

Determinação do grau de sulfonação do SPEEK por titulação

Marcela Carrera de Castro¹ & Jorge Trota Filho²

¹ Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

² Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

Correspondência: Marcela Carrera de Castro, Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. E-mail: decastro.marcela@gmail.com

Recebido: Março 17, 2023

Aceito: Abril 18, 2023

Publicado: Setembro 01, 2023

DOI: 10.14295/bjs.v2i9.358

URL: <https://doi.org/10.14295/bjs.v2i9.358>

Resumo

Polímeros termoplásticos aromáticos como o poli (éter-éter cetona) PEEK têm se mostrado muito promissores para a produção de membranas trocadoras de prótons (PEM), devido as suas propriedades. Estudos demonstram que polímeros modificados quimicamente podem apresentar características originais melhoradas. O processo de funcionalização por sulfonação é uma das estratégias de modificação de materiais poliméricos, que promove maior hidrofiliabilidade, melhor condutividade iônica, maior molhabilidade e melhor desempenho como PEM. O PEEK foi tratado com ácido sulfúrico, obtendo-se o SPEEK. O polímero foi titulado a fim de estudar seu grau de sulfonação (SD), avaliar sua relação com a capacidade de troca iônica (IEC) e sua potencial aplicação como PEM. Amostras de 0,3 g SPEEK foram imersas em solução de cloreto de sódio para a realização da troca protônica. Foram realizadas as titulações das soluções salinas com hidróxido de sódio e, através do volume obtido, foram obtidos sua IEC = 0,5435 meq g⁻¹ e seu SD = 0,61. Comprovou-se que a relação entre a massa de polímero, grau de sulfonação e capacidade de troca iônica pode ser modificada, em razão da otimização da quantidade disponível de polímero e que, tendo o conhecimento do SD do polímero é possível estimar a quantidade de base a ser consumida, que está relacionada quantidade de prótons oriundos do SPEEK e presentes na solução salina.

Palavras-chave: polímeros, PEEK, SPEEK, titulação, grau de sulfonação, capacidade de troca iônica, PEM.

Determination of SPEEK sulfonation degree by titration

Abstract

Aromatic thermoplastics polymers such as poly (ether-ether ketone) PEEK, have shown to be very promising for the production of proton exchange membranes, due to their characteristics. Studies demonstrate that chemically modified polymers can have improved original properties. The sulfonation functionalization process is one of the strategies for modifying polymeric materials, which promote greater hydrophilicity, better ionic conductivity, greater wettability and better performance as a proton exchange membrane. PEEK was treated with sulfuric acid, obtaining SPEEK. The polymer was titrated in order to study its degree of sulfonation (SD), evaluate its relationship with the ion exchange capacity (IEC) and its potential application as PEM. In order to investigate the sulfonation degree (DS) of SPEEK and evaluate its relationship with the polymer's ionic exchange capacity (IEC), 0.3 g SPEEK samples were immersed in a sodium chloride solution to carry out the proton exchange. The titrations of saline solutions were performed with sodium hydroxide and, through the volume obtained, its IEC = 0.5435 meq g⁻¹ and its SD = 0.6 were obtained. It was proved that the relationship between the polymer mass, degree of sulfonation and ion exchange capacity can be modified, due to the optimization of the available amount of polymer and that, having knowledge of the SD of the polymer, it is possible to estimate the amount of base to be consumed, which is related to the amount of protons coming from SPEEK and present in the saline solution.

Keywords: polymers, PEEK, SPEEK, titration, degree of sulfonation, ion exchange capacity, PEM.

1. Introdução

No início do século XIX, os materiais poliméricos foram descobertos e estes, eram tidos como materiais sintéticos coloidais. Porém, na realidade, eram macromoléculas com 10.000 ou mais átomos de carbono, ou seja, uma

molécula de grandes dimensões com partes repetidas ao longo do material. Estas moléculas continham pequenas unidades repetidas e, portanto, foram denominadas de polímeros, que vem do grego e significa “muitas partes”. Alguns polímeros são naturais, a base de plantas como a borracha, de origem animal como a lã e de macromoléculas insolúveis em água (Chen et al., 2020). Já outros, são sintéticos e podem ser aplicados em substituição aos materiais clássicos na confecção de peças, ferramentas, dentre outros. Estes polímeros sintéticos são denominados “polímeros de engenharia” (Mano, 2019).

Dentre os polímeros de engenharia, o poly ether-ether ketone (PEEK), em português (poli (éter-éter cetona)), é um termoplástico que possui boa resistência a solventes, excelentes propriedades mecânicas e alta estabilidade termo-oxidativa. A estrutura química aromática do PEEK sustenta as estabilidades térmicas e mecânicas (Yusoff et al., 2020).

O tratamento com ácido sulfúrico, especificamente, vem sendo utilizado para sua modificação química por sulfonação, via substituição eletrofílica. Produtos sulfonados apresentam características diferentes de sua cadeia homogênea original, como melhores condutividades iônicas, maior hidrofiliabilidade e molhabilidade. Esta última, refere-se às interações moleculares que surgem quando uma superfície sólida e um líquido, são postos em contato, sendo uma competição entre forças de coesão e adesivas que geram um ângulo de contato entre ambas as fases (Zaid; Lakhi, 2016). A Figura 9 exemplifica a estrutura química dos polímeros PEEK e SPEEK (poli (éter-éter cetona) sulfonado) durante uma reação de sulfonação.

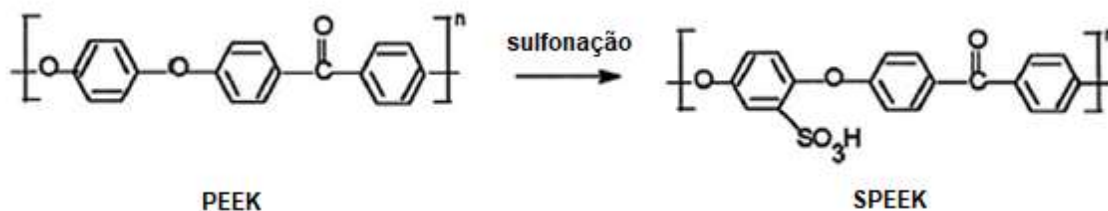


Figura 1. Estruturas químicas do PEEK e do SPEEK. Fonte: Autores, 2022.

As propriedades do SPEEK são determinadas pelo seu grau de sulfonação, que pode ser controlado através do tempo de reação, temperatura e concentração de ácido na reação de sulfonação. Espera-se que um SPEEK com maior grau de sulfonação tenha uma melhor condutividade de prótons, no entanto, as propriedades mecânicas e térmicas podem ser afetadas de forma negativa (Barreto et al., 2007; Heo et al., 2013; Gao et al., 2018).

Estudos afirmam que membranas de SPEEK podem operar como célula a combustível com tempo de vida superior a 3.000 h. Tendo em vista as características apresentadas, o SPEEK é um bom candidato a substituir o Nafion[®] na produção de membranas poliméricas trocadoras de prótons (PEM) para serem aplicadas, por exemplo, como em pilhas a combustível de membranas trocadoras de prótons (PEMFC) (Kumar et al., 2014; Trindade, 2015; Gao et al., 2018; Changkhamchom; Sirivat, 2019).

A membrana trocadora de prótons polimérica pode ser definida como sendo um meio filtrante ou barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (Habert et al., 2006). Especificamente, as membranas poliméricas possuem uma diversidade de aplicações. Para os processos no tratamento de efluentes aquosos, as membranas são empregadas como meio de separação, seja em separação de fases ou como finalização do processo de tratamento (Souto et al., 2005).

Processos com membranas, para os quais a diferença de pressão é a força motriz, têm sido utilizadas para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular, soluções aquosas. Em função da natureza e do tipo de solutos e da diferença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (Souto et al., 2005).

O mundo atual é marcado pelo uso massivo de fontes de energia oriundas de combustíveis fósseis, cujas emissões são ricas em “gases do efeito estufa”, que impactam negativamente o meio ambiente. Com isso, a demanda por meios alternativos de fontes energéticas eficientes, que gerem energia de forma mais limpa e sustentável, vem crescendo exponencialmente. Neste contexto, a utilização de membranas do tipo PEM e sua aplicação como pilhas a combustíveis (PaCs) apresenta-se como uma fonte promissora de geração de energia, podendo ser aplicadas, por

exemplo, como meio alternativo aos motores à combustão (Hickner et al., 2004).

Em 1960, foi desenvolvida a primeira PEMFC, que empregava um eletrólito sólido para separar o combustível do oxidante. Esta apresentava muitas desvantagens, pois era de custo elevado e possuía pouco tempo de vida, devido à rápida degradação de sua membrana polimérica, que era constituída pelo copolímero poliestireno-divinilbenzeno sulfonado. O interesse em membranas do tipo PEM foi evidenciado nesta mesma época, marcado pelo início da produção do Nafion[®] pela Dupont[™] (Hickner et al., 2004).

A PEM, através da condução de prótons, permite que a corrente protônica passe através da membrana da pilha e sendo isolante para a passagem de corrente de elétrons, os obrigando a circularem no circuito externo para produzir a energia elétrica, gerada através da reação de combustão hidrogênio (Trindade, 2015).

A produção de PEMFCs em larga escala depende de uma redução de custos das matérias-primas utilizadas para a sua fabricação. Neste sentido, o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos, isto é, membranas poliméricas capazes de conduzir prótons e permitir que a corrente elétrica alimente dispositivos eletroeletrônicos, especialmente para aplicações nos setores automotivos e de geração estacionária, vem sendo muito explorado (Williams, 2004).

Para que haja um fluxo de prótons adequado as membranas devem possuir um determinado grau de hidratação, de forma que não desidratem e que não haja a inundação do catodo, diminuindo o desempenho como PEM. O transporte de íons H^+ , a nível molecular, ocorre através dos volumes livres entre as cadeias poliméricas das membranas, através do mecanismo de “saltos” (mecanismo de Grotthuss), sendo que a água é o veículo para as cargas protônicas, promovendo o arraste eletromótico através dos grupos sulfônicos, similar à difusão (Trindade, 2015). A Figura 2 apresenta o esquema simplificado do mecanismo de saltos.

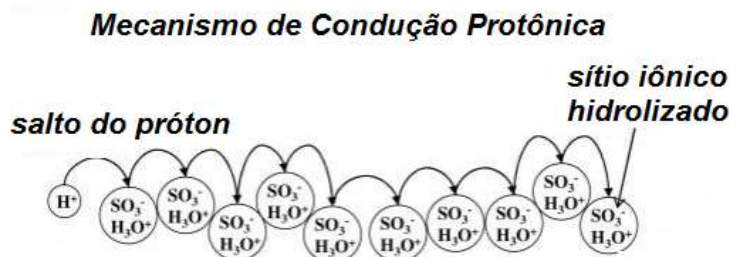


Figura 2. Representação simplificada do mecanismo de saltos de Grotthuss. Fonte: Adaptada de Trindade, 2015.

A determinação do grau de sulfonação, que está relacionado à quantidade de grupos sulfônicos presentes, é fundamental para se relacionar as propriedades químicas, mecânicas, térmicas e elétricas das membranas de SPEEK produzidas. Uma das maneiras mais usuais para se determinar o grau de sulfonação é através da metodologia de titulação de uma solução com uma base em concentração diluída. Essa solução a ser titulada é obtida pela troca iônica entre a membrana e uma solução salina de cloreto de sódio (Trindade, 2015; Marrero et al., 2017).

O estudo teve por objetivo a sulfonação do polímero PEEK e preparação de amostras de SPEEK para aplicação da técnica de titulação, a fim de avaliar o grau de sulfonação (DS), a capacidade de troca iônica (IEC) e a potencial aplicação do SPEEK como membranas do tipo PEM. Foi avaliada a validade de utilização da expressão de determinação do grau de sulfonação para uma massa de amostra diferente do que é referenciada na literatura.

2. Material e Métodos

2.1 Sulfonação do PEEK

10 g de PEEK em pellets (Victrex[®] 450 G) foram dissolvidos em 200 mL de ácido sulfúrico concentrado em atmosfera de nitrogênio, sob agitação, a 60 °C por 9 h. A solução obtida foi vertida em água destilada gelada, para a precipitação do SPEEK e este foi separado, lavado sucessivas vezes com água e seco em estufa à vácuo a 70 °C por 24 h (Marrero et al., 2017). A Figura 3 apresenta o aspecto do SPEEK obtido a partir da sulfonação do PEEK.

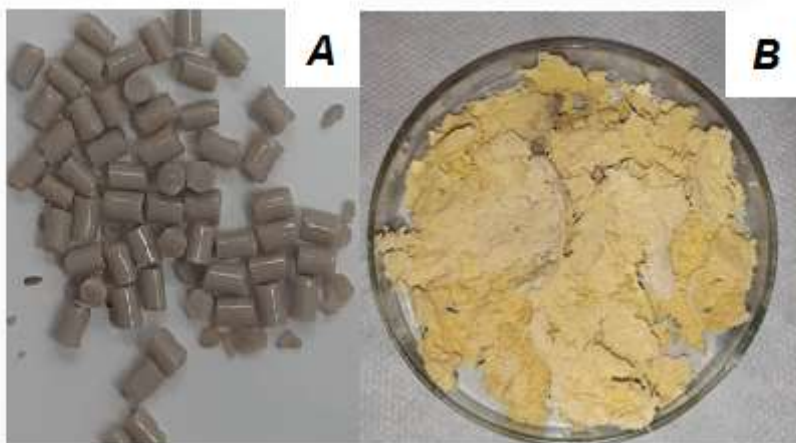


Figura 3. (A) PEEK e (B) SPEEK após a sulfonação e secagem em estufa a vácuo. Fonte: Autores, 2022.

Conforme sugerido no trabalho de Marrero et al. (2017), foi realizada a titulação do SPEEK puro a fim de avaliar o grau de sulfonação (DS) do SPEEK. Assim através da titulação é possível obter a capacidade de troca iônica (IEC) do polímero através da equação 1, a seguir:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{M_{SPEEK}} \quad (1)$$

ONDE:

IEC – capacidade de troca iônica, eq·g⁻¹;

V_{NaOH} – volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação, mL;

M_{NaOH} – molaridade da solução de hidróxido de sódio utilizada na titulação, mol·L⁻¹;

M_{SPEEK} – massa molecular da unidade monomérica do polímero sulfonado, 368 g·mol⁻¹.

A partir o valor de IEC calculado pela equação 1, transforma-se em meq·g⁻¹ o resultado para se substituir na equação 2 que será utilizada para se determinar o grau de sulfonação do SPEEK.

$$SD = \frac{M_p \times IEC}{1000 - M_{SO_3H} \times IEC} \quad (2)$$

ONDE:

SD – grau de sulfonação;

M_p – massa da unidade monomérica do polímero, neste caso, o PEEK, 288 g·mol⁻¹;

IEC – capacidade de troca iônica, meq·g⁻¹;

M_{SO_{3H}} – massa do grupo sulfônico presente na estrutura do polímero, 80 g·mol⁻¹.

1000 – fator relacionado a uma massa de 1 g de SPEEK.

2.2 Titulação do SPEEK

Com o intuito de se obter um melhor aproveitamento da massa de polímero sulfonado, o procedimento de determinação do grau de sulfonação a partir da titulação foi realizado utilizando-se três amostras cada uma com uma massa de 0,3 g de polímero seco em estufa a vácuo. Antes de efetuar a troca iônica, as amostras de SPEEK foram lavadas por cinco vezes em uma solução de NaCl 0,2 M. Após a lavagem cada uma das amostras foi colocada em um Becker de 100 mL sendo adicionado 50 ml da solução de NaCl 0,2 M. As três amostras do polímero SPEEK foram mantidas em contato com a solução de NaCl sob agitação por 24 h. Para a realização da troca iônica a massa

total de polímero SPEEK utilizada foi de 0,9 g, ou seja, foram utilizadas 3 amostras com massa de 0,3 g de SPEEK. A titulação foi realizada com uma solução de NaOH 0,2 M, utilizando-se uma bureta de 50 mL. Foram realizadas três titulações e, em cada titulação, foi consumido 1 mL de base, demonstrando a alta repetibilidade dos resultados. Como a amostra do polímero foi alterada, foi necessário modificar a equação 2 de forma a contemplar a nova massa da amostra, ou seja, de 0,3 g de SPEEK, conforme pode ser observado na equação 3, abaixo.

$$SD = \frac{M_p \times IEC}{300 - M_{SO_3H} \times IEC} \quad (3)$$

ONDE:

SD – grau de sulfonação;

M_p – massa da unidade monomérica do polímero, neste caso, o PEEK, 288 g mol^{-1} ;

IEC – capacidade de troca iônica, meq g^{-1} ;

M_{SO_3H} – massa do grupo sulfônico presente na estrutura do polímero, 80 g mol^{-1} .

300 – fator relacionado a uma massa de 0,3 g de SPEEK.

Para a determinação do grau de sulfonação (SD) por titulação, utilizando uma bureta de 50 mL para as três amostras ensaiadas, foram utilizadas as equações 1 e 3. A solução de hidróxido de sódio a ser utilizada no processo de titulação tem a mesma concentração da solução de cloreto de sódio utilizada no processo de troca iônica, ou seja, 0,2 M.

3. Resultados e Discussão

Foi utilizado o volume de 1 mL da solução de hidróxido de sódio 0,2 M para cada uma das titulações das 3 soluções obtidas a partir da troca iônica durante 24 h entre a massa de SPEEK e a solução salina de cloreto de sódio 0,2 M. Desta forma os resultados apresentaram uma grande repetibilidade. Assim, o cálculo da IEC e do SD a partir das equações 1 e 3 deveria levar em conta apenas o volume de 1 mL. Os resultados são apresentados a seguir:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{M_{SPEEK}} \quad (1)$$

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{M_{SPEEK}} = \frac{1 \times 0,2}{368} = 0,0005435 \frac{\text{eq}}{\text{g}} = 0,5435 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

$$SD = \frac{M_p \times IEC}{300 - M_{SO_3H} \times IEC} \quad (3)$$

$$SD = \frac{288 \times 0,5435}{300 - 80 \times 0,5435} = \frac{152,53}{256,52} = 0,61$$

O grau de sulfonação obtido por titulação conforme resultados foi de 61 % (0,61), o que se mostra em concordância com a metodologia realizada que relaciona diretamente o tempo de reação com o grau de sulfonação empregado ao polímero.

Para confirmação da validade dos nossos resultados, foi observado no estudo de Marrero et al. (2017) similaridade relatada, com a obtenção graus de sulfonação de 50 % e de 63 % para capacidades de troca iônica de $1,52 \text{ meq g}^{-1}$ e $1,87 \text{ meq g}^{-1}$, respectivamente. Para confirmação das unidades das variáveis foram calculados os graus de sulfonação a partir dos valores de capacidade de troca iônica utilizando a equação 2.

Cálculo para SD de 0,5 ou 50 %:

$$SD = \frac{M_p \times IEC}{1000 - M_{SO_3H} \times IEC} = \frac{288 \times IEC}{1000 - 80 \times IEC} = 0,5$$

Cálculo para SD de 0,63 ou 63 %:

$$SD = \frac{M_p \times IEC}{1000 - M_{SO_3H} \times IEC} = \frac{288 \times IEC}{1000 - 80 \times IEC} = 0,63$$

A partir do grau de sulfonação e a IEC é possível traçar uma relação linear entre essas variáveis evidenciada na (Figura 4) a seguir.

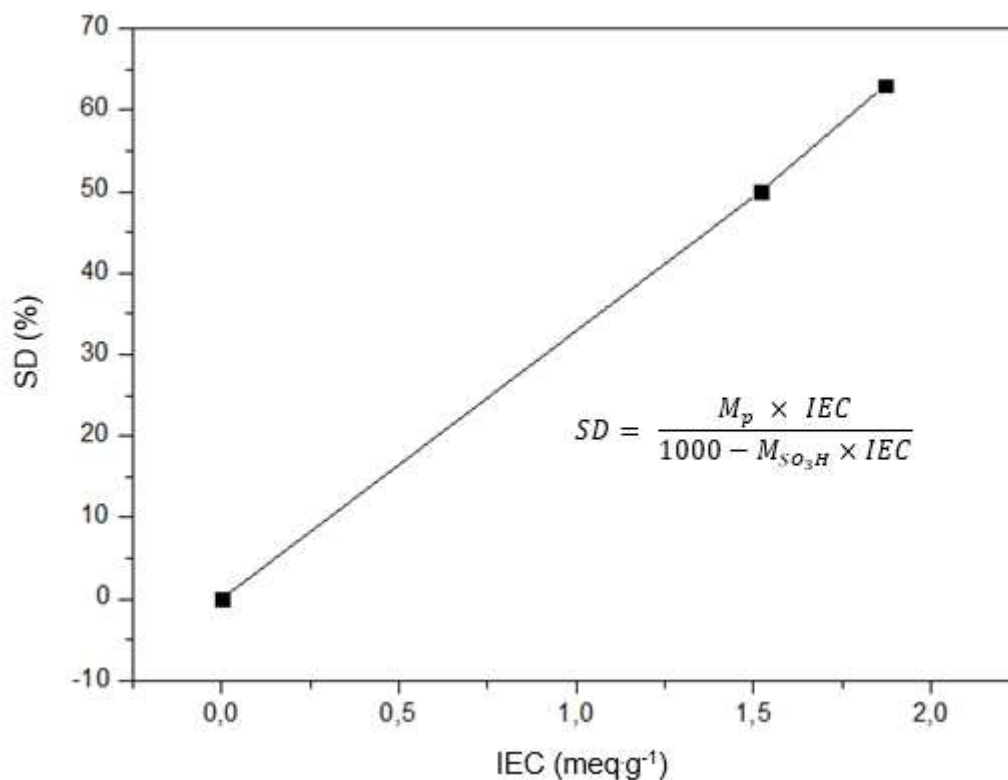


Figura 4. IEC x SD % (grau de sulfonação %) para uma massa de 1 g de PEEK. Fonte: Autores, 2023.

Como, no trabalho acima citado, na titulação do polímero sulfonado foi utilizada a massa de 1 g de SPEEK, para a previsão dos volumes de hidróxido de sódio 0,2 M consumidos, referentes aos graus de sulfonação de 0,63 (63 %) e 0,50 (50 %), foram realizados os seguintes cálculos utilizando as equações 1.

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{M_{SPEEK}} \quad (1)$$

$$1,87 \times 10^{-3} = \frac{V_{NaOH} \times 0,2}{368}$$

$$V_{NaOH} = \frac{1,87 \times 10^{-3} \times 368}{0,2} = 3,44 \text{ mL}$$

A partir da equação 1 é possível determinar o volume de hidróxido de sódio para o grau de sulfonação de 50 %, onde se tem IEC de 1,52 meq·g⁻¹, tem-se:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{M_{SPEEK}} \quad (1)$$

$$1,52 \times 10^{-3} = \frac{V_{NaOH} \times 0,2}{368}$$

$$V_{NaOH} = \frac{1,52 \times 10^{-3} \times 368}{0,2} = 2,80 \text{ mL}$$

Assim, é possível determinar o volume necessário para a titulação, caso a massa a utilizada fosse de 1 g ao invés de 0,3 g de SPEEK, para o grau de sulfonação de 61 % por titulação. Utilizando as equações 1 e 2 é possível determinar o volume que seria necessário de hidróxido de sódio 0,2 M para neutralizar a solução mencionada anteriormente.

$$SD = \frac{M_p \times IEC}{1000 - M_{SO_3H} \times IEC} \quad (1)$$

$$0,61 = \frac{288 \times IEC}{1000 - 80 \times IEC}$$

$$IEC = 1,81 \frac{meq}{g}$$

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{M_{SPEEK}} \quad (2)$$

$$1,81 \times 10^{-3} = \frac{V_{NaOH} \times 0,2}{368}$$

$$V_{NaOH} = \frac{1,81 \times 10^{-3} \times 368}{0,2} = 3,3 \text{ mL}$$

Desta forma, para uma massa de se uma massa de 1 g de SPEEK sintetizado neste trabalho, o volume de hidróxido de sódio a 0,2 M necessário para neutralizar a solução seria de 3,3 mL.

4. Conclusões

A relação entre a massa de polímero, grau de sulfonação e capacidade de troca iônica pode ser modificada em razão da otimização da quantidade disponível de polímero. A quantidade de volume a ser utilizada da solução de hidróxido de sódio para a neutralização dos prótons presentes na estrutura do polímero sulfonado pode ser estimada pelas equações apresentadas, caso já se conheça o grau de sulfonação do SPEEK. A equação para a determinação do grau de sulfonação do polímero que utiliza uma massa de apenas 0,3 g se mostrou válida.

5. Agradecimentos

A Universidade do Estado do Rio de Janeiro e ao Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil.

6. Contribuições dos autores

Jorge Trota Filho: orientador, desenvolvimento experimental e análise dos resultados, escrita do estudo. *Marcela Carrera de Castro*: desenvolvimento experimental e análise dos resultados, revisora do manuscrito e submissão do estudo ao periódico.

7. Conflitos de interesses

Não há conflitos de interesses.

8. Aprovação ética

Não aplicável.

9. Referências

- Barreto, E. G., Fiuza, R. A., Catão, R. S., Pepe, Y., José, N. M., & Boaventura, J. S. (2007). Caracterização de membranas poliméricas obtidas a partir do S-PEEK para aplicação em células combustíveis do tipo PEM. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, Paraíba. <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/642.pdf>
- Changkhamchom, S., & Sirivat, A. (2019). Sulfonated (graphene oxide/poly (ether ketone ether sulfone) (S-GO/S-PEKES) composite proton exchange membrane with high proton conductivity for direct methanol fuel cell. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 1900-1913. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1587770>
- Chen, C.-C.; Dai, L., Ma, L., & Guo, R.-T. (2020). Enzymatic degradation of plant biomass and synthetic polymers. *Nature Reviews Chemistry*, 4, 114-126. <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0163-6>
- Gao, S., Chen, X., Xu, H., Luo, T., Ouadah, A., Fang, Z., Li, Y., Wang, R., Jing, C., & Zhu, C (2018). Sulfonated graphene oxide-doped proton conductive membranes based on polymer blends of highly sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfonated polybenzimidazole. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(37). <https://doi.org/10.1002/app.46547>
- Habert, A. C., Borges, C. P., & Nobrega, R. (2013). *Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.
- Heo Y., Im, H., & Kim, J. (2013). The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 425-426, 11-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.019>
- Hickner, M. A, Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R., & Mcgrath J. E. (2004). Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chemical Reviews*, 104, 4587-4612. <https://doi.org/10.1021/cr020711a>
- Kumar, R. Mamlouk, M., & Scott, K. (2014). Sulfonated polyether ether ketone – sulfonated graphene oxide composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 617-623. <https://doi.org/10.1039/C3RA42390E>
- Mano, E. B. (2019). *Polímeros como materiais de engenharia*. 8ª reimpressão. São Paulo: Edgard Blücher.
- Marrero, J. C., Gomes, A. S., Hui, W. S., Filho, J. C. D., & Oliveira, V. S. (2017). Sulfonation degree effect on ion-conducting SPEEK-titanium oxide membranes properties. *Polímeros*, 27(3), 189-194. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.07216>
- Souto, K. M., Silva, A. A., Silva, A. A., Carvalho, L. H., Costa, A. C. F. M., & Lira, H. (2005). Classificação de membranas cerâmicas e poliméricas quanto à faixa de porosidade utilizando um sistema de separação óleo/água em escala de laboratório. *Revista Matéria*, 10(3), 437-446. <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10680/>
- Trindade, L. G (2015). 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, RS, Brasil.

Williams, M. C. *Fuel Cell Handbook. U.S.* (2004). 7th edition. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. Morgantown. <https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/FCHandbook7.pdf>

Yusoff, Y. N., Loh, K. S., Wong, W. Y., Daud, W. R. W., & Lee, T. K. (2020). Sulfonated graphene oxide as an inorganic filler in promoting the properties of a polybenzimidazole membrane as a high temperature proton exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 27510-27526. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.026>

Zaidi, S. M. J., & Lakhi, K. S. (2016). Sulfonated Aromatic Polymer. In: Drioli, E., Giorno, L. (eds). *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_560

Copyrights

Copyright for this article is retained by the author(s), with first publication rights granted to the journal.

This is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).