



# MEMBRANAS RETICULADAS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL VIA ETANOL DIRETO<sup>1</sup>

José Carlos Dutra Filho<sup>2</sup>  
Aílton de Souza Gomes<sup>3</sup>

## Resumo

Membranas reticuladas condutoras de prótons compostas de poli (álcool vinílico) (PVA), ácido fosfotúngstico (HPW) e ácido dietilenotriamino pentacético (DTPA) foram preparadas. O efeito da dopagem com HPW e da reticulação com o DTPA nas propriedades das membranas como grau de inchamento, pervaporação e condutividade de prótons foram avaliados. O grau de inchamento e o fluxo permeado diminuem com o aumento do teor de HPW e DTPA. A permeabilidade ao etanol obtida foi cerca de duas ordens de grandeza menor que em Nafion<sup>®</sup> 117. Espectros de FTIR indicaram que o HPW foi incorporado a matriz polimérica e que o DTPA atuou como agente de reticulação. A condutividade de prótons foi da ordem de  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> com adição de 4% de DTPA e geralmente aumenta com a adição de HPW.

**Palavras-chave:** Condutividade protônica; Célula a combustível; DEFC; Poli (álcool vinílico), Ácido fosfotúngstico.

## POLY (VINYL ALCOHOL) CROSSLINKED MEMBRANES FOR DEFC APPLICATIONS

### Abstract

Proton-conducting crosslinked membranes composed of poly(vinyl alcohol) (PVA), phosphotungstic acid (PWA) and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) were prepared. The effect of PWA doping and crosslink with DTPA on the membranes properties such as water uptake, pervaporation and proton conductivity was investigated. Water uptake and permeated flux decreases with increasing content of PWA and DTPA. Ethanol permeabilities obtained was about two orders of magnitude smaller than Nafion 117. FTIR spectra indicated that PWA was incorporated into the polymer matrix and DTPA acted as crosslink agent. The proton conductivity was in the order of  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> with added 4% of DTPA and generally increases with the addition of PWA.

**Key words:** Proton-conducting; Fuel cell; DEFC, PVA, PWA.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Aluno de Mestrado

<sup>3</sup> Professor Associado (IMA-UFRJ)

## 1 INTRODUÇÃO

Diante do uso ineficiente da energia e da escassez de recursos não renováveis (combustíveis fósseis), as economias industriais do mundo vêm buscando alternativas viáveis e opções de geração de energia mais eficientes, silenciosas, versáteis e de baixo impacto ambiental, visando um futuro energético sustentável. Embora a consciência do uso de energia elétrica de modo mais eficiente esteja em evidência e apesar do progresso na busca por alternativas aos combustíveis derivados do petróleo, o setor energético ainda enfrenta grandes desafios, dentre os quais se destacam a preocupação com as alterações climáticas e o aquecimento global mediante a produção e utilização de energia proveniente de fontes não renováveis.<sup>(1,2)</sup>

Neste contexto, a tecnologia de células a combustível baseada em membranas de eletrólito polimérico (PEFC) surge como uma potencial solução, sendo vislumbrada como a fonte de energia do futuro. São silenciosas, mais eficientes que os sistemas de geração de energia atuais, utilizam combustíveis renováveis e produzem o que os ecologistas chamam de energia limpa, pois oferecem a possibilidade de emissão zero de poluentes.<sup>(2-4)</sup> Além disso, são compactas, de fácil transporte e contribuem para a redução da demanda de energia derivada de combustíveis fósseis etc.<sup>(1,2)</sup>

Dentre os tipos de célula a combustível de eletrólito polimérico, destaca-se as alimentadas por hidrogênio e álcoois. O presente estudo foca o desenvolvimento de membranas reticuladas de poli (álcool vinílico) (PVA) para aplicação em célula a combustível via etanol direto (DEFC), de modo a substituir as membranas comerciais perfluoradas (tipo Nafion<sup>®</sup>) por membranas de menor custo e baixa permeabilidade a álcoois.<sup>(1-5)</sup>

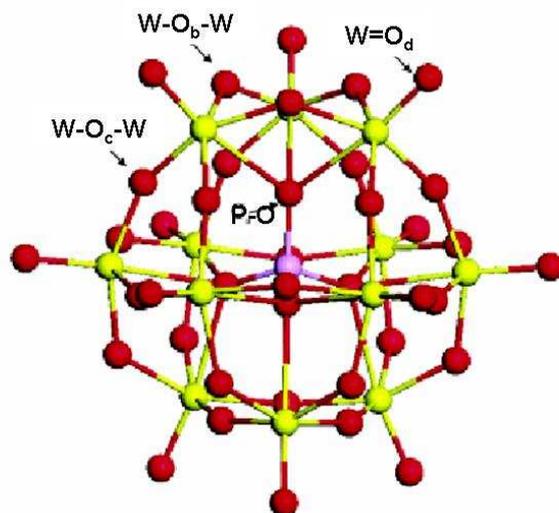
O etanol é considerado um combustível líquido de origem renovável, pois é facilmente obtido em grandes quantidades por fermentação de materiais contendo açúcar. Além disso, apresenta alta densidade de potência ( $7440 \text{ W.h.kg}^{-1}$ ) e baixa emissão de poluentes.<sup>(5)</sup> Sendo assim, as DEFCs têm atraído muita atenção por utilizarem um combustível líquido muito seguro e de fácil distribuição e estocagem, levando grande vantagem logística sobre o hidrogênio.<sup>(2,5)</sup> Tais características tornam possível o emprego dessa tecnologia desde dispositivos eletrônicos portáteis<sup>(6)</sup> a veículos leves ou unidades estacionárias de baixa potência. Vantagens outras, como a baixa toxicidade e o uso a pressão e temperatura ambiente, inclinam ainda mais os estudos para utilização do etanol em detrimento ao metanol (usado em células a combustível via metanol direto - DMFCs).<sup>(7)</sup>

A fim de otimizar a eficiência das DEFCs e contornar as limitações de uso da membrana comercial Nafion<sup>®</sup>, pesquisadores têm realizado estudos utilizando poli(álcool vinílico) no preparo de membranas de eletrólito polimérico. O PVA é um polímero barato, disponível comercialmente e apresenta excelentes propriedades como estabilidade química, facilidade para formar filme e alta hidrofiliabilidade devido à alta densidade de grupamentos funcionais  $-\text{OH}$ .<sup>(8,9)</sup> Além disso, Pivovar, Wang e Cussler<sup>(10)</sup> exploraram a potencialidade do uso de PVA como membrana de troca de prótons e observaram que tais membranas possuem propriedades de barreira a álcool melhores que o Nafion<sup>®</sup>.

A ausência de grupamentos funcionais específicos responsáveis pela condução de prótons nesse polímero faz com que o mesmo seja utilizado em conjunto com outros materiais capazes de promover tal condutividade. Dessa maneira, alguns estudos têm mostrado a utilização de membranas à base de PVA, envolvendo misturas

poliméricas, compósitos poliméricos híbridos contendo cargas inorgânicas ou estruturas com características especiais, reticulados ou não.

Lin, Thangamuthu e Yang,<sup>(11)</sup> mostraram que a incorporação de heteropoliácidos (HPAs) como o ácido fosfotúngstico (HPW) na matriz polimérica de PVA promoveu uma redução no grau de inchamento da membrana resultante, e condutividade de prótons na ordem de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>. Sua estrutura bastante particular, conhecida como unidade Keggin, possui 4 tipos diferentes de ligações com oxigênio,<sup>(12)</sup> como mostra a Figura 1.



**Figura 1.** A estrutura Keggin do ânion  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ , identificando os quatro tipos de átomos de oxigênio na estrutura.<sup>(13)</sup>

O HPW ( $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ ), em sua forma cristalina, tem demonstrado alta condutividade e estabilidade térmica, sendo considerado uma das cargas inorgânicas mais atrativas para essa finalidade.<sup>(13)</sup>

Mesmo com esses atrativos, reporta-se na literatura que o uso do HPW é limitado devido à dificuldade de fixá-lo a matriz polimérica, ocorrendo a sua liberação no meio quando em contato com soluções aquosas. Assim, com o objetivo de aprisionar o HPW numa rede tridimensional formada junto ao PVA, sugere-se neste trabalho a utilização do ácido dietilenotriamino pentacético (DTPA).

O DTPA possui uma cadeia principal dietileno triamina e cinco grupamentos carboxílicos, com sítios -OH disponíveis e susceptíveis à reações de reticulação.<sup>(14)</sup> É também conhecido como agente quelante policarboxílico e recomendado pelo Centro de Prevenção e Controle de Doenças (CDC) do governo norte-americano no tratamento à exposição à contaminantes radioativos.<sup>(15)</sup> Utilizações na indústria de fotografia e papel como agente branqueador e na área medicinal como radionucleotídeos, são também encontradas.

Diante do exposto, o uso de DTPA como um agente de cura em membranas de poli (álcool vinílico) dopadas com HPW foi estudado e os resultados serão apresentados e discutidos no decorrer do presente manuscrito.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Na presente sessão apresentam-se os materiais e métodos experimentais empregados no preparo e caracterização das membranas híbridas de PVA/HPW/DTPA.



## 2.1 Material

Os materiais utilizados foram: poli (álcool vinílico) (Vetec, grau de hidrólise: 86,5 – 88,5%), ácido fosfotúngstico (Sigma-Aldrich, 99%) e ácido dietilenotriamino pentacético (Dow Chemical, 99%). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem nenhuma espécie de tratamento adicional ou purificação.

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Preparo das membranas

Soluções 10% p/p de poli (álcool vinílico) em água deionizada foram preparadas através de dissolução total sob agitação magnética contínua e aquecimento a 60°C em placa de aquecimento. Para facilitar a dissolução e maximizar a homogeneização das misturas, quantidades de ácido fosfotúngstico foram adicionadas à água deionizada antes da adição de PVA. Quantidades de ácido dietilenotriamino pentacético foram adicionadas às misturas, que permaneceram sob agitação magnética vigorosa e aquecimento a 60°C durante cerca de 20 horas. As membranas foram confeccionadas pelo método *solution casting* ou vazamento, onde as soluções homogeneizadas são vertidas em placa de Petri sob aquecimento de 50°C por 16 horas para remoção da água. Em seguida, os filmes foram retirados e submetidos a tratamento térmico em estufa à vácuo a 120°C por 1 hora. A espessura das membranas variou entre 110 µm e 150 µm.

### 2.2.2 Determinação do grau de inchamento

O grau de inchamento das membranas híbridas foi determinado pela diferença de peso antes e depois da hidratação. As membranas em forma de discos de 1,2 mm de diâmetro foram imersas em água deionizada e solução alcoólica 20% p/v de etanol em água deionizada. O método consiste na imersão das membranas no solvente de estudo durante 24 horas em temperatura ambiente até a saturação das mesmas. A massa úmida foi determinada mediante a remoção do excesso do solvente com auxílio de papel de filtro e posterior pesagem em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Antes disso, a massa seca foi determinada após completa secagem dos filmes em estufa à vácuo a 80°C por 24 horas. Desse modo, o grau de inchamento das membranas é determinado, de acordo com a equação a seguir:

$$\frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{seca}}} \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $M_{\text{úmida}}$  é a massa da membrana úmida e  $M_{\text{seca}}$  é a massa da membrana antes da imersão no solvente.

### 2.2.3 Pervaporação

A pervaporação constitui-se em uma técnica de separação contínua não-cromatográfica, integrando os processos de evaporação e difusão gasosa em uma única etapa. É um processo empregado para separação de misturas por meio de permeação seletiva em membranas, onde um componente da mistura líquida atravessa preferencialmente de uma face da membrana para a outra, passando para a fase gasosa. As medidas de pervaporação das membranas de PVA foram realizadas utilizando solução alcoólica 20% p/v de etanol em água deionizada. O aparato experimental foi montado no laboratório, de acordo com a literatura,<sup>(16)</sup> utilizando 3 células em série, mangueiras e conexões em aço inox.

As medidas do fluxo de pervaporação são normalmente obtidas sob as condições do estado estacionário, utilizando vácuo na face inferior da membrana e mantendo constante a composição e a vazão do líquido na parte superior da membrana. A fração permeada é coletada por *traps* congelados em nitrogênio líquido. O resultado obtido é o fluxo permeado nas membranas.

### 2.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

As medidas de condutividade de prótons foram realizadas através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, com o uso de célula de configuração do tipo sanduíche (eletrodo/membrana/eletrodo), eletrodos de aço inoxidável, um potenciostato/galvanostato PGSTAT-30 da Autolab com módulo FRA e software específico para medidas de impedância. A faixa de frequência utilizada foi de 10Hz a 1MHz e a amplitude de 5 mV. As membranas foram imersas em solução alcoólica 20% p/v de etanol em água deionizada e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. A condutividade protônica foi obtida a partir do gráfico de Nyquist, onde a resistência de transferência de carga (R) foi determinada no ângulo de fase nulo, em altas frequências. A partir de R, é possível calcular, de maneira indireta, a condutividade ( $\sigma$ ), segundo a seguinte relação:

$$\sigma = \frac{h}{R \cdot S} \quad \text{Eq. 2}$$

onde h é a espessura da membrana condutora e S é a área superficial do eletrodo.

### 2.2.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos por um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer com a resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e faixa de número de onda de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

## 3 RESULTADOS

Inicialmente foram realizadas formulações de PVA/HPW/DTPA com a concentração de ácido fosfotúngstico variando entre 10 e 40%, baseando-se em Lin e colaboradores<sup>(11)</sup>. Dessa forma, três grupos de membranas foram preparados e submetidos ao ensaio de inchamento em água deionizada e em solução alcoólica de etanol 20% p/v em água deionizada, cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Determinação do grau de inchamento (GI) das membranas

Amostra	Etanol (GI%)	Água (GI%)
PVA80HPW20 + 2% DTPA	113,10	94,17
PVA70HPW30 + 2% DTPA	56,38	52,23
PVA60HPW40 + 2% DTPA	17,53	18,61
PVA80HPW20 + 4% DTPA	82,27	76,64
PVA70HPW30 + 4% DTPA	60,90	39,81
PVA60HPW40 + 4% DTPA	17,95	17,19
PVA80HPW20 + 6% DTPA	109,87	96,28
PVA70HPW30 + 6% DTPA	83,55	90,37
PVA60HPW40 + 6% DTPA	16,67	43,67

Todas as amostras foram submetidas às mesmas condições de ensaio, mudando apenas o solvente de estudo. Os resultados foram apresentados sob a forma de porcentagem (%).

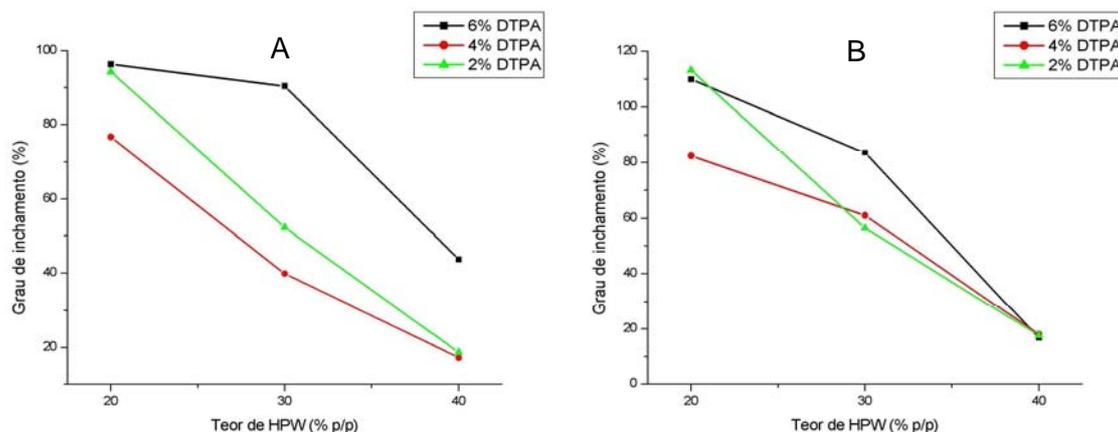


Figura 2. Grau de inchamento em água (A) e etanol (B).

Nota-se na Figura 2B que o grau de inchamento em etanol se mostra levemente superior ao apresentado em água (Figura 2A), resultado que já era esperado. Geralmente, com o aumento da adição de HPW, o grau de inchamento tende a diminuir e tal comportamento pôde ser observado em ambos os casos. Um fato curioso foi a inversão de comportamento das membranas contendo 30 e 40% de HPW, quando adicionado 6% de DTPA. Esses resultados podem estar mostrando algum efeito sinérgico entre os dois componentes sob o comportamento do grau de inchamento das amostras.

Os resultados dos ensaios de pervaporação das membranas reticuladas estão apresentados sob a forma de fluxo específico permeado na Tabela 2.

Tabela 2. Fluxos específicos de permeação das membranas de PVA

Amostra	Fluxo Específico Permeado (Kg.m.h <sup>-1</sup> )
PVA80HPW20 + 2% DTPA	1,64 x 10 <sup>-5</sup>
PVA70HPW30 + 2% DTPA	1,41 x 10 <sup>-4</sup>
PVA60HPW40 + 2% DTPA	1,26 x 10 <sup>-4</sup>
PVA80HPW20 + 4% DTPA	1,12 x 10 <sup>-5</sup>
PVA70HPW30 + 4% DTPA	1,64 x 10 <sup>-5</sup>
PVA60HPW40 + 4% DTPA	7,66 x 10 <sup>-6</sup>
PVA80HPW20 + 6% DTPA	NR
PVA70HPW30 + 6% DTPA	1,32 x 10 <sup>-5</sup>
PVA60HPW40 + 6% DTPA	1,51 x 10 <sup>-5</sup>
NAFION 117	3,17 x 10 <sup>-4</sup>

A pervaporação foi realizada em solução alcoólica de etanol 20% p/v em água deionizada a 30°C.  
NR – Não Realizado.

A membrana comercial Nafion<sup>®</sup> 117, apresentou um fluxo específico permeado de 3,17 x 10<sup>-4</sup>, resultado superior aos obtidos pelas membranas reticuladas de PVA. Cabe ressaltar que a utilização de outra técnica em conjunto com a pervaporação se torna ainda mais interessante, principalmente para determinar a quantidade dos componentes da mistura álcool-água. Em trabalhos futuros, será utilizada a técnica de Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para quantificação da fração de etanol permeada. Tal medida permitirá verificar com maior precisão e exatidão a seletividade das membranas.



Medidas de condutividade de prótons foram obtidas por EIS e os resultados estão apresentados na Tabela 3. É possível verificar um aumento de uma ordem de grandeza na condutividade utilizando-se 4% de DTPA na membrana.

**Tabela 3.** Medidas de condutividade protônica das membranas PVA/HPW/DTPA

Amostra	Condutividade protônica (S.cm <sup>-1</sup> )
PVA80HPW20 + 2% DTPA	1,40 x 10 <sup>-3</sup>
PVA70HPW30 + 2% DTPA	6,70 x 10 <sup>-4</sup>
PVA60HPW40 + 2% DTPA	5,80 x 10 <sup>-4</sup>
PVA80HPW20 + 4% DTPA	1,20 x 10 <sup>-3</sup>
PVA70HPW30 + 4% DTPA	2,40 x 10 <sup>-3</sup>
PVA60HPW40 + 4% DTPA	2,80 x 10 <sup>-3</sup>
PVA80HPW20 + 6% DTPA	NR
PVA70HPW30 + 6% DTPA	5,80 x 10 <sup>-4</sup>
PVA60HPW40 + 6% DTPA	1,23 x 10 <sup>-3</sup>

As medidas de condutividade foram realizadas a temperatura de 30°C em solução alcoólica 20% p/v de etanol em água deionizada.

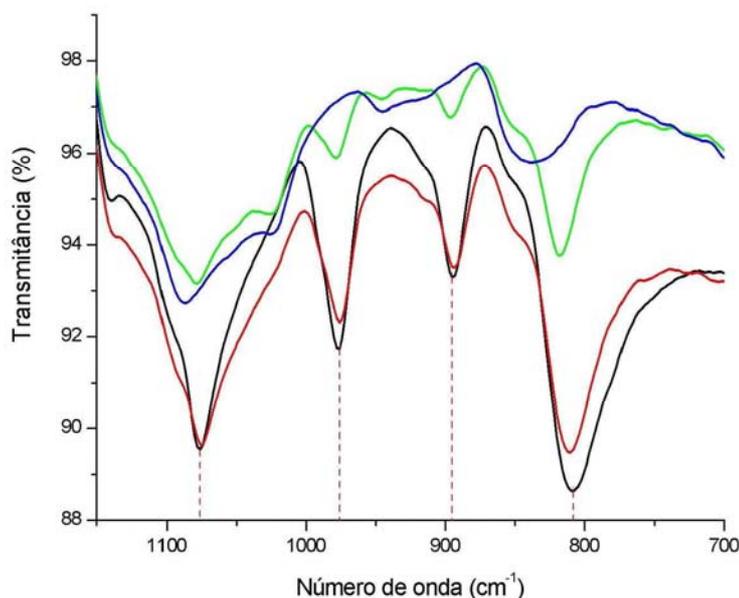
As membranas reticuladas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e os assinalamentos característicos referentes à presença do ácido fosfotúngstico estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Assinalamentos na região do infravermelho do HPW e das membranas PVA/HPW/DTPA

Amostra	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			
	P-O	W=O <sub>d</sub>	W-O <sub>b</sub> -W	W-O <sub>c</sub> -W
PVA90HPW10	1078	978	897	818
PVA80HPW20 + 2% DTPA	1076	978	895	812
PVA70HPW30 + 2% DTPA	1074	976	893	810

P-O: oxigênio central da unidade Keggin; W=O<sub>d</sub>: oxigênio terminal da unidade Keggin; W-O<sub>b</sub>-W: aresta octaédrica da unidade Keggin; W-O<sub>c</sub>-W: canto octaédrico da unidade Keggin (Figura 1).

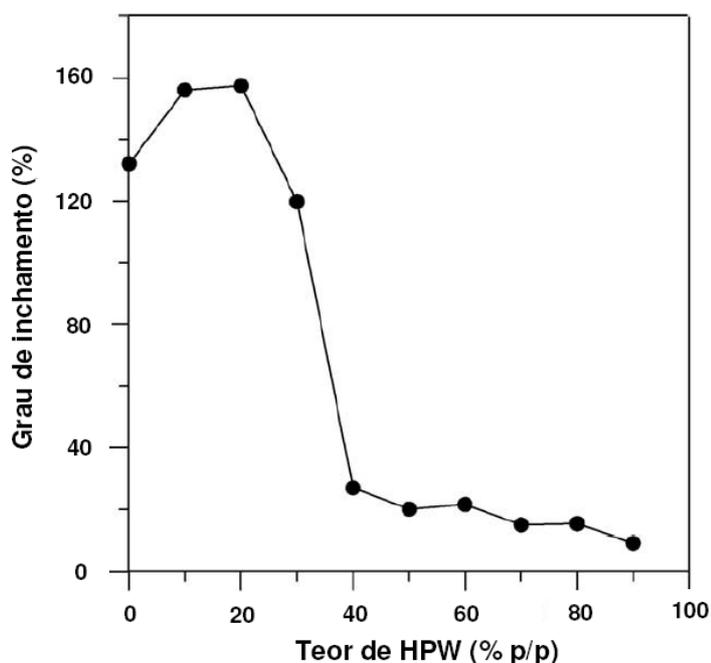
Os espectros de FTIR das membranas estão apresentados na Figura 3.



**Figura 3.** Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) das membranas de PVA. (a) PVA puro, (b) PVA90HPW10, (c) PVA80HPW20 + 2% DTPA e (d) PVA70HPW30 + 2% DTPA.

#### 4 DISCUSSÃO

Lin, Thangamuthu e Yang,<sup>(11)</sup> prepararam membranas de PVA/HPW e avaliaram o seu potencial para utilização em células a combustível. Em seu estudo,<sup>(11)</sup> obtiveram resultados de grau de inchamento em água superiores aos encontrados no presente trabalho, como podemos observar na Figura 4.



**Figura 4.** Influência do teor de HPW no grau de inchamento das membranas híbridas PVA/HPW (adaptado).<sup>(11)</sup>

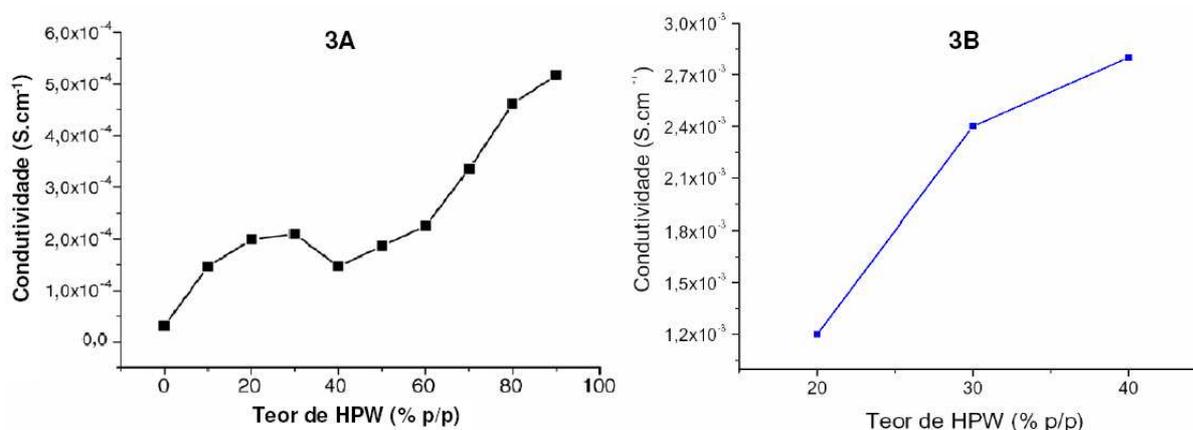


É possível observar que, ainda com 20% de HPW, a membrana apresenta um grau de inchamento em água de cerca de 160% contra cerca de 95% como apresentado anteriormente na Tabela 1. Com 30% de HPW, o grau de inchamento em água ainda se encontra em torno de 120% no trabalho citado,<sup>(11)</sup> enquanto obteve-se um resultado duas vezes menor nas membranas reticuladas com DTPA.

Tal comportamento pode ser atribuído, não apenas a presença do HPW como também do DTPA, diminuindo o volume livre no interior da estrutura devido à formação das ligações cruzadas promovidas pelo agente de reticulação. Cabe ressaltar ainda que os resultados do grau de inchamento em etanol, que normalmente são maiores que os em água, foram ainda menores nas membranas de PVA/HPW/DTPA em comparação com os resultados em água de Lin, Thangamuthu e Yang.<sup>(11)</sup>

Os resultados de pervaporação foram comparados com o da membrana comercial Nafion<sup>®</sup> 117 e revelaram fluxos de permeado inferiores ao obtido pela mesma, como podemos observar na Tabela 3. Tais resultados estão de acordo com Pivovar, B.S.; Wang e Cussler,<sup>(10)</sup> mostrando que as membranas reticuladas de PVA possuem característica especial de seletividade a álcoois, devido não apenas ao polímero, mas também a reticulação proveniente da ação do DTPA.

Comparando os resultados de condutividade de prótons obtidos por EIS com a literatura,<sup>(11)</sup> nota-se que a condutividade aumenta com o aumento do teor de HPW nas membranas. Porém, com adição de 4% de DTPA, o presente trabalho obteve condutividades da ordem de  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>, cerca de uma ordem de grandeza maior, como pode ser observado na Figura 5.



**Figura 5.** Influência do teor de HPW na condutividade de prótons das membranas a temperatura ambiente. (3A) Membranas de PVA/HPW<sup>(11)</sup> e (3B) Membranas de PVA/HPW/DTPA.

Os resultados de FTIR mostram a presença do HPW na estrutura da membrana reticulada. Lin e colaboradores<sup>(11)</sup> também mostraram a incorporação do HPW na matriz de PVA, como mostra a Tabela 5.

**Tabela 5.** Assinalamentos na região do infravermelho das membranas PVA/HPW

Amostra	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			
	P-O	W=O <sub>d</sub>	W-O <sub>b</sub> -W	W-O <sub>c</sub> -W
PVA80HPW20	1079	980	896	804
PVA70HPW30	1079	980	896	803
PVA60HPW40	1079	980	896	799
PVA50HPW50	1079	980	896	799
PVA40HPW60	1079	980	896	783

*P-O: oxigênio central da unidade Keggin; W=O<sub>d</sub>: oxigênio terminal da unidade Keggin; W-O<sub>b</sub>-W: aresta octaédrica da unidade Keggin; W-O<sub>c</sub>-W: canto octaédrico da unidade Keggin (Figura 1).<sup>(11)</sup>*

Esses resultados de FTIR<sup>(11)</sup> mostram um leve deslocamento em (W-O<sub>c</sub>-W), o que, segundo os autores, pode ser atribuído a interação intermolecular do tipo interação hidrogênio com a matriz polimérica. Nas membranas de PVA/HPW/DTPA há também um deslocamento na banda (W-O<sub>c</sub>-W), porém houve também deslocamentos nas bandas (W-O<sub>b</sub>-W) e (W=O<sub>d</sub>). Tais deslocamentos estão associados às fortes interações provenientes das hidroxilas ácidas do DTPA, com energia de ligação diferente das hidroxilas do álcool, confirmando a ação do agente de reticulação na membrana.

## 5 CONCLUSÃO

Uma série de membranas reticuladas foi preparada pela incorporação de ácido fosfotúngstico na matriz polimérica de poli (álcool vinílico), utilizando ácido dietileno triamino pentacético como agente de reticulação. A presença do HPW na matriz polimérica foi confirmada pelas medidas de absorção na região do infravermelho e condutividade de prótons. O comportamento do grau de inchamento das membranas foi reduzido significativamente com o aumento do teor de HPW e DTPA. A permeabilidade ao etanol diminuiu com o aumento do teor de HPW e DTPA, mostrando-se menor que a obtida em Nafion<sup>®</sup> 117. A condutividade de prótons das membranas reticuladas foi da ordem de 10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup> e aumentou com o aumento do teor de HPW nas amostras com 4% de DTPA. A presença de interações específicas foi revelada pelos espectros de FTIR, realçando o potencial do uso de DTPA como agente de reticulação. As melhorias obtidas na estabilidade mecânica do material, em sua condutividade de prótons e permeabilidade ao etanol favorecem o emprego dessas membranas em células a combustível via etanol direto.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo apoio à realização deste Trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 ANIS, A.; BANTHIA, A.K.; BANDYOPADHYAY, S. Synthesis & characterization of PVA/STA composite polymer electrolyte membranes for fuel cell application. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 17, n. 5, p. 772-779, out. 2008.
- 2 TAN, A.T.; CARVALHO, L.M.; FILHO, F.G.R.; GOMES, A.S. Nanocomposite membranes based on sulfonated poly (etheretherketone) structured with modified silica for direct ethanol fuel cell. *Macromolecular Symposia*, v. 245-246, n. 1, p. 470-475, fev. 2007.

- 3 SONG, S.; TSIAKARAS, P. Recent Progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, n. 3-4, p. 187-193, mar. 2006.
- 4 KIRUBAKARAN, A. et al. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renew Sustain Energy Rev* (2009), doi:10.1016/j.rser.2009.04.004. *in press*.
- 5 YANG, C.-C.; LEE, Y.-J.; CHIU, S.-J.; LEE, K.-T.; CHIEN, W.-T.; LIN, C.-T.; HUANG, C.-A. Preparation of PVA/HAP composite polymer membrane for a direct ethanol fuel cell (DEFC). *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 38, n. 10, p. 1329-1337, out. 2008.
- 6 Wang ED et al., Poly (vinyl alcohol)/3-(trimethylammonium) propyl-functionalized silica hybrid membranes for alkaline direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010), doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.179. *in press*.
- 7 SONG, S.; ZHOU, W.; TIAN, J.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Ethanol Crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. *Journal of Power Sources*, v. 145, n. 2, p. 266-271, ago. 2005.
- 8 YANG, C.-C.; LIN, S.-J.; WU, G.-M. Study of ionic transport properties of alkaline poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, v. 92, n. 1, p. 251-255, jul. 2005.
- 9 MARTINELLI, A.; MATIC, A.; JACOBSSON, P.; BÖRJESSON, L.; NAVARRA, M. A.; FERNICOLA, A.; PANERO, S.; SCROSATI, B. Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes. *Solid State Ionics*, v. 177, n. 26-32, p. 2431-2435, out. 2006.
- 10 PIVOVAR, B.S.; WANG, Y.; CUSSLER, E.L. Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, v. 154, n. 2, p. 155-162, mar. 1999.
- 11 LIN, C.W.; THANGAMUTHU, R.; YANG, C.J. Proton-conducting membranes with high selectivity from phosphotungstic acid-doped poly (vinyl alcohol) for DMFC applications. *Journal of Membrane Science*, v. 253, n. 1-2, p. 23-31, mai. 2005.
- 12 KREUER, K.D. Proton conductivity: Materials and applications. *Chemistry of Materials*, v. 8, n. 3, p. 610-641, mar. 1996.
- 13 JANIK, M.J.; DAVIS, R.J.; NEUROCK, M. A first principles analysis of the location and affinity of protons in the secondary structure of phosphotungstic acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.108, n. 33, p. 12292-12300, jul. 2004.
- 14 HANEY, C.R.; BUEHLER, P.W.; GULATI, A. Synthesis and characterization of a novel DTPA polymerized hemoglobin based oxygen carrier. *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 1725, n. 3, p. 358-369, out. 2005.
- 15 U.S. Department of Health and Human Services. CDC Radiation Emergencies Fact Sheet – Diethylenetriamine pentaacetate (DTPA), out. 2006. Disponível em: < <http://emergency.cdc.gov/radiation/pdf/dtpa.pdf> > Acesso em: 25 jan. 2010.
- 16 GHOREYSHI, A.A.; FARHADPOUR, F.A.; SOLTANIEH, M; BANSAL, A. Transport of small polar molecules across nonporous polymeric membranes I. Experimental procedures and data analysis. *Journal of Membrane Science*, v. 211, n. 2, p. 215-234, jan. 2003.