



REVISTA

Naval e Oceânica

<https://www.e-publicacoes.uerj.br/index.php/rno>

ESTUDO DA SORÇÃO EM ÁGUA E SOLUÇÃO DE ETANOL (20%) DE MEMBRANAS HÍBRIDAS DE SPEEK/SÍLICA

*Study of Sorption in Water and 20% Ethanol Solution of SPEEK/Silica
Hybrid Membranes*

Denison Costa da Silva¹, Florêncio Gomes de Ramos Filho^{2,*}

Recebido em: 13 nov. 2025 | Aceito em: 14 nov. 2025

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Uerj), Rio de Janeiro, Brasil.

²Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Uerj), Rio de Janeiro, Brasil.

* Autor correspondente: florencio.filho@uerj.br

* Autor correspondente: denisoncs@yahoo.com.br



RESUMO

As Células a Combustível (FCs) são dispositivos eletroquímicos capazes de converter diretamente a energia química de um combustível em energia elétrica de forma contínua, desde que haja fornecimento constante de reagentes, funcionando de maneira semelhante a uma bateria recarregável. O princípio de operação baseia-se em reações redox, sendo o hidrogênio o combustível mais amplamente utilizado, principalmente nas chamadas FCs de membrana de troca protônica. Partículas inorgânicas quando incorporada em uma membrana polimérica condutora de prótons podem proporcionar redução da permeabilidade a álcool, inchamento e aumento de propriedades mecânicas. O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência do teor de sílica na sorção medido pelo grau de inchamento em água e álcool das membranas híbridas SPEEK/sílica obtidas pelo processo sol-gel *in situ*. O teor de sílica incorporado foi 2, 4 e 6%. A sorção de água e etanol (solução 20%) foram estudadas por inchamento em 40, 50, 70 e 80°C. As membranas apresentaram maior inchamento quando testadas em solução de etanol. No entanto, o grau de inchamento em água e solução de etanol diminuiu com o teor de sílica incorporado, evidenciando a formação de reticulação. Assim, membranas híbridas *in situ* foram obtidas com provável formação de reticulação.

Palavras-chave: Membranas híbridas, Célula a Combustível, Processo Sol-gel, SPEEK e Sílica.

ABSTRACT

Fuel Cells (FCs) are electrochemical devices capable of continuously converting the chemical energy of a fuel into electrical energy, as long as a constant supply of reactants is available, functioning similarly to a rechargeable battery. The operating principle is based on redox reactions, with hydrogen being the most widely used fuel, particularly in proton exchange membrane fuel cells. Inorganic particles, when incorporated into a proton-conducting polymeric membrane, can reduce alcohol permeability, swelling, and enhance mechanical properties. This study aimed to evaluate the influence of silica content on the water and alcohol sorption of SPEEK/silica hybrid membranes obtained via the *in situ* sol-gel process. The incorporated silica content was 2%, 4%, and 6%. Water and ethanol (20% solution) sorption were studied through swelling at 40, 50, 70, and 80°C. The membranes exhibited greater swelling when tested in ethanol solution. However, the degree of swelling in water and ethanol solution decreased with increasing silica content, indicating the formation of crosslinking. Thus, *in situ* hybrid membranes were obtained with probable crosslinking formation.

Keywords: Hybrid membranes, Fuel cell, Sol-gel process, SPEEK, and Silica.

1 INTRODUÇÃO

Célula a Combustível (FC - *Fuel cell*) constitui uma das tecnologias de grande potencial para uso na geração de energia limpa e para alcançar a independência do petróleo. A FC é capaz de produzir energia com alta eficiência, baixo nível de emissão de poluentes, baixo nível de ruído e baixo custo de manutenção. Ela pode ser definida como um dispositivo eletroquímico que transforma continuamente a energia química de uma reação de oxidação diretamente em energia elétrica (e algum calor), desde que lhe seja fornecido o combustível e o oxidante (Andujar, 2009; Grand, 2003).

Em uma FC típica, o combustível pode ser o gás natural, o hidrogênio, o metanol, o etanol e o agente oxidante pode ser o gás oxigênio ou o ar. O hidrogênio é o combustível mais indicado para FC. No entanto, seu armazenamento exige cuidados especiais. Além disso, a utilização desse combustível requer o desenvolvimento de um oneroso sistema de obtenção, distribuição e estocagem. Algumas alternativas são empregadas para contornar esse problema, como a utilização de FCs com reformador (dispositivos onde ocorre a reforma catalítica do combustível em hidrogênio). Com os reformadores, as FCs podem ser alimentadas com outros combustíveis mais amigáveis (hidrocarbonetos, metanol, etanol, etc.). Porém, a FC torna-se muito volumosa, dificultando o seu uso em dispositivos portáteis (Grand, 2003).

Álcoois como etanol ou metanol são facilmente oxidados em ligas catalíticas e possuem significativa eletroatividade. Em célula a combustível com alimentação direta de álcool (DAFC), o etanol é eletroquimicamente oxidados sem a utilização de reformadores. Assim, a DAFC é um dos sistemas mais promissores em termos de modo de operação e aplicação como fonte de energia portátil, viabilizando o uso de FCs em telefone celular, lap top etc. Adicionalmente, esses combustíveis são fáceis de manusear (não necessitando de estocagem especial) são provenientes de várias fontes (gás natural, carvão ou biomassa) e são biodegradáveis (Silva et al., 2006).

As membranas poliméricas utilizadas na DAFC devem possuir elevada condutividade protônica (cerca de 10^{-2} S/cm), baixa permeabilidade a álcoois (etanol e metanol) e boa estabilidade mecânica e química durante a operação da FC (Karthikeyan et al., 2005). Atualmente, as membranas poliméricas comumente usadas em FC são as membranas de polímeros perfluorsulfônicos, especialmente o NafionTM. Esse polímero combina as requeridas estabilidades químicas, eletroquímicas e mecânicas com a alta condutividade de prótons ($\geq 10^{-2}$ Scm⁻¹), sendo um padrão de referência com o qual novos materiais são

comparados. Contudo, Nafion não é apropriado para o uso em DAFC devido a sua alta permeabilidade a álcoois e água. Sabe-se que o fluxo de combustível (álcoois) através da membrana pode reduzir a eficiência da DAFC. Outra desvantagem crucial dessas membranas é o alto custo, que impede sua utilização em larga escala (Celso, 2007).

Muitos esforços têm sido feitos na busca por membranas condutoras de prótons alternativas ao Nafion (Savado, 1998; Rikakawa, 2000). Os hidrocarbonetos (não-perfluorados) são um dos mais promissores materiais para obtenção de membranas condutoras de prótons de alto desempenho, para substituição do Nafion. O baixo custo desses polímeros é o principal atrativo à pesquisa de sua utilização em membranas condutoras de prótons, além da busca pela superação das limitações impostas pelo Nafion para aplicações em células diretamente alimentadas a álcoois (Savado, 2004). Muitos promissores polímeros aromáticos termoplásticos, como o polio(éter cetona) (PEK), poli(éter éter cetona) (PEEK) e polibenzimidazol (PBI) têm excelente estabilidade química, mecânica e termo-oxidativa, além do baixo custo (Bae et al., 2002; Kaliaquine et al., 2003). Para alcançar a próton condução, grupos sulfônicos ($-SO_3H$) são presos às cadeias desses polímeros aromáticos através do processo de sulfonação (Shibuya & Porter, 1992).

Contudo, o aumento no grau de sulfonação (GS) do SPEEK, embora beneficie a condutividade protônica, resulta em efeitos colaterais como elevada permeabilidade a metanol e etanol, alto grau de inchamento hídrico e queda das propriedades mecânicas em temperaturas mais elevadas. Para contornar essas limitações, abordagens como a formação de membranas compósitas ácido-base ou a reticulação química do SPEEK têm sido estudadas. Essas estratégias melhoram a seletividade e resistência mecânica da membrana, mas, ao utilizarem grupos sulfônicos para reticulação, comprometem a densidade de sítios condutores de prótons, reduzindo a condutividade (Chen et al., 2007).

A introdução de cargas inorgânicas — como sílica, zircônia e titânio — em escala nano ou microestrutural tem emergido como uma estratégia eficiente para melhorar a performance global dessas membranas (Colicchio et al., 2009; Sgreccia et al., 2009; Alves Rosa et al., 2008). A incorporação *in situ* dessas partículas durante o processo de formação da membrana altera a morfologia de separação de fases entre domínios hidrofóbicos e hidrofílicos, criando canais mais eficientes para o transporte de prótons e inibindo o inchamento excessivo da matriz polimérica. O método sol-gel, utilizando precursores como o tetraetoxisilano (TEOS), permite a formação controlada de nanopartículas de sílica dentro da matriz de SPEEK, promovendo o efeito de pseudo-reticulação física, sem comprometer a concentração de grupos sulfonados ativos (Colicchio et al., 2009; Alves Rosa et al., 2008).

Assim, o desenvolvimento de membranas híbridas com sílica obtida por sol-gel *in situ* representa uma promissora via para a superação das limitações do SPEEK puro, combinando condutividade elevada, resistência mecânica, e seletividade aprimorada para uso eficiente em células a combustível alimentadas por álcoois.

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver e caracterizar membranas híbridas poliméricas baseadas em SPEEK e sílica obtida *in situ* via processo sol-gel, visando aplicações em células a combustível alimentadas por álcoois (etanol e metanol), com foco na melhoria de propriedades mecânicas, estabilidade térmica, seletividade e condutividade protônica, a um custo competitivo em relação às membranas comerciais à base de Nafion®. O objetivo específico foi avaliar a influência da incorporação de diferentes teores de sílica na sorção ao etanol/metanol e de água das membranas híbridas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção das membranas SPEEK/sílica: processo *in situ*

As membranas híbridas SPEEK/sílica foram obtidas por meio da rota *in situ* utilizando o precursor tetraetilortossilicato (TEOS). Inicialmente, preparou-se uma solução polimérica contendo 10 a 20% em massa de SPEEK dissolvido em N-metil-2-pirrolidinona (NMP). A solução foi filtrada a vácuo para remoção de impurezas e posterior homogeneização.

Para a etapa de formação da fase inorgânica, adicionou-se 0,25 mol de TEOS por mol de grupo sulfonado presente na matriz polimérica, além de 4,5 mol de água por mol de TEOS, proporção esta recomendada para promover hidrólise completa do precursor. Essa relação de TEOS e água foi usada para obtenção de 2% de partículas inorgânica incorporada à matriz polimérica. Para os teores de 4 foram usados 0,5 mol de TEOS e 9 mol de água. Para os teores de 4% foram usados 0,75 mol de TEOS e 13,5 mol de água. A mistura foi mantida sob agitação constante a 50 °C por 2 horas, favorecendo as reações de hidrólise e início da policondensação. Em seguida, a solução foi vazada sobre placas de vidro mantidas em estufa a 50 °C, permitindo a formação do filme e a progressão da reação sol-gel. Após a gelificação

inicial, as membranas foram transferidas para uma estufa a vácuo (70 °C) por três dias, assegurando a remoção de solventes residuais e a conclusão da secagem.

2.2. Sorção em água e solução e etanol

A capacidade de sorção das membranas foi avaliada por imersão das amostras em água deionizada e em solução aquosa de etanol a 20% (m/m), em temperaturas variando entre 40 e 90 °C. Antes do ensaio, as amostras foram secas em estufa a vácuo (70 °C por 72 horas) e o peso seco (PS) foi registrado com balança analítica. Após a imersão por 24 horas, as amostras foram rapidamente secas com papel absorvente e novamente pesadas (peso úmido, PU).

A taxa de sorção foi calculada pela equação 1:

$$\text{Teor de água e solução de álcool} = (PU - PS)/PS \times 100\% \quad (1)$$

Este método permite avaliar a sorção das membranas em meio hidrofílico e alcoólico, sendo particularmente relevante em aplicações com combustíveis líquidos como etanol ou metanol.

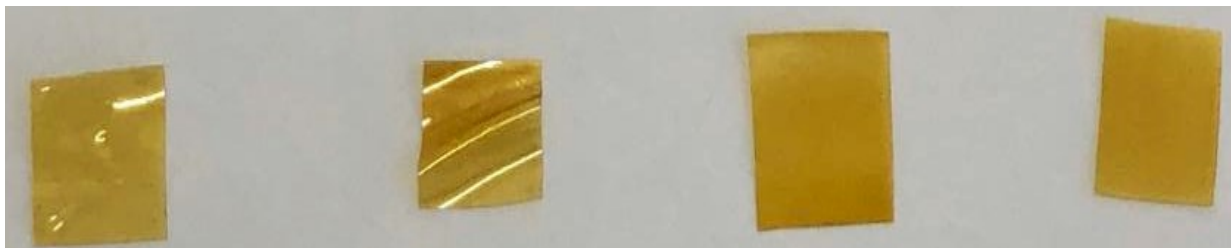
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Membranas SPEEK/sílica obtidas pelo processo *in situ*

As membranas híbridas foram obtidas. Como mostrado na Figura 1, de uma maneira geral, partindo de uma análise visual, as membranas obtidas com sílica pelo método *in situ* apresentaram boa dispersão mesmo para o teor de 6%, tornando mais opaca com o aumento do teor de sílica. Isso indica que as partículas de sílica foram formadas na matriz poliméricas.

Figura 1. Fotografias das membranas obtidas.

- a) SPEEK
SPEEK+6%SiO₂
- b) SPEEK+2%SiO₂
- c) SPEEK+4%SiO₂
- d)

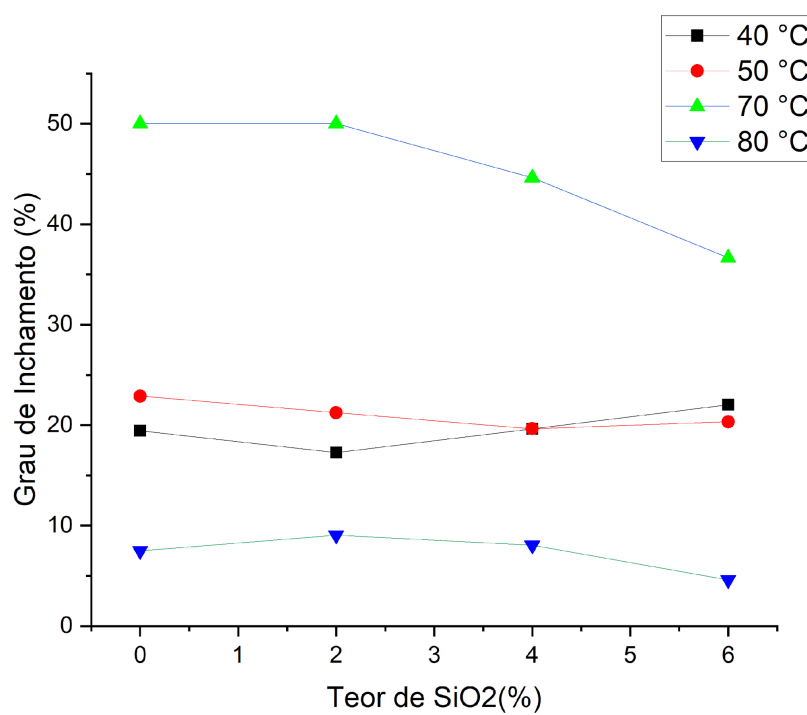


Fonte: Autoria própria (2025)

3.2. Sorção em água e em solução de etanol a 20%

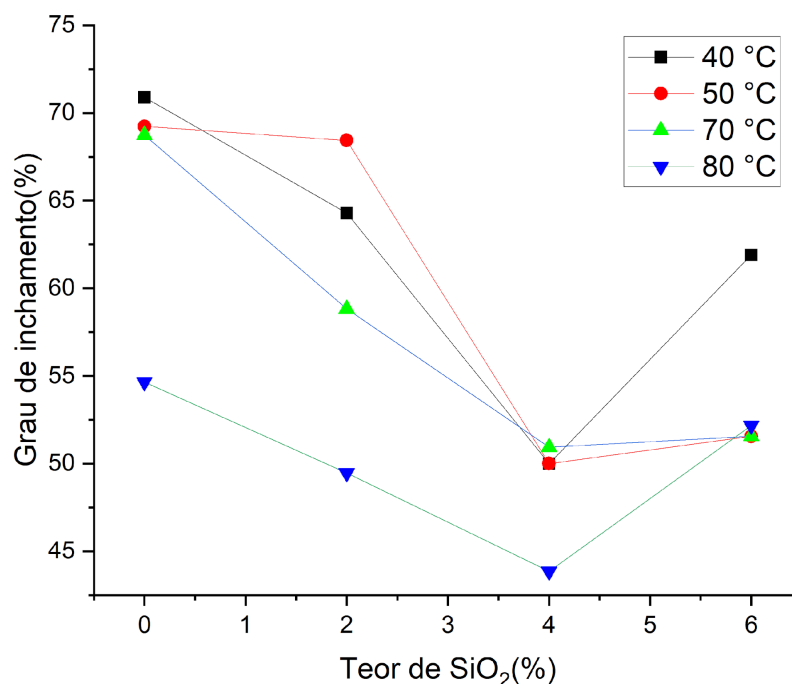
A água tem um papel importante na condução de prótons das membranas. Porém, o teor de água na membrana não pode atingir valores elevados, pois pode comprometer sua estabilidade mecânica e dimensional. Quando a membrana tem o propósito de ser usada em célula combustível com alimentação direta de etanol, torna-se também necessário ter a preocupação com o teor de etanol sorvido pela membrana (Wu et al., 2006). A Figura 2 apresenta o resultado do grau de inchamento das membranas em água e Figura 3 em solução de etanol a 20%, ambas na faixa de temperatura de 40 a 80°C. Pode-se observar que o grau de inchamento das membranas foi melhor quando para solução de etanol a 20%. No entanto, para ambos os casos, o grau de inchamento diminuiu com o teor de sílica incorporado, principalmente para solução de etanol, evidenciando a formação de reticulação.

Figura 2 - Grau de inchamento das membranas em água em função do teor de sílica e temperatura.



Fonte: Autoria própria (2025)

Figura 3 - Grau de inchamento das membranas em solução de etanol 20% em função do teor de sílica e temperatura.



Fonte: Autoria própria (2025)

4 CONCLUSÕES

As membranas de SPEEK/Sílica foram obtidas *in situ* via processo sol-gel com aspecto visual de distribuição homogenia das partículas inorgânicas, apresentando aumento da opacidade com a aumento do teor de sílica. A diminuição do grau de inchamento em água e solução de etanol com o teor de sílica incorporado, evidenciou a formação de reticulação. Esses resultados iniciais indicam que houve a formação de uma rede inorgânica reticulado tridimensionalmente na matriz do SPEEK.

REFERÊNCIAS

ALVES ROSA, M.; SANHUEZA, C. S. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; BRIOIS, V.

Stimuli-responsive controlled growth of mono- and bidimensional particles from basic zirconium sulfate hydrosols. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, p. 9006–9012, 2008.

DOI: <https://doi.org/10.1021/jp803039p>.

ALVES ROSA, M. A.; SANTOS, E. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.

Zirconia foams prepared by integration of the sol-gel method and dual soft template techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 4786–4789, 2008.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.027>.

ANDUJAR, J. M.; SEGURA, F.

Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 2309–2322, 2009.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.03.015>.

BAE, J.-M. et al.

Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells. *Solid State Ionics*, v. 147, p. 189–194, 2002.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00011-5).

CELISO, F.

Desenvolvimento de membranas poliméricas para células a combustível baseadas em poli(éter éter cetona) sulfonado contendo derivados do benzoimidazol e ácido fosfotungstico. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CHEN, J.; MAEKAWA, Y.; ASANO, M.; YOSHIDA, M.

Double crosslinked polyetheretherketone-based polymer electrolyte membranes prepared by radiation and thermal crosslinking techniques. *Polymer*, v. 48, p. 6002–6009, 2007.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.005>.

COLICCHIO, I. et al.

Influence of the silica content in SPEEK–silica membranes prepared from the sol–gel process of polyethoxysiloxane: Morphology and proton mobility. *Journal of Membrane Science*, v. 337, p. 125–135, 2009.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.037>.

GRAND, P. M.

Hydrogen lifts off — with a heavy load. *Nature*, v. 424, p. 129–130, 2003.

DOI: <https://doi.org/10.1038/424129a>.

KARTHIKEYAN, C. S. et al.

Polymer nanocomposite membranes for DMFC application. *Journal of Membrane Science*, v. 254, p. 139–146, 2005.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.048>.

KALIAGUINE, S. et al.

Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application. *Catalysis Today*, v. 82, p. 213–222, 2003.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00235-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00235-9).

Rikukawa, M.; SANUI, K.

Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 1463–1502, 2000.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00032-0).

SAVADOGO, O.

Emerging membranes for electrochemical systems: (I) Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 1, p. 47–66, 1998.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.043>.

SAVADOGO, O.

Emerging membranes for electrochemical systems. Part II: High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications. *Journal of Power Sources*, v. 127, p. 135–161, 2004.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.043>.

SHIBUYA, N.; PORTER, R. S.

Kinetics of PEEK sulfonation in concentrated sulfuric acid. *Macromolecules*, v. 25, p. 6495–6499, 1992.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00050a017>.

SILVA, V. S.; MENDES, A.; NUNES, S. P.

Proton exchange membranes for direct methanol fuel cells: Properties critical study concerning methanol crossover and proton conductivity. *Journal of Membrane Science*, v. 276, p. 126–134, 2006.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.037>.

SGRECCIA, E. et al.

Self-assembled nanocomposite organic–inorganic proton conducting sulfonated poly(ether-ether-ketone) (SPEEK)-based membranes: Optimized mechanical, thermal and electrical properties. *Journal of Power Sources*, v. 192, p. 353–359, 2009.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.086>.

WU, H. L. et al.

Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes. *European Polymer Journal*, v. 42, p. 1688–1695, 2006.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.01.018>.