BIOPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **LÁZARO JOSÉ GASPARRINI** intitulada: **Efeito da massa molar da quitosana em membranas para uso em células a combustível**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

PALOTINA, 30 de Novembro de 2018.

HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

LUIS EVELIO GARCIA ACEVEDO

Avaliador Externo (UNILA)

RODRIGO SEQUINEL

Avaliador Externo (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo da minha vida, e não somente neste período de mestrado, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Aos meus pais, João e Conceição, minhas irmãs, Leila e Ligia, e a todos de minha família, agradeço por todo o amor, incentivo e apoio incondicional, durante toda a minha vida.

A minha mulher Ridiana e a meu filho João Gabriel, pelos bons momentos que vivemos e compreensão em minha ausência, amo muito vocês.

Ao Professor Dr. Helton José Alves pela amizade, orientação, dedicação, valiosos ensinamentos e confiança.

Ao Professor Dr. Ricardo José Ferracin, pela parceria e apoio do Parque Tecnológico Itaipu – FPTI.

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, Luciana Neves Ellendersen da UFPR, e ao Técnico Rafael Daves da UTFPR- Campus Toledo, pela realização de análises.

A todos os colegas do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis, pelo companheirismo e apoio durante o projeto e não poderia deixar de agradecer a todos pelos momentos de descontração durante os cafés da tarde.

Ao Laboratório de Catalise e Produção de Biocombustíveis da UFPR, ao curso de Pós-Graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, a UFPR – Setor Palotina e a todos os professores e secretárias que dê alguma forma contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal.

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 obrigado!

RESUMO

A utilização das Células a Combustível (CaC) vem ao encontro da busca por uma energia limpa segura e a preço acessível, nesse sentido estudos estão sendo realizados para viabilizar economicamente a utilização delas. Um dos principais componentes da CaC do tipo PEM é o eletrólito de troca protônica, atualmente o eletrólito comercialmente utilizado é o Nafion®, um polímero derivado do petróleo e de valor elevado. Alguns trabalhos já foram realizados visando utilizar a quitosana como eletrólito. A quitosana é um biopolímero derivado da quitina, a qual pode ser extraída da carapaça de crustáceos como por exemplo o camarão. Nesse sentido o presente trabalho buscou estudar o desempenho de membranas produzidas a partir de quitosana para utilização em células a combustível. Esse estudo buscou avaliar o efeito da massa molar viscosimétrica (Mv) e a espessura das membranas. As quitosanas utilizadas foram caracterizadas, para saber o Grau de Desacetilação (GD) e Mv. Foram produzidas membranas a partir de duas quitosanas com massas molares diferentes, e com duas espessuras diferentes para cada tipo de quitosana utilizada, todas foram reticuladas com H₂SO₄. As membranas produzidas foram avaliadas pelas técnicas de FTIR, DRX, propriedade mecânicas, absorção de água e condutividade protônica, visando a utilização delas como eletrólito condutor de prótons em CaC do tipo PEM. As análises de FTIR mostraram as bandas características da quitosana e o efeito da reticulação na estrutura das membranas, a partir das análises de DRX foram observadas as características amorfa das membranas, a partir dessa técnica foi possível observar que o caráter amorfo da membrana aumenta com o aumento da massa molar da quitosana utilizada para fazer a membrana, sendo que dentre as amostras analisadas a membrana H120, mais espessa, com maior massa molar e menor GD, se mostrou mais amorfa que as demais. Nas análises de resistência mecânica as membranas apresentaram bom desempenho sendo que a membrana H120 se destacou das demais com melhor desempenho entre as membranas estudadas, chegando a uma resistência a tração de 82 MPa, e elongação de ruptura de 81%. A absorção de água pela membrana é uma característica importante pois esta diretamente ligada aos mecanismos de condutividade protônica, a partir dos resultados obtidos evidenciou que membranas mais espessas absorveram uma porcentagem maior de água que membranas menos espessas. Nos testes de condutividade protônica a membrana H120 mostrou-se operante a uma temperatura de até 80°C, chegando a uma condutividade protônica de $9,5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, dentre as membranas avaliadas, esse é o valor de condutividade protônica mais próximo aos valores de condutividade apresentado por membranas comerciais, como o Nafion® que ficam em torno de $9,0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$. A partir desse estudo foi possível avaliar a influência da massa molar da quitosana referente ao desempenho das mesmas como eletrólito para CaC do tipo PEM, sendo que as membranas com quitosana de maior massa molar apresentaram os melhores resultados de resistência mecânica e condutividade protônica.

Palavras-chave: Biopolímeros, Quitosana, Camarão, Hidrogênio, Células a Combustível.

ABSTRACT

The use of fuel cells meets the demand for clean and safe energy at affordable prices. Studies are being conducted to turn them economically viable. One of the main components of the PEM-type fuel cell is the proton-exchange electrolyte, which nowadays is commercialized as Nafion®, a petroleum-derived polymer of high value. Some studies have been conducted using chitosan as an electrolyte. Chitosan is a biopolymer obtained from chitin, which is extracted from the skeletal structure of crustaceans, such as shrimp. This research studied the performance of membranes produced from chitosan and its use in fuel cells. It also evaluated the effect of the viscometry molar mass and the thickness of the membranes. The chitosan was characterized to acknowledge their degree of deacetylation, and viscometry molar mass. Membranes were produced from two chitosan with different molar mass and, with two different thicknesses for each type of chitosan, all cross-linked with H₂SO₄. The membranes produced were evaluated by FTIR, XRD, mechanical properties, water absorption and proton conductivity, with the purpose of using them as proton-conducting electrolyte in PEM-type fuel cells. The FTIR analysis showed the characteristic chitosan bands and the crosslinking effect on the membrane structure. From the XRD analysis, the amorphous characteristics of the membranes were observed and, from this technique, it was possible to observe that the amorphous character of the membrane increases with the increase in the molar mass of the chitosan used to make the membrane. Among the samples analyzed, the H120 membrane, thicker and with higher molar mass and lower degree of deacetylation, was proven more amorphous than the others. In the mechanical strength analysis, the membranes presented good performance. The H120 membrane presented best performance among the studied membranes, reaching a tensile strength of 82 MPa and break elongation of 81%. Water absorption through the membrane is an important characteristic because it is directly linked to the mechanisms of proton conductivity. The results showed that the thicker membranes absorbed a higher percentage of water than the thinner membranes. Regarding the proton conductivity tests, the H120 was operative at a temperature up to 80°C, reaching a proton conductivity of $9.5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$. Among the membranes evaluated, this value of proton conductivity is the closest to the conductivity value of commercialized membranes, such as Nafion®, which are around $9.0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$. From this study, it was possible to evaluate the influence of the molar mass from chitosan regarding its performance as an electrolyte for PEM-type fuel cells, on which the membranes with chitosan of higher molar mass presented the best results of mechanical resistance and proton conductivity.

Keywords: Biopolymers, Chitosan, Shrimp, Hydrogen, Fuel Cells.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: DIAGRAMA DE FUNCIONAMENTO DE UMA PEMFC.....	20
FIGURA 2: CURVA DE POLARIZAÇÃO TÍPICA DE UMA PEMFC	21
FIGURA 3: COMPONENTES DA MEA.....	22
FIGURA 4 : ESTRUTURA DO NAFION®	25
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DOS CLUSTERS NA MEMBRANA DE NAFION...	26
FIGURA 6 : MODELO MORFOLÓGICO DA MEMBRANA NAFION® HIDRATADA A 20%, SUGERIDO POR SCHIMDT-ROHR E CHEN, 2008.....	27
FIGURA 7: TRANSPORTE PROTÔNICO POR DIFUSÃO VEICULAR E DIFUSÃO ESTRUTURAL EM MEIO AQUOSO, MECANISMO DE GROTHUS .	28
FIGURA 8: CONDUTIVIDADE PROTÔNICA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NA MEMBRANA	29
FIGURA 9: CONDUTIVIDADE PROTÔNICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA....	31
FIGURA 10: RELAÇÃO ENTRE A ESPESSURA DA MEMBRANA E A CONDUTIVIDADE PROTÔNICA	32
FIGURA 11: VALORES DE CONDUTIVIDADE PROTÔNICA PARA MEMBRANAS DE NAFION EM DIFERENTES TEMPERATURAS E DIFERENTES ESPESSURAS.....	33
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO DAS UNIDADES 2-AMINO-2-DESOXI-D- GLICOPIRANOSE (GLCN) E 2 ACETAMIDO-2-DESOXI-D- GLICOPIRANOSE (GLCNAC)	33
FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA QUITINA E DA QUITOSANA.	34
FIGURA 14 ESQUEMA DE ENTRECruzAMENTO DA QUITOSANA COM H ₂ SO ₄	39
FIGURA 15: COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTRO DE FTIR DA QUITOSANA EM PÓ (-) E MEMBRANA DE QUITOSANA RETICULADA(-).	40
FIGURA 16: RESULTADOS DE CRISTALINIDADE (●) E ABSORÇÃO DE ÁGUA (□) PARA MEMBRANAS PRODUZIDAS A PARTIR DE QUITOSANA COM DIVERSAS MASSAS MOLARES.....	42
FIGURA 17: AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE PROTÔNICA DE MEMBRANAS COM DIFERENTES MASSA MOLAR, ANTES (●) E DEPOIS (■) DE 24 HORAS DE HIDRATAÇÃO.....	43

FIGURA 18: CRISTALINIDADE (□) E ABSORÇÃO DE ÁGUA (●) DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA COM GD DA QUITOSANA DE 70 Á 95%.....	44
FIGURA 19: COMPARAÇÃO ENTRE A ELONGAÇÃO NA RUPTURA (●) E A RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (□) COM A VARIAÇÃO DA MASSA MOLAR DA QUITOSANA.....	45
FIGURA 20: MOLDE DE TEFLON PARA MOLDAGEM DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA.....	49
FIGURA 21: SUPORTE PARA ESTIRAMENTO E SECAGEM DAS MEMBRANAS.....	51
FIGURA 22: GRÁFICOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA.....	58
FIGURA 23: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AS MEMBRANAS DE QUITOSANA H80, H120, M80 E M120.....	60
FIGURA 24: ELONGAÇÃO NA RUPTURA DAS MEMBRANAS M80, M120, H80 E H120.....	62
FIGURA 25: RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DAS MEMBRANAS M80, M120, H80 E H120.....	62
FIGURA 26 RESULTADOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS MEMBRANAS M80, M120, H80 E H120.....	64
FIGURA 27: GRÁFICO COMPARANDO A CONDUTIVIDADE PROTONICA COM A TEMPERATURA DE OPERAÇÃO.....	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	18
TABELA 2: CARACTERÍSTICAS E CÓDIGO DAS MEMBRANAS PREPARADAS	50
TABELA 3: VALORES DA ESPESSURA DAS MEMBRANS DE QUITOSANA PRODUZIDAS.....	57
TABELA 4: BANDAS DE ABSORÇÃO DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO E OS GRUPOS CORRESPONDENTES.....	58
TABELA 5: COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS NO PRESENTE TRABALHO E TRABALHOS SIMILARES.....	69

LISTA DE SIGLAS

AFC	-	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
Cac	-	Célula A Combustível
DMFC	-	Direct Methanol Fuel Cell
DRX	-	Difração De Raios X
FAO	-	Food And Agriculture Organization Of The Unite Nations
FTIR	-	Espectroscopia De Infravermelho
GD	-	Grau de Desacetilação
MCFC	-	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MEA	-	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
Mv	-	Massa Molar Viscosimétrica
NASA	-	<i>National Aeronautics And Space Administration</i>
PAFC	-	<i>Phosphoric Acid Cell</i>
PEM	-	<i>Pronton-Exchange Membrane</i>
PEMFC	-	<i>Proton-Exchange Membranse Fuel Cell</i>
SOFC	-	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	CÉLULA A COMBUSTÍVEL	17
3.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM	18
3.2.1	Funcionamento da PEMFC	19
3.2.2	Potencial da célula do tipo PEMFC	20
3.2.3	Componentes PEMFC	22
3.3	MEMBRANA POLIMÉRICA	23
3.3.1	Nafion®	24
3.4	QUITINA E QUITOSANA	33
3.4.1	Propriedades físicas e químicas da quitosana	36
3.5	MEMBRANAS DE TROCA PROTÔNICA PRODUZIDAS COM QUITOSANA	37
3.5.1	Efeito da reticulação nas membranas de quitosana	38
3.5.2	Efeito do Grau de desacetilação e massa molar da quitosana sobre as membranas	41
4	MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA	46
4.1.1	Titulação condutimétrica para determinação do grau de desacetilação (GD) ..	46
4.1.2	Medida da massa molar viscosimétrica (Mv)	47
4.2	PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS	48
4.2.1	Preparo da solução de quitosana	48
4.2.2	Moldagem e secagem das membranas	48

4.2.3	Neutralização e reticulação das membranas.....	50
4.2.4	Estiramento e secagem das membranas	50
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	51
4.3.1	Espessura	51
4.3.2	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	52
4.3.3	Difração de raios X (DRX)	52
4.3.4	Propriedades mecânicas	52
4.3.5	Absorção de água	53
4.3.6	Condutividade protônica.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA	55
5.1.1	Titulação condutimétrica.....	55
5.1.2	Massa molar viscosimétrica (Mv)	56
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	56
5.2.1	Espessura das membranas.....	56
5.2.2	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	57
5.2.3	Difração de raios X (DRX)	59
5.2.4	Propriedades mecânicas	61
5.2.5	Absorção de água	63
5.2.6	Condutividade Protônica	65
6	CONCLUSÕES	71
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIA	74
	APÊNDICE 1 – GRÁFICOS COM A CURVA DE TITULAÇÃO CONDUTIMÉTRICA DAS QUITOSANA DE MÉDIA E ALTA MASSA MOLAR.	79

APÊNDICE 2 – GRÁFICO COM OS VALORES DE VISCOSIDADE DAS QUITOSANAS DE MÉDIA E ALTA MASSA MOLAR	79
APENDICE 3 – TABELA COM OS VALORES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA	80
APÊNDICE 4 - DIAGRAMA DE NYQUIST NA TEMPERATURA 25, 40, 50, 60, 70, 80°C	80

1 INTRODUÇÃO

Durante a Assembleia Geral das Nações Unidas em 2015, foram desenvolvidos 17 objetivos para transformar o mundo, a agenda 2030. Entre os objetivos está: “assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível a energia para todos”. Nesse sentido diversos países como China, Estados Unidos, Rússia e a União Europeia, estão desenvolvendo planos de transição energética. (GIELEN *et al*, 2019)

Visando uma transição energética onde propicie a geração de energia renovável livre de CO₂, sustentável e principalmente confiável a todos, tem-se aumentado o interesse na Células a Combustível (CaC) devido principalmente a sua eficiência energética. As CaC são dispositivos que operam de forma similar a baterias, gerando energia elétrica a partir da energia química, uma das principais diferenças está na necessidade de alimentação contínua da CaC, sendo que ela pode gerar energia de forma ininterrupta desde que alimentada com os gases reagentes. (GIELEN *et al*, 2019)

As CaC têm despertado interesse para uso móvel e estacionário, pois é um dispositivo versátil que opera em baixas temperatura, silencioso e de fácil operação. Vale ressaltar também que as CaC utilizando como combustível H₂, gerando energia e água. Outra vantagem importante das CaC é a questão da eficiência energética, a CaC pode chegar a uma eficiência energética de 60%, muito superior a eficiência de um motor de combustão térmico, que é de acordo com o teorema de Carnot. (MAJLAN *et al*, 2018)

Dentre as CaC, as do tipo PEM (*Proton-Exchange Membrane*) despertam mais interesse por serem as mais indicadas para uso estacionário em pequenas plantas e também em uso móvel. A CaC do tipo PEM tem seu desempenho diretamente ligado a membrana polimérica, responsável pelo transporte de prótons. A membrana polimérica mais comumente usada comercialmente hoje é o Nafion®, um copolímero perfluorado, derivado do petróleo, produzido pela DuPont, porém o Nafion® apresenta limitações como, a baixa condutividade protônica em baixas porcentagens de umidade, degradação em temperaturas acima de 100°C e ao elevado custo da membrana. (MAJLAN *et al*, 2018)

Neste sentido surge necessidade de desenvolver uma membrana polimérica para CaC que tenha melhor desempenho de condutividade e resistência mecânica a temperaturas mais elevadas e baixa umidade. Outra característica que se busca é o desenvolvimento de um eletrólito polimérico de baixo custo e que seja ecologicamente viável, para que possa substituir o Nafion®. (MARQUES *et al*, 2018)

O presente trabalho buscou avaliar as condições ideais para o desenvolvimento de uma membrana polimérica para uso em células a combustíveis, a partir da quitosana, um copolímero obtido da quitina que pode ser encontrada principalmente na estrutura esquelética de crustáceos, como por exemplo na carapaça de camarão. São produzidos em média 17,1 milhões de toneladas de camarão no mundo por ano, sendo que grande parte das carapaças são descartados em aterros sanitários, se tornando um problema para a questão ambiental. (FAO, 2018)

O desenvolvimento das membranas poliméricas a partir da quitosana produzida com quitina extraída da carapaça de camarão visa aproveitar esse polímero que hoje é descartado, e ao mesmo tempo desenvolver uma membrana de troca protônica, com elevado desempenho e baixo custo para poder viabilizar cada vez mais o uso comercial das CaC do tipo PEM.

A Quitosana é um copolímero versátil, suas características físicas e químicas podem ser variadas, dependendo do processo de produção do material. A versatilidade da quitosana faz com que seja possível produzir membranas diferentes. Entre as variáveis que influenciam nas características das membranas de quitosana, a espessura e a massa molar são as que mais interferem na condutividade protônica da membrana polimérica.

Neste trabalho, buscou-se conhecer o efeito dos valores de massa molar, espessura e GD das membranas poliméricas de quitosana sobre o seu desempenho no uso em CaC do tipo PEM, com relação a condutividade protônica e resistência mecânica delas, no intuito de obter um eletrólito polimérico com características promissoras no uso em CaC.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver membranas de quitosana com características variadas e avaliar o desempenho das mesmas como membrana de troca protônica em CaC do tipo PEM.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Produzir membranas com diferentes massas molares e espessuras para avaliar o efeito dessas variáveis sobre desempenho frente a condutividade protônica e resistência mecânica.

Avaliar o efeito da variação dos distintos valores de massa molar e espessura sobre as propriedades físicas e químicas das membranas como cristalinidade e absorção de água.

Comparar o desempenho obtido para as membranas de quitosana desenvolvidas neste trabalho com aqueles característicos a membrana comercial de Nafion®.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A célula a combustível (CaC) foi desenvolvida por William Robert Grove em 1839, que durante seus experimentos com a eletrólise da água teve uma ideia, de como seria o processo inverso a eletrólise, ou seja, ele utilizou dois eletrodos de platina parcialmente mergulhados em uma solução aquosa ácida, o eletrodo ficou com a parte restante isolada separadamente por dois reservatórios, um com oxigênio (O_2) e outro com hidrogênio(H_2), ele conseguiu verificar que o hidrogênio reagiu com o oxigênio, gerando corrente elétrica. (ALBADÓ, 2004).

No final do século XIX Ludwig Mond e Charles Langer tentaram desenvolver um dispositivo prático utilizando ar e gás de carvão, sem sucesso, tiveram outras tentativas também no início do século XX para converter carvão ou carbono em eletricidade, porém também falharam. (ALBADÓ, 2004).

Somente em 1932 Francis Bacon aperfeiçoou os catalisadores de platina usados por Mond e Langer em uma célula de hidrogênio/oxigênio, sendo que em 1959 Bacon conseguiu demonstrar um sistema de 5 KW, nesse mesmo ano Harry Ihrig da *Allis-Chalmers Manufacturing Company*, demonstrou um trator de 20 HP acionado a célula combustível. No final dos anos 50 a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) buscando um gerador de eletricidade compacto, voltou seus estudos para as células a combustível. (ALBADÓ, 2004).

A CaC tem despertado cada vez mais o interesse dos pesquisadores principalmente pela possibilidade de gerar eletricidade sem gerar gases tóxicos. A CaC consiste em um dispositivo eletroquímico que converte diretamente energia química em energia elétrica, similar a uma bateria comum, porém o fornecimento de energia da bateria depende das reações químicas contidas em seu interior, quando as reações cessam o fornecimento de energia cessa, já a célula a combustível, teoricamente possui a capacidade de produção de energia enquanto seus eletrodos forem alimentados com combustível e oxidantes. (MAJLAN e *al*, 2018)

Uma CaC é composta por um eletrodo combustível, o anodo e um eletrodo oxidante, o catodo, e um eletrólito colocado entre eles. Elas podem ser classificadas conforme o eletrólito que utilizam, diferenciando o combustível, potencial gerado, temperatura de operação, influenciando na finalidade que tem a CaC. As principais CaC estudadas e suas características podem ser observadas na (TABELA 1).

(WENDT, 2002)

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.

TIPO DE CAC	ELETRÓLITO	COMBUSTÍVEL	EFICIÊNCIA (%)	TEMPERATURA DE OPERAÇÃO (°C)	PRINCIPAIS APLICAÇÕES
(AFC) CÉLULAS ALCALINAS	KOH	H ₂ Puro	40-60	65-220	- Espaçonaves - Aplicações militares
(PEMFC) CÉLULAS A MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS	Polímero Sólido	H ₂ Puro	45-60	60-100	- Veículos automotores e catalisadores - espaçonaves - mobilidade
(SOFC) CÉLULA DE ÓXIDO SÓLIDO	Óxido Sólido	H ₂ , CO, CH ₄	55-65	500-1000	Unidades estacionárias de algumas centenas de kW. - Cogeração eletricidade/Calor
(MCFC) CÉLULA DE CARBONATO FUNDIDO	Carbonato de Potássio de Lítio	H ₂ , CO, CH ₄	60-65	500-800	Unidades estacionárias de algumas centenas de kW. - Cogeração eletricidade/Calor
(PAFC) ÁCIDO FOSFÓRICO	Ácido Fosfórico	H ₂ Puro	55	160-220	- Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade calor.
(DMFC) METANOL DIRETO	Polímero Sólido	Solução aquosa de álcool	40-50	60-120	- mobilidade

Fonte: Adaptado de: (TRINDADE, 2015; OGUNGBEMI *et al*, 2019 ; LUPATINI, 2016)

Dentre as CaC a PEM, atrai grande interesse, pois tem uma baixa temperatura de operação, praticidade em seu funcionamento, que faz com que possa ser facilmente transportada, podendo ser utilizada tanto em unidades estacionárias quanto em uso móvel, sendo que se o combustível, H₂, for obtido de uma energia renovável, pode ser considerada uma energia limpa, sem geração de poluentes. (OGUNGBEMI *et al*, 2019)

3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM

As células a combustível do tipo PEM, foram desenvolvidas no início dos anos

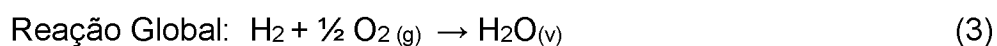
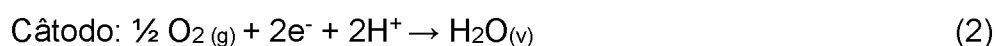
60, sendo utilizadas no projeto Gemini da NASA, para gerar energia e água potável para os astronautas. Esse tipo de CaC é versátil, podendo operar em baixas temperaturas, de 60 – 80°C, apresenta um rápido arranque e por utilizar H₂ puro possui uma elevada densidade de corrente, aproximadamente 1KW/Kg. (OGUNGBEMI *et al*, 2019)

Pelas diversas vantagens apresentadas pelas PEMFC elas tem despertado grande interesse principalmente na sua utilização em geração móvel de energia como por exemplo veicular e também em pequenas unidades geradoras. (BONIFACIO, 2013).

A PEMFC é alimentada por hidrogênio (H₂), um combustível promissor que pode vir a substituir os combustíveis fósseis no futuro próximo. O hidrogênio pode ser obtido através da eletrólise da água, podendo utilizar a eletricidade de fontes de energia renovável, como por exemplo solar ou eólica, ele pode ser obtido também por rota biológica ou reforma catalítica de outros combustíveis. (OGUNGBEMI *et al*, 2019)

3.2.1 Funcionamento da PEMFC

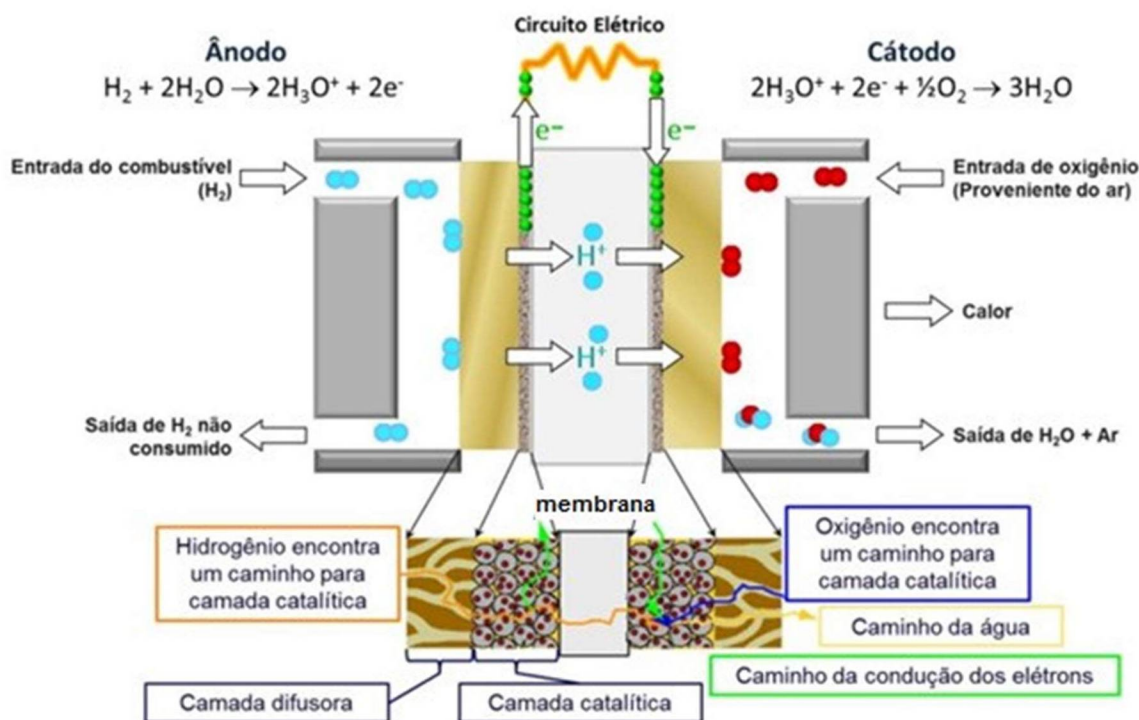
A PEMFC alimentada com hidrogênio no ânodo e utilizando oxigênio do ar no cátodo gera água, energia e calor como produto. Uma CaC do tipo PEM tradicional é composta basicamente por dois eletrodos de difusão de gás separados por um eletrólito, um eletrodo de combustível, ânodo, e um eletrodo oxidante, cátodo. Em cada eletrodo ocorre uma semi-reação eletroquímica, sendo que se pode observar as semi-reações e a reação global nas EQUAÇÕES 1, 2 e 3. (OGUNGBEMI *et al*, 2019)



No Anodo o H₂ é adsorvido em uma camada catalítica e oxidado, seus elétrons são conduzidos ao catodo por um circuito externo, criando uma diferença de potencial e gerando corrente elétrica, já os prótons vão para o cátodo através da membrana polimérica. No catodo os prótons e elétrons oriundos do anodo reduzem o O₂

produzindo H_2O . Ambas as reações, oxidação e redução ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo que conforme a equação global da célula gera 1,23 V, a temperatura de $25^\circ C$. Pode-se observar na FIGURA 1 o diagrama do funcionamento simplificado de uma PEMFC.

FIGURA 1: DIAGRAMA DE FUNCIONAMENTO DE UMA PEMFC.



FONTE: OLIVEIRA (2014)

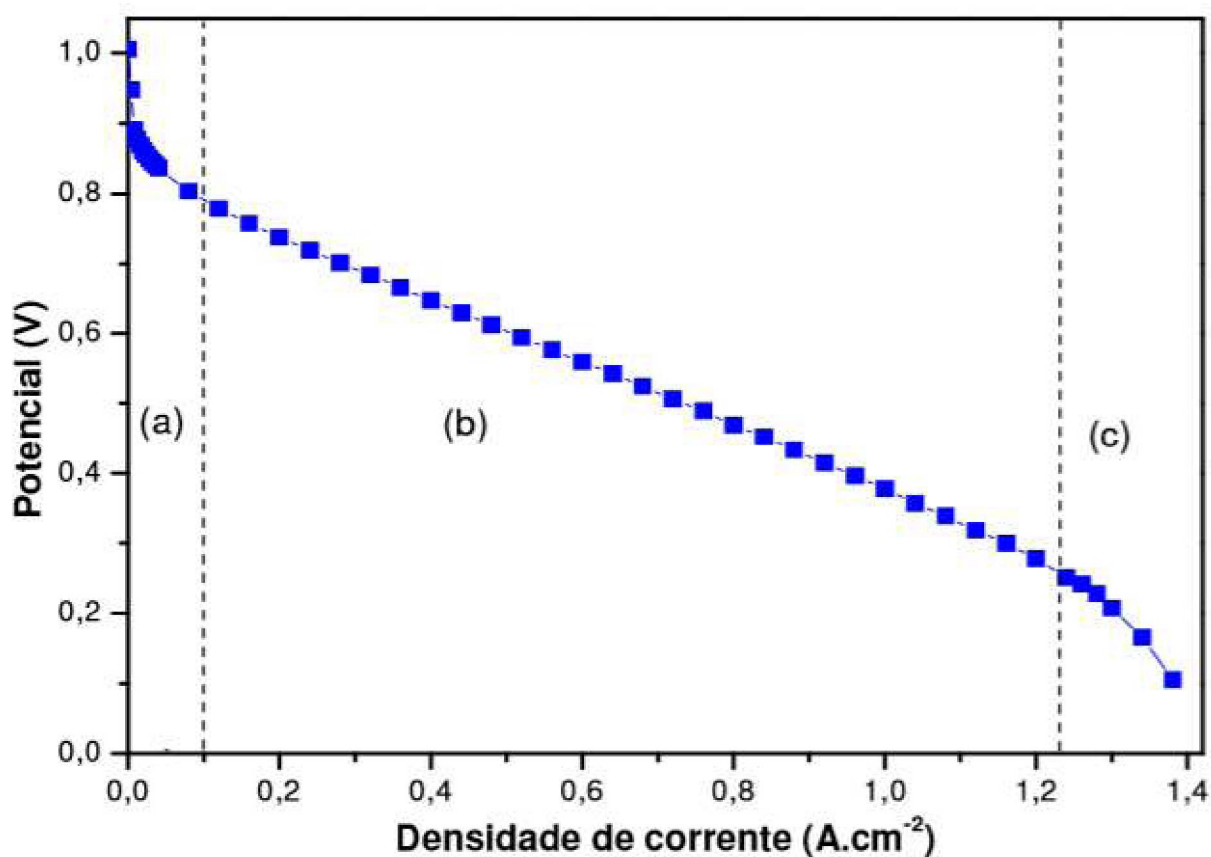
3.2.2 Potencial da célula do tipo PEMFC

A corrente elétrica gerada na célula do tipo PEMFC é mantida pelo fluxo constante dos gases que alimentam o sistema. No entanto, com o fluxo de gás e escoamento de cargas elétricas pelo sistema podem ocorrer perdas de potencial, que são barreiras energéticas para que ocorram as reações eletroquímicas. A forma de mensurar essa perda de potencial é avaliar a polarização da CaC, que nada mais é do que o afastamento do potencial elétrico do eletrodo da Célula, do potencial de equilíbrio. (OLIVEIRA,2014)

A medida de polarização da CaC ou também chamado de sobrepotencial, pode ser afetado por fatores operacionais como temperatura, pressão e composição

dos gases. Porém os principais causadores da perda de potencial com o aumento da corrente, a polarização, é causada por três fatores: polarização por ativação (a), polarização por queda ôhmica (b), e polarização por concentração (c), como pode-se observar na FIGURA 2. (SALGADO, 2005)

FIGURA 2: CURVA DE POLARIZAÇÃO TÍPICA DE UMA PEMFC



FONTE: OLIVEIRA, 2014.

Em baixas densidade de corrente representada na FIGURA 2 na região (a), predomina a polarização por ativação, ocorrendo quando a cinética da reação eletroquímica é mais lenta, e representa a barreira energética para com a transferência de elétrons na interface solução/eletrodo. A polarização por ativação pode ser reduzida pela incorporação de um catalisador junto a estrutura do eletrodo. Em uma célula a combustível alimentada por H₂/O₂, onde o H₂ é puro, considera-se que toda a perda de potencial por ativação se refere a redução do oxigênio, pois neste caso a cinética de oxidação do hidrogênio é rápida e por isso pode ser desconsiderada. (SALGADO, 2005; OLIVEIRA, 2014).

A polarização por queda ôhmica abrange a maior parte da curva de polarização, representada na FIGURA 2, região (b), essa região da curva corresponde

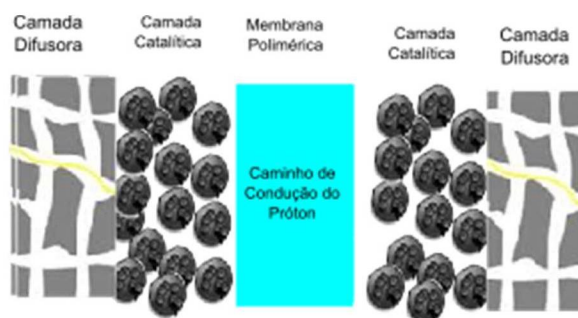
as densidades de corrente intermediárias e representa a resistência ôhmica dos componentes da CaC, sendo a resistência ao fluxo de elétrons pelas placas condutoras e pelo circuito externo, representando em especial o transporte de hidrogênio (H^+) pelo eletrólito, ou seja, a membrana de troca protônica. A redução das perdas por queda ôhmica pode ocorrer melhorando a condutividade iônica do eletrodo, aumentando a condutividade do eletrólito. (SALGADO, 2005; OLIVEIRA, 2014).

Já em valores mais altos de densidade de corrente mostrada na FIGURA 2, região (c) se torna mais evidente a polarização por concentração, que representa a resistência à difusão das espécies envolvidas na reação até a interface do eletrodo, formando um gradiente de concentração na interface eletrodo/eletrólito, são consideradas as perdas por transporte de massa. (SALGADO, 2005; OLIVEIRA, 2014).

3.2.3 Componentes PEMFC

Uma CaC do Tipo PEM tem como principal componente para seu funcionamento o conjunto membrana+eletrodo (MEA, *Membrane Electrode Assembly*), mostrado na FIGURA 3. A MEA é composta por dois eletrodos de difusão de gás, um anodo e um catodo, ambos os eletrodos possuem uma camada catalítica, os eletrodos são unidos por uma membrana polimérica, responsável pelo transporte de prótons. (FERNANDES, 2009; TRINDADE, 2015).

FIGURA 3: COMPONENTES DA MEA.



FONTE: Adaptado de TRINDADE, 2015

A camada difusora é produzida com materiais porosos e eletricamente condutores, ela tem a principal função de distribuir os gases reagentes, proporcionar a retirada dos produtos da reação, conectar a camada catalisadora aos circuitos elétricos externos. (FERNANDES, 2009)

A camada catalisadora, onde ocorrem as semireações, no anodo e no catodo, pode ser aplicada tanto na camada difusora quanto na membrana polimérica. Ela é composta por platina ou ligas de platina, sendo que nas primeiras gerações das PEMFC, utilizava-se grandes quantidades desse material para o resultado esperado, elevando o custo e dificultando sua viabilidade, porém foram desenvolvidos métodos para depositar a platina visando alcançar a atividade catalítica esperada com quantidades bem inferiores de platina depositada, reduzindo o custo com catalisador na PEMFC. (FERNANDES, 2009)

Conforme Fernandes (2009) a membrana polimérica que une os eletrodos é uma das partes mais importantes do MEA de uma PEMFC, ela tem a função de permitir somente a passagem de prótons do anodo para o catodo, impedindo a passagem de elétrons os forçando a passar por um circuito externo, gerando corrente elétrica, a membrana catalítica também tem a função de impedir a passagem dos gases reagentes. Por ser o objeto de estudo do presente trabalho serão discutidas as funções e funcionamento da membrana polimérica nos próximos tópicos.

3.3 MEMBRANA POLIMÉRICA

O desempenho de uma CaC do tipo PEM depende do bom funcionamento do conjunto membrana/eletrólito (MEA). Como mostrado na FIGURA 3, a MEA é composta além das membranas catalíticas, pela membrana polimérica que é responsável pelo desempenho da CaC. A membrana polimérica é responsável pela condutividade protônica, barreira dos gases reagentes, servindo também como suporte para o conjunto MEA. Para que a membrana polimérica apresente alto desempenho espera-se que ela tenha as seguintes características:

- Alta condutividade protônica;
- Não tenha condutividade eletrônica;

- Alta resistência mecânica;
- Alta estabilidade química e eletroquímica;
- Controle de umidade;
- Mínima permeabilidade aos gases reagentes;
- Baixo custo de produção. (Trindade, 2015)

Trindade (2015) classifica os materiais utilizados como eletrólito em CaC em cinco grandes grupos: ionômeros perfluorados e parcialmente perfluorados, hidrocarbonetos não fluorados, membranas aromáticas não fluoradas e blendas ácido-base. Os ionômeros perfluorados são hoje os mais utilizados comercialmente, nesse grupo encontra-se o Nafion®, desenvolvido pela Du Pont na década de 70 e até hoje é utilizado em células a combustível.

Grande parte dos estudos da resistência física, química, condutividade protônica e hidratação de membranas poliméricas foram realizados baseando-se no Nafion®, pois ainda é a membrana mais utilizada em CaC até hoje. Para melhor compreensão dos mecanismos de funcionamento de uma membrana polimérica será descrito a estrutura e modelos de funcionamento do Nafion®.

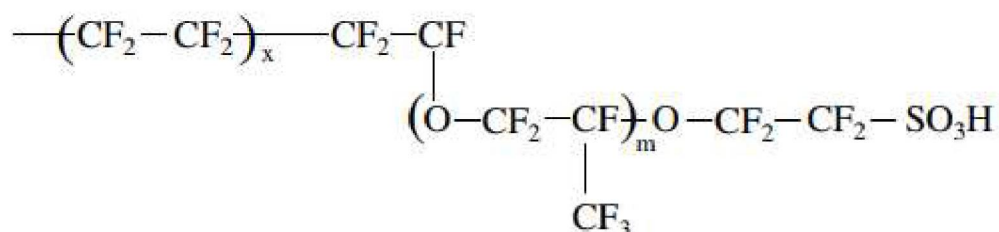
3.3.1 Nafion®

Ao ser comparada com as demais membranas comerciais, como por exemplo a Flemion®, Cipler®, e a Dow®, o Nafion® se destaca pela sua estabilidade química, mecânica, térmica e seletividade a diferentes materiais, e principalmente, pela sua condutividade protônica, possibilitada pela formação dos canais de água na membrana. O Nafion® porém possui bom desempenho até 90°C, acima dessa temperatura ele desidrata ocorrendo a redução da condutividade protônica. (GALLO, 2010)

Conforme pode ser observado na FIGURA 4, a cadeia principal Nafion® é composta por uma estrutura semelhante ao Politetrafluorcarbono, Teflon®, apresentando uma organização parcialmente cristalina, essa estrutura é responsável pela estabilidade morfológica da membrana. A cadeia principal está ligada a grupos perfluorsulfônico por ligações do tipo éter, onde a elevada eletronegatividade de flúor

torna o grupo sulfônico mais hidrofílico. O R-SO₃H é caracterizado como um superácido, esses grupos de ácido sulfônico se agregam formando domínios hidrofílicos, os quais são responsáveis pelo transporte de prótons e água na membrana. (PERLES 2008, OLIVEIRA, 2012)

FIGURA 4 : ESTRUTURA DO NAFION®



FONTE: OLIVEIRA, 2012

3.3.1.1 Condutividade Protônica

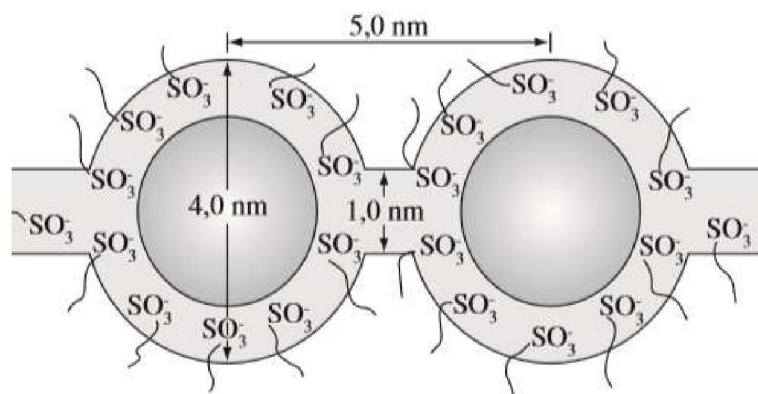
O desempenho da CaC está ligado diretamente com a condutividade protônica da membrana polimérica, ou seja, quanto maior o fluxo de prótons na membrana maior a densidade de corrente (A cm⁻²) na CaC. O próton isolado não possui nenhuma nuvem de elétrons, sendo assim eles interagem com a densidade eletrônica de moléculas de água vizinhas, formando espécies dinâmicas compostas por um agregado de moléculas de água e um excesso de prótons, H₃O⁺. (PIVOVAR, 2006; PERLES, 2008)

Gierke e Hsu, propuseram um modelo morfológico para a membrana Nafion hidratada o modelo da rede de clusters, *cluster network model*, esse modelo sugere que com a hidratação da membrana ocorre a formação de clusters, poros, iônicos que são responsáveis pelo transporte dos agregados de moléculas de água com excesso de próton na membrana de troca protônica, (PERLES, 2008)

O Nafion® possui poros de aproximadamente 1,8 nm, sendo que em cada poro desses estão distribuídos aproximadamente 26 grupos SO₃⁻, com uma formação tipo micela invertida. Os poros estão conectados por um canal de aproximadamente 1 nm de diâmetro, conforme a FIGURA 5. Ao ser hidratado os poros do Nafion® podem atingir até 5 nm de diâmetro sendo que entre si podem ter uma distância de 5 nm, os

grupos sulfônicos, dentro dos poros, sofrem uma reorganização, podendo acomodar no interior de apenas um poro até 1000 moléculas de água. (PERLES, 2008)

FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DOS CLUSTERS NA MEMBRANA DE NAFION

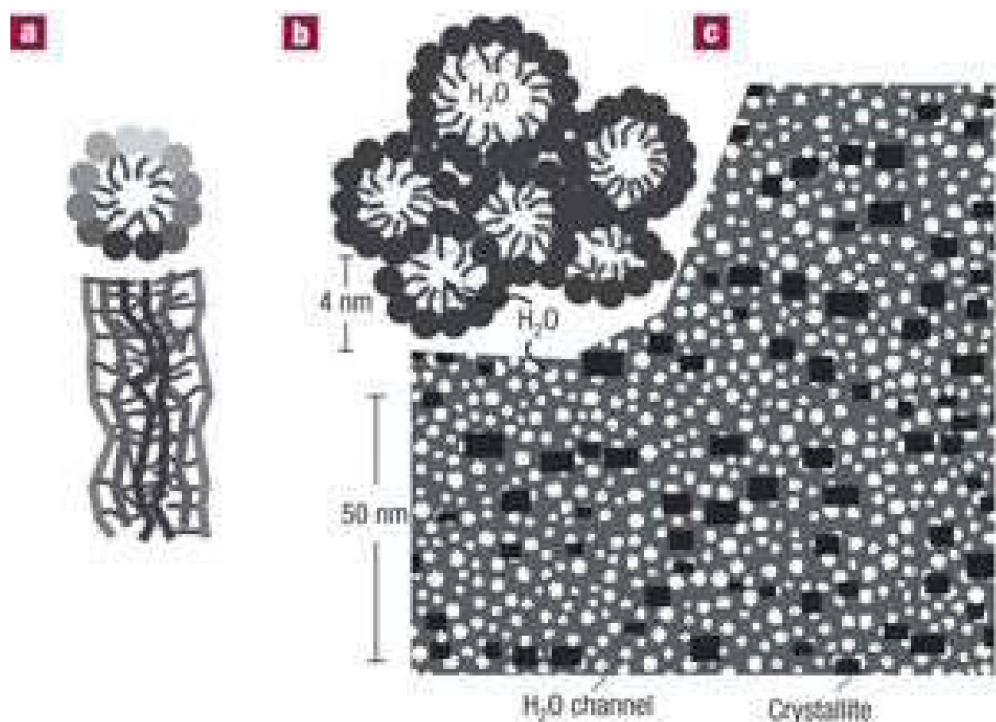


FONTE: PERLES, 2008.

Outro modelo de morfologia da membrana Nafion®, desenvolvido por Schmidt-Rohr e Chen, 2008, que a partir de seus estudos, demonstram a existência de canais de água de aproximadamente 2,4 nm de diâmetros revestidos por grupos laterais hidrofílicos paralelos uns aos outros, podendo ser considerados como micelas invertidas na forma cilíndrica.

Pode ser observado na FIGURA 6 (a) a representação do corte transversal de um cilindro de micela invertida. Na FIGURA 6 (b) se tem a representação da organização de vários cilindros de micela, similar a um empacotamento hexagonal, na FIGURA 6 (c) mostra o corte transversal dos canais de água, em branco, regiões cristalinas em preto e regiões do Nafion® não cristalinas em cinza.

FIGURA 6 : MODELO MORFOLÓGICO DA MEMBRANA NAFION® HIDRATADA A 20%,
SUGERIDO POR SCHIMDT-ROHR E CHEN, 2008



FONTE: SCHIMDT-ROHR E CHEN, 2008.

Considerando o alto grau de hidratação na estrutura do Nafion® e a formação de canais preenchidos com moléculas de água, essa estrutura proporciona uma alta permeabilidade iônica e molecular da membrana Nafion®, justificando esse transporte através da difusão por meio aquoso. Segundo Perles (2008) a difusão do próton ocorre pelos mesmos mecanismos que ocorre em água pura, sendo que a condutividade é normalmente explicada por dois mecanismos de difusão:

- Difusão estrutural;
- Difusão veicular.

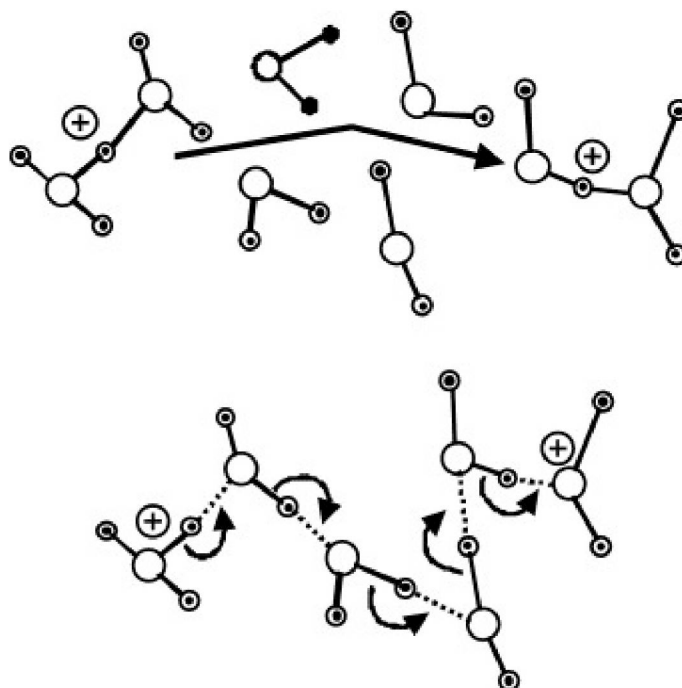
Ambos os mecanismos competem durante toda a faixa de hidratação da membrana polimérica, porém o mecanismo de difusão estrutural é favorecido em altos graus de hidratação e já a difusão veicular é favorecido quando a membrana está mais desidratada, lembrando que isso ocorre devido as características de cada mecanismo. (PERLES, 2008)

No transporte por difusão estrutural, também conhecido como mecanismo de Grotthius, a condutividade protônica ocorre pelo excesso protônico em água, sendo que o próton é transportado através da formação e clivagem de ligações de hidrogênio, promovendo a transição entre as estruturas Eigen e Zundel, conforme podemos observar na FIGURA 7. (PERLES, 2008)

Conforme diminui a hidratação da membrana o transporte por difusão estrutural é desfavorecido pois com a diminuição das moléculas de água, reduz a formação de ligações de hidrogênio, as quais são essenciais para a o transporte por difusão estrutural. (PERLES, 2008)

Com a redução da hidratação o mecanismo favorecido para o transporte dos prótons é o da difusão veicular, nesse mecanismo o próton é transportado por um veículo, neste caso são moléculas de água que transportam o próton de um ponto ao outro na membrana, o transporte ocorre com as moléculas de água que se difundem e carregam os prótons que estão solvatados. (PERLES, 2008)

FIGURA 7: TRANSPORTE PROTONICO POR DIFUSÃO VEICULAR E DIFUSÃO ESTRUTURAL EM MEIO AQUOSO, MECANISMO DE GROTTTHUS

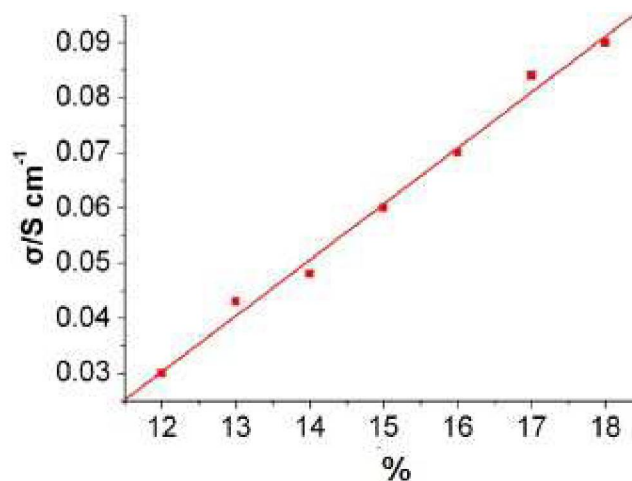


FONTE: PIVOVAR, 2006

3.3.1.2 Transporte de água na membrana

O controle do fluxo de água na membrana é um fator fundamental para o bom desempenho da PEMFC, conforme estudos de Luo *et al* (2010), no caso do Nafion®, a condutividade protônica da membrana é proporcional ao aumento de água na mesma, conforme mostra a FIGURA 8. Portanto uma desidratação da membrana causa um menor fluxo do próton na mesma e uma hidratação excessiva causa uma inundação, em ambos os casos ocorre a diminuição de desempenho da PEMFC, sendo importante manter o fluxo de água ideal no sistema durante sua operação.

FIGURA 8: CONDUTIVIDADE PROTÔNICA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NA MEMBRANA



FONTE: LOU *et al*, 2010

Conforme apresentado na sessão anterior, o fluxo protônico na membrana faz com que ocorra um deslocamento das moléculas de água do anodo para o catodo, esse deslocamento é denominado fluxo eletro osmótico, causado em função da diferença de potencial, esse fenômeno causa a redução da água no anodo e acúmulo da mesma no catodo, o desequilíbrio causado gera uma maior resistência à condutividade protônica na membrana. (LOU *et al*, 2010)

A retro-difusão é o fenômeno responsável pelo deslocamento das moléculas de água do lado do catodo, onde elas são produzidas na reação de redução do oxigênio, para o lado do anodo. Esse processo ocorre, pois, o catodo tem maior concentração de água se comparado ao anodo, esse gradiente de concentração de

água faz com que ocorra a difusão de água do catodo para o anodo auxiliando na manutenção da hidratação da membrana. (ANDRADE, 2008)

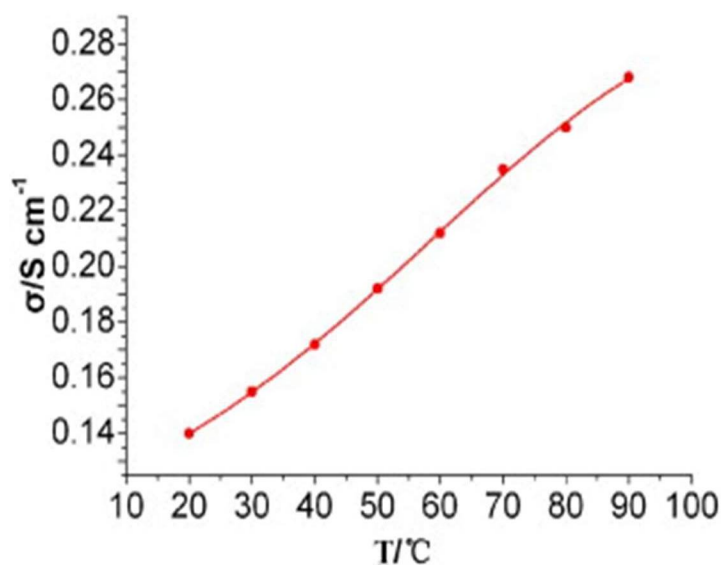
O fluxo eletro-osmótico e a retro difusão, são os principais mecanismos responsáveis pela manutenção das condições de hidratação da membrana, evitando o alagamento do catodo e a desidratação da membrana, sendo eles responsáveis pelo fluxo de H_3O^+ do anodo para o catodo e H_2O se movendo no sentido contrário, essas condições ideais de hidratação da membrana são essenciais na condutividade. (ANDRADE, 2008)

3.3.1.3 Efeito da temperatura sobre a condutividade protônica

Diversos estudos evidenciam o aumento da condutividade protônica da célula a combustível com o aumento da temperatura de operação da mesma, na FIGURA 9 são apresentados os resultados do trabalho realizado por Luo *et al*, (2010), onde avaliaram o desempenho da condutividade protônica das membranas de Nafion® em uma faixa de temperatura de 20-90 °C, segundo os autores esse aumento na condutividade protônica ocorre pelo aumento da energia cinética do hidrônio facilitando a mobilidade do próton.

No entanto acima de determinadas temperaturas ocorre um aumento no valor do coeficiente de arrasto gerando uma evaporação mais rápida da água, podendo vir a causar uma desidratação da membrana gerando a queda da condutividade protônica da célula a combustível, segundo Perles (2008), acima de 90°C a membrana já começa a sofrer uma desidratação severa.

FIGURA 9: CONDUTIVIDADE PROTÔNICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

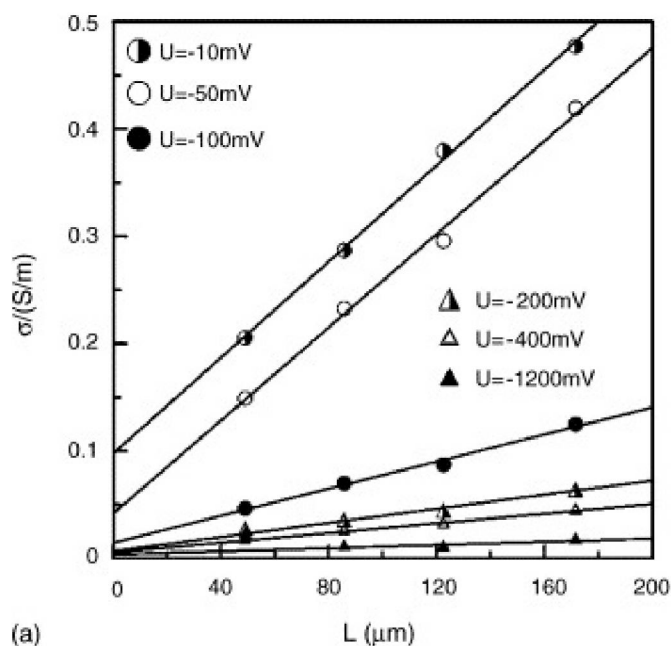
FONTE: LUO *et al*, 2010

3.3.1.4 Efeito da espessura sobre a condutividade protônica

A espessura da membrana de troca protônica também é um fator importante para se obter o melhor desempenho de uma PEMFC, Bonifácio (2013) em seu trabalho para o desenvolvimento de MEA para células a combustível utilizando membranas de Nafion[®], acreditava que o melhor desempenho seria da membrana menos espessa, devido ao menor caminho a ser percorrido pelo próton, porém em seus resultados, as membranas mais espessas obtiveram os melhores resultados de potencial, o autor justificou os resultados devido a diminuição da distâncias entre os GDLs, o que influenciou no gerenciamento de água na membrana.

Tsampas *et al* (2006) em seu trabalho, concluiu que a condutividade protônica das membranas, aumenta linearmente com a espessura da membrana, quando a CaC está em potencial constante. O autor concluiu também que a condutividade protônica depende exponencialmente do potencial da CaC, como mostrado na FIGURA 10.

FIGURA 10: RELAÇÃO ENTRE A ESPESSURA DA MEMBRANA E A CONDUTIVIDADE PROTÔNICA

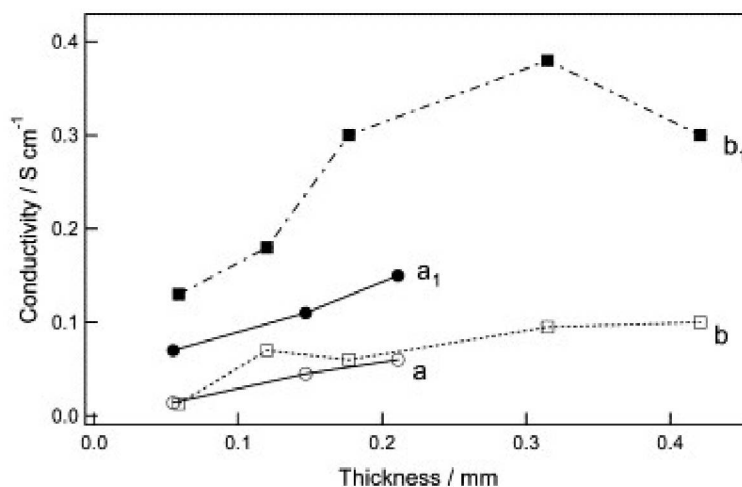


FORTE: TSAMPAS *et al*, 2006

Dimitrova e Stimming, (2002) em seu estudo observaram que em determinadas temperaturas ocorre o aumento da condutividade da membrana, Nafion[®], com o aumento da espessura das mesmas, os autores atribuíram esse aumento principalmente a estrutura da membrana que pode mudar dependendo da espessura da mesma.

Na FIGURA 11, são apresentados os resultados do trabalho de Dimitrova e Stimming (2002), onde as membranas com o símbolo ● representa membrana comercial (Nafion[®]) a 90°C, o símbolo vazio, ○, representa a mesma membrana comercial á 15°C, as membranas representadas por ■, são membranas compósitas de Nafion[®] com dióxido de Silício a 90°C e o símbolo □ são as mesmas membranas a 15°C.

FIGURA 11: VALORES DE CONDUTIVIDADE PROTÓNICA PARA MEMBRANAS DE NAFION EM DIFERENTES TEMPERATURAS E DIFERENTES ESPESSURAS

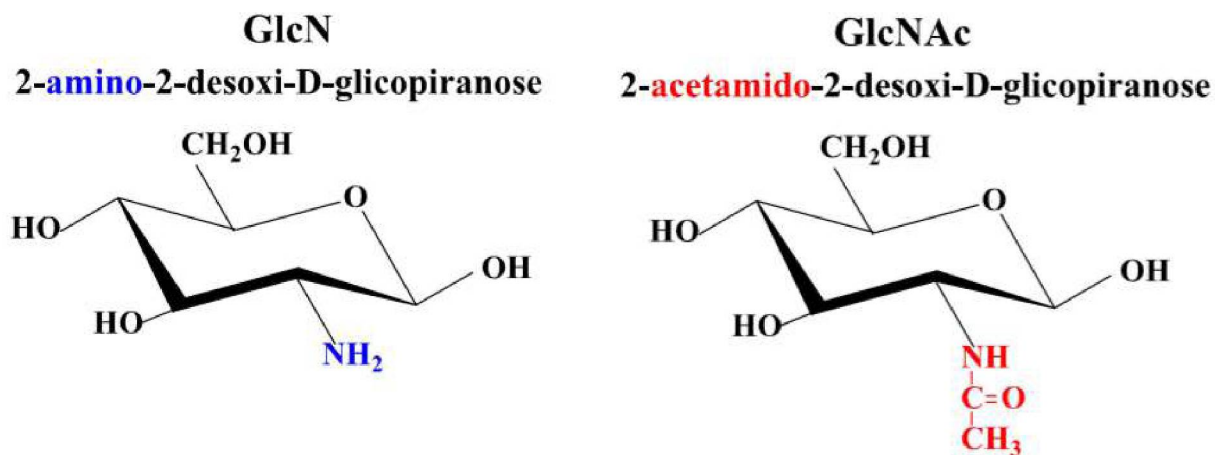


AUTOR: DIMITROVA E STIMMING, 2002

3.4 QUITINA E QUITOSANA

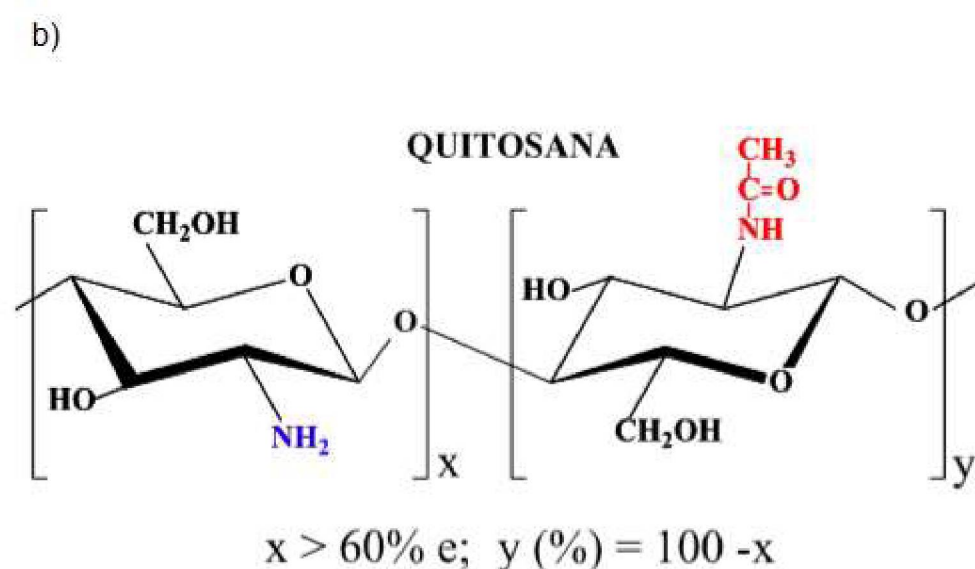
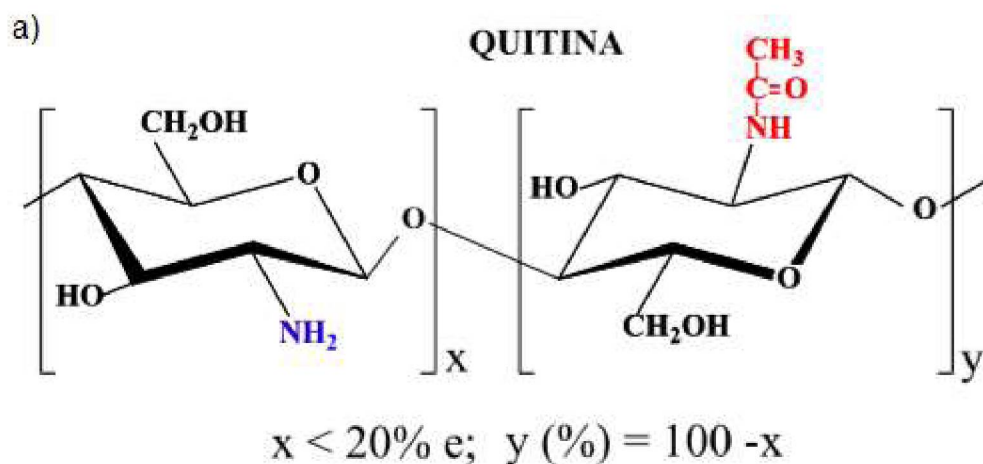
A Quitosana é um copolímero constituído de unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcN) e 2 acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcNAc), mostrados na FIGURA 12. Ela normalmente é obtida pela desacetilação alcalina da quitina cuja estrutura está representada na FIGURA 13. Para ser considerada quitosana o copolímero deve ter uma desacetilação de 60% ou mais. (FIAMINGO, 2016)

FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO DAS UNIDADES 2-AMINO-2-DESOXI-D-GLICOPIRANOSE (GLCN) E 2 ACETAMIDO-2-DESOXI-D-GLICOPIRANOSE (GLCNAC)



FONTE: FIAMINGO, 2016

FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA QUITINA E DA QUITOSANA.



FONTE: FIAMINGO, 2016

A quitina, polímero encontrado abundantemente na natureza, ficando atrás apenas da celulose em questão de abundância, pode ser encontrado na estrutura esquelética de artrópodes, cefalópodes e nas paredes de fungos, no entanto ele é comumente extraído das carapaças de camarão e caranguejos. (FIAMINGO, 2016)

Segundo relatório divulgado pela *Food and Agriculture Organization of the unite nations* (FAO) em 2016 foram produzidos 17,1 milhões de Toneladas de crustáceos no mundo, sendo que 40% dessa produção corresponde as partes não

comestíveis como carapaças e cefalotórax, esse resíduo pode se tornar um problema, pois normalmente é descartado em aterros sanitários. (FAO, 2018)

Apesar da produção de camarão no Brasil ser predominantemente litorânea, a região Oeste do Paraná é uma das poucas regiões do interior do país que investe na carcinicultura, produzindo o camarão de água doce, o cultivo dessas espécies nessa região se dá em consórcio com tilápia ou também em tanques específicos. (NEVES, *et al*, 2013)

Com uma produção crescente da carcinicultura tem-se a problemática dos resíduos, cujo volume vai acompanhar o aumento da produção. Desta forma a coleta e aproveitamento desse resíduo é necessária para reduzir o impacto ambiental causado pelo desse resíduo em aterros, e também para aproveitamento da quitina encontrada de forma abundante nesses resíduos. A carapaça de camarão uma das principais fontes de quitina é composta de proteínas (25-40%), sais inorgânicos (40-55%), pigmentos carotenoides (15%) e quitina (cerca de 20%). (ARANTES, *et al*, 2018)

A extração da quitina de carapaças de camarão se dá pela limpeza das carapaças em água corrente, secagem em estufa a 60°C, posteriormente a carapaça é moída, após esse processo ela é submetida a lavagens ácida para remoção dos minerais e posterior lavagem em meio básico com aquecimento para remoção das proteínas, alguns trabalhos também trazem o processo de despigmentação, fazendo a extração com solventes orgânicos para retirada principalmente da astaxantina, ou também podem ser utilizados agentes oxidantes para retirada dos pigmentos, tendo como resultado a quitina. (FIAMINGO, 2016)

A Quitina, um polímero semicristalino, encontrado de forma abundante na natureza é insolúvel em água, soluções aquosas ácidas ou alcalinas e na maioria dos solventes orgânicos. A dissolução da quitina ocorre somente em ácidos minerais concentrado, os quais podem ocasionar a degradação da sua cadeia polimérica. Para que se possa realizar dissolução do polímero em soluções mais brandas a quitina passa pelo processo de desacetilação, formando assim a quitosana. (DELEZUKA, 2013)

No processo de desacetilação ocorre a hidrólise dos grupos acetamido das unidades 2 acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcNac), gerando grupos aminos,

resultando unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcN). O procedimento de desacetilação da quitina mais amplamente utilizado emprega meios alcalinos e aquecimento, porém a desacetilação pode ocorrer de forma parcial, sendo que a desacetilação total é muito raramente obtida. (DELEZUKA, 2013).

Para que se obtenha a quitosana, deve haver um grau de desacetilação (GD) acima de 60%, ou seja, pelo menos 60% dos grupos GlcNAc devem ser substituídos por grupos GlcN. Essa versatilidade da composição química da quitosana a torna um copolímero interessante pois juntamente com outras características como a massa molar, pode haver mudança em características como, solubilidade, propriedades físicas e químicas, lhe proporcionando diversas aplicações. (DELEZUKA, 2013)

3.4.1 Propriedades físicas e químicas da quitosana

Conforme relatado por autores como Neves et al, 2013, diferenças no processo de obtenção da quitina, como tempo de moagem da carapaças de camarão, variações na temperatura tempo e concentração da solução alcalina, utilizada para a desacetilação da quitina e produção da quitosana, podem gerar quitosana com diferentes valores de GD e massa molar viscosimétrica (M_v), que irá interferir diretamente em características como solubilidade e cristalinidade, sendo essa versatilidade química da estrutura da quitosana essencial para tornar viável sua aplicação em diversas áreas tecnológicas e biotecnológicas.

O processo de desacetilação da quitina ao gerar a quitosana, torna o polímero solúvel na maior parte dos ácidos orgânicos como por exemplo o ácido acético, fórmico e em alguns ácidos inorgânicos como o HCl ocasionada pela mudança química. A quitosana apresenta três grupos funcionais reativos, uma amina no C2, um grupo hidroxila secundário no C3 e um grupo hidroxila primário C6, em meio ácido os grupos amina de sua cadeia estão protonados, sendo que ela se comporta como um polieletrólito. Com grupos amino e hidroxila reativos que podem ser modificados por inúmeras reações. (WAN *et al*, 2003).

Outra variável determinante para as características da quitosana é a massa molar, estudos realizados por Wan, *et al*, (2003) em membranas de quitosana,

demonstraram que com o aumento da massa molar ocorre a diminuição da cristalinidade das membranas, e isso interfere por exemplo na condutividade protônica das mesmas, a qual é favorecida em quitosanas mais amorfas.

Amostras distintas de quitosana podem apresentar diferentes valores de massa molar. Bezerra (2011) classifica a massa molar em três categorias: Alta massa molar: >500 kDa, Média massa molar: entre 100 e 500 kDa e baixa massa molar <100 kDa. Quimicamente a quitosana é um polímero de alta massa molar, mas condições severas na produção da quitosana e até processos específicos podem gerar quitosana de média e baixa massa molar. (LUPATINI, 2016)

Por possuir uma versatilidade química, biodegradabilidade e vasta disponibilidade a quitosana tem potencial para ser utilizada em diversas áreas tecnológicas, como biotecnologia, cosméticos, processamento de alimentos, produtos biomédicos, sistemas de liberação controladas de fármacos, catalisadores e mais recentemente existem estudos do uso de filmes de quitosana como membrana de troca protônica em células a combustível. (VICENTINI, 2009)

3.5 MEMBRANAS DE TROCA PROTÔNICA PRODUZIDAS COM QUITOSANA

A busca e desenvolvimento de novos materiais para aplicações eletrônicas, constantemente leva a materiais de origem biológica, devido normalmente ao seu baixo custo, processamento simples, concepção molecular versátil e controle das propriedades físico-químicas. Neste sentido a quitosana possui um comportamento de isolante elétrico, podendo vir a atuar como matriz condutora de prótons, pois o monômero da quitosana é composto pelo agrupamento dos grupos funcionais de amina e hidróxido, os quais possuem um par de elétrons livres adequados no desenvolvimento de polímeros eletrólitos. (LLANOS, 2014)

A resistência física e química do material é importante para o bom desempenho de uma membrana como trocadora de prótons em CaC. A condutividade protônica, dada em Scm^{-1} , é fator determinante para medir o desempenho das membranas. Existem trabalhos de 1997, onde Morni *et al*, apresentou seus resultados

com membranas de quitosana dopadas com nitrato de prata, onde obtiveram um resultado de $2,6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$. (MATTOS, 2011)

Alguns pesquisadores desenvolveram e desenvolvem pesquisa para utilização de membranas de quitosana como eletrólitos de troca protônica, Mattos (2011), em seu estudo de macromoléculas para uso como condutores protônicos, com a quitosana pura o melhor desempenho de condutividade protônica foi de $2 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$, em uma solução de Ácido acético de 5%. Smitha (2008) em seus trabalhos com compósitos de quitosana e polisulfona obteve resultados de $4,6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, porém ao testar membranas utilizando somente quitosana os resultados de condutividade foram na ordem de $9 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$.

A metodologia mais comumente utilizada para preparação dos filmes de quitosana, consiste em preparo de uma solução de quitosana em uma solução de ácido acético e posteriormente promove-se a secagem de um determinado volume dessa solução, promovendo a evaporação da solução de ácido acético obtendo um filme transparente e resistente de quitosana. (LUPATINI, 2016)

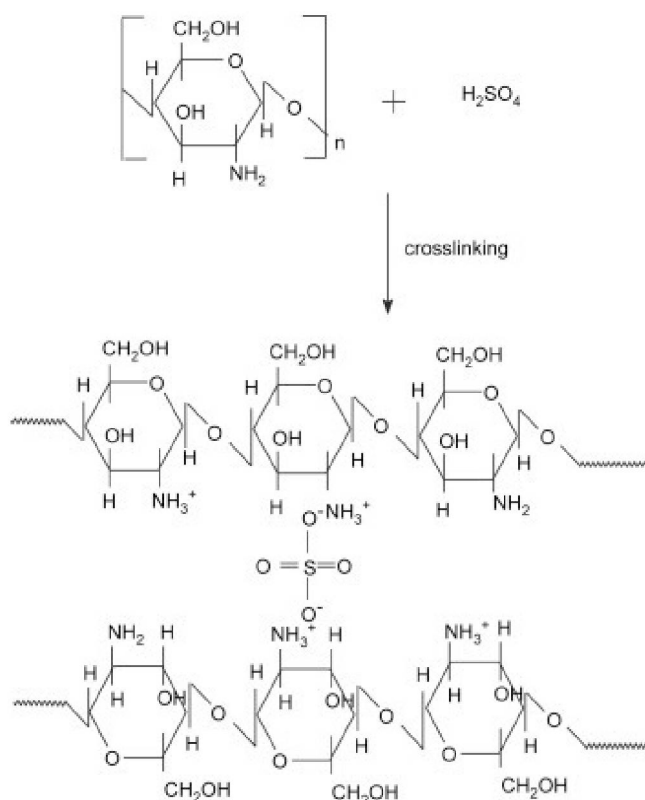
A quitosana possui propriedades excelentes para o desenvolvimento de membranas, podendo manter uma estabilidade térmica acima de 200°C com aceitável estabilidade mecânica, essencial para o uso em CaC. A membrana de quitosana se torna uma condutora de prótons quando é hidratada. Sendo que os grupos aminos livres atuam como uma base fraca de Lewis e são parcialmente protonados, deixando os íons OH^- , da água, livres para formar uma corrente iônica sob a ação de um campo elétrico. (SANCHES, 2009)

3.5.1 Efeito da reticulação nas membranas de quitosana

Porções cristalinas da membrana podem impedir a captura de água o que dificulta o transporte dos prótons por íons hidróxido, desta forma as propriedades da membrana podem ser modificadas utilizando agentes reticulantes visando elevar a estabilidade térmica, mecânica, diminuir a cristalinidade aumentando a condutividade protônica. (VICENTINI, 2009)

O Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), é um dos agentes reticulantes utilizados em membranas de quitosana, como podemos observar na FIGURA 14. O grupo SO_4^{2-} do Ácido Sulfúrico age ligando-se covalentemente aos grupos amina da quitosana, essa alteração pode mudar drasticamente características da membrana, melhorando seu desempenho como eletrólito. (SMITHA, 2008)

FIGURA 14 ESQUEMA DE ENTRECruzAMENTO DA QUITOSANA COM H_2SO_4



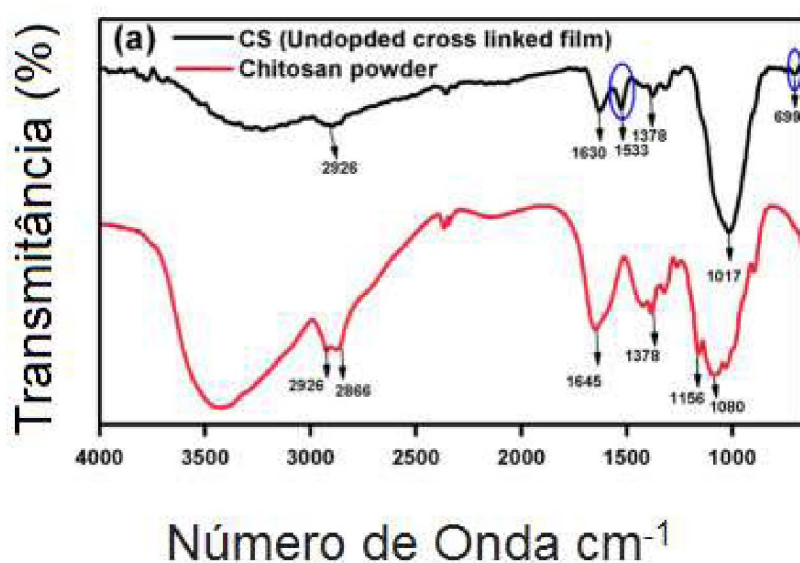
FONTE: (SMITHA, 2008)

Vijayalekshmi e Hhastgir, (2017), relatam que o espectro de Infravermelho da quitosana em pó, antes de produzir membrana e reticular apresenta uma banda de absorção bem definida entre 3000 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} , atribuída à vibração de alongamento da amina primária e grupos hidroxila, indicando fortes ligações de hidrogênio.

Como mostra a FIGURA 15 após a reticulação com ácido Sulfúrico, essa banda tornou-se mais ampla e deslocada para a região de menor comprimento de onda, os autores atribuíram esse fato a protonação do grupo NH_2 , indicando

mudanças na estrutura da ligação de hidrogênio causados pela reticulação pelo Ácido Sulfúrico.

FIGURA 15: COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTRO DE FTIR DA QUITOSANA EM PÓ (-) E MEMBRANA DE QUITOSANA RETICULADA(-).



FONTE: VIJAYALEKSHMI E HHASTGIR, (2017)

Vijayalekshmi e Hhastgir, (2017) afirma ainda que, após a reticulação com ácido sulfúrico as membranas de quitosana apresentam ainda o aparecimento de duas novas bandas, uma a 1533 cm⁻¹ e 699 cm⁻¹, que correspondem respectivamente as bandas de vibrações do NH₃⁺ e o SO₄²⁻, indicando a interação entre os íons SO₄²⁻ com os grupos amino

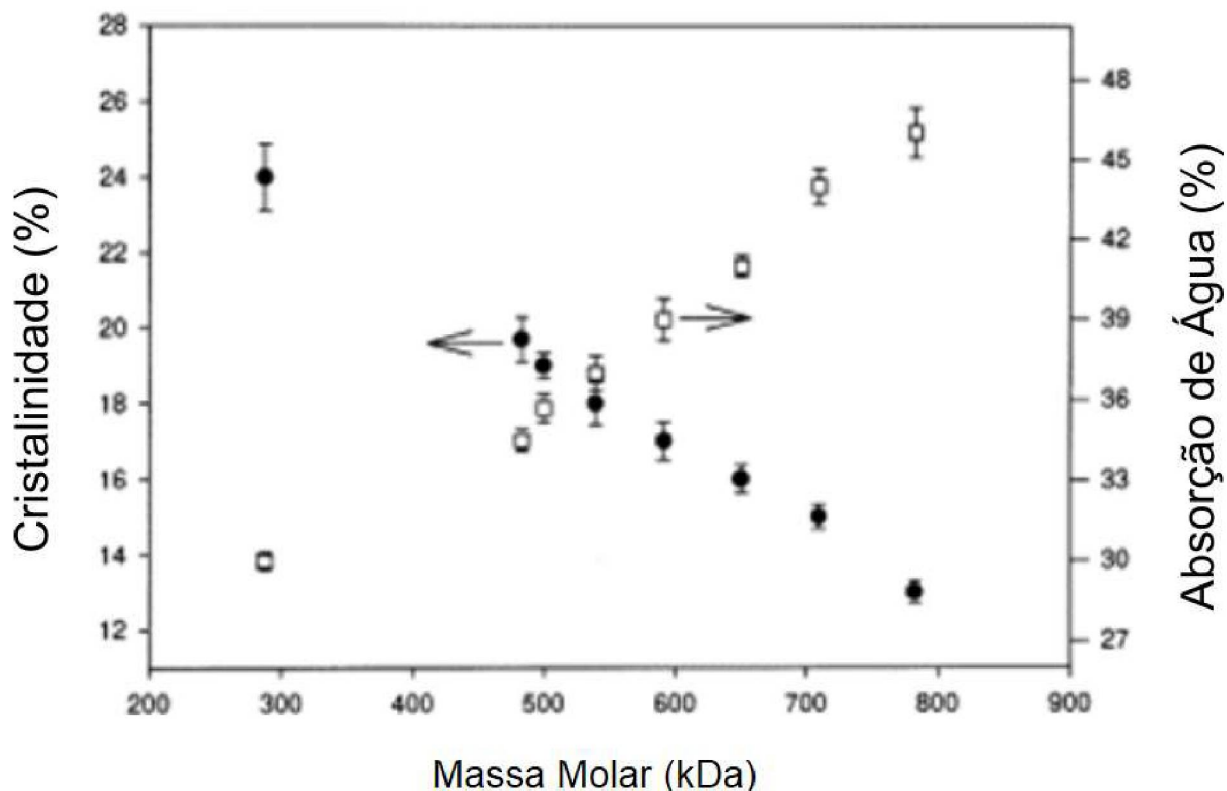
Um mecanismo para condutividade protônica em membranas de quitosana reticuladas com ácido sulfúrico, sugere que ocorra a interação eletrostática entre os grupos amina da quitosana e os íons sulfatos (SO₄²⁻) do reticulante, como mostra a FIGURA 14. Neste mecanismo o transporte ocorre ao longo da cadeia polimérica por interações iônicas, realizadas para o transporte dos prótons pelo íon sulfato. (VICENTINI, 2009)

Lupatini, 2016 em seu trabalho com membranas de quitosana para uso em CaC, utilizou duas concentrações de H_2SO_4 , 2 e 4 mol.L⁻¹, e dois tempos, 10 e 15 horas, sendo que os melhores resultados foram obtidos nas condições mais severas de reticulação com H_2SO_4 4 mol.L⁻¹ por um período de 15 horas, chegando a obter resultados de condutividade protônica de $1,9 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$.

3.5.2 Efeito do Grau de desacetilação e massa molar da quitosana sobre as membranas

Trabalhos recentes vêm mostrando que a massa molar da quitosana influencia diretamente na cristalinidade das membranas, e conseqüentemente influencia na condutividade protônica, que é um fator primordial para sua aplicação em CaC. Na FIGURA 16 são apresentados os resultados do trabalho realizado por Wan *et al*, (2003), o autor produziu membranas de quitosana com espessuras de 90 a 130 μm , ele observou que o aumento da massa molar da quitosana promove uma diminuição da cristalinidade da membrana, ocorrendo um aumento na absorção de água na mesma.

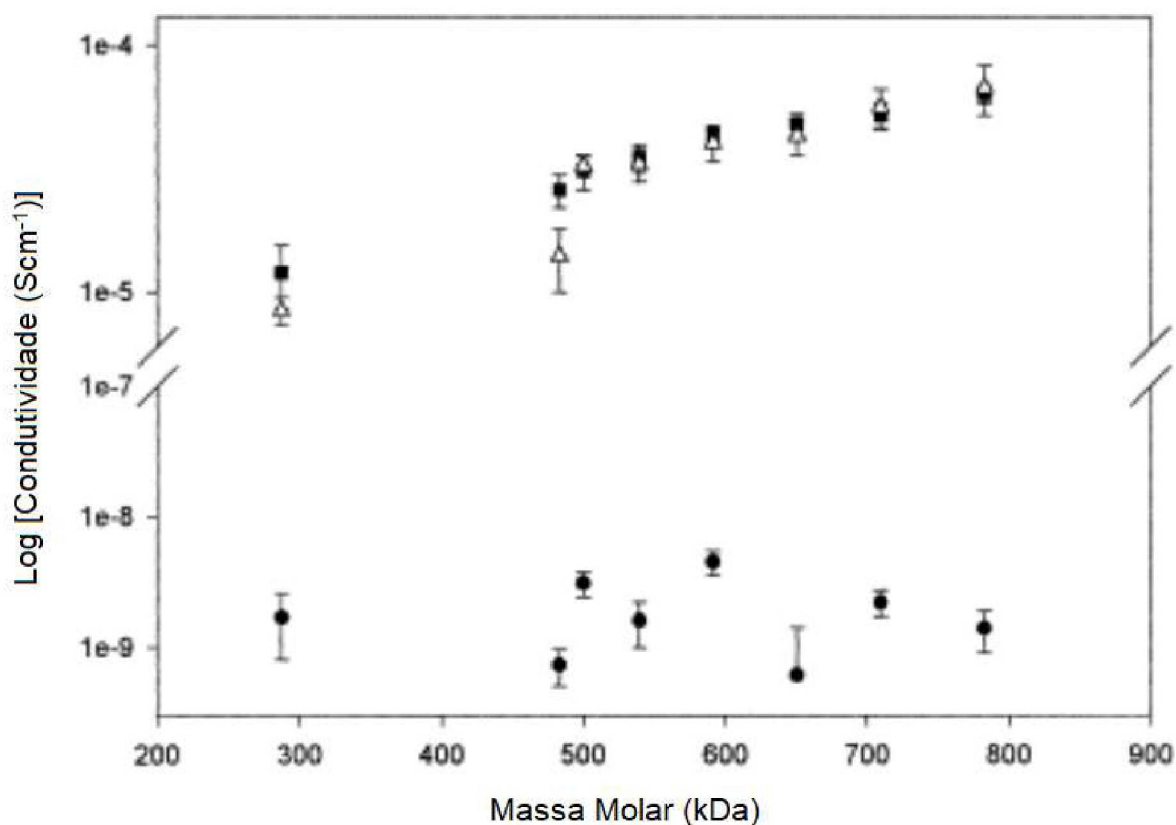
FIGURA 16: RESULTADOS DE CRISTALINIDADE (●) E ABSORÇÃO DE ÁGUA (□) PARA MEMBRANAS PRODUZIDAS A PARTIR DE QUITOSANA COM DIVERSAS MASSAS MOLARES.



FONTE: WAN *et al*, 2003.

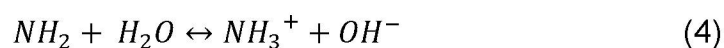
Conforme o mecanismo de Grotthus o aumento da condutividade protônica da membrana está diretamente ligado a capacidade da mesma de absorver água. O aumento da absorção de água nas membranas pode gerar um aumento na condutividade protônica. A FIGURA 17 mostra os resultados obtidos por Wan *et al* (2003), onde ele mostra o resultado de condutividade protônica de uma membrana produzida com quitosana com um GD de 95% variando a MM da mesma. O gráfico apresenta os resultados antes da hidratação e após 24 horas de hidratação.

FIGURA 17: AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE PROTÔNICA DE MEMBRANAS COM DIFERENTES MASSA MOLAR, ANTES (●) E DEPOIS (■) DE 24 HORAS DE HIDRATAÇÃO.



FONTE: WAN *et al*, 2003.

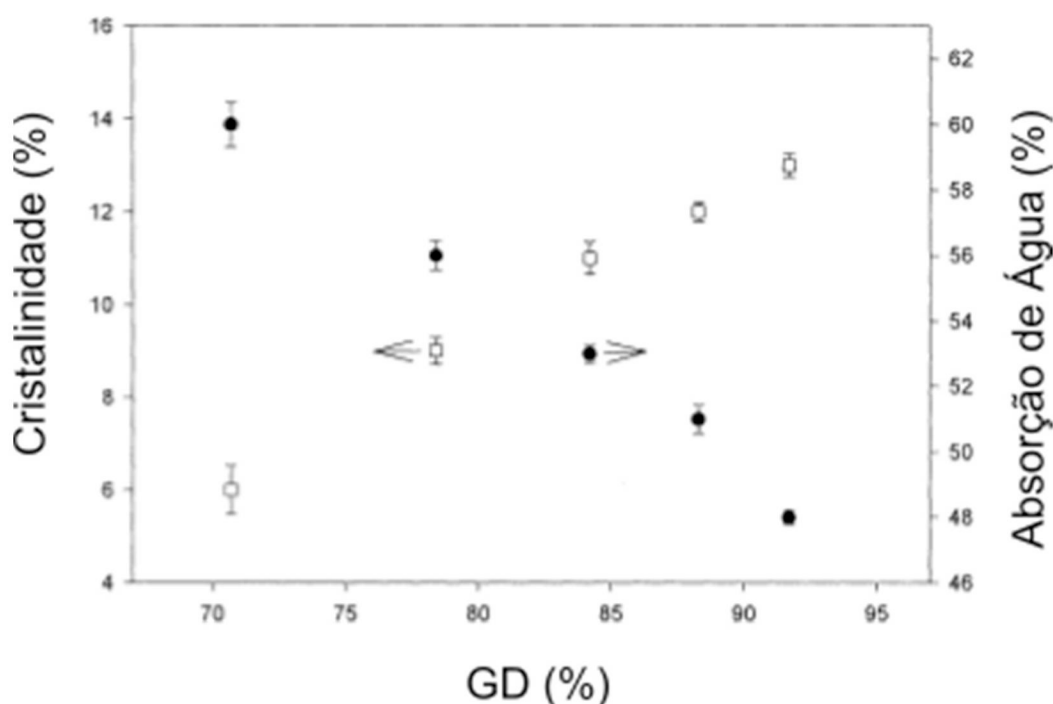
A condutividade protônica na membrana polimérica de quitosana ocorre da mesma forma que ocorre em outras membranas poliméricas, é necessário que as mesmas estejam hidratadas para que os grupos amino livres (NH₂), que são base fracas e estão ligados na estrutura do polímero, sejam parcialmente protonados pelas moléculas de água de hidratação da membrana conforme reação mostrada na EQUAÇÃO 4. (WAN ET AL, 2003)



Sendo assim os íons hidróxido da água ficam livres para realizar o transporte protônico, semelhante ao transporte por difusão estrutural e veicular que ocorre na membrana de Nafion®. Conforme esse mecanismo, o aumento do número de grupos amina na quitosana, ou seja, maior o GD, mais grupos aminos protonados e mais íons hidróxido livres para condutividade protônica.

Porém em seus trabalhos, Wan *et al* (2003) concluiu que o aumento do GD proporcionou um aumento da cristalinidade da membrana conforme mostra a FIGURA 18. O aumento da cristalinidade impede a entrada de água na membrana diminuindo a hidratação e conseqüentemente a condutividade protônica diminui. (WAN *et al*, 2003).

FIGURA 18: CRISTALINIDADE (□) E ABSORÇÃO DE ÁGUA (●) DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA COM GD DA QUITOSANA DE 70 Á 95%.



FONTE: WAN *et al*, 2003.

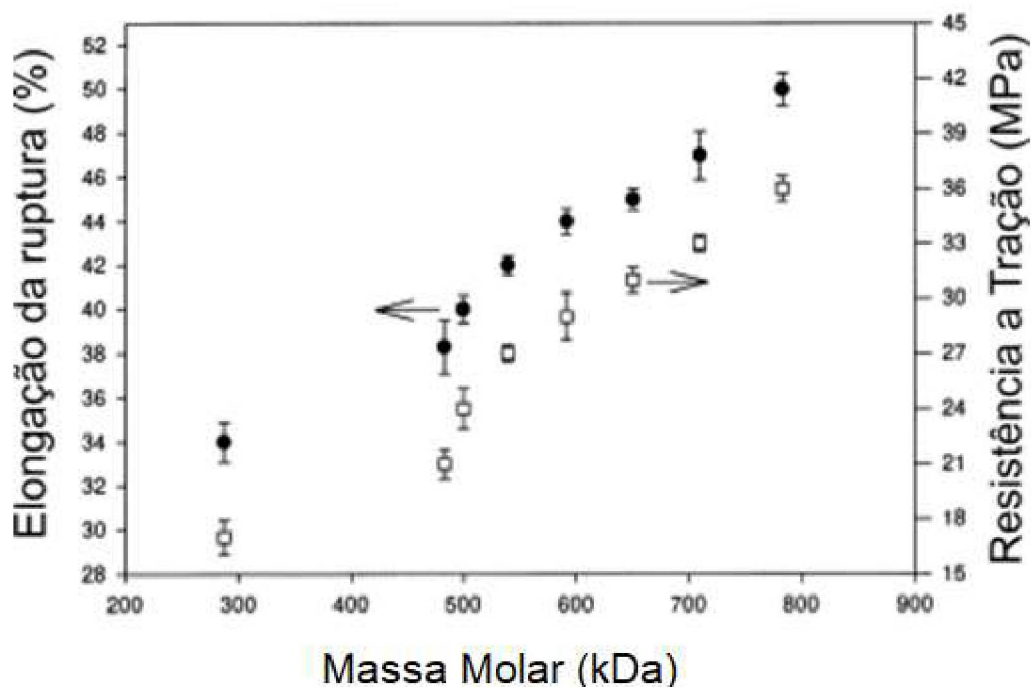
O comportamento mecânico da membrana está ligado a estrutura molecular do polímero, dependendo de suas ligações covalentes entre átomos da cadeia principal, das ligações secundárias de baixa energia entre as cadeias poliméricas, como forças de Van der Waals, interações entre dipolos, ligações de hidrogênio, e

consequentemente, as suas características estruturais como a cristalinidade, massa molar, ligações cruzadas. (LLANOS,2014).

Wan *et al* (2003), em seus trabalhos afirma que o a massa molar da quitosana é o fator dominante para o desempenho da resistência a tração e alongação na ruptura. Membranas com maior massa molar tem maior resistência a tração, o mesmo ocorre com a alongação na ruptura, conforme aumenta a massa molar da quitosana utilizada, aumenta a porcentagem da alongação da ruptura.

A melhora nas características das propriedades mecânicas com o aumento do Mv da quitosana está associada a capacidade da formação de enovelamento pelas quitosana de cadeias maiores, aumentando as interações intermoleculares entre as moléculas da quitosana mais enovelada. A FIGURA 19 mostra os resultados de alongação na ruptura e resistência a tração com a variação da massa molar da quitosana mantendo um GD de 95%. (WAN *et al* 2003)

FIGURA 19: COMPARAÇÃO ENTRE A ELONGAÇÃO NA RUPTURA (●) E A RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (□) COM A VARIAÇÃO DA MASSA MOLAR DA QUITOSANA.



FONTE: WAN *et al* (2003)

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para a produção das membranas poliméricas, foram adquiridas amostras de quitosana da Sigma-Aldrich que apresentavam duas massas molares diferentes: alta massa molar que no presente trabalho é identificada pelo código H e a quitosana de média massa molar que neste trabalho está identificada com o código M. Conforme informado na ficha técnica da quitosana, o produto de média massa molar está dentro da faixa de 190 -310 kDa, já a quitosana de alta massa molar está na faixa de 310-375 kDa, o fabricante informa ainda que o GD está na faixa de 75 a 85%. (SIGMA-ALDRICH, 2018)

Este trabalho foi dividido em três partes: caracterização da quitosana, produção de membranas de quitosana e caracterização/ensaios das membranas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

Para caracterizar a quitosana, realizou-se a análise para cálculo do GD e a análise para o cálculo da massa molar viscosimétrica da quitosana que foi utilizada na produção das membranas.

4.1.1 Titulação condutimétrica para determinação do grau de desacetilação (GD)

O GD foi determinado pelo método de Titulação Condutimétrica, onde uma solução de quitosana (5 g L^{-1}), dissolvida em HCl ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), ficou sob agitação em shaker à 125 rpm por 18 horas, para protonação dos grupos amino livres. Em seguida a solução foi titulada com uma solução padronizada de NaOH ($0,17 \text{ mol L}^{-1}$) sob agitação.

Durante a titulação, a condutividade da solução foi monitorada. A solução de NaOH foi adicionada em intervalos de 0,2 mL, em cada intervalo foi realizada a medida de condutividade com o condutivímetro de bancada W12D da Marca BEL.

As curvas condutimétricas obtidas da titulação fornecem por extrapolação dos pontos de inflexão, dos diferentes momentos de neutralização, fornecendo o volume necessário de base para neutralizar os grupos amino protonados. O % GD é calculado utilizando-se a EQUAÇÃO 5. (LUPATINI *et al*, 2018)

$$\%GD = \frac{16,1.[base].(v_2-v_1)}{m} \quad (5)$$

%GD: Grau de Desacetilação;

[base]: Concentração real do NaOH (Mol L⁻¹).

V₁: Volume de NaOH (mL) utilizado para neutralizar o excesso de HCl na solução de quitosana.

V₂: Volume de NaOH utilizado para neutralizar os grupos ácidos da quitosana;

m: Massa em Grama da amostra de quitosana.

4.1.2 Medida da 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, em banho termostático a 25°C. A relação entre a viscosidade média do polímero, M_v, é estabelecida pela equação de Mark-Houwink-Sakurada (EQUAÇÃO 6). (KASSAI, 2007)

$$[\eta] = KM_v^{-\alpha} \quad (6)$$

[η]: Viscosidade intrínseca;

M_v: Massa molar viscosimétrica;

K e α : Constante para um dado sistema polímero-solvente, em que no caso da quitosana, varia de acordo com o GD.

4.2 PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS

A produção das membranas de quitosana foi adaptada de Lupatini, 2016, seguindo a sequência: preparo da solução de quitosana, filtração, descanso da solução, secagem, reticulação, estiramento e secagem da membrana, nas próximas seções será detalhado cada parte do processo, importante para manter a padronização das membranas produzidas

4.2.1 Preparo da solução de quitosana

Foram preparadas duas soluções de quitosana, uma solução foi preparada com quitosana de alta massa molar e outra solução com quitosana de média massa molar.

Para o preparo da solução de quitosana 1,3% m V⁻¹, a mesma foi dissolvida em solução de ácido acético 15% (v/v), essa solução ficou em um banho maria a 50°C e sob agitação mecânica por 4 horas para completa solubilização da quitosana.

Após completa solubilização da quitosana a solução foi filtrada em funil de *Buchner* com placa sinterizada de grau 1 para retirada de possíveis partículas de quitosana que não se dissolveram completamente, após a filtração, a solução permaneceu em repouso em frasco âmbar por 24 horas para eliminação das bolhas de ar.

4.2.2 Moldagem e secagem das membranas

Conforme podemos observar na FIGURA 20, para moldagem das membranas, as soluções de quitosana foram vertidas em moldes de teflon com uma área de 154 cm² com regulagem do nível do molde, o que proporciona uma secagem

uniforme da membrana, fazendo com que ela tenha a mesma espessura em toda a membrana.

As membranas foram produzidas em dois volumes diferentes 80 e 120 mL, os volumes escolhidos foram baseados em trabalhos anteriores de Lupatini, 2016 e Schaffer, 2017, para que se obtivesse membranas com espessura entre 40 e 120 μm .

FIGURA 20: MOLDE DE TEFLON PARA MOLDAGEM DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA.



FONTE: O autor (2018)

Após ter vertido a solução de quitosana nos moldes de teflon a solução ficou em repouso por 24 horas em temperatura ambiente para garantir a saída de todas as bolhas na membrana, só após o repouso os moldes foram levados para a estufa onde foram nivelados e as membranas secas por 24 horas na temperatura de 50°C.

Foram preparadas quatro membranas com dois volumes de solução diferentes, conforme mostra a TABELA 2 junto com seus códigos. Foram usados dois volumes de quitosana com o objetivo de obter membranas com espessuras diferentes e mesmo GD e Mv.

TABELA 2: CARACTERÍSTICAS E CÓDIGO DAS MEMBRANAS PREPARADAS

QUITOSANA VOLUME DE SOLUÇÃO	ALTA MASSA MOLAR (H)		MÉDIA MASSA MOLAR (M)	
	80 mL	120 mL	80 mL	120 mL
CÓDIGO DA MEMBRANA	H80	H120	M80	M120

FONTES: O AUTOR (2018)

4.2.3 Neutralização e reticulação das membranas

Para neutralização do ácido acético das membranas produzidas, após a secagem as mesmas foram imersas em solução de NaOH $0,2 \text{ molL}^{-1}$ por um período de 30 a 60 minutos, após esse período foram lavadas com água destilada até atingirem pH neutro (VICENTINI, 2009).

A partir do trabalho realizado por Lupatini (2016), onde a autora avaliou o efeito da reticulação em membranas de quitosana, foram selecionados os melhores parâmetros a ser utilizado neste trabalho. Desta forma as membranas foram imersas em solução de H_2SO_4 4 molL^{-1} por 15 horas, após a reticulação as membranas foram lavadas com água destilada até pH neutro e em seguida novamente neutralizadas, sendo imersas em solução de NaOH $0,2 \text{ molL}^{-1}$ de 30 a 60 minutos e lavadas com água destilada até pH neutro. (VICENTINI, 2009).

4.2.4 Estiramento e secagem das membranas

Após a reticulação e neutralização das membranas, foi retirado o excesso de água das mesmas e em seguida foram fixadas em um suporte circular de 10 cm de diâmetro, conforme pode ser observado na FIGURA 20, para fixar a membrana no suporte foi utilizado fita teflon, as membranas ficaram a temperatura ambiente por 24 horas para completa secagem das mesmas.

FIGURA 21: SUPORTE PARA ESTIRAMENTO E SECAGEM DAS MEMBRANAS.



FONTE: O AUTOR (2018)

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Para poder realizar a caracterização, foram produzidas 4 membranas de cada especificação (conforme TABELA 2) totalizando 16 membranas, elas permaneceram nos suportes de 10 cm de diâmetro e foram removidas apenas no momento da análise, optou-se por mantê-las esticadas para não alterar suas características.

4.3.1 Espessura

A medida da espessura das membranas foi expressa em micrometros (μm) e determinada utilizando o micrômetro digital da Mitutoyo com sensibilidade de 1 μm . Foi feita a média de 10 medições realizadas em pontos aleatórios da membrana. (CARPINÉ et al., 2015)

4.3.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Para caracterização e identificação de uma possível variação de bandas vibracionais dos tipos de ligações presentes nas membranas de quitosana foi utilizado 32 scans em uma faixa espectral de 650-4000 cm^{-1} em um Espectrômetro de Infravermelho modelo Perkin Elmer Spectrum 65 com acessório de refletância UATR. As amostras de membranas foram acondicionadas no leitor do equipamento para que se obtivesse o gráfico.

4.3.3 Difração de raios X (DRX)

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

4.3.4 Propriedades mecânicas

A alongação na ruptura (ELO, %) e resistência a tração (RT, MPa) das membranas foram determinados em texturometro Brookfield CT3 (Brookfield Engenharia, USA), utilizando a probe TA-DGA (conjunto aperto duplo, Brookfield) segundo o método padrão D882-12. Para os testes foram utilizados corpos de provas retangulares de 80 mm de altura X 25 mm de largura. A separação inicial das garras e a velocidade da probe foram de 20 mm e 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. A ELO% foi calculada usando a EQUAÇÃO 7 e a RT utilizando a EQUAÇÃO 8. (CARPINÉ *et al*, 2015).

$$ELO (\%) = 100 \times \frac{(d_{ruptura} - d_{inicial})}{d_{inicial}} \quad (7)$$

$$RT = \frac{F_m}{A} \quad (8)$$

Onde:

ELO: é a alongação dos filmes (%);

$d_{ruptura}$: é a distância de separação no momento da ruptura da amostra (mm), que corresponde à diferença entre a distância de separação no momento da ruptura e a distância inicial de separação (20 mm);

$d_{inicial}$: distância inicial de separação (20mm);

RT: é a resistência a tração (Mpa);

F_m : é a força máxima no momento da ruptura do filme (N);

A: é a área da seção transversal do filme (m²)

4.3.5 Absorção de água

O coeficiente de absorção de água foi estimado pela razão entre a diferença da massa da membrana seca e úmida conforme a EQUAÇÃO 9. A massa seca inicial da amostra foi determinada após secagem das amostras a 60°C por 24 horas, posteriormente as membranas foram hidratadas nas temperaturas de 25, 60 e 80 °C por 1 h, sendo que a análise foi realizada em triplicata para cada temperatura, posteriormente foi retirado o excesso de água com papel toalha e foi pesado o material e calculado a porcentagem da absorção de água. (OLIVEIRA, 2012)

$$\Delta M = \frac{M_U - M_S}{M_S} \times 100 \quad (9)$$

4.3.6 Condutividade protônica

A condutividade protônica foi determinada usando uma estação de testes (estação teste_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. As membranas foram posicionadas nos porta amostras com os contatos de platina e os terminais conectados ao analisador de frequência. Para essa análise variou-se a frequência de 1 MHz a 0,1 Hz nas temperaturas de 25, 40, 50, 60, 70 e 80 °C, com os gases hidrogênio e oxigênio umidificados (PAGANIN, *et al.*, 1998). Os gráficos obtidos a partir dessa técnica, representados no plano complexo, foram analisados e a resistência elétrica dos materiais foi obtida utilizando a intersecção do arco observado com o eixo real, para o cálculo da condutividade protônica utilizou a equação 10.

$$\sigma = \frac{1}{R} X \frac{L}{A} \quad (10)$$

Sendo, L, A e R a distância entre os eletrodos (cm), área da membrana (cm²) e resistência (Ω), respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

5.1.1 Titulação condutimétrica

O GD das quitosana foi obtido a partir curva gerada pela titulação condutimétrica da solução da quitosana em HCl com NaOH. A partir da curva (APÊNDICE 1) foi obtido o valor do volume de NaOH necessário para neutralizar os grupos amino. O GD foi calculado com a EQUAÇÃO 5, com base na massa de quitosana utilizada na análise, a concentração e o volume utilizado de NaOH para neutralizar os grupos amino dessa massa de quitosana.

Ambas as quitosanas apresentaram um baixo GD, indicando que as mesmas possuem um baixo número de grupos amino em sua cadeia se comparadas com quitosana de GD superior, sendo que a quitosana H apresentou o menor GD dentre as analisadas. Nesta metodologia a quitosana M apresentou um GD de 67%, já a quitosana H a partir da titulação condutimétrica apresentou um GD de 62%.

O GD da quitosana está diretamente ligado a formação da estrutura da membrana, como por exemplo o grau de cristalinidade da mesma. Uma quitosana com elevado GD possui maior número de grupos amino o que favorece a formação de ligações de hidrogênio, que vai favorecer o aumento da cristalinidade da membrana. Sendo que uma quitosana com GD mais baixo tem mais grupos acetatos o que dificulta a formação de ligações de hidrogênio devido a impedimentos estérico, (Wan, *et al*, 2003)

Um elevado grau de cristalinidade na membrana de quitosana faz com que a mesma tenha maior dificuldade para absorção de água. Conforme mecanismo de Grotthus, a condutividade protônica da membrana polimérica está diretamente ligada a capacidade da membrana de absorver água. Sendo assim quanto maior o GD da quitosana maior a cristalinidade da membrana e menor será a condutividade protônica. (Wan, *et al*, 2003)

5.1.2 Massa molar viscosimétrica (Mv)

A massa molar média das quitosana foi obtida a partir da viscosidade intrínseca do material. A viscosidade intrínseca (η) foi determinada pela inclinação linear da curva estabelecida entre a relação da concentração pela viscosidade reduzida da amostra (APÊNDICE 2). A viscosidade intrínseca foi relacionada com a Mv utilizando da equação de Mark-Houwink-Sakurada (EQUAÇÃO 6).

Foi calculada a massa molar viscosimétrica das quitosana utilizadas neste trabalho sendo que a quitosana H apresentou uma massa molar de 261 kDa, já a quitosana M teve uma massa molar de 137 kDa.

Segundo o relatado por Wan *et al* (2003), em geral quitosana com maior massa molar geram membranas menos cristalinas, porém mesmo assim as membranas com maior massa molar apresenta melhores propriedades mecânicas de resistência a torção e alongação a ruptura, isso se deve ao tamanho maior das cadeias da quitosana, o que as tornam mais enoveladas, demonstrando maior resistência a tração e maior alongação de ruptura se comparada com quitosana de massa molecular menor.

Membranas produzidas com quitosana de baixa massa molar possuem mais regiões cristalinas se comparada a membranas produzidas com alta massa. A formação de regiões cristalinas faz com que a água seja impedida de entrar nessas porções da membrana fazendo com que tenha uma diminuição da condutividade protônica da mesma e conseqüentemente diminuindo o desempenho da membrana polimérica para o uso em CaC.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

5.2.1 Espessura das membranas

Foram realizadas as medidas de espessura das membranas de quitosana, após serem estiradas e secas, os resultados da espessura das membranas estão na TABELA 3. Notamos que apesar de em algumas membranas ter sido utilizado o

mesmo volume de solução, geraram membranas de espessuras diferentes, essa diferença na espessura pode ter ocorrido devido a características específicas de cada quitosana.

As membranas de código M são produzidas com quitosana de massa molar inferior as membranas do código H produzidas com quitosana massa molar superior. Essa diferença estrutural entre elas pode ter ocasionado a diferença da espessura das membranas produzidas com mesmo volume. A quitosana H por ter maior massa molar e cadeias poliméricas maiores, fazendo com que elas fiquem de forma mais enoveladas na membrana e conseqüentemente com uma estrutura mais amorfa, mais desorganizada, originando membranas com espessuras maiores.

TABELA 3: VALORES DA ESPESSURA DAS MEMBRANS DE QUITOSANA PRODUZIDAS.

Código Da Membrana	Volume de solução (mL)	Espessura (μm)
M80	80	52 \pm 1,8
M120	120	88 \pm 4,2
H80	80	76 \pm 3,6
H120	120	110 \pm 8,9

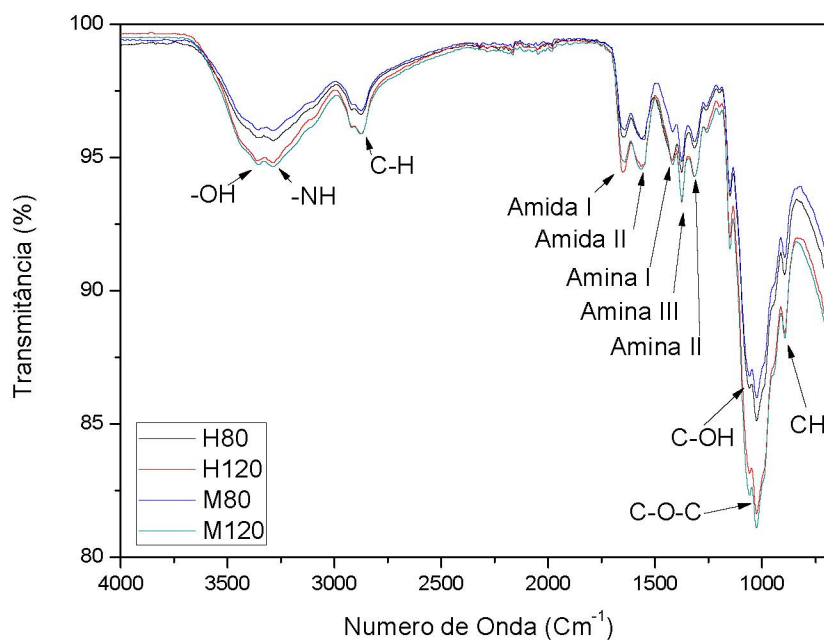
FONTE: O Autor (2018)

A Condutividade protônica está ligada diretamente com a espessura da membrana. Tsampas et al (2006), em seu trabalho com membranas de Nafion®, concluiu que a condutividade protônica da membrana aumenta com o aumento da espessura da mesma, no caso da membrana de quitosana isso também pode ocorrer, visto que as membranas mais espessas tiveram um aumento na capacidade de absorção de água.

5.2.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Pela técnica de espectroscopia de infravermelho foi possível observar as principais bandas vibracionais da quitosana, descritas pela literatura, na FIGURA 22, pode ser observado os espectros das membranas poliméricas produzidas.

FIGURA 22: GRÁFICOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA



Fonte: O autor (2018)

Na TABELA 4 são apresentadas as principais bandas de absorção do espectro de Infravermelho e os grupos funcionais correspondentes, os resultados obtidos estão similares aos observados por Lupatini (2018) e Vijayalekshmi e Hhastgir, (2017).

TABELA 4: BANDAS DE ABSORÇÃO DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO E OS GRUPOS CORRESPONDENTES.

Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Grupo Atribuído
3500 - 3300	Deformação Axial dos grupos hidroxila e Amina
2940 - 2867	Estiramento C-H
1641	Amida I
1556	Amida II
1411	CH ₂ e/ou CH ₃
1326	Amina I
1256	Amina II
1374	Amina III
1089	C-O-C
1035	C-OH
895	CH

FONTE: LUPATINI (2018), VIJAYALEKSHMI E HHASTGIR, (2017).

Vijayalekshmi e Hhastgir, (2017) afirma que a banda de FTIR de 3000 cm^{-1} á 3700 cm^{-1} se torna mais alargada nas membranas após a reticulação, indicando fortes ligações de hidrogênio da estrutura da membrana. Pode ser observado na FIGURA 22 que os espectros das membranas produzidas apresentaram uma banda alargada entre 3000 cm^{-1} e 3700 , indicando o efeito da reticulação das membranas de quitosana produzida no presente trabalho.

As membranas de quitosana apresentam ainda duas bandas a 1533 cm^{-1} e 699 cm^{-1} , que correspondem respectivamente as bandas de vibrações do NH_3^+ e o SO_4^{2-} , indicando a interação entre os íons SO_4^{2-} com os grupos amino, causados pelo efeito da reticulação. (VIJAYALEKSHMI E HHASTGIR, 2017)

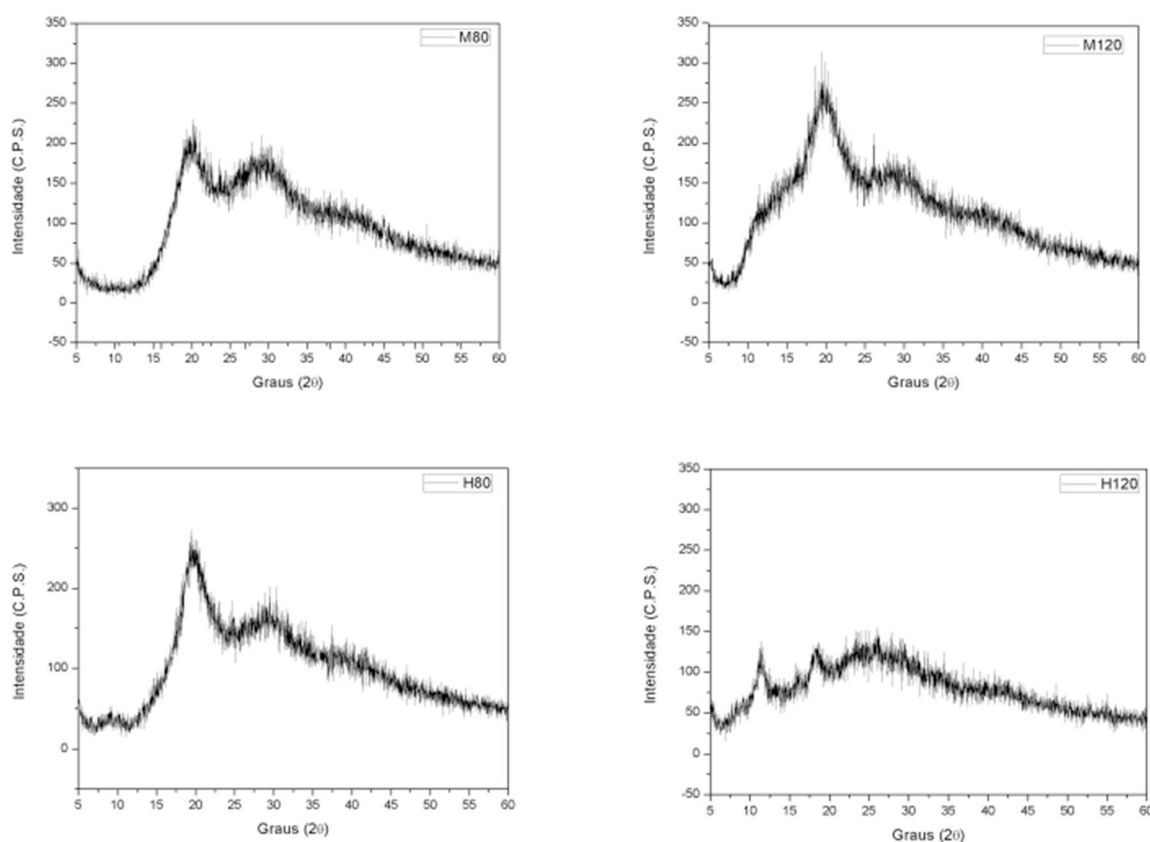
5.2.3 Difração de raios X (DRX)

Pode ser observado nos difratogramas das membranas H80, H120, M80 e M120 apresentados na FIGURA 23, que elas apresentaram um halo amorfo alargado com uma reflexão principal em torno de 20° graus, que segundo Arantes *et al* (2014) corresponde aos planos (110) e (020). Esse halo alargado próximo a 20° está associado ao caráter semi-cristalino das membranas.

Como observado na FIGURA 23 os difratogramas das amostras M80, M120 e H80, estão similares entre si, porém o difratograma da amostra H120, difere das demais. A menor intensidade e o halo nitidamente mais alargado do difratograma, evidencia o caráter mais amorfo da amostra H120. (VICENTINE, 2009)

A menor intensidade das bandas apresentadas pela membrana H120, deixa evidente sua característica mais amorfa. A membrana H120 é produzida a partir da quitosana com maior massa molar. Wan *et al* (2003), em seus trabalhos observou que membranas produzidas com quitosana de GD semelhante, porém com maior massa molar tendem a formar membranas menos cristalinas, o que está de acordo com o observado neste trabalho.

FIGURA 23: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AS MEMBRANAS DE QUITOSANA H80, H120, M80 E M120.



FONTE: O autor (2018)

Normalmente espera-se que uma maior porção cristalina na membrana gere uma maior resistência mecânica na membrana, no entanto a influência da massa molar supera a influência da cristalinidade quanto a resistência mecânica do material. A resistência mecânica da membrana aumenta com o aumento da massa molar da quitosana utilizada, esse aumento ocorre pelo enovelamento entre as cadeias poliméricas da quitosana, pois a cadeia polimérica da quitosana de maior massa molar é maior do que a cadeia das quitosana de menor massa molar, proporcionando um maior enovelamento nas quitosana de maior massa molar. (CHEN, 1996)

Wan *et al* (2003) observou em seus trabalhos que a condutividade protônica é inversamente proporcional ao aumento da cristalinidade. Conforme o mecanismo de Grotthus, a condutividade protônica das membranas de quitosana dependem da absorção de água na mesma, com o aumento das porções cristalinas na membrana

ocorre o impedimento da absorção de água nessas regiões, impedindo assim um dos principais mecanismos de condutividade protônica da membrana de quitosana.

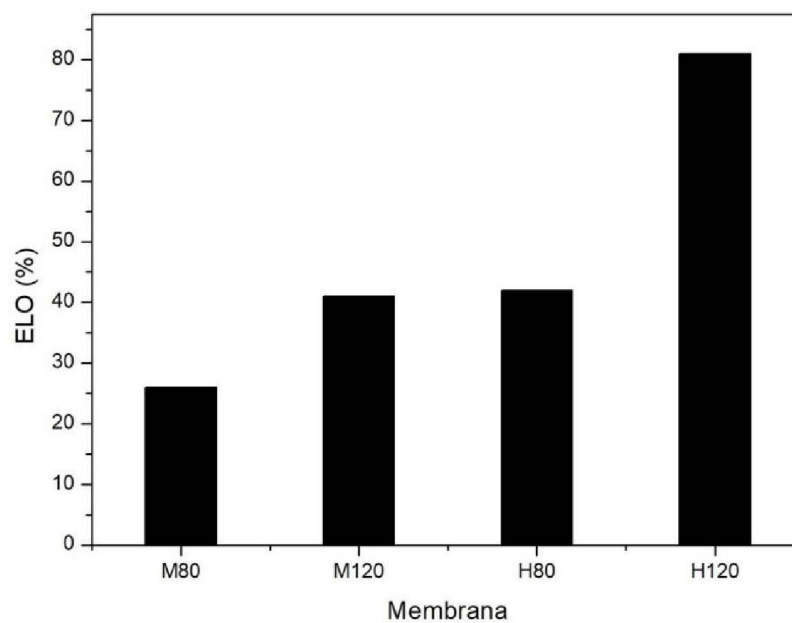
5.2.4 Propriedades mecânicas

Para avaliar as propriedades mecânicas das membranas foi calculada a alongação na ruptura e a resistência a tração das membranas M80, M120, H80 e H120, os resultados da avaliação estão expostos na FIGURA 24 e FIGURA 25. Sendo que em ambas as análises o desempenho das membranas feitas com quitosana de mesma massa molar, a amostra com maior espessura, (M120 e H120), (TABELA 3) tiveram, melhor desempenho tanto nas medidas de alongação na ruptura quanto na resistência na tração.

Ao avaliarmos as membranas com espessuras similares concluímos que as membranas produzidas com quitosana de maior massa molar demonstraram as melhores propriedades mecânicas. A membrana H120 teve o melhor desempenho de todas as amostras analisadas, pois é a membrana mais espessa e produzida com quitosana de massa molar mais elevada.

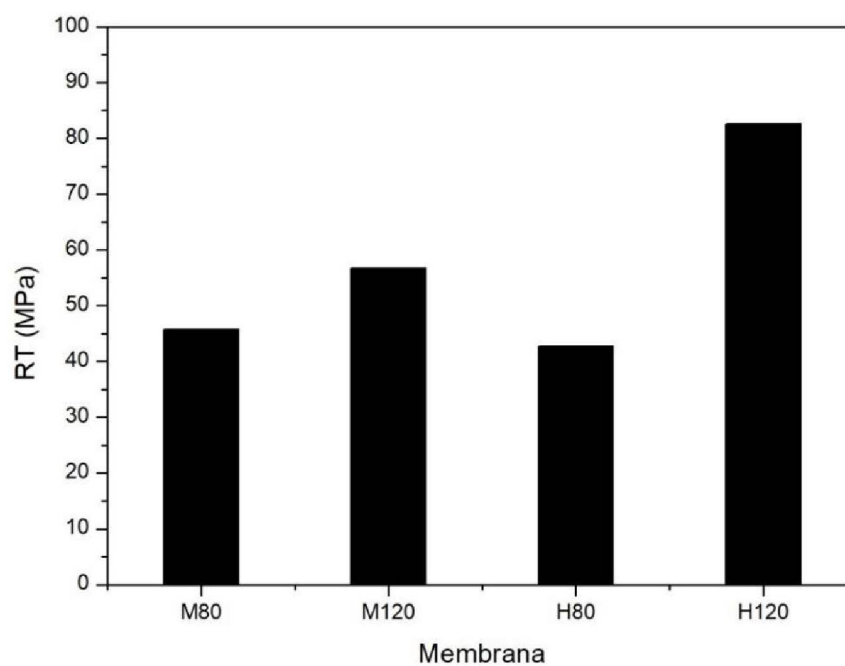
A quitosana de maior massa molar provavelmente tenha uma maior alongação na ruptura e resistência a tração por ter moléculas maiores, que tornam as cadeias mais enoveladas, se comparadas as membranas com quitosana de menor massa molar, fazendo com que a membrana com a quitosana de maior massa molar se estenda mais, suportando maiores alongação na ruptura da membrana. (WAN *et al*, 2003).

FIGURA 24: ELONGAÇÃO NA RUPTURA DAS MEMBRANAS M80, M120, H80 E H120.



FONTE: O Autor (2018)

FIGURA 25: RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DAS MEMBRANAS M80, M120, H80 E H120.



FONTE: O Autor (2018)

Wan et al (2003) em seu trabalho avaliou a variação do GD e da Massa molar da quitosana, ele observou que uma quitosana com GD de 95% em membranas, com espessuras de 90 a 130 μm , e com massa molar elevada possuem melhor desempenho de alongação de ruptura e resistência a tração, se comparadas a quitosanas de menor massa molar.

A membrana H120 apresentou as melhores propriedades mecânicas sendo que obteve 81% e 82 MPa na alongação de ruptura e na resistência a tração, respectivamente. Wan *et al* (2003) em seu trabalho obteve valores de aproximadamente 41% e 50 MPa alongação de ruptura e na resistência a tração respectivamente, para a membrana com quitosana de maior massa molar conforme mostra a FIGURA 19. Os resultados de resistência a tração das membranas produzidas neste trabalho ficaram na mesma ordem ou acima dos valores referentes a membrana Nafio® 117, que corresponde a 43 Mpa.

A reticulação das membranas que neste trabalho realizamos com H_2SO_4 , também pode ter colaborado para o bom desempenho mecânico de nossas membranas, segundo Vicentini (2009), os agentes reticulantes entre outras funções, visam elevar a estabilidade térmica e mecânica das membranas de quitosana.

5.2.5 Absorção de água

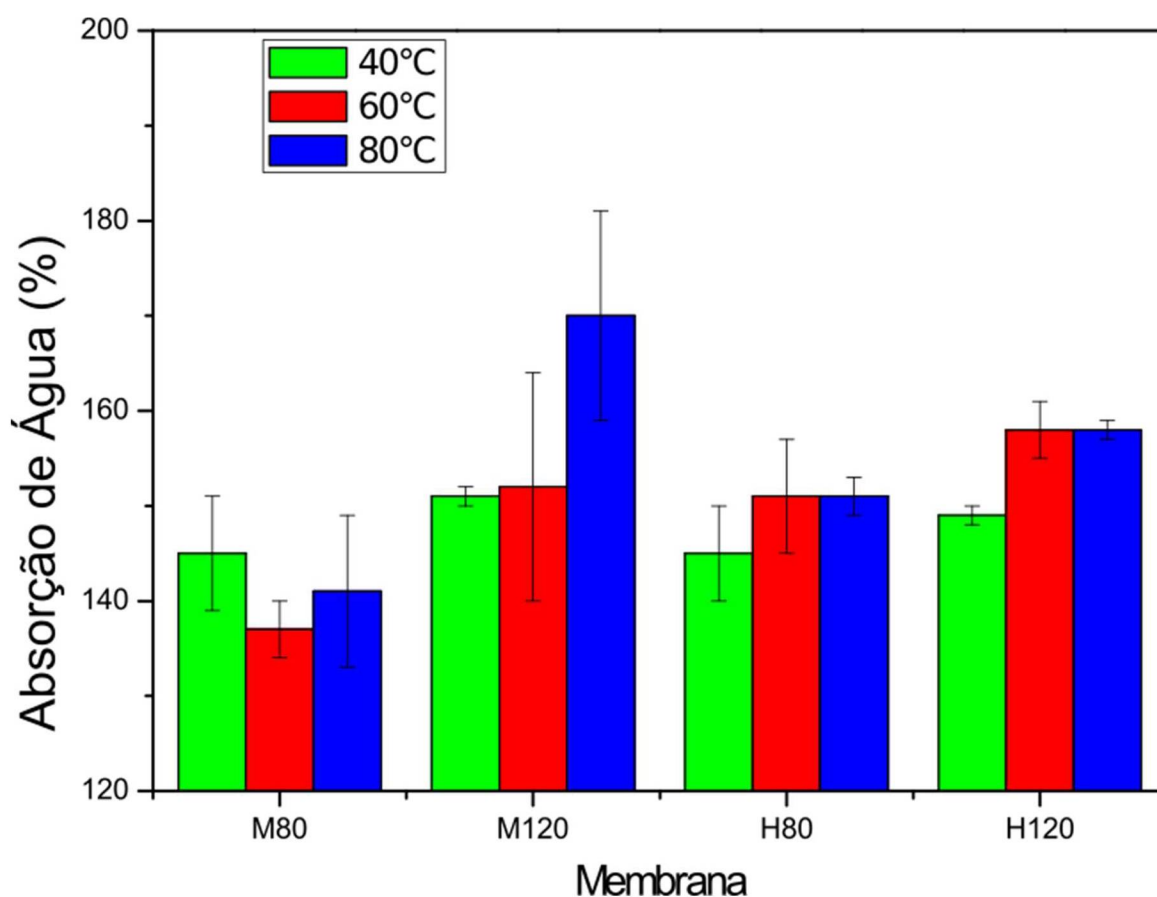
Conforme discutido nas seções anteriores o desempenho da CaC está diretamente ligado a condutividade protônica da membrana polimérica utilizada, a qual está diretamente ligada a capacidade da membrana polimérica de absorver água, visto que conforme mecanismo de Grotthuss, para que ocorra a condutividade dos prótons pela membrana é necessário que a mesma esteja hidratada, permitindo o transporte estrutural ou veicular, podendo variar entre os mecanismos conforme o grau de hidratação. (TSAMPAS, 2006)

Na FIGURA 26, é apresentado o grau de hidratação para as membranas M80, M120, H80 e H120 nas temperaturas de 40, 60 e 80°C. A espessura da membrana pode ter influenciado na absorção de água, nas membranas de quitosana com a

mesma massa molar, porém mais espessas tiveram valores relativamente melhores do que as membranas menos espessas, nas três temperaturas.

Os resultados de absorção de água (APÊNDICE 3) mostraram uma diferença significativa entre as membranas M80 e H120 indicando que a massa molar e espessura da quitosana pode ter influenciado na absorção de água, mostrando que as mais espessas e com maior massa molar demonstraram melhor absorção de água, porém os valores de todas as amostras ficaram muito próximas se levarmos em conta o desvio padrão.

FIGURA 26 RESULTADOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS MEMBRANAS M80, M120, H80 E H120.



FONTE: O autor (2018)

Ao comparar os valores de absorção de água para as membranas de quitosana produzidas neste trabalho com valores encontrados na literatura, em condições similares as membranas de quitosana do presente trabalho apresentaram valores significativamente superior.

Wan *et al*, (2003) ao variar a massa molar de quitosana em membranas para uso em células a combustíveis, utilizando membranas com espessuras de 90 a 130 μm , o autor observou que a temperatura ambiente elas apresentaram uma melhora nos valores de absorção de água conforme aumentou os valores de massa molar da quitosana. Os valores de absorção de água das membranas de quitosana produzidas por Wan *et al* (2003) variam de 28% para membranas com massa molar mais baixa, chegando a aproximadamente 46% de absorção de água para as membranas com maior massa molar.

Marques *et al*, (2018), produziu compósitos de membranas de Nafion®, com Poli (indene) sulfonado (SPind) com graus de sulfonação de 35 e 45%, buscando melhorar a absorção de água e obter boa condutividade protônica. O autor relatou que em membranas com aproximadamente 280 μm , ele obteve uma absorção de água que chegou a 21% na temperatura ambiente, sendo que a temperatura de 90°C a absorção de água pelas membranas compósitas ficou em torno de 44%. Segundo Marques *et al*, (2018) os valores obtidos para Nafion® modificado com SPind, ficaram acima dos valores do Nafion® puro.

5.2.6 Condutividade Protônica

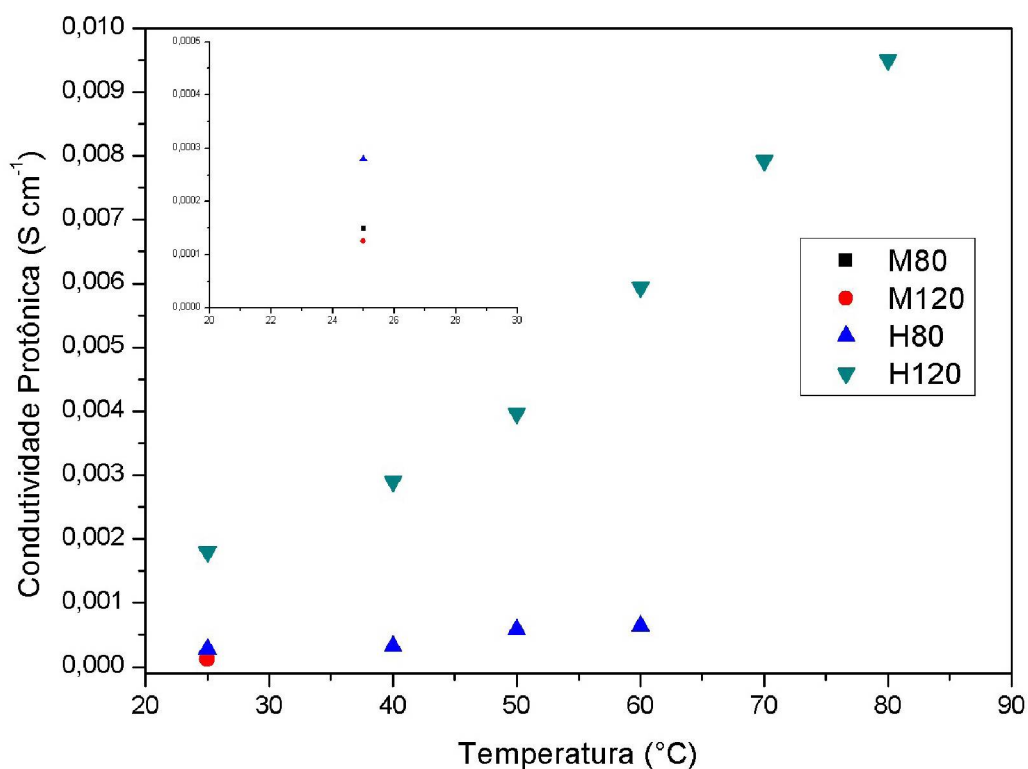
A condutividade protônica das membranas foi determinada utilizando os diagramas de Nyquist (APÊNDICE 4), onde foi utilizado a interseção do arco observado com o eixo real, para o cálculo da condutividade foi utilizada a equação 10.

Os resultados de condutividade protônica, mostrados na FIGURA 27 indicam que conforme citado por Luo *et al* (2010), as membranas de quitosana de alta massa molar (H80 e H120) as quais foi possível testar em temperaturas elevadas (até 80°C), tiveram a sua condutividade protônica aumentada conforme aumentou a temperatura de operação.

Quanto a espessura das membranas, entre as membranas H80 e H120, com mesma massa molar e espessura de 76 e 110 μm respectivamente, a membrana H120 demonstrou melhor desempenho na condutividade protônica tendo desempenho até a temperatura de 80°C.

Quanto as membranas de média massa molar, M80 e M120, só foi possível analisar na temperatura ambiente, pois se desestruturaram em temperaturas mais elevadas.

FIGURA 27: GRÁFICO COMPARANDO A CONDUTIVIDADE PROTÔNICA COM A TEMPERATURA DE OPERAÇÃO.



FONTE: O Autor (2018)

O desempenho das membranas de quitosana de alta massa molar em temperaturas mais elevadas demonstra a boa resistência delas, o que está de acordo com os ensaios de resistência mecânica, onde foi observado que as membranas produzidas com quitosana de alta massa molar demonstraram o melhor desempenho na resistência a tração e melhor alongação de ruptura.

Ao comparar a condutividade protônica das membranas de alta massa molar (H80 e H120) com as membranas de média massa molar (M80 e M120), foi notável o desempenho das membranas de alta massa molar. Conforme exposto nas seções

anteriores, as membranas produzidas com quitosana de similar GD porém massa molar maior, formam um enovelamento de moléculas de quitosana, pois possui cadeias poliméricas maiores, e ao serem reticuladas entrecruzam suas estruturas poliméricas aumentando a resistência da membrana.

O enovelamento de moléculas de quitosana na formação da membrana com quitosana de alta massa molar, pode também gerar uma diminuição do caráter cristalino da membrana conforme observado por Wan *et al*, (2003) e demonstrado na FIGURA 16. A diminuição da cristalinidade da membrana favorece a absorção de água. Conforme demonstrado nas análises de absorção de água e Difração de Raios X deste trabalho, de modo geral as membranas de quitosana de alta massa molar apresentaram um maior caráter amorfo e melhor absorção de água se comparados as membranas produzidas com quitosana de média massa molar.

O GD é outra característica da quitosana que pode influenciar, nas propriedades da membrana como por exemplo a cristalinidade e conseqüentemente a condutividade protônica. Wan *et al* (2003) constatou em seus trabalhos que quitosana com GD mais elevado tende a formar regiões mais cristalinas nas membranas o que vai impedir a entrada de água reduzindo a condutividade protônica da membrana.

No presente trabalho o GD foi importante para que as membranas apresentassem bons resultados de condutividade, sendo que a quitosana M apresentou um GD de 67% e a quitosana H apresentou um GD de 62% ambas demonstraram um GD baixo, porém a quitosana H teve o menor valor de GD, obtendo o melhor desempenho de condutividade protônica, entre as quitosana estudadas, como observado na FIGURA 28.

Na TABELA 5, está apresentado dados das membranas de quitosana produzidas nesse trabalho e outras membranas desenvolvidos anteriormente, em outros trabalhos. Pode ser observado na tabela que as membranas produzidas no trabalho de Schaffer (2018) utilizando quitosana de 32 e 28 kDa, e um GD de 84 e 86%, puderam ser avaliadas apenas a temperatura de 25°C, sendo que entre elas a mais espessa demonstrou o melhor resultado.

Lupatini (2016) em seu trabalho utilizou membranas com uma massa molar mais baixa obtendo resultados de condutividade protônica próxima aos resultados

obtidos nesse trabalho, porém a resistência mecânica das membranas ficou baixo se comparado com os resultados obtidos nesse trabalho.

Vicentini (2009), em seu trabalho de incorporação de peneiras moleculares em membranas de quitosana, nas membranas contendo apenas quitosana obteve uma condutividade protônica de $2,38 \pm 0,34 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, utilizando um GD elevado, porém a resistência mecânica ficou inferior a de outros trabalhos como pode ser observado na TABELA 5.

Wan *et al*,(2003) variou os valores de massa molar e GD da quitosana para produção de membranas, obtendo os melhores resultados com uma quitosana de massa molar elevada e um GD próximo a 70 % teve valores de condutividade protônica de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ conforme mostra a TABELA 5, o autor não relatou se foi realizado algum tipo de reticulação nas membranas.

TABELA 5: COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS NO PRESENTE TRABALHO E TRABALHOS SIMILARES.

	GD Quitosana (%)	MM Quitosana	Espessura (mm)	Resistência a tração (Pa)	Absorção de água (%)				Condutividade Protonica (S cm ⁻¹)				Autor
					20°C	70°C	80°C	100°C	20°C	25°C	70°C	80°C	
M80	67%	137 kDa	52±1,8	45,8	-	-	141±8	-	-	1,5.10 ⁻⁴	-	-	O AUTOR (2018)
M120	67%	137 kDa	88±4,2	56,7	-	-	178±11	-	-	1,25.10 ⁻⁴	-	-	O AUTOR (2018)
H80	62%	261 kDa	76±3,6	42,7	-	-	153±3	-	-	2,8.10 ⁻⁴	-	-	O AUTOR (2018)
H120	62%	261 kDa	110±8,9	82,6	-	-	157±1	-	-	1,8.10 ⁻³	7,92. 10 ⁻³	9,5. 10 ⁻³	O AUTOR (2018)
MP4	84%	28 kDa	117±1	-	-	131±2	-	133±10	-	8,5.10 ⁻⁴	-	-	SCHAFFER (2018)
QN	86%	32 kDa	55±1	-	-	98±1	-	98±1	-	1,8.10 ⁻³	-	-	SCHAFFER (2018)
MQB04	76%	63,07 kDa	47±1	45,3	-	160±35	-	-	-	4,9.10 ⁻³	-	1,9. 10 ⁻²	LUPATINI (2016)
QTS	90%	120 kDa	100 á 150	14,01±1,26	77,0 ± 0,14	-	-	-	2,38. 10 ⁻²	-	-	-	VICENTINI (2009)
Ch-H-E	71%	730 kDa	90 á 130	-	-	-	-	-	1.10 ⁻⁴	-	-	-	WAN ET AL (2003)
NAFION	-	-	-	-	-	-	-	-	9,0X10 ⁻²				VICENTINI (2009)

FONTE: O AUTOR (2018), SCHAFFER (2018), LUPATINI (2016), VICENTINI (2009), WAN et al (2003).

Conforme foi possível observar a massa molar da quitosana que se utilizou para produzir as membranas teve ligação direta com o desempenho de condutividade protônica das mesmas, sendo que o melhor desempenho foi apresentado pela membrana H120, que é a membrana de maior massa molar e mais espessa, demonstrando uma condutividade protônica de $9,5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

Dentre as membranas avaliadas neste trabalho a H120 apresentou o melhor desempenho, sendo que foi a que chegou mais próximo da membrana comercial no caso, o Nafion®, que pode apresentar uma condutividade protônica próxima de $(9,0 \times 10^{-2}) \text{ S cm}^{-1}$.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível avaliar membranas de quitosana com duas massas molares diferentes e duas espessuras, sendo que os principais parâmetros avaliados foram cristalinidade, absorção de água, resistência mecânica e condutividade protônica, todos fatores que influenciam diretamente no desempenho da membrana como eletrólito em células a combustível do tipo PEM.

A partir das análises de FTIR foi possível constatar o efeito da reticulação das membranas pelo ácido sulfúrico. Sendo um processo eficiente, melhorando o desempenho da elongação na ruptura e resistência a tração nas membranas de quitosana.

Foi possível avaliar também o efeito da variação das espessuras das membranas de quitosana no desempenho como eletrólitos para CaC do tipo PEM, as membranas mais espessas demonstraram melhores valores de condutividade protônica e resistência mecânica, sendo que entre nas membranas feitas com quitosana de maior massa molar foi notável a melhora do desempenho com o aumento da espessura da mesma.

O GD também se mostrou uma característica importante no desempenho das membranas. No presente trabalho a membrana produzida com a quitosana H mostrou os melhores resultados de condutividade protônica.

A variação da massa molar da quitosana mostrou-se importante na produção das membranas, influenciando em características como a cristalinidade, a qual está relacionada com a absorção de água e conseqüentemente com a condutividade protônica, no presente trabalho foi possível observar que a quitosana com maior massa molar apresentou também o melhor desempenho tanto de resistência mecânica como de condutividade protônica.

A partir das análises de DRX foi possível confirmar o caráter amorfo das membranas de quitosana, comprovando também que o a utilização de quitosana com maior Mv e menor GD faz com que diminua o caráter cristalino da membrana, tornando as mesmas mais interessantes para o uso em CaC.

A membrana H120, produzida com a quitosana de GD mais baixo, massa molar mais elevada e mais espessa (110 μm), foi a que apresentou os melhores resultados de resistência mecânica, entre as membranas estudada ela foi a única que apresentou bom desempenho até 80°C, em concordância ao bom desempenho da membrana H120 nos testes de resistência mecânica.

Dentre as membranas estudadas a H120 foi a que chegou mais próximo da condutividade protônica do Nafion®. As membranas de quitosana se mostraram promissoras no seu uso em CaC. Sendo que a partir desse trabalho foi possível conhecer a influência das características físicas e químicas da quitosana sobre a produção e utilização de membranas de quitosana como eletrólito para células a combustível.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Entre as estratégias que podem ser adotadas para que aumente o desempenho das membranas produzidas com quitosana, esta estudar o preparo delas com espessuras maiores. Também pode ser utilizada quitosana com Mv mais elevada, buscando aumentar a resistência mecânica e condutividade protônica do eletrólito.

Outros trabalhos também podem ser desenvolvidos a partir de uma quitosana de alta massa molar com diversos GD, para avaliar o melhor GD para utilização em eletrólitos para CaC. Trabalhos futuros também podem ser desenvolvidos para a produção de *blends* de quitosana com outros polímeros buscando melhorar o desempenho da membrana.

REFERÊNCIA

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.

ALDABÓ, R. **Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era.** São Paulo: Artliber Editora, 2004. 182 p.

ARANTES, MABEL K.; KUGELMEIER, CRISTIE L. CARDOZO-FILHO, LUCIO ; MONTEIRO, MARCOS R. ; OLIVEIRA, CLAYTON R. ; ALVES, HELTON J. . Influence of the drying route on the depolymerization and properties of chitosan. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, p. 1969-1976, 2015

BEZERRA, A. M. **Síntese e avaliações físico-químicas e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular.** 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

BONIFACIO, R. N. **Estudo e desenvolvimento de conjuntos membrana eletrodos (MEA) para células a combustível de eletrólito polimérico condutor de prótons (PEMFC) com eletrocatalisadores à base de paládio.** Tese, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

CARPINÉ, D. DAGOSTIN, J. L. A.; BERTAN, L. C.; MAFRA, M.R. Development And Characterization Of Soy Protein Isolate Emulsion-Based Edible Films With Added Coconut Oil For Olive Oil: Barrier, Mechanical, And Termal Properties. **Food Bioprocess Technol.** V. 8, p. 1811-1823, 2015.

CHEN, R. H. TSAIH, M L. LIN, W. C.. Effects of chain flexibility of chitosan molecules on the preparation, physical, and release characteristics of the prepared capsule. **Carbohydrate Polymers** 31 (1996) 141-148.

DELEZUKA, J. A. M. **Produção de Quitosanas com características controladas utilizando a irradiação de ultrassom de alta intensidade.** Tese. Instituto de Química. Universidade de São Paulo-USP. São Carlos.2013.

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.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **The state of world fisheries and aquaculture 2018** Disponível em <<http://www.fao.org/3/CA0191EN/CA0191EN.pdf>> acesso em 14 Nov. 2018.

FERNANDES, A. C. **Estudo do desempenho e degradação de catalisadores e membranas em células 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.

FIAMINGO, A. **Propriedades Físico-Químicas E Mecânicas De Membranas Porosas De Carboximetilquitosana E Hidrogéis De Quitosana Para Aplicação Em Engenharia De Tecidos**. Tese. Instituto de Química da São Carlos. Universidade de São Paulo-USP. São Carlos.2016.

GALLO, J. M. R. **Síntese de carbonos cerâmicos mesoporosos para aplicação como elétrodos e, células a combustível a metanol direto**.2010, 150 p. Tese, Departamento de química inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

GIELEN, D. BOSHELL, F. SAYGIN, D. BAZILIAN, M. D. WAGNER, N. GORINI, R. The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy Strategy Reviews**, Vol. 24. Pág 38-50. 2019.

KASSAI, M.R. Calculation of Mark-Houwink-Sakuraba (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.

LLANOS, J. H. R. **Propriedades Físicas De Filmes De Quitosana Dopados Como Condutores Iônicos**. Dissertação. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo, Pirassununga. 2014.

LUO, Z.; CHANG, Z.; ZHANG, Y.; LIU, Z.; LI, J. Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion® membrane for PEMFC. **International journal of hydrogen energy**. Vol. 35, pág. 3120-3124. 2010.

LUPATINI, K. N. **Desenvolvimento de membranas de quitosana para aplicação em células a combustível**. 2016, 87 p. Dissertação (Mestrado de Engenharia em Energia na Agricultura) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2016.

LUPATINI, K. N.; SCHAFFER, J. V.; MACHADO, B.; SILVA, E. S.; ELLENDERSEN, L.S.N.; MUNIZ, G. I. B.; FERRACIN, R. J. ALVES, H. J.; Development Of Chitosan Membranes As A Potential Pemfc Electrolyte. **Journal Of Polymers And Environmente**. Vol. 26. Pág. 2964-2972. 2018.

MAJLAN, E.H. ROHENDI, D. DAUD, W.R.W. HUSAINI, T. HAQUE, M.A. Electrode for próton Exchange membrane fuel cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Vol. 89. Pág. 117-134. 2018.

MARQUES, J. L. S., ZANATTA, A. P. S., HATTENBERGER, M., & FORTE, M. M. C. Nafion/sulfonated poly(indene) polyelectrolyte membranes for fuel cell application. **Polímeros**, Ahead of Print, 2018

MATTOS, R. I. **Estudo De Condutores Protônicos A Base De Macromoléculas Naturais**. Tese. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

MORNI, N.M., MOHAMED, N.S. AROF, A. K.. Silver nitrate doped chitosan acetate films and electrochemical cell performance. **Materials Science and Engineering**. B45. Pag 140-146.1997.

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.

OGUNGBEMI, E. IJAODOLA, O. KHATIB, F.N. WILBERFORCE, T. HASSAN, Z. THOMPSON, J. RAMADAN, M. OLABI, A.G. Fuel Cell membranes – Pros and Cons, **Energy**, v.172, p. 155 – 172, 2019.

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

OLIVEIRA, P. S. P. **Estudo de confiabilidade das células a combustíve do tipo PEM produzidas no IPEN-CNEN/SP**. Tese, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

PAGANIN, V. A.; FREIRE, T. J. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. A test station facility for research and development on fuel cell componentes and materials. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, p. 3540 – 3543, 1997.

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® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polimeros: Ciência e Tecnologia**, V 18, n° 4, p. 281-2008, 2008

PIVOVAR, B. S. an overview of electro-osmosis in fuel cell Polymer electrolytes. **Polymer**. Vol. 47. Pág. 4194-4202. 2006.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F.B.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; MODENES, A.N.; SILVA C. G.; VIEIRA, M. G.; 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.

SALGADO, J. R. C. **Desenvolvimento de catalisadores de Pt-Co/C para a reação de redução de oxigênio em células a combustível de membrana de troca protônica**. 2005, 126 p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Química e São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SANCHES, C. **Desempenho eletrocatalítico de eletrodos recobertos com filmes de quitosana frente a reação de redução de oxigênio em meio alcalino**. Tese. Instituto de Química. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2009.

SCHAFFER, J. V.; LUPATINI, K. N. ; MACHADO, B. ; SILVA, E. S. ; FERRACIN, R. J. ;Alves, H.J.. Parameters effect on proton conductivity to obtain chitosan membranes for use as electrolytes in PEMFC. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH**, v. 42, p. 1381-1385, 2018

SCHMIDT-EOHR, K.; CHEN, A. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. **Nature materials**. Vol. 7. Pág. 75-83. 2008.

SIGMA-ALDRICH. **Chitosan**. Disponível em :
<<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/448877?lang=pt®ion=BR>>
Acesso em: 01 nov. 2018.

SMITHA, B. SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications – a review. **Journal os Membrane Science**. Vol. 259. Pág. 10-26. 2005.

SMITHA, B.; DEVI, A.; SRIDHAR, S. Proton-Conducting Composite Membranes of chitosan and sulfonated polysulfone for fuel dell application. **International Journal Of Hydrogen Energy**. Vol. 33. Pág. 4138-4146. 2008.

TRINDADE, L. G. **Membranas poliméricas para células a combustível: estudo de resinas trocadoras de íons combinados a Líquidos Iônicos**, 2015, 131 p. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

TSAMPS, 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.

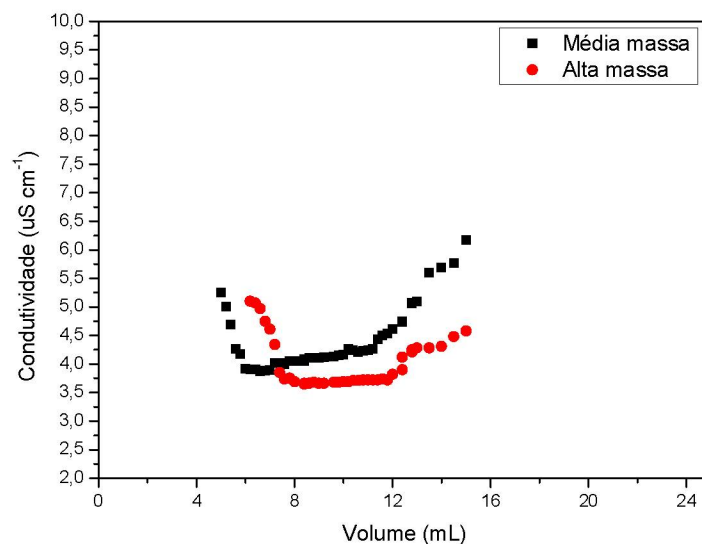
VICENTINI, D.S. **Efeito da incorporação de peneiras moleculares, polivinil álcool, montmorilonitas e dióxido de titânio em membranas de quitosana**. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

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.

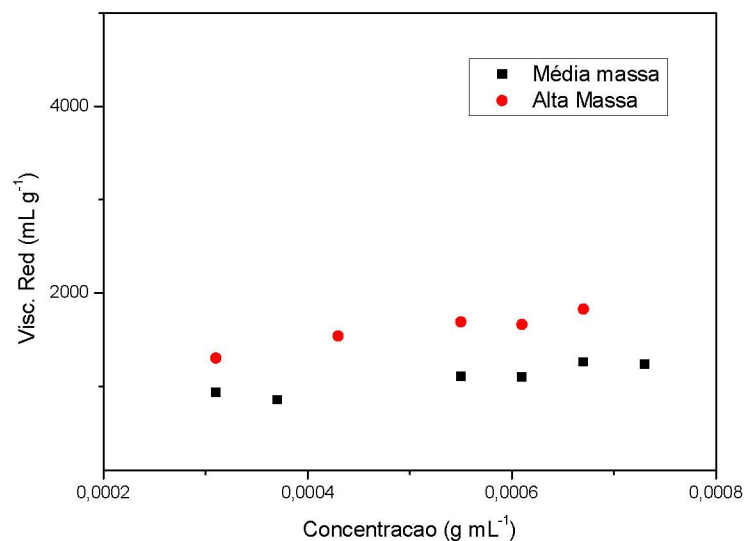
WAN, Y.; CREBER, K. A. M.; PEPPLEY, B.; BUI, T. V. Ionic conductivity of chitosan membranes. **Polymer**. Vol. 44. Pág. 1057-1065. 2003.

WENDT, H. LINARDI, M. ARICÓ, E. A. Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Estacionárias. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, No. 3, 470-476, 2002.

APÊNDICE 1 – GRÁFICOS COM A CURVA DE TITULAÇÃO CONDUTIMÉTRICA DAS QUITOSANA DE MÉDIA E ALTA MASSA MOLAR.



APÊNDICE 2 – GRÁFICO COM OS VALORES DE VISCOSIDADE DAS QUITOSANAS DE MÉDIA E ALTA MASSA MOLAR.



APENDICE 3 – TABELA COM OS VALORES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA.

Membrana	40°C		60°C		80°C	
	Absorção de água	Desvio Padrão	Absorção de água	Desvio Padrão	Absorção de água	Desvio Padrão
M80	145%	6%	137%	3%	141%	8%
M120	152%	1%	161%	12%	178%	11%
H80	149%	5%	151%	6%	153%	2%
H120	149%	1%	156%	3%	157%	1%

APÊNDICE 4 - DIAGRAMA DE NYQUIST NA TEMPERATURA 25, 40, 50, 60, 70, 80°C

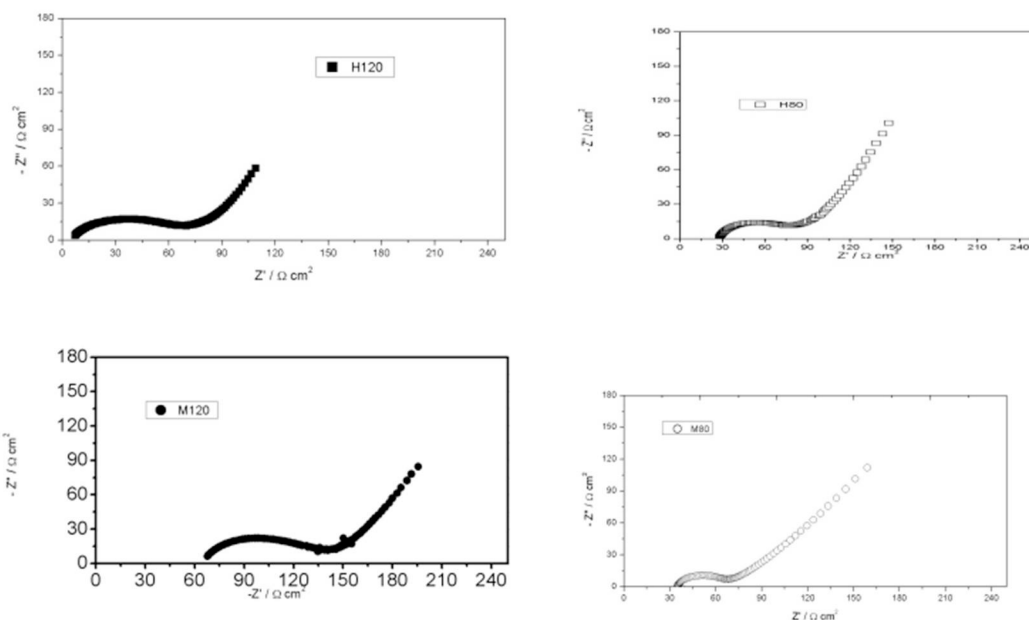


DIAGRAMA DE NYQUIST DAS MEMBRANAS H80 E H120 À TEMPERATURA DE 40°C

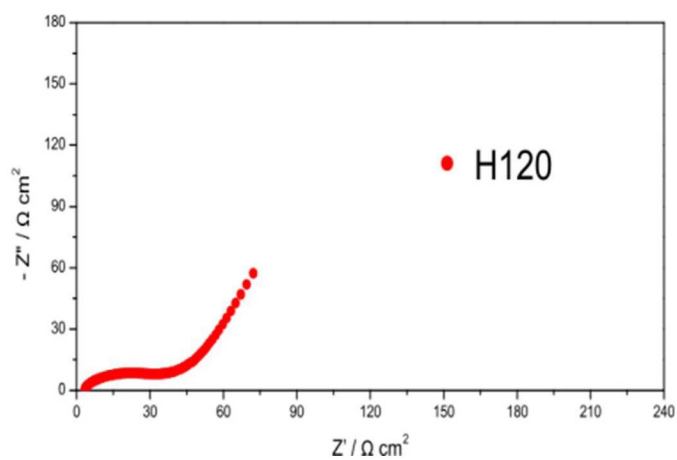
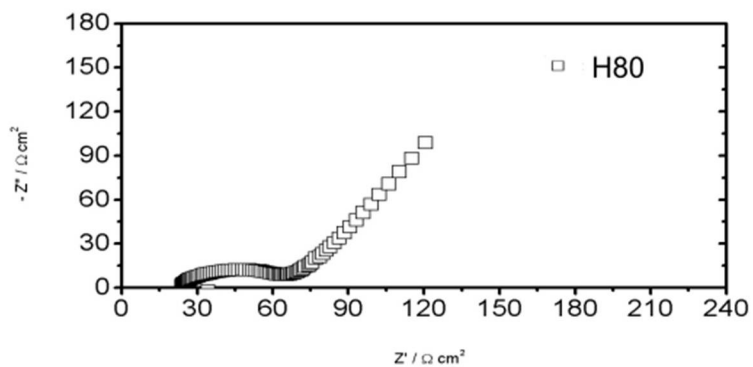


DIAGRAMA DE NYQUISTI DAS MEMBRANAS H80 E H120 NA TEMPERATURA DE 50°C

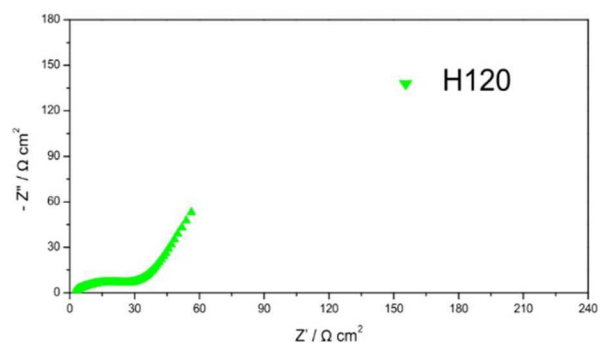
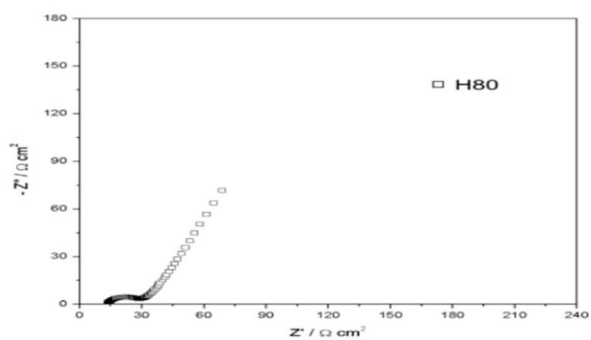


DIAGRAMA DE NYQUISTI DAS MEMBRANAS H80 E H120 NA TEMPERATURA DE 60°C

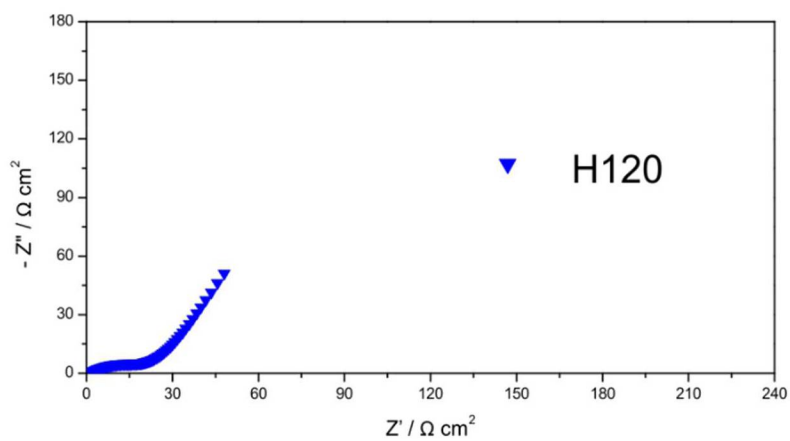
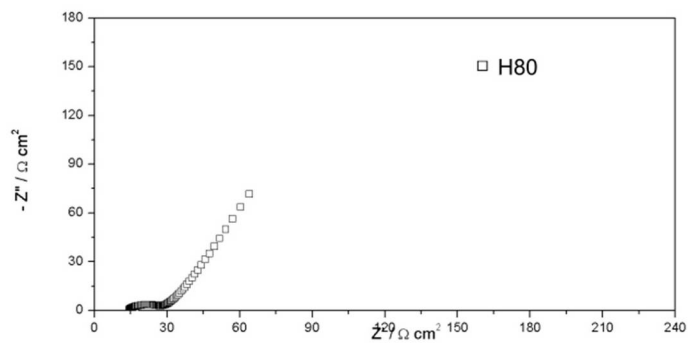


DIAGRAMA DE NYQUISTI DAS MEMBRANA H120 NA TEMPERATURA DE 70°C

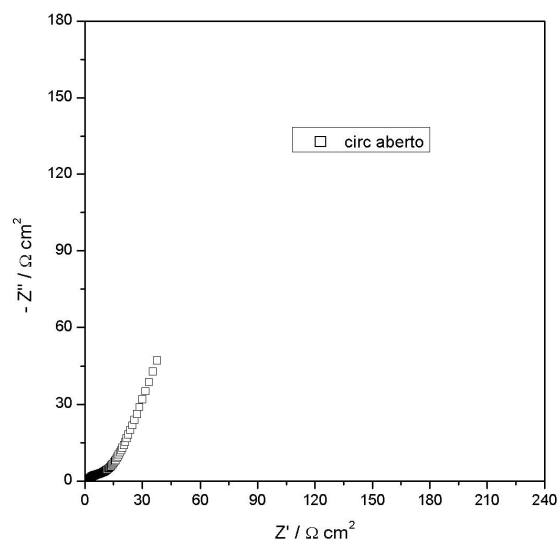


DIAGRAMA DE NYQUIST DA MEMBRANA H120 A TEMPERATURA DE 80°C

