



UnB

**Universidade de Brasília
Faculdade de Ceilândia
Curso de farmácia**

GUSTAVO DA SILVA BEZERRA

**Síntese e caracterização de membranas de troca protônica orgânico-
inorgânicas para aplicação em célula combustível**

BRASÍLIA, 2018

GUSTAVO DA SILVA BEZERRA

**Síntese e caracterização de membranas de troca protônica orgânico-
inorgânicas para aplicação em célula combustível**

Monografia de conclusão de Curso apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Farmacêutico, Faculdade de Ceilândia. Universidade de Brasília,

Orientador: Prof. Dr. Juliano Alexandre Chaker

BRASÍLIA, 2018

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Bezerra, Gustavo da Silva
Bs Síntese e caracterização de membranas de troca protônica orgânico-inorgânicas para aplicação em célula combustível / Gustavo da Silva Bezerra; orientador Juliano Alexandre Chaker. -- Brasília, 2018.
56 p.

Monografia (Graduação - Farmácia) -- Universidade de Brasília, 2018.

1. Membrana de troca protônica. 2. Membrana orgânico inorgânica. 3. SBA-15. 4. Líquido iônico. 5. Espectroscopia de impedância complexa. I. Alexandre Chaker, Juliano, orient. II. Título.

GUSTAVO DA SILVA BEZERRA

**Síntese e caracterização de membranas de troca protônica orgânico-
inorgânicas para aplicação em célula combustível**

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof Juliano Alexandre Chaker (UnB)

Prof. Mac-kedson Medeiros S. Santos (UniEuro)

Prof. Dr. Vinícius Ricardo de Souza (UnB)

BRASÍLIA, 2018

SUMÁRIO

Lista de tabelas	10
Lista de figuras	11
Lista de Siglas	13
1 Introdução	14
2 Justificativa	16
3 Revisão Bibliográfica do tema a ser estudado	17
3.1 Células combustível.....	17
3.2 Célula combustível a membrana de troca protônica (PEMFC)	18
3.3 Membrana de troca protônica	19
3.3.1 Funcionamento em altas temperaturas leva a grandes vantagens e novos desafios	21
3.3.2 Membranas híbridas orgânico-inorgânicas.....	22
3.4 Mesoporos de sílica.....	24
3.5 Líquido iônico.....	27
3.6 Espectroscopia de impedância complexa.....	30
4 Objetivos	32
4.1 Objetivo geral.....	32
4.2 Objetivos específicos.....	32
5 Artigo.....	32
5.1 Introdução:.....	34
5.2 Materiais e métodos:	36
5.2.1 Materiais:.....	36
5.2.2 Métodos.....	37
5.2.2.1 Síntese do óxido de silício mesoporoso.....	37
5.2.2.2 Síntese de 1-Metil-3-(3-trietoxisililpropil) imidazol.....	37
5.2.2.3 Ligação do líquido iônico na superfície do pó de silício mesoporoso	

5.2.2.4	Preparo de precursor híbrido	38
5.2.2.5	Síntese das membranas	39
5.2.2.6	Caracterização dos compostos.....	41
5.2.2.6.1	Caracterização do óxido de silício mesoporoso.....	41
5.2.2.6.2	Caracterização do Líquido iônico.....	41
5.2.2.6.3	Caracterização das membranas de troca protônica sintetizadas 41	
5.3	Resultados e discussão:.....	42
5.3.1	Caracterização dos compostos sintetizados	42
5.3.2	Caracterização da condutividade.	45
5.3.2.1	Contribuição do PPO-300 para a condutividade.....	45
5.3.2.2	Condutividade em função do líquido iônico	46
5.3.2.3	Análise de condutividade do óxido de silício mesoporoso funcionalizado em comparação ao não funcionalizado	48
5.3.2.4	Análise da condutividade em relação a temperatura	50
5.4	Conclusões.....	52
	Referências bibliográficas	53

Resumo

A crise de combustíveis, ocorrendo há três décadas, têm impulsionado pesquisas em busca de fontes alternativas de produção energética, células combustíveis à membrana de troca protônica têm se destacado pela sua fácil e versátil aplicação. A membrana de troca protônica, seu principal componente, com temperatura de trabalho usual até 80 °C, teria aumento na eficiência de conversão energética e redução de custos se operasse acima de 100 °C, porém, a membrana comercial limita a tecnologia devido sua necessidade de utilizar água como eletrólito e a partir de 80 °C a membrana começa a desidratar. A substituição da água por outro eletrólito surge para superar tais obstáculos.

A síntese de membranas com óxido de silício funcionalizado com líquido iônico, substituinte da água como eletrólito, se destaca por sua associação com polímeros orgânicos que tem demonstrado sucesso na literatura pelas vantagens, como aumento da temperatura de operação e aumento da estabilidade físico-química. Os líquidos iônicos práticos apresentam maior estabilidade físico-química, não-inflamabilidade e capacidade condutora elevada, sendo eletrólitos promissores para essas membranas. O óxido de silício tipo SBA-15[®] apresenta alta porosidade, elevada área de superfície e capacidade de funcionalização pelos líquidos iônicos práticos, assim, o uso de SBA-15[®] é promissor para aplicação na célula combustível.

Neste trabalho, sintetizou-se membranas contendo SBA-15[®] e líquido iônico prático a base de imidazol, 1-Metil-3-(3-trietoxisililpropil) imidazol, funcionalizado e não funcionalizado na matriz inorgânica, aliado a isto, utilizou-se os polímeros trietilenoglicol dimetacrilato (TEGMETA) e polipropileno óxido de massa molar 300g/mol (PPO-300) para compor a parte orgânica da matriz, combinando as vantagens dos materiais de ambos os tipos.

As séries sintetizadas e submetidas a espectroscopia de impedância complexa demonstraram que o PPO-300 pode interferir nas medidas de condutividade, a concentração de líquido iônico é diretamente proporcional a condutividade, o SBA-15[®] funcionalizado é superior ao não funcionalizado e a

busca por matrizes totalmente anidras é o futuro promissor de pesquisas desse tipo.

Palavras-chave: Membrana de troca protônica, membrana orgânica-inorgânica, SBA-15, líquido iônico prótico, espectroscopia de impedância complexa.

Abstract:

The fuel crisis, which has been occurring for three decades, has been driving research into alternative sources of energy production, proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) have stood out for their easy and versatile application. The proton exchange membrane, it's main component, with usual working temperature up to 80 ° C, would increase the energy conversion efficiency and reduce costs if it operated above 100 ° C, but the commercial membrane limits the technology due to its necessity to use water as electrolyte and from 80 ° C the membrane begins to dehydrate. The replacement of water by another electrolyte arises to overcome such obstacles.

The synthesis of membranes with silicon oxide functionalized with ionic liquid, substituent of water as electrolyte, stands out for its association with organic polymers that has been shown to be successful in the literature due to its advantages such as increased operating temperature and increased physico-chemical stability. The protic ionic liquids present higher physico-chemical stability, non-flammability and high conductivity, being promising electrolytes for these membranes. SBA-15[®] silicon oxide presents high porosity, high surface area and ability to function through protic ionic liquids, thus, the use of SBA-15[®] is promising for application in PEMFC.

In this work, membranes containing SBA-15[®] and protonic ionic liquid based on imidazole, 1-Methyl-3- (3-triethoxysilylpropyl) imidazole, functionalized and not functionalized in the inorganic matrix, in addition, the polymers triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) and polypropylene oxide of molar mass 300g / mol (PPO-300) were used to compose the organic part of the matrix, combining the advantages of materials of both types.

The series synthesized and subjected to complex impedance spectroscopy demonstrated that PPO-300 can interfere with conductivity measurements, ionic liquid concentration is directly proportional to conductivity, functionalized SBA-15[®] is superior to non-functionalized, and the search for fully anhydrous matrices is the future of research of this kind.

Key-words:

Proton Exchange membrane, Organic-inorganic membrane, SBA-15, Protic ionic liquid, Complex impedance spectroscopy.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Membranas sintetizadas com variação de constituintes e suas respectivas condutividades.....46

Tabela 2. Membranas sintetizadas em função da variação da concentração do líquido iônico.....47

Tabela 3. Comparação de condutividade entre membrana sintetizada com SBA-15[®] não-funcionalizado (A2) e funcionalizado com líquido iônico (C4)...49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação da eficiência na conversão energética entre célula combustível e outros geradores de energia elétrica em função da potência de saída máxima alcançada.	14
Figura 2. Esquema de funcionamento de uma célula combustível a membrana de troca protônica	18
Figura 3. Estrutura química do Nafion®	20
Figura 4. Esquema teórico de síntese do SBA-15®	25
Figura 5. Condutividade de membranas híbridas contendo óxidos de silício com tamanhos de poros diferentes em função da temperatura.....	26
Figura 6. Representação de anel imidazólico	28
Figura 7. Síntese de N-1-(3-trietoxisililpropil)-3-metilimidazólio	29
Figura 8. Ancoragem do Líquido iônico na matriz de SBA-15®	30
Figura 9. Diagrama esquemático de preparação do óxido de silício com arranjo de poros em escala mesoscópica. (a) O uso do surfactante P123 induz a formação de um arranjo micelar tipo SBA®; (b) Adiciona-se sobre o arranjo micelar formado o precursor inorgânico TEOS que sofre reação de policondensation hidrotérmica nos interstícios do arranjo micelar formado; e (c) Com o término das reações o surfactante é removido por lavagem e calcinação.	37
Figura 10. Esquema de síntese de líquido iônico em uma etapa	38
Figura 11. Síntese do precursor híbrido	39
Figura 12 (“a” à “d”). Desenho e esquema em 3D do molde para síntese da membrana.....	40
Figura 13 Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de óxido de silício lavado, e calcinado comparados ao espectro do surfactante P123.	42

Figura 14. Difratoograma de raio X para amostras de óxido de silício mesoporoso preparado com diferentes teores de surfactante. A banda alargada em $2\theta = 22^\circ$ confirma a presença de óxido de silício amorfo.	43
Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em diferentes ampliações de (a) a (d).	43
Figura 16. Espectros de absorção de infravermelho para amostra de pó de óxido de silício mesoporoso funcionalizado com líquido iônico comparado aos espectros do líquido iônico puro e ao pó de óxido de silício calcinado.	45
Figura 17. Gráfico de membranas sintetizadas com variação de concentração de líquido iônico	47
Figura 18. Gráfico de comparativos de concentração de líquido iônico em comparação a membrana com SBA-15 [®] funcionalizado com líquido iônico...	50
Figura 19. Gráfico do comportamento da membrana sintetizada em função da temperatura	51

LISTA DE SIGLAS

ADE: agente direcionador de estrutura

AIL's: Líquidos iônicos apróticos

HAc: ácido acético

HCl: Ácido clorídrico

IsoTeEOS: 3-isocianatopropiltriétoxisilano

Lis: Líquidos iônicos

MCM: Mobil composition of matter

NaAc: Acetato de sódio

NASA: Administração Nacional de Aeronáutica e Espaço

PEMFC: Células combustíveis tipo membrana de condução protônica

PIL's: Líquidos iônicos próticos

PPO: polipropileno óxido

SBA: Santa Barbara amorfous[®]

TEGMETA: Trietilenoglicol dimetacrilato

TEOS: Tetraetil ortosilicato

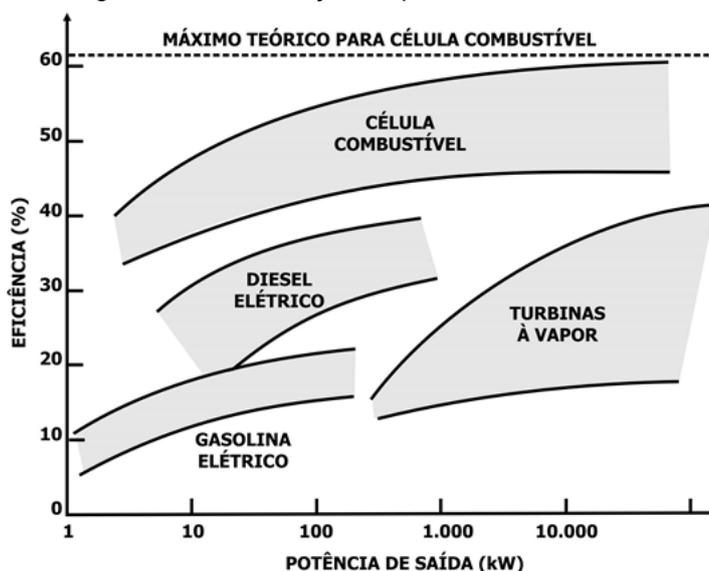
THF: Tetrahidrofurano

1 INTRODUÇÃO

A crise do petróleo das últimas 3 décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e a conscientização ambiental, tem levado a busca por fontes alternativas para obtenção de energia. É descrito na literatura a geração de energia elétrica de forma sustentável por diferentes rotas tecnológicas. Recentemente, pesquisas com células combustíveis revelam um potencial promissor pela emissão zero de poluentes, eficiência na conversão energética e alta capacidade de carga. Células combustíveis são dispositivos multicomponentes que convertem a energia química de combustíveis contendo hidrogênio em energia elétrica por um processo eletroquímico.

Tal tecnologia atrai grande interesse no desenvolvimento sustentável, devido a eficiência na conversão energética, emissão zero de poluentes e a baixa temperatura de operação, o que pode ser direcionada às aplicações residenciais e de transporte. Células combustível já estão presentes na produção de energia elétrica para carros (WILLBERFORCER et al, 2017). A Figura 1, abaixo, compara a eficiência energética de uma célula combustível com outras formas de conversão usuais.

Figura 1. Comparação da eficiência na conversão energética entre célula combustível e outros geradores de energia elétrica em função da potência de saída máxima alcançada.



(Fonte: adaptado de GAO et al (2011)).

As células combustíveis são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e, atualmente, as células combustíveis tipo membrana de condução protônica, do inglês proton exchange membrane fuel cell, (PEMFC) são consideradas as mais promissoras para diversos usos (COSTAMAGNA e SRINIVASAN, 2001). Durante a última década, muitas pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de um eletrólito sólido de baixo custo para substituir as membranas perfluoradas, como o Nafion® (CURTIN et al, 2004).

A busca por uma membrana de condução protônica de baixo custo com temperaturas de operação superiores a 150 °C, direciona a substituição da água por superácidos misturados com bases de Lewis, compostos como esse, chamados de líquidos iônicos, têm atraído crescente interesse e desponta como alternativa na substituição do componente eletrólito aquoso em diversas tecnologias emergentes. As propriedades vantajosas dos líquidos iônicos incluem alta estabilidade térmica, baixa volatilidade do líquido condutor, não-inflamabilidade e ampla faixa de temperatura para existência da fase líquida.

Artigos científicos sobre esse tipo de membrana condutora revelam condutividades superiores a 10^{-2} S.cm⁻¹ operado em temperaturas de 130 °C e em condições totalmente anidras com membranas contendo líquidos iônicos (MARTINEZ et al, 2010). Problemas associados a baixa estabilidade química dos materiais finais restringe sua amplitude de utilização.

Trabalhos recentes, de Lojoi et al. 2008 e Erdemi et al. 2010, reportam a obtenção de membranas de condução protônica formada por líquidos iônicos dispersos em matrizes poliméricas de hidrocarbonetos. Matrizes desse tipo, além de apresentarem baixa estabilidade química, favorecem o “*cross-over*” do metanol quando a célula combustível é abastecida com esse combustível.

O uso de líquidos iônicos funcionalizados a superfície dos materiais de óxido de silício aponta a solução necessária para manter o líquido iônico por mais tempo na membrana de troca protônica, isto aumenta sua vida útil e favorece a maior estabilidade química almejada (ELUMALAI; DHARMALINGAM, 2016).

2 JUSTIFICATIVA

De maneira geral, a demanda crescente por energia sustentável é um agente motivador para o desenvolvimento desta proposta. No mesmo sentido, a obtenção da célula combustível com membrana de condução contendo líquidos iônicos deve aumentar a temperatura de operação do dispositivo, o que resulta em uma menor quantidade de catalizador de platina na célula, o que reduz drasticamente o custo de produção, e torna a tecnologia acessível e escalável.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO TEMA A SER ESTUDADO

3.1 CÉLULAS COMBUSTÍVEL

As células combustíveis são dispositivos que convertem combustíveis em energia através de uma reação eletroquímica, sua criação em 1839 foi realizada por Willian Robert Grove, que produziu energia elétrica ao fornecer ao dispositivo gás hidrogênio e O_2 , enquanto utilizava solução de ácido sulfúrico como o eletrólito do equipamento.

Tais dispositivos funcionam com os gases sofrendo reações na superfície de seus respectivos eletrodos. O conjunto formado por eletrólito, eletrodo do cátodo, eletrodo do ânodo e interconector formam a estrutura mais simples para o funcionamento da célula combustível. Em suma, a célula combustível produz energia elétrica de forma silenciosa, limpa e eficiente a partir de fontes de hidrogênio com emissão zero ou insignificante de monóxido de carbono ao meio ambiente.

A célula combustível ganhou notoriedade devido a produção sustentável de energia e sua alta eficiência em conversão energética. Sua natureza estática propicia o funcionamento silencioso, sem perdas significativas de energia em cinética ou calor, devido suas vantagens, são considerados os dispositivos de conversão de energia do futuro (SHARAF; ORHAN, 2014).

Os tipos das células combustível podem variar de acordo com combustível a ser utilizado, o tipo do eletrólito, e faixa de temperatura de funcionamento, essas variáveis influenciam sua aplicação. Células alcalinas desenvolvidas e utilizadas pela NASA na segunda metade do século XX, por exemplo, tinham custo elevado e não apresentavam viabilidade caso ocorresse aplicação terrestre. O desenvolvimento das células com componente eletrólito de ácido fosfórico desempenhou importante evolução tecnológica, pois a estabilidade química ao resistir o dióxido de carbono da atmosfera foi fundamental para o prosseguimento com as pesquisas nos anos 80 (WENDT, GOTZ e LINARDI. 1999).

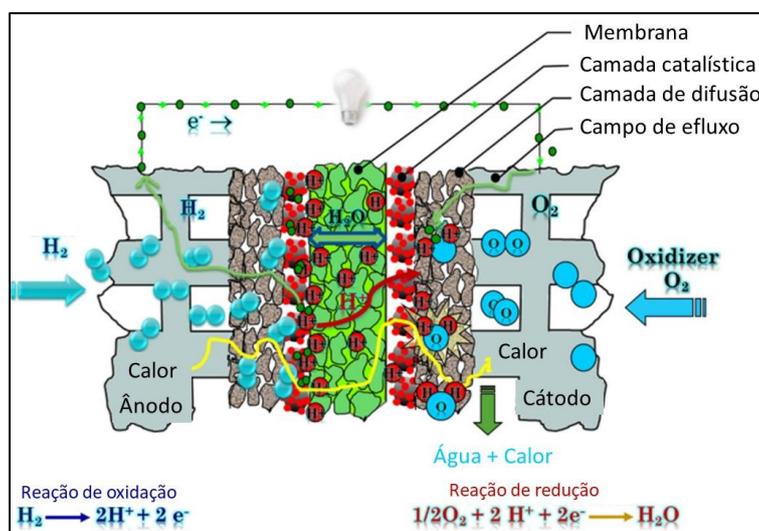
3.2 CÉLULA COMBUSTÍVEL A MEMBRANA DE TROCA PROTÔNICA (PEMFC)

As células combustível de troca protônica utilizam geralmente uma membrana hidrofóbica com porções sulfonatadas como eletrólito, elas conduzem especificadamente o próton de hidrogênio, formado por uma reação de catálise do combustível no eletrodo levando a geração de energia, calor e água.

Têm uma faixa de temperatura de funcionamento ampla, desde temperaturas de trabalho a 60 °C e temperaturas de até 180 °C. As PEMFC são as mais promissoras dentre outros tipos de geradores de energia, reduzem a queima de combustíveis fósseis e emissão de CO₂, possuem alta densidade energética e alta eficiência em conversão energética, podendo chegar a 60% sem sistemas secundários de geração de energia, todas essas características fazem da PEMFC forte candidata no futuro da indústria energética (PEI et al, 2018).

As PEMFC's são compostas por 3 componentes ativos: o eletrodo do combustível (ânodo), o eletrodo do agente oxidante (cátodo) e o eletrólito entre os dois eletrodos (Figura 2). Os eletrodos geralmente são compostos por materiais porosos os quais são cobertos por uma camada de catálise, nessas células combustíveis frequentemente a platina é usada como agente catalisador (SHARAF; ORHAN, 2014).

Figura 2. Esquema de funcionamento de uma célula combustível a membrana de troca protônica



(Fonte: Adaptado de SHARAF; ORHAN, 2014)

O gás de hidrogênio que alimenta a célula (Figura 2) entra em contato com o ânodo, onde ocorre uma reação eletroquímica, a oxidação do hidrogênio produz íons de hidrogênio (prótons) e elétrons pela reação 1. Os prótons migram através do eletrólito enquanto os elétrons são forçados por um circuito externo até o cátodo. No cátodo, os elétrons e os íons de hidrogênio reagem com oxigênio para formarem água, equação 2, como é esquematizado na Figura 2 (SHARAF; ORHAN, 2014).



A reação global (reação 3) demonstra que o processo eletroquímico produz trabalho elétrico (W_{ele}), calor (Q_{calor}) e água. A água e o calor devem ser continuamente removidos para manterem a operação isotérmica.

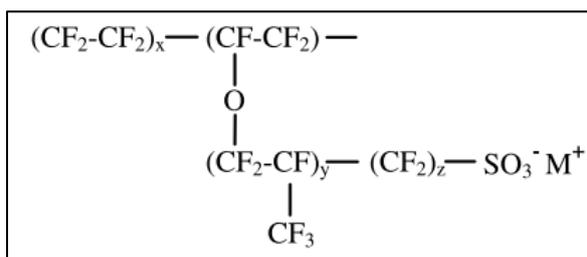
3.3 MEMBRANA DE TROCA PROTÔNICA

A membrana utilizada na PEMFC é um eletrólito condutor de prótons. Após a reação de eletrocatalise no eletrodo, o hidrogênio precisa migrar de forma estável até o cátodo, onde deve reagir com o oxigênio reduzido para formação do produto, ao mesmo tempo que o elétron deve migrar por um circuito externo, onde liberará sua energia, então o elétron deve percorrer o fim do circuito externo que culminará no cátodo, onde reagirá com o próton e oxigênio formando água em uma reação exotérmica (3).

A membrana deve permitir apenas que os prótons migrem, pois caso a membrana permita que algum combustível passe para o cátodo, ou que o oxigênio passe para o ânodo, sem sofrerem a reação de eletrocatalise, a eficiência da reação e, conseqüentemente, do dispositivo ficam comprometidas, pois a reação passa a ocorrer não mais no cátodo, e o elétron do hidrogênio não gera energia onde deveria gerar.

A membrana Nafion[®] (DuPont) é a mais comumente utilizada hoje em dia para aplicação desse tipo. É composta por um esqueleto central de carbono-flúor e cadeias laterais de perfluoro com grupos de troca protônica de ácido sulfônico. Como visto na Figura 3, a seguir:

Figura 3. Estrutura química do Nafion®



(Fonte: KLEIN *et al.*, 2005)

A Figura 3 representa a estrutura química do Nafion, onde M é tanto um metal catiônico na forma neutralizada, quanto um próton na forma ácida. As propriedades favoráveis ocorrem pela combinação da sua alta hidrofobicidade, no esqueleto perfluorado, com sua alta hidrofiliçidade dos grupos de ácido sulfônico, a hidratação nestes grupamentos promove alta condutividade protônica (KLEIN *et al.*, 2005).

O funcionamento das células combustível a membrana de troca protônica com Nafion® ocorre em temperaturas de até 80°C, devido a perda da condução protônica em altas temperaturas, consequente da diminuição da umidificação da membrana (MATHIAS *et al.*, 2005), ocorre também perda da estabilidade mecânica e dimensional devido à baixa temperatura de transição vítrea (HICKNER *et al.*, 2004).

A hidratação de membranas convencionais é parte fundamental para o processo de condução protônica, pois a condutividade da membrana aumenta linearmente com sua hidratação, ou seja, a temperatura usual das membranas não ultrapassa o ponto de ebulição da água devido a essa necessidade intrínseca.

O envenenamento dos catalizadores de platina por monóxido de carbono é comum em células combustível de troca protônica, principalmente quando se aplica a transportes (SHAO *et al.*, 2007). Isto ocorre devido à forte adsorção de monóxido de carbono nestes eletrocatalizadores, gerando perda na conversão protônica (BRANDON; SKINNER; STEELE, 2003). Pesquisas de Yang *et al.* (2001)., concluíram que a adsorção de monóxido de carbono nos eletrodos de Platina se torna mais fraca à medida que a temperatura aumenta.

3.3.1 Funcionamento em altas temperaturas leva a grandes vantagens e novos desafios

Uma das soluções encontradas para o envenenamento por monóxido de carbono é o funcionamento da célula combustível em altas temperaturas (acima de 120 °C) (GOUEREC *et al.*, 2000; YANG *et al.*, 2001). Como exemplo, a tolerância de monóxido de carbono a 80 °C é de apenas 20 ppm, a 130 °C chega a ser 1000 ppm e a 200 °C os catalizadores de platina suportam até 30.000 ppm (LI, QINGFENG *et al.*, 2003).

Além da operação da célula combustível em altas temperaturas melhorar a tolerância a monóxido de carbono, isso também leva a outras grandes vantagens, como: o aumento na cinética da reação no eletrodo, facilitação do manejo de água formada e temperatura, além da possibilidade da célula combustível não necessitar do uso de platina (SHAO *et al.*, 2007).

A cinética eletroquímica global de uma PEMFC é determinada pela lenta reação de redução de oxigênio. A densidade de troca de corrente para a reação eletroquímica da redução do oxigênio ($\sim 10^{-8}$ a 10^{-9} A cm⁻²) é muito menor que a da reação de oxidação do hidrogênio ($\sim 10^{-3}$ a 10^{-4} A cm⁻²).

O superpotencial para a oxidação do hidrogênio é relativamente baixo em comparação com a redução do oxigênio quando o ânodo é adequadamente hidratado. A cinética eletroquímica global de PEMFC's é, portanto, determinada pela reação de redução de oxigênio relativamente lenta (ZHANG, *et al.*, 2006). Devido a isso, o potencial no cátodo é responsável pela grande perda de voltagem da PEMFC e continua a ser um dos principais focos da pesquisa da PEMFC (ALIA *et al.*, 2017).

A cinética das reações de oxidação de hidrogênio e de redução do oxigênio serão aumentadas em alta temperatura, especialmente para reação de redução do oxigênio (PARTHASARATHY, 1992; SHAO *et al.*, 2007). O aumento da cinética da reação pode também aumentar a catálise espontânea, reduzindo assim o uso de Platina, e, conseqüentemente, o custo da PEMFC (GAO *et al.*, 2011).

O aproveitamento da energia liberada como calor pode fazer com que a eficiência fique acima de 70% (ALIJANPOUR *et al.*, 2018). O calor produzido no dispositivo deve ser removido rapidamente das células combustível, caso

contrário, o sistema de célula de combustível irá superaquecer. Sabe-se que a taxa de liberação de calor é proporcional à diferença de temperatura entre a PEMFC e o ambiente. Com o aumento da temperatura de trabalho do PEMFC, acima de 120 °C, é possível que o manejo de calor ocorra de forma mais espontânea, sem necessitar de sistemas de resfriamento ou de efluxo do calor, devido ao gradiente físico de temperatura, a temperatura elevada dentro da célula propulsiona a água formada para fora, aumentando a eficiência total de transformação energética (STAIGER; TANTAU, 2017).

A utilização da PEMFC com membranas convencionais tipo Nafion® em temperatura acima do ponto de ebulição da água leva a desvantagens, como: a perda da umidade e encolhimento da membrana. Isto gera ineficiência da condução protônica, e também redução do contato da membrana com os eletrodos, levando ao *cross-over*, que seria a permeação indevida dos reagentes pela célula causando a perda da eficiência na produção de energia (KLEIN *et al.*, 2005).

Surge a necessidade de estratégias para ultrapassar as limitações já discutidas até aqui, entre essas, incluem-se: aplicação de eletrocatalisadores mais eficientes no ânodo, uso de membranas de troca protônica mais espessas, aplicação de membranas ionoméricas não perfluoradas alternativas ao Nafion®, uso de membranas perfluoradas e não-perfluoradas modificadas por componentes orgânico-inorgânicos, e síntese de membrana que não necessite de umidificação (ALVAREZ *et al.*, 2014).

O foco nas pesquisas que buscam modificar ou substituir o Nafion® por outro polímero é desenvolver a membrana com: menor *cross-over* ($<10^{-6}$ mol min⁻¹ cm⁻¹), alta condutividade protônica (acima de $8 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹), alta estabilidade química e mecânica, ter um baixo custo e ser capaz de operar em altas temperaturas. (ALVAREZ *et al.*, 2014).

3.3.2 Membranas híbridas orgânico-inorgânicas

Muitas membranas de troca protônica têm sido propostas e categorizadas de acordo com suas características particulares. Majoritariamente, membranas baseadas em ácido sulfônico perfluorinadas, assim como Nafion, geraram grande atenção nos anos anteriores (GRANT, 2003), porém, suas características não favoreciam sua aplicação em PEMFC, como limitação de

uso acima de 80 °C, pela evaporação de água e perda do grupamento sulfônico devido ao calor (THANGANATHAN; NOGAMI, 2014).

Assim, o surgimento de membranas híbridas orgânico-inorgânicas tem sido bastante investigadas pela oportunidade de explorar as características combinadas dos polímeros orgânicos e materiais inorgânicos (PORTIER; CHOY; SUBRAMANIAN, 2001). Em alguns polímeros já pesquisados, a intercalação de fibras inorgânicas em matrizes orgânicas pode aumentar a retenção de água, gerar boa hidrofiliabilidade, e alta estabilidade química e mecânica (TRIPATHI; SHAHI, 2011).

Outros trabalhos, como o de Ohno, Yoshizawa e Ogihara (2004) têm sido desenvolvidos na busca de eletrólitos poliméricos com líquidos iônicos, devido as grandes vantagens no uso de líquidos iônicos, como não-inflamabilidade, e alta estabilidade físico-química, assim como amplas faixas de temperatura para operação.

Lin et al (2010) sintetizou membranas híbridas contendo líquidos iônicos próticos e nanopartículas de sílica com condução de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 160 °C, assim como concluíram que as membranas híbridas contendo líquidos iônicos tiveram melhora na estabilidade térmica e mecânica (LIN *et al.*, 2010).

A incorporação dos líquidos iônicos pode aumentar a característica amorfa da membrana de condução protônica, provocando a expansão dos canais carregadores de próton, que promoveria o aumento da condutividade e, conseqüentemente, a eficiência elétrica. Além disso, a pesquisa com esses compostos favorece síntese de membranas anidras (THANGANATHAN; NOGAMI, 2014)

Os novos compostos apresentam desafios a serem solucionados. O líquido iônico (LI), em temperatura de trabalho nas células combustível, continua se comportando como líquido, essa característica faz com que os LI's não persistam por muito tempo na membrana, efluindo do composto mesoporoso, com isso, a diminuição da vida útil da membrana com o decorrer do uso, além disso, o líquido iônico, pela sua mobilidade e sua característica solvente, acaba levando a diminuição nas propriedades mecânicas da membrana (XU *et al.*, 2015).

Elumalai e Dharmalingam (2016) buscaram ultrapassar as barreiras vistas anteriormente com a funcionalização do líquido iônico com os compostos de sílica, e obtiveram resultados favoráveis, como alta capacidade de troca iônica e alta condutividade em temperatura de 60 °C, com isso, concluíram que a funcionalização aumentou a performance da membrana que trabalha a baixas temperaturas (<100 °C).

No trabalho de Elumalai e Dharmalingam (2016) o SBA-15[®] foi escolhido devido sua alta área superficial, grande volume poroso e alta estabilidade, além da facilidade de modificar sua superfície usando silanos. A vantagem de utilizar sólidos mesoporosos ordenados deve-se aos poros de tamanho relativamente grandes e a área de superfície muito alta que propiciam o enxerto com altas concentrações de líquido iônico na superfície do SBA-15[®] (ELUMALAI; DHARMALINGAM, 2016).

3.4 MESOPOROS DE SÍLICA.

Compostos mesoporosos são materiais altamente porosos e classificados em relação ao diâmetro do poro. Materiais macroporosos possuem diâmetro acima de 50 nm, materiais com poros menores que 2 nm são classificados como microporosos e materiais mesoporosos apresentam porosidade intermediária segundo a *International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC,1972)*.

O surgimento de novos materiais porosos ocorreu pela *Mobil Research and Development Corporation*, denominados MCM[®] (*Mobil composition of matter*), apresentaram poros uniformes com diâmetros que variam de 1,5 a 10,0 nm. A formação desses compostos se dá por um agente direcionador de estrutura (ADE), que são surfactantes catiônicos sobre condições básicas, através do mecanismo chamado de cristal líquido moldante (JOHANSSON, 2010).

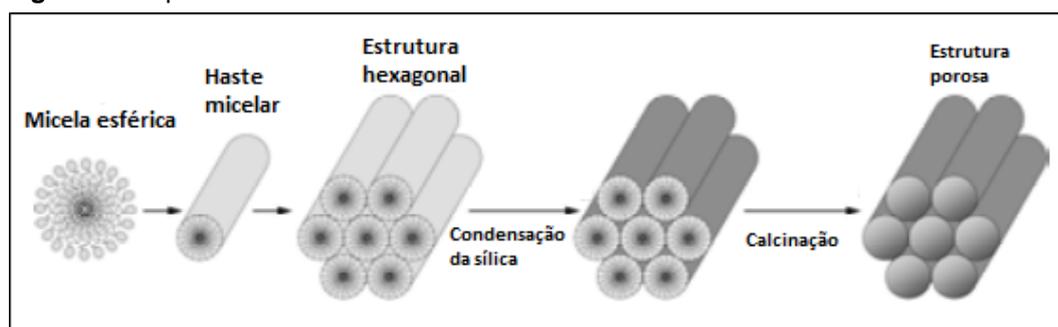
O primeiro mesoporo de sílica sintetizado com polímeros triblocos não-iônicos foi apresentado por Zhao et al (1998). Esses materiais chamados SBA-X (Santa Barbara Amorphous), onde X é o número correspondente a uma estrutura porosa específica e surfactante. Por exemplo, o SBA-15[®] apresenta poros cilíndricos ordenados hexagonalmente e é sintetizado pelo surfactante P123 (Pluronic tribloco-copolímero), já o SBA-16[®] apresenta poros esféricos

arranjados em uma estrutura cúbica central e é sintetizado utilizando F127 como surfactante. O SBA-15[®] é o mesoporo de sílica mais estudado e o assunto dessa monografia.

O SBA-15[®] apresenta estrutura cilíndrica arranjada hexagonalmente (Figura 4). O tamanho de poro deste tipo de material é de 4 a 26 nm e o comprimento dos canais de poros variam de 200 nm a vários microns (JOHANSSON, 2010).

Ao redor de cada mesoporo, existe uma rede microporosa que interconecta cada mesoporo com outro, levando a alta área de superfície do SBA-15[®]. A rede microporosa foi demonstrada primeiramente por platina (RYOO et al., 2000), onde os nanobastões foram conectados pela malha, o que fez com que estes permanecessem na estrutura hexagonal mesmo após a remoção da sílica.

Figura 4. Esquema teórico de síntese do SBA-15[®]



(Fonte: adaptado de Johansson (2010))

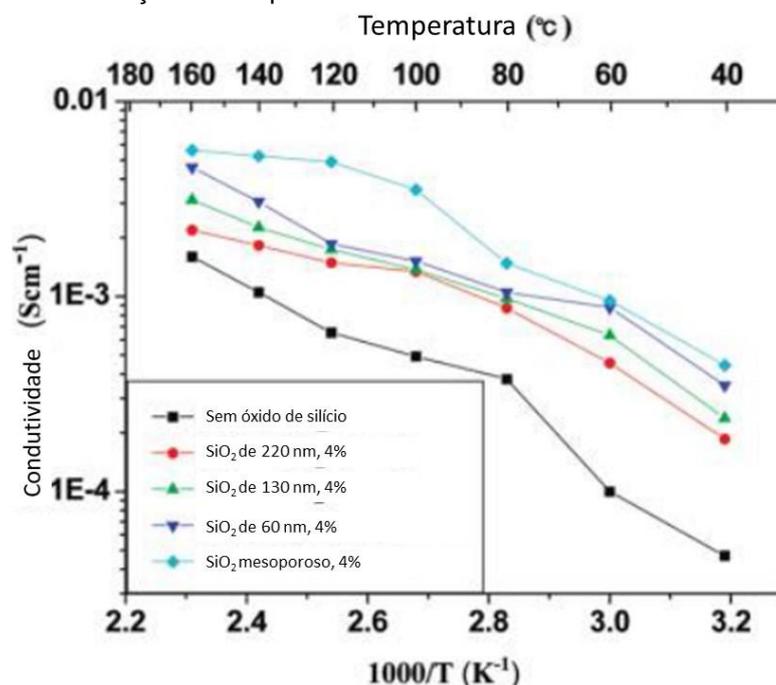
A síntese do SBA-15[®] ocorre pela síntese sol-gel, onde a solução (sol) é o sistema coloidal no qual as micelas são formadas pelo surfactante. Quando o precursor de sílica é adicionado à solução, ocorre a hidrólise deste e a rede de sílica é formada, gerando, assim, um gel. A transição entre a solução e o gel é gradual, necessitando tempo, temperatura e concentração dos reagentes. Após a síntese, a remoção do surfactante ocorre por extração, calcinação ou combinação de ambas as técnicas (Figura 4).

As propriedades do SBA-15[®] são referidas na literatura, como alta área de superfície, volume de poros grande e alta estabilidade físico-química. A facilidade de alterar sua superfície com silanóis fez a versatilidade da sílica se tornar mais notável ainda, e com surgimento dos seus mesoporos, as pesquisas encontraram outras propriedades interessantes da sílica, como: atividades ópticas, elétricas, físicas e de condução iônica. Isto fez com que

esses compósitos fossem utilizados em diversas aplicações, como: catálise, sensores químicos, cromatografia, cerâmicas (SHEKAR et al., 2016), e em células combustível de troca protônica, sendo foco de pesquisas recentes como parte importante da membrana eletrolítica (ELUMALAI; DHARMALINGAM, 2016).

Pesquisas anteriores já demonstraram a superioridade de utilizar compostos mesoporosos de sílica na aplicação em células combustível associadas a líquido iônico. Como é apresentado na Figura 5, abaixo, sobre membranas híbridas e sua relação com a temperatura, a pesquisa de Lin et al (2010) demonstrou a superioridade do uso de compostos mesoporosos do tipo *MCM-41*[®] (em azul) em comparação com a membrana sem óxido de silício (em preto), e com óxidos de silício com tamanhos de poros maiores que 60 nm (demais cores).

Figura 5. Condutividade de membranas híbridas contendo óxidos de silício com tamanhos de poros diferentes em função da temperatura.



(Fonte: Extraído de Lin et al., 2010).

As membranas sintetizadas com líquidos iônicos práticos e nanopartículas ou mesoporos de sílica apresentaram grande estabilidade físico-química, e obtiveram condutividade acima de 10^{-2} S.cm⁻¹ a 160 °C em condição anidra, a condutividade foi diretamente proporcional a temperatura de operação. O resultado da pesquisa de Lin et al (2010) é promissor e traz otimismo para

pesquisas com o uso de compostos mesoporosos associados com líquidos iônicos (LIN *et al.*, 2010).

O uso de SBA-15[®] nas células combustível foi estudado por Elumalai e Dharmalingam (2016). Buscando a melhora da estabilidade de líquidos iônicos dentro das membranas de troca protônica, propuseram a funcionalização dos líquidos iônicos e a realizaram, alcançando resultados positivos, como a condutividade de valor $1.89 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. O foco de tal pesquisa, porém, foi de utilizar a água como eletrólito, não favorecendo os testes em temperaturas acima de 100 °C. A funcionalização dos líquidos iônicos com o SBA-15[®] favorece a estabilidade da membrana e aumenta a capacidade condutiva devido as propriedades eletrolíticas dos líquidos iônicos (PADILHA *et al.*, 2010).

3.5 LÍQUIDO IÔNICO

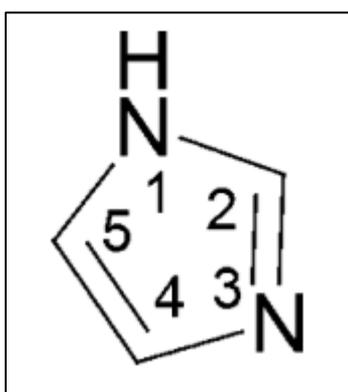
Os líquidos iônicos são sais fundidos a temperatura ambiente. A maior parte dos líquidos é constituída por moléculas neutras, já que a existência de espécies carregadas determina interações iônicas que geralmente são fortes o suficiente para conduzir a substância a permanecer no estado sólido, apresentando pontos de fusão elevados. Os líquidos iônicos apresentam espécies carregadas, e, apesar da possibilidade de interações intermoleculares fortes o suficiente para apresentarem ponto de fusão elevado, permanecem em estado líquido a temperatura ambiente.

Os líquidos iônicos têm se tornado muito populares graças ao potencial de aplicação na química verde, como solvente de reações e agente de tratamento de água, devido a capacidade de condução elétrica e iônica, além da notável estabilidade térmica, baixa volatilidade e inflamabilidade. São ótimos para substituição de solventes orgânicos. Existem dois tipos de líquidos iônicos, os líquidos iônicos próticos (PIL's) e os líquidos iônicos apróticos (AIL's).

Os PIL's são conhecidos como sais de Bronsted, onde a composição existe por duas espécies, uma doadora de prótons e outra receptora de prótons. Vários líquidos iônicos se baseiam no cátion imidazólico e, minoritariamente, em alquilpiridínios e trialkilaminas, que apresentam natureza aprótica (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

O anel imidazólico, como visto na Figura 5, é parte importante para os líquidos iônicos. O anel é facilmente ionizado com a quaternização do nitrogênio terciário, resultando em uma carga positiva permanente (GREEN; LONG, 2009). Líquidos iônicos baseados em imidazol têm boas características, como habilidade de coordenação com metais, isto favorece sua aplicação em tratamento de água, por exemplo, são amplamente usados também em eletrodeposição, capacitores, células solares, baterias, geração de hidrogênio pela eletrólise da água e aplicação em células combustível (STRACKE, 2008).

Figura 6. Representação de anel imidazólico



(Fonte: extraído de Green e Long 2009)

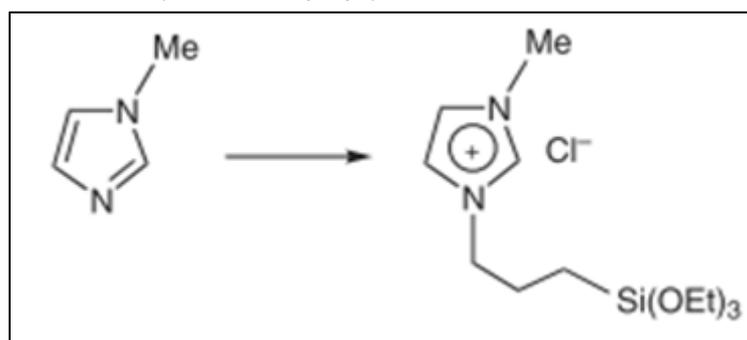
A versatilidade de aplicação dos líquidos iônicos acontece majoritariamente devido seu comportamento anfotérico. O anel imidazólico tem tanto a capacidade de doar como receber prótons. Isto permite a fácil substituição de componentes na posição 3 do anel através de reação de substituição nucleofílica bimolecular. (S_N2). A posição 1 é uma amina secundária, onde sofre uma variedade de reações. Na presença de uma base forte, a posição 2 é desprotonada, o que permite uma modificação química do carbeno resultante.

O imidazol catiônico é associado com um contra-íon móvel, que pode ser alterado para melhorar as características do líquido iônico, como solubilidade e condutividade, na Figura 7, pode-se ver um exemplo de reação de formação de N-1-(3-trietoxisililpropil)-3-metilimidazólio cloreto. A reação ocorre em uma etapa entre N-metilimidazol e (3-Cloropropil)trietoxisilano, e o íon Cl^- trabalha como o contra-íon, o que mostra a versatilidade do uso do anel imidazólico em diversas formas moleculares.

O anel, mesmo substituído apresenta estabilidade térmica, muitos líquidos iônicos não exibem degradação até 275 °C, degradações a essa temperatura

são geralmente associadas a ânions halogêneos. A estabilidade térmica é parcialmente atribuída à natureza aromática do anel e à interação intermolecular, ligação de hidrogênio (FREDLAKE et al., 2004). Líquidos iônicos baseados em imidazol apresentam condutividade aproximada de ordem 10^{-2} S.cm⁻¹.

Figura 7. Síntese de N-1-(3-trietoxisililpropil)-3-metilimidazólio



(Fonte: extraído de JUNG *et al.*, 2009)

As vantagens dos líquidos iônicos, como versatilidade e ampla capacidade de alteração para adaptar novas substâncias sintetizadas às necessidades, fizeram muitos autores pesquisarem aplicação de diversos líquidos iônicos em membranas de troca protônica (BOBADILLA; BLASCO; ODRIOZOLA, 2013; LI, HAIBIN *et al.*, 2012; XIE; HU; YANG, 2015).

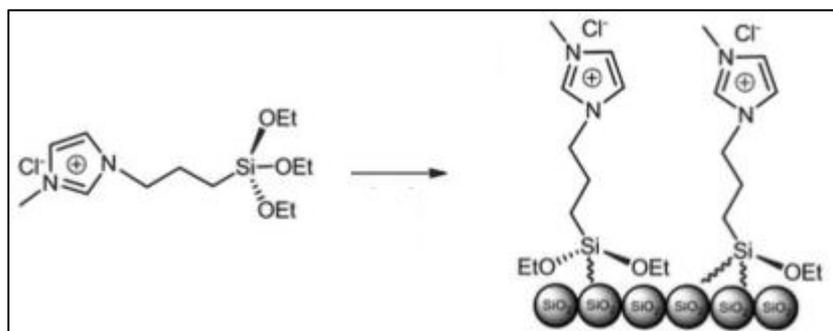
As pesquisas continuam em andamento e os líquidos iônicos são fortes candidatos a estabelecerem membranas anidras que operem em altas temperaturas, por isso, sua aplicação em pesquisas com compostos mesoporosos soa bem promissor (ELUMALAI; DHARMALINGAM, 2016).

A aplicação de líquidos iônicos práticos ancorados a óxidos de silício que apresentem alta porosidade pode ultrapassar as barreiras levantadas até aqui. A funcionalização do líquido iônico a superfície do SBA-15[®] favorece a permanência do líquido iônico por um maior período nessa membrana, aumentando a utilização da célula combustível a longo prazo.

A funcionalização, que é, basicamente, a ligação covalente de um material em outro, Figura 8, ocorre com a reação do grupamento alcóxi ligado ao átomo de silício do líquido iônico com o grupamento silanol do SBA-15[®] (BOBADILLA; BLASCO; ODRIOZOLA, 2013). A alta porosidade do óxido de silício combinada com a funcionalização do líquido iônico gera diminuição de portadores de carga

e favorece a difusão protônica pela membrana, devido a condensação dos sítios eletrolíticos.

Figura 8. Ancoragem do Líquido iônico na matriz de SBA-15[®]



(Fonte: Adaptado de BOBADILLA; BLASCO; ODRIOZOLA, 2013)

O líquido iônico, surge como promissor substituto para os eletrólitos convencionais, apresentando condutividade sem necessitar de água, favorecendo o surgimento da membrana anidra, e, conseqüentemente, aplicação das células combustível em altas temperaturas com todos os benefícios de sua utilização nessas condições, como possível diminuição do uso de platina nos eletrocatalisadores, diminuição da possibilidade do *cross-over* e aumento da cinética de reação, levando a melhoria da eficiência energética e menor custo da célula combustível.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

A espectroscopia de impedância complexa é uma técnica não destrutiva de análise das características elétricas dos materiais sólidos ou líquidos que necessita de preparo anterior a análise. O material deve ser preparado com eletrodo, metal condutor, as membranas de troca protônica foram preparadas com eletrodos de cobre.

A impedância do material é dada como resposta a um estímulo elétrico alternado, a forma como são relacionados, o estímulo e a resposta, no estudo do comportamento do material, é dado pela lei de Ohm, $V(t) = Z \cdot I(t)$, onde Z é a impedância do material e é dado por uma parte real e uma imaginária.

A resistividade analisada varia de acordo com as condições de medida, como a área de contato do eletrodo, e com as características físicas do próprio material, como a espessura. Portanto, a medida da espectroscopia tem que

levar em consideração tais fatores, por isso, utiliza-se a equação abaixo (4) para calcular a condutividade.

$$\frac{1}{R} = C \cdot \left(\frac{A}{L}\right) \quad (4)$$

Onde,

R= resistividade em Ω

C= constante de condutividade, dada em $S.cm^{-1}$

A = área dada em cm^2

L = distância dos eletrodos (espessura da amostra)

Membranas de troca protônica para serem testadas sem o aparato da célula combustível são testadas em metodologias físicas como a espectroscopia de impedância complexa. O desenvolvimento de modelos tem ocorrido para compreender os mecanismo de reação nos sistemas. A espectroscopia de impedância complexa auxilia no entendimento do comportamento interno das células combustível, como a influência da umidificação, secagem da membrana e seu comportamento na presença de monóxido de carbono (BÜCHI; SOCIETY; 1997; WAGNER; GÜLZOW, 2004)

A espectroscopia de impedância complexa é um método adequado para análise de dispositivos eletroquímicos (BOUAICHA *et al.*, 2017). A frequência geralmente aplicada varia de 100kHz a 0,01Hz para avaliação das membranas de troca protônica (BARICCI *et al.*, 2017).

A versatilidade da impedância complexa faz com que esta metodologia de análise seja ideal para testar tais aparatos, tanto de forma complexa, para avaliar simulações, como extrair informações sobre o fluxo de hidrogênio, oxigênio e *cross-over*, e tanto para aplicação em questões simples, como avaliação da resistividade e condutividade de um material (MIKHAILENKO; GUIVER; KALIAGUINE, 2008).

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver membrana de condução protônica orgânica-inorgânica para aplicação em célula combustível composta por óxido de silício mesoporoso funcionalizado com líquido iônico metilimidazólico.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar e caracterizar as propriedades do óxido de silício mesoporoso;
- Preparar e confirmar a formação do líquido iônico 3-Cloropropiltrietoxissilano-metilimidazólico;
- Desenvolver metodologia para preparo de membranas de condução protônica preparada com óxido de silício mesoporoso e líquido iônico;
- Estudar as propriedades de condução protônica das membranas obtidas por espectroscopia de impedância complexa.
- Estudar as propriedades condutoras em função: da presença do líquido iônico; da relação óxido de silício funcionalizado com líquido iônico X óxido de silício não funcionalizado; e, por último, a relação da condução em função da temperatura.

5 ARTIGO

Síntese e caracterização de membranas de troca protônica orgânico-inorgânicas para aplicação em célula combustível

Autor: Gustavo da Silva Bezerra

Resumo:

A crise de combustíveis, ocorrendo há três décadas, têm impulsionado pesquisas em busca de fontes alternativas de produção energética, células combustíveis à membrana de troca protônica (PEMFC) têm se destacado pela sua fácil e versátil aplicação. A membrana de troca protônica, seu principal componente, com temperatura de trabalho usual até 80 °C, teria aumento na eficiência de conversão energética e redução de custos se operasse acima de 100 °C, porém, a membrana comercial limita a tecnologia devido sua necessidade de utilizar água como eletrólito e a partir de 80 °C a membrana

começa a desidratar. A substituição da água por outro eletrólito surge para superar tais obstáculos.

A síntese de membranas com óxido de silício funcionalizado com líquido iônico, substituinte da água como eletrólito, se destaca por sua associação com polímeros orgânicos que tem demonstrado sucesso na literatura pelas vantagens, como aumento da temperatura de operação e aumento da estabilidade físico-química. Os líquidos iônicos práticos apresentam maior estabilidade físico-química, não-inflamabilidade e capacidade condutora elevada, sendo eletrólitos promissores para essas membranas. O óxido de silício tipo SBA-15[®] apresenta alta porosidade, elevada área de superfície e capacidade de funcionalização pelos líquidos iônicos práticos, assim, o uso de SBA-15[®] é promissor para aplicação em PEMFC.

Neste trabalho, sintetizou-se membranas contendo SBA-15[®] e líquido iônico prático a base de imidazol, 1-Metil-3-(3-trietoxisililpropil) imidazol, funcionalizado e não funcionalizado na matriz inorgânica, aliado a isto, utilizou-se os polímeros trietilenoglicol dimetacrilato (TEGMETA) e polipropileno óxido de massa molar 300g/mol (PPO-300) para compor a parte orgânica da matriz, combinando as vantagens dos materiais de ambos os tipos.

As séries sintetizadas e submetidas a espectroscopia de impedância complexa demonstraram que o PPO-300 pode interferir nas medidas de condutividade, a concentração de líquido iônico é diretamente proporcional a condutividade, o SBA-15[®] funcionalizado é superior ao não funcionalizado e a busca por matrizes totalmente anidras é o futuro promissor de pesquisas desse tipo.

Palavras-chave: Membrana de troca protônica, membrana orgânica-inorgânica, SBA-15[®], Líquido iônico prático, espectroscopia de impedância complexa

Abstract:

The fuel crisis, which has been occurring for three decades, has been driving research into alternative sources of energy production, proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) have stood out for their easy and versatile application. The proton exchange membrane, it's main component, with usual working temperature up to 80 ° C, would increase the energy conversion

efficiency and reduce costs if it operated above 100 ° C, but the commercial membrane limits the technology due to its necessity to use water as electrolyte and from 80 ° C the membrane begins to dehydrate. The replacement of water by another electrolyte arises to overcome such obstacles.

The synthesis of membranes with silicon oxide functionalized with ionic liquid, substituent of water as electrolyte, stands out for its association with organic polymers that has been shown to be successful in the literature due to its advantages such as increased operating temperature and increased physico-chemical stability. The protic ionic liquids present higher physico-chemical stability, non-flammability and high conductivity, being promising electrolytes for these membranes. SBA-15[®] silicon oxide presents high porosity, high surface area and ability to function through protic ionic liquids, thus, the use of SBA-15[®] is promising for application in PEMFC.

In this work, membranes containing SBA-15[®] and protonic ionic liquid based on imidazole, 1-Methyl-3- (3-triethoxysilylpropyl) imidazole, functionalized and not functionalized in the inorganic matrix, in addition, the polymers triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) and polypropylene oxide of molar mass 300g / mol (PPO-300) were used to compose the organic part of the matrix, combining the advantages of materials of both types.

The series synthesized and subjected to complex impedance spectroscopy demonstrated that PPO-300 can interfere with conductivity measurements, ionic liquid concentration is directly proportional to conductivity, functionalized SBA-15[®] is superior to non-functionalized, and the search for fully anhydrous matrices is the future of research of this kind.

Key-words: Proton exchange membrane, organic-inorganic membrane, SBA-15[®], Protic ionic liquid, complex impedance spectroscopy

Title: Synthesis and characterization of protonic exchange membranes organic-inorganic for application into fuel cells

5.1 INTRODUÇÃO:

As células combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e, atualmente, as células combustível tipo membrana de condução

protônica (PEMFC) são consideradas as mais promissoras para diversos usos (COSTAMAGNA e SRINIVASAN, 2001). Durante a última década, muitas pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de um eletrólito sólido de baixo custo para substituir as membranas perfluoradas, como o Nafion® (CURTIN et al, 2004).

A busca por uma membrana de condução protônica de baixo custo com temperaturas de operação superiores a 150 °C, direciona a substituição da água por superácidos misturados com bases de Lewis, compostos como esse, chamados líquidos iônicos, têm atraído crescente interesse e desponta como alternativa na substituição do componente eletrólito aquoso em diversas tecnologias emergentes. As propriedades vantajosas dos líquidos iônicos incluem alta estabilidade térmica, baixa volatilidade do líquido condutor, não-inflamabilidade e ampla faixa de temperatura para existência da fase líquida.

Artigos científicos sobre esse tipo de membrana condutora revelam condutividades superiores a 10^{-2} S.cm⁻¹ operado em temperaturas de 130 °C e em condições totalmente anidras com membranas contendo líquidos iônicos (MARTINEZ et al, 2010). Problemas associados a baixa estabilidade química dos materiais finais restringe sua amplitude de utilização.

Trabalhos de Jojiu et al. 2008 e Erdemi et al. 2010, reportam a obtenção de membranas de condução protônica formada por líquidos iônicos dispersos em matrizes poliméricas de hidrocarbonetos. Matrizes desse tipo além de apresentarem baixa estabilidade química, favorecem o *cross-over* do metanol quando a célula combustível é abastecida com esse combustível.

O uso de líquidos iônicos funcionalizados a superfície dos materiais de óxido de silício aponta a solução necessária para manter o líquido iônico por mais tempo na membrana de troca protônica, isto aumenta sua vida útil e favorece a maior estabilidade química almejada (ELUMALAI; DHARMALINGAM, 2016).

Dentre os óxidos de silício existentes, destaca-se o tipo SBA-15®, devido suas propriedades, como alta área de superfície, volume de poros grande e alta estabilidade físico-química. A facilidade de alterar sua superfície com silanóis fez a versatilidade da sílica se tornar mais notável ainda, e com surgimento dos seus mesoporos, as pesquisas encontraram outras propriedades interessantes da sílica, como atividades ópticas, elétricas, físicas e de condução iônica. Isto

fez com que esses compósitos fossem utilizados em diversas aplicações, como: catálise, sensores químicos, cromatografia, cerâmicas (SHEKAR et al., 2016), e em células combustível de troca protônica, sendo foco de pesquisas recentes como parte importante da membrana eletrolítica (ELUMALAI; DHARMALINGAM, 2016).

Na literatura, membranas sintetizadas com líquidos iônicos práticos e nanopartículas ou mesoporos de sílica apresentaram grande estabilidade físico-química, e obtiveram condutividade acima de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ em condição anidra, a condutividade foi diretamente proporcional a temperatura de operação. O resultado desta pesquisa é promissora e traz otimismo para pesquisas com o uso de compostos mesoporosos associados com líquidos iônicos (LIN *et al.*, 2010).

O uso de SBA-15[®] e líquido iônico prático funcionalizado a sua superfície aparenta aumentar a estabilidade físico-química, redução do *cross-over* dos combustíveis e aumentar a condutividade em relação aos compostos não funcionalizados. Este trabalho utilizou, além do óxido de silício, o líquido iônico 1-Metil-3-(3-trietoxisililpropil) imidazol funcionalizado ao SBA-15[®], a matriz inorgânica foi associada a redes poliméricas, com trietilenoglicol dimetacrilato e polipropileno óxido de massa molar 300 g/mol, formou-se membranas híbridas com o líquido iônico funcionalizado e não-funcionalizado e submeteram tais membranas a espectroscopia de impedância complexa para verificar sua condutividade.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS:

5.2.1 Materiais:

Pluronic[®] P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), Sigma-Aldrich; Tetraetil ortosilicato (TEOS), Sigma-aldrich; Ácido acético, Dinâmica; Acetato de sódio, Dinâmica; água deionizada; Etanol 99%, Sigma-Aldrich; (3-Cloropropil) trietoxisilano (95%), Sigma-Aldrich, 1-metilimidazol (99%), Sigma-Aldrich; Polipropileno óxido 300g/mol; Trietilen glicol dimetacrilato, Sigma-Aldrich; Persulfato de potássio (99%), Sigma-Aldrich; etanol (95%), Dinâmica; polietileno, Sigma-Aldrich; 3-isocianatopropiltriethoxisilano (IsoTrEOS), Sigma-Aldrich; Tetrahidrofurano (THF), Sigma-Aldrich.

5.2.2 Métodos

5.2.2.1 Síntese do óxido de silício mesoporoso.

A síntese do óxido de silício ocorreu de acordo com a metodologia de Vieira (2016), porém, com adaptações, a síntese do material tipo SBA-15[®] ocorre em um processo cooperativo de automontagem sob condições ácidas usando o copolímero tribloco Pluronic 123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) como molde e tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica. Após a síntese, a remoção foi realizada usando calcinação, lavagem e extração com refluxo.

A reação foi conduzida utilizando de 2g do copolímero não-iônico Pluronic[®] P123 como agente direcionador de estrutura, 56mL de tampão de ácido acético (HAc) e acetato de sódio (NaAc) (pH 4,4, H_{Ac}:0,52 mol/L, de Na_{Ac}:0,27 mol/L), 3,49mL de tetraortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 99%) e 4,17 mL de etanol (Sigma-Aldrich, 99%). Manteve-se a reação sob agitação vigorosa a 40°C por 20 horas e mais 24 horas à 90°C. Ao término da síntese a remoção do surfactante foi conduzida com lavagem 3 vezes com água deionizada e então refluxo com 200 ml solução de etanol (95%) e 1,27mL de HCl a 90°C por 24 horas. Após o refluxo o pó mesoporoso obtido foi lavado novamente com água deionizada e seco a 60°C por pelo menos 15 horas. Após a secagem o pó foi calcinado à 350°C por 10 horas para remoção completa do surfactante. A Figura 9 mostra o diagrama esquemático do preparo do óxido de silício mesoporoso.

Figura 9. Diagrama esquemático de preparação do óxido de silício com arranjo de poros em escala mesoscópica. (a) O uso do surfactante P123 induz a formação de um arranjo micelar tipo SBA[®]; (b) Adiciona-se sobre o arranjo micelar formado o precursor inorgânico TEOS que sofre reação de policondesação hidrotérmica nos interstícios do arranjo micelar formado; e (c) Com o término das reações o surfactante é removido por lavagem e calcinação.



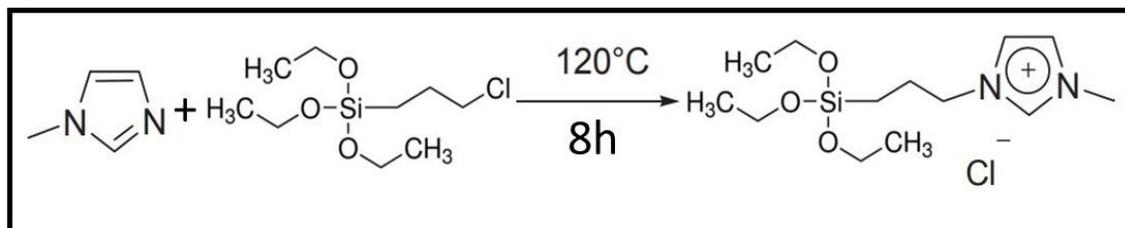
(Fonte: Adaptado de PIREZ et al., 2018)

5.2.2.2 Síntese de 1-Metil-3-(3-trietoxisililpropil) imidazol.

O preparo do líquido iônico contendo o grupamento de siloxano foi adaptado de Elumalai e Dharmalingam, 2016. A reação foi conduzida em frasco Schlenk

contendo (3-Cloropropil) trietoxissilano (Sigma-Aldrich, 95%) e 1-metilimidazol (Sigma-Aldrich,99%) na razão 1:1 a 120°C, por 8 horas, sob agitação e atmosfera inerte. A reação química envolvida é mostrada na Figura 10.(ELUMALAI; DHARMALINGAM, 2016)

Figura 10. Esquema de síntese de líquido iônico em uma etapa



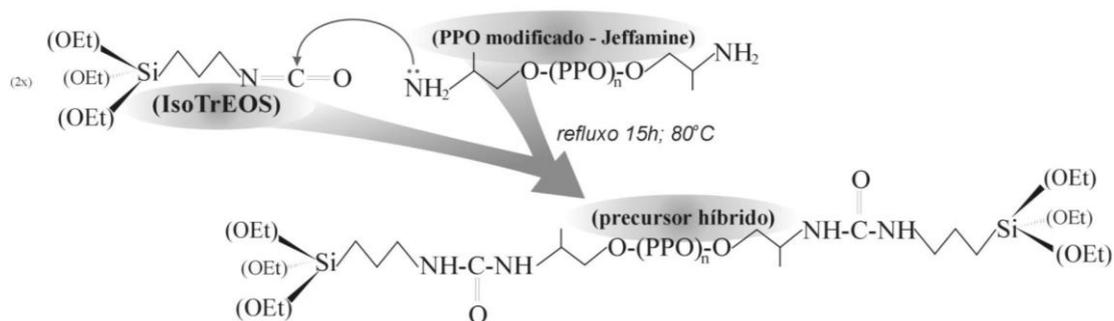
Fonte: adaptado de Elumalai e Dharmalingam (2016)

5.2.2.3 Ligação do líquido iônico na superfície do pó de silício mesoporoso

Na síntese do óxido de silício funcionalizado adaptado de Elumalai utilizou-se, para cada 1g de pó de óxido de sílica obtido em 5.2.2.1, utiliza-se 40mL de etanol (95%) e 2mL do líquido iônico obtido em 5.2.2.2. A reação ocorreu sob refluxo à 90°C por 24 horas e levou o ancoramento do líquido iônico na superfície do pó mesoporoso. Após o período de reação, o material foi centrifugado e, então, lavado 3 vezes com etanol (95%) com auxílio do agitador tipo turrax.

5.2.2.4 Preparo de precursor híbrido

Como agente de adesão preparou-se um precursor orgânico inorgânico tipo siloxano poliéter. Para isto utilizou-se o polímero polietileno óxido contendo grupamentos amina terminais e um silanol do tipo 3-isocianatopropiltriethoxissilano (IsoTrEOS) na proporção molar de 1:2. Após a adição dos reagentes em um balão de fundo redondo e dissolução com Tetrahydrofurano (THF), a mistura foi submetida a refluxo a 80 °C por 24 horas. Após o término da reação, o solvente foi eliminado sob aquecimento em pressão reduzida em um evaporador rotativo a 60°C. O esquema da Figura 11 mostra a reação química envolvida neste processo (KAO, HUNG e FEY., 2007).

Figura 11. Síntese do precursor híbrido

(Fonte: adaptado de Kao, Hung e Fey., 2007)

5.2.2.5 Síntese das membranas

Para obtenção da membrana de condução protônica utilizou-se o pó de óxido de silício com o líquido iônico ancorado, associado a um agente de ligação visando formar uma massa sólida. A massa de adesão foi obtida utilizando um polímero do tipo siloxano polipropileno óxido (PPO), de massa molecular 300 g/mol.

As membranas foram sintetizadas a partir do pó de óxido de silício e óxido funcionalizado, 52,5 mg, obtidos nos itens 5.2.2.1 e 5.2.2.3. A composição da membrana utilizou os demais componentes em proporções variáveis, como agente reticulador trietilenoglicol dimetacrilato (Sigma-Aldrich, 95%) e, o catalisador radicalar, persulfato de potássio em água (25 mg/mL), além de se utilizar o PPO-300. A mistura do pó funcionalizado, trietilenoglicol dimetacrilato, PPO-300 e catalisador em proporções diferentes foram dispostas em um molde de teflon selado e levado à estufa a 110°C por 1 hora e 45 minutos para ocorrer a reação de polimerização radicalar. Após a síntese, os produtos retirados do molde apresentavam forma sólida e rígida, com espessura de aproximadamente 1 mm.

As sínteses das membranas ocorreram com quatro objetivos: avaliar a contribuição dos polímeros a condutividade da membrana, avaliar a contribuição do líquido iônico para o aumento da condutividade, avaliar a condutividade do óxido de silício tipo SBA-15® não funcionalizado e funcionalizado com líquido iônico, e, ainda, avaliar a condutividade em função da temperatura.

Para todas as séries foram fixados valores de óxido de silício em 52,5 mg, a primeira série de síntese de membranas foi realizada para se obter a relação

5.2.2.6 Caracterização dos compostos

5.2.2.6.1 Caracterização do óxido de silício mesoporoso

A fim de confirmar a formação do óxido de silício e também do arranjo mesoporoso foram realizadas medidas de difração de raios X. Para confirmar a formação do óxido de silício amorfo foram realizadas medidas de com 2θ entre 5° e 80° , com passo $0,02^\circ$ e velocidade de 10° por minuto. Já para verificar o ordenamento dos mesoporos 2θ entre $0,5^\circ$ e 4° , com passo $0,005^\circ$ e velocidade de $0,5^\circ$ por minuto. Ambas as medidas foram realizadas em um equipamento Rigaku, modelo Miniflex 600.

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão a fim de observar a formação da estrutura porosidade resultante e também isotermas de adsorção de nitrogênio utilizando-se o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de P/P_0 de 0,01 a 0,20 para determinar a área e volume dos mesoporosos.

5.2.2.6.2 Caracterização do Líquido iônico

Para confirmar a formação do líquido iônico proposto foi realizado o estudo químico por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A funcionalização da superfície do pó mesoporoso com o líquido iônico foi confirmada, também, por absorções dos grupamentos característicos por espectroscopia de absorção no infravermelho de pastilhas da amostra prensadas em com KBr. Utilizou-se resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans e intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

5.2.2.6.3 Caracterização das membranas de troca protônica sintetizadas

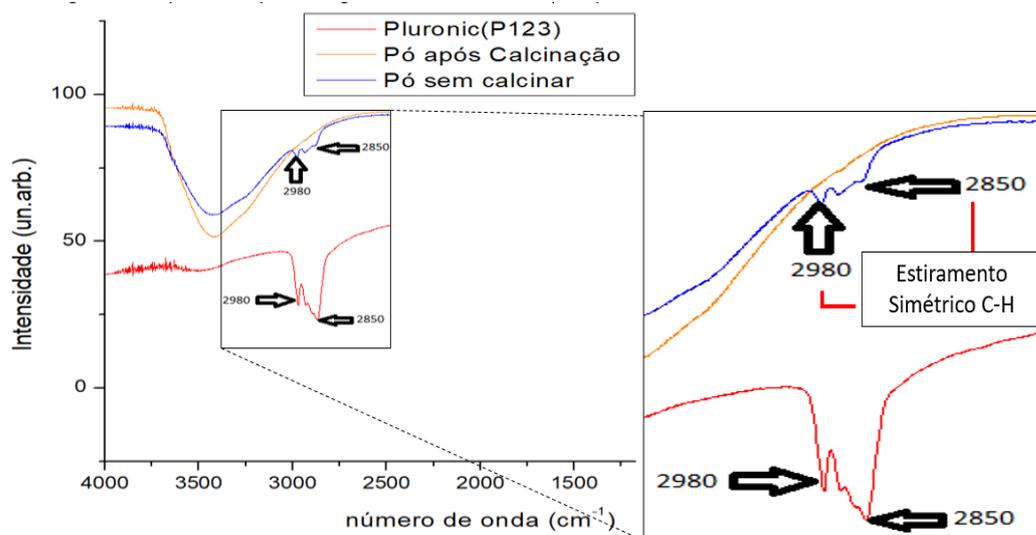
As membranas foram medidas por espectroscopia de impedância complexa, com finalidade de caracterizar suas propriedades resistivas, e, conseqüentemente, condutoras. A espectroscopia de impedância complexa é uma técnica não destrutiva de análise das características elétricas dos materiais sólidos ou líquidos que necessita de preparo anterior a análise. O material deve ser preparado com eletrodo, metal condutor. As membranas de troca protônica foram preparadas com eletrodos de cobre e cola de prata.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO:

5.3.1 Caracterização dos compostos sintetizados

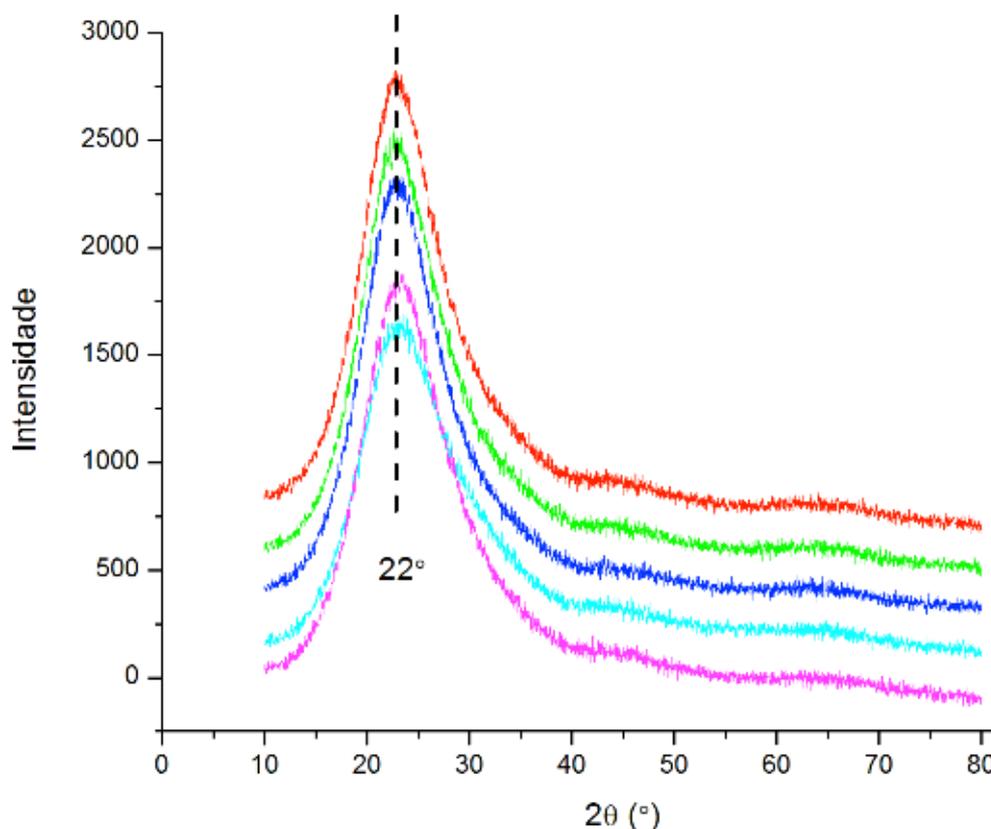
Na Figura 13 são mostrados os espectros de absorção de infravermelho para amostras de óxidos de silício mesoporoso lavado e calcinado comparados ao espectro do surfactante Pluronic-P123. São observadas contribuições do surfactante P123, centradas entre 2980 e 2850 cm^{-1} , frequentemente atribuídas ao estiramento simétrico de C-H do pluronic P123 (ARROYO et al., 2017). No espectro da amostra mesoporosa lavada, ainda se observa a presença das bandas de estiramento C-H indicando que a lavagem não foi suficiente para completa remoção do surfactante. A ausência das absorções relativas ao mesmo estiramento mostradas na Figura 13 por setas, revelam que o processo de lavagem composto seguido da calcinação foi suficiente para completa remoção do surfactante.

Figura 13 Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de óxido de silício lavado, e calcinado comparados ao espectro do surfactante P123.



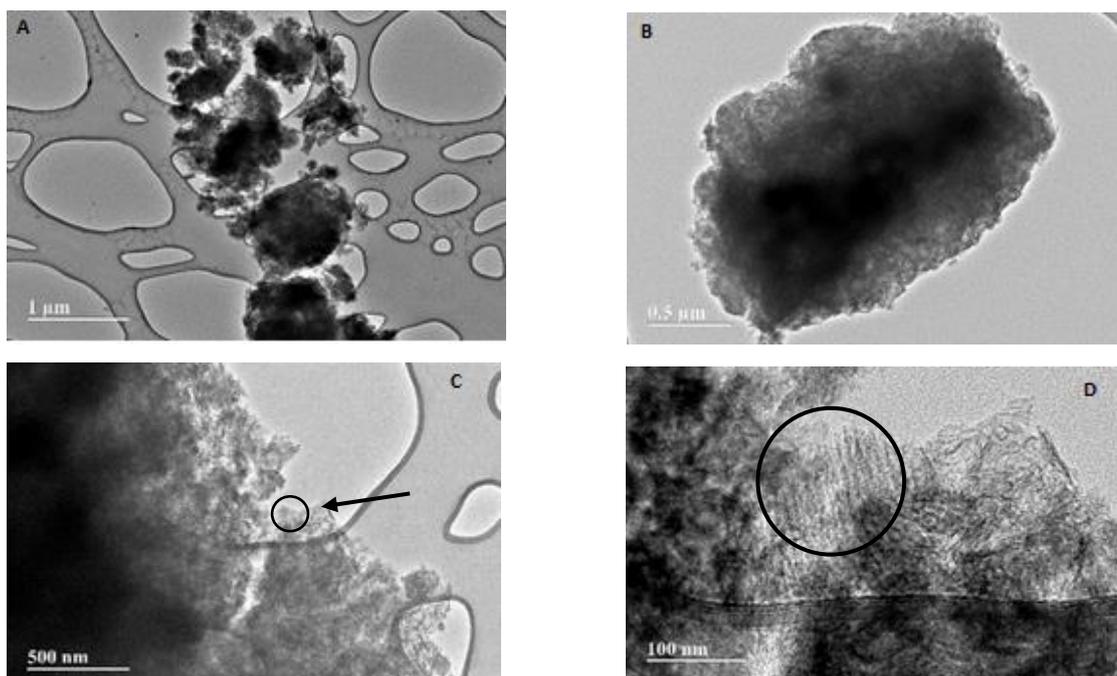
A fim de se avaliar o aspecto cristalino do pó de óxido de silício, a Figura 14 mostra os espectros de difração de raios X para amostras de óxido de silício lavadas e calcinadas, preparadas com diferentes teores de surfactante. Pode-se observar que, independentemente da concentração de surfactante utilizada na preparação, os espectros são similares e revelam o estado amorfo do óxido, com a ausência de picos de difração cristalina. A banda alargada centrada em $2\theta = 22^\circ$ é relacionada com a presença de óxido de silício amorfo.

Figura 14. Difratograma de raio X para amostras de óxido de silício mesoporoso preparado com diferentes teores de surfactante. A banda alargada em $2\theta = 22^\circ$ confirma a presença de óxido de silício amorfo.



A Figura 15 (a) a (d) mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostra de óxido de silício mesoporoso lavado, calcinado e disperso no porta amostras com álcool isopropílico. A Figura 15 (a) mostra que a dispersão sobre a tela de microscopia resultou em partículas pouco agregadas. A seta na Figura 15 (c) é um artefato do porta amostra. A partícula mostrada na Figura 15 (b) representa o tamanho médio encontrado para as partículas de óxido obtidas, de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. Os círculos mostrados nas Figuras 15 (c) e (d) apresentam a ampliação da mesma região da amostra e sugere um tamanho médio de poros de $10\ \text{nm}$.

Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em diferentes ampliações de (a) a (d).

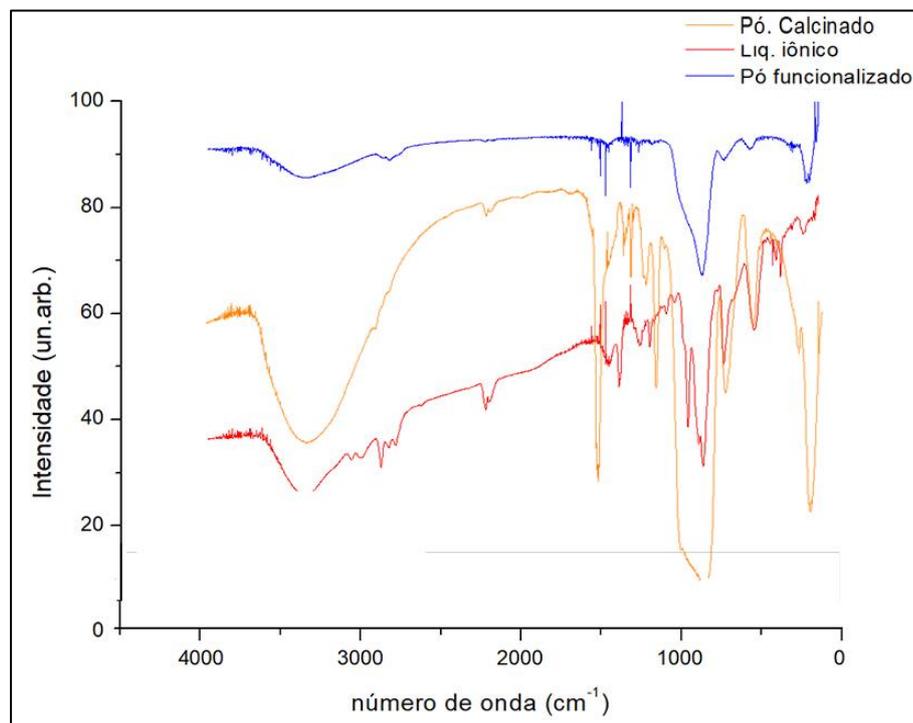


(Fonte: Obtido com microscopia eletrônica por transmissão com BET)

A fim de se confirmar a presença do LI (líquido iônico) nos óxidos de silício, a Figura 16 mostra espectros de absorção de infravermelho para amostra de pó de óxido de silício mesoporoso funcionalizado com líquido iônico comparado aos espectros do líquido iônico puro e ao pó de óxido de silício calcinado. Bandas de absorção de estiramento simétrico de N-H, em torno de 2900 cm^{-1} confirmam a presença de líquido iônico funcionalizado ao pó.

Outras bandas de absorção destacadas por linhas tracejadas em torno de 1000 e 900 cm^{-1} revelam absorções devidas a estiramentos simétricos Si-O- e Si-O-Si, respectivamente (CHAKER *et al.*, 2016). Nota a diferença na intensidade relativa das bandas em 1000 e 900 cm^{-1} dependendo da amostra. Para amostra de pó de silício calcinado a contribuição da absorção devida a Si-O-Si é maior sobre a intensidade da banda atribuída à Si-O-, o que indica diferentes proporções entre esses dois estados de oxidação entre pó de óxido de silício funcionalizado ou não. Para as amostras de líquido iônico e pó funcionalizado, as intensidades relativas da banda Si-O- é preponderante sobre a banda de Si-O-Si indicando grupamentos silanóis não hidrolisados ou hidrolisados não-ligados à superfície do pó. Sugerindo, portanto, a síntese bem-sucedida do líquido iônico e de sua funcionalização na superfície do óxido de silício.

Figura 16. Espectros de absorção de infravermelho para amostra de pó de óxido de silício mesoporoso funcionalizado com líquido iônico comparado aos espectros do líquido iônico puro e ao pó de óxido de silício calcinado.



(Fonte: Obtido em laboratório)

5.3.2 Caracterização da condutividade.

A série de membranas sintetizadas buscou demonstrar a contribuição dos componentes para a condutividade

5.3.2.1 Contribuição do PPO-300 para a condutividade

A tabela 1 demonstra as membranas e suas composições, bem como os valores de condutividade encontrados. A variação de proporção de híbrido em relação a massa orgânica demonstra sua contribuição a condutividade. Quando se observa os valores de condutividade baseado no quantitativo proporcional de híbrido, nota-se que o valor de condução e de proporção de híbrido são diretamente relacionados

Tabela 1. Membranas sintetizadas com variação de constituintes e suas respectivas condutividades.

	A2	A3	A4	B1
Óxido mesoporoso	52,5 mg	52,5 mg	52,5 mg	52,5 mg
Líquido iônico	10 µL	10 µL	10 µL	10 µL
Tegmeta	50 µL	46 µL	68,75 µL	95 µL
Híbrido (PPO-300)	75 µL	58,75 µL	56,25 µL	50 µL
Persulfato	10 µL	10 µL	10 µL	10 µL
Proporção híbrido/polímeros	60%	56%	45%	34%
Condutividade (S.cm⁻¹)	4,03.10 ⁻³	2,16.10 ⁻³	2,09.10 ⁻³	1,87.10 ⁻³

Fonte: Elaborada pelo autor

As membranas, quando ordenadas em ordem crescente de condutividade são as mesmas quando ordenadas em relação ao híbrido/híbrido-acrilato, ficam dispostas: B1, com valor de $1,87.10^{-3}$ S.cm⁻¹ e com proporção 34% de híbrido, A4, com valor de $2,09.10^{-3}$ S.cm⁻¹ e com proporção 45%, A3, com valor de $2,16.10^{-3}$ S.cm⁻¹ e com proporção 56% e A2, com valor de $4,03.10^{-3}$ S.cm⁻¹ e com proporção 60%. A membrana A2 foi a que apresentou a maior quantidade de híbrido e, também, apresentou a maior condutividade dentro da série apresentada na tabela. Devido a esta interferência, optou-se em prosseguir os testes anulando o PPO-300, já que o foco neste trabalho é avaliar o SBA-15® e o líquido iônico prótico. A síntese de membranas prosseguiu-se com análise da concentração de líquido iônico.

5.3.2.2 Condutividade em função do líquido iônico

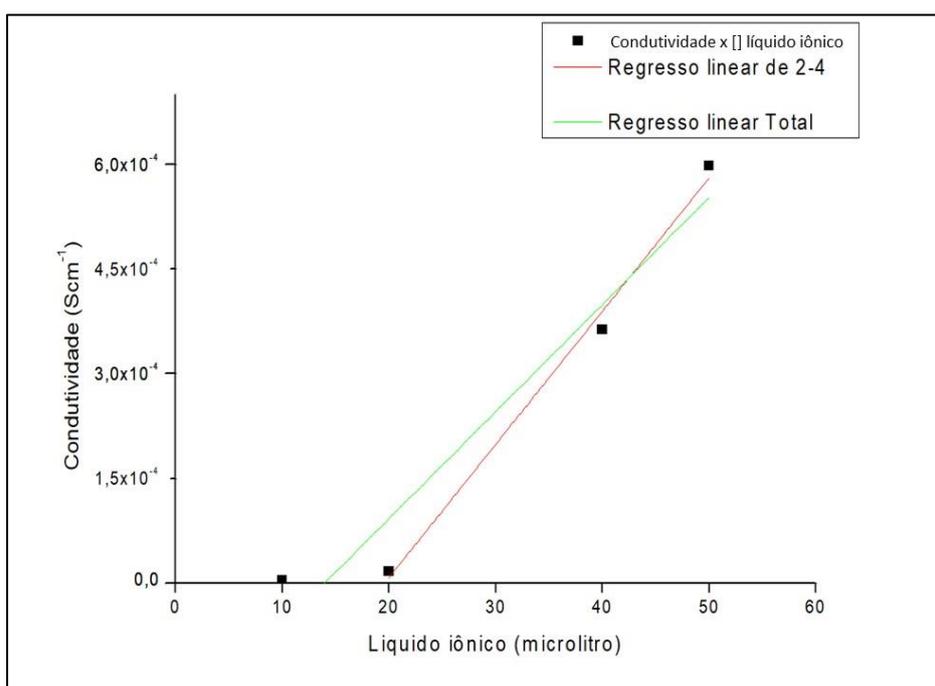
A tabela 2, abaixo, compara 4 membranas sintetizadas com valores fixos de pó mesoporoso de silício (SBA-15®), TEGMETA e persulfato em água, variou-se apenas a quantidade de líquido iônico misturado ao óxido de silício. Após a síntese, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância complexa e foi realizado o cálculo da condutividade em S.cm⁻¹.

Tabela 2. Membranas sintetizadas em função da variação da concentração do líquido iônico

Membrana	B2	B3	C1	C2
Óxido de silício	52,5 mg	52,5 mg	52,5 mg	52,5 mg
Concentração do Líquido iônico	19,04%	38,09%	76,19%	95,23%
Tegmeta	100 µL	100 µL	100 µL	100 µL
Persulfato de potássio	10 µL	10 µL	10 µL	10 µL
Condutividade (S.cm ⁻¹)	4,21.10 ⁻⁶	1,64.10 ⁻⁵	3,63.10 ⁻⁴	5,98.10 ⁻⁴

(Fonte: Elaborada pelo autor)

As membranas B2 e B3 apresentam um ganho pequeno em condutividade com o aumento do líquido iônico. O dobro do líquido iônico na membrana B3 (20 µL) aumentou apenas em 3,89 vezes a condutividade em relação a membrana B2 (10 µL). A membrana C1 (40 µL) quando comparada com a membrana B3 (20 µL) apresenta um aumento de 22,13 vezes a condutividade, com o dobro de líquido iônico disperso na matriz. O dobro do líquido iônico não gerar aumento significativo em primeiro momento, porém gerar em um segundo, sugere que a concentração de 10 µL de líquido iônico em 52,5 mg de SBA-15[®] seja pífia em relação a alta área de superfície.

Figura 17. Gráfico de membranas sintetizadas com variação de concentração de líquido iônico

(Fonte: Obtido com Origin 8.0)

A Figura 17 auxilia na elucidação sobre a concentração do líquido iônico. Aparentemente, o salto entre 10 para 20 μL não altera muito em relação a condutividade, porém, a pesquisa pelo dobro, novamente, do líquido iônico em relação ao último, parece revelar que a concentração ótima para condução é encontrada facilmente acima dos 35% de líquido iônico em SBA-15[®].

A regressão linear foi realizada com auxílio do software Origin 8.0. A regressão linear global (levando em consideração todos os pontos) é apresentada pela linha verde na Figura 16, apresenta coeficiente de regressão linear de 91,93%, quando a regressão linear é calculada extinguindo-se o ponto B2 (10 μL), o coeficiente de regressão linear tem valor 98,74%. Demonstra-se, assim, que a linearidade da condutividade em relação a concentração do líquido iônico começa em uma concentração mínima de líquido iônico disperso no SBA-15[®] entre 19 e 38%.

Com isso, pode-se perceber que a quantidade de líquido iônico é fundamental para a condutividade. Concentrações pífias de líquido iônico não alteram a resistividade da matriz de forma expressiva, como observado no comparativo das amostras B2 e B3, em contrapartida, quando a quantidade de líquido iônico presente na matriz consegue permear grande parte do óxido de silício, percebe-se que a quantidade do líquido iônico influencia a condutividade de forma linear.

5.3.2.3 Análise de condutividade do óxido de silício mesoporoso funcionalizado em comparação ao não funcionalizado

A avaliação a partir da funcionalização do SBA-15[®] com líquido iônico foi realizada com a síntese de duas amostras com valores fixos de líquido iônico disperso sobre a matriz, persulfato de potássio em água e TEGMETA, o óxido de silício mesoporoso foi utilizado na amostra A2, e a amostra C4 foi sintetizada a partir de óxido de silício previamente funcionalizado com o líquido iônico.

A funcionalização ocorreu conforme a metodologia descrita em 5.2.2.3. A reação teve como finalidade produzir o óxido de silício ligado covalentemente ao líquido iônico, com isso, ocorreria menos evasão do líquido iônico da matriz, em relação ao líquido iônico apenas disperso na matriz, também ocorreria melhor distribuição do líquido iônico, podendo proporcionar, assim, maior

condutividade em relação às membranas que não tenham o líquido iônico funcionalizado. A tabela 3, abaixo, demonstra os valores dos materiais utilizados e os valores de condutividade encontrados.

Tabela 3. Comparação de condutividade entre membrana sintetizada com SBA-15® não-funcionalizado (A2) e funcionalizado com líquido iônico (C4)

Membrana	A2	C4
Óxido de silício mesoporoso	52,5mg	-
Óxido de silício mesoporoso funcionalizado	-	52,5mg
Líquido iônico	10 µL	10 µL
Tegmeta	50 µL	50 µL
Híbrido (PPO-300)	75 µL	75 µL
Persulfato	10 µL	10 µL
Condutividade (S.cm-1)	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$

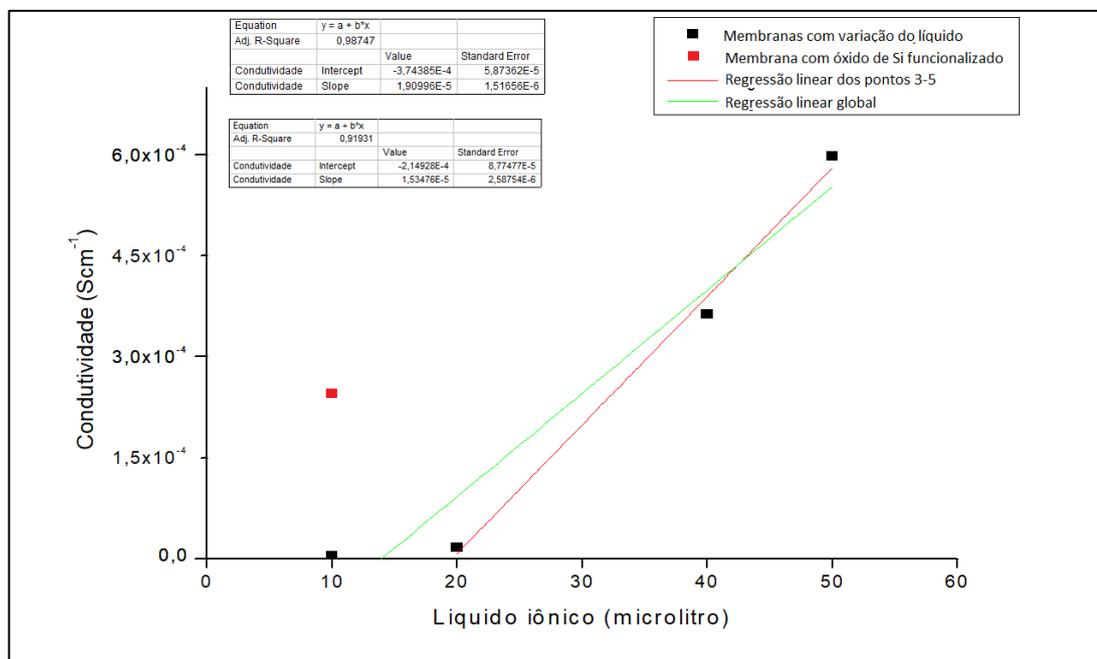
(Fonte: Elaborada pelo autor)

As duas amostras, A2 e C4, apresentam a mesma composição proporcional, contudo, a amostra com óxido funcionalizado “C4” apresentou condutividade 113 vezes acima da amostra sem pó funcionalizado, demonstrando o aumento da condutividade devido a uma metodologia simples.

O líquido iônico funcionalizado aumentou de forma expressiva a condutividade, isto pode ter relação com os achados de Thanganathan e Nogami (2014), onde a incorporação dos líquidos iônicos pode aumentar a característica amorfa da membrana de condução protônica, provocando a expansão dos canais carreadores de próton, acarretando no aumento da condutividade e, conseqüentemente, a eficiência elétrica. (THANGANATHAN; NOGAMI, 2014)

Além disso, trabalho de Bobadilla, Blasco e Odriozola (2013), sugere a que a alta porosidade do óxido de silício combinada com a funcionalização do líquido iônico gera diminuição de portadores de carga, gerando aumento da difusão protônica pela membrana, devido a condensação dos sítios eletrolíticos, tudo isto acarreta no aumento da condutividade (BOBADILLA; BLASCO; ODRIOZOLA, 2013).

Figura 18. Gráfico de comparativos de concentração de líquido iônico em comparação a membrana com SBA-15[®] funcionalizado com líquido iônico.

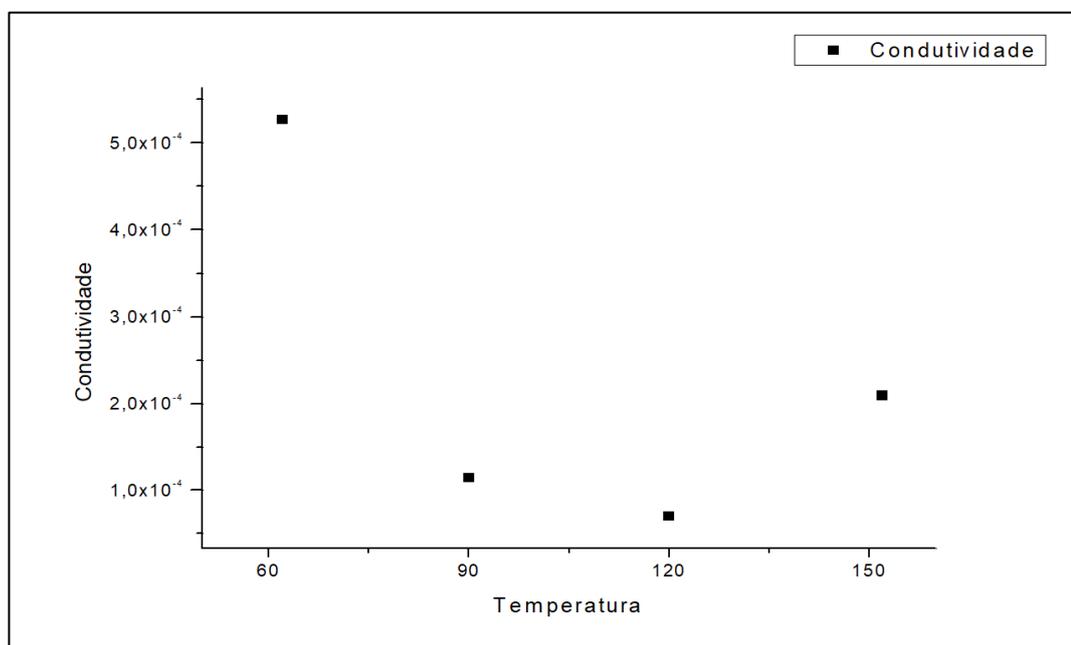


(Fonte: Obtido com Origin 8.0)

A membrana com óxido de silício funcionalizado apresentou condutividade com valor de $2,44 \cdot 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, equivalente a membrana que possuiria $32 \mu\text{L}$ disperso na matriz sem líquido iônico funcionalizado (Figura 18), calculado com a regressão linear. Tais resultados reforçam a ideia que a funcionalização do SBA-15[®] pelo líquido iônico em sua superfície foi bem-sucedida, e, ainda, demonstra suas vantagens.

5.3.2.4 Análise da condutividade em relação a temperatura

A amostra C2, tabela 2, foi posta em análise em função da temperatura, para isso, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância complexa nas temperaturas de 60, 90, 120 e 150 °C, como demonstrado na Figura abaixo, Figura 19, no gráfico do comportamento da membrana sintetizada em função da temperatura.

Figura 19. Gráfico do comportamento da membrana sintetizada em função da temperatura

Fonte: Obtido com Origin 8.0

No gráfico acima pode-se observar a redução da condutividade em função da temperatura, algo esperado em relação a membranas sintetizadas com líquido iônico não funcionalizado, como é o caso da amostra C2. Xu et al (2015) observou que o líquido iônico, em temperatura de trabalho nas células combustíveis, continua se comportando como líquido, essa característica faz com que os LI's não persistam por muito tempo na membrana, efluindo do composto mesoporoso, com isso, ocorre a diminuição da condutividade da membrana, e, além disso, o líquido iônico, pela sua mobilidade e sua característica solvente, pode acarretar na diminuição das propriedades mecânicas da membrana (XU *et al.*, 2015).

Com isso, esperava-se que a membrana apresentasse cada vez menor condutividade, porém, a 150 °C ocorre um pico de condutividade. Tal fenômeno pode, agora, não ser mais atribuído a evasão do líquido iônico, porém, à evasão da água utilizada como solvente para o persulfato de potássio, isto seria a razão para a condutividade voltar a ascender. Primeiramente, ocorreu desidratação da membrana até os 120 °C, posterior a isso, ocorreu a reestruturação da matriz e a exposição do líquido iônico, culminando no aumento da condutividade. Tal fato demonstra que o surgimento de membrana totalmente

anidra é promissora para a síntese de células combustíveis de troca protônica que atuem em temperaturas acima de 100 ° C.

5.4 CONCLUSÕES

A caracterização dos compostos foi realizada com sucesso. O óxido de silício mesoporoso tipo SBA-15[®] foi sintetizado de acordo com a literatura, e sua caracterização foi realizada, também, de acordo com a literatura, a espectroscopia de absorção no infravermelho demonstrou a presença do óxido de silício, a difração de raio-x a baixo ângulo demonstrou o aspecto amorfo, enquanto a microscopia eletrônica de transmissão revelou poros de tamanho aproximado de 10 nm, foi mostrado que o óxido foi sintetizado com sucesso, e a funcionalização do líquido iônico ocorreu de acordo com o esperado.

O óxido de silício com o líquido iônico ancorado demonstrou sua supremacia em condutividade em relação à membrana sintetizada com SBA-15[®] sem líquido iônico funcionalizado, suas demais vantagens, como aumento na estabilidade físico-química e aumento da vida útil da membrana faz com que o uso desses materiais continuem a ser tendência no futuro próximo para desenvolver membranas com alta durabilidade, e ampla faixa de temperatura. Além disso, a condutividade das membranas é diretamente proporcional à concentração de líquido iônico na matriz, tais compostos como substituintes da água demonstram sua importância como promissor eletrólito.

Além disso, a membrana submetida a teste de temperatura demonstrou que o aumento da temperatura provocou a desidratação da membrana e, posterior a isso, o líquido iônico na membrana foi capaz de reestabelecer a capacidade condutora à membrana.

A síntese de membranas de troca protônica com óxido de silício e líquido iônico em uma matriz orgânica foi realizada, e sua caracterização em relação às capacidades condutoras foi sucesso perante a literatura. Membranas desse tipo são promissoras e faz-se necessária a continuação de pesquisas com esse enfoque, líquidos iônicos são excelentes condutores e podem promover a estabilidade químico-física necessária para suportar altas temperaturas, a funcionalização sobre a superfície do óxido mesoporoso promove o aumento

da condutividade e pode ser fator imprescindível à melhora da estabilidade da membrana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIA, Shaun M. *et al.* Exceptional Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Platinum-Nickel Nanowires through Synthesis and Post-Treatment Optimization. **ACS Omega**, v. 2, n. 4, p. 1408–1418, 2017.

ALIJANPOUR, Mohamad *et al.* Waste heat recovery from a 1180 kW proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system by Recuperative organic Rankine cycle (RORC). **Energy**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.132>>.

ALVAREZ, A. *et al.* Composites membranes based on Nafion and PAMAM dendrimers for PEMFC applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16686–16693, 2014.

BARICCI, Andrea *et al.* Application of computational fluid dynamics to the analysis of geometrical features in PEM fuel cells flow fields with the aid of impedance spectroscopy. **Applied Energy**, v. 205, n. May, p. 670–682, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.017>>.

BOBADILLA, Luis F.; BLASCO, Teresa; ODRIÓZOLA, José A. Gold(iii) stabilized over ionic liquids grafted on MCM-41 for highly efficient three-component coupling reactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 39, p. 16927, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp52924j>>.

BOUAICHA, Arafet *et al.* Validation of a methodology for determining the PEM fuel cell complex impedance modelling parameters. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 17, p. 12738–12748, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.114>>.

BRANDON, N.P.; SKINNER, S.; STEELE, B.C.H. Recent Advances in Materials for Fuel Cells. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 183–213, 2003. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.matsci.33.022802.094122>>.

BÜCHI, FN; SOCIETY, S Srinivasan - Journal of the Electrochemical; 1997, Undefined. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases fundamental aspects. **Jes.Ecsdl.Org**, v. 144, n. 8, p. 2767–2772, 1997. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/content/144/8/2767.short>>.

CHAKER, Yassine *et al.* Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids. **Journal of Molecular Structure**, v. 1113, p. 182–190, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.02.017>>.

ELUMALAI, Vijayakumar; DHARMALINGAM, Sangeetha. Synthesis characterization and performance evaluation of ionic liquid immobilized SBA-15 /quaternised polysulfone composite membrane for alkaline fuel cell. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, p. 260–268, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.007>>.

GAO, Jian *et al.* Proton Exchange Membrane Fuel Cell Working at Elevated Temperature with Ionic Liquid as Electrolyte. v. 6, p. 6115–6122, 2011.

GOUEREC, M *et al.* High energy ballmilled Pt-Mo catalyst for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO. **J. Electrochem. Soc.**, v. 147, n. 11, p. 3989–3996, 2000.

GRANT, P M. Hydrogen lifts off - with a heavy load - The dream of clean, usable energy needs to reflect practical reality. **Nature**, v. 424, n. 6945, p. 129–130, 2003.

GREEN, Matthew D.; LONG, Timothy E. Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies. **Polymer Reviews**, v. 49, n. 4, p. 291–314, 2009.

HICKNER, Michael A *et al.* Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). v. 104, n. 10, p. 4587–4612, 2004.

JOHANSSON, Emma M. *Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica*. [S.l: s.n.], 2010.

JUNG, Ji Young *et al.* Heck reaction catalyzed by mesoporous SBA-15-supported ionic liquid-Pd(OAc)₂. **Synlett**, n. 1, p. 39–42, 2009.

KAO, Hsien-Ming; HUNG, Tzu-Ti; FEY, George TK. Multinuclear Solid-State

NMR Characterization, Ion Dissociation, and Dynamic Properties of Lithium-Doped Organic–Inorganic Hybrid Electrolytes Based on Ureasils. **Macromolecules**, v. 40, n. 24, p. 8673-8683, 2007.

KLEIN, L C *et al.* Methods for modifying proton exchange membranes using the sol – gel process. v. 46, p. 4504–4509, 2005.

LI, Haibin *et al.* Anhydrous proton-conducting glass membranes doped with ionic liquid for intermediate-temperature fuel cells. **Electrochimica Acta**, , v. 59, p. 86–90, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.038>>.

LI, Qingfeng *et al.* The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200 °C. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 12, p. A1599, 2003. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1619984>>.

LIN, Bencai *et al.* Protic ionic liquid-based hybrid proton-conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 5, p. 1807–1813, 2010.

MATHIAS, Mark F. *et al.* Two Fuel Cell Cars in Every Garage? **The Electrochemical Society Interface**, v. 14, p. 24–35, 2005.

MIKHAILENKO, S. D.; GUIVER, M. D.; KALIAGUINE, S. Measurements of PEM conductivity by impedance spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 17–18, p. 619–624, 2008.

OHNO, Hiroyuki; YOSHIZAWA, Masahiro; OGIHARA, Wataru. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2–3 SPEC. ISS., p. 255–261, 2004.

OLIVEIRA, L. M. C. *et al.* síntese e caracterização de novos líquidos iônicos. **Congresso brasileiro de engenharia e ciencia dos materiais**, v. 1, n. 1, p. 2448–2455, 2010.

PADILHA, Janine C *et al.* Ionic liquids in proton exchange membrane fuel cells : Efficient systems for energy generation. v. 195, p. 6483–6485, 2010.

PARTHASARATHY, Arvind. Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion® Interface—A Microelectrode Investigation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139,

n. 9, p. 2530, 1992. Disponível em:
<<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2221258>>.

PORTIER, Josik; CHOY, Jin Ho; SUBRAMANIAN, M. A. Inorganic-organic-hybrids as precursors to functional materials. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, n. 7, p. 581–592, 2001.

SHAO, Yuyan *et al.* Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. *Journal of Power Sources*, v. 167, n. 2, p. 235–242, 2007.

SHARAF, Omar Z; ORHAN, Mehmet F. An overview of fuel cell technology : Fundamentals and applications. v. 32, p. 810–853, 2014.

STAIGER, Robert; TANTAU, Adrian. Fuel Cell Heating System a Meaningful Alternative to Today ' s Heating Systems. v. 5, n. 1, p. 35–41, 2017.

STRACKE, Marcelo P. *Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização, Utilização Como Reservatórios Moleculares De Hidrogênio E Aplicação Em Baterias*. 2008. 58 f. 2008.

THANGANATHAN, Uma; NOGAMI, Masayuki. Investigations on effects of the incorporation of various ionic liquids on PVA based hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 4, p. 1935–1944, 2014.

TRIPATHI, Bijay P.; SHAHI, Vinod K. Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 36, n. 7, p. 945–979, 2011. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.005>>.

WAGNER, N.; GÜLZOW, E. Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 127, n. 1–2, p. 341–347, 2004.

XIE, Wenlei; HU, Libing; YANG, Xinli. Basic Ionic Liquid Supported on Mesoporous SBA-15 Silica as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 5, p. 1505–1512, 2015. Disponível em:
<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie5045007>>.

XU, Chenxi *et al.* A polybenzimidazole/ionic-liquid-graphite-oxide composite

membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. ***Journal of Power Sources***, v. 274, p. 922–927, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.134>>.

YANG, C. *et al.* Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells. ***Journal of Power Sources***, v. 103, n. 1, p. 1–9, 2001.

ZHANG, Jianlu *et al.* High temperature PEM fuel cells. ***Journal of Power Sources***, v. 160, n. 2 SPEC. ISS., p. 872–891, 2006.