



AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE QUÍMICA DE MEMBRANAS DE QUITOSANA EM DIFERENTES MEIOS ELETROLÍTICOS

Autores: Maria Steffane Souza Maciel¹, Maria Fernanda Farias Pontes², Santino Loruan Silvestre de Melo³, Ênio Pontes de Deus⁴

¹Universidade Federal do Ceará – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Laboratório de Mecânica da Fratura e Fadiga (LAMEFF)

Email: steffane.maciel@alu.ufc.br

RESUMO

Este trabalho investigou a estabilidade química de membranas de quitosana, puras e modificadas com diferentes aditivos (glicerina, ácido cítrico, amido e sulfato de cobre), quando expostas a meios eletrolíticos representativos de condições de operação de eletrolisadores. As amostras foram imersas por 24 h em soluções ácida ($\text{HCl } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), básica ($\text{KOH } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e neutra (água destilada), sendo avaliadas quanto à variação de massa, alterações estruturais e integridade visual. Observou-se que, em meio ácido, a intensa protonação dos grupos amino da quitosana resultou em inchaço e degradação significativa das membranas. Em meio básico, a desprotonação favoreceu a preservação estrutural, embora membranas com Cu^{2+} tenham apresentado mudanças cromáticas associadas à formação de complexos. Em água destilada, o desempenho variou conforme o aditivo: a glicerina conferiu maior estabilidade, a combinação de ácido cítrico e amido aumentou a absorção hídrica, e o Cu^{2+} reduziu parcialmente o colapso estrutural. Esses resultados evidenciam que a escolha dos aditivos desempenha papel decisivo na modulação da estabilidade das membranas, fornecendo subsídios para o desenvolvimento de filmes poliméricos mais resistentes e adaptados a diferentes condições eletrolíticas, especialmente em aplicações ligadas à produção sustentável de hidrogênio verde.

Palavras-chave: quitosana; membranas poliméricas; estabilidade química; eletrolisadores; hidrogênio verde.

ABSTRACT

This study evaluated the chemical stability of chitosan membranes, both pure and modified with different additives (glycerin, citric acid, starch, and copper sulfate), when exposed to electrolytic media representative of electrolyzer operating conditions. The samples were immersed for 24 h in acidic ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$), basic ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$), and neutral (distilled water) solutions and analyzed for mass variation, structural changes, and visual integrity. In acidic medium, intense protonation of the amino groups led to swelling and significant membrane degradation. In basic medium, deprotonation favored structural preservation, although membranes containing Cu^{2+} exhibited chromatic changes associated with complex formation. In distilled water, the behavior depended on the additive: glycerin improved stability, the citric acid–starch combination increased water absorption, and Cu^{2+} partially reduced structural collapse. These findings highlight the decisive role of additives in modulating membrane



INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENERGY

Optimizing renewable energy: advanced strategies for enhanced efficiency and sustainability

stability and provide insights for the development of more resistant polymeric films tailored to different electrolytic environments, particularly for sustainable hydrogen production.

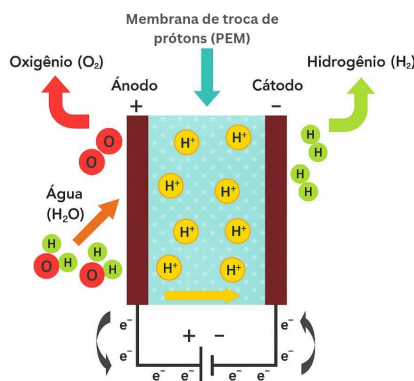
Keywords: chitosan; polymeric membranes; chemical stability; electrolyzers; green hydrogen.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por fontes de energia limpas tem impulsionado a busca por tecnologias que viabilizem a transição energética. Nesse contexto, o hidrogênio verde, obtido por eletrólise da água utilizando eletricidade proveniente de fontes renováveis, surge como um vetor estratégico para a descarbonização de setores industriais, de transporte e de geração elétrica. Entre as diferentes configurações tecnológicas, os eletrolisadores de membrana de troca de prótons (PEM) destacam-se por sua elevada eficiência, compactidade e capacidade de operação modular.

A membrana condutora de prótons é o elemento central dos eletrolisadores, responsável tanto pela condução iônica quanto pela separação física dos gases (Figura 1). Embora polímeros comerciais perfluorados, como o Nafion, apresentem alto desempenho, seu elevado custo, dependência de matérias-primas não renováveis e baixa biodegradabilidade limitam sua sustentabilidade. Assim, alternativas baseadas em biopolímeros têm despertado crescente interesse.

Figura 1 - Esquema de eletrólise com membrana de troca de prótons PEM. Fonte: Ursúa et. al, 2012.



A quitosana, derivada da desacetilação da quitina, é um material de baixo custo, abundante e biodegradável, com grupos amino capazes de interagir com prótons. Modificações químicas e a incorporação de aditivos vêm sendo investigadas para ampliar sua condutividade protônica e estabilidade em aplicações eletroquímicas. Trabalhos recentes têm explorado a funcionalização da quitosana com reticulantes, sais inorgânicos e nanomateriais, evidenciando seu potencial em membranas poliméricas para células a combustível e eletrolisadores.

Apesar dos avanços, poucos estudos avaliaram de forma sistemática a estabilidade química e física dessas membranas em diferentes condições eletrolíticas (ácidas, básicas e neutras), aspecto crucial para prever sua durabilidade em



INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENERGY

Optimizing renewable energy: advanced strategies for enhanced efficiency and sustainability

operação. Este trabalho busca preencher essa lacuna ao investigar membranas de quitosana puras e modificadas submetidas a ensaios comparativos de estabilidade. A análise das alterações estruturais e funcionais visa orientar o desenvolvimento de formulações mais adequadas para diferentes tipos de eletrolisadores, contribuindo para o avanço de soluções sustentáveis na produção de hidrogênio verde.

2 METODOLOGIA

Neste estudo, foram utilizadas membranas poliméricas preparadas a partir de quitosana, pura ou modificada com aditivos como amido, ácido cítrico, glicerina e sulfato de cobre, com o objetivo de desenvolver materiais compatíveis com diferentes ambientes eletrolíticos encontrados em eletrolisadores. O protocolo experimental foi estabelecido de modo a simular, de forma controlada, as condições químicas às quais essas membranas estão sujeitas durante a operação.

2.1 Síntese das membranas

A quitosana (grau de desacetilação: 85%) foi dissolvida em solução de ácido acético 2% (v/v), sob agitação constante, até completa homogeneização. Os aditivos foram incorporados individualmente ou em combinações específicas, visando conferir características funcionais às membranas. A dispersão foi promovida por sonicação ultrassônica (40 kHz, 30 min), seguida de agitação mecânica para garantir a homogeneidade da mistura. A solução obtida foi vertida em placas niveladas e submetida à secagem em estufa (40 °C, 48 h). Após a secagem, os filmes foram neutralizados em solução de NaOH 0,1 mol·L⁻¹ e lavados com água destilada até atingir pH neutro.

2.2 Preparação das amostras

Os filmes obtidos foram recortados em amostras padronizadas, de forma a assegurar a uniformidade dos ensaios e a reprodutibilidade dos resultados. Para os testes de absorção e estabilidade química, foram confeccionados quadrados de 2 × 2 cm, permitindo o controle preciso da área de contato com os meios eletrolíticos. Para os ensaios mecânicos, as membranas foram cortadas em tiras retangulares de 15 × 2 cm, em conformidade com normas técnicas adequadas à realização de testes de tração.

2.3 Ensaio de estabilidade química

A estabilidade química das membranas foi avaliada por meio da imersão individual das amostras em 50 mL de soluções representativas dos ambientes típicos de operação dos eletrolisadores: ácido clorídrico (HCl) 1 mol·L⁻¹ (meio ácido, pH ~1), hidróxido de potássio (KOH) 1 mol·L⁻¹ (meio básico, pH ~14) e água destilada (meio neutro, pH ~7). As imersões foram realizadas em frascos plásticos fechados, mantidos em condições estáticas à temperatura ambiente por 24 h. O tempo de imersão foi adotado com base em protocolos de caracterização preliminar descritos na literatura, sendo suficiente para detectar alterações iniciais de degradação química, além de servir como etapa comparativa entre formulações.



INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENERGY

Optimizing renewable energy: advanced strategies for enhanced efficiency and sustainability

Após o período de imersão, as amostras foram retiradas, secas superficialmente com papel absorvente (para remoção do excesso de líquido sem alteração da massa) e pesadas em balança analítica para determinação da variação relativa de massa (Δm). O pH das soluções foi monitorado antes e após o ensaio, permitindo a detecção de eventuais alterações associadas a reações químicas entre as membranas e os meios de imersão. Alterações visuais — tais como mudanças de cor, transparência, textura, presença de fissuras ou fragmentação — foram registradas por observação direta e documentação fotográfica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Variação de massas

A avaliação da estabilidade química das membranas foi conduzida por meio da variação de massa após a imersão em diferentes meios eletrolíticos por 24 horas. Os resultados, apresentados na Tabela 1, indicam que a estabilidade das membranas de quitosana é fortemente dependente do pH do meio e dos aditivos incorporados.

Tabela 1 - Variação de massa das membranas após imersão nos meios ácido, neutro e básico por 24 horas.

ADITIVOS	MEMBRANA SECA	MEIO ÁCIDO (HCl 1 mol/L)	MEIO NEUTRO	MEIO BÁSICO (KOH 1 mol/L)
Pura	0,0315	0,8870	0,2914	0,0920
Amido + ácido cítrico 1%	0,0280	0,5610	0,1299	0,0910
Ácido cítrico 1,5% + ácido fosfórico	0,0920	0,5700	0,0920	0,1000
Sulfato de cobre + glicerina	0,0728	0,3459	0,0920	0,1400
Sulfato de Cobre	0,0613	0,8099	0,1345	0,1210
Glicerina	0,1100	0,2000	0,1298	0,1399

Em meio ácido ($\text{HCl } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), todas as formulações apresentaram ganho expressivo de massa, associado ao processo de protonação dos grupos amino da quitosana ($-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NH}_3^+$). A protonação eleva a hidrofilicidade da matriz e promove repulsões eletrostáticas entre cadeias, desorganizando a rede de ligações de hidrogênio e induzindo colapso estrutural. Esse fenômeno foi particularmente evidente para a membrana pura (ganho de $\approx 0,8870 \text{ g}$), que sofreu desintegração quase completa. A presença de Cu^{2+} (CuSO_4 ou CuSO_4 + glicerina) atenuou parcialmente a degradação, uma vez que o íon metálico atuou como centro de coordenação, formando espécies como $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ e complexos $\text{Cu}-\text{O}$. Contudo, esse efeito não foi suficiente para impedir a perda de integridade estrutural, já que as membranas também apresentaram fissuração e fragilidade após a exposição.



INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENERGY

Optimizing renewable energy: advanced strategies for enhanced efficiency and sustainability

Por outro lado, as membranas contendo ácido cítrico e amido exibiram maior resistência relativa ao meio ácido, com variações de massa na faixa de 0,5610–0,5700 g. Essa melhora é atribuída à formação de interações adicionais, como possíveis reações de esterificação parcial entre grupos -COOH do ácido cítrico e -OH da quitosana/amido, além de ligações de hidrogênio cruzadas. Apesar disso, a protonação intensa em pH extremamente baixo limitou a eficácia desses mecanismos, resultando em degradação parcial da matriz.

Em meio básico ($\text{KOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), as variações de massa foram muito menores, próximas ao valor do estado seco, revelando maior estabilidade dimensional. A desprotonação dos grupos amino em meio alcalino ($\text{-NH}_3^+ \rightarrow \text{-NH}_2$) favorece o restabelecimento das ligações de hidrogênio e a manutenção da coesão estrutural. As membranas contendo ácido cítrico + ácido fosfórico se destacaram por apresentarem comportamento estável e homogêneo, com filmes coesos e resistentes, indicando que a combinação de grupos carboxilatos e fosfatos promoveu uma rede polimérica mais densa e fortemente estabilizada por interações iônicas. Já as membranas com Cu^{2+} mostraram alterações cromáticas significativas, evidenciando transformações químicas relacionadas à formação de espécies cúpricas/hidróxidos, mas sem perda substancial de massa, o que sugere manutenção da estrutura global.

Em meio neutro (água destilada), o comportamento foi intermediário, variando conforme o aditivo incorporado. A glicerina proporcionou o melhor equilíbrio entre hidratação e coesão, mantendo a variação de massa próxima a 0,11–0,13 g. Esse efeito está relacionado à função plastificante da glicerina, que aumenta a mobilidade segmentar, distribui tensões e reduz a formação de microtrincas, promovendo maior resistência mecânica durante os ciclos de hidratação. Já a combinação ácido cítrico + amido resultou em maior absorção hídrica, compatível com a presença de grupos polares disponíveis para interação com moléculas de água. As membranas com Cu^{2+} absorveram água em nível moderado ($\approx 0,092 \text{ g}$), demonstrando que a coordenação metálica pode limitar parcialmente a entrada de água, sem comprometer totalmente a rede polimérica.

Esses resultados reforçam que a resposta das membranas não depende apenas do pH, mas também do tipo de interação química promovida pelo aditivo (coordenação metálica, reticulação iônica, esterificação parcial ou plastificação).



Figura 2 - Membrana pura.



Figura 3 - Membrana com ácido cítrico e amido.



INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENERGY

Optimizing renewable energy: advanced strategies for enhanced efficiency and sustainability



Figura 4 - Membrana com sulfato de cobre e glicerina.



Figura 5 - Membrana com sulfato de cobre.



Figura 6 - Membrana com glicerina.



Figura 7 - Membrana com ácido cítrico e ácido fosfórico.

4. CONCLUSÕES

A avaliação da estabilidade química das membranas de quitosana demonstrou que o desempenho é fortemente influenciado tanto pelo pH do meio quanto pelo aditivo incorporado.

Em meio ácido ($\text{HCl } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), todas as membranas sofreram degradação estrutural significativa devido à protonação intensa dos grupos amino. A membrana pura exibiu o maior ganho de massa ($\approx 0,887 \text{ g}$) e desintegração quase total, enquanto as membranas com Cu^{2+} ou com ácido cítrico/amido apresentaram maior resistência relativa, mas ainda insuficiente para manter a integridade estrutural. Esses resultados evidenciam que estratégias adicionais de reticulação ou modificação química seriam necessárias para aplicações em ambientes PEM convencionais, nos quais o eletrólito é ácido.

Em meio básico ($\text{KOH } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), todas as formulações apresentaram maior estabilidade dimensional, mantendo variações de massa próximas ao estado seco. A membrana contendo ácido cítrico + ácido fosfórico destacou-se por apresentar comportamento mais homogêneo e estável, sugerindo formação de uma rede polimérica densa, reforçada por múltiplas interações iônicas (carboxilato/fosfato–quitosana). Esse desempenho é promissor para aplicações em eletrolisadores alcalinos ou em sistemas que operem em pH elevado.



INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENERGY

Optimizing renewable energy: advanced strategies for enhanced efficiency and sustainability

Em meio neutro (água destilada), observou-se comportamento intermediário, no qual a glicerina desempenhou papel importante como estabilizante, mantendo a plasticidade e a coesão estrutural da matriz. Essa propriedade é particularmente útil para aplicações em condições mais brandas, nas quais a hidratação controlada e a resistência mecânica são essenciais.

De forma aplicada, os resultados sugerem que:

- Membranas com glicerina e com ácido cítrico + ácido fosfórico são as mais adequadas para ambientes alcalinos ou neutros, com potencial uso em eletrólise alcalina e células a combustível de membrana polimérica em condições modificadas.
- Nenhuma formulação avaliada demonstrou desempenho satisfatório em meio ácido forte, destacando a necessidade de estratégias adicionais de reticulação, modificação ou funcionalização química para ampliar a resistência estrutural nessas condições.

Assim, este estudo reforça o potencial da quitosana como matriz polimérica versátil, cuja estabilidade pode ser modulada por diferentes aditivos de acordo com a aplicação eletroquímica de interesse. A compreensão detalhada dos mecanismos de degradação e estabilização observados constitui um passo importante para o desenvolvimento de membranas mais resistentes e eficientes, voltadas à produção sustentável de hidrogênio e ao avanço das tecnologias de conversão de energia.

REFERÊNCIAS

1. MELO, S.L.S de. Compósitos de quitosana aditivados com nanocelulose e óxido de grafeno (go) para eletrolisadores pem. 2024. 117f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2024.
2. LUPATINI, Karine Natani. Development of Chitosan membranes for use in fuel cells. 2016. 103 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Estadual do Oeste do Parana, Cascavel, 2016.
3. PERLES, Carlos E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 18, n. 4, p. 281–288, 2008.
4. JAKUBIU, Carina Bonavigo. *Desenvolvimento de Membranas Poliméricas a partir da Blenda de Nafion® e Quitosana para Aplicação em Células a Combustível* [Dissertação (Mestrado)]. Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), 2023. Disponível em: repositório da UNILA.
5. FARIA, Carol Christina de. *Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas*. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, 2017.
6. Gomes, J., (2022) *Eletrolise da água na obtenção de hidrogênio*, Rev. Ciência Elem., V10(2):025.