

KARINE NATANI LUPATINI

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE QUITOSANA PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

CASCAVEL
PARANÁ - BRASIL
MARÇO- 2016

KARINE NATANI LUPATINI

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE QUITOSANA PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual do Oeste
do Paraná, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação de Engenharia em
Energia na Agricultura, para
obtenção do título de Mestre.

Orientador: Dr. Helton José Alves

Co-orientador: Dr. Ricardo José
Ferracin

CASCADEL
PARANÁ - BRASIL
MARÇO – 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

L985d

Lupatini, Karine Natani

Desenvolvimento de membranas de quitosana para aplicação em células a combustivel/Karine Natani Lupatini. Cascavel, 2016.

102 p.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo José Ferracin

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2016

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na
Agricultura

1. Condutividade protônica. 2. Biopolímeros. 3. Hidrogênio. 4. Energia renovável. I. Alves, Helton José. II. Ferracin, Ricardo José. III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

CDD 21.ed. 540

CIP-NBR 12899

KARINE NATANI LUPATINI

**“DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE QUITOSANA PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL)”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:



Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Luis Evelio Garcia Acevedo
Universidade Federal da Integração Latino-Americana/Foz do Iguaçu

Cascavel, 22 de março de 2016.

Dedico este trabalho aos meus pais, *Leodir Lupatini e Rosani S. Lupatini* por fazerem parte dos meus sonhos e compartilharem das minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça da vida e pela condição de buscar meus sonhos e objetivos ao lado de grandes amizades, além de ser luz que ilumina meus caminhos e apoio nos momentos de dificuldade;

A meus pais, Leodir e Rosani Lupatini, pelos cuidados, carinho e educação ao longo de toda minha jornada, tornando-me um ser humano, cidadã e profissional correta e honrada;

Ao meu orientador Prof. Dr. Helton José Alves, pelas orientações, pelos valiosos ensinamentos e confiança. Todo o meu respeito;

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Ricardo José Ferracin, pela amizade, conhecimentos transmitidos e pela parceria com a FPTI.

À Prof. M.^a Mabel Karina Arantes e ao Prof. Dr. Eduardo Ballester pelo auxílio e troca de conhecimento;

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

À Prof. Dr.^a Luciana de Souza Neves Ellendersen da UFPR – Curitiba e ao Prof. Carlos Eduardo Borba da Unioeste – *Campus* Toledo, por sua ajuda na realização e interpretação de análises;

À Jéssica Vanessa Schaffer, Bruna Machado e Eliane Soares pelo auxílio durante o desenvolvimento da pesquisa e companheirismo em cada etapa do projeto.

Ao Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da UFPR e à UFPR - Setor Palotina, pelo fornecimento das condições necessárias de trabalho para que a pesquisa fosse realizada;

À Unioeste – *Campus* Cascavel e à todos os professores e secretárias do Mestrado de Engenharia de Energia na Agricultura, que dê alguma forma, contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal durante esses dois anos de mestrado;

A CAPES pela bolsa de estudos concedida;

A todas as outras pessoas que de alguma forma contribuíram e participaram dessa conquista tão importante.

*“A educação não transforma o mundo.
Educação muda pessoas. Pessoas
transformam o mundo”.*

(Paulo Freire)

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Amperes
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i> (Análise de Área Superficial Específica)
CaC	Célula a Combustível
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
DRX	Difração de Raios X
E	Potencial
e ⁻	Elétrons
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho
GA	Grau de Acetilação
GD	Grau de Desacetilação
i	Corrente Elétrica
IEC	Capacidade de Troca Iônica
K_{drag}	Coeficiente de Arraste Eletro-osmótico
KOH	Hidróxido de Potássio
M _u	Massa da Membrana Úmida
M _s	Massa da Membrana Seca
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mV	Milivolts
M _v	Massa Molar Viscosimétrica
η	Viscosidade Intrínseca
NIR	Espectrometria de Infravermelho Próximo
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
R	Resistência
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TG	Análise Termogravimétrica
λ	Grau de hidratação da membrana
ΔM	Coeficiente de Absorção de Água

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama simplificado de operação de uma PEMFC.....	7
Figura 2. Regiões de polarização de uma curva de polarização típica de uma CaC do tipo PEM.....	11
Figura 3. Desenho esquemático de uma célula unitária PEM, onde: 1- placas compressoras; 2- coletores de corrente; 3- placas bipolares; 4- placas difusoras de gás e 5- MEA.....	12
Figura 4. Componentes de um MEA (Conjunto Membrana-Eletrodo).....	13
Figura 5. Ilustração das fases do MEA.....	14
Figura 6. Esquema de uma célula unitária e um stack de PEMFC	15
Figura 7. Estrutura química do Nafion®	18
Figura 8. Estrutura tipo “micelar invertida” para o Nafion® hidratado	20
Figura 9. Membrana de Nafion® hidratada e distribuição dos clusters	21
Figura 10. Esquema de transporte dos prótons pelo mecanismo de salto entre moléculas de água grupos SO_3^-	22
Figura 11. Esquema do sistema de transporte de prótons pelo mecanismo veicular.....	23
Figura 12. Coeficiente de arraste eletro-osmótico (n) em função da hidratação da membrana de Nafion® (λ).....	26
Figura 13. Condutividade protônica ($\delta/S.\text{cm}^{-1}$) em função da temperatura ($^\circ\text{C}$)	27
Figura 14. Estrutura química da celulose, quitina e quitosana	28
Figura 15. Participação da produção do camarão marinho cultivado no mercado interno	30
Figura 16. Estrutura monomérica da quitosana.....	33
Figura 17. Esquema da reação de reticulação da quitosana com H_2SO_4	39
Figura 18. Grau de intumescimento de quitosana sem reticulante  , com 0,5%  e com 1% de genipin 	40

Figura 19. Processamento da carapaça. A- Separação e limpeza da carapaça; B- Secagem em estufa; C- Moagem em moinho de jarros; D- Peneiramento até passagem em malha de 63 µm de abertura.	43
Figura 20. Fluxograma para a obtenção de quitosana.	44
Figura 21. Fluxograma dos processos envolvidos na obtenção das membranas QMA e QMB.	48
Figura 22. Estiramento das membranas para secagem à temperatura ambiente.	50
Figura 23. Curva de titulação para obtenção do GD.	55
Figura 24. Viscosidade Reduzida X Concentração de quitosana diluída	56
Figura 25. Membrana MQA de alta espessura.	57
Figura 26. Membrana MQA com espessura desejada	58
Figura 27. Membrana MQA ressecada e com aspecto queimado.	59
Figura 28. Membranas em processo de secagem a temperatura ambiente	59
Figura 29. Difrátogramas das amostras QA e QB em pó.	60
Figura 30. Difrátograma para membranas MQAs, onde (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem às membranas MQA05, MQA01, MQA02, MQA03 e MQA04, respectivamente.	61
Figura 31. Difrátograma para membranas MQBs, onde (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem às membranas MQB05, MQB01, MQB02, MQB03 e MQB04, respectivamente.	62
Figura 32. FTIR das membranas da série MQA e MQB, onde (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem às membranas MQB05, MQB01, MQB02, MQB03 e MQB04, respectivamente, e (f), (g), (h), (i) e (j) correspondem às membranas MQA05, MQA01, MQA02, MQA03 e MQA04.	64
Figura 34. Análise termogravimétrica da quitosana QA e da membrana MQB02.	68
Figura 35. Absorção de água de membranas da série MQA em diferentes temperaturas.	69
Figura 36. Absorção de água de membranas da série MQB em diferentes temperaturas	70

Figura 37. Condutividade em função da temperatura de operação da célula para membranas MQAs e MQBs.....	73
Figura 38. Tensão máxima e tempo de ruptura das membranas MQA01 e MQA02.	75
Figura 39. Tensão máxima e tempo de ruptura das membranas MQA03 e MQA04.	75
Figura 40. Tensão máxima e tempo de ruptura da membrana MQA05.	76
Figura 41. Tensão máxima e tempo de ruptura das membranas MQB01 e MQB02.	76
Figura 42. Tensão máxima e tempo de ruptura das membranas MQB03 e MQB04.	77
Figura 43. Tensão máxima e tempo de ruptura da membrana MQB05	77
Figura 44. Gráfico de resistência obtido para a MQB04 em diferentes temperaturas.	78
Figura 45. Gráfico de resistência obtido para a MQB05 em diferentes temperaturas.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação e características das diferentes células a combustível.....	5
Tabela 2. Desempenho de membranas de Nafion em PEMFC.....	18
Tabela 3. Parâmetros utilizados na reação de desacetilação e resultados encontrados na literatura.....	36
Tabela 4. Membranas de quitosana utilizadas em células PEM	38
Tabela 5. Identificação das membranas de quitosana QA e QB	47
Tabela 6. Resumo do teste mecânico para membranas MQA	65
Tabela 7. Resumo do teste mecânico para membranas MQB	66
Tabela 8. Condutividade protônica, IEC e espessura das MQA e MQB	71

RESUMO

LUPATINI, Karine Natani. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, agosto de 2015. **Desenvolvimento de Membranas de Quitosana para Aplicação em Células A Combustível**. Prof. Dr. Helton José Alves, Prof. Dr. Ricardo José Ferracin.

O biopolímero quitosana tem se tornado objeto de vários estudos nos últimos anos como membrana polimérica condutora de prótons de hidrogênio em células a combustível do tipo PEM. As principais razões estão relacionadas à possibilidade de sofrer modificações físicas e químicas devido aos grupos amina presentes, e a seu baixo custo. Os trabalhos que testam membranas de quitosana como condutoras de prótons, geralmente empregam matrizes de outros polímeros em conjunto, formando compósitos com propriedades mais adequadas para esta finalidade. Pouquíssimos trabalhos se preocupam em estudar o efeito das propriedades da quitosana sobre a obtenção destas membranas, sendo que normalmente membranas de quitosana comercial são empregadas. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver membranas de quitosana extraída de carapaças de camarão de água doce produzidos na região oeste do Paraná, para serem empregadas como eletrólito em células a combustível, comparando os resultados obtidos com aqueles apresentados pelo uso de amostra de quitosana comercial. Este trabalho investigou a influência do grau de desacetilação (GD), massa molar e reticulação das distintas amostras de quitosana, sobre o desempenho das membranas obtidas frente à condutividade protônica, absorção de água, capacidade de troca iônica, resistência mecânica, DRX e TGA. A quitosana QB, produzida no laboratório, apresentou características desejadas de GD de 76% e massa molar de 64 kDA. As propriedades de QB melhoraram o desempenho das membranas de quitosana, assim como a reticulação. A análise de FTIR comprovou que a reticulação não alterou os grupos funcionais da quitosana, enquanto que a DRX constatou que o caráter das MQBs tornou-se mais amorfo que às MQAs. As membranas MQB04 e MQB05 resultaram em condutividades superiores de 1,9 e $1,6 \times 10^{-2}$ respectivamente e, neste caso, a reticulação proporcionou melhor resistência mecânica de até 45 N para a membrana MQB04. A condutividade protônica obtida para MQB04 e MQB05 foi expressiva, porém, ainda baixa se comparada ao Nafion[®]. Entretanto, a versatilidade da quitosana e a possibilidade de exploração e de modificações químicas da sua estrutura, continua tornando-a atrativa para a pesquisa e desenvolvimento de membranas poliméricas condutoras de prótons com desempenho ainda superior aos encontrados neste trabalho.

PALAVRAS-CHAVE: Condutividade protônica, biopolímeros, hidrogênio, energia renovável.

ABSTRACT

LUPATINI, Karine Natani. State University of West of Paraná, August 2015. **Development of Chitosan membranes for use in fuel cells.** Professor Dr. Helton José Alves, Professor. Dr. Ricardo José Ferracin.

The biopolymer Chitosan has become object of several studies in recent years as proton conductive polymer membrane of hydrogen into PEM fuel cells. The main reasons are related to the possibility to undergo chemical and physical changes due to amine groups present, and its low cost. The schoolwork testing Chitosan membranes as proton conductivity, generally employ arrays of other polymers together, forming composites with properties better suited for this purpose. Very few schoolwork bother to study the effect of the properties of chitosan on the obtaining of these membranes, and Chitosan membranes are usually employed. The aim of this project was to develop membranes of Chitosan from shrimp shell of fresh water produced in Western Paraná, to be used as electrolyte fuel cells and comparing the results with those presented by the use of commercial Chitosan sample. This schoolwork investigated the influence of degree of deacetylation (GD), molar mass and reticulation of the different samples of chitosan on the performance of the membranes obtained front proton conductivity, water absorption, ion exchange capacity, mechanical strength, XRD and TGA. Chitosan QB, produced in the laboratory, presented desired characteristics of 76% GD and molar mass of 64 kDA. These properties have improved the performance of Chitosan membranes, as well as the crosslinking. The FTIR analysis proved that the crosslinking did not alter the functional groups of Chitosan, while the DRX found that the character of the MQBs became more amorphous than the MQAs and, in general, by the dTG says that the membranes have thermal stability up to 600-700° C, suitable to be applied in CaC. MQB04 and MQB05 membranes resulted in higher conductivity of 1.9 and 1.6 x 10⁻² respectively and, in this case, the crosslinking provided better mechanical resistance of up to 45 N to the MQB04 membrane. The protonic conductivity obtained for MQB04 and MQB05 was significant, but still low compared to Nafion[®]. However, the versatility of Chitosan and the possibility of exploration and chemical modifications of its structure, still making it attractive for the research and development of Proton conducting polymeric membranes with superior performance to found in this schoolwork.

KEY WORDS: Proton conductivity, biopolymers, hydrogen, renewable energy.

ÍNDICE

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xii
ÍNDICE	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Célula a combustível (CaC)	4
3.1.1 Célula a combustível com Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC).....	6
3.1.1.2 Funcionamento da PEMFC.....	7
3.1.1.3 Componentes de uma PEMFC.....	11
3.1.1.3.1 Membranas Poliméricas Conductoras de Prótons	15
3.1.1.3.2 NAFION®	17
3.2 Condutividade protônica em células a combustível PEM.....	19
3.2.1 Difusão estrutural.....	22
3.2.2 Transporte veicular	23
3.2.3 Transporte de água na membrana.....	24
3.2.3.1 Fluxo eletro-osmótico	24
3.2.3.2 Difusão de retorno	25
3.2.4 Efeito da hidratação	25

3.2.5 Efeito da temperatura	26
3.3 Quitosana.....	28
3.3.1 Obtenção de quitosana a partir da carapaça de camarão na Região Oeste do Paraná	30
3.3.2 Propriedade química, física e biológica da quitosana.....	33
3.3.3 Grau de desacetilação (GD)	34
3.3.4 Massa Molar	35
3.3.5 Quitosana como membrana polimérica trocadora de prótons	38
4. MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1. Obtenção e caracterização de quitosana (QB)	42
4.1.1 Obtenção de QB a partir de carapaças de camarão de água doce	42
4.1.1.2 Desmineralização	44
4.1.1.3 Desproteínação	45
4.1.1.4 Desacetilação	45
4.2 Caracterização da quitosana QA e QB	45
4.2.1 Titulação condutimétrica.....	46
4.2.2 Massa molar viscosimétrica.....	46
4.3 Preparação de membranas de quitosana QA e QB	47
4.3.1 Preparação da solução de quitosana.....	48
4.3.2 Filtragem da solução de quitosana	48
4.3.3 Moldagem das membranas e secagem	49
4.3.4 Neutralização	49
4.3.5 Reticulação	49
4.3.6 Estiramento e secagem	50
4.4 Caracterização das membranas MQA e MQB	50
4.4.1 Espessura.....	51
4.4.2 Difração de raios X (DRX)	51

4.4.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	51
4.4.4 Resistência Mecânica	52
4.4.5 Análise termogravimétrica (TG)	52
4.4.6 Absorção de água.....	52
4.4.7 Capacidade de troca iônica (IEC)	53
4.4.8 Condutividade protônica	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1 Caracterização de QA e QB.....	55
5.1.1 Titulação condutimétrica	55
5.1.2 Massa molar viscosimétrica.....	56
5.2 Preparação das membranas.....	57
5.3 Caracterização das membranas MQA e MQB	60
5.3.1 Difração de Raios X (DRX)	60
5.3.2 Espectroscopia no Infra-vermelho (FTIR)	63
5.3.3 Ensaio Mecânico.....	64
5.3.4 Análise Termogravimétrica	67
5.3.5 Absorção de água.....	69
5.3.6 Condutividade Protônica e Capacidade de Troca Iônica (IEC).....	71
6. CONCLUSÃO.....	74
ANEXO I.....	75
ANEXO II.....	78
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

A célula a combustível (CaC) destaca-se dentre as diferentes tecnologias em desenvolvimento para a geração de energia de forma sustentável, convertendo energia química diretamente em energia elétrica (TRINTADE, 2015). Dentre os tipos de células, a CaC de Membrana Polimérica de Troca Protônica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), passou a ter importância considerável pela grande possibilidade de uso em aplicações móveis.

Adicionalmente, a PEMFC é vista também como uma solução para a eletrificação rural, pela possibilidade de geração e alimentação de cargas isoladas em regiões onde as instalações de rede elétrica são inviabilizadas pela distância da unidade consumidora. A energia elétrica obtida a partir da célula PEM pode ser usada de maneira direta, como para se retirar água de um poço com uma bomba elétrica, ou ser armazenada em acumuladores para ser utilizada posteriormente (ANDRADE, 2008). Na PEMFC o eletrólito é uma membrana de polímero condutor protônico sólido que, quando hidratada passa a conduzir prótons (H^+) sob o efeito de uma diferença de potencial (BALDO, 2003).

É grande a quantidade de estudos voltados para o desenvolvimento da quitosana como material na preparação de membranas transportadoras de prótons em células PEM. O forte desenvolvimento se dá, principalmente, pela versatilidade da quitosana devido às suas propriedades químicas, fácil obtenção e seu baixo custo. Este biopolímero é comumente obtido por meio do processamento químico da quitina, sua precursora, encontrada abundantemente na carapaça dos crustáceos, como o camarão. As carapaças de camarão são resíduos produzidos em grandes quantidades, oriundos da atividade de carcinicultura e caracterizam um material passivo-ambiental, pela geração de resíduos sólidos orgânicos, diversas vezes dispostos de maneira incorreta no meio ambiente (VICENTINI, 2009; MOURA et. al., 2006).

São numerosas as pesquisas realizadas no desenvolvimento de membranas de quitosana. Pesquisadores como SMITHA et al., 2008; VICENTINI, 2009; WAN et al., 2003; LI et al., 2006 e SHAARI e KAMARUDIN, 2015, investigam a obtenção de membranas de quitosana empregando outros polímeros em conjunto com o objetivo

de obterem compósitos com propriedades adequadas para o uso como eletrólito. Porém, raros são os trabalhos que investigam as propriedades individuais da quitosana.

Neste contexto, este trabalho objetivou o desenvolvimento de membranas de quitosana pura, explorando propriedades químicas deste material a fim de obter eletrólitos com propriedades adequadas às CaC do tipo PEM e, além de tudo, aumentar o valor agregado da quitosana.

Características deste material, como grau de desacetilação (GD) e massa molar, tanto quanto modificações na estrutura das membranas como a reticulação podem afetar o desempenho da membrana frente à condutividade protônica e demais propriedades físico-químicas como estabilidade térmica e química e resistência mecânica.

A eventual confirmação desta hipótese proporcionará a contribuição do presente trabalho no desenvolvimento futuro de membranas compósitas com outros polímeros, com propriedades superiores às conhecidas até o momento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver membranas de quitosana com propriedades variadas e avaliar o seu potencial de utilização como eletrólitos em células a combustível do tipo PEM.

2.2 Objetivos específicos

Utilizar resíduos da atividade de carcinicultura provenientes da região oeste do Paraná como matéria prima para o desenvolvimento de membranas de quitosana;

Avaliar o efeito da massa molar e do GD da quitosana sobre as propriedades das membranas obtidas;

Analisar o efeito da reticulação das membranas sobre as propriedades físico-químicas;

Verificar o desempenho das membranas de quitosana comercial e extraída a partir de carapaças de camarão, com relação à condutividade protônica, comparando-as com o Nafion®.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Célula a combustível (CaC)

A CaC é um dispositivo eletroquímico que converte energia química de uma reação diretamente em energia elétrica, de corrente contínua e baixa tensão. O combustível (hidrogênio, gás natural, metanol, etanol, hidrocarbonetos) é oxidado eletroquimicamente no ânodo, sem produzir poluentes, sendo apenas água e/ou dióxido de carbono rejeitados na atmosfera, e o oxidante (oxigênio do ar) é reduzido no cátodo (TRINDADE, 2015; LAMY et al., 2011).

O funcionamento da CaC não segue o Princípio de Carnot, de modo que a eficiência da conversão de energia esperada pode atingir de 40 a 50% em energia elétrica e de 80 a 90% em total de energia (eletricidade + produção de calor), enquanto que os motores de combustão interna do ciclo Diesel e Otto possuem eficiência teórica máxima de 40% e eficiência real entre 15 e 25% (LAMY et al., 2011).

Dentre as possíveis aplicações destaca-se a geração de energia elétrica estacionária para uso comercial, residencial e industrial. Nos meios de transporte a CaC pode ser empregada em caminhões, ônibus, automóveis, e aviões, para geração de energia em substituição ao motor de combustão interna. Sua aplicação pode ser estendida ainda a equipamentos eletroeletrônicos como telefones celulares e computadores, em substituição às baterias (ALDABÓ, 2004; SANTORO, 2004).

A CaC possibilita também a geração de energia e alimentação de cargas isoladas em regiões onde os custos das instalações de redes de transmissão, distribuição e subestações são inviabilizadas pela distância da unidade consumidora (ANDRADE, 2008).

A geração estacionária de energia elétrica pelas células a combustível é perfeitamente adequada às premissas do setor elétrico de geração distribuída de energia associada ao conceito de eficiência energética, redução de perdas na transmissão de energia, crescente utilização de combustíveis renováveis e consequente redução de impactos ambientais (BLANCO, 2011).

Os sistemas de células a combustível diferem pelo tipo de eletrólito utilizado, o íon trocado através do eletrólito, os combustíveis empregados e, temperatura e pressão de operação. Assim, as células possuem materiais constituintes distintos e, portanto, técnicas de construção variadas, implicando em tecnologias diferentes de fabricação (ANDRADE, 2008).

Comumente, as células são classificadas e nomeadas em função do tipo de eletrólito e temperatura: Células a Combustível de Membrana de Troca Protônica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*); Célula a Combustível Alcalina (AFC – *Alkaline Fuel Cell*); Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*); Célula de Injeção Direta de Metanol (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*); Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*) e Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*) (ALDABÓ, 2004; PEIGHAMBARDoust e AMJADI, 2010). Os diferentes tipos de CaC mais conhecidos são apresentados na Tabela 1

Tabela 1. Classificação e características das diferentes células a combustível (AMADO et al., 2007; PEIGHAMBARDoust e AMJADI, 2010; TRIPATHI e SHAHI, 2011).

Tipos de CaC	Temp. Operação (°C)	Utilização	Íon transportado no eletrólito	Eficiência (%)
AFC	65-220	Pequenas plantas 5-150kW	OH ⁻	40 – 60
PEMFC	60-100	Pequenas plantas 5-250 kW	H ⁺	45 – 60
DMFC	60-120	Plantas pequenas 5 kW	H ⁺	40 – 50
PAFC	160-220	Plantas pequenas e médias 50 kW-11MW	H ⁺	55
MCFC	500-800	Plantas pequenas e médias 100 kW - 2MW	CO ₃ ²⁻	60 – 65
SOFC	500-1000	Plantas pequenas 100 w – 50MW	O ²⁻	55 - 65

Dentre estas, um grande interesse tem sido atribuído às células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC) por apresentarem elevada potência, operarem a baixas temperaturas e baixa emissão de poluentes (TRINDADE, 2015).

3.1.1 Célula a combustível com Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC)

Por serem objetivo deste trabalho, as células PEM serão discutidas mais detalhadamente neste capítulo. As células a combustível PEM ganharam destaque depois de 1959, quando a empresa *General Electric* introduziu a resina de troca iônica como um eletrólito para uma aplicação em veículo espacial, sendo utilizada nos anos 60 pela NASA em missões espaciais como Gemini e Apollo (KHAN et al., 2005), pois comparando-as com baterias, possuíam as vantagens de fornecer alta densidade de energia, módulos compactos e ausência de eletrólitos líquidos corrosivos (BALDO, 2003).

As vantagens dessa célula compreendem a operação na faixa de 65°C a 90°C, o que facilita aplicações portáteis e móveis, a alta densidade de potência e eficiência elevada e fácil operação. Por ser robusta, a PEMFC é ideal para uso em unidades móveis e mesmo utilizando ar atmosférico como alimentação no cátodo não ocorre a emissão de NO_x (SANTORO, 2004).

A PEMFC possibilita ainda a operação acima de 100 °C, o que favorece os fenômenos de transporte na membrana e diminui a ocorrência de envenenamento do catalisador por monóxido de carbono (CO), quando o combustível hidrogênio (H₂) é obtido pelo processo de reforma do gás metano (CH₄), pois o CO adsorve irreversivelmente nos sítios do catalisador do eletrodo gerando um bloqueio físico que impede a oxidação do hidrogênio. Porém, para operar em temperaturas elevadas deve-se aumentar a estabilidade térmica dos materiais empregados e há a necessidade de manter a umidificação da membrana equilibrada para permitir a condução protônica (BLANCO, 2011).

Neste tipo de CaC, o eletrólito é uma membrana de polímero condutor protônico sólido que, quando hidratada passa a conduzir prótons sob o efeito de uma diferença de potencial. O único líquido utilizado é a água, logo, a ocorrência de corrosão é mínima (BALDO, 2003).

A célula necessita manter um conteúdo alto de água no eletrólito para assegurar a condutividade iônica, porém, sem gerenciamento adequado pode haver um desequilíbrio entre a produção e a evaporação de água no interior da célula. O excesso de água pode ocasionar a diluição dos gases reagentes pelo vapor d'água

e o impedimento, principalmente, da reação de oxidação no cátodo da célula, lado em que se formam as moléculas da água advindas da reação entre H_2 e $\frac{1}{2} O_2$. Se ocorrer a desidratação da membrana, a sua aderência com o eletrodo também é afetada (ALDABÓ, 2004; KHAN et al., 2005).

3.1.1.2 Funcionamento da PEMFC

O funcionamento de uma PEM ocorre pelos seguintes mecanismos: No ânodo (eletrodo negativo) o combustível fornecido é oxidado e libera elétrons que circulam através do circuito externo constituindo um fluxo de corrente elétrica, enquanto no cátodo (eletrodo positivo) o oxidante é reduzido (BLANCO, 2011; ALDABÓ, 2004; ANDRADE, 2008). Na Figura 1 pode-se observar os processos operacionais básicos que ocorrem dentro de uma PEMFC.

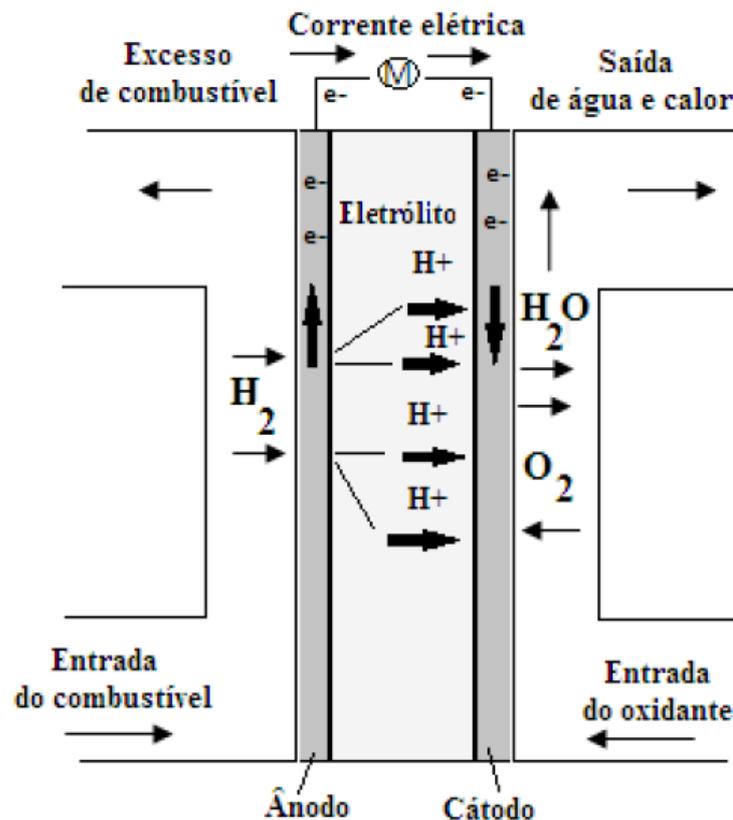


Figura 1. Diagrama simplificado de operação de uma PEMFC (TRINTADE, 2015).

O funcionamento de uma PEM ocorre pelos seguintes mecanismos: No ânodo (eletrodo negativo) o combustível fornecido é oxidado, liberando elétrons que circulam através do circuito externo constituindo um fluxo de corrente elétrica, enquanto no cátodo (eletrodo positivo) o oxidante é reduzido. Operando uma PEM com hidrogênio (combustível) e oxigênio (oxidante) os seguintes mecanismos são possíveis (BLANCO, 2011; ALDABÓ, 2004; ANDRADE, 2008; SANCHES, 2009):

- Reação no ânodo:

Descarga direta de hidrogênio: não passa pela etapa de adsorção dos íons.



Experimentalmente os dois elétrons não são transferidos simultaneamente, já que quanticamente isto não é permitido, assim, duas diferentes sequências podem ocorrer: o mecanismo de Tafel – Volmer ou o mecanismo de Heyrovsky – Volmer (ANDRADE, 2008; SANCHES, 2009).

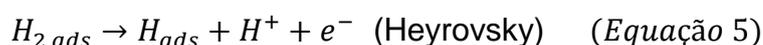
Adsorção:

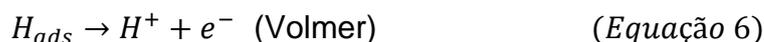


Tafel – Volmer: envolve uma primeira etapa de adsorção e uma etapa posterior onde o átomo adsorvido é ionizado.



Heyrovsky – Volmer: envolve uma primeira etapa onde o hidrogênio molecular gera um radical que é adsorvido sobre a superfície catalítica e um átomo ionizado. Na segunda etapa o hidrogênio adsorvido é posteriormente ionizado.





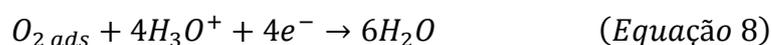
- Reação no cátodo:

No cátodo a redução do oxigênio pode acontecer por um mecanismo direto ou indireto:

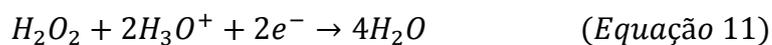
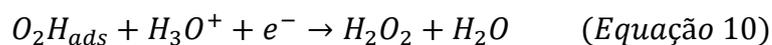
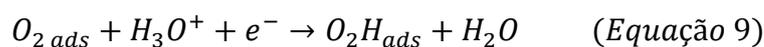
Adsorção:



Mecanismo direto:

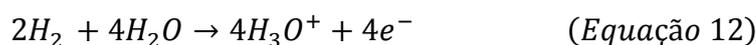


Mecanismo indireto:

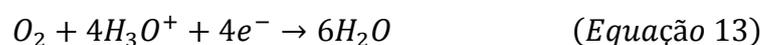


As reações químicas parciais e a global são dadas a seguir:

Ânodo:



Cátodo:



Global:



Nota-se a importância da hidratação da membrana já que a água participa em todos os mecanismos de reação no cátodo e ânodo e no transporte dos prótons ao longo da membrana.

A reação eletroquímica depende de vários fatores para acontecer efetivamente, desde a aproximação dos gases reagentes na interface eletrodo/catalisador/eletrólito, transferência de carga onde os reagentes tornam-se produtos e, para garantir a eletroneutralidade do sistema, ocorre uma corrente eletrônica através do circuito externo e uma corrente iônica através da solução. (SANTORO, 2004).

Se as etapas citadas ocorrem de forma rápida, menor será a polarização eletródica, porém, uma ou várias etapas podem ser lentas, o que resulta em uma polarização alta (SANTORO, 2004).

Assim, os desvios em relação ao valor de equilíbrio são chamados de polarização eletródica e podem ser (ANDRADE, 2008; BALDO, 2003):

I. Polarização por ativação: a transferência do elétron do eletrodo para a espécie ou da espécie para o eletrodo é limitada por uma barreira de energia de ativação, que pode se tornar uma etapa limitante em condições de baixa corrente;

II. Polarização por Queda Ôhmica: É devida à resistência do fluxo de íons no eletrólito e à resistência do fluxo de elétrons através do eletrodo;

III. Polarização por transporte de massa: uma corrente elevada ou baixa concentração dos reagentes leva ao esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo. Assim, a velocidade da chegada dos reagentes aos eletrodos determinará a velocidade da reação.

O efeito da polarização em uma célula pode ser representado pela curva de polarização, ilustrada na Figura 2, na qual é possível identificar as três regiões de polarização que são bem definidas para uma CaC. No entanto, não existe a atuação de um único efeito de polarização em cada região da curva, mas sim o maior predomínio de um deles (SANTORO, 2004).

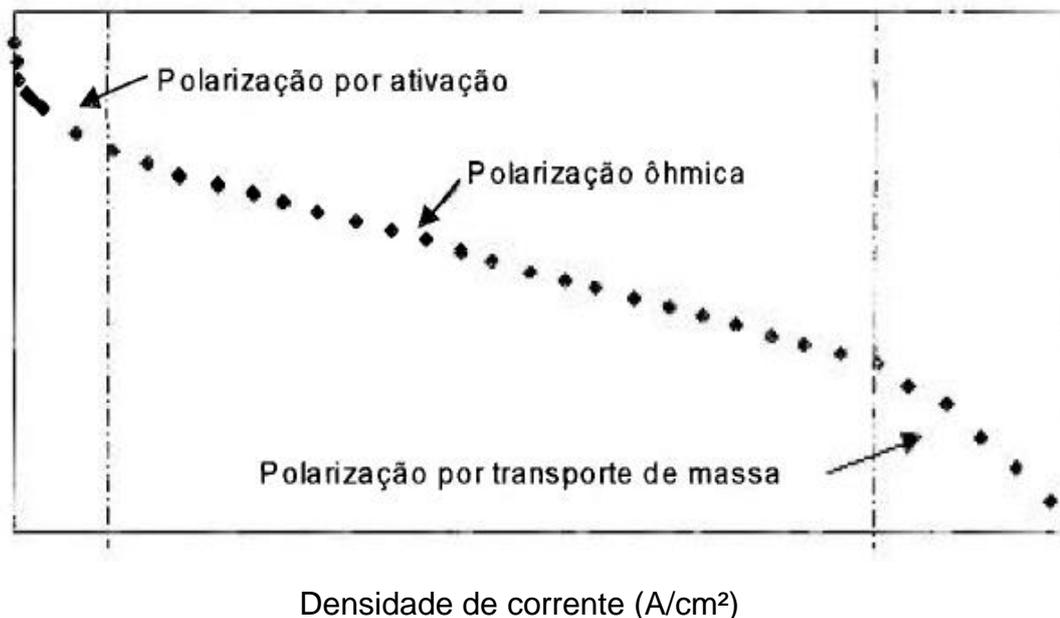


Figura 2. Regiões de polarização de uma curva de polarização típica de uma CaC do tipo PEM (BALDO, 2003).

A curva de polarização é um gráfico que representa o potencial (E) em volts (V) ou milivolts (mV) da célula sob exigência de diferentes cargas, ou seja, de corrente elétrica (I) em amperes (A). Obtém-se um melhor desempenho de uma célula quando para um mesmo potencial esta célula apresenta maior corrente elétrica, significando que a mesma apresentou menor polarização (ANDRADE, 2008).

3.1.1.3 Componentes de uma PEMFC

A estrutura de uma CaC unitária é comumente constituída pelos componentes apresentados na Figura 3.

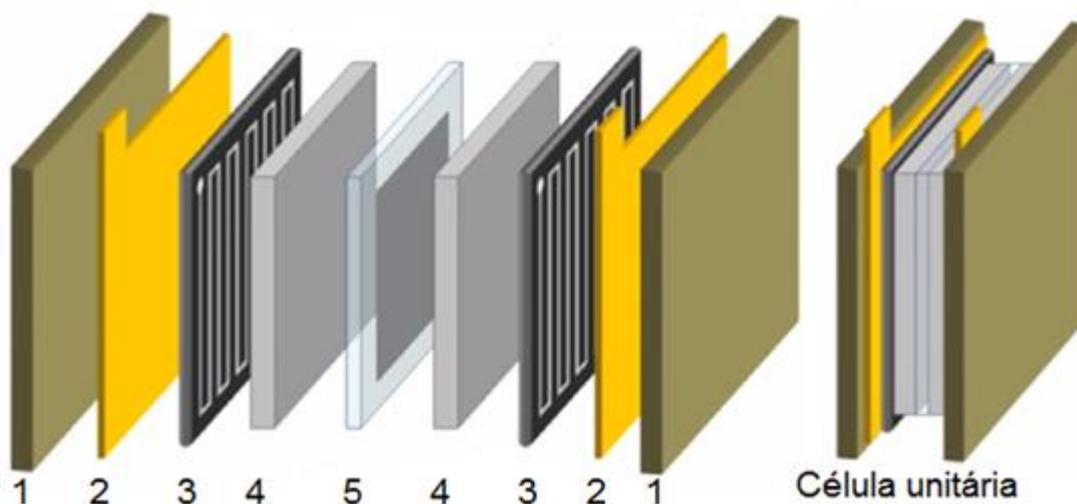


Figura 3. Desenho esquemático de uma célula unitária PEM, onde: 1- placas compressoras; 2- coletores de corrente; 3- placas bipolares; 4- placas difusoras de gás e 5- MEA. Adaptado de PRAGMA INDUSTRIES.

Os gases hidrogênio e oxigênio são dispersos nas placas de difusão e fluem para os canais das placas, sendo difundidos em ambos os lados da membrana. Em contato com o catalisador, geralmente a platina (Pt), dos eletrodos, o hidrogênio é oxidado e libera elétrons (e^-). Os elétrons são então levados pelos coletores de corrente, através de um circuito externo, até o outro lado da célula, sendo a membrana uma barreira a estes elétrons. As cargas negativas combinam-se com o oxigênio reduzido e em contato com o eletrodo formam oxigênio (O^{2-}). Os prótons atravessam a membrana e se combinam com os íons O^{2-} para formar moléculas de água, que são transportadas para fora da célula com o fluxo de ar. As placas compressoras têm as funções de não permitir o escape dos gases e concentrar o fluxo destes sobre o MEA (*Membrane Electrode Assembly*) que é o centro eletroquímico da célula (BALDO, 2003; PRAGMA INDUSTRIES, 2015).

Mais especificadamente, o MEA (Figura 4) é constituído pela membrana com os dois eletrodos de difusão gasosa constituídos de carbono particulado com platina dispersa na sua superfície. As partículas de carvão são recobertas pelo mesmo material da membrana, maximizando a interface trifásica (gás, condução eletrônica e iônica). Há também duas camadas difusoras que podem ser de papel Torey ou tecido de carbono, com espessura de 100 a 300 nm. Sua característica porosa

assegura a difusão dos gases reagentes para os eletrodos, atingindo eficientemente as superfícies catalíticas (SANTORO, 2004).

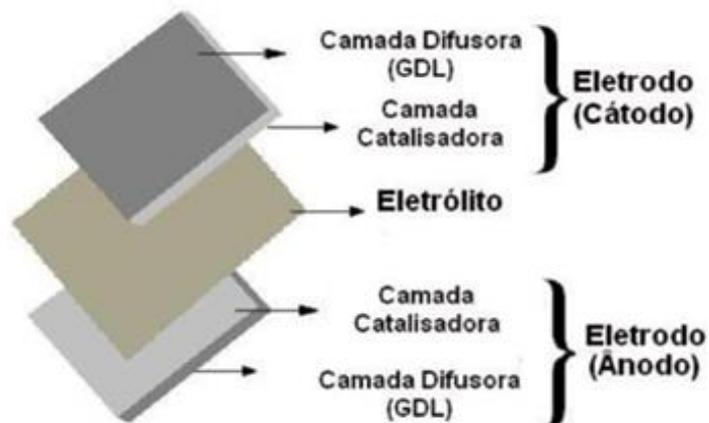


Figura 4. Componentes de um MEA (Conjunto Membrana-Eletrodo) (FERNANDES, 2012).

O conjunto MEA permite o suprimento de vapor de água para a membrana, mantendo-a hidratada, e seus poros proporcionam também a retirada do excesso da água líquida formada no cátodo, evitando o acúmulo desta, o que prejudicaria o funcionamento da célula (SANTORO, 2004).

Adicionalmente, a interface ânodo/membrana deve ter acesso livre do combustível hidrogênio até o catalisador e possuir boa adesão membrana/catalisador/eletrodo. A interface cátodo/membrana deve apresentar as mesmas características, porém o acesso deve ser livre para o oxigênio (VICENTINI, 2009).

As placas de difusão gasosa têm característica hidrofóbica e situam-se perto dos canais de gás, agindo na distribuição dos gases reagentes, remoção da água em excesso, conectam eletricamente a camada catalítica ao circuito externo, e, atuam ainda como suporte mecânico dos eletrodos (ANDRADE, 2008).

No eletrodo de difusão gasosa devem estar presentes três fases distintas, representadas na Figura 5, denominadas de tripla fase reacional: a gasosa, formada pelos gases reagentes; a sólida, constituída pelo catalisador, e a líquida, atribuída a membrana que, embora seja sólida, só opera se estiver umidificada (BALDO, 2003).

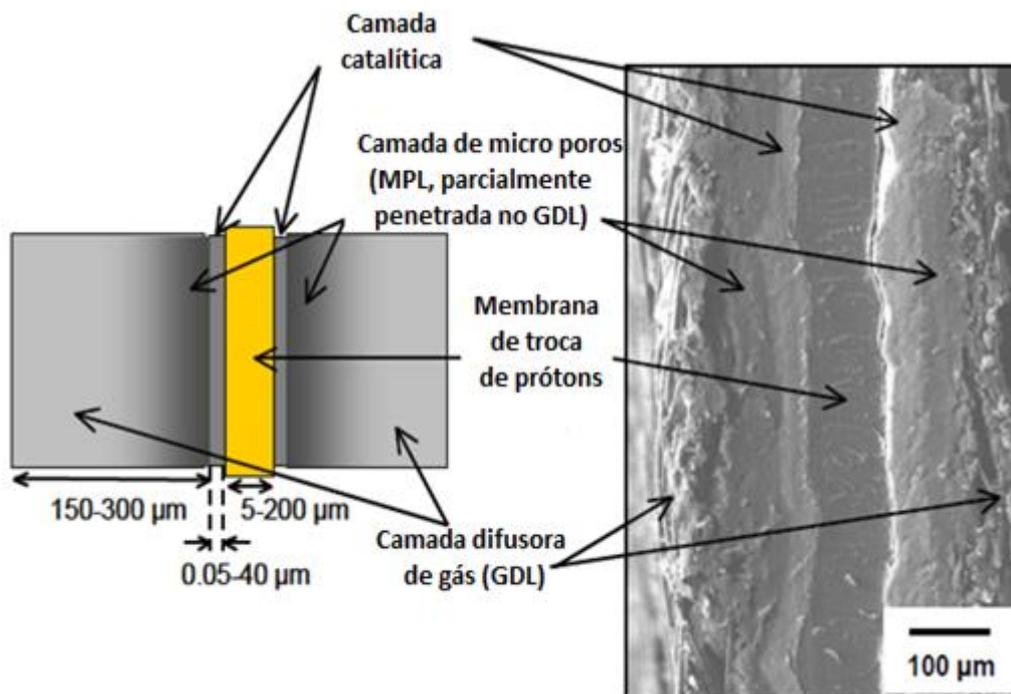


Figura 5. Ilustração das fases do MEA (ADACHI, 2010).

A camada catalítica também representada na Figura 5 fica diretamente em contato com a membrana, possui característica hidrofílica e tem a função de promover eficientemente a reação catalítica de oxidação e redução dos gases hidrogênio e oxigênio, respectivamente (ANDRADE, 2008).

A corrente elétrica gerada pelo funcionamento da célula é proporcional à área dos eletrodos. Assim, células individuais geram uma voltagem relativamente pequena, da ordem de 0,7 a 1,0 V (ALDABÓ, 2004). Para atender as demandas exigidas em cada aplicação, as células são organizadas em grupos, formando os “*stacks*” (BLANCO, 2011).

O número de células e a área de cada célula unitária são ajustadas de acordo com a energia de entrega requerida do *stack*. Um *stack* é formado pelas unidades repetidas de células unitárias que, como pode ser visualizado na Figura 6, são formadas por uma sequência de placa difusora de gás – MEA – placa difusora de gás. Em cada extremidade do *stack* ainda são instalados os coletores de corrente, responsáveis pela coleta e transporte dos elétrons formados no ânodo (ADACHI, 2010).

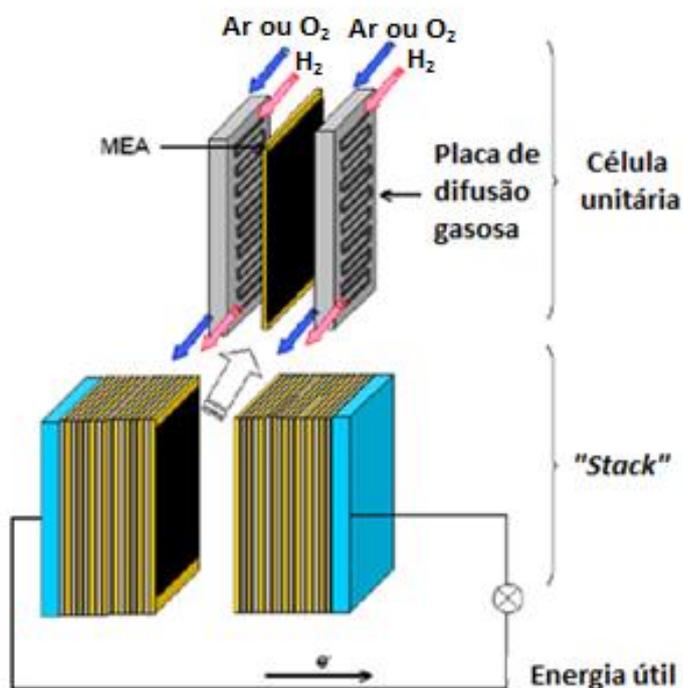


Figura 6. Esquema de uma célula unitária e um stack de PEMFC (ADACHI, 2010).

A aplicação (estacionária, portátil ou veicular), as condições de operação, materiais constituintes e o processo de fabricação são os principais parâmetros que influenciam os fenômenos de transporte que ocorrem na membrana, que, somados àqueles presentes no eletrodo definem o compromisso da estrutura do MEA com o desempenho da célula (ANDRADE, 2008).

3.1.1.3.1 Membranas Poliméricas Condutoras de Prótons

As células PEM são caracterizadas pela utilização de uma membrana polimérica como eletrólito, material semelhante a um plástico, na forma de membrana (BALDO, 2003).

A membrana polimérica condutora de prótons é um dos elementos fundamentais da CaC. Para tornar as células a combustível comercialmente acessíveis, as membranas requerem matéria-prima de baixo custo, sendo este o maior desafio (VICENTINI, 2009).

As membranas e os parâmetros de operação podem influenciar no desenvolvimento das PEM, incluindo temperatura de operação, pressão e umidade relativa. O bom desempenho da membrana está correlacionado com a alta condutividade de prótons, que por sua vez está relacionada com o nível de hidratação do material (KHAN et al., 2005).

A espessura da membrana também deve ser considerada como um fator que influencia, pois quanto menor for, menor será a resistência ao transporte, menor o custo de material e mais rápida será a hidratação. Entretanto, a durabilidade do material e a passagem dos gases combustíveis podem ser prejudicados com uma espessura muito fina (SILVA, 2011).

Pode-se destacar que os aspectos desejáveis em uma membrana polimérica condutora de prótons para uso em CaC são (BLANCO, 2011; SILVA, 2011):

- Estabilidade térmica e química por longos períodos em um ambiente extremamente oxidante;
- Condutividade protônica elevada;
- Suficiente retenção de água, principalmente em temperaturas acima de 100° C;
- Baixa permeabilidade aos gases combustíveis (H₂ e O₂);
- Baixo custo;
- Durabilidade.

A maioria das membranas utilizadas em células a combustível sofrem degradação térmica e química em temperaturas de operação relativamente baixas, limitando a temperatura da célula e o tempo de uso, encarecendo o custo operacional. Assim, além das propriedades já mencionas, o desenvolvimento de novas membranas visa atingir os seguintes objetivos (BLANCO, 2011):

- Operação da célula em temperaturas superiores a 120°C, pois nessa temperatura o envenenamento por CO é reduzido e a cinética da reação de oxidação é melhorada;

- Os riscos ambientais associados aos processos de materiais podem favorecer o uso de membranas protonadas em lugar das membranas fluoradas, principalmente em larga escala;
- A produção em larga escala não será suficiente para reduzir o custo de fabricação da membrana. A fabricação das membranas para PEMFC deverá ser realizada através de um processo de obtenção viável, econômico e seguro.

Atualmente, as células PEM utilizam como eletrólito uma membrana perfluorada de alta condutividade protônica ($\sim 0,09 \text{ S.cm}^{-1}$) denominada Nafion®.

3.1.1.3.2 NAFION®

O Nafion® é um ionômero obtido através da copolimerização do vinil éter perfluorado. Sua estrutura, apresentada na Figura 7, é constituída por cadeias de fluorcarbono que proporcionam propriedades hidrofóbicas e boa estabilidade em atmosferas oxidante e redutora na temperatura de operação da célula ($60^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$). À cadeia principal, encontram-se ligadas cadeias laterais de perfluoroeter terminadas com grupos sulfônicos, responsáveis pela característica hidrofílica e, conseqüentemente, pela hidratação e mobilidade protônica na membrana (JANNASCH, 2003; TRIPATHI e SHAHI, 2011).

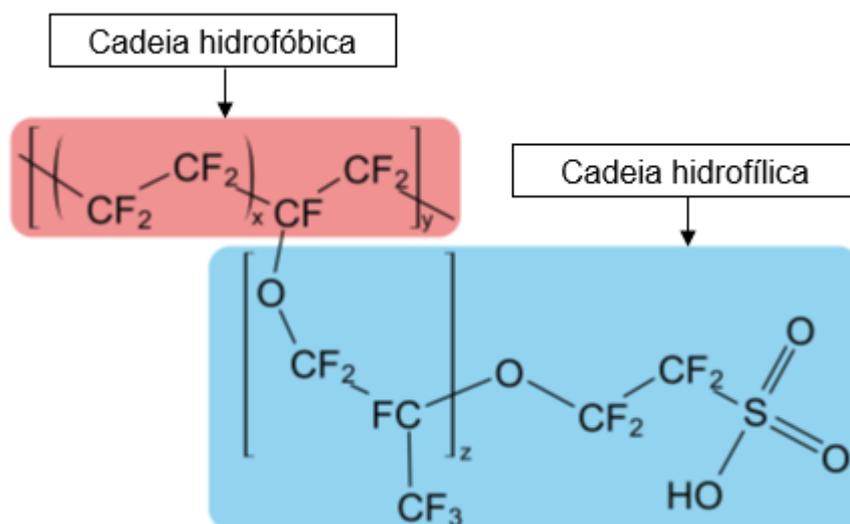


Figura 7. Estrutura química do Nafion® (ENSING, 2012).

O Nafion é uma membrana resistente quimicamente ao ambiente agressivo de operação, pois foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise de cloro/soda nos anos 60, pela empresa norte-americana DuPont (SANTORO, 2004).

A excelente estabilidade química do Nafion® é proveniente da sua cadeia principal de CF (Carbono e Flúor), em razão de que a força de ligação entre esses dois componentes é uma das mais fortes conhecidas, de 480 kJ/mol (KHOSHKROODI, 2010).

A Tabela 2 traz algumas informações sobre o desempenho das principais membranas de Nafion utilizadas em células a combustível.

Tabela 2. Desempenho de membranas de Nafion em PEMFC

Membrana	Espessura (µm)	Absorção de água (%)	IEC (meq/g)	δ (S.cm ⁻¹)	Autor
Nafion 115	127	34 (80°C)	-	0,09	Matos (2008)
Nafion 115	125	27 (25°C)	0,91	-	Saccà et al., (2004)
Nafion 117	120	-	0,91	0,086	Smitha et al., (2008)

O IEC (Capacidade de Troca Iônica), presente na tabela 2, indica indiretamente uma quantidade de grupos trocadores de íons presentes na matriz do

material, os quais são responsáveis pela transferência de prótons. Estes valores podem ser uma aproximação indireta do potencial condutor destas membranas e, devido a isso, os valores de IEC são trabalhados em comparação com a condutividade protônica (VICENTINI, 2009).

O Nafion apresenta ainda boas propriedades de resistência mecânica e térmica e insolubilidade à água. Apesar destas vantagens, o Nafion® possui custo elevado, aproximadamente 1000 USD/m² e, na sua preparação, envolve também o flúor, produto químico perigoso ao meio ambiente (SHAARI e KAMARUDIN, 2015). Adicionalmente, o Nafion® perde as suas propriedades hidrofílicas em temperaturas superiores a 80°C o que afeta, principalmente, a condutividade protônica da membrana (VICENTINI, 2009; SILVA, 2011).

3.2 Condutividade protônica em células a combustível PEM

Em uma PEMFC a membrana deve ser mantida hidratada para que ocorra a troca de prótons do cátodo para o ânodo. Este transporte protônico não acontece isoladamente na CaC, outros fenômenos ocorrem concomitantemente na membrana polimérica para que efetivamente seja possível a chegada do próton ao lado catódico (ANDRADE, 2008).

A interrupção do fluxo de prótons na membrana acarretaria no interrompimento do “circuito elétrico” e conseqüentemente a célula cessaria o seu funcionamento. Assim, a densidade da corrente de elétrons (A.cm⁻²) é diretamente proporcional à taxa de fluxo de prótons através da membrana (PERLES, 2008).

O estado da arte nesse tipo de célula é o uso da membrana Nafion® (ANDRADE, 2008). A condutividade do Nafion® é procedente dos prótons dos grupos sulfônicos presentes nas extremidades da sua cadeia e, a água absorvida pela membrana fornece meios para o transporte dos prótons (KHOSHKROODI, 2010).

Porém, devido à complexidade da microestrutura do Nafion®, vários modelos teóricos são propostos na tentativa de se encontrar um modelo morfológico que explique os dados empíricos disponíveis. Dentre os principais modelos propostos que englobam o transporte iônico e molecular, todos consentem sobre a existência de uma “rede” de agregados iônicos que permitem a hidratação e transporte, no

entanto, divergem quanto à distribuição espacial e geométrica desses agregados (SMITHA et al., 2005; PERLES, 2008).

O modelo teórico mais aceito e o mais ilustrativo é o “*cluster network model*”, proposto por Gierke e Hsu na década de 80 (PERLES, 2008). Neste modelo, os grupos sulfonatos (SO_3^-) fixos na estrutura do Nafion[®] formam clusters iônicos (agregados iônicos), aproximadamente esféricos, com estrutura do tipo micelar invertida, conforme Figura 8 (SMITHA et al., 2005). Estas micelas são interligadas por uma rede de canais curtos e estreitos de aproximadamente 1,0 nm que permitem a passagem da água e o transporte de prótons (KHOSHKROODI, 2010).

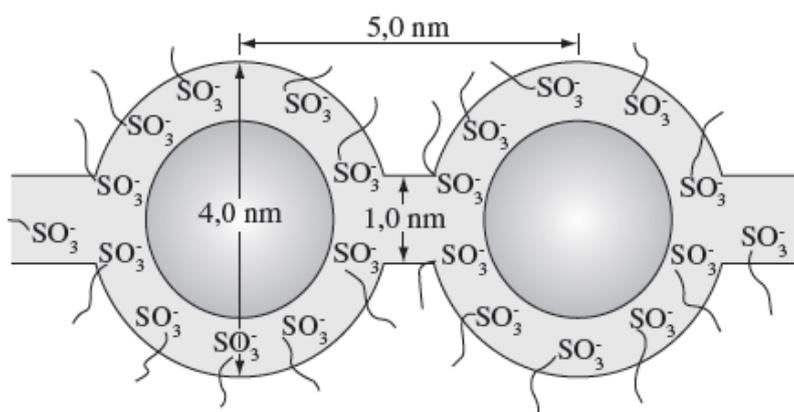


Figura 8. Estrutura tipo “micelar invertida” para o Nafion[®] hidratado (PERLES, 2008).

Schmidt-Rohr e Chen (2008) apresentam também na Figura 9 a representação da membrana de Nafion[®] devidamente hidratada e a distribuição dos *clusters* ao longo de toda a membrana. Na figura, os fragmentos pretos correspondem à parte cristalina da membrana do Nafion[®], constituída pela cadeia de CF, e as esferas em branco condizem aos centros dos *clusters* preenchidos com moléculas de água.

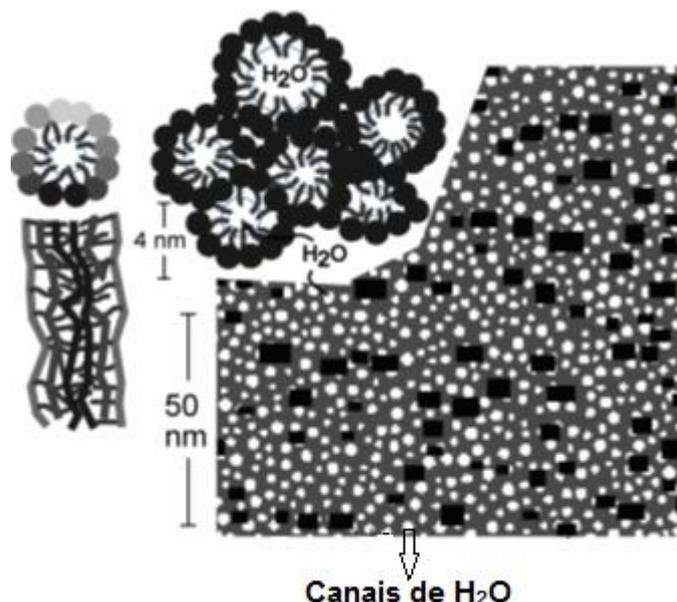


Figura 9. Membrana de Nafion® hidratada e distribuição dos clusters (SCHMIDT-ROHR e CHEN, 2008).

A distribuição das moléculas de água dentro dos *clusters* diferem quanto à sua organização e distribuição, sendo que nas superfícies dos poros e canais, onde estão localizados os grupos sulfonatos, as moléculas de água possuem um maior nível de orientação e ordem espacial, estando mais compactadas do que as moléculas localizadas nos centros desses poros e canais (PERLES, 2008).

Quando o Nafion® está desidratado, possui *clusters* de cerca de 1,8 nm. Cada um destes *clusters* contém aproximadamente 26 grupos sulfônicos distribuídos em toda a sua superfície. Os grupos sulfônicos fixos na estrutura do Nafion® possuem característica hidrofílica, o que possibilita a absorção de água e a umidificação da membrana (SMITHA et al., 2005; ANDRADE, 2008).

Em estado encharcado, como está representado na Figura 9, ocorrem mudanças morfológicas e dimensionais na membrana de Nafion®. O diâmetro dos *clusters* pode aumentar para cerca de 4,0 nm, provocando conseqüente redistribuição dos grupos sulfônicos, que tem a possibilidade agora de atingir aproximadamente 70 grupos sulfônicos por *cluster*. Nessas condições, um poro pode ser hidratado por até 1000 moléculas de água (SMITHA, et al., 2005).

A ausência de nuvens eletrônicas nos prótons isolados os impede de existirem como espécies livres em solução. Dessa forma, os prótons interagem com a densidade de elétrons das moléculas de água formando uma espécie dinâmica

constituída de agregados de moléculas de água e excesso de prótons, H_3O^+ , H_5O_2^+ (*Zundel ion*) ou H_9O_4^+ (*Eigen ion*) (SILVA, 2011).

Acredita-se que possam existir dois mecanismos concorrentes para o transporte de prótons em solução (SALGADO, 2007; SMITHA et al., 2008; DELUCA e ELABD, 2006; SILVA, 2011):

- Difusão estrutural ou Mecanismo de Grotthuss;
- Difusão veicular.

3.2.1 Difusão estrutural

Na difusão estrutural ou mecanismo de Grotthuss os prótons saltam de um sítio iônico hidratado ($\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$) para outro através da membrana. O próton produzido pela oxidação do hidrogênio no ânodo adere à molécula de água, formando então o íon hidrônio H_3O^+ , em sequência, um diferente próton deste mesmo íon hidrônio “salta” para outra molécula de água vizinha (DELUCA e ELABD, 2006).

Ocorre a constante formação e clivagem de ligações de hidrogênio entre o próton com as moléculas de água e o SO_3^- da estrutura, assim, o próton é transportado, migrando pelas estruturas de clusters de água em equilíbrio no sentido do cátodo, devido ao efeito do campo elétrico. Após a clivagem da ligação do próton com o oxigênio da água, ocorre a reorganização desta molécula e das moléculas de água vizinhas (DELUCA e ELABD, 2006). O mecanismo descrito pode ser visualizado na Figura 10.

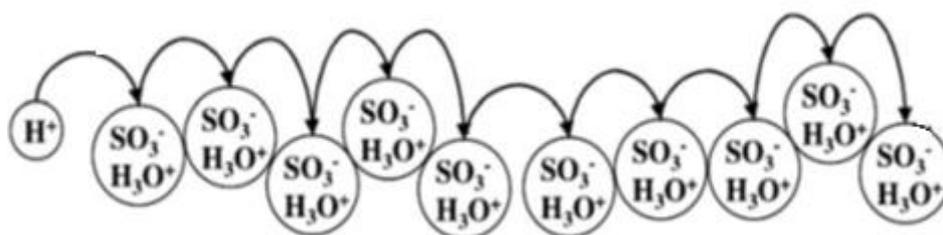


Figura 10. Esquema de e transporte dos prótons pelo mecanismo de salto entre moléculas de água grupos SO_3^- (DELUCA e ELABD, 2006).

A ponte de hidrogênio possui uma energia da ordem de aproximadamente 0,1 a 0,6 V, fazendo com que em baixas temperaturas o mecanismo de Grotthus seja favorecido, garantido uma baixa energia de ativação ao transporte (MATOS, 2008).

3.2.2 Transporte veicular

O mecanismo veicular ocorre pelo transporte do próton por um “veículo” que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo. No caso do próton em meio aquoso, os transportadores são as moléculas de água que possuem alto coeficiente de difusão ($D = 2,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). Ao se difundirem, as moléculas de água carregam consigo os prótons que estão solvatando (PERLES, 2008). O processo descrito pode ser visualizado na Figura 11.

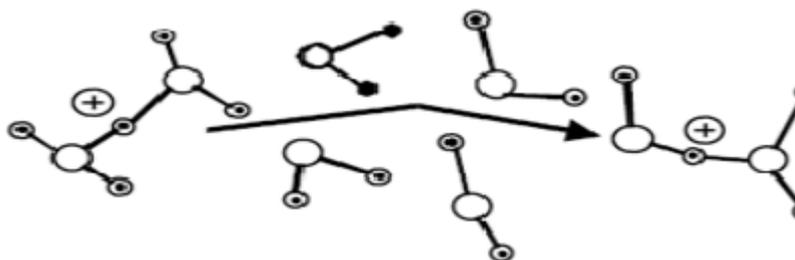


Figura 11. Esquema do sistema de transporte de prótons pelo mecanismo veicular (SILVA, 2011; ADACHI, 2010).

Em temperaturas mais elevadas, próximas a temperatura de ebulição da água, ocorre flutuação na estrutura da água de maneira que as pontes de hidrogênio são quebradas e o movimento translacional é predominante, favorecendo então a condutividade do próton pelo transporte veicular (MATOS, 2008).

Evidencia-se a importância da hidratação das membranas para ambos os mecanismos de transporte protônico. Ressalta-se que mesmo em condições extremas de hidratação da membrana prevaleça um dos dois mecanismos, ambos competem pelo transporte do próton, já que também ocorrem concomitantemente,

com grau de contribuição variável em função do grau de hidratação da membrana (PERLES, 2008).

À medida que a membrana é desidratada, por exemplo, a fase hidrofílica da mesma torna-se menor e o número de interações água-água é reduzida, as ligações de hidrogênio são enfraquecidas, desfavorecendo o mecanismo de difusão estrutural na condutividade protônica (PERLES, 2008).

3.2.3 Transporte de água na membrana

O transporte de água através da membrana e a manutenção de uma umidificação adequada são fatores de extrema importância para a performance de uma CaC do tipo PEM (PERLES, 2008). O fluxo de água através da membrana pode afetar o desempenho da CaC de três formas (PIVOVAR, 2006):

- Desidratando regiões da membrana do lado do ânodo e afetando a condutividade protônica através da membrana, ocasionando um gradiente de concentração;
- Promovendo o acúmulo de água no cátodo da célula e, devido à pequena solubilidade do oxigênio na água, o excesso de água no cátodo pode bloquear o acesso do oxigênio para o catalisador;
- Minimizando os efeitos negativos do fluxo eletro-osmótico pela difusão de retorno de água do cátodo para o ânodo.

Destacam-se dois tipos de transporte de água mais importantes nas membranas de uma célula do tipo PEM: Fluxo eletro-osmótico e a Difusão de retorno (ANDRADE, 2008).

3.2.3.1 Fluxo eletro-osmótico

O transporte eletro-osmótico ocorre devido ao arraste da água pela hidratação do próton que é transferido do ânodo para o cátodo. Em uma PEM o

próton proveniente da reação no ânodo é hidratado e a espécie $H(H_2O)_n^+$ migra do ânodo para o cátodo impulsionado pela diferença de potencial existente na membrana. Na migração, as moléculas de água de hidratação do próton são carregadas consigo (PERLES, 2008; ANDRADE, 2008).

Para avaliar a extensão do fluxo eletro-osmótico utiliza-se o coeficiente de arraste eletro-osmótico (K_{drag}), definido como o número de moléculas de solvente arrastadas por um íon transportado. Assim, cada do próton pode carregar consigo até cinco moléculas de água em sua camada de solvatação (PIVOVAR, 2006).

3.2.2.2 Difusão de retorno

A difusão de retorno é um fenômeno que auxilia na manutenção da umidade e sua homogeneidade na membrana, minimizando os efeitos negativos da desidratação do lado anódico, resultante do fluxo eletro-osmótico (ANDRADE, 2008). A difusão de retorno move as moléculas de água do lado do cátodo, onde a água é produzida pela redução do oxigênio, para o lado anódico, devido ao gradiente de concentração de água existente entre os dois lados.

Caso houvesse falta de fornecimento de água no lado anódico e o impedimento do processo de difusão de retorno da água, haveria um ressecamento natural da membrana promovendo o impedimento do transporte de prótons, já que o mesmo depende da molécula de água para chegar até o lado do cátodo (PERLES, 2008).

3.2.4 Efeito da hidratação

Em condições de alto grau de hidratação da membrana a difusão estrutural prevalece, porém, na presença de campos elétricos os íons hidratados são arrastados em direção ao cátodo sobre influência desse campo, predominando neste caso, o mecanismo de difusão veicular (PERLES, 2008).

A condutividade protônica de uma PEM apresenta comportamentos distintos em função do grau de hidratação da membrana (λ). Um baixo valor de λ faz com que

o K_{drag} aproxime-se de um valor limite inferior de aproximadamente uma molécula de água por próton (H_2O/H^+) no mecanismo eletro-osmótico e, quando a membrana está hidratada este valor pode alcançar cinco H_2O/H^+ (PERLES, 2008).

Luo et al. (2010) verificaram esse comportamento avaliando o coeficiente de arraste em um intervalo de teor de água de $\lambda = 12 - 18$. O resultado obtido pelos autores pode ser visualizado na Figura 12 e indicam que o coeficiente de arraste (n) diminui com a redução do teor de água. Isso pode ser explicado com base no modelo de rede de *clusters*. A desidratação acarreta num estreitamento dos *clusters* e canais da estrutura do Nafion[®], dificultando o fluxo iônico e molecular devido à aproximação entre as espécies $H(H_2O)_n^+$ e os grupos SO_3^- . Os grupos SO_3^- são eletricamente mais fortes e fazem com que as moléculas de água fiquem aderidas a eles, resultando em menores valores de K_{drag} . Em altos níveis de hidratação ($\lambda > 13$ H_2O/H^+) as espécies $H(H_2O)_n^+$ tendem a permanecer no centro dos *clusters*, longe dos grupos SO_3^- e, conseqüentemente, observam-se valores elevados de K_{drag} .

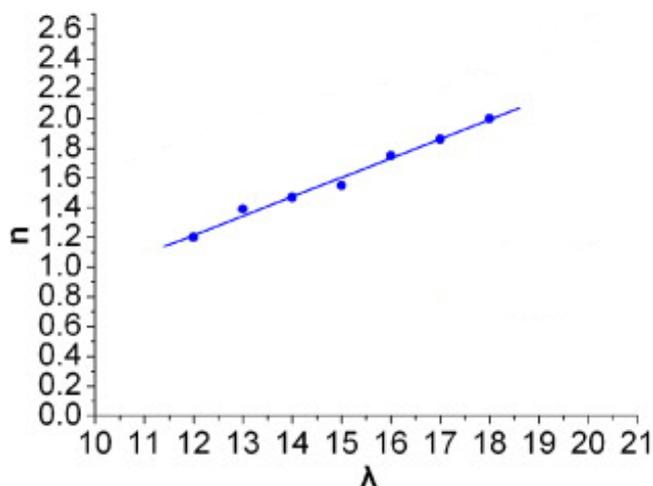


Figura 12. Coeficiente de arraste eletro-osmótico (n) em função da hidratação da membrana de Nafion[®] (λ) (LUO et al., 2010).

3.2.5 Efeito da temperatura

O aumento da temperatura de funcionamento da célula influencia diretamente o mecanismo de fluxo eletro-osmótico, pois os poros e canais do Nafion[®] expandem com o aumento da temperatura, permitindo maior absorção de

água. Portanto, a temperatura age diretamente sobre a hidratação da membrana e o valor de K_{drag} , como discutido no efeito da hidratação (PERLES, 2008).

Porém, a operação da membrana em temperaturas próximas de 100°C pode ocasionar o início do ressecamento da mesma, dificultando a formação dos *clusters* e, conseqüentemente, a restrição do mecanismo de difusão estrutural (ANDRADE, 2008; MATOS, 2008).

O efeito da temperatura na condutividade protônica em membrana de Nafion® foi verificado por Luo et al., (2010), que obtiveram aumento gradual da condutividade protônica correspondente com o aumento da temperatura, como pode ser constatado na Figura 13. Os autores afirmam também que o uso de temperaturas mais elevadas provoca maior valor do coeficiente de arrasto e evaporação mais rápida da água, resultando em desidratação da membrana e rápida redução da condutividade protônica.

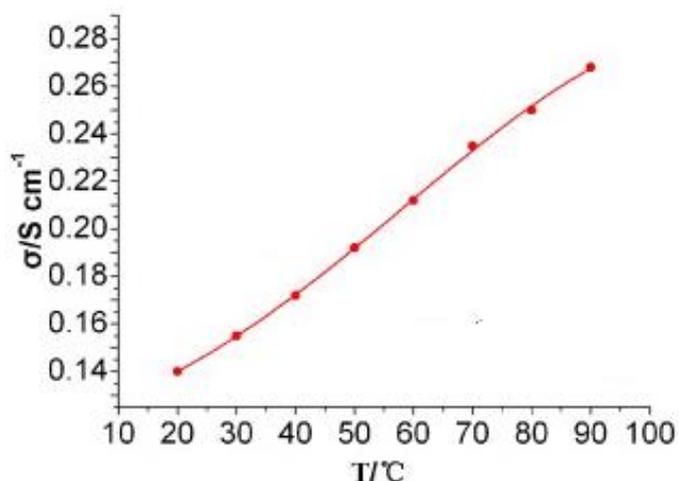


Figura 13. Condutividade protônica ($\delta/S.cm^{-1}$) em função da temperatura ($^{\circ}C$) (LUO et al., 2010).

Como a condução de prótons na membrana polimérica só acontece quando a própria está hidratada, afirma-se que os mesmos fenômenos de condutividade discutidos até agora podem ocorrer também com outros tipos de polímeros ou biopolímeros (SALGADO, 2007; SMITHA et al., 2008).

3.3 Quitosana

A quitosana é um polímero natural, no qual predominam as unidades 2-amino-2desoxi-D-glicopirranose, derivada da N-desacetilação da quitina, um dos polissacarídeos mais abundantes da natureza encontrada na matriz da estrutura esquelética de invertebrados como artrópodes, anelídeos, moluscos e celenterados, em algas diatomáceas e, também está presente nas paredes celulares de alguns fungos, como ascomicetos, zigomicetes, basidiomicetes e deuteromicetos (CAMPANA FILHO et al., 2007).

A quitosana, quitina e celulose apresentam estrutura química muito semelhante (Figura 14), sendo o substituinte do carbono 2 do anel glicopiranosídeo a única diferença entre ambos, ou seja, a presença do grupo acetoamida (NHCOCH₃), no caso da quitina, do grupo amino (NH₂) da quitosana e do grupo hidroxila (OH) da celulose (KUMAR, 2000).

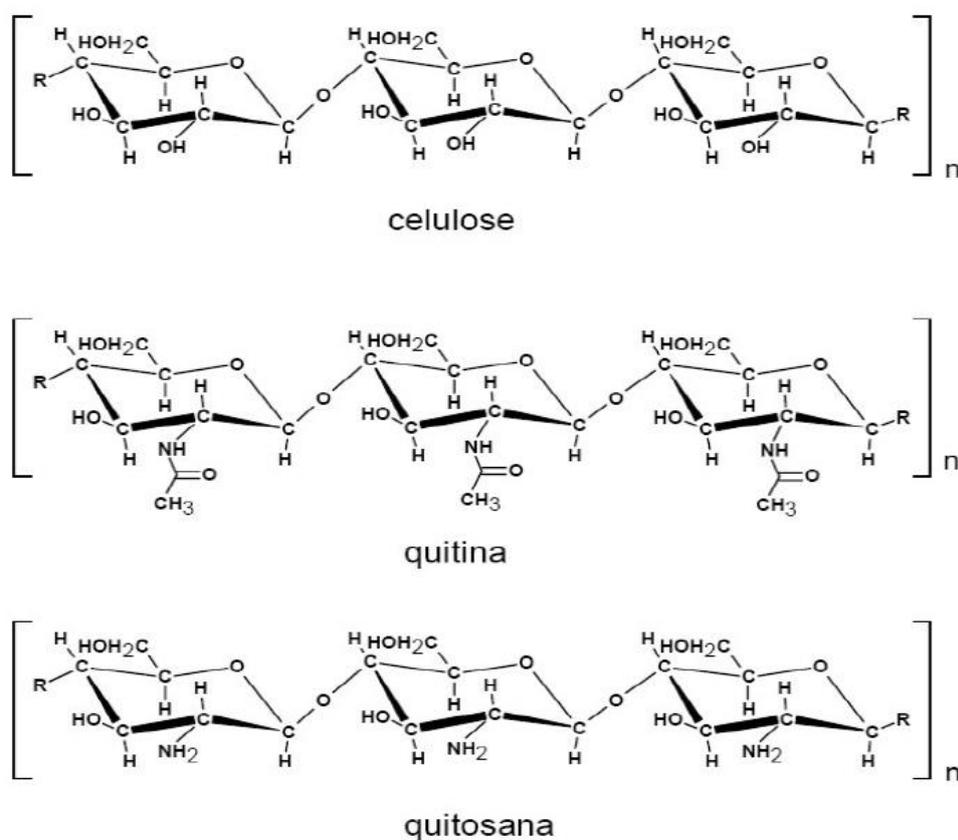


Figura 14. Estrutura química da celulose, quitina e quitosana (DANCZUK, 2007).

A quitosana foi produzida industrialmente pela primeira vez somente em 1971, no Japão (WAN et al., 2003). Até o início do século XX as pesquisas estavam voltadas ainda para a determinação das características da quitina, precursora da quitosana, e na sua distinção da celulose. A celulose, na época, por ser bastante explorada pela indústria têxtil, passou a ser objetivo de investimento técnico e científico, enquanto a quitina ficou restrita às pesquisas de bases devido ao baixo investimento financeiro (DANCZUK, 2007).

A quitina apresenta uma estrutura cristalina altamente organizada e a ocorrência de fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares torna-a insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, fator limitante da sua aplicação (HEINS et al., 2008). Apesar da sua limitação, a quitina é usada principalmente na indústria têxtil, alimentícia e de cosméticos (ALVES, 2008) e no início dos anos 70 o estudo sobre este polímero intensificou-se devido à percepção do seu grande potencial de aplicação também na forma desacetilada, a quitosana (DANCZUK, 2007). A partir de então, desenvolveram-se muitos estudos voltados principalmente ao conhecimento das características da quitosana e a relação da sua estrutura com as propriedades químicas.

Devido a sua versatilidade, a quitosana tem sido empregada extensivamente nas indústrias cosmética e alimentícia, sendo amplamente utilizada como agente de floculação no tratamento de efluentes aquosos (CAMPANA FILHO et al., 2007). Sua facilidade de interação com outras substâncias como proteínas, lipídios, pesticidas, corantes, íons metálicos e radioisótopos, a qualifica tanto para a detecção e análise dessas substâncias como para sua concentração ou recuperação. Pela característica antimicrobiana e atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade também tem aplicações nas áreas de agricultura, medicina, odontologia e farmacêutica (WANG et al., 2006).

A ampla disponibilidade de matéria-prima para a obtenção da quitosana torna-a um material de baixo custo para ser empregado na obtenção de membranas condutoras de prótons para células a combustível.

3.3.1 Obtenção de quitosana a partir da carapaça de camarão na Região Oeste do Paraná

O Brasil possui grande potencial pesqueiro em um vasto litoral, inúmeras bacias hidrográficas e também uma fauna aquática diversificada, tendo atingindo níveis próximos a um milhão de toneladas anuais quanto a produção de pescado, em termos de pesca extrativa, aquicultura marinha e continental (MOURA et al., 2006).

A produção nacional de camarão, por exemplo, chegou a atingir 90 mil toneladas em 2014 (ABCC, 2016; SOUTO, 2015), sendo que desta totalidade, apenas 110,61 toneladas (0,13%) foram para exportação. Desde 2007 grande parte da produção tem permanecido no país para consumo interno, como pode ser observado na Figura 15. O declínio da exportação do camarão deve-se, principalmente, pelas altas taxas de importação impostas pelos EUA (ROCHA, 2015).



Figura 15. Participação da produção do camarão marinho cultivado no mercado interno (ROCHA, 2015).

A região Nordeste é ainda a maior responsável pela produção nacional de camarão (SOUTO, 2015), mas o Paraná também tem iniciado sua participação na produção deste crustáceo.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR – Setor Palotina) tem realizado nos últimos anos projetos com o intuito de disseminar conhecimento sobre o cultivo do camarão de água doce, e incentivar os pequenos produtores da região Oeste do

Paraná a investir nesta área. O projeto envolve professores e alunos da UFPR – Setor Palotina que ministram palestras e cursos de capacitação na atividade com fornecimento de material didático (cartilha) (HELDT et al., 2012).

Os camarões de água doce contribuem com cerca de 8 a 10% de todo o camarão cultivado e, apesar de seu preço elevado, sua criação é relativamente mais simples que o cultivo de camarão marinho e de menor custo de implantação, podendo ser realizada em propriedades de pequeno, médio ou grande porte, localizadas próximas do litoral ou no interior, o que contribui significativamente para a melhoria da qualidade de vida das populações de baixa renda através da geração de empregos (HELDT et al., 2012).

Mas com o aumento da produção e consumo de camarão no país em geral, a indústria pesqueira tem-se preocupado com o destino adequado para seus resíduos, já que cerca de 40% da massa total industrializada do camarão é descartada na forma de resíduo sólido (carapaça, conteúdo protéico, etc.) durante o processamento do crustáceo, gerando um acúmulo de milhares de toneladas de resíduos por ano (NEVES et al., 2013).

Os municípios brasileiros, em geral, não possuem serviço de coleta seletiva nem aterros sanitários adequados para a correta disposição destes resíduos, sendo estes dispostos de maneira incorreta, podendo acarretar no aumento da poluição ambiental, possível contaminação dos lençóis freáticos e desenvolvimento de doenças (NEVES, et al., 2013).

Na medida em que a geração de resíduos de camarão é bastante significativa e que tais resíduos são constituídos por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos, tem havido grande interesse em seu reaproveitamento, buscando alternativas para sua disposição final, com objetivo de desenvolvimento de produtos de valor agregado (BESSA-JUNIOR e GONÇALVES, 2013.).

Sendo constituída por cerca de 20% em massa de quitina, a carapaça de camarão é caracterizada como uma importante fonte natural deste biopolímero (NEVES, et al., 2013), caracterizando uma ótima fonte precursora de quitosana.

Pelo fato da quitina estar fortemente associada a com proteínas, material inorgânico, pigmentos e lipídios, várias condições são necessários para a remoção dessas impurezas. Para isolar a quitina pode-se seguir as seguintes etapas (ANTONINO, 2007):

- **Desmineralização:** ocorre através do tratamento com vários ácidos como HCl, HNO₃, H₂SO₃, CH₃COOH e HCOOH, sendo o HCl o mais empregado.
- **Desproteínação:** para a eliminação das proteínas pode ser utilizado um grande número de soluções aquosas como NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₄, CaHSO₃ e Na₃PO₄, sendo NaOH o mais utilizado.
- **Despigmentação:** os pigmentos podem ser eliminados pela extração com etanol ou acetona, ou por branqueamento com o uso de KMnO₄, NaClO, SO₂, NaHSO₃, Na₂S₂O₃ ou H₂O₂. Porém, nem todo material necessita do processo de despigmentação (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

Ao final das etapas mencionadas o material obtido denomina-se quitina, que deve ainda ser processada pela reação de desacetilação para a obtenção da quitosana.

- **Desacetilação:** a quitina é hidrolisada, geralmente com soluções de NaOH ou KOH concentradas (40 a 50%) e temperaturas elevadas, em torno de 120°C. Durante a reação, os grupamentos acetamida (-NHCOCH₃) da quitina são transformados, em graus variados, em grupos amino (-NH₂) dando origem a quitosana (VICENTINI, 2009; ANTONINO, 2007).

No processo de obtenção da quitosana tem-se a dificuldade no modo de preparação, pois devido ao fato das carapaças serem provenientes de lotes diferentes de camarão, dificilmente se produz um material com as mesmas características químicas, como exemplo, podem ocorrer variações quando à massa molar e o grau de desacetilação (ANTONINO, 2007).

3.3.2 Propriedade química, física e biológica da quitosana

A estrutura polimérica da quitosana é ilustrada na Figura 16. Os grupos amino e grupos hidroxila primário e secundário, presentes do carbono 2 (C2), 6 (C6) e 3 (C3), respectivamente, constituintes da estrutura polimérica da quitosana facilitam a interação desta com outros materiais hidrofílicos, possibilitando modificações estruturais de modo a obter diversas formas de interações químicas (VICENTINI, 2009).

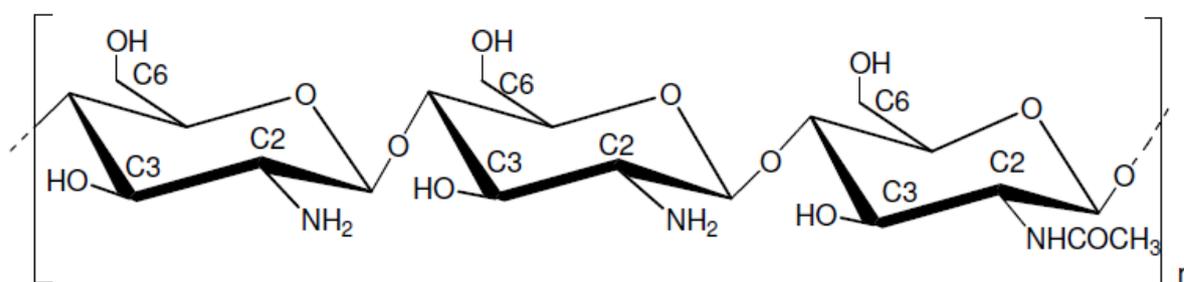


Figura 16. Estrutura monomérica da quitosana (VICENTINI, 2009).

Quanto à solubilidade, a quitosana é insolúvel em água (em pH neutro) e solventes orgânicos e álcalis, mas devido à possível protonação dos seus grupos aminos torna-se solúvel em soluções ácidas, possibilitando sua moldabilidade nas mais diversas formas como membranas, esferas, géis, microesferas, etc (DANCZUK, 2007; CAMPANA FILHO et al., 2007), comportando-se como um polieletrólito catiônico podendo interagir com colóides e outras espécies químicas carregadas negativamente (CARVALHO, 2006). A reação de equilíbrio do estado de ionização da quitosana é apresentada na Equação 15 (ALVES, 2008).



Quanto maior for a quantidade de grupos NH_3^+ na estrutura da quitosana, maior será a repulsão eletrostática entre as cadeias e maior a solvatação em água, significando que em pH ácido a quitosana torna-se solúvel em água. A insolubilidade em pH neutro é explicada pela quitosana apresentar uma rígida estrutura uniforme e

cristalina, na qual há fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (SANTOS et al., 2003).

Quando a quitosana é dissolvida em meio ácido, torna-se um tipo de polieletrólito transportador de cargas positivas devido à presença de grupos amino, que podem ser protonados. Mas alguns parâmetros podem influenciar na solubilidade da quitosana, como o grau de desacetilação (GD), massa molar e concentração de ácido (SANTOS, 2007).

Para obtenção de quitosanas com propriedades semelhantes é necessário o acompanhamento rigoroso das condições de trabalho. Esta condição é dificultada pelo fato de que o precursor, a quitina, pode ser extraída a partir de matérias-primas abundantes e relativamente baratas, citadas anteriormente, e tratando-se de produtos cuja biossíntese não está sob estrito controle genético, ocorrem variações de composição da matéria-prima (CAMPANA FILHO et al., 2007).

3.3.3 Grau de desacetilação (GD)

Diferentes parâmetros como temperatura, tempo e concentração da solução, empregados na reação de N-desacetilação resultam em amostras de quitosanas com características distintas quanto ao GD, viscosidade e distribuição de massa molar, que influenciam nas propriedades finais do polímero (VICENTINI, 2009; DANCZUK, 2007).

O GD define a porcentagem de unidades de 2-acetamino-2-D-glicopiranas presentes na cadeia do polímero (CAMPANA FILHO et al., 2007). O grau de acetilação (GA) ou desacetilação (GD) são complementares entre si, ou seja, uma quitosana com 70% de GD implica dizer que esta apresenta 30% de GA ou 30% de grupos acetilados no substituinte do carbono de número 2 (C2) (SANTOS, 2007).

Diferentes GD levam por sua vez à quitosanas com viscosidades distintas. Com alto GD a cadeia fica mais expandida, pois ocorre repulsão entre as cargas das moléculas, aumentando a viscosidade. O contrário acontece quando o GD é baixo, pois a densidade é menor e o polímero torna-se enovelado (TAVARES, 2011).

O controle do GD é importante para obter-se uniformidade no tipo de quitosana. As técnicas de caracterização usualmente recomendadas são:

ressonância magnética nuclear do carbono 13; titulação potenciométrica; titulação condutimétrica; ressonância magnética nuclear de próton e espectroscopia NIR (espectrometria de infravermelho próximo) (KHIAR et al., 2006).

3.3.4 Massa Molar

Por ser um biopolímero, amostras distintas de quitosana podem apresentar massa molar diferente, sendo que diversos valores podem ser obtidos dependendo da procedência das amostras e dos tipos de tratamentos empregados na sua obtenção. Para reduzir a discrepância nas faixas de massa molar médias obtidas, as amostras de quitosana podem ser classificadas como (BEZERRA, 2011):

- Baixa massa molar: < 100 kDa;
- Média massa molar: entre 100 e 500 kDa;
- Alta massa molar: > 500 kDa.

A massa molar dos polímeros confere a estes materiais propriedades físicas e químicas especiais, como por exemplo, alta viscosidade, elasticidade ou dureza, resistência ao calor, à umidade e à abrasão (BEZERRA, 2011).

Quimicamente, a quitosana é um polímero de elevada massa molar, mas o uso de condições severas empregadas na desacetilação, como o emprego de soluções alcalinas fortes e temperaturas elevadas por tempo prolongado podem contribuir para uma redução significativa da massa (CANELLA e GARCIA, 2001).

A maior degradação do polímero de quitosana durante a desacetilação pode remover alguns ou todos os grupos acetila da quitina, liberando grupos amino que impõe a natureza catiônica da quitosana resultante (CANELLA e GARCIA, 2001). Quitosanas de baixa massa molar apresentam assim, maior solubilidade quando comparadas às de alta massa.

Na Tabela 3 tem-se resultados e parâmetros utilizados por alguns autores quanto à obtenção de quitosana pela reação de desacetilação.

Tabela 3. Parâmetros utilizados na reação de desacetilação e resultados encontrados na literatura

Sistema	Solução/aditivos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	GD (%)	Massa Molar (kDa)	Fonte
Agitação	NaOH 42,3%	130	2	6,5	50	Moura et al., (2006)
Refluxo	NaOH 50%	110	10	79	-	Neves et al., (2013)
	KOH 27% HOC ₂ H ₄ OH 51% C ₂ H ₆ O 22%	110	6	30	-	
Refluxo e Agitação	NaOH 50% (A)	100	5	95,4	-	Antonino (2007)
	NaOH 50% (B)	100	5	82,8	-	
	NaOH 50% (C)	100	5	89,5	212	
Agitação	NaOH 40%	115	6	89,8	174	Goy et al., (2004)
Agitação	NaOH 40%	115	7	85,3	503	Almeida et al., (2015)
Agitação	NaOH 42,3%	Não informado**	2	85,8	-	Andrade et al., (2010)
	NaOH 42,3%	Não informado**	2	72,4	-	
	NaOH 42,3%	Não informado**	2	66,2	-	

Tabela 3. Continuação

Agitação	NaOH 40%	115	6	90,5	111	Campana-Filho e Signini (2001)
	NaOH 40% NaBH ₄	115	6	88,4	205	
	NaOH 40% Antraquinona ¹	115	6	89,3	100	
	NaOH 40% Nitrogênio ¹	115	6	88,8	103	
	NaOH 40% Argônio*	115	6	89,5	105	
	NaOH 40% NaBH ₄ Nitrogênio*	115	6	88,7	223	

*Gases inertes borbulhados na solução. **Os autores afirmam ter usado aquecimento, porém, não indicam a temperatura empregada.

Como observado na Tabela 3 a solução mais empregada em reações de desacetilação é a de NaOH, com temperaturas acima de 100°C e tempos de reação de 5 a 10 h. O uso de aditivos também é verificado, porém em menor frequência, como apresentado no trabalho de Campana-Filho e Signini (2001), no qual os autores verificaram que o NaBH₄ não influenciou no GD da quitosana obtida mas teve importância na degradação do polímero, mantendo o produto final com alta massa molar. Gases inertes também foram empregados neste mesmo trabalho com o objetivo de minimizar a despolimerização da quitosana, porém, o Nitrogênio e Argônio não tiveram influência significativa nos resultados.

Antonino (2007) realizou a desacetilação de três amostras distintas de quitina (A, B e C) mantendo os mesmos parâmetros operacionais e verificou que os valores de GD diferiram entre si, sendo estes resultados previstos pelo fato das amostras serem obtidas de precursores distintos e estes não encontravam-se em controle genético restrito.

3.3.5 Quitosana como membrana polimérica trocadora de prótons

Estudos têm sido desenvolvidos com membranas compósitas de quitosana com o objetivo de avaliar o seu potencial de aplicação como eletrólito em células a combustível. A técnica mais simples para preparação dessas membranas geralmente envolve a evaporação de solvente em uma solução de quitosana sobre uma placa de vidro que, geralmente, produz membranas resistentes e transparentes (BEPPU et al., 1999).

Para verificar a eficiência dessas membranas como eletrólito trocador de prótons, as mesmas são comumente avaliadas quanto a sua condutividade protônica ($S.cm^{-1}$); capacidade de troca iônica (IEC) e coeficiente de absorção de água (ΔM).

Alguns resultados do uso de membranas de quitosana empregadas em células a combustível PEM são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Membranas de quitosana utilizadas em células PEM.

Membrana	GD (%)	Massa Molar (kDa)	Condutividade Protônica ($S.cm^{-1}$)	IEC ($mmol.g^{-1}$)	ΔM (%)	Fonte
Quitosana	90	120	$2,38 \times 10^{-2}$	0,34	77	Vicentini (2009)
Quitosana	84	500	$9,0 \times 10^{-3}$	0,94	*	Smitha et al., (2008)
Quitosana	70,72	234	$3,16 \times 10^{-7}$	-	-	Wafiroh et al., (2014)

* A membrana desmanchou-se em água. ** Valor específico não declarado.

Os resultados da condutividade das membranas de quitosana, visualizados na Tabela 4, são baixos se comparados à condutividade da membrana Nafion[®] ($\sim 9 \times 10^{-2}$). Destaca-se também que os resultados apresentados são provenientes de pesquisas com membranas compósitas de quitosana (polímero minoritário) e outro polímero (majoritário) e a preparação de membranas de quitosana pura foram apenas para comparação de dados, não sendo exploradas as características individuais da quitosana.

Grandes porções cristalinas na membrana de quitosana resistem à captura de água, impedindo o transporte dos prótons. Para reduzir a cristalinidade, uma alternativa é fazer um entrecruzamento químico (SANCHES, 2009), assim, as características hidrofílicas e hidrofóbicas da quitosana também podem ser influenciadas pela adição de agentes reticulantes, exemplo do ácido sulfúrico (H_2SO_4) (SMITHA et al., 2008) e plastificantes, como glutaraldeído e glicerol (VICENTINI, 2009).

No processo de reticulação as cadeias poliméricas da quitosana são unidas covalentemente, dependendo do tipo de agente de entrecruzamento utilizado. Com essas reações ocorre a união permanente dos sítios reativos dessas cadeias através de ligações intermoleculares, ou em regiões distintas de uma mesma cadeia através de ligações intramoleculares (GONSALVES et al., 2011).

Smitha et al. (2008) apresentam um esquema (Figura 17) de como o ácido sulfúrico, utilizado como reticulante, age ligando-se covalentemente aos grupos aminas da quitosana.

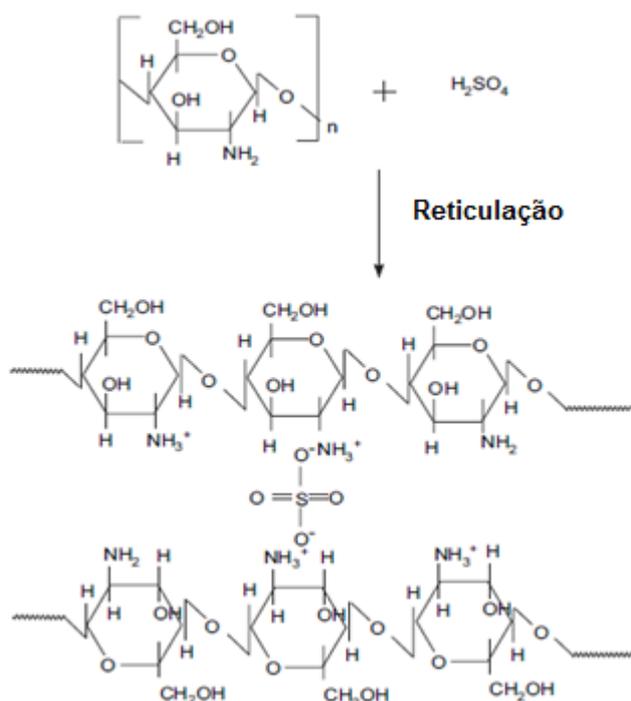


Figura 17. Esquema da reação de reticulação da quitosana com H_2SO_4 (SMITHA et al., 2008).

A reticulação ou reação de entrecruzamento age afetando drasticamente a estrutura do polímero, mudando suas características físicas e químicas como a estabilidade química e térmica, rigidez estrutural e permeabilidade (SMITHA et al., 2008).

Não foram encontrados trabalhos na literatura consultada que avaliem o efeito da reticulação diretamente sobre a condutividade protônica da membrana, sendo somente avaliada sua influência na resistência mecânica. Uma propriedade indireta que pode ser avaliada quanto ao efeito da reticulação é a absorção de água pela membrana ou o grau de intumescimento, levando em consideração que os mecanismos de transporte protônico procedem por meio da água.

A pesquisa de Bispo (2009) avaliou o emprego de genipin como agente reticulante em membranas de quitosana para serem empregadas como biomateriais. Foram preparadas membranas de quitosana pura reticuladas com 0%, 0,5% e 1% de genipin por 0,5 h, 1 h e 2h. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 18.

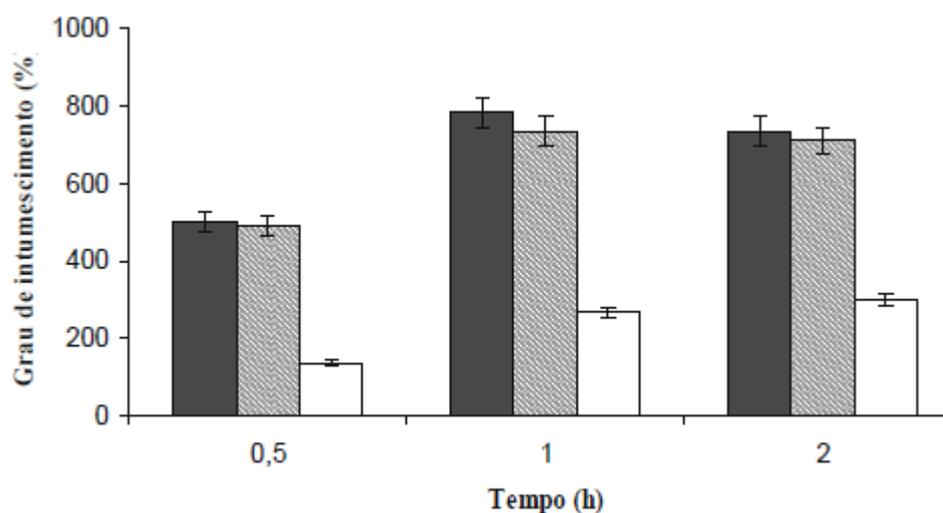


Figura 18. Grau de intumescimento de quitosana sem reticulante ■, com 0,5% ▨ e com 1% de genipin □ (BISPO, 2009).

Percebe-se que para o menor tempo de reticulação (0,5 h) houve menor absorção nas três concentrações de genipin, enquanto que os resultados obtidos em 1 h não diferem significativamente dos resultados obtidos em 2 h de reiculação. A maior concentração do agente reticulante (1%) resultou em menor intumescimento para os três tempos, sendo que em 0,5 h a membrana teve grau de intumescimento

de aproximadamente 180%, já para a membrana sem reticulação esse valor subiu para 780%.

Vicentini (2009) preparou membranas compósitas de quitosana com outros materiais. Dentre os compósitos, avaliou-se o emprego de peneiras moleculares e o uso de glicerol como agente reticulante. O autor obteve coeficiente de absorção de água de 77% para membranas de quitosana pura reticuladas com glicerol e 105% para membranas de quitosana com peneira molecular 4A. Os resultados de condutividade protônica para estas mesmas membranas de foi $2,38 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ e $1,81 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente. Verifica-se que a maior absorção de água não foi proporcional ao maior valor de condutividade protônica e, neste caso, o autor afirma que o emprego de peneiras moleculares em conjunto com a quitosana podem prolongar o caminho percorrido pelo próton dentro da membrana, resultado então, em menor condutividade protônica.

As pesquisas que visam a obtenção de membranas de quitosana como eletrólito para CaC do tipo PEM empregam, em geral, quitosana comercial e, não foram encontrados trabalhos na literatura consultada que visam a exploração individual das propriedades desse material. A obtenção da quitosana a partir do processamento da carapaça de camarão proporciona obter um material com características superiores, favorecendo a investigação das propriedades desejadas em uma membrana para CaC.

A obtenção de um material com maior GD implica em um número maior de sítios ativos disponíveis, ou seja, mais grupos amina livres. Esses grupos, facilmente protonáveis, agem como uma base de Lewis, doando o próton que estava ligado à estrutura, conseqüentemente, quanto maior o GD, maior será a condutividade. A maior quantidade de grupos amina também propiciam as ligações cruzadas com agentes reticulantes, dando à membrana maior resistividade mecânica e, adicionalmente, podem ligar-se à estrutura de outros materiais para formarem membranas compósitas (VICENTINI, 2009). Assim, acredita-se que modificações químicas na estrutura da quitosana e nas membranas podem afetar o desempenho do eletrólito quanto à condutividade protônica e demais propriedades físico-químicas, como estabilidade térmica e química e resistência mecânica.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Esta sessão foi dividida em duas partes, sendo apresentados na primeira os materiais e as metodologias empregadas na obtenção da quitosana proveniente de carapaças de camarões de água doce produzidos na região oeste do Paraná (QB) e caracterização da quitosana comercial obtida da empresa Sigma-Aldrich (QA) além da quitosana QB. Na segunda parte, são descritos os processos de preparação das membranas de quitosana e as técnicas empregadas na caracterização das mesmas.

4.1. Obtenção e caracterização de quitosana (QB)

4.1.1 Obtenção de QB a partir de carapaças de camarão de água doce

Para a obtenção da QB utilizou-se como matéria prima carapaças de camarão provenientes da atividade de carcinicultura. A despesca foi realizada na cidade de Nova Santa Rosa, região Oeste do Paraná. Após o recebimento do material no laboratório separou-se a carapaça das demais partes do crustáceo. A carapaça foi lavada e seca em estufa a 60° C. Em seguida, o material permaneceu em moinho de jarros com bolas de porcelana para melhor trituração da carapaça. O fino pó obtido foi submetido a um peneiramento em peneira de 63 µm de abertura para a obtenção de um material com partículas uniformes. As atividades descritas são apresentadas na Figura 19.



Figura 19. Processamento da carapaça. A- Separação e limpeza da carapaça; B- Secagem em estufa; C- Moagem em moinho de jarros; D- Peneiramento até passagem em malha de 63 μm de abertura.

O material obtido foi processado no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da UFPR – Setor Palotina, através de reações químicas, detalhadas a seguir, para a eliminação de impurezas e obtenção da quitosana.

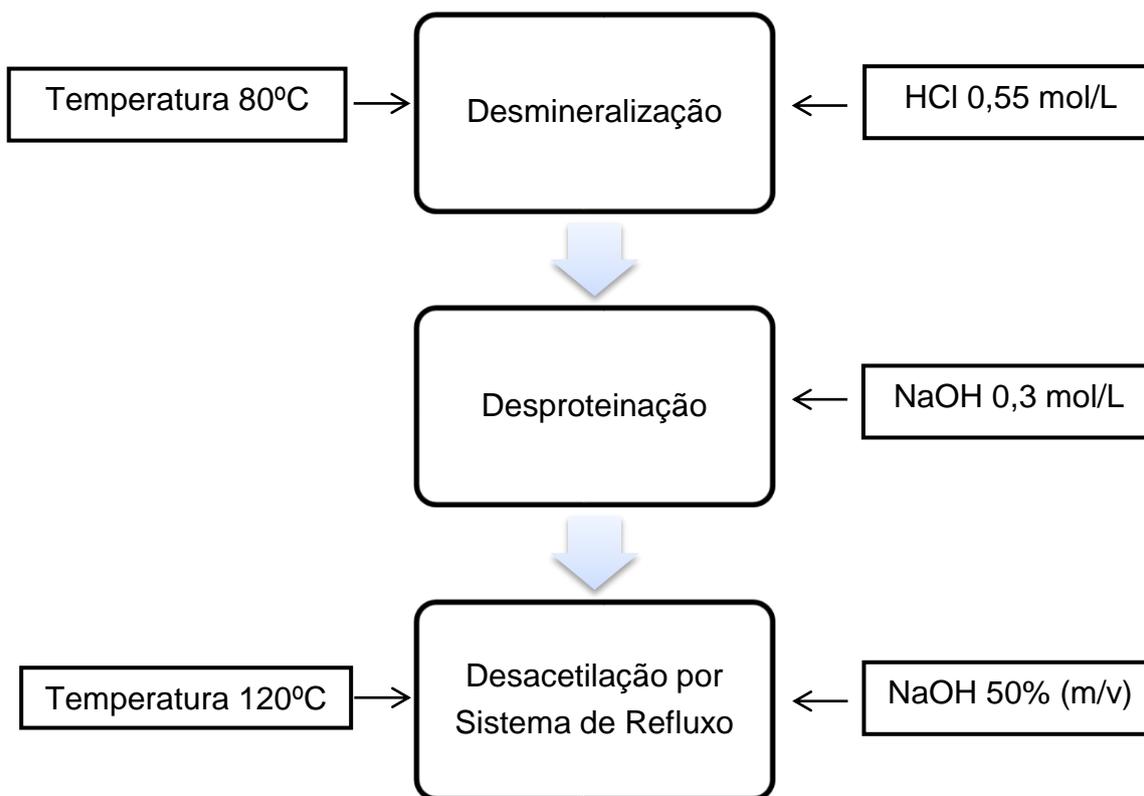


Figura 20. Fluxograma para a obtenção de quitosana.

4.1.1.2 Desmineralização

Para a retirada de sais minerais, 20 g da carapaça foi desmineralizada com 400 mL de solução de HCl 0,55 mol.L⁻¹. A solução foi mantida em constante agitação por 20 minutos em temperatura de 25°C, permanecendo posteriormente em repouso até que o produto decantasse para a retirada e descarte da solução ácida sobrenadante. O procedimento foi realizado em triplicata, assegurando assim a eliminação dos sais minerais (NEVES et al., 2013).

Após este tratamento, a carapaça foi lavada com água destilada com concomitante filtração a vácuo até atingir pH neutro. Para a secagem, o material foi colocado em estufa a 100°C por 5 minutos e, posteriormente, deixado em repouso em temperatura ambiente por 5 minutos, retornando à estufa novamente após este período. Este procedimento foi repetido até notar-se que o material estava

aparentemente seco e, para eliminar a umidade restante, permaneceu em estufa a 60°C por 24 h (ARANTES, et al., 2014).

4.1.1.3 Desproteinação

Semelhante à desmineralização, o material obtido na etapa anterior foi lavado em triplicata com 400 mL de solução alcalina de NaOH 0,3 mol.L⁻¹, na temperatura de 80°C e constante agitação por um período de 20 minutos cada lavagem. Efetuou-se a lavagem com água destilada e filtração a vácuo do produto até que este atingisse pH neutro (NEVES et al., 2013). A secagem foi realizada conforme descrito no item 4.1.1.2. Ao término do presente procedimento, o material obtido denomina-se quitina.

4.1.1.4 Desacetilação

- Sistema de Refluxo

Neste procedimento 15 g de quitina e 600 mL de solução de NaOH 50% (m/v) foram adicionados a um balão de vidro com capacidade de 3 L com o fundo coberto por pérolas de vidro, acondicionado em uma manta de aquecimento, permanecendo em refluxo por 10 h com temperatura controlada de 120°C. Após o tempo decorrido, lavou-se o material obtido com água destilada até pH neutro com concomitante filtração à vácuo. Depois de filtrado realizou-se a secagem conforme descrito no item 4.1.2 (ARANTES, et al, 2014).

4.2 Caracterização da quitosana QA e QB

QA e QB foram caracterizadas quanto ao GD (%) e a massa molar viscosimétrica (kDa) (ARANTES, et al., 2014).

4.2.1 Titulação condutimétrica

A titulação condutimétrica foi realizada para determinar o GD da quitosana. Em dois erlenmeyers de 250 mL adicionou-se 200 mg de quitosana QA e QB e 40 mL de solução de ácido clorídrico 0,05 mol.L⁻¹, e com o auxílio de uma Incubadora Shaker SL222 da marca Solab, manteve-se as soluções em agitação por 18 h à temperatura 25 ± 1,0 °C. As amostras foram tituladas em solução de hidróxido de sódio 0,17 mol.L⁻¹ (SANTOS et al., 2003).

Para determinar o GD da quitosana utilizou-se a seguinte equação:

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

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

Os gráficos para a determinação do GD da quitosana QA e QB foram obtidos utilizando-se um Condutivímetro modelo NT-CVM.

4.2.2 Massa molar viscosimétrica

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

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

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha \quad (\text{Equação 17})$$

Sendo K e α constantes para um dado sistema polímero-solvente, que no caso da quitosana variam de acordo com o GD (SANTOS et al., 2003).

4.3 Preparação de membranas de quitosana QA e QB

Foram preparadas dez (10) tipos de membranas que diferem quanto a quitosana utilizada (QA e QB) e concentração do ácido e tempos diferentes no processo de reticulação. A identificação das membranas está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Identificação das membranas de quitosana QA e QB

Membrana	Quitosana	Reticulação	
		Concentração de H_2SO_4 (mol.L ⁻¹)	Tempo (h)
MQA01	QA	2	10
MQA02	QA	4	10
MQA03	QA	2	15
MQA04	QA	4	15
MQA05	QA	Sem reticulação	0
MQB01	QB	2	10
MQB02	QB	4	10
MQB03	QB	2	15
MQB04	QB	4	15
MQB05	QB	Sem reticulação	0

Os processos envolvidos na preparação das membranas são apresentados na Figura 21, a seguir.

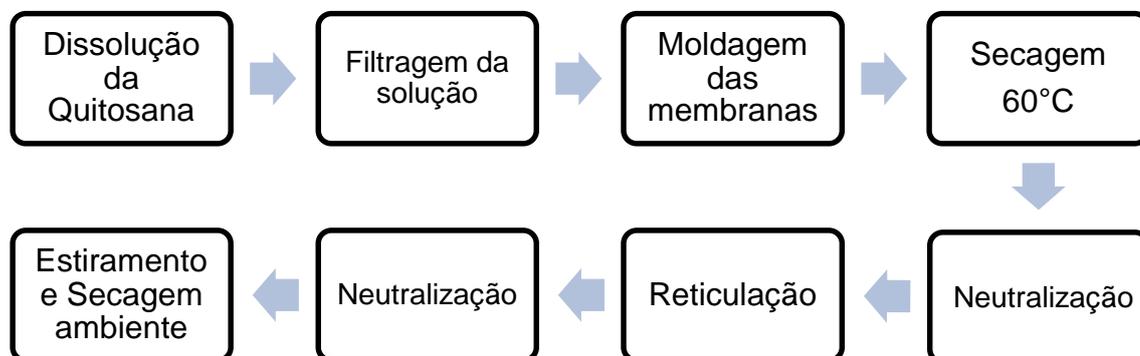


Figura 21. Fluxograma dos processos envolvidos na obtenção das membranas QMA e QMB.

4.3.1 Preparação da solução de quitosana

Para a preparação da solução, 2 g de quitosana foram dissolvidas em 150 mL de solução de ácido acético 15%. A quitosana tende a formar um gel em contato com a solução ácida e para assegurar sua completa dissolução utilizou-se um agitador mecânico e banho-maria a 50°C. A solução-gel permaneceu em constante agitação até a completa dissolução da quitosana.

4.3.2 Filtragem da solução de quitosana

A solução foi filtrada com o auxílio de bomba de vácuo e funil de *Buchner* com placa porosa sinterizada (BEPPU et al.,1999). A filtração foi realizada para a eliminação de materiais particulados que depositavam-se na superfície da placa, a qual era consecutivamente lavada com água destilada. Após filtrada, a solução de quitosana permaneceu em repouso por algumas horas para a eliminação natural de bolhas de ar.

4.3.3 Moldagem das membranas e secagem

Para moldagem das membranas QA foram adicionados 20 mL da solução sob um molde de silicone com área de 72 cm². Inicialmente, as membranas QB foram preparadas do mesmo modo, porém, após a reticulação e secagem verificou-se que o diâmetro das membranas QB diminuíram significativamente em relação às membranas QA, dificultando a obtenção de amostras com diâmetro adequado para análises. A obtenção de membranas QB maiores foi possível devido ao aumento do volume da solução para 60 mL e a área do molde para 160 cm².

Os moldes foram transferidos para uma estufa a 60°C onde permaneceram por 24 horas. Nesta etapa, a temperatura de secagem pode ocasionar vibração das ligações entre as moléculas de quitosana e a formação de bolhas pode ocorrer. Após o período de secagem as membranas foram retiradas dos moldes.

4.3.4 Neutralização

Para a neutralização do ácido acético residual das membranas, as mesmas foram imersas em uma solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ por 30 minutos. Após este período, foram lavadas com água destilada até pH neutro (VICENTINI, 2009).

4.3.5 Reticulação

Para avaliar o efeito da reticulação nas membranas, as amostras MQA e MQB foram imersas por períodos de 10 e 15 h em solução de H₂SO₄ com concentrações diferentes: 2 mol.L⁻¹ e 4 mol.L⁻¹. Após cada período de imersão, as amostras foram lavadas com água destilada até pH neutro (VICENTINI, 2009).

Para a completa neutralização das membranas, as amostras foram imersas novamente em uma solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ conforme descrito no item 4.3.2.

4.3.6 Estiramento e secagem

Após a neutralização, o excesso de água da lavagem das membranas foi retirado com papel toalha, em seguida, as mesmas foram esticadas sob moldes e atadas com fita “veda rosca” para evitar enrugamentos durante a secagem em temperatura ambiente, permanecendo sob os moldes por um período de 10 h. Após a retirada do molde as membranas foram armazenadas em dessecador, pois em contato com o ar atmosférico absorvem umidade, deformando-se.



Figura 22. Estiramento das membranas para secagem à temperatura ambiente.

4.4 Caracterização das membranas MQA e MQB

Para realizar a caracterização das membranas, os filmes obtidos foram cortados com lâmina a fim de se obter amostras com dimensão padrão de 5 cm x 5 cm. O teste de condutividade protônica, detalhado no item 4.4.8, foi realizado com amostras de 1 cm x 1 cm.

4.4.1 Espessura

A espessura das membranas, expressa em micrometros (μm) foi determinada utilizando um micrômetro digital da Mitutoyo com sensibilidade de 1 μm . As medições das amostras foram tomadas em 10 pontos aleatórios e os resultados foram expressos como a média das medições feitas em cada amostra de membrana (CARPINÉ et al., 2015).

4.4.2 Difração de raios X (DRX)

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

A DRX é uma técnica adequada para detectar eventuais mudanças no caráter semi-cristalino da quitosana, possivelmente associadas às alterações das propriedades das distintas membranas obtidas.

4.4.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada para identificar variações nos picos correspondentes aos tipos de ligações presentes na quitosana, oriundas da reação de reticulação. Assim, a identificação dos grupos funcionais e seus possíveis deslocamentos foram avaliados na faixa espectral entre $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ e resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro Vertex 70 (Bruker, USA) com acessório de refletância total atenuada (ART), equipado com um cristal de carbono, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Os filmes foram acondicionados em um suporte e comprimidos a uma pressão elevada e controlada. Cada gráfico é resultante da média da tomada de 64 pontos da mesma amostra (VICENTINI, 2009).

4.4.4 Resistência Mecânica

A resistência mecânica das membranas foi determinada em texturômetro Brookfield CT3 (Brookfiel Engenharia, USA), utilizando a probe TA – DGA (Conjunto aberto duplo, Brookfiel). Para os testes foram utilizados corpos de prova retangulares de 60 mm de altura x 25 mm de largura. Para cada membrana foram realizadas 10 repetições (CARPINÉ et al., 2015).

4.4.5 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica da quitosana foi medida usando um sistema TG da Shimadzu, modelo TGA 50, e os termogramas foram registrados usando uma taxa de aquecimento constante de 10° C.min⁻¹, sob um fluxo de 50 mL.min⁻¹ de N₂.

4.4.6 Absorção de água

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

A Equação 18 foi utilizada para determinar o coeficiente de absorção em cada análise.

$$\Delta M = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\text{Equação 18})$$

Sendo, ΔM o coeficiente de absorção de água; M_u a massa da membrana úmida e M_s a massa da membrana seca.

4.4.7 Capacidade de troca iônica (IEC)

A IEC (mmol g⁻¹) indica o número de sítios disponíveis para a troca de prótons e foi determinada pelo método de titulação convencional. As membranas foram secas em 60° C até atingirem massa constante, posteriormente permaneceram imersas em uma solução de 2 mol.L⁻¹ de NaCl por 24 horas com o objetivo de substituir o H⁺ pelo Na⁺. A solução foi titulada com uma solução de 0,005 mol.L⁻¹ de NaOH e como indicador utilizou-se a fenolftaleína (VICENTINI, 2009). O valor da IEC foi calculado pela Equação 19:

$$IEC = \frac{0,005 \times 1000 \times V_{NaOH}}{m_d} \quad (\text{Equação 19})$$

Sendo, IEC a capacidade de troca iônica (mmol.g⁻¹), V_{NaOH} (L) o volume de solução de NaOH consumido na titulação e m_d (g) a massa da membrana seca.

4.4.8 Condutividade protônica

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

A condutividade elétrica foi determinada por meio de medidas de espectroscopia de impedância. As membranas foram posicionadas nos portas-amostra com os contatos de platina e os terminais conectados ao analisador de frequência. Para essa análise variou-se a frequência de 1MHz a 0,1Hz nas temperatura de 25, 40, 60 e 80°C, com os gases hidrogênio e oxigênio umidificados (PAGANIN, et al., 1998). Os gráficos obtidos a partir desta técnica, representados no plano complexo, foram analisados e a resistência elétrica dos materiais foi obtida através da intersecção do arco observado com o eixo real. A condutividade protônica ($\sigma=S.cm^{-1}$) foi calculada usando a Equação 20.

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A}$$

(Equação 20)

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 de QA e QB

5.1.1 Titulação condutimétrica

As curvas condutimétricas com soluções de NaOH e excesso de HCl obtidas para QA e QB são mostradas na Figura 23.

O primeiro ramo linear representa a neutralização do ácido clorídrico, o segundo corresponde à neutralização de prótons dos grupos aminos da quitosana e o terceiro ramo refere-se ao excesso de base após o ponto de equivalência. Os dois pontos de inflexão presentes em cada gráfico correspondem ao volume de base necessária para neutralizar os grupos amino protonados e são utilizados na equação 16 (SANTOS *et al.*, 2003).

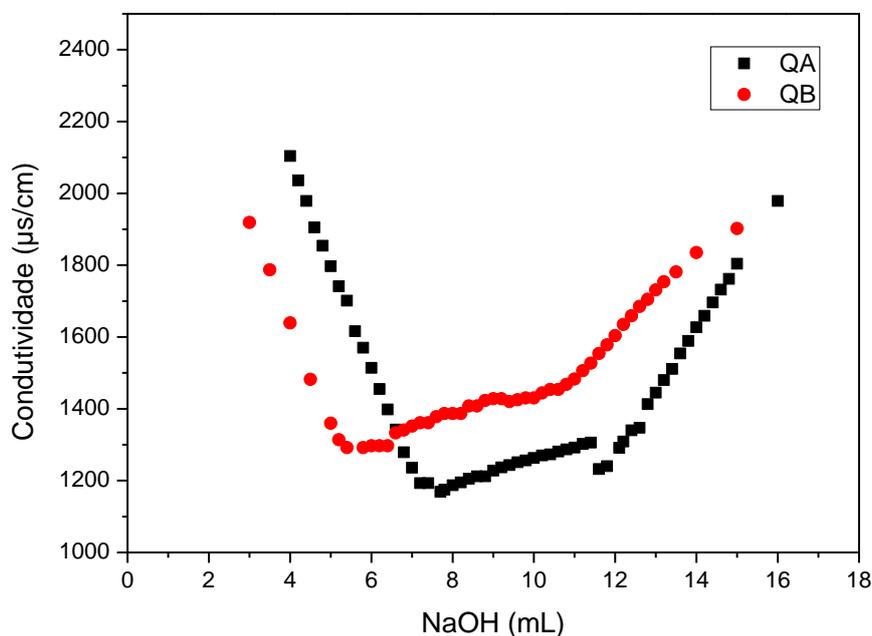


Figura 23. Curva de titulação para obtenção do GD.

O grau médio de desacetilação calculado a partir das curvas foi de 64,3% para QA, com grau de acetilação (GA) de 35,7%, para QB o grau médio de

desacetilação foi de 76% e GA de 24%. O método de desacetilação empregado foi satisfatório, pois como esperado, foi possível obter uma quitosana (QB) com GD maior àquela comercial (QA).

5.1.2 Massa molar viscosimétrica

A massa molar média da quitosana foi obtida por viscosimetria. As medidas foram feitas com base no tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas de quitosana, utilizando-se um viscosímetro. A relação entre a viscosidade intrínseca e a massa do polímero é estabelecida pela equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 17). Assim, para QA e QB com GA de 35,7% e 24%, respectivamente, adotou-se os valores $K = 0,074$ e $\alpha = 0,76$ no solvente HAc 0,3 M e NaAc 0,2 M como descrito em KASAAI (2007).

O valor de viscosidade intrínseca (η) foi determinado pela inclinação linear da curva estabelecida entre a relação da concentração (g/mL) pela viscosidade reduzida (mL/g) das amostras, apresentada na Figura 24. Assim, $\eta = 852,56$ para QA e $\eta = 207,46$ para QB.

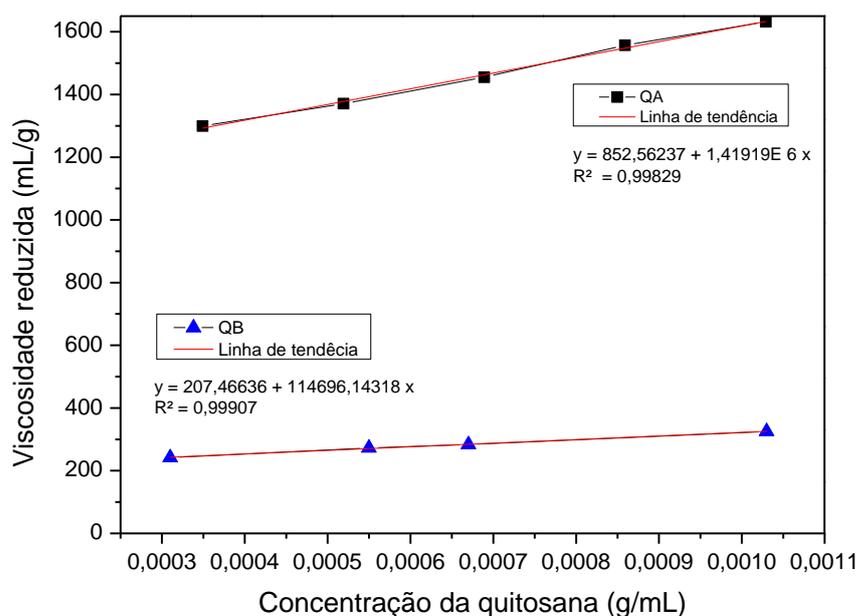


Figura 24. Viscosidade Reduzida X Concentração de quitosana diluída.

O valor obtido para a massa molar viscosimétrica média de QA foi, $M_v = 220836,0871$ g/mol ou 220,8 kDa, indicando uma quitosana de média massa molar, resultado semelhante aos de Antonino (2007) e Goy et al., (2004). Para QB, obteve-se $M_v = 63073,7$ g/mol ou 63,07 kDa, coincidindo com o resultado apresentado por Moura et al., (2006), podendo-se afirmar que o método empregado na obtenção da quitosana a partir da carapaça de camarão foi satisfatório, pois foi possível a obtenção de uma quitosana de baixa massa molar.

5.2 Preparação das membranas

- **Tamanho e espessura:**

Na Figura 25, a membrana MQA obtida inicialmente, possui espessura extremamente elevada, o que poderia prolongar o caminho percorrido pelo próton durante o funcionamento da célula, diminuindo a velocidade da condução protônica. A quantidade de material adicionado no molde foi reduzido até a obtenção de uma membrana mais fina (Figura 26), porém, resistente. Padronizou-se 20 mL de solução de quitosana QA para um molde com área de 72 cm².

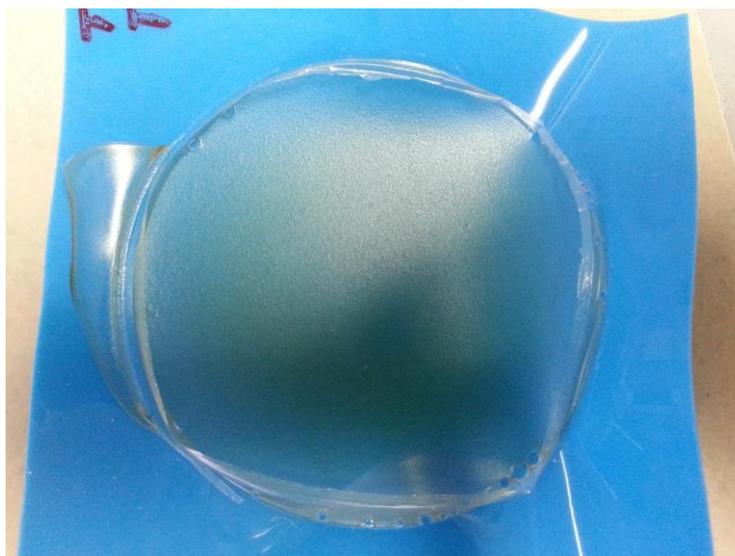


Figura 25. Membrana MQA de alta espessura.

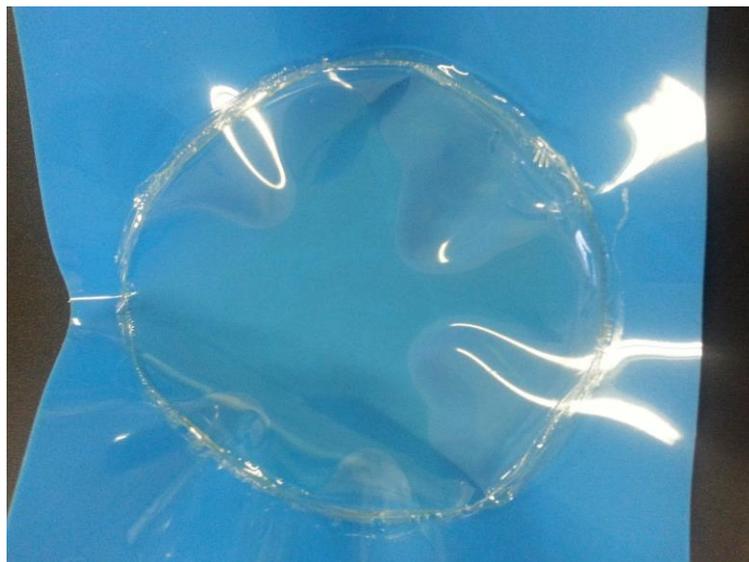


Figura 26. Membrana MQA com espessura desejada.

Inicialmente, as membranas MQBs foram preparadas segundo o método de preparo das membranas MQAs, porém, após a reticulação e secagem foi verificado que o diâmetro das membranas MQBs diminuía significativamente em relação às membranas MQAs, dificultando a obtenção de amostras com tamanho adequado para análise.

A redução de tamanho das membranas MQBs pode estar associada ao maior GD da quitosana QB. O maior número de sítios NH_3^+ possibilita a realização de mais ligações cruzadas entre as cadeias dessa quitosana com o H_2SO_4 no momento da reticulação, reduzindo a elasticidade da membrana. Assim, para o preparo das membranas MQBs o volume de solução de quitosana QB foi de 40 mL e a área do molde de 160 cm^2 .

- **Secagem**

Durante a secagem das membranas a temperatura da estufa foi rigorosamente controlada a fim de evitar a secagem excessiva do material, como aconteceu com a membrana ilustrada na Figura 27, promovendo a obtenção de membranas sem danos.



Figura 27. Membrana MQA ressecada e com aspecto queimado.

- **Suporte para secagem**

O suporte utilizado (Figura 28) deve proporcionar um bom estiramento da membrana, sem que esta retraia-se demasiadamente durante a secagem em temperatura ambiente.

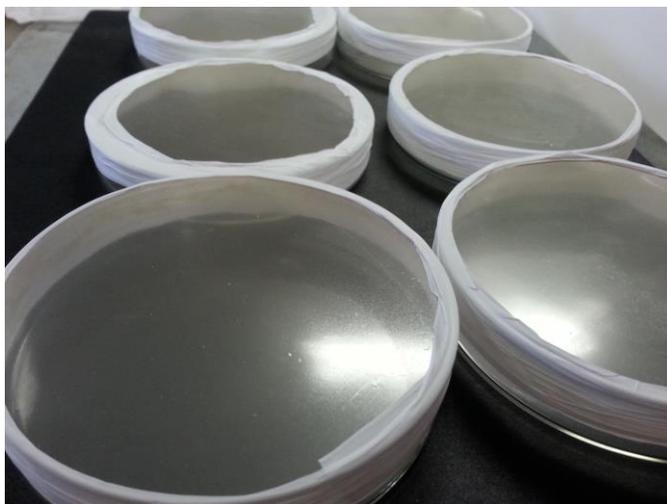


Figura 28. Membranas em processo de secagem a temperatura ambiente.

5.3 Caracterização das membranas MQA e MQB

5.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise de difratometria de raios X das amostras QA e QB revelou picos característicos de quitosanas semicristalinas (MEKAHLIA e BOUZID, 2009; VICENTINI, 2009). No difratograma ilustrado na Figura 29, os principais picos cristalinos das amostras estão localizados em, aproximadamente, $2\theta = 9,42^\circ$ e 20° , tal como descrito por Arantes et al., (2014).

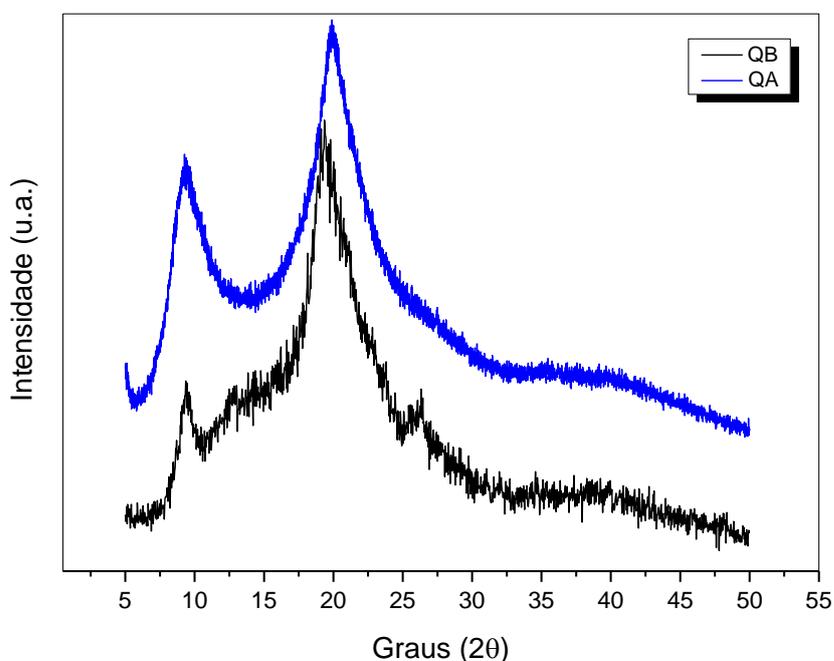


Figura 29. Difratogramas das amostras QA e QB em pó.

De acordo com Arantes et al., (2014), o pico observado em aproximadamente 10° , corresponde aos planos (010), são atribuídos a cristais de natureza ortorrômbica derivados da estrutura α -quitina, o pico cristalino mais intenso, observado em aproximadamente 20° corresponde aos planos (110) e (020). Nota-se na Figura 29 que a quitosana QB é mais amorfa que QA e possui picos cristalinos menos intensos, principalmente para o plano (010). A conformação α -quitina é

encontrada em carapaças de camarão, material precursor utilizado na obtenção da quitina e quitosana. (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

Os resultados obtidos para as membranas MQA são apresentados abaixo na Figura 30, na qual fez-se a avaliação do efeito da reticulação sobre o caráter semi-cristalino da quitosana.

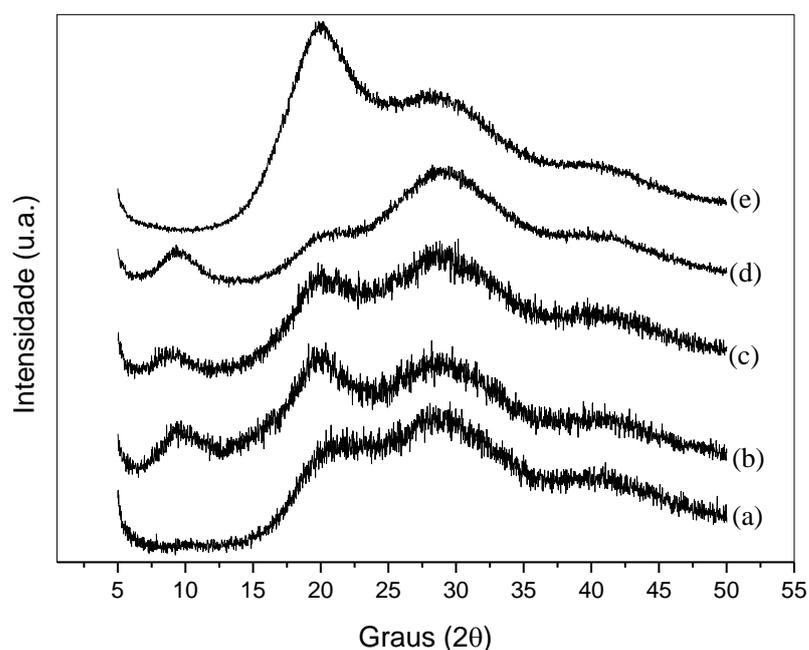


Figura 30. Difratograma para membranas MQAs, onde (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem às membranas MQA05, MQA01, MQA02, MQA03 e MQA04, respectivamente.

De acordo com o difratograma da Figura 30 para as membranas MQA, observa-se uma única banda larga encontrada em torno de 15 – 45°, sendo que MQA01 e MQA02 apresentam forte reflexões iniciadas entre 9 – 10° e 19 e 20°, picos característicos da quitosana QA e presentes também nos difratogramas de membranas de quitosana apresentados por outros autores, como Signini e Campana-Filho (2001) e Lima (2010). Comparativamente, nota-se que a reticulação em MQA01 e MQA02 não modificou significativamente a estrutura da membrana, permanecendo semelhantes à MQA05.

As membranas MQA03, MQA04 e MQA05 apresentam menor semelhança quando comparadas às discutidas anteriormente, sendo que MQA03 apresenta

sinais em 11° e 20° , porém, com menor intensidade, apresentando a banda ligeiramente mais larga que MQA05. Diferentemente, a MQA04 possui pico em 20° mais evidente. Nota-se que o tempo de reticulação de 15 h teve maior influência na alteração da estrutura semi-cristalina das membranas de quitosana.

Nota-se maior ruído no sinal de resposta para MQA05, MQA01 e MQA02, o que possivelmente pode ser atribuído ao maior caráter amorfo dessas membranas. Os difratogramas das membranas da série MQB são apresentados na Figura 31.

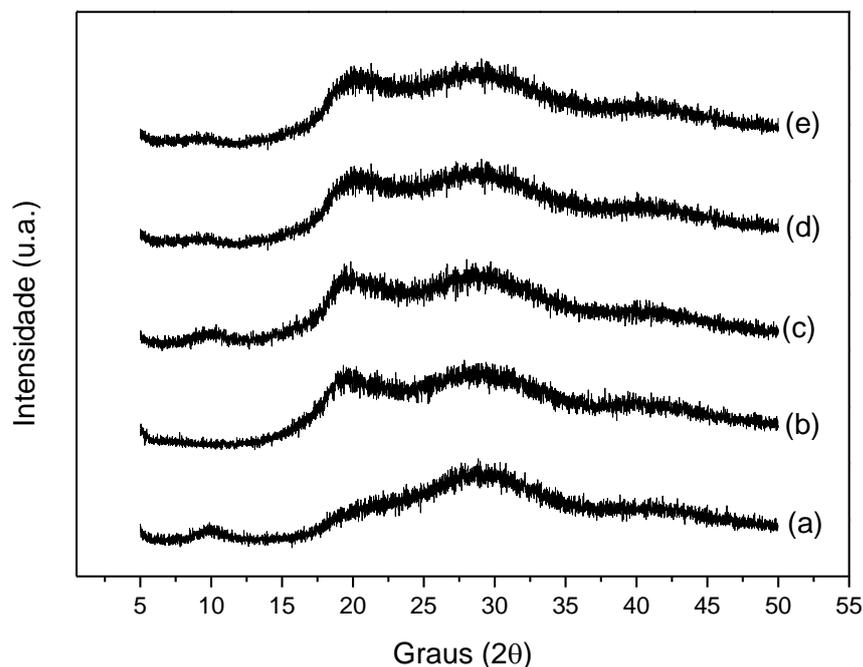


Figura 31. Difratograma para membranas MQBs, onde (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem às membranas MQB05, MQB01, MQB02, MQB03 e MQB04, respectivamente.

Diferente das membranas MQAs, as MQBs apresentaram características muito parecidas, possuindo uma banda larga entre 18 e 45° . Nos difratogramas destas membranas é evidente a redução da intensidade dos picos característicos da quitosana QB (Figura 29), sendo as bandas apresentadas na Figura 31 visualmente mais largas que àquelas obtidas para as MQAs. Este efeito pode ser atribuído ao fato de que as membranas da série MQB possuem maior número de grupos amino disponíveis para realizar a reticulação da cadeia da quitosana, tornando-a menos organizada, interferindo diretamente no arranjo semi-cristalino do material. Vale

destacar ainda, que os tratamentos realizados nas membranas MQBs não alteraram significativamente o caráter amorfo do material, sendo os difratogramas obtidos semelhantes.

O fato de os difratogramas das membranas MQAs (Figura 30) possuírem mais sinais evidentes do que os das membranas MQBs (Figura 31) pode estar associado também ao maior caráter cristalino da quitosana comercial em pó QA de partida, utilizada no preparo das mesmas (Figura 29). Aguiar et al., (2012) afirmam que materiais amorfos são mais interessantes para aplicação em CaC, já que possuem condutividade muito maior que materiais semi-cristalinos.

5.3.2 Espectroscopia no Infra-vermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho da Figura 32 mostram as principais bandas de absorção das membranas MQA e MQB, localizadas em: 3500-3300 cm^{-1} , atribuída à deformação axial dos grupos hidroxila e amina; 2940-2867 cm^{-1} , correspondem ao estiramento C-H; em 1641 cm^{-1} a banda típica de amida I, devido ao estiramento da carbonila e 1556 cm^{-1} relacionado a amida II, devido as vibrações no plano da ligação NH e ao estiramento CN; a banda em 1411 cm^{-1} é atribuída ao estiramento CH_2 e/ou CH_3 ; as bandas localizadas próximas de 1326, 1256 e 1374 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos da amina I, II e III, respectivamente; em 1089 e 1035 cm^{-1} as bandas correspondem ao estiramento C-O-C ou COH; por fim, a banda em 895 cm^{-1} corresponde a deformação do CH fora do plano (VICENTINI, 2009; Danczunk, 2007).

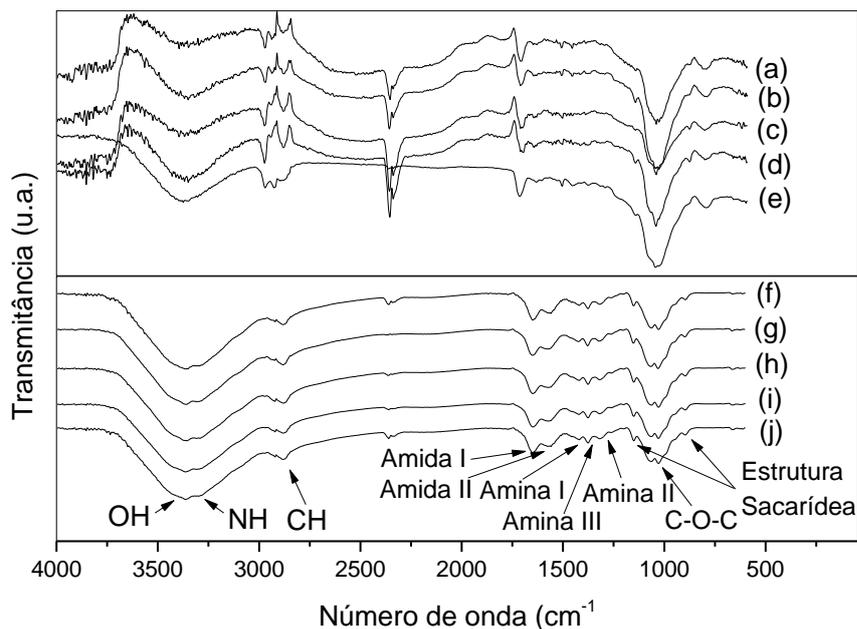


Figura 32. FTIR das membranas da série MQA e MQB, onde (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem às membranas MQB05, MQB01, MQB02, MQB03 e MQB04, respectivamente, e (f), (g), (h), (i) e (j) correspondem às membranas MQA05, MQA01, MQA02, MQA03 e MQA04.

Os espectros das membranas apresentam semelhança, sendo todas as bandas observadas similares àquelas reportadas na literatura para membranas de quitosana (ANDRADE, 2012; VICENTINI, 2009; WAN et al., 2003).

Afirma-se que a reticulação não alterou os grupos funcionais característicos de membranas de quitosana. Observa-se, no entanto, que ambas possuem uma transmitância muito baixa (Danczuk, 2007).

5.3.3 Ensaio Mecânico

O comportamento das membranas da série MQA é apresentado na Tabela 6 e os gráficos referentes a cada membrana estão em anexo. A tensão de ruptura das amostras é determinada como a tensão máxima registrada antes da fratura do material.

Tabela 6. Resumo do teste mecânico para membranas MQA

Membrana	Tensão máxima (N)	Desv. Pad.	Tempo de ruptura (s)	Desv. Pad.
MQA01	45,72	±1,19	12,17	±2,93
MQA02	51,28	±3,07	17,4	±6,22
MQA03	50,25	±1,13	14,27	±5,26
MQA04	49,98	±2,16	13,77	±0,38
MQA05	51,61	±0,66	12,07	±4,20

As membranas MQA02 tiveram tensão máxima registrada maior (entre 47 e 57 N) e tempo até fratura de 12 e 26 s, enquanto que as membranas MQA01 apresentaram tensão máxima menor (entre 40 e 47 N) e tempo até fratura entre 7 e 19 s. Além disso, o intervalo de deformação é maior para as membranas MQA02, o que comprova que a concentração maior favorece o aumento da resistência para o mesmo tempo de reticulação de 10 h.

Para MQA03 (com exceção da replicata 2) a tensão máxima registrada foi em geral menor (entre 40 e 51 N) e tempo até fratura de 14 a 20 s, enquanto que MQA04 apresentaram tensão máxima maior (entre 47 a 53 N) e tempo até fratura entre 12 e 15 s. Neste caso, embora a tensão registrada seja maior para a membrana MQA04 o tempo até fratura foi menor, o que pode ser observado pelo menor intervalo de deformação para estas membranas. Isso pode indicar que com um tempo de reticulação maior (15 h) o aumento da concentração torna as membranas mais frágeis devido à menor deformação plástica.

Pode-se afirmar que os melhores resultados, quando avaliada a resistência da membrana (tensão aplicada), foram (em ordem decrescente): MQA02 > MQA03 > MQA04 > MQA01. Com relação ao tempo de deformação (comportamento plástico): MQA02 > MQA04 > MQA03, semelhante com MQA01.

Quanto aos gráficos das amostras MQA05 (com exceção da Amostra 2), nota-se que a tensão máxima registrada variou entre 44 e 64 N com tempo até fratura de 12 a 18 s. Neste caso o resultado de resistência foi o melhor de todos, mas o tempo até fratura foi mediano. O intervalo de deformação plástica foi parecido com as membranas MQA01 e MQA03.

Os resultados obtidos para as membranas da série MQB são apresentados na Tabela 7 e os gráficos referente a estas membranas estão em anexo. Para estas membranas não realizou-se a análise em duplicata, pois não foi possível preparar membranas em número suficiente para a análise em questão.

Tabela 7. Resumo do teste mecânico para membranas MQB.

Membrana	Tensão máxima (N)	Desv. Pad.	Tempo de ruptura (s)	Desv. Pad.
<u>MQB01</u>	42,62	±8,62	7,4	±6,0
<u>MQB02</u>	35,58	-	3,6	-
<u>MQB03</u>	49,29	-	4,2	-
<u>MQB04</u>	45,33	-	19,7	-
<u>MQB05</u>	28,04	±10,59	19,4	1,13

As membranas MQB01 tiveram tensão máxima registrada maior (entre 36 e 48 N) e tempo até fratura de 3 a 12 s, enquanto que as membranas MQB02 apresentaram tensão máxima menor de 35 N e tempo até fratura de 3,6 s. Neste caso, para o mesmo tempo de reticulação de 10 h, a menor concentração do agente reticulante resultou no aumento da resistência.

Para MQB03 a tensão máxima registrada foi de 49 N e tempo até fratura de 4,2 s. A MQB04 apresentou tensão máxima menor de 45 N, mas o tempo de fratura foi superior à MQB03, sendo de 19 s. Apesar da MQB03 ter suportado maior tensão aplicada, observa-se que o intervalo de deformação foi maior para a MQB04, neste caso, a maior concentração do agente reticulante propiciou maior tempo de resistência para a membrana.

Os melhores resultados, quando avaliada a resistência da membrana (tensão aplicada), foram (em ordem decrescente): MQB03 > MQB04 > MQB01 > MQB02 > MQB05. Com relação ao tempo de deformação (comportamento plástico): MQB04 > MQB05 > MQB01 > MQB04 > MQB02.

Quanto aos gráficos das amostras MQB05 nota-se que a tensão máxima registrada variou entre 20 e 35 N com tempo até fratura de 18 a 20 s. Neste caso o resultado de resistência foi o pior de todos, mas o tempo até fratura foi o segundo melhor. O intervalo de deformação plástica foi parecido com a membrana MQB04.

A tensão máxima suportada para as membranas MQAs e MQBs foram, em geral, superiores àquelas encontradas para as membranas compósitas de quitosana com PVA e quitosana com peneiras moleculares de Vicentini (2009), as quais suportaram tensões de 7,58 à 15,45 MPa. Comparando os resultados de MQA e MQB evidencia-se que a tensão máxima suportada pelas membranas, em geral, foi superior para as membranas MQA e estas também tiveram maior tempo de ruptura

nas membranas com menor grau de reticulação, porém, as MQB aguentaram mais tempo a aplicação da tensão quando as membranas foram mais reticuladas.

Bispo (2009) encontrou resultados semelhantes trabalhando com genipin como agente reticulante em membranas de quitosana. O autor observou que o acréscimo de agente reticulante aumenta os valores de tensão máxima, porém o filme tornou-se mais rígido e frágil. Isto ocorre, pois as cadeias da quitosana ficam imobilizadas numa proporção tão grande, que a força aplicada não consegue movimentar as cadeias umas sobre as outras, comparativamente aos casos com menor quantidade de agente reticulante, e acabam se rompendo.

5.3.4 Análise Termogravimétrica

Através da análise térmica da amostra de quitosana, neste caso, da quitosana QA, foi possível verificar as principais temperaturas nas quais ocorre a perda de massa do material e sua decomposição (ARANTES et al., 2014). Os termogramas apresentados na Figura 34 indicam que a quitosana apresenta dois estágios de perda de massa. O primeiro, entre 50 a 130°C é atribuído à desidratação do material, enquanto que o segundo estágio, entre 210 e 310°C, corresponde à degradação das cadeias da quitosana (VICENTINI, 2009).

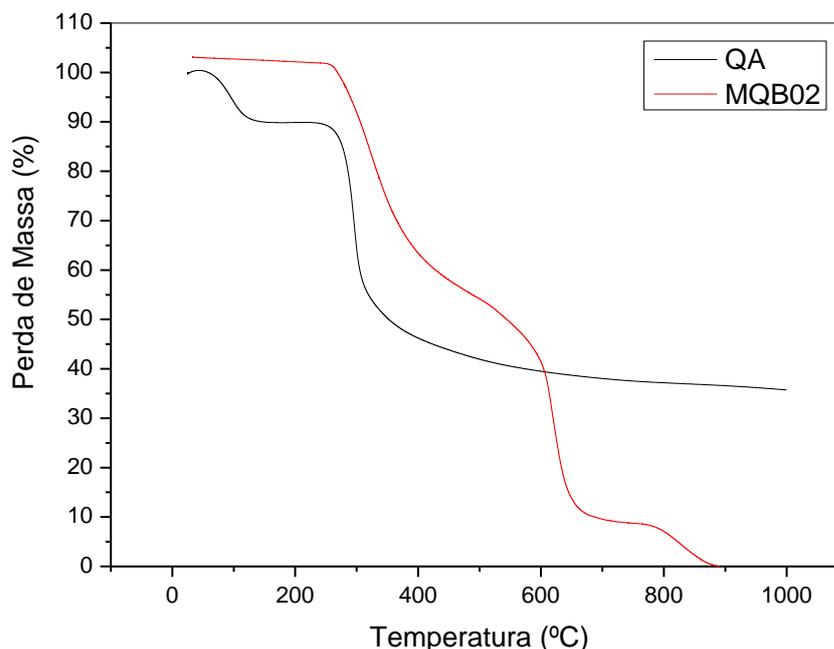


Figura 34. Análise termogravimétrica da quitosana QA e da membrana MQB02.

Os dois estágios de degradação da quitosana são bem característicos, e são apresentados também em outras pesquisas (VICENTINI, 2009; ARANTES et al., 2014; WAN et al., 2003).

Na Figura 34 o termograma da membrana MQB02 comprova uma boa estabilidade térmica das membranas de quitosana. Nota-se o aumento da temperatura inicial de desidratação, aproximadamente entre 200 a 300 °C, e o segundo estágio entre 600 e 700 °C. Membranas compósitas de quitosana e polissulfona como de Smitha et al., (2009) tiveram decomposição térmica em torno de 500 °C, e membranas de quitosana com peneira molecular de Vicentini (2009) degradaram-se na faixa de 275 – 370 °C.

As membranas apresentaram boa estabilidade térmica, e esta propriedade é muito desejada em materiais para CaC, uma vez que possibilita a operação em temperaturas maiores.

5.3.5 Absorção de água

As ligações cruzadas entre as cadeias de quitosana, provenientes da reticulação, podem restringir a entrada das moléculas de água no interior da membrana (SMITHA et al., 2008), o que pode ser uma vantagem quanto ao menor grau de inchamento da membrana, considerando que o inchamento excessivo pode causar danos irreversíveis ao conjunto MEA da CaC. Concomitantemente, a menor absorção pode ocasionar ineficiência da condução de prótons pelos mecanismos de difusão estrutural e veicular.

Ao analisar a absorção de água das membranas MQA na Figura 35, foi observado que para o mesmo tempo de reticulação, a maior concentração de ácido sulfúrico resultou em menor coeficiente de absorção. Quanto aos diferentes tempos de reticulação, não houveram diferenças significativas. Para MQA05 a absorção de água foi semelhante às membranas MQA02 e MQA04.

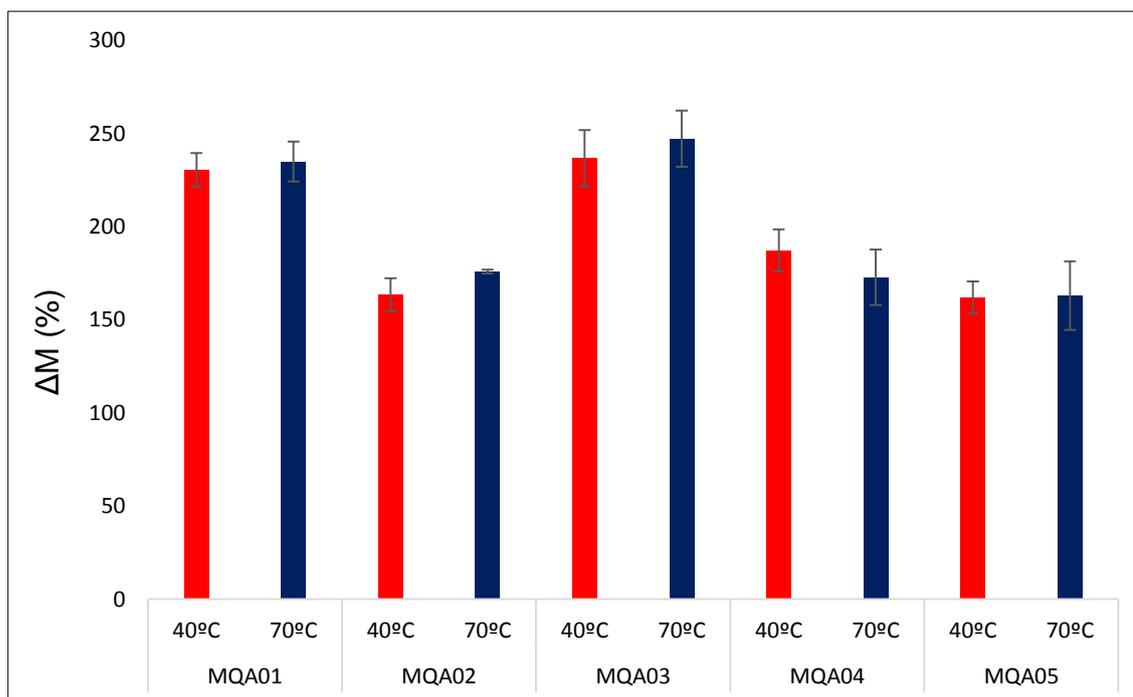


Figura 35. Absorção de água de membranas da série MQA em diferentes temperaturas.

O coeficiente de absorção teve pequena influência da temperatura, o que pode ser explicado pelo fato de que o aumento da mesma faz com que ocorra

expansão dos poros e canais da membrana, permitindo maior absorção de água (PERLES, 2008). Para MQA01 houve aumento da absorção de água de 2,93% quando os testes foram realizados a 70 °C, com comportamento semelhante a MQA02 teve aumento de 10,53%. As demais membranas da série MQA tiveram comportamento diferenciado, sendo que a MQA05 teve seu desempenho semelhante à MQA03 quanto à influência da temperatura, mas teve coeficiente de absorção baixo próximo à MQA02 e MQA04.

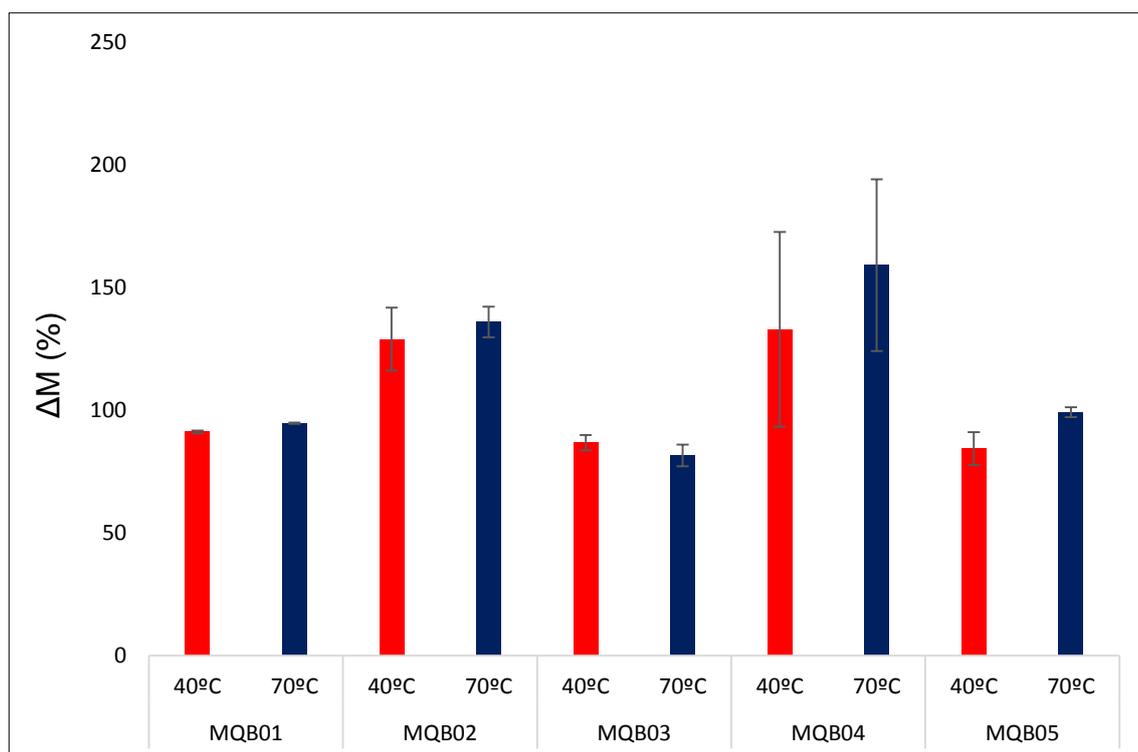


Figura 36. Absorção de água de membranas da série MQB em diferentes temperaturas.

Comparativamente, as membranas MQB tiveram menor absorção de água do que as MQA, o que pode ser atribuído ao tipo de quitosana utilizada no preparo das membranas. A quitosana QB possui menor massa molar, significando que os sítios NH_3^+ , em maior quantidade também na QB, estão mais disponíveis espacialmente para fazerem ligações cruzadas com o agente reticulante, proporcionando o entrecruzamento das cadeias, fornecendo caráter amorfo a estas membranas, confirmado também pelo DRX. O maior entrecruzamento das cadeias da quitosana dificulta a entrada da molécula de água nas membranas MQBs. Porém, foi observado que ocorreu um discreto aumento de absorção de água para as

amostras com maior concentração de ácido para as MQBs, ao contrário das MQAs, o que pode estar associado ao tipo de estrutura tridimensional formada após a reticulação. Fazendo a comparação entre menores e maiores valores de absorção para as MQAs e MQBs, nota-se que esta variação foi menor para as MQBs

5.3.6 Condutividade Protônica e Capacidade de Troca Iônica (IEC)

A determinação da condutividade protônica está correlacionada à determinação da resistência do eletrólito sólido R, conforme a Equação 20. O ponto utilizado em cada gráfico é àquele em que Z é igual à zero em altas frequências e Z' é a resistência da membrana (R). Os espectros obtidos para as membranas MQB04 e MQB05 (Figuras 46 e 47, respectivamente) estão inseridos no Anexo II. O aumento da resistência do material provoca a diminuição da condutividade protônica.

A condutividade protônica, a capacidade de troca iônica e a espessura das membranas MQA e MQB são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Condutividade protônica, IEC e espessura das MQA e MQB.

MEMBRANA	σ 25°C	σ 40°C	σ 60°C	σ 80°C	IEC (mmol/L)	Espessura (μm)
MQA01	$3,8 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$	0,058	30 \pm 1
MQA02	2×10^{-4}	$3,1 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	0,059	32 \pm 2
MQA03	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	*	*	0,069	31 \pm 2
MQA04	$1,4 \times 10^{-4}$	*	*	*	0,097	34 \pm 3
MQA05	$1,9 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-4}$	0,071	30 \pm 2
MQB01	4×10^{-3}	$1,7 \times 10^{-3}$	*	*	0,079	38 \pm 5
MQB02	$2,8 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	*	*	0,095	39 \pm 4
MQB03	$3,9 \times 10^{-3}$	*	*	*	0,068	45 \pm 1
MQB04	$4,9 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	0,077	47 \pm 1
MQB05	9×10^{-4}	$6,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	0,100	25 \pm 1

* não foi possível realizar leitura.

A condutividade protônica das membranas MQA, em geral, foi extremamente baixa, mesmo em temperaturas mais elevadas, como pode ser visualizado na Figura 38. Neste caso, a membrana MQA01 teve melhor condutividade em 25 e 40°C, mas a MQ05 teve melhor performance com o aumento da temperatura resultando em $8,2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ em 60 °C, permanecendo neste patamar também em 80°C.

Para as membranas MQA o efeito da reticulação não foi favorável quanto à condutividade protônica. Altas concentrações de ácido sulfúrico e maiores tempos de reticulação resultaram em menores condutividades, o que pode ser atribuído à maior ocupação dos grupos NH_3^+ , participantes nos mecanismos de condução de prótons.

O maior GD e a menor massa molar da quitosana QA proporcionaram resultados melhores de condutividade protônica para as membranas MQBs, podendo afirmar-se que a maior quantidade de grupos NH_3^+ e a disposição favorável destes na cadeia polimérica, beneficiaram o transporte de prótons nessas membranas. Observa-se que mesmo o pior resultado de condutividade das membranas MQBs é ainda superior que o melhor resultado das MQAs. A presença de mais grupos amina disponíveis nas MQBs propiciou que a maior concentração do ácido na reticulação não influenciasse negativamente na condutividade do material, diferente da MQA.

O efeito da reticulação nas membranas MQAs foi contrário nas MQBs sendo que nestas últimas o método mais severo (MQB04) apresentou melhor resultado, seguido pela MQB05. Comparando a MQB04 com a MQB05, percebeu-se que a resistência mecânica da MQB04 é maior e, devido à isso, essa membrana torna-se mais interessante para aplicação em CaC.

Como observado por Luo et al., (2010), o aumento da temperatura resultou em maiores condutividades protônicas, como ilustrado na Figura 37.

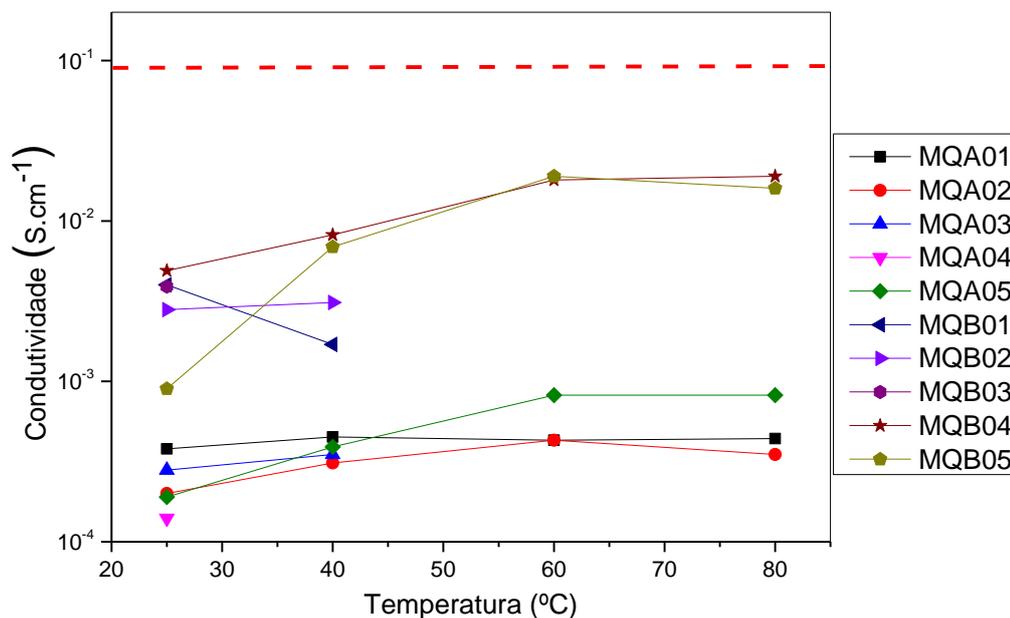


Figura 37. Condutividade em função da temperatura de operação da célula para membranas MQAs e MQBs.

Os dados obtidos para IEC de todas as membranas foram baixos e não seguem um padrão em função dos tratamentos realizados com as quitosanas QA e QB e com as membranas MQA e MQB. Valores mais altos de IEC também não correspondem a valores elevados de condutividade protônica. Neste caso, a reticulação pode ter interferido nos valores obtidos, devido ao fato de que ligações entrecruzadas foram realizadas entre o ácido sulfúrico e os grupos NH_3^+ da estrutura da quitosana, sendo que estes podem não ter sido identificados durante a análise de IEC.

As membranas MQB04 e MQB05 tiveram as maiores condutividades protônicas chegando a alcançar $1,9 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, estes resultados ainda são baixos se comparados ao Nafion[®] ($9,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$), como pode ser observado na figura 37, mas possuem a possibilidade de serem estudadas e melhoradas.

6. CONCLUSÃO

As pesquisas que visam à obtenção de membranas de quitosana como eletrólito para CaC tipo PEM empregam, em geral, quitosana comercial, não sendo encontrados trabalhos na literatura consultada que visam à exploração individual das propriedades do mesmo.

A produção da quitosana QB a partir do processamento da carapaça de camarão proporcionou a exploração e a obtenção de um material com características superiores à quitosana comercial QA, resultando em uma baixa massa molar e elevado GD. Este processamento influenciou diretamente na condução protônica das membranas MQBs, chegando a resultados até cem vezes maiores do que as MQAs.

Observa-se que mesmo o pior resultado de condutividade das membranas MQBs é ainda superior que o melhor resultado das MQAs. A quitosana QB com massa molar de 63,07 kDa e GD de 76% proporcionou a obtenção de membranas com boas condutividades, destacando-se a MQB04 e a MQB05 que resultaram em $1,9 \times 10^{-2}$ e $1,6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente.

As membranas de quitosana obtidas possuem boa estabilidade térmica até 200 °C, sendo a resistência térmica uma característica apreciada em eletrólitos para CaC. A análise de FTIR comprovou que não houveram alterações nos grupos funcionais das membranas após o tratamento da reticulação, enquanto que a DRX comprovou que o caráter das MQBs tornou-se mais amorfo que às MQAs. A reticulação tende a influenciar a resistência mecânica das membranas, porém, o acréscimo de agente reticulante tornou as amostras rígidas e frágeis.

A condutividade protônica obtida para as membranas MQB04 e MQB05 foi expressiva, porém, ainda baixa se comparada ao Nafion®. Entretanto, a versatilidade da quitosana e a possibilidade de exploração e de modificações químicas da sua estrutura, continua tornando-a atrativa para a pesquisa e desenvolvimento de membranas poliméricas condutoras de prótons com desempenho ainda superior aos encontrados neste trabalho.

ANEXO I

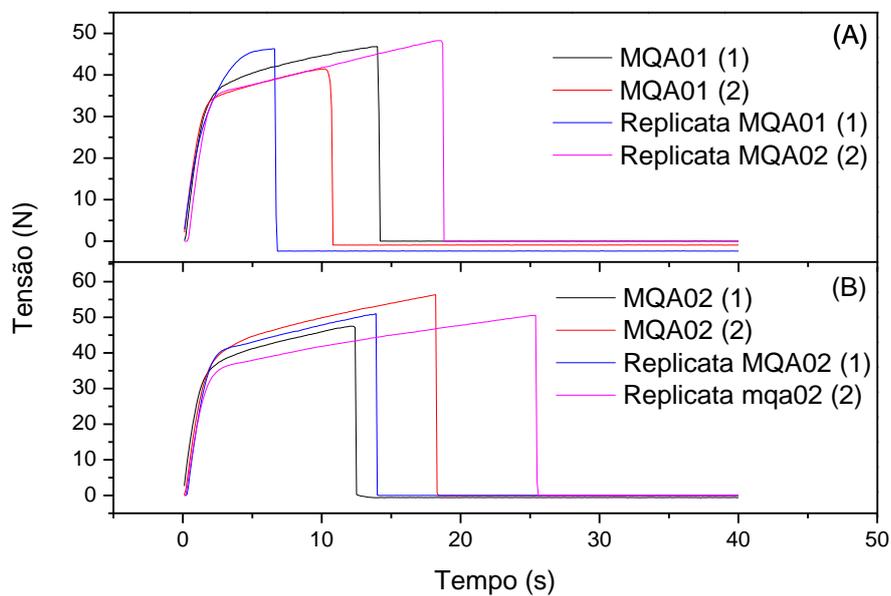


Figura 38. Tensão máxima e tempo de ruptura das membranas MQA01 e MQA02.

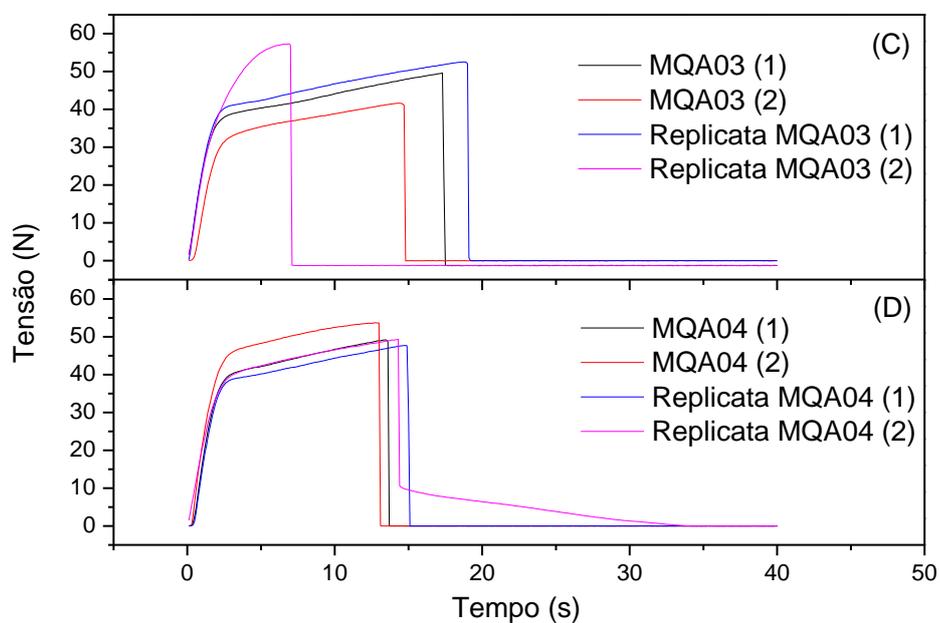


Figura 39. Tensão máxima e tempo de ruptura das membranas MQA03 e MQA04.

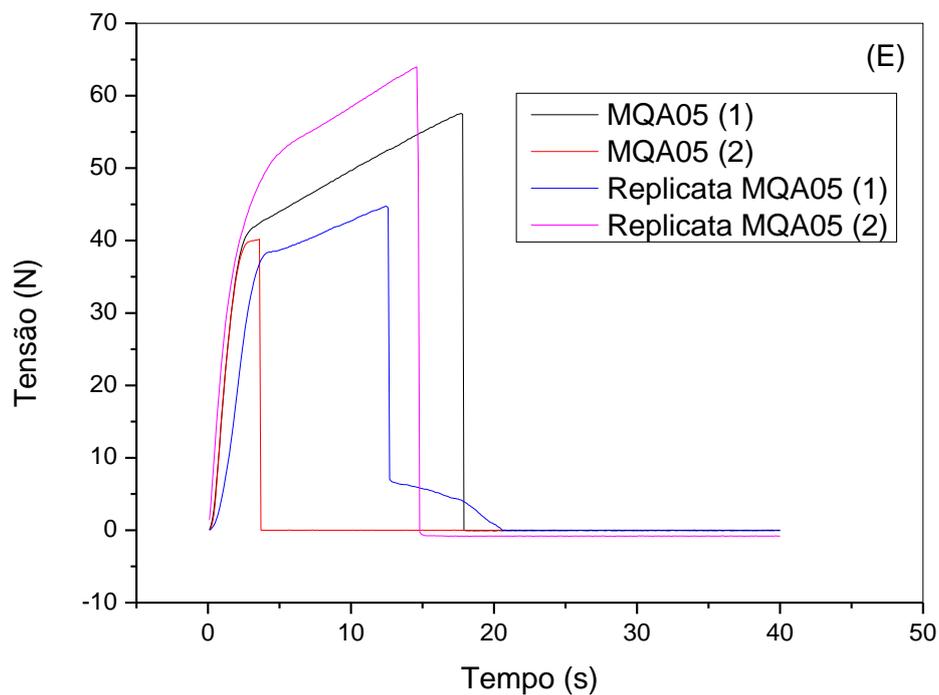


Figura 40. Tensão máxima e tempo de ruptura da membrana MQA05.

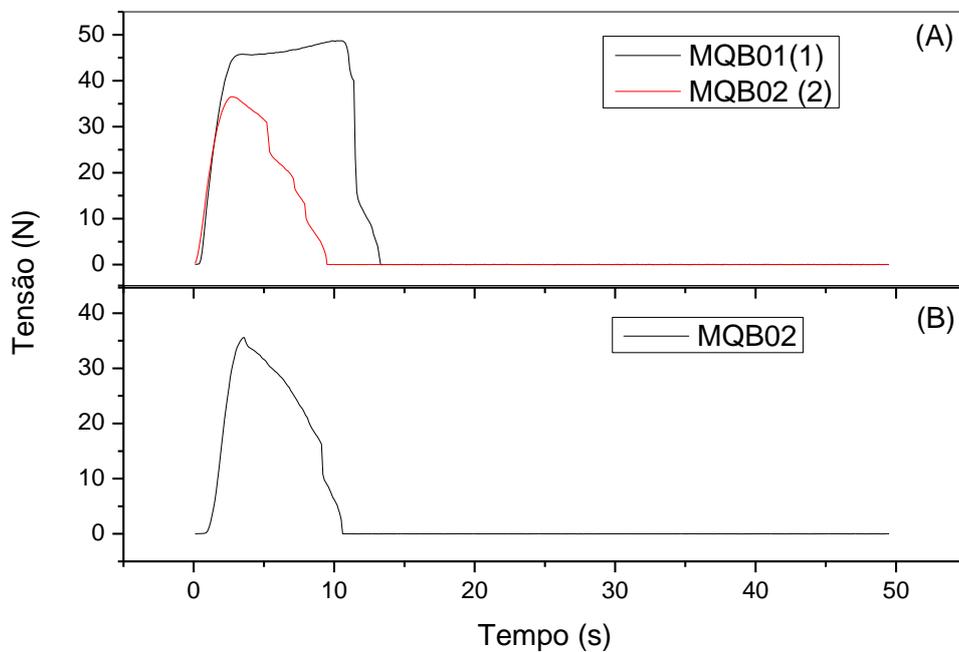


Figura 41. Tensão máxima e tempo de ruptura das membranas MQB01 e MQB02.

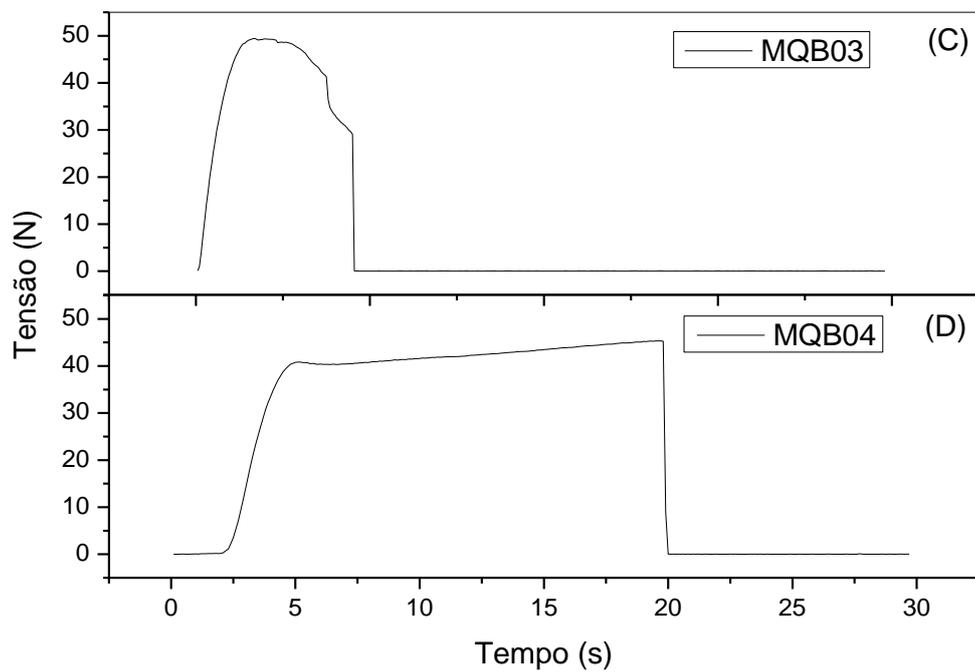


Figura 42. Tensão máxima e tempo de ruptura das membranas MQB03 e MQB04.

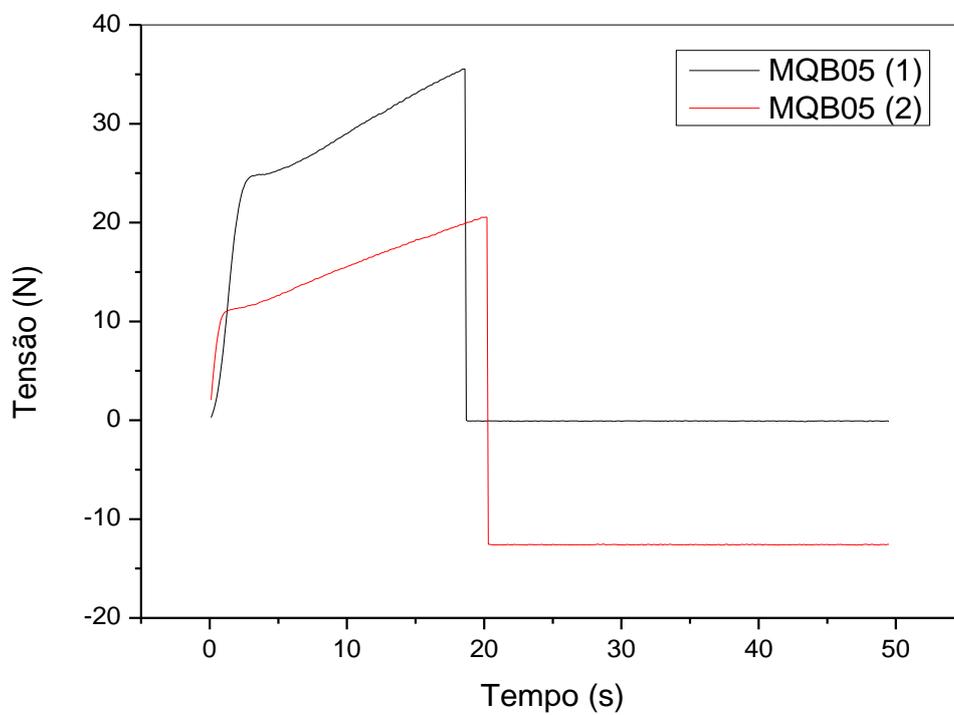


Figura 43. Tensão máxima e tempo de ruptura da membrana MQB05.

ANEXO II

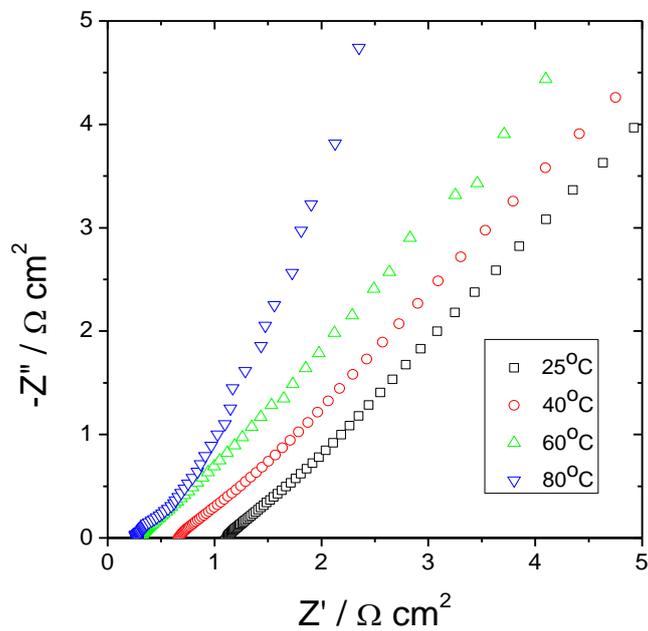


Figura 44. Gráfico de resistência obtido para a MQB04 em diferentes temperaturas.

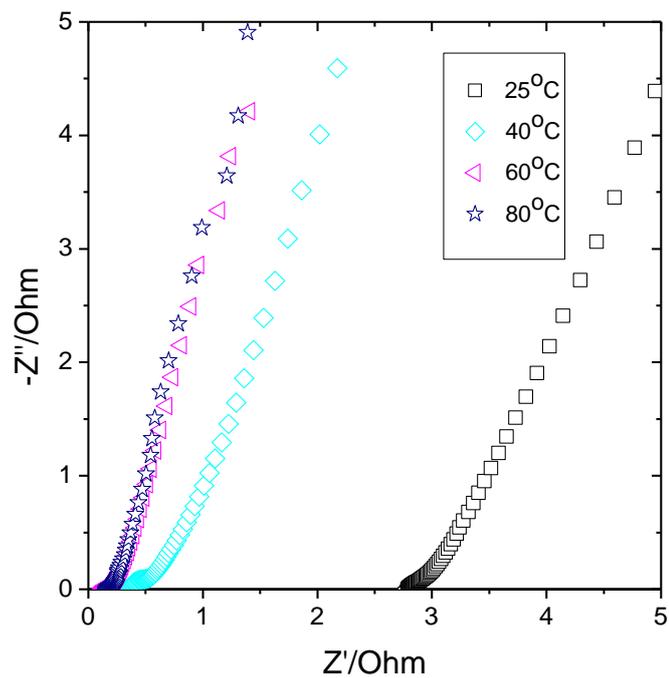


Figura 45. Gráfico de resistência obtido para a MQB05 em diferentes temperaturas.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos na realização deste trabalho, assim como o conhecimento adquirido no desenvolvimento do estudo, pode-se sugerir para trabalhos futuros o desenvolvimento de membranas de quitosana de diferentes espessuras, a fim de verificar a influência no desempenho das mesmas frente à condutividade protônica e propriedades físico-químicas, como a resistência mecânica.

Uma segunda sugestão é o aumento do GD da quitosana a ser empregada na preparação das membranas, objetivando-se a maior quantidade de grupos NH_3^+ disponíveis para realizar modificações na estrutura química da quitosana e favorecimento de melhores condições ao transporte protônico.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCC – Associação Brasileira de Produtores de Camarão. **Boletim Internacional, Ano III, N.01 – Janeiro de 2016**. Disponível em:< <http://abccam.com.br/site/boletim-internacional-ano-iii-n-01-janeiro-de-2016/>>. Acesso em: 15/02/2016.

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

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

ALDABÓ, R. **Célula combustível a hidrogênio: Fonte de energia da nova era**. 1ª ed, Editora Artliber, 2004, 184 p., ISBN-13 9788588098220.

ALMEIDA, L. P.; RODRIGUES, W. L.; AGUIAR, N. V.; SILVA, R. R.; MOREIRA, C. K. P. Extração de quitina, síntese e caracterização de quitosana obtida através de resíduos de camarão (**Macrobrachium amazonicum**). Blucher Chemical Engineering Proceeding, v. 1, p. – 1 – 6, 2015.

ALVES, K. S. **Alquilação redutiva da quitosana a partir do glutaraldeído e 3-amino-1-propanol**. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

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

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

ANDRADE, S. B. M.; Ladchumananandasivam, R.; Nascimento, R. M. **Extração e caracterização de quitina e quitosana e a sua utilização na fabricação de nanofibras**. V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010. Disponível em:< <http://www.abcm.org.br/anais/conem/2010/PDF/CON10-0644.pdf>>. Acesso em: 10/02/2016.

ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana**. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado em POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE—2014Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

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

BALDO, R. W. **Desenvolvimento de um método de preparação de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC)**. 2003. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

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

BESSA- JUNIR, A. P.; GONÇALVES, A. A. Análises econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão. **Actapesca**, v. 1, p. 13 - 28, 2013.

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.

BISPO, V. M. **Estudo do Efeito da Reticulação por Genipin em suportes biocompatíveis de Quitosana-PVA**. 2009. 206 f. Tese (Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2009.

BLANCO, L. A. T. **Síntese e caracterização de polímeros epoxídicos sulfonados para membranas de células a combustível do tipo PEM**. 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

CANELLA, K. N. C.; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente. **Química Nova**, v. 24, p. 13 - 17, 2001.

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 packaging: barrier, mechanical, and thermal properties. **Food Bioprocess Technol**, v. 8, p. 1811 – 1823, 2015.

CARVALHO, T. V. **Biomateriais À Base De Quitosana De Camarão E Bactérias Para Remoção De Metais Traços E Petróleo**. Dissertação (Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais). UFC Universidade Federal do Ceará - Fortaleza/CE, 2006.

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

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

ENSING, W. **Protons and Sodium Ions Interacting With Nafion Confined Water**. 2012. 74 f. Dissertação. Utrecht University, Utrecht, 2012.

FERNANDES, V. C. Cunha, E. F.; Bonifácio, R. N.; Dresch, M. A.; Doubek, G.; Santiago, E. I.; Linardi, M. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. **Quím. Nova**, v. 35, p. 775 - 779, 2012.

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

GOY, R. C.; ASSIS, O. B. G.; CAMPANA-FILHO, S. P. Produção de esferas de quitosana. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**. ed. 33, p. 30 – 34, 2004.

HEIN, S.; WANG, K.; STEVENS, W. F.; KJEMS, J. Chitosan composites for biomedical applications: status, challenges and perspectives. **Mater. Sci. Technol.**, v. 24, p. 1053-1061, 2008.

HELDT, A.; FROZZA, A.; NEGRINI, C.; MARTINS, F.; CAGOL, L.; NETO, P. B.; BALEN, F.; FORNECK, S.; MARZAROTTO, S. A.; PIOVESAN, V. Curso de extensão carcinicultura de água doce cartilha básica. **Cartilha**, 2012. Disponível em:< http://carcinicultura.weebly.com/uploads/2/0/2/9/20296119/cartilha_carcinicultura_ver_so_final_imprensa.pdf>. Acesso em:15-02-16.

JANNASCH, P. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 8, p. 96–102, 2003.

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

KHAN, A. A.; SMITHA, B.; SRIDHAR, S. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review. **Journal of Membrane Science**, v. 259, p. 10-26, 2005.

KHIAR, A. S. A.; PUTEH, R.; AROF, A. K. Conductivity studies of a chitosan-based polymer electrolyte. **Physica B**, v. 373, p. 23 – 27, 2006.

KHOSHKROODI, L. G. **Polymer Electrolyte Membrane Degradation and Mobility in Fuel Cells: a Solid-state NMR Investigation**. 2010. 153 f. Tese (Ciências). Universidade de Stuttgart, Alemanha, 2010.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, p. 1-27, 2000.

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

LI, Q.; SONG, B.; YANG, Z.; FAN, H. Electrolytic conductivity behaviors and solution conformations of chitosan in different acid solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 272–282, 2006.

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**, v. 35, p. 3120 – 3124, 2010.

MATOS, B. R. **Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos Nafion®/TiO₂ para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica**. 2008. 98 f. Dissertação (Mestre em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MEKAHLIA, S., BOUZID, B. Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study. **Physics Procedia**, v. 2, p. 1045-1053, 2009.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHIMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Vetor**, v. 16, p. 37 – 45, 2006.

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.

PAGANIN, V. A.; FREIRE, T. J. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. **A test station facility for research and development on fuel cell components 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.

PRAGMA INDUSTRIES. **PEM fuel cell: How it Works?** Disponível em: <<http://www.pragma-industries.com>>. Acesso em: fev. 2015.

PEIGHAMBARDoust, S. J.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9349 – 9384, 2010.

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

PIVOVAR, B. S. An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. **Polymer**, v. 47, p. 4194 – 4202, 2006.

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

ROCHA, I, P. Principais entraves e desafios para o retorno do camarão cultivado do Brasil aos mercados dos Estados Unidos (EUA) e da União Européia (UE). **Revista Feed&Food** n. 98, p. 97 – 102, 2015.

SALGADO, J. R. Study of basic biopolymer as proton membrane for fuel cell systems. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3766 – 3778, 2007.

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

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

SANTOS, A. R. **Análise por impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos eletrodos/membrana (MEA) de célula a combustível a membrana polimérica (PEMFC)**. 2007. 17 f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

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

SCHMIDT-ROHR, K.; CHEN, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. **Nature materials**, v. 7, 2008.

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

SHAARI, N.; KAMARUDIN, S. K. Chitosan and alginate types of bio-membranes in fuel cell application: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 289, p. 71 - 80, 2015.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. **Journal of Membrane Science**, v. 259, p. 10 – 26, 2005.

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

SOUTO, C. N. **Farinha de camarão em dietas para o Tambaqui (*Colossoma macropomum*)**, 2015. 72 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

TAVARES, I. S. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de quitosana**. 2011. 56 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

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

TRIPATHI, B. P.; SHAHI, V. K. Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 945–979, 2011.

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

WAFIROH, S.; SETYAWATI, H.; LESTARI, P. Application of composite membrane from chitosan-cellulose diacetate-TiO₂ for waste detergent treatment. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 10, p. 119-123, 2014.

WAN, Y.; CREBER, K. A. M.; PEPPLEY, B.; BUI, V. T. Chitosan-based electrolyte composite membranes II. Mechanical properties and ionic conductivity. **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 331–338, 2006.

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