

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

**Eletrólito polimérico à base de resina hidrocarbônica para uso com  
membrana celulósica em célula a combustível tipo PEM alimentada com  
hidrogênio**

Carolina Musse Branco

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia



Porto Alegre  
2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

**Eletrólito polimérico à base de resina hidrocarbônica para uso com  
membrana celulósica em célula a combustível tipo PEM alimentada com  
hidrogênio**

Carolina Musse Branco  
Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte para os requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2013

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas – DEMEC/UFPR

Prof. Dr. Fabricio Celso - ICET/FEEVALE

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vania Caldas De Sousa - PPGE3M/EE/UFRGS

## **Agradecimentos**

Agradeço à Professora Madalena pela orientação, dedicação e apoio nos projetos futuros.

Ao Professor José Viriato Coelho Vargas e à Elise Sommer pela ajuda e disponibilização durante os ensaios realizados na UFPR.

Aos colegas da sala 117 do LAPOL pelo auxílio sempre que necessários no trabalho e pela amizade.

À minha família e aos amigos que me apoiaram durante todo o mestrado.

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.

À Braskem (ex-Quattor) pelo fornecimento do copolímero.

À UFRGS, PPGEM e LAPOL por todo suporte técnico que fornecerem.

## Sumário

Índice de Figuras .....	7
Índice de Tabelas .....	10
Lista de Símbolos e Abreviaturas .....	11
Resumo .....	14
Abstract .....	15
<b>1. Introdução</b> .....	<b>16</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>18</b>
2.1. <i>Histórico do desenvolvimento das células a combustível</i> .....	18
2.2. <i>Tipos de célula a combustível</i> .....	22
2.3. <i>Componentes de uma PEMFC</i> .....	26
2.4. <i>Polímeros eletrólitos e membranas</i> .....	28
2.5. <i>Desempenho da PEMFC</i> .....	33
2.6. <i>Durabilidade da membrana na PEMFC</i> .....	37
2.7. <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i> .....	38
2.8. <i>Membranas de celulose</i> .....	40
<b>3. Objetivo</b> .....	<b>42</b>
<b>4. Experimental</b> .....	<b>43</b>
4.1. <i>Materiais</i> .....	43
4.2. <i>Sulfonação do copolímero de indeno-estireno</i> .....	44
4.3. <i>Preparação das membranas de celulose</i> .....	45
4.4. <i>Impregnação das membranas de celulose com o eletrólito</i> .....	47
4.5. <i>Ativação da membrana Nafion®</i> .....	49
4.6. <i>Caracterização do eletrólito e membranas</i> .....	49
4.6.1. <i>Condutividade do eletrólito em solução</i> .....	49
4.6.2. <i>Espessura das membranas de celulose</i> .....	49
4.6.3. <i>Densidade das membranas de celulose</i> .....	50
4.6.4. <i>Grau de inchamento da membrana</i> .....	50
4.6.5. <i>Grau de impregnação do eletrólito na membrana</i> .....	50
4.6.6. <i>Análise térmica</i> .....	51
4.6.7. <i>Microscopia óptica</i> .....	51
4.6.8. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	51
4.6.9. <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i> .....	52
4.7. <i>Ensaio em protótipo de PEMFC – célula comercial</i> .....	53

---

4.8. Ensaio em protótipo de PEMFC – célula de bancada.....	54
<b>5. Resultados e Discussão.....</b>	<b>57</b>
5.1. Características da resina hidrocarbônica sulfonada (RHS).....	57
5.2. Condutividade do eletrólito RHS em solução.....	58
5.3. Características da membrana de celulose.....	60
5.4. Comportamento térmico do eletrólito RHS e da membrana de celulose.....	61
5.5. Teor de água e do eletrólito polimérico na membrana de celulose.....	66
5.6. Condutividade da membrana celulose RHS.....	68
5.7. Morfologia das membranas de celulose antes e após impregnação com o eletrólito.....	69
5.8. Avaliação preliminar do uso da RHS como eletrólito na PEMFC.....	71
5.9. Avaliação da membrana celulose/RHS desenvolvidas em célula a combustível a hidrogênio.....	76
5.10. Eficiência do protótipo de célula unitária PEMFC/membrana MCT/RHS.....	79
5.11. Estabilidade da membrana MCT/RHS na célula unitária de PEMFC.....	81
5.12. Aspecto visual dos eletrodos pós-uso no protótipo de FC.....	82
<b>6. Considerações Finais.....</b>	<b>87</b>
<b>7. Conclusões.....</b>	<b>89</b>
<b>8. Sugestões de Trabalhos Futuros.....</b>	<b>91</b>
Bibliografia.....	92

## Índice de Figuras

Figura 1: Alessandro Volta e a primeira pilha elétrica, em 1800 [3].	18
Figura 2: Sir William Robert Grove e a primeira célula a combustível em 1839 [5].	19
Figura 3: PEMFC de Grubb e Niedrach em 1960 [8].	21
Figura 4: Variação gráfica do custo da FC ao longo dos anos para 500 mil unidades/ano de acordo com o custo de seus componentes [10].	22
Figura 5: Esquema simplificado dos principais componentes e do funcionamento de uma PEMFC unitária [10].	26
Figura 6: Esquematização dos componentes ou camadas de uma PEMFC [21].	27
Figura 7: Estrutura química dos meros constituintes da membrana Nafion® [28].	29
Figura 8: Esquema ilustrativo de formação do fenômeno de inundação dos canais de fluxo do ânodo na PEMFC [33].	32
Figura 9: Mecanismo de Grotthuss para transporte de prótons na membrana PEM [37].	33
Figura 10: Sítios ativos na membrana conforme o grau de hidratação: (a) no estado seco, (b) parcialmente hidratada, (c) idealmente hidratada [36].	33
Figura 11: Curva de polarização com as irreversibilidades encontradas na FC (40).	35
Figura 12: Espectro de impedância de Nyquist típico de uma FC [43].	39
Figura 13: Estrutura química de uma unidade repetitiva da celulose [45].	40
Figura 14: Fluxograma representativo das principais etapas da atividade experimental.	43
Figura 15: Fluxograma das etapas de preparação das membranas de celulose.	46
Figura 16: Filtro de Buchner em estrutura de tubos de PVC usados para confecção de membrana de celulose.	47
Figura 17: Componentes da célula utilizada no EIS.	52
Figura 18: Célula montada utilizada no ensaio de EIS.	53

Figura 19: Protótipo de PEMFC da UFPR, onde 1 são os placas bipolares; 2 o sistema de fluxo e alimentação de gases; 3 a variação de resistência e 4 o fluxômetro de gás. ....	54
Figura 20: Imagem fotográfica da célula a combustível com (a) membrana utilizada e GDE e (b) placa bipolar com os canais de fluxo. ....	54
Figura 21: Sistema completo da PEMFC. ....	55
Figura 22: Protótipo de PEMFC do LAPOL com placas bipolares de canais de fluxo paralelo de 4,2x4,2 cm. ....	56
Figura 23: Estrutura química das unidades repetitivas do copolímero de Ind-St. ....	57
Figura 24: Estrutura química da RHS aleatória com GS baixo. ....	58
Figura 25: Fotografia da resina de copolímero de indeno-estireno antes (a) e após (b) sulfonação. ....	58
Figura 26: Variação da condutividade iônica da RHS em função do grau de sulfonação, em diferentes concentrações. ....	59
Figura 27: Termograma de TGA da membrana de celulose (MCT). ....	62
Figura 28: Termograma de TGA do copolímero indeno-estireno. ....	62
Figura 29: Curvas de TGA de (a) perda de massa e (b) derivada da resina sulfonada com diferentes GSs. ....	64
Figura 30: Curvas endotérmicas de DSC da resina não sulfonada e da RHS com GS de 42% e aumento visual da curva da resina não sulfonada. ....	65
Figura 31: Desenho ilustrativo da microestrutura da membrana de celulose impregnada com a resina sulfonada, com ampliação da água ligada por pontes de hidrogênio no mero da celulose. ....	68
Figura 32: Micrografias das membranas de celulose: MST (10x a; 50x b), MCT (10x c; 50x d), MPF (10x e; 50x f). ....	70
Figura 33: Micrografias de MEV das membranas: GS42C30_MCC (500x a, 3000x b); GS42C30_MCT (500x c, 3000x d); GS42C30_MST (500x e, 3000x f); GS42C30_MPF (700x g, 3000x h). ....	72
Figura 34: Curvas de polarização tipo i-V (a) e i-P (b) da membrana MPF/RHS com diferentes GS. ....	73
Figura 35: Desenho ilustrativo da resina sulfonada com GS alto e pontes de hidrogênios dos grupos sulfônicos com a água ligada. ....	74



---

Figura 36: Membrana antes (a) e após (b) de uso na PEMFC. ....	75
Figura 37: Eletrodos antes (a) e após (b) uso na PEMFC. ....	76
Figura 38: Curvas de polarização obtidas com o eletrólito RHS/membrana MCT no protótipo de FC do LAPOL referentes ao tempo $t=0h$ de ensaio. ....	77
Figura 39: Imagem fotográfica dos eletrodos e membrana GS60C30_MCT após uso na PEMFC. ....	79
Figura 40: Comparação entre as curvas de polarização e a OCV reversível teórica para a membrana MCT/RHS. ....	80
Figura 41: Eficiência energética da PEMFC do LAPOL com a membrana MCT/RHS. ....	81
Figura 42: Queda no rendimento na célula unitária de PEMFC do LAPOL com a membrana MCT/RHS (GS44C30_MCT). ....	82
Figura 43: Micrografias por MEV do eletrodo após ensaio em protótipo de FC de (a) 50x; (b) 50x; (c) 200x; (d) 400x; (e) 1000x; (f) 2000x. ....	83
Figura 44: Micrografia de MEV/EDS de pontos do eletrodo. ....	84
Figura 45: Micrografia de MEV/EDS de pontos da superfície do eletrodo. (de 1 a 5 respectivamente). ....	85

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Classificação das células a combustível quanto à natureza do eletrólito [12].....	23
Tabela 2: Propriedades mecânicas de fibras de celulose e fibras sintéticas [44]. .....	40
Tabela 3: Reagentes e quantidades utilizadas na reação de sulfonação do copolímero indeno-estireno. ....	44
Tabela 4: Sigla e características das membranas de celulose utilizadas no trabalho. ....	47
Tabela 5: Sigla e composição das membranas de celulose/RHS.....	48
Tabela 6: Condutividade iônica em solução das RHS em função do grau de sulfonação da resina.....	59
Tabela 7: Espessura das membranas de celulose confeccionadas no trabalho e das comerciais. ....	60
Tabela 8: Medidas de densidades das membranas de celulose determinadas por picnometria. ....	61
Tabela 9: Valores de temperatura e perda de massa da RHS com diferentes GS.....	63
Tabela 10: Inchamento da membrana de celulose com a solução de RHS dissolvida em água e absorção de RHS. ....	67
Tabela 11: Condutividade iônica a partir de teste em EIS.....	69
Tabela 12: Resumo das perdas aproximadas de voltagem por irreversibilidades da PEMFC, considerando o OCV teórico de 1,23V.....	78
Tabela 13: Elementos químicos identificados por EDS na superfície do eletrodo de Pt/C da Figura 44 (valores em peso %). ....	84
Tabela 14: Elementos químicos identificados por EDS na superfície do eletrodo de Pt/C da Figura 45 (valores em peso %). ....	86
Tabela 15: Tipo de equipamento eletroeletrônico e potência requerida, e correspondente nº de células unitárias (área=144 cm <sup>2</sup> ) com o eletrólito GS44C30_MCT. Adaptado de [73].....	88

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

<b>AA</b>	<i>Anidrido Acético</i>
<b>Ab<sub>H2O</sub></b>	<i>Absorção de água</i>
<b>Ab<sub>RHS</sub></b>	<i>Absorção de resina hidrocarbônica sulfonada</i>
<b>AFC</b>	<i>Célula a combustível alcalina</i>
<b>C</b>	<i>Concentração</i>
<b>CL</b>	<i>Catalytic Layer / Camada catalítica</i>
<b>C<sub>NaOH</sub></b>	<i>Concentração de hidróxido de sódio</i>
<b>d</b>	<i>Densidade</i>
<b>DCE</b>	<i>Dicloroetano</i>
<b>d<sub>H2O</sub></b>	<i>Densidade da água</i>
<b>DOE</b>	<i>U.S. Department of Energy / Departamento de Energia do EUA</i>
<b>DSC</b>	<i>Differential scanning calorimetry / Calorimetria diferencial de varredura</i>
<b>DTGA</b>	<i>Derivada de perda de massa</i>
<b>E</b>	<i>Potencial máximo</i>
<b>EIS</b>	<i>Electrochemical impedance spectroscopy / Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>
<b>F</b>	<i>Constante de Faraday de 96485C</i>
<b>FC</b>	<i>Fuel Cell / Célula a Combustível</i>
<b>FRA</b>	<i>Frequency response analysis / Analisador de resposta de frequência</i>
<b>GDE</b>	<i>Gas diffusion layer-electrode / Camada de difusão de gás - eletrodo</i>
<b>GDL</b>	<i>Gas diffusion layer / Camada de difusão de gás</i>
<b>GS</b>	<i>Grau de Sulfonação</i>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<i>Ácido sulfúrico</i>
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<i>Ácido fosfórico</i>
<b>HHV</b>	<i>Higher heating value / Poder calorífico superior</i>
<b>i</b>	<i>Corrente elétrica</i>
<b>i<sub>o</sub></b>	<i>Densidade de troca de corrente</i>

<b>IEC</b>	<i>Ion exchange capacity / Capacidade de troca iônica</i>
<b>InSt</b>	<i>Copolímero de indeno-estireno</i>
<b>InStS</b>	<i>Copolímero de indeno-estireno sulfonado</i>
<b>LHV</b>	<i>Lower heating value / Poder calorífico inferior</i>
<b>MCC</b>	<i>Membrana de celulose comercial</i>
<b>MCFC</b>	<i>Molten carbonate fuel cell / Célula a combustível de carbonato fundido</i>
<b>M<sub>H2SO3</sub></b>	<i>Massa molar do ácido sulfúrico</i>
<b>m<sub>p</sub></b>	<i>Massa do picnômetro</i>
<b>m<sub>pa</sub></b>	<i>Massa do picnômetro + amostra</i>
<b>MPF</b>	<i>Membrana/Papel filtro</i>
<b>m<sub>pl</sub></b>	<i>Massa do picnômetro + líquido</i>
<b>m<sub>pla</sub></b>	<i>Massa do picnômetro + líquido + amostra</i>
<b>m<sub>RHS</sub></b>	<i>Massa da resina hidrocarbônica sulfonada</i>
<b>M<sub>RHS</sub></b>	<i>Massa molar da resina hidrocarbônica sulfonada</i>
<b>m<sub>s</sub></b>	<i>Massa seca da membrana de celulose</i>
<b>m<sub>sRHS</sub></b>	<i>Massa seca da membrana de celulose com resina sulfonada</i>
<b>m<sub>u</sub></b>	<i>Massa úmida da membrana de celulose</i>
<b>OCV</b>	<i>Open circuit voltage / Potencial de circuito aberto</i>
<b>P</b>	<i>Potência</i>
<b>PAFC</b>	<i>Phosphoric acid fuel cell / Célula a combustível de ácido fosfórico</i>
<b>PEARFC</b>	<i>Proton exchange acid resin fuel cell / Célula a combustível de resina de troca protônica ácida</i>
<b>PEEK-WC</b>	<i>Poli-éter-éter-cetona com grupo cardo</i>
<b>PEMFC</b>	<i>Proton exchange membrane fuel cell / Célula a combustível com membrana trocadora de prótons</i>
<b>PFSA</b>	<i>Perfluorsulfônica</i>
<b>PSAN</b>	<i>Poli(estireno-co-acrilonitrila)</i>
<b>PTFE</b>	<i>Politetrafluoretileno</i>
<b>PVA</b>	<i>Álcool polivinílico</i>
<b>R</b>	<i>Resistência Ôhmica</i>

---

<b>RHS</b>	<i>Resina Hidrocarbônica Sulfonada</i>
<b>SOFC</b>	<i>Solid oxide fuel cell / Célula a combustível de óxido sólido</i>
<b>t</b>	<i>Tempo</i>
<b>T<sub>g</sub></b>	<i>Temperatura de transição vítrea</i>
<b>TGA</b>	<i>Thermogravimetric analysis / Análise termogravimétrica</i>
<b>V</b>	<i>Potencial (voltagem)</i>
<b>V<sub>NaOH</sub></b>	<i>Volume de hidróxido de sódio</i>
<b>YSZ</b>	<i>Ítria-zircônia estabilizada</i>
<b>α</b>	<i>Coefficiente de troca de carga</i>
<b>δ</b>	<i>Condutividade iônica</i>
<b>Δg<sub>f</sub></b>	<i>Energia livre de Gibbs de formação</i>
<b>Δh<sub>f</sub></b>	<i>Entalpia de formação</i>
<b>δP</b>	<i>Densidade de potência</i>
<b>ΔV<sub>act</sub></b>	<i>Variação na voltagem por ativação</i>
<b>η<sub>o</sub></b>	<i>Crossover do combustível e correntes internas</i>
<b>η<sub>c</sub></b>	<i>Perda por concentração</i>
<b>η<sub>ene</sub></b>	<i>Eficiência energética</i>
<b>η<sub>thermo</sub></b>	<i>Eficiência termodinâmica</i>
<b>η<sub>α</sub></b>	<i>Perda por ativação</i>
<b>η<sub>Ω</sub></b>	<i>Perda ôhmica</i>

## Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um eletrólito à base de resina hidrocarbônica sulfonada e membrana de celulose para uso em célula a combustível (FC) para produção de energia. O eletrólito foi obtido pela sulfonação da resina indenoestireno com sulfato de acetila, variando-se o grau de sulfonação (GS) de 20 a 60%, sendo os grupos sulfônicos da resina responsáveis pelo transporte de prótons do ânodo para o cátodo. A membrana de celulose foi preparada a partir da decantação de fibras de celulose suspensas em coluna d'água utilizando-se vácuo, sendo estas tratadas com etanol. A resina sulfonada foi avaliada quanto ao GS, solubilidade em água e condutividade em solução. A resina tal qual e sulfonada e a membrana de celulose foram caracterizadas quanto ao comportamento térmico por DSC e TGA. O eletrólito impregnado na membrana de celulose foi avaliado em protótipo de FC untária tipo PEM. Quanto maior o GS da resina maior a sua solubilidade em água e condutividade iônica. A inserção de grupos sulfônicos na resina aumenta a temperatura de transição vítrea do polímero ou o ponto de amolecimento da resina sulfonada. O eletrólito que apresentou melhor desempenho no protótipo de FC foi o GS44C30-MCT, preparado com resina com GS de 44%, solução aquosa de concentração de 30% e membrana de celulose tratada com etanol (MCT), cujas curvas de polarização i-V e i-P foram semelhantes às obtidas com a membrana Nafion® 117, sob mesmas condições a 80 °C. A potência máxima e potencial de circuito aberto obtidos com o eletrólito GS44C30\_MCT foram de 15,3 mW/cm<sup>2</sup> e 0,927V, respectivamente. A proposta de um eletrólito em solução suportado em uma membrana apresentou potencial de uso para uma célula tipo PEM.

**Abstract**

In this work it was developed an electrolyte based on sulfonated resin and cellulose membrane for use in fuel cells (FC) to produce energy. The electrolyte was obtained from indene-styrene resin sulfonated with acetyl sulfate, ranging the sulfonation degree (GS) between 20 to 60%, being the sulfonic groups responsible by protons transport from anode to cathode. The cellulose membrane was prepared from decantation with vacuum of cellulose fibers in water column, and was treated with ethanol. The sulfonated resin was evaluated as the GS, water solubility and conductivity on solution. The pristine resin, the sulfonated one and the cellulose membrane were characterized as to thermal behavior by DSC and TGA. The electrolyte impregnated in cellulose membrane was evaluated in a PEMFC prototype. The insertion of sulfonated groups on the resin increases polymer glass transition temperature or sulfonated resin softening point. The electrolyte that presented the highest performance on the FC prototype was GS44C30\_MCT prepared with 44% of GS and 30% of concentration and cellulose membrane with treatment (MCT). This (i-V and i-P) polarization curves were similar to the ones obtained with Nafion<sup>®</sup> 117 membrane, in the same conditions. The maximum power and open circuit voltage with this electrolyte were 15,3 mW/cm<sup>2</sup> and 0,927 V, respectively. The proposal of an electrolyte in solution showed potential to use in a PEMFC.

## 1. Introdução

As células a combustível (FC) nos últimos anos têm se revelado uma alternativa sustentável às tradicionais formas de geração de energia, como os motores a combustão. Em função da crescente preocupação com a poluição ambiental causada pelas formas de produção de energia atuais e pela futura escassez de recursos fósseis, FC, sendo uma forma de geração de energia que durante a conversão de energia química em elétrica produz baixa quantidade de poluentes, passa a ter uma importância considerável. O gás combustível mais utilizado nas FCs é hidrogênio e como redutor o oxigênio, os quais sofrem reações eletroquímicas de oxidação e redução respectivamente, ocorrendo a formação de elétrons e de prótons e gerando calor e água como subproduto. Portanto, o uso de FC em futuro próximo atenderá interesses econômicos e ambientais.

Entre as principais FCs, destacam-se as células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC), cujo nome já sustenta, opera com uma membrana catiônica capaz de conduzir os prótons formados no ânodo. Atualmente a membrana comercial mais usada é a membrana Nafion<sup>®</sup> da Du Pont, à base de um polímero perfluorsulfonado. Devido ao sucesso da membrana Nafion<sup>®</sup>, outras membranas poliméricas sulfonadas foram pesquisadas e desenvolvidas com o objetivo de substituí-la ou de equiparar-se a esta, pois a membrana Nafion<sup>®</sup> tem custo relativamente alto e opera em baixas temperaturas de até 100°C e na forma hidratada [1]. Grande vantagem da PEMFC é que, apesar de ser uma célula de média potência, pode ser usada tanto em aplicações móveis quanto estacionárias.

Apesar do promissor uso de PEMFCs para geração de energia, existem muitos limitantes para este processo. O principal combustível é o gás hidrogênio altamente puro, que não é encontrado isolado na natureza. A forma mais usual da obtenção do hidrogênio é na reforma de recursos fósseis, que iria contra o princípio da energia limpa e de recursos renováveis das FCs. Além disso, o gás hidrogênio é de difícil armazenagem pela sua alta capacidade explosiva e inflamável. Outro limitante do processo é o uso de platina como catalisador, isto porque Pt é um material de custo elevado encarecendo o custo



final da FC, também é um material raro que não supriria toda a necessidade das FCs se estas vissem a substituir os motores à combustão.

Este trabalho sugere o uso de uma membrana à base de celulose para ser usado como barreira ao combustível e suporte para impregnação de um do eletrodo proposto, um copolímero de indeno-estireno sulfonado, à semelhança da célula alcalina com membrana de amianto e eletrólito líquido de KOH. O copolímero indeno-estireno sulfonado (RHS) tem a propriedade de ser condutor de prótons por possuir grupos sulfônicos, enquanto a membrana de celulose barra a passagem dos gases, permitindo o livre trânsito do eletrólito e prótons. A contribuição deste trabalho reside na proposição de um novo tipo de célula de condução protônica pelo uso de um novo eletrólito polimérico a base de resina hidrocarbônica sulfonada em solução e uma membrana de celulose. Para isto foram desenvolvidas metodologias de fabricação da membrana de celulose e estudado a sulfonação da resina hidrocarbônica de indeno-estireno. O eletrólito de troca catiônica suportado pela membrana de celulose foi avaliado em protótipo de célula unitária de PEMFC alimentado com hidrogênio e oxigênio para avaliação da aplicabilidade destes quanto ao desempenho em PEMFC.

Este estudo é dividido em três etapas principais. Na primeira é feita uma revisão bibliográfica descrevendo o funcionamento de uma PEMFC, as características e mecanismos de transportes em membranas e polímeros eletrólitos, as propriedades de uma FC e um breve histórico. Na segunda parte são descritas as etapas de sulfonação do copolímero indeno-estireno, a preparação de membranas de celulose, as caracterizações de ambos separados juntos e por fim os ensaios em um protótipo de célula unitária de PEMFC. No último item são discutidos o comportamento térmico da membrana de celulose e da resina sulfonada, suas condutividades iônicas, a morfologia das membranas antes e após impregnação e desempenho das mesmas na PEMFC.

## 2. Revisão Bibliográfica

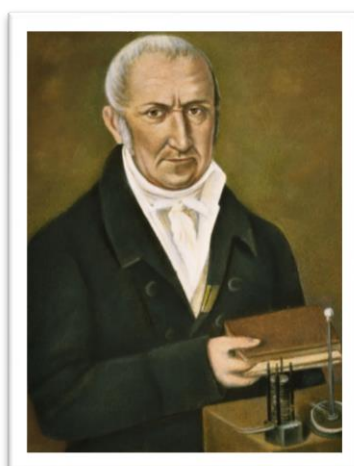
Este capítulo apresenta um breve histórico sobre células a combustível, os principais tipos e aplicações, os polímeros eletrólitos utilizados como membranas, além de suas propriedades.

### 2.1. *Histórico do desenvolvimento das células a combustível*

Células a combustível (FCs) são dispositivos confeccionados para produzir energia elétrica através da conversão direta de energia química, por uma reação eletroquímica.

O fenômeno de diferença de potencial gerado por dois materiais de natureza distintas em contato foi primeiro demonstrado pelo cientista italiano Luigi Galvani em 1791, mas foi de fato estudado pelo também italiano Alessandro Volta em 1792 (Figura 1), que em 1800, desenvolveu a primeira pilha elétrica conhecida, a pilha de Volta [1]. Esta primeira pilha foi o ponto inicial para o desenvolvimento da eletroquímica como é conhecida hoje em dia. A pilha era constituída por ânodo de zinco e cátodo de prata, sendo que Volta juntou uma série de 54 destes pares de Zn/Ag, formando uma bateria, e separando-os com um papel embebido em solução ácida que tinha a função eletrólito [2].

Figura 1: Alessandro Volta e a primeira pilha elétrica, em 1800 [3].



O primeiro experimento da eletrólise da água com produção de  $H_2$  e  $O_2$  ocorreu em 1801 pelos britânicos William Nicholson e Sir Anthony Carlisle. No entanto, foi Sir William Robert Grove que, por volta de 1839, fez possivelmente

a primeira célula a combustível (Figura 2), assumindo que se a água se decompõe em  $H_2$  e  $O_2$  com corrente, o caminho inverso poderia ser também possível. A partir desta percepção Sir Grove construiu uma pilha constituída por eletrodos de platina mergulhados em uma solução de ácido sulfúrico, sendo que os eletrodos estavam em contato com oxigênio e com o hidrogênio separadamente. No experimento, quando a corrente elétrica era desligada, os dois eletrodos permaneciam com certa polarização; já quando o circuito externo era ligado, era gerado um fluxo de corrente entre os eletrodos, transformando os gases em água. Assim a bateria voltaica de gás foi criada e datada como a primeira célula a combustível [1,4].

Figura 2: Sir William Robert Grove e a primeira célula a combustível em 1839 [5].



Em 1889, os cientistas alemães Ludwig Mond e Carl Langer fizeram uma célula a combustível de  $H_2$  e  $O_2$  com eletrodos de platina. De forma a impedir o movimento do eletrólito para os poros do catalisador e não permitir a passagem de gás para eletrólito, Mond e Langer inventam um sistema de matriz cerâmica embebida em ácido sulfúrico (eletrólito). Entretanto, na época, esta célula foi vista com baixa aplicabilidade devido ao seu alto custo e baixa reprodutibilidade [1]. Após quatro anos Wilhelm Ostwald escreveu as reações eletroquímicas da célula a combustível relacionando-as tanto com a física quanto com a química e considerou vários aspectos termodinâmicos do processo. A pesquisa de Ostwald foi o grande passo para uma pesquisa mais aprofundada das células a combustível, assim como da físico-química [4]. Em 1896, William W. Jacques construiu uma bateria de carbono (ou de carvão) onde um eletrodo era de carbono e o outro de ferro, sendo o eletrólito alcalino e

ar era soprado no eletrólito. Na época acreditava-se que a eficiência era de 82% no entanto esta era de apenas 8% [6].

No início do século XX, entre as décadas de 1910 e 1940, as experiências em célula a combustível se desenvolveram mais na Alemanha pelo grupo do cientista suíço Emil Baur. O cientista foi o primeiro a desenvolver pesquisas e experimentos práticos com um eletrólito de carbonato fundido, no caso de sódio ou potássio, assim suas FCs operavam em altas temperaturas, chegando, na época, a temperaturas acima de 1000°C. Paralelamente o cientista americano Oganés Davtyan realizava estudos sobre célula a combustível a partir da oxidação do monóxido de carbono (CO) [1,6]. No entanto, foi o engenheiro britânico Francis Thomas Bacon que com suas pesquisas desde 1932 fez a primeira célula combustível alcalina com H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> de uso prático real. Os eletrodos eram de níquel, já que este é mal condutor, dopados com lítio e a célula operava em alta pressão. As células alcalinas desenvolvidas por Bacon foram utilizadas nos submarinos do exército britânico durante a Segunda Guerra Mundial. Posteriormente a patente da célula de Bacon foi comprada pela empresa americana Pratt & Whitney e ela foi usada nas espaçonaves Apollo [4,7].

Nas décadas de 1950 e 1960, o cientista da empresa General Electric Company (GE) Thomas Grubb (Figura 3) e seu colega Leonard Niedrach desenvolveram uma célula a combustível com eletrodos de platina [4]. Eles foram pioneiros no desenvolvimento de uma FC com membrana de troca protônica denominada *Proton-Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) [6]. Esta PEMFC foi muito utilizada nas espaçonaves da linha Gemini, depois foi abandonada, retornando as pesquisas sobre a mesma apenas nos anos 1980. Grubb e Niedrach conseguiram que a PEMFC operasse em temperaturas baixas, enquanto que as utilizadas na época, em geral, trabalhavam em torno de 250°C [1].

De uma maneira geral os estudos sobre células combustível se intensificaram principalmente durante a Segunda Guerra Mundial, bem como todas as pesquisas sobre energia, mas teve seu ápice quando da corrida

espacial. As FCs foram também bastante investigadas durante a grande crise do petróleo nos anos 1973 e 1974 [1].

Figura 3: PEMFC de Grubb e Niedrach em 1960 [8].

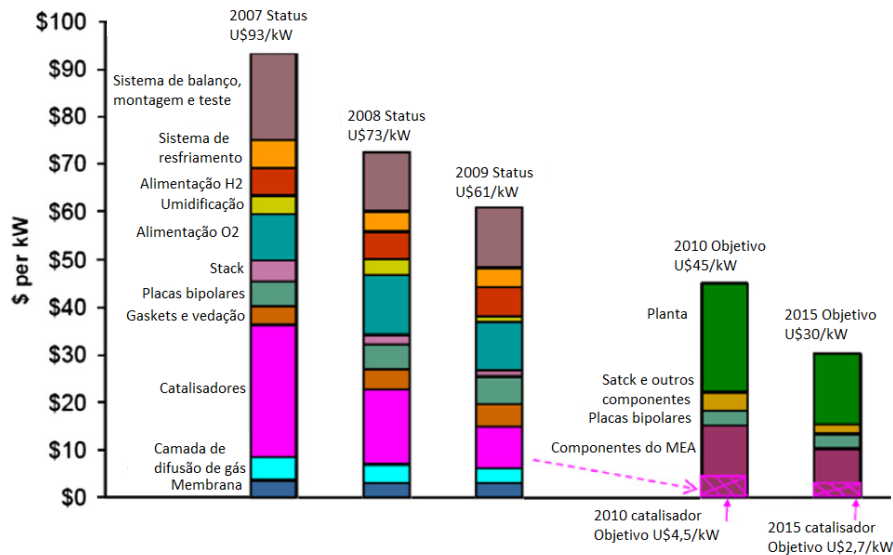


Um dos maiores desafios para aplicações em massa das PEMFCs é o alto custo envolvido na fabricação destas em comparação com os sistemas de combustão. Segundo o Departamento de Energia do EUA (DOE) somente ao se atingir um custo de U\$ 50 kW<sup>-1</sup> é que estas poderão competir com as formas de produção de energia já usadas em larga escala. Um dos materiais que eleva o custo da PEMFC é o catalisador de platina nos eletrodos, cuja quantidade mínima atingida nos dias de hoje sem comprometer o desempenho da FC é da ordem de 0,3 mg/cm<sup>2</sup>. A quantidade sugerida pelo DOE é que seja de 0,2 mg/cm<sup>2</sup> para o ano de 2015. Associado à questão do custo da platina, a durabilidade da FC em operação também deverá ser estendida. Estima-se que o tempo de vida necessário para aplicações em carros seja de 5000h, em ônibus de 20000h e em células estacionárias de 40000h [9,10].

O custo das PEMFCs tem-se reduzido significativamente nos últimos anos, como pode ser visualizado no gráfico da Figura 4 em função dos componentes destas, a partir de 2007 até 2015. Para 500mil unidades em 2002 o custo era de U\$275 kW<sup>-1</sup>, valor reduzido para U\$108kW<sup>-1</sup> em 2006, para U\$93kW<sup>-1</sup> em 2007, para U\$73kW<sup>-1</sup> em 2008 e para U\$61kW<sup>-1</sup> em 2009. Para 2015 segundo a previsão do DOE este valor será reduzido para U\$30 kW<sup>-1</sup>. Pode-se observar que o catalisador, mesmo sofrendo uma redução

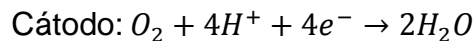
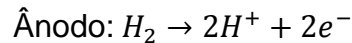
considerável na sua quantidade, ainda representa uma fração significativa no valor final da FC [10].

Figura 4: Variação gráfica do custo da FC ao longo dos anos para 500 mil unidades/ano de acordo com o custo de seus componentes [10].



## 2.2. Tipos de célula a combustível

Células combustíveis são dispositivos que transformam diretamente energia química em energia elétrica. Sendo que esta transformação ocorre sem que haja a combustão do combustível, como nos tradicionais motores à combustão. A transformação se dá através de uma reação eletroquímica de oxidação do combustível no ânodo e da redução do oxigênio no cátodo. A mais básica das FCs é a que usa hidrogênio como combustível, cujas reações anódica e catódica são as seguintes [11]:



A divisão mais comum das células a combustível é em cinco grandes grupos de acordo com a natureza de seu eletrólito empregado. Estas são: alcalinas (AFC), com membrana trocadora de prótons (PEMFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) e de óxido sólido (SOFC). O tipo de eletrólito e as especificações de cada tipo seguem na Tabela 1 [12].

Tabela 1: Classificação das células a combustível quanto à natureza do eletrólito [12].

	<b>AFC</b>	<b>PEMFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
<b>Eletrólito</b>	KOH líquido	Membrana polimérica	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> líquido	Carbonato fundido	Cerâmico (óxido sólido)
<b>Carga transportada</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Temperatura de operação</b>	60 – 220°C	80°C	200°C	650°C	600 – 1000°C
<b>Catalisador</b>	Platina	Platina	Platina	Níquel	Perovskita
<b>Componente da célula</b>	Base de carbono	Base de carbono	Base de carbono	Base de aço inoxidável	Base de cerâmica
<b>Combustível</b>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
<b>Potência de trabalho</b>	10 – 100kW	<1 – 100 kW	100 – 400 kW	300 kW – 3MW	1 kW – 2 MW

Além da classificação segundo a natureza do eletrólito, as FCs podem ser classificadas de acordo com a temperatura de operação. Neste caso são divididas em dois grupos, as de baixa-média temperatura e as de alta temperatura. No primeiro grupo se encontra a AFC, a PEMFC e a PAFC, enquanto no segundo grupo estão a MCFC e a SOFC [1]. Hoje a tendência mundial das pesquisas recai sobre a PEMFC e a SOFC, pois juntas completam todo o espectro de temperaturas e potenciais necessárias.

As AFCs obtiveram sucesso mais cedo, comparado com os outros tipos de células, com o uso destas nas missões espaciais da NASA para geração de energia nos ônibus espaciais. Neste tipo, a espécie iônica transportada através do eletrólito são os ânions OH<sup>-</sup>, portanto este eletrólito deve ser composto de uma base forte, geralmente hidróxido de potássio em solução que está entre os compostos alcalinos iônicos mais condutores. Dentre as principais vantagens desta FC estão a fácil operação devido às baixas temperaturas de uso e especialmente a altíssima cinética de reação, o que reduz o uso de catalisador, no caso platina, um metal raro e de alto custo. Entretanto os gases alimentadores devem ser extremamente puros, porque qualquer resquício de

CO<sub>2</sub> faz com que haja a precipitação de cristais de metais carbonato, baixando o desempenho da célula [13].

As AFCs são subdivididas em dois grupos, o primeiro refere-se às de eletrólito móvel ou circulante, na qual uma base forte líquida como o KOH é bombeado pela AFC sendo responsável pelo transporte de OH<sup>-</sup> e também pelo resfriamento da FC [14]. O segundo grupo é de eletrólito estático, no qual existe entre os eletrodos um material de matriz que contém o eletrólito KOH, geralmente uma membrana de asbestos ou amianto [15]. Uma alternativa às AFCs tradicionais com líquidos iônicos circulantes é o uso de uma membrana sólida à semelhança das PEMFC, mas que conduza ânions e não prótons. Entre estas membranas estão a de álcool polivinílico (PVA) dopado com molibdênio e de PVA *cross-linked* com radiação  $\gamma$  [16]. Também já foram sintetizadas membranas para AFC de materiais à base de silício [17].

Nas PAFCs o eletrólito usado é o ácido fosfórico puro ou altamente concentrado que, assim como na PEMFC, é responsável pelo transporte de prótons [1]. Este ácido é contido em uma matriz de carbeto de silício (SiC) e eletrodos de platina e grafite. Como o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solidifica a 42°C, esta FC deve ser utilizada em temperaturas acima deste valor. A matriz de SiC proporciona a resistência mecânica necessária ao eletrólito e minimiza a passagem de gases direto de um eletrodo a outro. A PAFC é sensível à presença de CO, pois este contamina a platina, diminuindo a cinética de reação, portanto é importante que os gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> sejam altamente puros. Entre as principais vantagens está o desempenho satisfatório em longa duração [12].

Diferentemente das FCs citadas anteriormente a MCFC é de operação em alta temperatura. O eletrólito é composto de carbonato fundido (mais comumente de lítio e potássio) suspenso em uma matriz cerâmica, geralmente de  $\beta$ -alumina. Os eletrodos são de níquel e lítio. Nesta célula é possível que haja traços de monóxido de carbono e dióxido de carbono no combustível, sendo uma grande vantagem em relação às anteriores, pela dificuldade e custo na obtenção de combustíveis extremamente puros. Entre as desvantagens está o fato de que o carbonato juntamente com a alta temperatura de operação



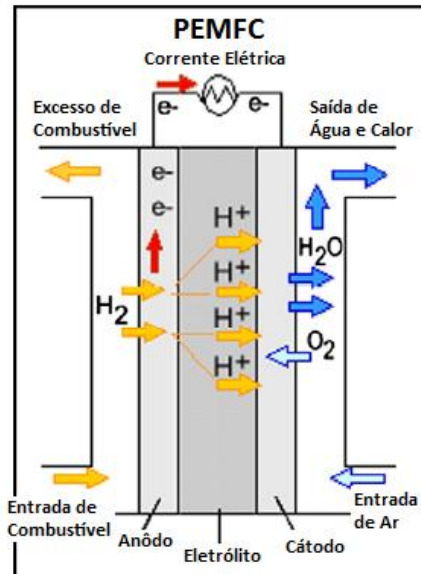
possui uma grande capacidade corrosiva, diminuindo assim o tempo de vida da FC [18].

A SOFC é uma das mais estudadas FCs no momento, seu eletrólito é de um sólido cerâmico, mais usualmente de ítria-zircônia estabilizada (YSZ). Esta cerâmica, sob alta temperatura, é condutora do íon oxigênio, transportando-os entre os eletrodos. Assim como a MCFC, é desenvolvida para aplicações estacionárias, como hospitais, hotéis, etc [19]. Na SOFC é necessário que o ânodo e cátodo sejam de materiais diferentes. O ânodo é geralmente de níquel-YSZ cermet, já o cátodo é uma mistura de material cerâmico condutor de íon e de elétrons. Estes são materiais altamente resistentes à corrosão e catalíticos, porém são de alto custo comparado com os equivalentes das FCs de baixa temperatura. Como vantagem também está a flexibilidade do combustível quanto à presença de contaminantes como CO e CO<sub>2</sub> [12]. As MCFC e SOFC são destinadas a uso contínuo, enquanto as outras são do tipo intermitente [20].

A PEMFC é o tipo de FC mais promissor, principalmente para uso em aplicações móveis, especialmente transportes. A Figura 5 apresenta um esquema simplificado dos componentes e do funcionamento da célula unitária da PEMFC. Esta FC é composta de dois eletrodos, ânodo e cátodo, separados por um eletrólito, mantidos entre duas placas de sustentação e um circuito externo ligando os mesmos. O combustível, que pode ser H<sub>2</sub>, metanol ou etanol, é alimentado no ânodo sofrendo reação de oxidação e liberando próton (H<sup>+</sup>) e elétron (e<sup>-</sup>). O primeiro é transportado através do eletrólito até o cátodo, enquanto o elétron é transportado até o cátodo pelo circuito externo fornecendo a energia necessária para o equipamento elétrico acoplado funcionar. No cátodo é alimentado ar ou oxigênio puro que sofre redução liberando hidroxila (OH<sup>-</sup>) pela combinação do e<sup>-</sup> vindo do circuito externo, então o próton que atravessa o eletrólito reage com o OH<sup>-</sup> produzindo água e calor [10].

Várias empresas automotivas multinacionais já desenvolveram protótipos de PEMFC utilizando membrana Nafion<sup>®</sup> e hidrogênio para uso em carros teste, como a GM no projeto Hydrogen 1, a Ford para o novo Focus, a Chrysler, a Toyota, a Honda, entre outras [10].

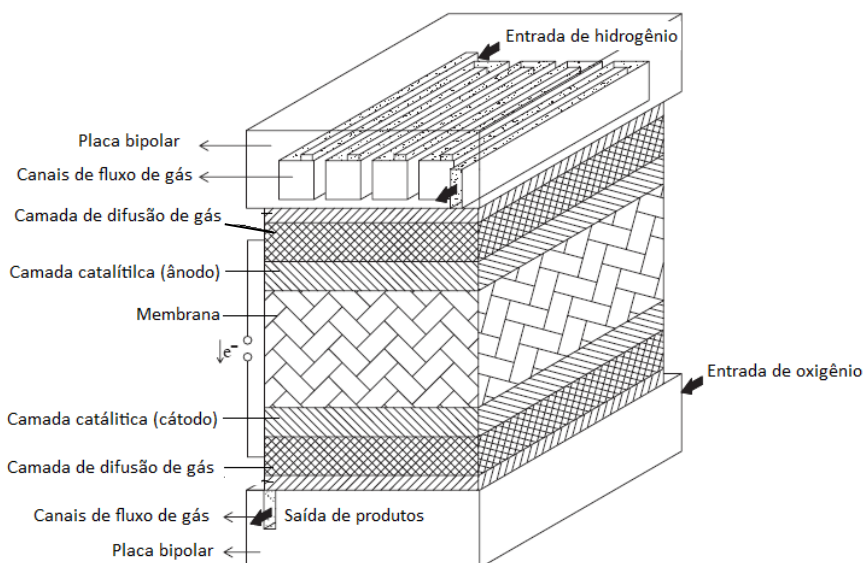
Figura 5: Esquema simplificado dos principais componentes e do funcionamento de uma PEMFC unitária [10].



### 2.3. Componentes de uma PEMFC

Os componentes básicos de uma célula unitária PEMFC podem ser visualizados no esquema apresentado na Figura 6. Os componentes mais externos da célula unitária são as placas bipolares, confeccionadas em material condutor de elétrons para fechar o circuito do sistema, geralmente de grafite ou aço inoxidável. As placas bipolares contêm canais de fluxo para introdução e distribuição dos gases em toda a extensão da superfície de contato com a camada seguinte de difusão gasosa, gerando um tempo maior para que ocorram as reações de oxi-redução. O segundo componente ou camada é denominado de camada de difusão de gás (*gas diffusion layer* – GDL). Esta é composta de um material poroso à base de carbono (condutor eletrônico) que difunde os gases até a camada seguinte, assim os gases são distribuídos uniformemente nos eletrodos. É importante que a GDL seja condutora elétrica, para poder transmitir os elétrons formados nos eletrodos para as placas bipolares. A GDL é preparada utilizando-se uma emulsão aquosa de politetrafluoretileno (PTFE) e carbono, que é depositada sobre um material condutor, atualmente tecido de carbono ou em papel carbono.

Figura 6: Esquemática dos componentes ou camadas de uma PEMFC [21].



Os eletrodos, ânodo e cátodo, denominados também de camada catalítica (*catalytic layer* – CL), consistem de uma fina camada do catalisador (Pt e outros) depositados sobre carbono ativo que serve como suporte para o catalisador metálico e confere alta porosidade a CL. É na CL que ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação do  $H_2$  e redução do  $O_2$  [21]. Esta camada CL é preparada a partir de uma emulsão aquosa contendo o catalisador suportado em carbono (Pt/C ou outros) e o ionômero perfluorsulfonado da membrana Nafion<sup>®</sup>. O carbono transporta os elétrons da camada catalítica aniônica para o GDL e posteriormente para as placas bipolares conectadas ao circuito externo, pelo qual os elétrons são conduzidos até a camada catalítica catiônica. Por outro lado o ionômero transporta os prótons até a membrana trocadora de prótons. As reações eletroquímicas acontecem na interfase tripla gás reagente, CL e eletrólito [22].

A membrana polimérica, localizada no coração da célula, separa os dois eletrodos não permitindo a permeabilidade e o contato entre os gases, ou seja, a reação direta entre estes, e permite o transporte dos prótons e água através da mesma. A CL, por ser extremamente fina e não apresentar sustentação mecânica, normalmente é depositada ou sobre ambas as faces da membrana eletrólito, obtendo-se um componente três em um denominado conjunto eletrodos-membrana (*membrane electrode assembly* – MEA); ou sobre uma das faces da camada de difusão gasosa obtendo-se um componente

denominado eletrodo-camada de difusão gasosa (*gas diffusion layer-electrode* – GDE) [21]. A preparação de MEAs ou GDEs viabiliza a comercialização dos eletrodos e o intercâmbio ou troca dos componentes como o GDL ou a membrana respectivamente.

O hidrogênio tem sido o combustível mais utilizado neste tipo de célula a combustível, sendo a energia armazenada de forma química que irá se converter em energia elétrica. O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo, mas não é encontrado de forma isolada na Terra, razão pela qual é necessário extraí-lo e isolá-lo. Para aplicação em PEMFC ainda é necessário que o grau de pureza do hidrogênio isolado seja altíssimo, para que não ocorra contaminação dos eletrodos e consequente perda de eficiência na FC [23].

Para obter-se o hidrogênio isolado existem algumas vias, as mais comuns são a eletrólise da água, a transformação do gás natural ou do petróleo, a transformação do carvão, além da obtenção a partir do metanol e etanol. A eletrólise da água parece ser a mais limpa das transformações, entretanto energeticamente não é completamente favorável, apesar de algumas empresas estarem trabalhando nesta área e melhorando consideravelmente o balanço energético. Já quando proveniente do gás natural é considerada a mais simples das transformações, e envolve uma reforma. Assim, a obtenção do hidrogênio puro é um dos limitantes do uso de FC, pois ainda são usados combustíveis fósseis para tal, não sendo, assim, de forma limpa como prega o conceito geral e ideal de uma FC [23,24]. Os combustíveis fósseis possuem grande quantidade de carbono em suas moléculas e emitem CO<sub>2</sub> em sua oxidação, diferentemente do hidrogênio. Além disso, em termos de densidade de energia, o hidrogênio é maior que os combustíveis fósseis, possui 35,7kW/kg. Porém a dificuldade de obtenção não é o único relativo a este combustível, armazenagem e distribuição também são críticos devido à alta capacidade de explosão e inflamabilidade [25].

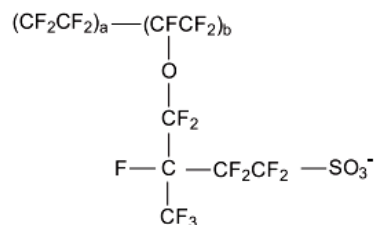
#### *2.4. Polímeros eletrólitos e membranas*

O eletrólito polimérico da PEMFC é confeccionado na forma de membrana, que deve apresentar certas características como alta condutividade

iônica; baixa ou inexistente condutividade elétrica para direcionar o transporte dos  $e^-$  pelo circuito externo e não pela membrana; baixa ou inexistente permeabilidade a gases, para que o  $H_2$  e  $O_2$  não a atravessem e reajam entre si; reprodutibilidade para fins comerciais [26].

A membrana mais usada comercialmente é a membrana Nafion<sup>®</sup>, da Du Pont, cuja estrutura química do polímero eletrólito está representada na Figura 7. Esta membrana é perfluorsulfônica (PFSA) [26] e possui altíssima estabilidade química e condutividade iônica sendo produzida com diferentes espessuras menores do que  $50\mu m$ , assim como na maior parte das membranas estudadas, bem inferior às pioneiras que ficavam na faixa de 50 a  $200\mu m$ . Quanto menor a espessura da membrana, menor a resistência à condutividade iônica, o que torna as propriedades mecânicas um fator de maior importância [27]. A membrana Nafion<sup>®</sup> possui na estrutura sequências de politetrafluoretileno (PTFE) que conferem uma característica hidrofóbica, enquanto que as sequências contendo os grupos sulfônicos conferem a hidrofiliabilidade à membrana [11].

Figura 7: Estrutura química dos meros constituintes da membrana Nafion<sup>®</sup> [28].



As membranas trocadoras de prótons desenvolvidas para PEMFC podem ser classificadas em três grandes grupos: ionômeros perfluorados, polímeros hidrocarbônicos não fluorados e blendas ácido-base. Ainda existem membranas compósitas em fase de estudos, que não serão abordadas neste trabalho. No primeiro grupo de membranas encontram-se os polímeros que possuem ligação C-F, uma ligação forte que não permite alta polarização, entretanto o F confere altíssima estabilidade térmica e química à membrana. Além da Nafion<sup>®</sup> existem outras membranas neste grupo que estão sendo comercializadas como a membrana Flemion<sup>®</sup> da Asahi Chemical. Nas membranas hidrocarbônicas não fluoradas, os polímeros podem ser tanto

alifáticos quanto aromáticos. Em geral, estes polímeros tem custo menor em relação ao primeiro grupo e possuem a grande vantagem da possibilidade da adição de sítios funcionais polares que aumentam a capacidade de absorção de água. Já os complexos ácido-base tem a grande vantagem de não sofrer desidratações, e geralmente é feita a introdução de um ácido em um polímero com base alcalina para possibilitar o transporte de prótons. Um exemplo deste tipo de polímero é o polibenzimidazol dopado com ácido fosfórico [11].

A sulfonação de polímeros hidrocarbônicos para uso como membranas eletrólitos em PEMFC tornou-se uma prática comum, especialmente pela grande capacidade dos grupos  $\text{SO}_3^-$  de conduzir prótons, sendo a eficiência comprovada pela mesma característica da Nafion. Um exemplo é o poli(estireno-co-acrilonitrila) (PSAN) [29], caracterizado pela resistência química da poliacrilonitrila e a fácil processabilidade do poliestireno. O PSAN foi sulfonado com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ainda foi dopado com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), sendo a menor resistividade iônica obtida por espectroscopia de impedância de  $6,5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  quanto maior a quantidade de ácido na membrana.

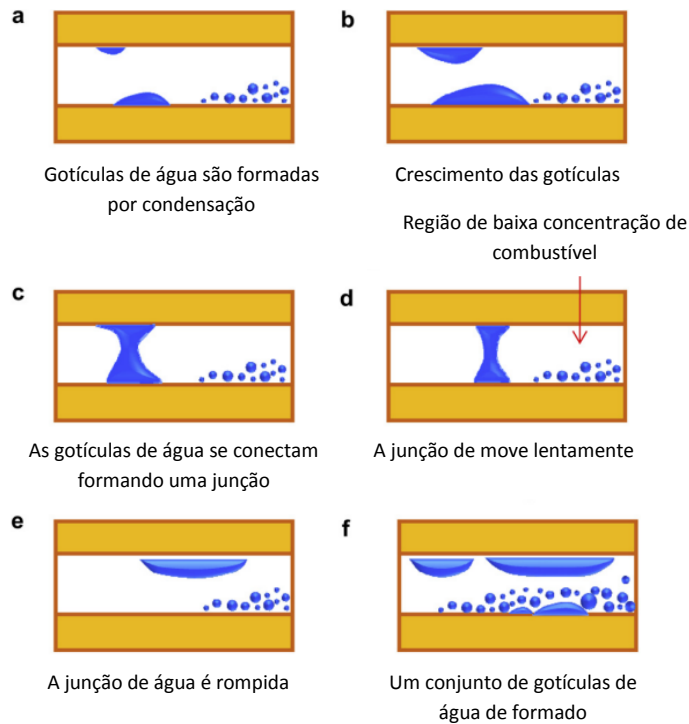
Outro exemplo de polímero sulfonado é a poli-éter-éter-cetona com grupo cardo (PEEK-WC), sendo que o polímero amorfo precursor tem uma grande resistência térmica e mecânica. Comparando a capacidade de troca iônica (IEC), a PEEK-WC sulfonada (com GS de 40%) apresentou um valor de  $0,76 \text{ meq}_{\text{H}^+}/\text{g}$ , valor inferior ao obtido da Nafion que é de  $0,93 \text{ meq}_{\text{H}^+}/\text{g}$ . Por outro lado a absorção de água da membrana foi de 14% em temperatura ambiente, levemente abaixo do valor da membrana Nafion<sup>®</sup> 117 que é de 20%. Com esta membrana a densidade de potência máxima obtida foi de  $284 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , superior ao valor observado para a membrana Nafion<sup>®</sup> 117 de  $275 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . O comportamento foi equivalente à membrana comercial apenas até aproximadamente  $560 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , após foi bastante inferior [30].

Entre todos os polímeros sulfonados, destacam-se os aromáticos, que entre outras vantagens, são mais estáveis termicamente. Exemplos de polímeros aromáticos sulfonados já usados para membranas de PEMFC são polifenileno, poli (éter-éter) sulfona, poliarilene éter e poliimidás [31].

A absorção de água e hidratação são de extrema importância nas membranas catiônicas sulfonadas da PEMFC, pois estão diretamente relacionadas ao transporte de prótons. Quando a membrana está desidratada sua resistência iônica aumenta gerando decréscimo na condutividade e aumento no seu aquecimento que auxilia na degradação da membrana. Então para manter a membrana hidratada os gases alimentadores são umidificados. O primeiro problema apresentado pela umidificação é chamado de fenômeno de indução, no qual é relatada a condensação de água oriundo do umidificador nos canais de fluxo de gases na FC devido à temperatura de operação ser em torno de 80°C. Canais inundados não permitem a eficiente circulação dos gases [32]. O mecanismo de inundação dos canais de fluxo do ânodo está exemplificado na representação esquemática da Figura 8, na qual se pode perceber a formação de gotículas iniciais devido à condensação de água junto às paredes mais frias do canal e o crescimento de volume e junção destas interrompendo a passagem dos gases. A interrupção dos gases causa uma queda brusca na voltagem da célula pelo impedimento de transporte de massa que permanece até a quebra da junção por pressão dos gases de entrada. É inevitável que haja a condensação nas paredes, pois a temperatura de uso da maioria das FCs com membranas PFSA, incluindo a membrana Nafion<sup>®</sup>, é de 80°C [33,34].

Quando a membrana PFSA não está hidratada, os prótons provenientes do hidrogênio aderem-se fortemente ao grupo sulfônico do polímero. Assim, para se locomover através de toda a extensão da membrana, estes prótons têm de “saltar” entre grupos  $-SO_3H$  das diferentes cadeias havendo um grande vazio entre essas. Mesmo sendo mais fácil este tipo de condução nos polímeros que em qualquer outra espécie de material pela facilidade de vibração das cadeias poliméricas que diminuem o espaço do salto protônico, ainda assim é bastante lento este tipo de processo. Por este motivo é realizada a hidratação da membrana [32].

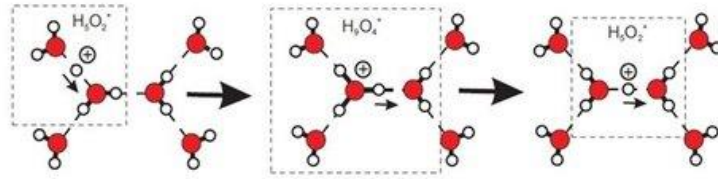
Figura 8: Esquema ilustrativo de formação do fenômeno de inundação dos canais de fluxo do ânodo na PEMFC [33].



Ao se hidratar a membrana existem dois tipos de mecanismos de transporte de prótons através desta, os mecanismos de difusão veicular e de Grotthuss. O primeiro acontece quando o próton se conecta a uma molécula de água, formando o íon hidrogênio-água ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ou similares). Então por difusão o próton é transferido da região de maior concentração para de menor concentração de água, entretanto esta difusão é retardada pela dificuldade da quebra da ligação entre hidrogênio e água [32]. No mecanismo de Grotthuss (representado na Figura 9), também conhecido como *hopping mechanism*, o transporte de prótons acontece de uma molécula de água para outra molécula de água. Neste caso é necessário que haja quantidade suficiente de água para que não haja vazios entre as moléculas. Assim os sítios ativos da membrana interagem com as moléculas de água, tornando-as sítios ativos para o transporte. Quando não há hidratação suficiente da membrana este mecanismo não ocorre, deixando a condutividade protônica apenas relacionada à difusão aquosa, que é um processo bem mais lento [32,35]. Os grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  em ambiente aquoso se dissociam formando  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{H}^+$ , aumentando assim a concentração protônica e facilitando a mobilidade dos íons em uma hidratação ideal de membrana [36].

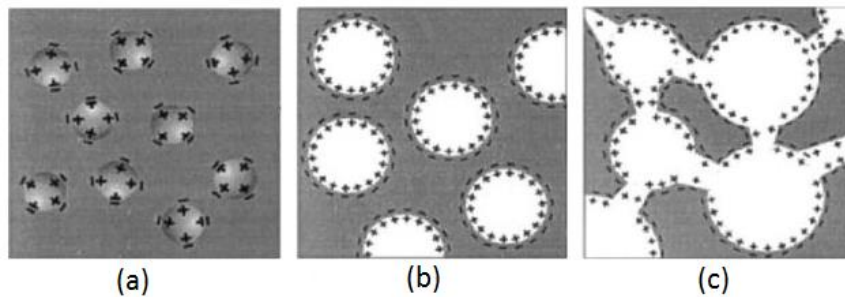


Figura 9: Mecanismo de Grotthuss para transporte de prótons na membrana PEM [37].



Na membrana não hidratada, os sítios ativos estão extremamente separados e encolhidos (Figura 10a). Conforme a membrana vai absorvendo a água, estes sítios vão inchando fazendo com que apareçam aglomerados iônicos (Fig. 10b). Por fim se a membrana esta hidratada suficientemente, acontece o fenômeno de percolação no qual os aglomerados iônicos acabam se interligando, formando pequenos canais que permitem o transporte de íons (Fig. 10c) [36].

Figura 10: Sítios ativos na membrana conforme o grau de hidratação: (a) no estado seco, (b) parcialmente hidratada, (c) idealmente hidratada [36].



### 2.5. Desempenho da PEMFC

Entre as propriedades da PEMFC, pode-se calcular a potência elétrica ( $P$ ) e a energia produzida como segue, onde  $V$  é a voltagem,  $i$  é a corrente e  $t$  é o tempo.

$$P = Vi \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{Energia} = V/t \quad (\text{Equação 2})$$

Considerando que para um sistema de PEMFC alimentado com hidrogênio,  $2e^-$  circulam pelo circuito externo da célula para cada molécula de água formada e hidrogênio consumido. Considerando que a carga para um mol

de  $e^-$  é a constante de Faraday ( $F$ ) e que são circulados dois moles de  $H_2$ , o trabalho elétrico realizado pela FC pode ser determinado multiplicadondo-se a carga pela voltagem, ou seja  $-2FE$ . Supondo que o sistema não tenha perdas o trabalho elétrico realizado é igual à energia livre Gibbs e, portanto, o potencial máximo teórico da célula é definido a seguir.

$$E = \frac{-\Delta g_f}{2F} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo que  $-\Delta g_f$  é a energia livre de Gibbs de formação de água que é de -2,37 kJ. A constante de Faraday é 96485C, resultando em um E de 1,23 V que é o potencial teórico máximo da PEMFC nestas condições de operação, ou conhecido como potencial de circuito aberto (OCV) e em um processo totalmente reversível [15,23]. Pode ser calculado também a partir dos potenciais de redução dos gases alimentadores. Assim seria igual ao potencial do cátodo menos o do ânodo. O  $H_2$  tem potencial 0 V o do  $O_2$  é +1,23 V, resultando no potencial da célula de 1,23 V [38].

A eficiência em equipamento de conversão de energia é de suma importância para a análise da viabilidade do processo. Nos tradicionais motores à combustão esta é avaliada pela eficiência de *Carnot*, já em FC este método não pode ser aplicado. Se não houvesse irreversibilidades a eficiência seria de 100%, algo que não ocorre com *Carnot*, e poderia ser calculada simplesmente pela divisão da energia elétrica produzida pela variação na energia livre de Gibbs. Como isto não ocorre é preciso se fazer algumas considerações. O combustível usado ( $H_2$ ) é oxidado na PEMFC, entretanto geralmente é queimado, assim a energia liberada na queima é a variação na entalpia de formação ( $\Delta h_f$ ). Então relacionando a divisão citada de energias, a eficiência termodinâmica máxima será energia elétrica produzida por mol de combustível dividido por  $-\Delta h_f$  que pode ser o *higher heating value* (HHV) e *lower heating value* (LHV). O primeiro é usado para a produção de água no estado gasoso e o segundo no estado líquido, valores que variam com a temperatura de operação. Além disso, é também conhecido que nem todo o combustível que alimenta a PEMFC será usado, portanto existe um coeficiente de utilização ( $\mu_f$ ) definido como a divisão entre a massa de combustível que entra e a que sai da

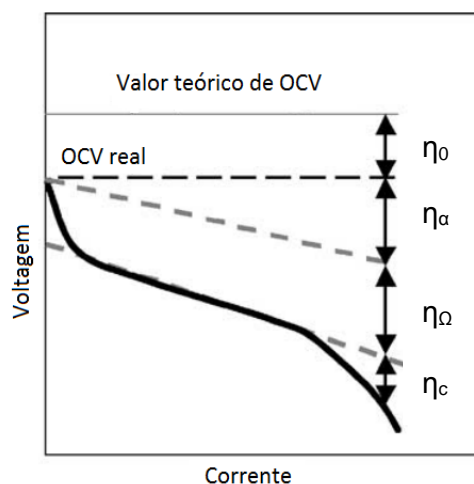
FC. Usando todas as informações, a eficiência termodinâmica ( $\eta_{thermo}$ ) é calculada como se segue.

$$\eta_{thermo} = \frac{\Delta G}{(LHV \text{ ou } HHV)} 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

Essa eficiência pode ser compreendida como a quantidade de energia usável que pode ser extraída do total de energia envolvida no processo (energia livre). Assim reflete quanto da entalpia do combustível pode ser convertida em trabalho útil, em uma célula a combustível o valor máximo é de aproximadamente 83% [15,39].

O OCV real de uma FC é sempre menor que o máximo teórico, seus valores são em torno de 1 V. Os valores de voltagem apresentados em uma curva de polarização decaem da OCV pelas irreversibilidades do sistema, que são conhecidas também como sobrevoltagens. Existem quatro principais tipos de sobrevoltagens: perda por ativação ( $\eta_\alpha$ ), *crossover* (permeabilidade) do combustível e correntes internas ( $\eta_0$ ), perdas ôhmicas ( $\eta_\Omega$ ), transporte de massa ou perda por concentração ( $\eta_c$ ). A curva de polarização com as sobrevoltagens está mostrada na Figura 11.

Figura 11: Curva de polarização com as irreversibilidades encontradas na FC (40).



A perda por ativação ( $\eta_\alpha$ ) é a mais significativa das irreversibilidades, quando é usado hidrogênio como combustível acontece praticamente apenas no cátodo. A causa é a lentidão das reações que ocorrem nas superfícies dos eletrodos. Assim uma porção da voltagem é perdida na transferência dos  $e^-$

para ou dos eletrodos. Esta sobrevoltagem é baseada na equação de Tafel definida a seguir.

$$\Delta V_{act} = A \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde  $\Delta V_{act}$  é a variação na voltagem devido à perda por ativação;  $i_0$  é a densidade de troca de corrente, que representa a corrente dos  $e^-$  que retornam nas reações de oxidação e redução dos gases nos eletrodos (no caso do  $H_2/O_2$  com Pt como catalisador pode ser considerado  $5 \times 10^{-4}$ ); e  $A$  é dado por:

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo que  $\alpha$  é o coeficiente de troca de carga, que varia é de aproximadamente 0,5 para  $H_2$  e entre 0,1 e 0,5 para o  $O_2$  [41].

Embora as membranas e eletrólitos sejam estudados para não permitirem a passagem de combustível ou elétrons, sempre acontecerá um pouco de fluxo de elétrons e difusão do combustível nesta região. O  $H_2$  que atravessa a membrana acaba reagindo com o  $O_2$  do cátodo e, portanto, não fornece energia para a FC caracterizando a perda por permeação do combustível. Enquanto alguns dos elétrons originados no ânodo atravessam a membrana e reagem com o  $O_2$  no cátodo, também não fornecendo energia para a FC caracterizando a perda por correntes internas. Em uma PEMFC alimentada por  $H_2$ , a perda por estes fenômenos é de pelo menos 0,2 V e pode ser observado no valor real de OCV comparado com o valor teórico que desconsidera este tipo de irreversibilidade [15].

O terceiro tipo de perda, a mais conhecida e simples, é a perda ôhmica que representa a perda de voltagem pela resistência dos eletrodos, membrana e placas bipolares e é determinada pela equação que segue.

$$\Delta V_{\Omega} = iR \quad (\text{Equação 7})$$

A última irreversibilidade é a perda por concentração ou também conhecida como transporte de massa. É causada pela variação na concentração dos gases na superfície do eletrodo, conforme ocorrem as reações na FC esta concentração varia pelo uso dos combustíveis e não

necessariamente são repostos H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> na mesma velocidade de consumo. Além disso, na PEMFC a água formada atrapalha o fluxo dos gases, também variando a sua concentração e causando perda na voltagem. A curva final de polarização da PEMFC é, então, obtida combinando-se todas as irreversibilidades [15].

Os sistemas de FCs podem ser avaliados por diferentes eficiências, como a termodinâmica. Outra forma é pela eficiência energética ( $\eta_{ene}$ ) que é dada por:

$$\eta_{ene} = \frac{V}{E} \quad \text{(Equação 8)}$$

A eficiência energética avalia as perdas por irreversibilidades, ou seja, é quantidade de voltagem real na FC em relação ao OCV reversível (E) [12].

### 2.6. Durabilidade da membrana na PEMFC

É aceitável uma taxa de decaimento em uma PEMFC de  $2 \cdot 10^{-10} \mu\text{Vh}^{-1}$ , especialmente em meios de transporte, sendo estas que possuem até este valor de taxa consideradas aptas quanto ao tempo de vida útil. Entretanto a maioria dos experimentos sobre estabilidade de PEMFC tem reportado valores de perdas superiores a  $10 \mu\text{Vh}^{-1}$  [9].

Podem ocorrer três tipos de degradação na membrana, classificados como mecânico, térmico ou químico/eletroquímico. Quando acontecem falhas mecânicas a queda no potencial do PEMFC é catastrófica e seu tempo de vida é reduzido drasticamente. Entre estas falhas encontram-se perfurações, rasgos, orifícios e fraturas na membrana. Estes são oriundos geralmente da etapa de fabricação da membrana ou de preparação do MEA. Outros problemas mecânicos que podem ser encontrados são nas áreas de vedação, onde a membrana está sujeita a tensões maiores durante a operação; e o fato de se trabalhar com variações na umidade relativa, o que permite que a membrana mude de dimensões gerando tensões na mesma. A migração de resíduos de catalisador e do vedante para a membrana pode provocar perfurações localizadas, permitindo a permeabilidade dos gases o que gera

pontos de aquecimento locais (*hotpoints*) que diminuem a ductilidade e condutividade iônica na membrana [9].

Com relação ao comportamento térmico da membrana, sabe-se que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das PFSA's está entre 80 e 100°C, portanto a temperatura de operação da PEMFC varia entre 60 e 80°C. A aplicação das membranas acima da  $T_g$  torna as cadeias poliméricas mais flexíveis, bem como a membrana. Modificações nas membranas e no sistema operacional permitiram o uso da membrana Nafion® na PEMFC ao limite de 150°C. Acima desta temperatura a membrana começa a perder a atividade, e acima de 280°C há decomposição dos grupos sulfônicos. A degradação e perda dos grupos  $-SO_3H$  se dá pela ruptura da ligação C-S produzindo dióxido de enxofre, radical  $OH^\bullet$ , e um radical a base de carbono que irá sofrer clivagem a temperaturas mais altas [9].

Com relação à degradação química, está relacionada com a permeabilidade (*crossover*) de combustível cujo calor exotérmico liberado pela reação entre  $H_2$  e  $O_2$  causa perfurações na membrana. Outro ponto crítico é que as reações catalíticas nos eletrodos podem produzir radicais peróxido ( $HO^\bullet$ ) e hidroperóxido ( $HOO^\bullet$ ) que atacam quimicamente a membrana. Este fenômeno pode ser minimizado ao se trabalhar na voltagem OCV e com umidade. Contaminantes catiônicos também afetam a membrana, os quais complexam com os grupos sulfônicos, o que anula os sítios ativos necessários para a passagem dos prótons, reduzindo a condutividade iônica [9].

### 2.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica

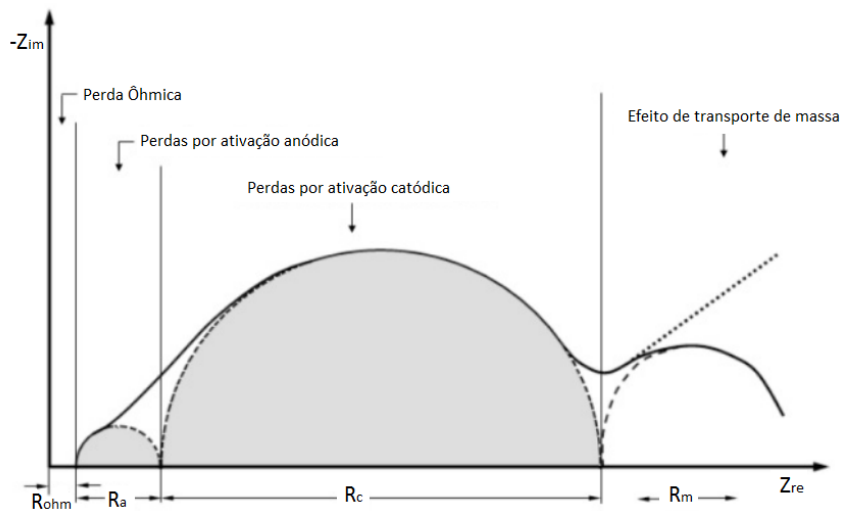
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica de caracterização bastante refinada da qual é possível obter diferentes dados, como a condutividade iônica. É uma técnica eficiente para medir propriedades relacionadas ao transporte, que no caso de FCs é relativo ao transporte iônico. A EIS com corrente alternada é a medida na variação da impedância elétrica com variação da frequência aplicada com uma corrente senoidal. A partir do estímulo elétrico a medida é calculada por funções de transformação e pela Lei de Ohm. Então a resposta é dada em plano imaginário ( $Z'$ ) e real ( $Z''$ )

relacionados à impedância capacitiva e resistiva respectivamente e é traçada em função do espectro de impedância de Nyquist. A instrumentação básica do EIS é um potenciostato com um analisador de resposta de frequência (FRA) acoplado

No gráfico de Nyquist (Figura 12) a resistência capacitiva (C) pode ser retirada pela extrapolação em relação ao eixo imaginário  $-Z_{im}$ , enquanto que a resistência relacionada ao resistor (R) pode ser obtida pelo cruzamento no eixo real  $Z_{re}$ . Assim pode-se dizer que a impedância em determinado ponto é a soma das impedâncias imaginária e real quando em paralelos [40,42,43] e calculada da forma que segue.

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + C \quad (\text{Equação 9})$$

Figura 12: Espectro de impedância de Nyquist típico de uma FC [43].



A resistência relacionada à  $\eta_c$  é obtida no primeiro ponto de cruzamento com o eixo real do gráfico de Nyquist. O diâmetro do primeiro semicírculo é a impedância total relacionada  $\eta_a$  no ânodo, enquanto que o diâmetro do segundo semicírculo é devido à impedância total por  $\eta_a$  no cátodo. O ângulo da linha tangente ao terceiro semicírculo é a impedância da  $\eta_c$ . Em muitos casos, o semicírculo do cátodo se sobrepõe ao do ânodo, não sendo possível obter a impedância deste. Para os pontos mais próximos da origem a frequência é elevada diminuindo conforme se afastam da origem [12].

## 2.8. Membranas de celulose

A celulose é um homopolímero natural de alta massa molecular com estrutura química cíclica apresentada na Figura 13, encontrada em árvores. Tem uma cadeia fixa, pois as ligações de hidrogênio que se formam entre os oxigênios da glicose e os hidrogênios da hidroxila do monômero precedente impendem a rotação. Parte das cadeias se organiza de forma ordenada, fazendo com que o polímero apresente regiões de cristalinidade, gerando grande resistência à tensão e outras boas propriedades mecânicas. São apresentadas geralmente na forma de fibras, que são comparáveis mecanicamente com as fibras de vidro se for considerado a baixa densidade da celulose. Um comparativo das propriedades mecânicas das fibras de celulose no seu estado natural em relação a outros materiais pode ser visto na Tabela 2 [44].

Figura 13: Estrutura química de uma unidade repetitiva da celulose [45].

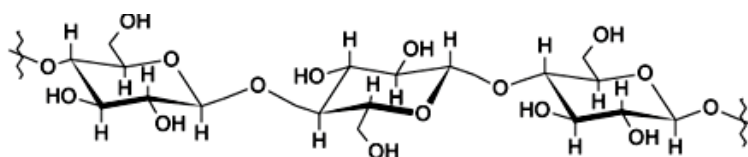


Tabela 2: Propriedades mecânicas de fibras de celulose e fibras sintéticas [44].

Fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Resistência à tensão (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento na ruptura (%)
<b>Cotton</b>	1,5 – 1,6	287 – 597	5,5 – 12,6	7,0 – 8,0
<b>Raiom</b>	1,6	500	40	1,25
<b>Linhaça</b>	1,5	351	28,5	2,5
<b>Cânhamo</b>	1,48	820	29,6	3,5
<b>Juta</b>	1,5	579	26,2	1,5
<b>Aramida</b>	1,45	2900	130	0,7
<b>Vidro</b>	2,54	2220	70	3,1



As membranas de celulose são utilizadas em muitas aplicações como micro-filtragem, diálises [46] e osmose reversa [47]. Atualmente o uso de membranas de celulose também foi sugerido em células alcalinas [48]. Nas AFCs o eletrólito pode ser estático ou circulante, e a membrana geralmente é de amianto saturado de hidróxido de potássio, polímeros trocadores de ânions ou amônia. Sendo que amônia e amianto são substância bastante prejudiciais a saúde humana. Então, os eletrólitos líquidos necessitam de uma membrana como suporte suficientemente porosa para que possam impregnar-se nesta. Um estudo em AFC com membrana de celulose e eletrólito circulante de KOH revelou que para um valor ideal de 40p/p% de solução de KOH, a máxima potência obtida foi de 2,98W em um célula de área 144 cm<sup>2</sup> [49].

### 3. Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a aplicação do copolímero de indeno-etireno sulfonado como eletrólito utilizando-se como suporte uma membrana de celulose para PEMFC alimentada com hidrogênio. Bem como sugerir componentes alternativos para obtenção de uma nova concepção de célula pra operar em baixa e média temperatura.

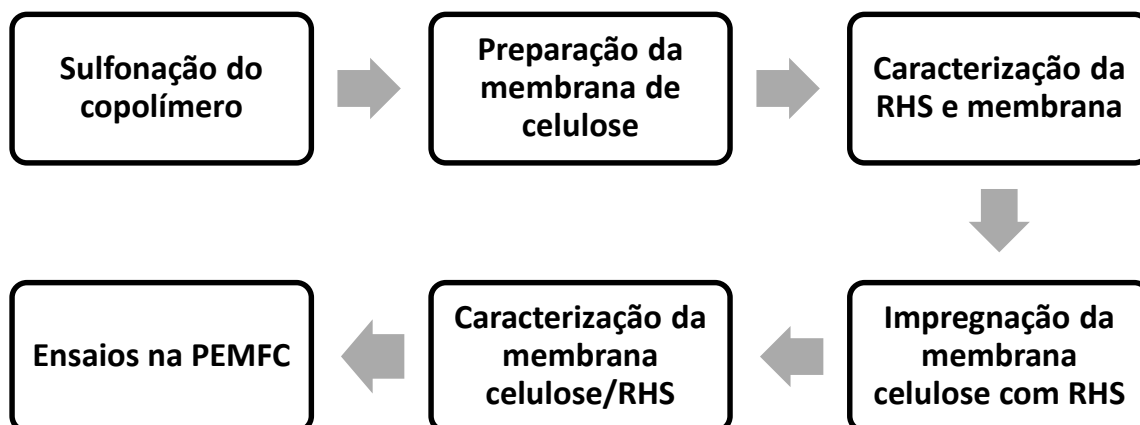
Os objetivos específicos são:

- Preparar uma membrana de celulose adequada para impregnação com resina hidrocarbônica sulfonada e uso em FC;
- Analisar a eficiência do eletrólito na condutividade protônica;
- Avaliar o efeito do grau de sulfonação da resina hidrocarbônica sulfonada no desempenho como eletrólito;
- Avaliar a estabilidade térmica do eletrólito hidrocarbônico nas condições de operação da célula;
- Obter curvas de polarização de potência.

## 4. Experimental

Nesta seção estão descritos os materiais utilizados, as metodologias para fabricação das membranas, sulfonação do polímero e por fim as caracterizações e ensaios realizados. As etapas do trabalho foram realizadas conforme o fluxograma da Figura 14.

Figura 14: Fluxograma representativo das principais etapas da atividade experimental.



### 4.1. Materiais

Neste trabalho foram usados os seguintes produtos químicos:

- Copolímero de Indeno-estireno (Resina Unilene A-90) doado pela Braskem S.A. (ex Quattor) com unidade repetitiva de massa molar de 600 g/mol [50] e com o índice de acidez inferior a 0,1 [51];
- Ácido sulfúrico (Nuclear);
- Dicloroetano (Neon);
- Anidrido acético (F. Maia);
- Álcool etílico 95% (Nuclear);
- Hexano (Neon);
- Fibras de celulose prensadas na forma de cartão doadas pela Celulose Riograndense Guaíba/RS.
- Membrana de celulose (Cromatography Paper Whatman 31ET CHR);
- Papel filtro
- Membrana Nafion® 117 com espessura de 0,183mm.

#### 4.2. Sulfonação do copolímero de indeno-estireno

O copolímero foi sulfonado a partir de método já desenvolvido no laboratório segundo dados da literatura [52]. A sulfonação ocorre em duas etapas, primeiro é produzido o agente sulfonante sulfato de acetila, o qual é usado a seguir para sulfonar o copolímero. Em um balão imerso em banho de gelo foi adicionado dicloroetano (DCE) e anidrido acético (AA), sob atmosfera inerte; após atingir a temperatura de 0°C, o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi adicionado à solução com auxílio de uma pipeta, e a solução, então, permaneceu sob agitação por 20min gerando o sulfato de acetila. Em outro balão paralelamente foi dissolvido o polímero em DCE a 60°C, sob agitação magnética. Quando a solução tornou-se clara e transparente, o agente sulfonante foi gotejado lentamente sob atmosfera inerte. A reação foi mantida sob agitação por 2h. Para finalizar a reação, foi adicionado álcool etílico, permanecendo o meio sob agitação por 30min. O polímero precipitado (agora resina hidrocarbônica sulfonada - RHS) foi lavado com hexano. E seguiu para estufa a 60°C para a evaporação do solvente. O produto obtido, sólido vítreo de cor marrom a preto, foi macerado até se tornar pó. A Tabela 3 contém as quantidades dos reagentes utilizados para obtenção de diferentes graus de sulfonação calculados.

Tabela 3: Reagentes e quantidades utilizadas na reação de sulfonação do copolímero indeno-estireno.

Amostra	DCE (mL)	AA (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	M resina (g)	DCE (mL) resina	Etanol (mL)	Grau de sulfonação (%)
<b>GS23</b>	48	18	5,6	20	50	24	23,2
<b>GS30</b>	70	27	8,4	20	50	36	29,6
<b>GS37</b>	70	27	8,4	20	50	36	37,4
<b>GS42</b>	180	72	22,4	40	100	96	41,8
<b>GS44</b>	140	54	16,8	40	100	72	44,2
<b>GS60</b>	90	36	11,2	20	50	48	59,6

O grau de sulfonação (GS) da RHS foi determinado a partir de titulação de certa quantidade da amostra dissolvida em água com solução de hidróxido sódio (NaOH) de concentração conhecida. O GS (em mol %) foi calculado segundo a equação a seguir.

$$GS = \frac{M_{RHS}V_{NaOH}C_{NaOH}}{m_{RHS} - (M_{H_2SO_3}V_{NaOH}C_{NaOH})} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde  $M_{RHS}$  é a massa molar do mero da RHS,  $V_{NaOH}$  é o volume gasto na titulação de NaOH,  $C_{NaOH}$  é a concentração da solução padrão de NaOH,  $m_{RHS}$  é a massa da amostra titulada e  $M_{H_2SO_3}$  é a massa molar de  $H_2SO_4$ .

#### 4.3. Preparação das membranas de celulose

As membranas de celulose foram preparadas a partir de fibras longas prensadas na forma de cartões, conforme as etapas descritas no fluxograma da Figura 15. A primeira etapa consistiu em dispersar as fibras em água destilada em um triturador (liquidificador), cuja suspensão foi pulsada na potência 1 por 5 min. A seguir, a suspensão foi vertida em um funil de Buchner, contendo papel filtro, cuja borda foi fixada a um tubo de PVC em montagem destes mostrada na Figura 16. O volume do funil e tubo de PVC foi preenchido até a borda com a suspensão das fibras de celulose para decantação destas. A estrutura contendo o funil foi acoplada a uma bomba de vácuo, e pela inversão da válvula aplicava-se uma força de sucção. A coluna de água pressionava a decantação e compactação das fibras de celulose contra o papel filtro na base do funil, com formação de uma camada das fibras em disposição e entrelaçamento aleatórios. A camada de fibras juntamente com o papel filtro foram retirados do funil com uma pinça e prensados em prensa hidráulica sob pressão de 8 ton por 2 min. Após ser prensada, a membrana obtida foi imersa em etanol por 4h [53]. Posteriormente ao tratamento em etanol, a membrana foi seca em estufa a 60°C até eliminação completa dos solventes. Na preparação foi variada a massa de fibras de celulose de 3g e 5g, e foram obtidas membranas com e sem tratamento em etanol.

Figura 15: Fluxograma das etapas de preparação das membranas de celulose.

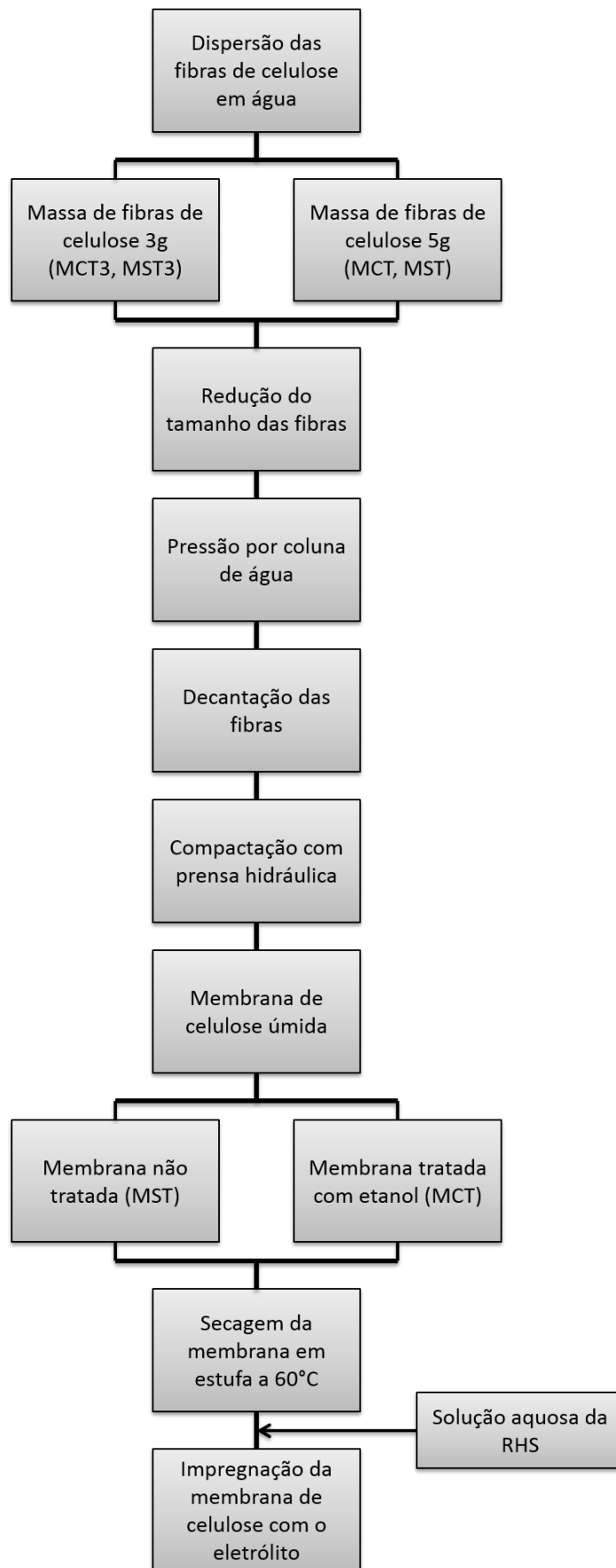


Figura 16: Filtro de Buchner em estrutura de tubos de PVC usados para confecção de membrana de celulose.



As membranas produzidas e aquelas comerciais utilizadas estão discriminadas na Tabela 4 de acordo com suas características conforme tratamento e massa inicial de celulose.

Tabela 4: Sigla e características das membranas de celulose utilizadas no trabalho.

<b>Sigla</b>	<b>Tipo de membrana</b>
<b>MCT</b>	Membrana com tratamento de etanol com massa inicial de 5g de celulose
<b>MST</b>	Membrana sem tratamento de etanol com massa inicial de 5g de celulose
<b>MCT3</b>	Membrana com tratamento de etanol com massa inicial de 3g de celulose
<b>MST3</b>	Membrana sem tratamento de etanol com massa inicial de 3g de celulose
<b>MPF</b>	Membrana comercial tipo papel filtro
<b>MCC</b>	Membrana comercial para cromatografia

#### *4.4. Impregnação das membranas de celulose com o eletrólito*

Para impregnação do eletrólito resina hidrocarbônica sulfonada (RHS) na membrana de celulose, a RHS foi dissolvida em água deionizada com o auxílio de um agitador magnético. Foram preparadas soluções com

concentrações de 10, 20 e 30 (p/p)%. A solução de RHS foi vertida em uma placa de Petri e a membrana de celulose, em tamanho pré-determinado, foi imersa nesta. A membrana, então, foi mantida imersa por 2 min na solução de eletrólito e após a impregnação, a membrana de celulose/RHS foi caracterizada e avaliada em protótipo de célula unitária de PEMFC. A Tabela 5 mostra a sigla e a composição das membranas preparadas seguintes conforme o grau de sulfonação do polímero, concentração e tratamento com álcool ou não. Foram utilizadas resinas com graus de sulfonação de 30 a 60%.

Tabela 5: Sigla e composição das membranas de celulose/RHS.

<b>Membrana</b>	<b>Grau de sulfonação (%)</b>	<b>Concentração (%)</b>	<b>Tratamento com etanol</b>	<b>Massa de celulose</b>
<b>GS42C10_MCT</b>	42	10	Sim	5g
<b>GS42C20_MCT</b>	42	20	Sim	5g
<b>GS42C30_MCT</b>	42	30	Sim	5g
<b>GS30C30_MCT</b>	30	30	Sim	5g
<b>GS60C30_MCT</b>	60	30	Sim	5g
<b>GS42C30_MST</b>	42	30	Não	5g
<b>GS42C30_MCT3</b>	42	30	Sim	3g
<b>GS42C30_MST3</b>	42	30	Não	3g
<b>GS44C30_MST</b>	44	30	Sim	5g
<b>GS37C20_MCT</b>	37	20	Sim	5g
<b>GS37C20_MST</b>	37	20	Não	5g
<b>GS37C20_MCT3</b>	37	20	Sim	3g
<b>GS37C20_MST3</b>	37	20	Não	3g
<b>GS44C30_MPF</b>	44	30	Comercial / papel filtro	
<b>GS44C20_MPF</b>	44	20	Comercial / papel filtro	
<b>GS44C10_MPF</b>	44	10	Comercial / papel filtro	
<b>GS23C20_MPF</b>	23	20	Comercial / papel filtro	
<b>GS60C20_MPF</b>	60	20	Comercial / papel filtro	
<b>GS42C30_MPF</b>	42	30	Comercial / papel filtro	
<b>GS42C30_MCC</b>	42	30	Comercial/cromatografia	



#### 4.5. Ativação da membrana Nafion®

A membrana Nafion® 117, utilizada como referência, foi tratada previamente para ativação e conseqüentemente protonação para melhoria da condutividade. A membrana foi imersa em água deionizada a 80°C por 1h para remoção de impurezas. Após, foi imersa em peróxido de hidrogênio 3% a 80°C por 1h para relaxação da estrutura da membrana Nafion®. Posteriormente foi lavada em água deionizada a 80°C por 1h (de três a quatro lavagens), para remoção de resíduo de peróxido. Então foi imersa em solução de ácido sulfúrico (0,5 mol.L<sup>-1</sup>) a 80°C por 1h para ativar os radicais e os grupamentos sulfônicos. Por fim foi lavada em água deionizada a 80°C por 1h de três a quatro vezes para eliminar resquícios de ácido [54,55].

#### 4.6. Caracterização do eletrólito e membranas

O eletrólito RHS foi caracterizado quanto à condutividade iônica e comportamento térmico. As membranas de celulose foram avaliadas pela espessura, teor de água, absorção de RHS densidade. A membrana celulose/RHS foi caracterizada para observação da morfologia e condutividade iônica.

##### 4.6.1. Condutividade do eletrólito em solução

O eletrólito (RHS) foi dissolvido em água destilada e a condutividade em solução foi avaliada em um condutímetro de bancada W12D da Bel Engineering. Foram avaliados eletrólitos com GS em torno de 20%, 40% e 60% e concentração do polímero em 10, 20 e 30(p/p)%. Foi usado um eletrodo com constante de célula (K) igual a 10. Foram realizadas 3 medidas por GS e concentração.

##### 4.6.2. Espessura das membranas de celulose

A espessura das membranas de celulose depois de secas em estufa foi medida com um paquímetro digital. Comparativamente foram analisadas membrana de celulose comercial Cromathography Paper Whatman 31ET CHR (MCC) e papel filtro (MPF), foram realizadas 10 medidas por membrana, sendo utilizada 3 membranas por tipo.

#### 4.6.3. Densidade das membranas de celulose

As densidades ( $d$ ) das membranas de celulose preparadas e das comerciais foram avaliadas por ensaio de picnometria. Em um picnômetro foi adicionado aproximadamente 1 g da membrana e medida a massa do conjunto picnômetro mais amostra ( $m_{pa}$ ), do picnômetro vazio ( $m_p$ ), do picnômetro com água apenas ( $m_{pl}$ ) e do picnômetro com água mais membrana ( $m_{pla}$ ). Sabendo-se que a densidade da água é 1 g/cm<sup>3</sup> ( $d_{H_2O}$ ) é obtido o volume ocupado pela membrana e conseqüentemente a densidade da membrana como mostrado na equação que segue. Foi realizada a média de 3 medidas por tipo de membrana.

$$d = \frac{m_{pa} - m_p}{(m_{pl} + (m_{pa} - m_p) - m_{pla}) / d_{H_2O}} \quad (\text{Equação 11})$$

#### 4.6.4. Grau de inchamento da membrana

A absorção de água ( $Ab_{H_2O}$ ) pela membrana de celulose foi realizada pelo teste de grau de inchamento. Neste, a massa da amostra é medida enquanto seca ( $m_s$ ), e após a imersão em água por 24h sendo a massa medida novamente da membrana úmida ( $m_u$ ) [56]. A média de 3 medidas de absorção de água é então calculada da seguinte forma:

$$\%Ab_{H_2O} = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (\text{Equação 12})$$

#### 4.6.5. Grau de impregnação do eletrólito na membrana

A absorção do eletrólito pela membrana de celulose foi avaliada pelo ensaio de grau de impregnação. Uma amostra de membrana de celulose foi pesada antes e após imersão por 24h em uma solução de RHS dissolvida em água. A seguir a membrana de celulose impregnada com a solução de RHS foi colocada em uma estufa a 60°C por 24h para evaporação do excesso de água, sendo pesada novamente. Assim a absorção do eletrólito RHS ( $Ab_{RHS}$ ) pela membrana de celulose foi dada pela equação que segue.

$$\%Ab_{RHS} = \frac{(m_{sRHS} - m_s)}{m_{sRHS}} \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

Onde  $m_{sRHS}$  é a massa de da membrana impregnada com RHS depois de seca na estufa. Foi realizado a média de 3 amostras.

#### 4.6.6. Análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA) das RHS e da membrana de celulose foi realizada em uma termobalança 2050 TGA V5.4 A da T.A Instruments, de 20 a 1000°C sob de atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>.

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das resinas sulfonadas e não sulfonadas foi realizada em um calorímetro DSC Q20 V 24.2 da T.A Instruments com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. Ambas as resinas foram aquecidas até 120°C, temperatura na qual foi realizada uma isoterma por 5min com o objetivo de eliminação da água ligada. Após a isoterma foram resfriadas até 25°C e aquecidas novamente até 150°C.

#### 4.6.7. Microscopia óptica

A análise da estrutura das membranas de celulose foi realizada em um microscópio óptico AXIO HAL 100 ZEISS. Foram analisadas as membranas MPF, MCT e MST para comparação da distribuição das fibras de celulose. As amostras das membranas foram secas em estufas e cortadas em tamanhos de aproximadamente 2x2 cm. A análise foi realizada na superfície das amostras.

#### 4.6.8. Microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas de celulose com a RHS incorporada foi realizada em um microscópio JEOL JSM 5800 no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, utilizando-se uma voltagem de 5kV. Para a análise, as membranas de celulose foram impregnadas com solução 30% do eletrólito RHS com grau de sulfonação de 42% por 2 min e secas em estufa até total evaporação do solvente. Posteriormente, as amostras foram recobertas com ouro.

Também foram analisados por MEV os eletrodos antes e após o uso em um microscópio Hitachi TM3000 para visualização da morfologia dos mesmos e por EDS (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia) acoplado para a identificação qualitativa de contaminantes.

#### 4.6.9. Espectroscopia de impedância eletroquímica

O ensaio de EIS foi realizado em potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 acoplado com um FRA. Uma amostra da membrana de celulose com 1,5 cm de diâmetro foi cortada e imersa em solução de eletrólito RHS por 2 min. Após a incorporação da RHS na membrana, esta foi posicionada entre dois eletrodos de aço inoxidável de 1,5 cm de diâmetro embutidos em um suporte de PTFE com ponto para contato elétrico, conforme é possível observar nas fotos dos componentes da célula desmontada na Figura 17. O conjunto foi montado e pressionado por dois cliques de pressão, como é mostrada na célula montada na imagem da Figura 18.

O potenciostato fornece uma corrente elétrica alternada para a célula descrita, variando a frequência entre 1 Hz e 1 MHz, com amplitude de 10 mV. A resposta dada no plano  $Z'/-Z''$  e permitiu traçar o gráfico de Nyquist. A curva polinomial foi extrapolada até o eixo x, ponto que representa a resistência R da membrana usada para determinar a condutividade iônica de forma a seguir.

$$\delta = \frac{L}{AR} \quad (\text{Equação 14})$$

Figura 17: Componentes da célula utilizada no EIS.



Figura 18: Célula montada utilizada no ensaio de EIS.



Onde  $L$  é a espessura da membrana e  $A$  é a área. Foram utilizados 3 amostras por medida. Os erros em todos os ensaios foram calculados a partir do desvio padrão simples da média de todas as amostras.

#### *4.7. Ensaios em protótipo de PEMFC – célula comercial*

Os testes foram realizados em protótipo de célula unitária de PEMFC da Electrocell no Laboratório de Células a Combustível, da Universidade Federal do Paraná. A Figura 19 mostra a imagem fotográfica do sistema do protótipo. A célula consiste de um par de placas bipolares de aço inoxidável com canais de fluxos perpendiculares entre si com entrada para alimentação e fluxo de gases, com uma entrada e saída para  $H_2$  e outra para  $O_2$ , controlados respectivamente por fluxômetros e válvulas. Neste sistema não houve umidificação dos gases.

Os testes foram realizados com GDE comercial com  $0,5 \text{ mg de Pt/cm}^2$  preparado usando tecido de carbono como substrato da GDL fornecido pela empresa Electrocell. A membrana de celulose utilizada nos testes foi a MPF que foi previamente imersa em solução aquosa do eletrólito RHS com variação do GS de 20 a 60% e da concentração de 10 a 30% por 2 min. Depois de impregnada com a RHS, foi montado o sanduíche GDE-membrana-GDE e realizado o teste variando-se a resistência elétrica do sistema. O conjunto da célula e do sanduíche podem ser visualizados na imagem fotográfica da Figura 20. A área do protótipo de célula unitária foi de  $12 \times 12 \text{ cm}$ , a pressão do  $H_2$  usada foi de  $1,5 \text{ lb/pol}^2$  e a vazão de  $2,5 \text{ L/min}$ , pressão de  $O_2$  foi de  $1,5 \text{ lb/pol}^2$  e

a vazão foi de 3 L/min e foram usadas e medidas duas amostras por tipo de membrana.

Figura 19: Protótipo de PEMFC da UFPR, onde 1 são os placas bipolares; 2 o sistema de fluxo e alimentação de gases; 3 a variação de resistência e 4 o fluxômetro de gás.

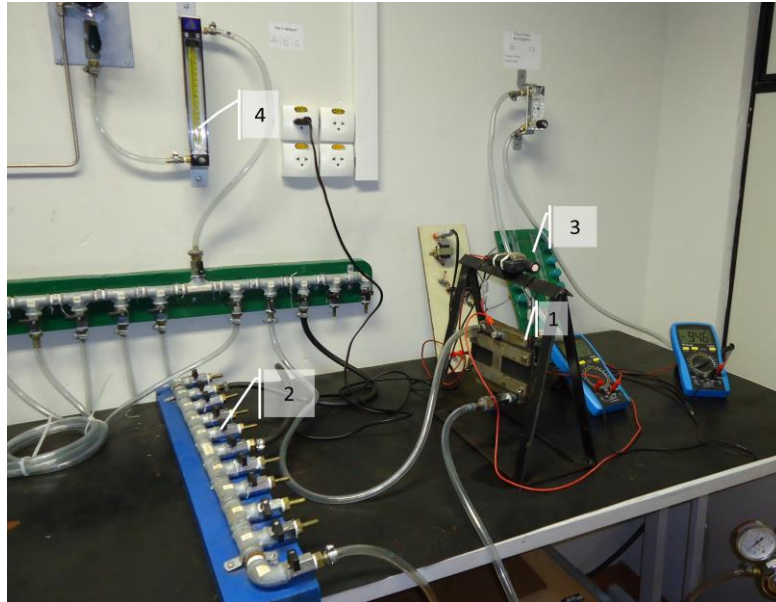
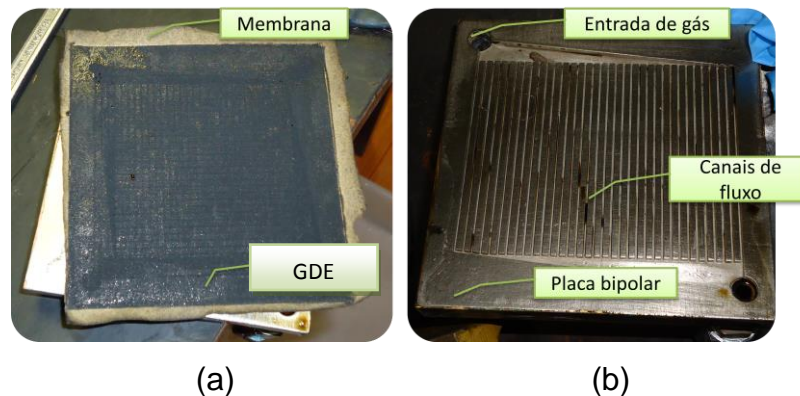


Figura 20: Imagem fotográfica da célula a combustível com (a) membrana utilizada e GDE e (b) placa bipolar com os canais de fluxo.

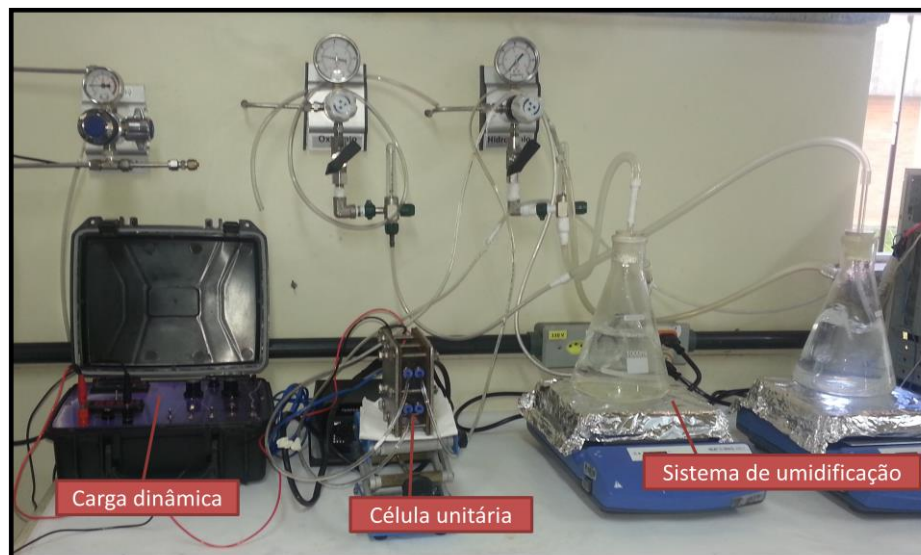


#### 4.8. Ensaio em protótipo de PEMFC – célula de bancada

O sistema da PEMFC ilustrado na Figura 21 contém uma célula unitária localizada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS que é mostrada mais detalhadamente na imagem na Figura 22. A célula unitária está conectada a uma carga dinâmica com corrente máxima de 500 mA, na qual foi realizada a leitura de voltagem e corrente, além de permitir a variação nas resistências elétricas. Os gases de alimentação da célula foram umidificados por um sistema que constituía de um kitassato com água aquecida a 100°C no

qual o gás foi imerso, sendo estes controlados por fluxômetros e válvulas de pressão. As placas bipolares de área de 4,2 x 4,2 cm são de grafite e possuem canais de fluxos paralelos entre si, com entrada para gás em cada um dos canais individualmente.

Figura 21: Sistema completo da PEMFC.

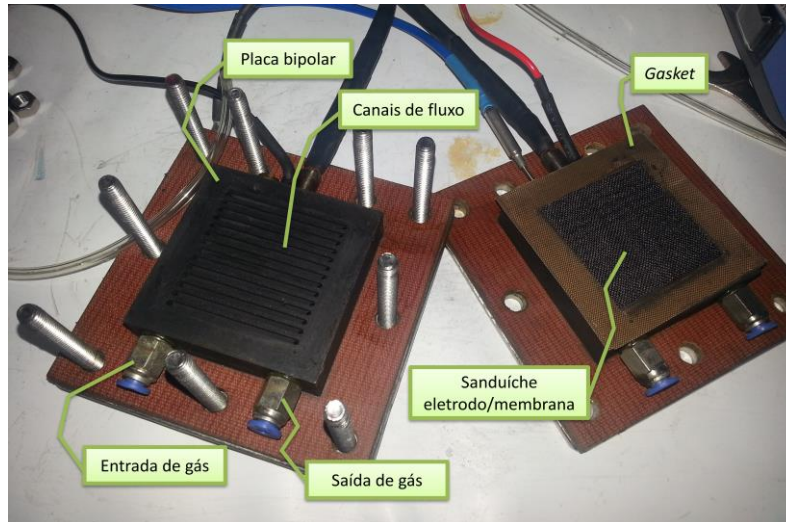


As membranas de celulose foram cortadas em tamanhos adequados e imersas em solução aquosa de RHS por 2 min. Após a incorporação do eletrólito, a membrana foi posicionada entre GDEs com catalisador de 0,5 mg Pt/cm<sup>2</sup> preparado sobre tecido de carbono como substrato da GDL produzidos pela Electrocell. Este sanduíche foi contornado por *gasket* de material isolante eletricamente para evitar o contato elétrico entre as placas e posicionado entre as mesmas. A pressão de H<sub>2</sub> utilizada foi de 0,2 atm e a vazão foi de 0,2 L/min, a pressão de O<sub>2</sub> foi de 0,5 atm e a vazão de 0,5 L/min. A temperatura de operação da célula foi de 80°C e foram utilizadas duas amostras por tipo de membrana. Para determinar o potencial de circuito aberto reversível (teórico) foi utilizada a Eq. 3, considerando um  $\Delta g_f$  de formação da água de -2,37kJ, F de 96485C, resultando, assim, em 1,23V. Este valor foi comparado com os valores de potenciais de circuitos abertos apresentados pela membrana Nafion<sup>®</sup> e pela membrana GS44C30\_MCT.

A eficiência energética foi determinada pela Eq. 8, também para a membrana Nafion<sup>®</sup> e para a membrana GS44C30\_MCT, na qual foi utilizado o

potencial de circuito aberto  $E$  de 1,23V e voltagem  $V$  medida na PEMFC do LAPOL.

Figura 22: Protótipo de PEMFC do LAPOL com placas bipolares de canais de fluxo paralelo de 4,2x4,2 cm.





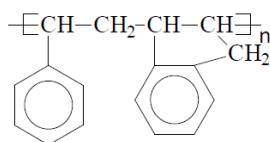
## 5. Resultados e Discussão

Este trabalho propõe o uso de uma resina hidrocarbônica sulfonada (RHS) como eletrólito suportada e impregnada em uma membrana de celulose, que também é barreira ao combustível, como componentes de uma célula a combustível a hidrogênio. Diferentemente de uma membrana de troca protônica utilizada em uma PEMFC, a membrana de celulose proposta neste trabalho não atua na condução dos prótons, mas sim a resina sulfonada ionizada impregnada na mesma. Neste capítulo as características do eletrólito, da membrana tal qual e da membrana impregnada pela resina eletrólito foram avaliadas, bem como o desempenho destas em um protótipo de PEMFC a hidrogênio.

### 5.1. Características da resina hidrocarbônica sulfonada (RHS)

O copolímero de indeno-estireno (resina hidrocarbônica) na proporção de 1:1 é uma resina termoplástica de baixa massa molar de coloração amarela, cuja estrutura química das unidades repetitivas é apresentada na Figura 23. A temperatura de amolecimento da resina encontra-se na faixa de 87 – 95°C [50], sendo à temperatura ambiente um material frágil e quebradiço.

Figura 23: Estrutura química das unidades repetitivas do copolímero de Ind-St.



A sulfonação da resina hidrocarbônica, com o agente sulfonante sulfato de acetila ( $\text{CH}_3\text{COSO}_3\text{H}$ ), introduz grupos sulfônicos  $-\text{SO}_3\text{H}$  nos anéis aromáticos da resina. Este liga-se preferencialmente ao anel aromático do indeno, e em graus de sulfonação superiores a 50% liga-se também ao estireno. Em solução aquosa o pH da RHS é aproximadamente 2, portanto apresenta caráter ácido. O copolímero de indeno-estireno sulfonado ou a resina hidrocarbônica sulfonada (RHS) apresenta a estrutura química mostrada na Figura 24 e coloração que varia de marrom a preta conforme grau de sulfonação (Fig. 25b).

Figura 24: Estrutura química da RHS aleatória com GS baixo.

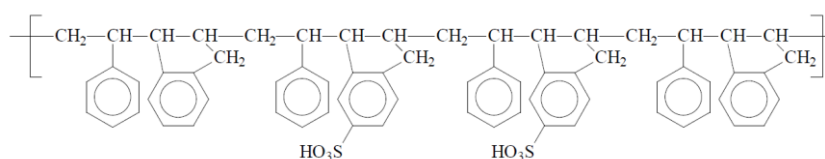


Figura 25: Fotografia da resina de copolímero de indeno-estireno antes (a) e após (b) sulfonação.



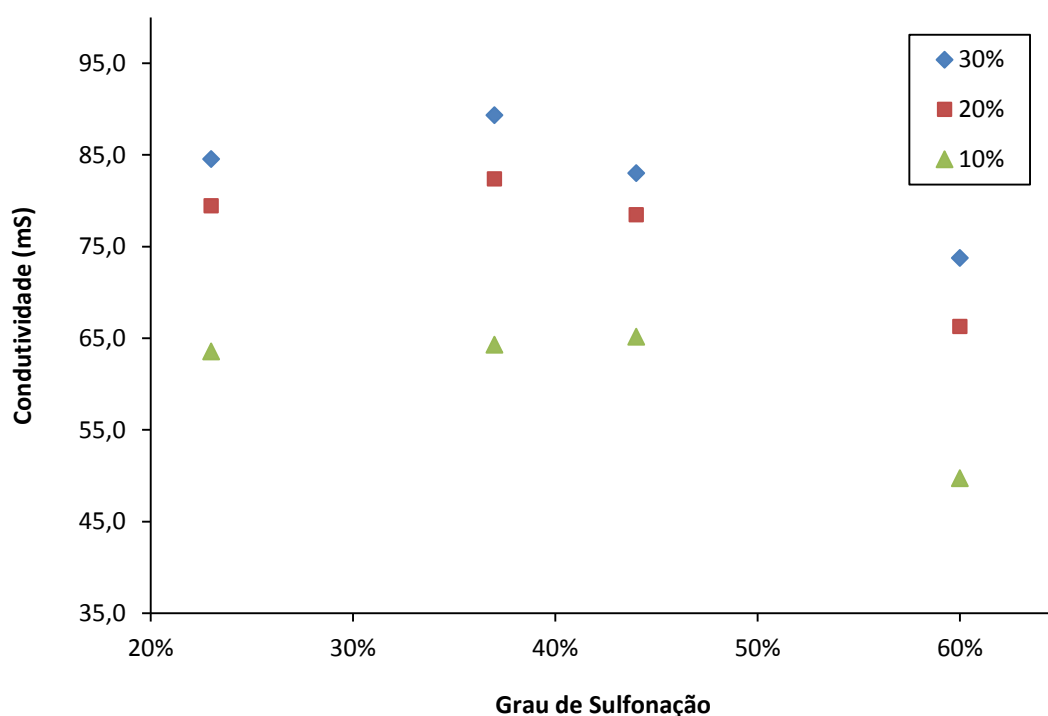
### 5.2. Condutividade do eletrólito RHS em solução

A condutividade iônica das diferentes resinas sulfonadas em solução aquosa, em diferentes concentrações, está apresentada na Tabela 6 e na Figura 26. A condutividade da RHS foi maior quanto maior a concentração na solução. As resinas com concentração na ordem de 30% apresentaram maior condutividade independentemente do GS. A maior condutividade obtida foi para GS de 37% de 89,3 mS (concentração de 30%) e a menor foi 49,7 mS para GS de 60% e concentração de 10%. As medidas foram realizadas em temperatura de aproximadamente de 30°C, sendo que a condutividade da membrana Nafion® 115 a 30°C é de 90 mS/cm<sup>-1</sup> [57] e da membrana Nafion® 117 a 40°C é de 100 mS/cm<sup>-1</sup> [58], ambas medidas por EIS. Então comparativamente, as condutividades iônicas das RHS com GS de 23 a 44% em solução com concentração de 30% apresentaram valores semelhantes aos da membrana Nafion® 115, demonstrando o potencial da resina sulfonada como eletrólito.

Tabela 6: Condutividade iônica em solução das RHS em função do grau de sulfonação da resina.

GS (%)	C (%)	$\delta$ (mS)
23%	30%	84,6 ± 5,8
23%	20%	79,5 ± 4,0
23%	10%	63,6 ± 4,1
37%	30%	89,3 ± 5,6
37%	20%	82,4 ± 2,9
37%	10%	64,3 ± 2,4
44%	30%	83,0 ± 7,8
44%	20%	78,5 ± 5,2
44%	10%	65,2 ± 2,3
60%	30%	73,8 ± 7,3
60%	20%	66,3 ± 9,9
60%	10%	49,7 ± 12,0

Figura 26: Variação da condutividade iônica da RHS em função do grau de sulfonação, em diferentes concentrações.



A condutividade iônica da resina aumenta com o aumento de concentração na solução até 40%. Nestas condições, a relação  $-\text{SO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{O}$  facilita o transporte iônico pelo salto dos íons entre esses locais ativos meio em

comparação com resinas menos concentradas [59] e pelo aumento de associação com moléculas de água. Por outro lado a menor condutividade do eletrólito RHS para GS superior a 40% pode ser atribuída a possível interação entre grupos  $-SO_3H$  vicinais ligados ao indeno e estireno reduzindo a interação destes com moléculas de água, o que desfavorece a condutividade protônica. Este resultado está de acordo com a constatação de que uma alta quantidade de grupos polares gera uma forte interação entre estes dificultando a dissociação do hidrogênio para formação do hidrônio com a água.

### 5.3. Características da membrana de celulose

A espessura das membranas de celulose da Tab. 4, preparadas de acordo com o fluxograma da Fig. 15, foram da ordem de 0,3 a 0,4mm e estão indicadas na Tabela 7. A membrana de celulose comercial MCC utilizada também nas células alcalinas [2] apresentou espessura de 0,45 mm e aquela de papel filtro MPF de 0,17 mm. As membranas produzidas no trabalho apresentaram espessuras entre estes dois valores. A espessura da membrana sem tratamento de etanol (MST) foi de 0,36 mm e a da membrana com tratamento de etanol (MCT) foi de 0,38 mm. As mesmas membranas com menor massa de fibras de celulose (3g) MST3 e MCT3 apresentaram espessura de 0,27 mm e de 0,32mm respectivamente. A membrana Nafion® 117 utilizada neste trabalho tem 0,183mm de espessura.

Tabela 7: Espessura das membranas de celulose confeccionadas no trabalho e das comerciais.

<b>Membrana</b>	<b>Espessura (mm)</b>
<b>MCT</b>	0,38 ± 0,03
<b>MST</b>	0,36 ± 0,03
<b>MCT3</b>	0,32 ± 0,04
<b>MST3</b>	0,27 ± 0,03
<b>MCC</b>	0,45 ± 0,01
<b>MPF</b>	0,17 ± 0,01
<b>Nafion® 117</b>	0,183

O tratamento com etanol nas membranas não se mostrou influente na espessura das mesmas, pois a diferença permanece dentro da faixa de erro. Já

a menor massa de celulose, como esperado, fez com que as membranas fossem menos espessas.

Os valores de densidade das membranas foram determinados por picnometria e se encontram na Tabela 8. As membranas com e sem tratamento em etanol apresentaram densidade semelhantes a aproximadamente 1,43 g/cm<sup>3</sup> superior ao da MPF que é apenas de 1,37 g/cm<sup>3</sup> e a MCC.

Tabela 8: Medidas de densidades das membranas de celulose determinadas por picnometria.

Membrana	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>MCT</b>	1,4346 ± 0,0034
<b>MST</b>	1,4395 ± 0,0547
<b>MPF</b>	1,3745 ± 0,0020
<b>MCC</b>	0,4627*

\*Dado fornecido pela empresa produtora

#### 5.4. Comportamento térmico do eletrólito RHS e da membrana de celulose

A estabilidade térmica da membrana MCT pode ser avaliada pela curva de perda de massa no termograma de TGA mostrado na Figura 27. Pelas curvas de perda de massa e sua derivada é possível observar que há perda de massa devido à evaporação de água e solventes e que a membrana é estável termicamente até aproximadamente 250°C

A membrana degrada com taxa máxima de degradação em 360,15°C, resultado semelhante ao da literatura [60]. A degradação da MCT ocorre em etapa única, sendo que primeiro evento com temperatura com taxa máxima de degradação em 78,10°C é relativa à perda de água e solventes. A membrana de celulose não degradou totalmente, ocorrendo carbonização da cadeia principal com formação de resíduo em torno de 9,8%.

A Figura 28 mostra o termograma de TGA do copolímero indeno-estireno (resina hidrocarbônica Unilene). Observa-se que a degradação ocorreu em evento único, existindo uma perda de massa a aproximadamente 405°C e formação de resíduo de apenas 0,3%.

Figura 27: Termograma de TGA da membrana de celulose (MCT).

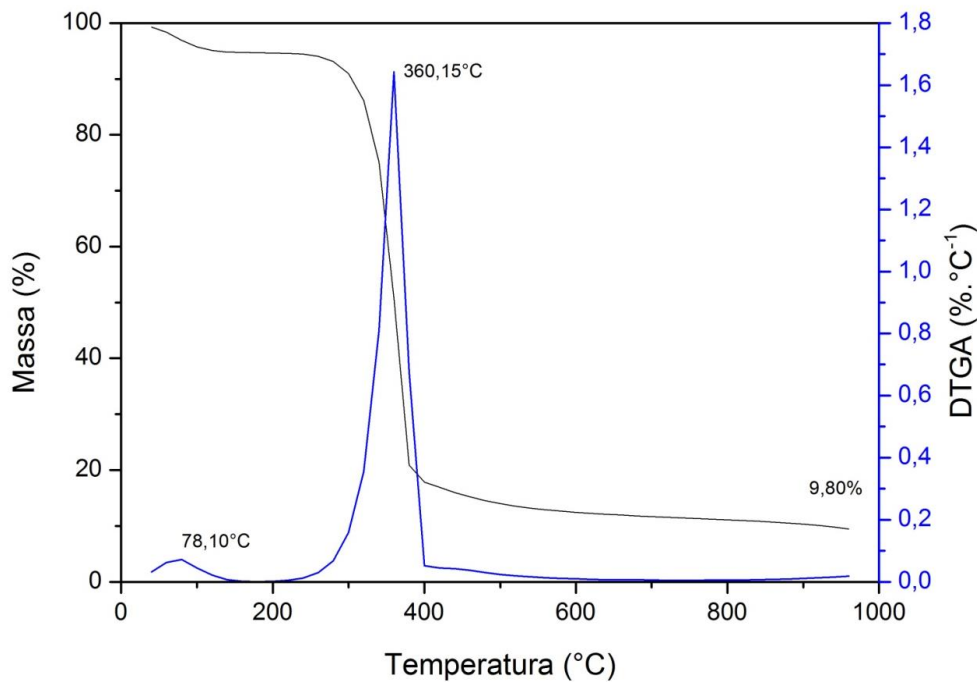
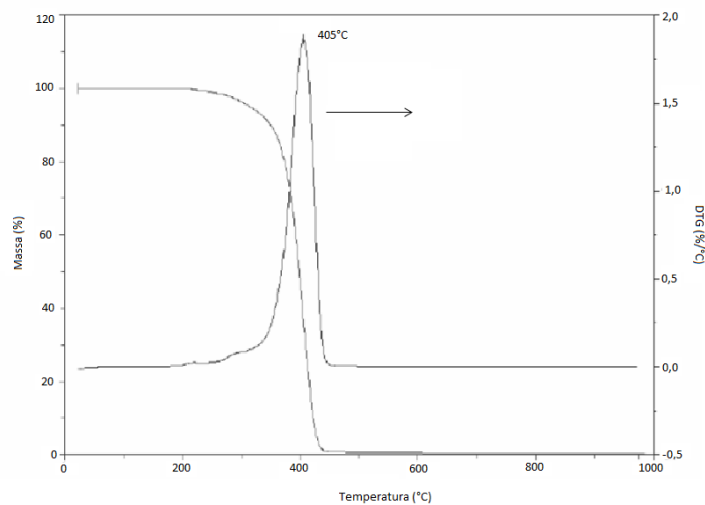


Figura 28: Termograma de TGA do copolímero indeno-estireno.



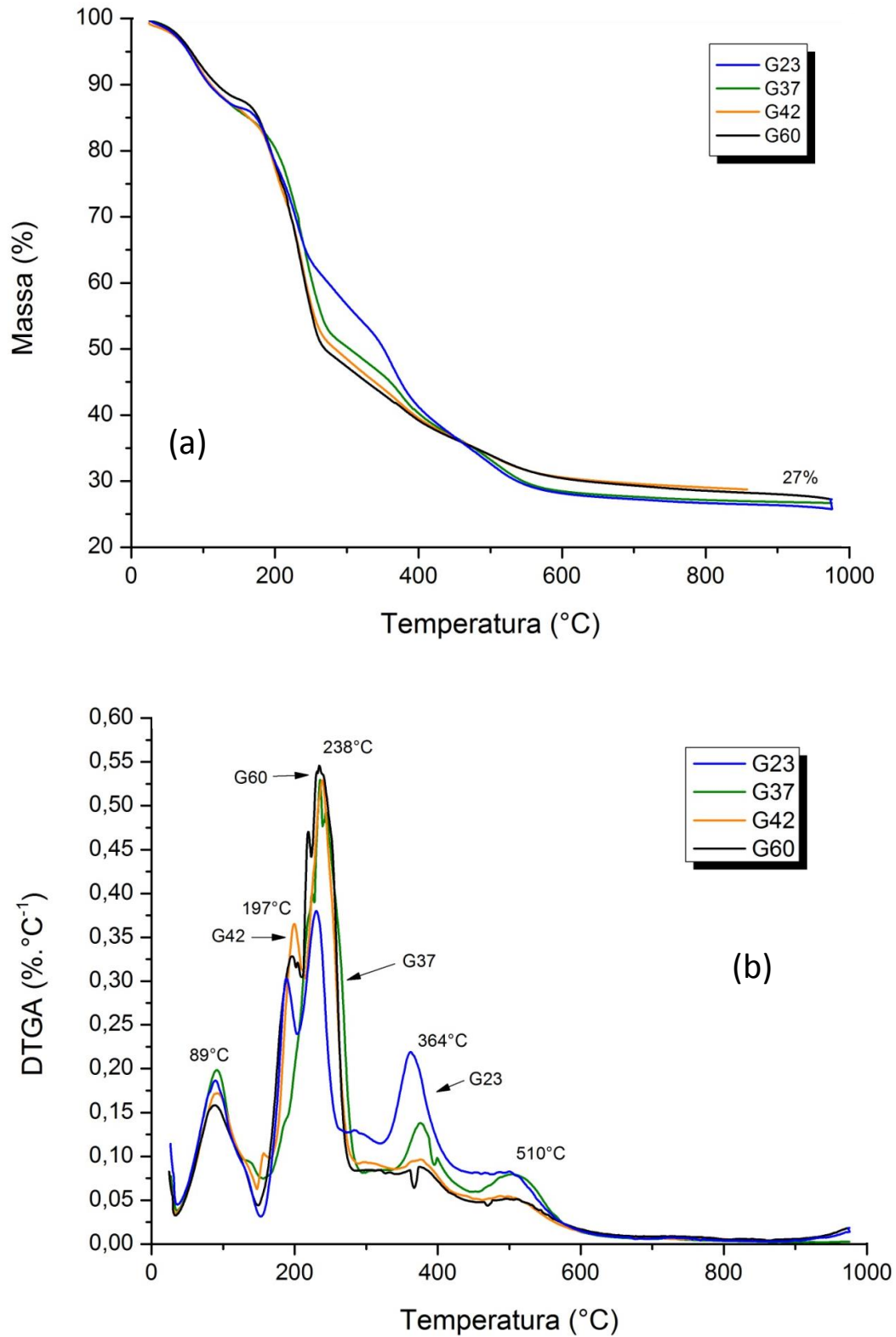
A Figura 29 apresenta as curvas de perda de massa (a) e a derivada da perda de massa (b) da RHS variando o GS em 23, 37, 42 e 60%. Todas apresentaram formato de curva semelhante, variando apenas as intensidades dos picos relativos aos 5 eventos. Para comparação são mostrados na Tabela 9 as temperaturas nas quais as perdas de massa foram máximas, os percentuais de perdas de massa nos eventos e o resíduo. É possível observar que no primeiro evento (89°C) ocorre a eliminação da água, na faixa de 50°C a 150°C. O segundo evento ocorre no intervalo acima de 150°C até aproximadamente 230°C devido à decomposição dos grupos sulfônicos, sendo

levemente mais intensos quanto maior o grau de sulfonação da resina. O terceiro evento ocorre em temperatura máxima de 238°C e é devido à oxidação parcial das cadeias. O quarto e quinto eventos (364°C e 580°) são causados pela carbonização da resina. As amostras não degradam completamente em atmosfera de N<sub>2</sub> ocorrendo a formação de resíduo carbonizado bastante significativo de aproximadamente 27%. A literatura [61] que mostra uma degradação única da resina virgem em aproximadamente 400°C corrobora que os picos anteriores são referentes aos grupos sulfônicos.

Tabela 9: Valores de temperatura e perda de massa da RHS com diferentes GS.

<b>Amostra</b>	<b>Temp<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>GS23</b>	87	11	26
	187	9	
	231	20	
	361	20	
	501	11	
<b>GS37</b>	92	15	27
	236	34	
	375	15	
	510	9	
<b>GS42</b>	90	15	28
	197	12	
	238	26	
	376	11	
	499	8	
<b>GS60</b>	88	12	28
	196	13	
	234	30	
	373	9	
	505	8	

Figura 29: Curvas de TGA de (a) perda de massa e (b) derivada da resina sulfonada com diferentes GSs.

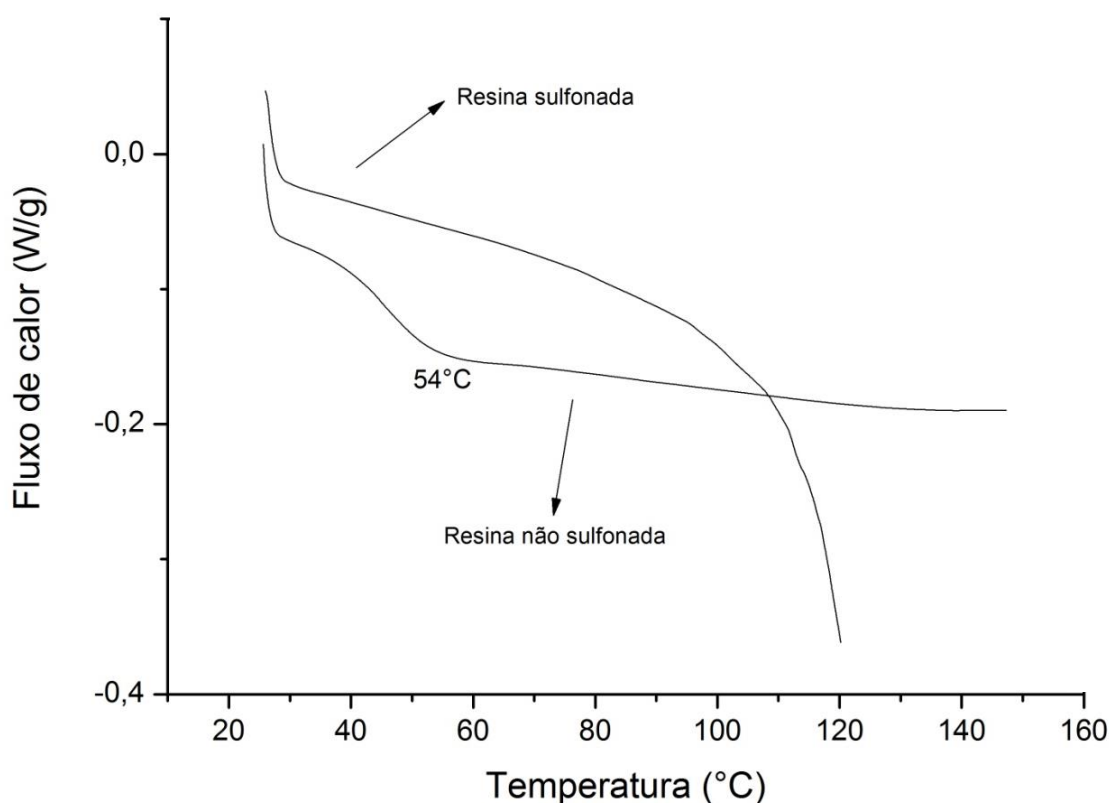


As curvas endotérmicas de DSC da Figura 30 Erro! Fonte de referência não encontrada. representam a RHS com GS de 42% e para efeito de comparação o



copolímero de indeno-estireno antes da sulfonação. A temperatura de transição vítrea dos polímeros ( $T_g$ ) da resina não sulfonada é aproximadamente  $54^\circ\text{C}$ , demonstrada pela queda na linha base. Os grupos sulfônicos inseridos nos anéis aromáticos do copolímero de indeno-estireno aumentam a  $T_g$  do polímero [29], devido ao fato de que os grupos polares aumentam as forças de interação intermoleculares diminuindo a mobilidade dos segmentos. No entanto não foi possível determinar a  $T_g$  exata da resina sulfonada por esta técnica, visto que é provável que esta esteja localizada acima dos  $120^\circ\text{C}$  encoberta pelos picos de degradação e evaporação de solventes observados nas curvas do termograma da Fig. 28.

Figura 30: Curvas endotérmicas de DSC da resina não sulfonada e da RHS com GS de 42% e aumento visual da curva da resina não sulfonada.



Assim, a membrana de celulose e as RHS são termicamente estáveis para uso em PEMFC já que não apresentaram perda de massa significativa até a temperatura de operação avaliada de  $80^\circ\text{C}$ . Entretanto seria possível o uso destas, considerando apenas a estabilidade térmica, em temperaturas superiores até aproximadamente  $120^\circ\text{C}$  que traria algumas vantagens operacionais à FC.

### 5.5. Teor de água e do eletrólito polimérico na membrana de celulose

A absorção de água pelas membranas de celulose, avaliada através do grau de inchamento destas (Eq. 12) foi igual a  $361 \pm 18\%$  para membrana com tratamento em etanol e  $299 \pm 39\%$  para membrana sem tratamento em etanol. A afinidade entre o solvente e a celulose é determinada pela proximidade dos seus respectivos parâmetros de solubilidade, sendo o da celulose de 24,08, da água 23,4 e do etanol 12,7. Os parâmetros de solubilidade da água e celulose são mais próximos, e evidentemente apresentam maior afinidade entre si, favorecendo a incorporação da água na celulose. Ao se confeccionar a membrana de celulose a água penetra a região amorfa da celulose quebrando as fracas forças de van der Waals e forma com estas ligações fortes de ponte de hidrogênio. Parte da água faz as ligações hidrogênio e a outra porção permanece em estado livre. Quando a membrana é seca em estufa a água livre é evaporada, e a água ligada permanece presa na celulose por pontes de hidrogênio. Quando é feita a imersão da membrana de celulose em etanol, a água livre é substituída por este, e durante a secagem da membrana o etanol é evaporado ( $78,4^{\circ}\text{C}$ ) e a água ligada permanece na membrana. A evaporação mais rápida do etanol em relação à água ( $100^{\circ}\text{C}$ ) faz com que haja um maior encolhimento das fibras de celulose [53]. Então o volume relativo aos vazios da membrana sem tratamento é menor do que na com tratamento de etanol e influencia na capacidade de absorção e porosidade da membrana.

A absorção de água pela membrana é extremamente importante para a condutividade protônica da resina sulfonada, uma vez que o transporte dos prótons acontece por “pontes de água” entre os grupos sulfônicos da resina incorporada na membrana. O próton inicialmente combinado com o grupo sulfônico se separe deste e é combinado com uma molécula de água formando o íon hidrônio. Neste, acontece a separação do átomo de hidrogênio mudando o centro de carga, e o próton segue para outro grupo sulfônico ou outra molécula de água, caso não haja outro grupo sulfônico perto [62]. Assim, a membrana deve ser capaz de absorver água de forma a apresentar condutividade protônica adequada quando em uso em uma PEMFC.

A Tabela 10 apresenta os valores de grau de inchamento e teor RHS incorporada na membrana de celulose a partir da impregnação desta em solução aquosa do eletrólito de RHS normalizado pela massa da membrana seca (Eq.13). Tanto o inchamento com solução de RHS como com o teor de resina foram maiores para as membranas com tratamento de etanol MCT e MCT3 sendo 284% e 383% respectivamente do que para as membranas sem tratamento MST e MST3 sendo 248% e 300% respectivamente. Isto ocorre pela maior compactação das membranas sem tratamento, por uma evaporação mais acelerada do etanol que da água e assim como com o teor de água nas membranas, por ter maior compactação, há menos espaço presente para a impregnação da resina.

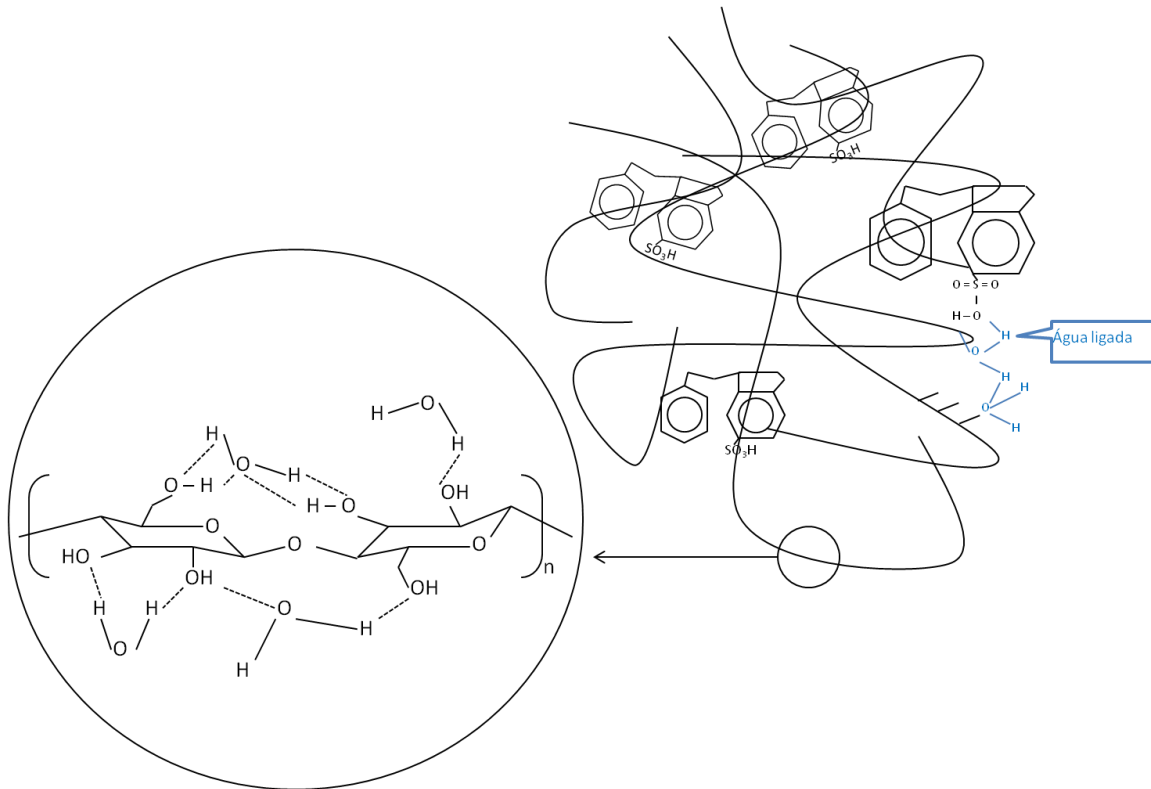
Tabela 10: Inchamento da membrana de celulose com a solução de RHS dissolvida em água e absorção de RHS.

<b>Membrana</b>	<b>Grau de inchamento (%)</b>	<b>Teor de RHS (<math>Abs_{RHS}</math>) (%)</b>
<b>MCT</b>	284 ± 13	31 ± 2
<b>MST</b>	248 ± 3	25 ± 2
<b>MCT3</b>	383 ± 23	46 ± 1
<b>MST3</b>	300 ± 20	35 ± 3
<b>MCC</b>	171 ± 20	19 ± 10

Por ter maior inchamento em solução, conseqüentemente as MCTs e MSTs absorvem mais RHS do que a membrana comercial MCC. A absorção de RHS, normalizada pela massa da amostra, da MCT é de 31%, enquanto que da MST é de 25%; já da MCT3 é de 46% e da MST3 é de 35%, bem acima do teor de resina incorporada pela MCC que foi de 19%.

Uma proposta de microestrutura da membrana de celulose impregnada com a resina sulfonada é apresentada na Figura 31. Na qual é mostrada água ligada a celulose na ampliação da fibra, que acontece por pontes de hidrogênio através dos grupos hidroxilas da celulose. A interação entre a água e a resina sulfonada também se dá por pontes de hidrogênio, assim através destas interações a resina é aderida na celulose.

Figura 31: Desenho ilustrativo da microestrutura da membrana de celulose impregnada com a resina sulfonada, com ampliação da água ligada por pontes de hidrogênio no mero da celulose.



### 5.6. Condutividade da membrana celulose RHS

A condutividade da membrana celulose/RHS, avaliada por EIS, se encontra na Tabela 11. Todas as amostras foram preparadas e analisadas da mesma forma para fim de comparação qualitativa. A membrana Nafion<sup>®</sup> 117, usada como referência, apresentou maior  $\delta$  do que as membranas celulose/RHS, sendo que a pequena espessura na membrana Nafion<sup>®</sup> favorece a sua condutividade. Entretanto foi encontrado valor de condutividade iônica para a membrana Nafion<sup>®</sup> 117 menor que o valor da literatura ( $10^{-2}\text{S/cm}^{-1}$ ) [63], o que provavelmente é devido às limitações do porta-amostra.

A membrana com menor condutividade foi a GS60C30\_MCT que contém a RHS que apresentou menor condutividade iônica em solução. As membranas com tratamento apresentaram maiores condutividades do que as equivalentes sem tratamento, devido ao maior teor de resina incorporada e maior grau de inchamento. As membranas com menor massa de celulose e, conseqüentemente, menores espessuras apresentaram menores

condutividades que as equivalentes com maior massa de celulose, isto porque mesmo que as menos espessas apresentem maior capacidade de absorção de RHS por grama (Tab. 10), ou seja impregnação específica, no total as de maior espessura absorvam maior quantidade absoluta de RHS, que é a responsável pela condutividade protônica.

Tabela 11: Condutividade iônica a partir de teste em EIS.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade (<math>\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Erro</b>
<b>Nafion® 117</b>	1,2E-04	0,3E-04
<b>GS42C30_MCC</b>	7,0E-06	0,7E-06
<b>GS42C30_MCT</b>	7,2E-06	0,4E-06
<b>GS42C20_MCT</b>	9,3E-06	0,1E-06
<b>GS42C10_MCT</b>	8,6E-06	0,3E-06
<b>GS30C30_MCT</b>	2,1E-06	0,4E-06
<b>GS60C30_MCT</b>	7,6E-07	0,2E-07
<b>GS42C30_MST</b>	2,1E-06	0,2E-06
<b>GS42C30_MCT3</b>	5,2E-06	0,8E-07
<b>GS42C30_MST3</b>	2,9E-06	0,9E-06

Como nas caracterizações os eletrólitos com GS em torno de 40% foram melhores, então, para análise do efeito da concentração do mesmo e da membrana de celulose foram escolhidas membranas com esta RHS impregnada. Alguns ensaios prévios foram realizados com concentração de 20% para comparação do GS, quando foi determinado que a concentração de 30% era superior para a condutividade iônica, os ensaios seguintes foram realizados com esta concentração.

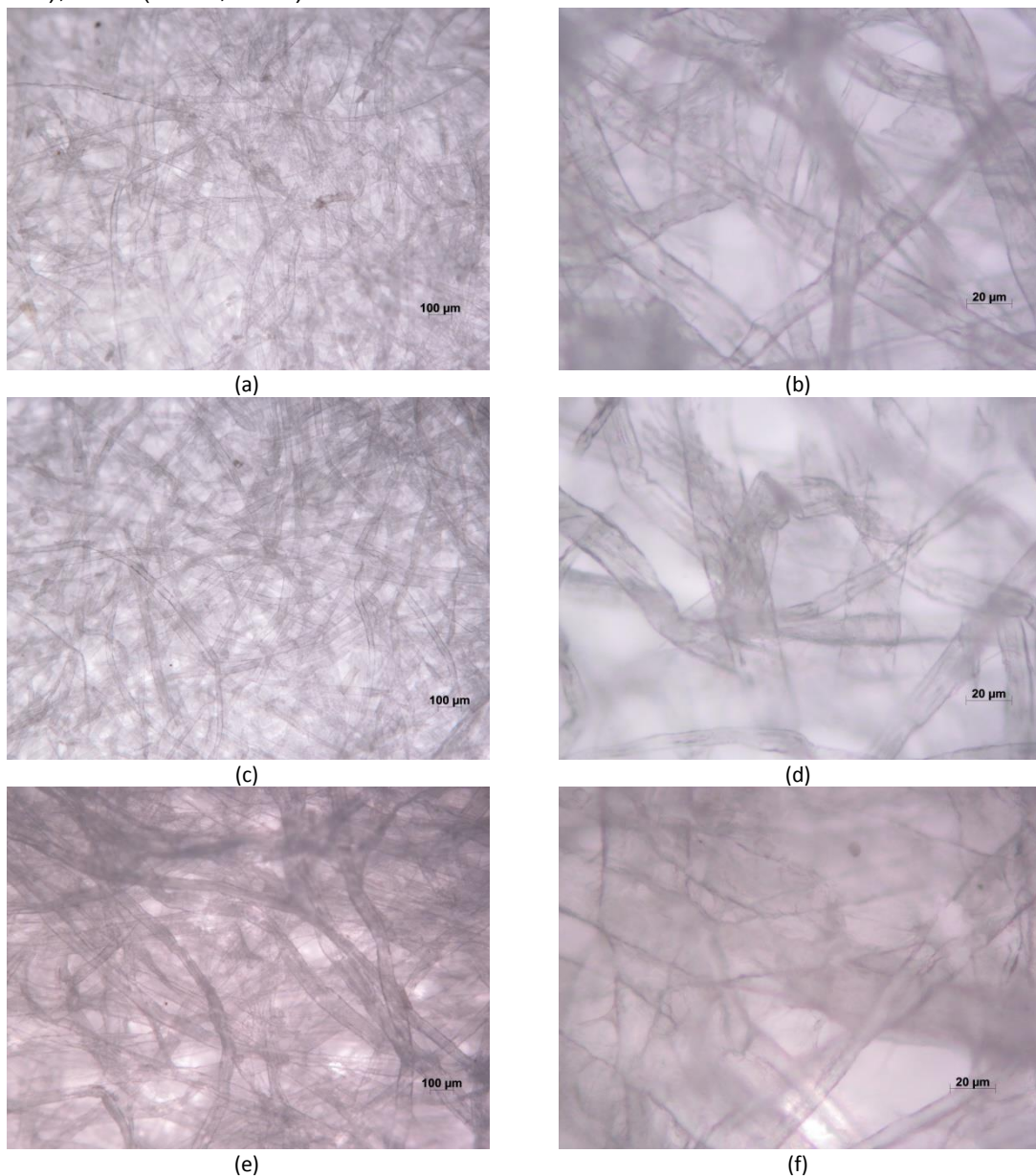
### *5.7. Morfologia das membranas de celulose antes e após impregnação com o eletrólito*

As morfologias das membranas com e sem tratamento de etanol antes da impregnação do eletrólito foram analisadas por microscopia óptica. As micrografias estão apresentadas Figura 32, onde a,b são imagens da MST, c,d

são imagens da MCT, e,f são imagens da MPF com aumento de 10x e 50x respectivamente.

É possível observar que ambas as membranas MST e MCT apresentaram distribuição aleatória das fibras de celulose. O que está de acordo com o esperado em função da metodologia de confecção, na qual nenhuma direção preferencial foi utilizada para disposição durante a pressão das fibras com as colunas de água. As fibras de celulose da MST e MCT têm espessura menor que a MPF, apesar da distribuição das mesmas ser bastante semelhante.

Figura 32: Micrografias das membranas de celulose: MST (10x a; 50x b), MCT (10x c; 50x d), MPF (10x e; 50x f).



A morfologia de MEV das membranas celulose/RHS preparada com eletrólito RHS com GS de 42% e solução com concentração de 30% e pode ser vista na Figura 33. Na GS42C30\_MCC preparada com membrana comercial (Figura 33a,b) é possível observar que o eletrólito RHS recobriu as fibras de celulose formando uma película contínua. Na GS42C30\_MCT (Fig. 33c,d) e na GS42C30\_MST (Fig. 33e,f), além do recobrimento das fibras de celulose pela resina, nota-se que há placas da RHS entre os espaços das fibras. Estas duas membranas apresentaram estruturas semelhantes entre si, mas com menos espaços vazios que a GS42C30\_MCC. Na GS42C30\_MPF (Figura 33 g,h) não foi possível observar a existência de placas da RHS, apenas o recobrimento das fibras de celulose por esta.

#### *5.8. Avaliação preliminar do uso da RHS como eletrólito na PEMFC*

Os testes de desempenho da resina sulfonada no protótipo de PEMFC na UFPR, utilizando o eletrólito em solução aquosa, foram realizados com membrana celulose como suporte de sustentação para o eletrólito e barreira ao combustível. As curvas de polarização de  $i$ - $V$  e  $i$ - $P$  estão apresentadas na Figura 34 a e b respectivamente. Considerando que todos os ensaios foram realizados com a membrana de celulose MPF, as diferenças obtidas na voltagem e densidade de potência podem ser atribuídas ao grau de sulfonação da resina ou concentração da solução aquosa desta usada para impregnação da membrana. Todas as curvas de polarização apresentaram a mesma tendência, ou seja, a voltagem foi entre 0,7 e 0,8V para aproximadamente 0,6mA/cm<sup>2</sup> e decaíram linearmente com o aumento da corrente até 2,5 mA/cm<sup>2</sup> para voltagens de 0,5 a 0,6V. Para a resina com grau de sulfonação de 44%, quanto maior a concentração da solução aquosa impregnante, maiores foram os valores de voltagem e de potência, sendo que para a solução com 20% de concentração de resina os valores de voltagem e potência foram equivalentes aos observados para a concentração de 30% para densidades de corrente acima de 1,5 mA/cm<sup>2</sup>. Para soluções com concentração de 20% e variando o grau de sulfonação, a membrana que apresentou maiores valores de voltagem e potência foi a com resina impregnada de GS intermediária igual a 44%.

Figura 33: Micrografias de MEV das membranas: GS42C30\_MCC (500x a, 3000x b); GS42C30\_MCT (500x c, 3000x d); GS42C30\_MST (500x e, 3000x f); GS42C30\_MPF (700x g, 3000x h).

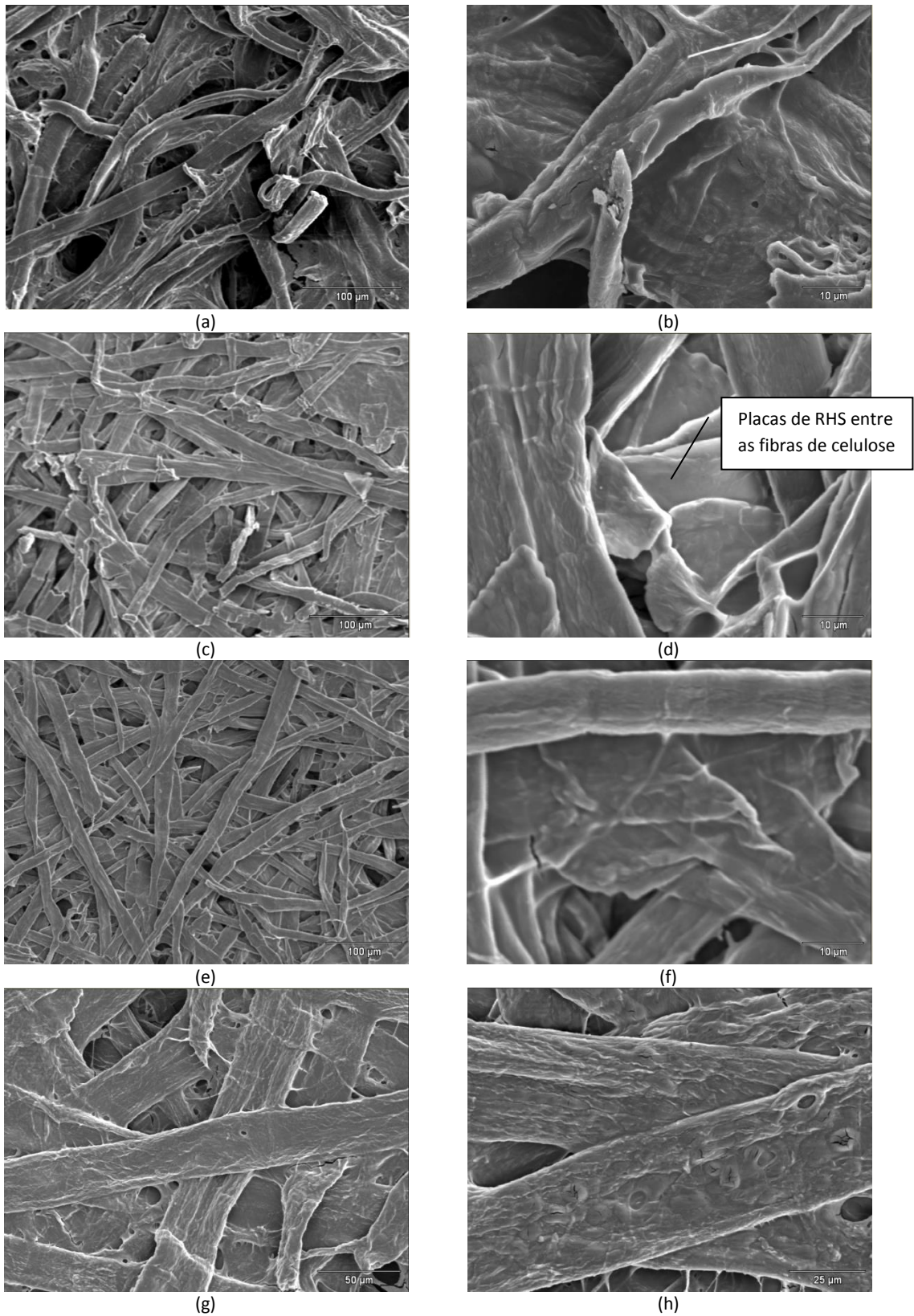
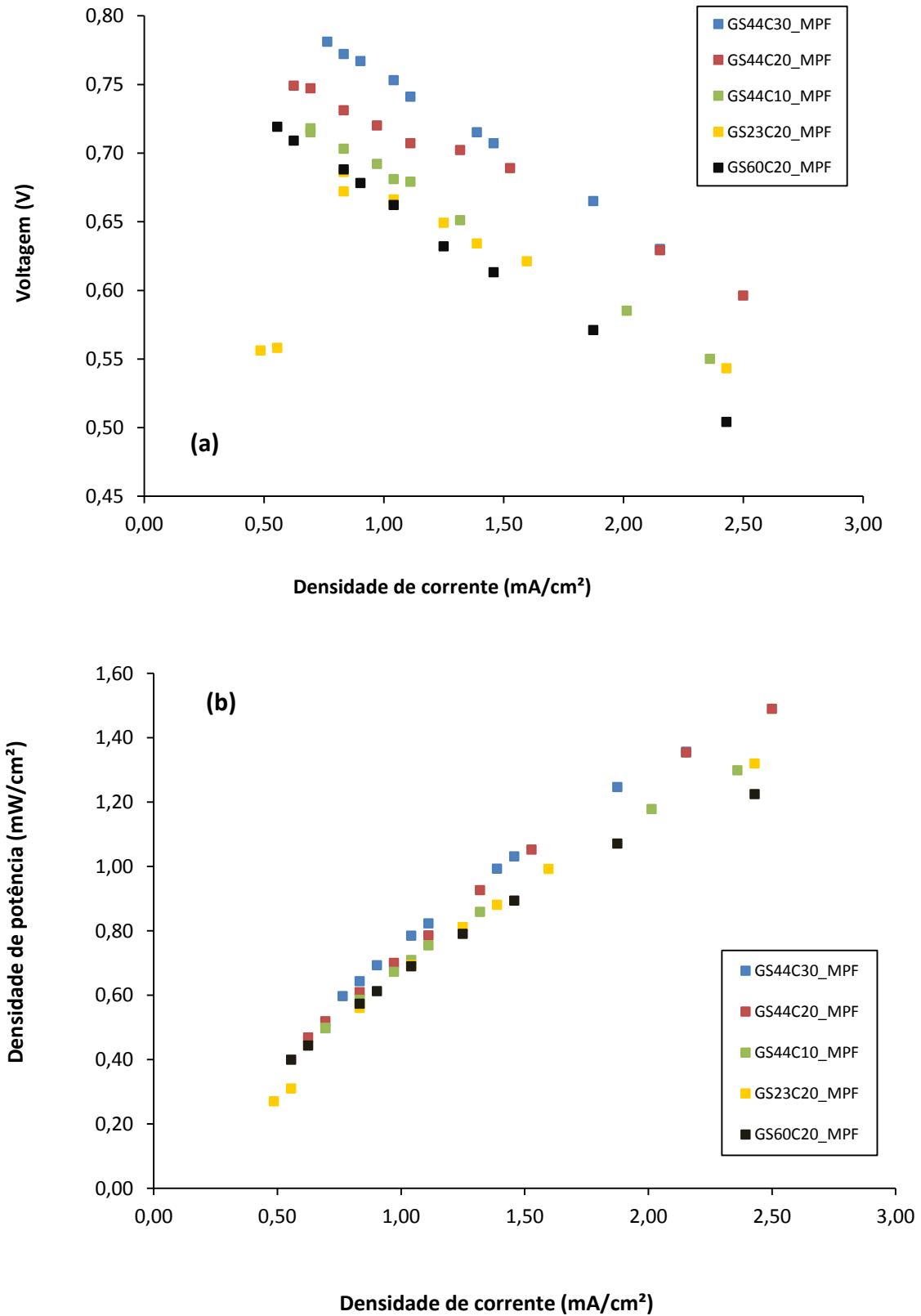


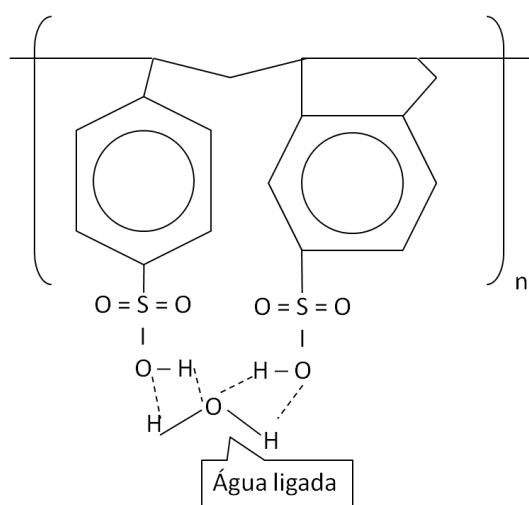


Figura 34: Curvas de polarização tipo i-V (a) e i-P (b) da membrana MPF/RHS com diferentes GS.



Os resultados obtidos mostraram a viabilidade de uso da resina como eletrólito na condutividade de prótons quando em solução aquosa, a semelhança da célula alcalina que utiliza solução aquosa de KOH em uma membrana. Os menores valores de voltagem e potência observados para a resina com grau de sulfonação de 60% podem ser atribuídos à alta densidade de grupos sulfônicos na resina, o que pode causar, preferencialmente, pontes de hidrogênio com moléculas de água formadas entre grupos vicinais devido à proximidade dos mesmos, como é mostrado no desenho da Figura 35.

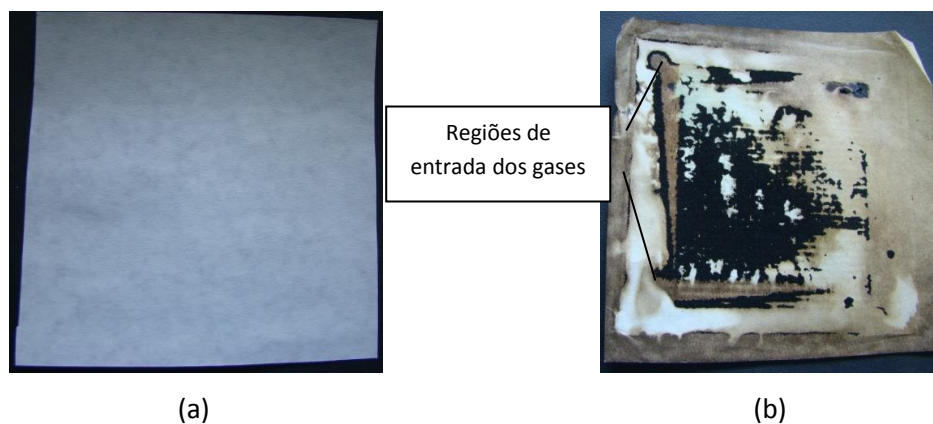
Figura 35: Desenho ilustrativo da resina sulfonada com GS alto e pontes de hidrogênios dos grupos sulfônicos com a água ligada.



Com relação aos valores obtidos nos testes preliminares observou-se que o máximo de densidade de potência atingido com a membrana MPF/RHS no protótipo da UFPR foi de aproximadamente 1,5 mW/cm<sup>2</sup> para uma densidade de corrente de 2,5 mA/cm<sup>2</sup> (Fig. 34b). Comparando-se com uma curva de potência típica [64] na qual se observa um máximo seguido por uma queda dos valores com o aumento da corrente, é possível analisar que não se atingiu este máximo com o sistema utilizado, podendo se obter maior capacidade ou não com este eletrólito/membrana. Nestes experimentos os gases combustíveis não foram umidificados e não foi reaproveitada a água formada na umidificação da membrana, já que esta era expelida pelo fluxo de combustível e ar. Assim, os valores de voltagem obtidos poderiam ser superiores [65], se a membrana fosse mantida hidratada, pois as moléculas de água estão relacionadas diretamente com o transporte iônico.

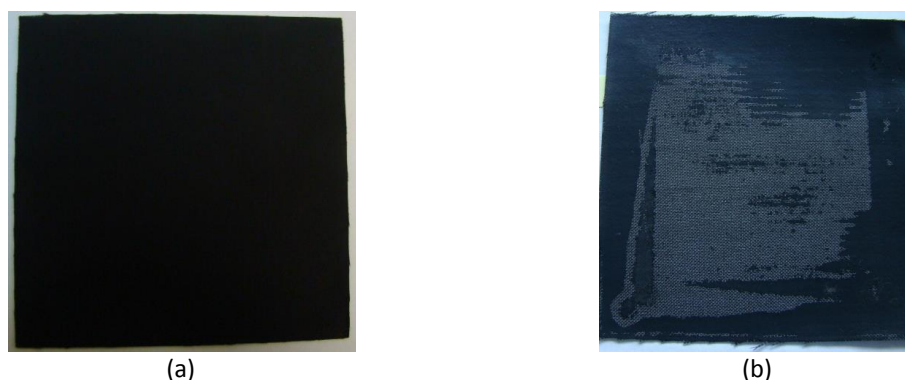
As Figuras 36 e 37 mostram imagens fotográficas da membrana MPF (GS44C20\_MPF) e do GDE catódico, respectivamente, antes (a) e após (b) o ensaio no protótipo de FC (UFPR). É possível observar que boa parte da camada catalítica aderiu na membrana de celulose, provavelmente devido ao ressecamento da membrana, o que diminui a voltagem da célula conforme é aumentada a corrente, pelo fato do catalisador ser responsável pela reação eletroquímica, e uma redução da quantidade deste aumenta a perda por ativação [66].

Figura 36: Membrana antes (a) e após (b) de uso na PEMFC.



É possível observar também que na região de entrada dos gases a membrana e o eletrodo sofreram maior degradação. Tal fato pode ter sido causado pela pequena espessura da membrana (0,17 mm), e consequente passagem de gases que reagindo entre si liberaram calor deteriorando a fina camada catalítica, assim como a membrana [67]. Esta reação, caracterizada por ser extremamente exotérmica aumentando a temperatura da FC, leva a queima da MPF como observada na Fig. 37b, e, por conseguinte, perdas no potencial e potência da célula. Os testes preliminares no protótipo de célula unitária PEMFC da UFPR mostraram que a resina sulfonada (RHS) em solução impregnada em uma membrana de celulose, apresenta condutividade protônica e poderá ser utilizada como eletrólito em uma FC que poderia ser denominada célula a combustível de resina de troca protônica ácida ou *proton exchange acid resin fuel cell* (PEARFC).

Figura 37: Eletrodos antes (a) e após (b) uso na PEMFC.



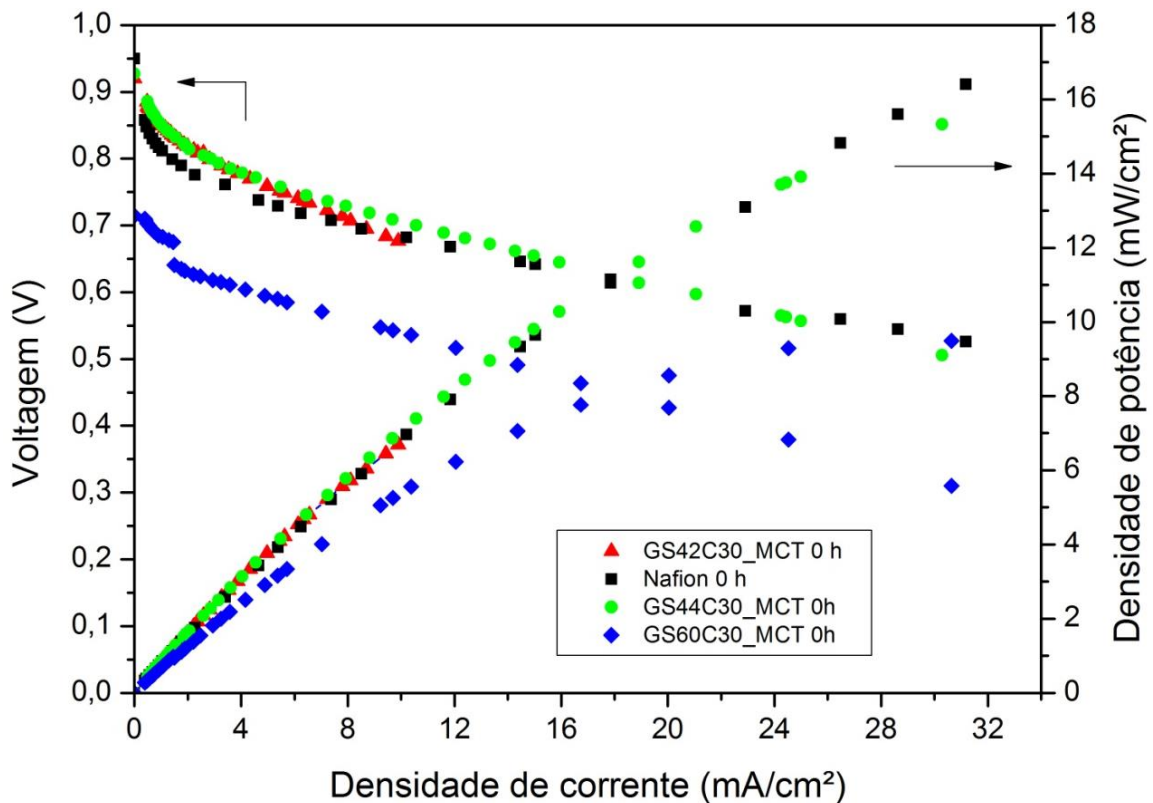
### 5.9. Avaliação da membrana celulose/RHS desenvolvidas em célula a combustível a hidrogênio

A Figura 38 apresenta curvas de voltagem e potência por densidade de corrente obtidas em protótipo de célula unitária de PEMFC montado no LAPOL, com umidificação dos gases combustíveis. Todas as membranas foram avaliadas utilizando-se de GDE (Electrocell) com igual teor de catalisador. Neste protótipo, com a umidificação dos gases, procurou-se manter a membrana hidratada e minimizar o efeito da desidratação desta. Pelos ensaios de EIS a membrana que favoreceu maiores valores de condutividade na célula foi a membrana tratada com etanol. A membrana MCT apresentou maior incorporação da RHS, sendo, assim, esta membrana foi a escolhida para o teste no protótipo de FC. A concentração da solução de RHS foi mantida em 30%, uma vez que com esta concentração os valores foram maiores nos ensaios preliminares. Nos novos testes foram, então, avaliadas resinas com grau de sulfonação em torno de 40% e 60% e sendo também avaliada nas mesmas condições a membrana Nafion<sup>®</sup> 117 com espessura de 0,231 mm.

Os valores de OCV das membranas Nafion<sup>®</sup> 117, GS42C30\_MCT e GS44C30\_MCT foram muito semelhantes entre si e iguais a 0,950V, 0,920V e 0,927V respectivamente, porém para a GS60C30\_MCT foi de 0,715V. Para baixas densidades de corrente, a membrana Nafion<sup>®</sup> apresentou valores de voltagem levemente menores que os obtidos com a GS42C30\_MCT e a GS44C30\_MCT. Para maiores densidades de corrente (em torno de 16 mA/cm<sup>2</sup>) os valores de voltagem da membrana Nafion<sup>®</sup> e das membranas de

celulose com RHS de GC de 42 e 44% foram semelhantes e há uma tendência de voltagens mais altas da membrana Nafion® com o crescimento da densidade de corrente confirmado pela curva de potência, onde esta atinge um maior valor. O OCV menor da GS60C30\_MCT se deve provavelmente pela diminuição de condutividade pela alta concentração de grupos sulfônicos vicinais e possível perda por *crossover* do hidrogênio e correntes internas ( $\eta_0$ ) mais significativo que nas outras membranas [68]. Considerando que a condutividade da resina com GS de 60% é menor que com a GS em torno de 40% é de se esperar que as voltagens com esta resina sejam igualmente menores, já que a voltagem gerada é dependente da condutividade iônica. A densidade de potência máxima atingida foi de 16,04 mW/cm<sup>2</sup> para membrana Nafion® 117, de 15,3 mW/cm<sup>2</sup> para GS44C30\_MCT e de 9,5 mW/cm<sup>2</sup> para GS60C30\_MCT. Para a GS42C30\_MCT, a polarização foi realizada apenas em baixas densidades de correntes, obtendo-se valores de densidade de potência irrelevante.

Figura 38: Curvas de polarização obtidas com o eletrólito RHS/membrana MCT no protótipo de FC do LAPOL referentes ao tempo t=0h de ensaio.



A queda inicial maior na voltagem da FC com a membrana Nafion® 117 em relação com as membranas GS42C30\_MCT e GS44C30\_MCT é pequena o suficiente para ser considerada. Tendo sido utilizados os mesmos tipos de eletrodos, com a igual carga de catalisador, esta queda está relacionada com a perda por ativação ( $\eta_\alpha$ ) e é devido à cinética de reação eletroquímica dos combustíveis [69], não devido à variação de membrana. Da Eq. 5 (equação de Tafel), governante da  $\eta_\alpha$ , é possível observar que nenhuma variável é dependente da membrana da PEMFC, portanto não há como existir variações significativas neste tipo de irreversibilidade considerando eletrodos iguais, portanto esta queda está provavelmente associada a diferenças experimentais mínimas.

A perda ôhmica ( $\eta_\Omega$ ), que é a principal perda na voltagem causada pela membrana, foi muito semelhante nas membranas GS42C30\_MCT e GS44C30\_MCT e Nafion® 117. Por ter a voltagem parecida com a membrana de referência já usada comercialmente, é visível o potencial de uso em uma PEMFC real deste sistema de membrana celulose/RHS. A perda por concentração ( $\eta_c$ ) não pôde ser avaliada neste protótipo de célula devido às limitações da carga dinâmica que com máximo de 500 mA de corrente, sendo necessário observar  $\eta_c$  em valores de correntes mais elevados. O resumo dos valores das irreversibilidades é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12: Resumo das perdas aproximadas de voltagem por irreversibilidades da PEMFC, considerando o OCV teórico de 1,23V.

Membrana	$\eta_o$	$\eta_\alpha$	$\eta_\Omega$
<b>Nafion® 117</b>	0,280 V	0,221 V	0,203 V
<b>GS42C30_MCT</b>	0,310 V	0,121 V	---
<b>GS44C30_MCT</b>	0,303 V	0,169 V	0,252 V
<b>GS60C30_MCT</b>	0,515 V	0,074 V	0,331 V

Os valores de  $\eta_\Omega$  não podem ser definidos como valor máximo ou total, pois não é possível determinar se foi atingido o máximo de perda ôhmica considerando-se que a curva de potência não apresentou um máximo nem um declínio típico. Para a GS42C30\_MCT não foi determinado o valor de  $\eta_\Omega$  já que

a curva de polarização foi realizada apenas para densidades de correntes baixas de até  $8\text{mA}/\text{cm}^2$ , portanto a quantidade calculada seria muito pequena em relação ao real.

A Figura 39 apresenta a imagem fotográfica dos eletrodos e membrana utilizados no protótipo de célula unitária de PEMFC no LAPOL. Após o teste no protótipo de FC observou-se que a membrana permaneceu em igual estado, com pouca ou nenhuma transferência de eletrodo para a superfície da mesma. Uma das causas prováveis para a pequena ou inexistente deterioração do eletrodo é a umidificação da membrana, que se seca tende a aderir no eletrodo. A membrana umidificada e com espessura adequada, dificulta a permeabilidade dos gases através da mesma, diminuindo consideravelmente ou impedindo a reação entre os gases combustíveis, que causam o aumento da temperatura e a degradação química da membrana.

Figura 39: Imagem fotográfica dos eletrodos e membrana GS60C30\_MCT após uso na PEMFC.



#### *5.10. Eficiência do protótipo de célula unitária PEMFC/membrana MCT/RHS*

O OCV teórico máximo (OCV reversível) foi determinado baseado na Eq. 3, para a temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , resultando em um valor de  $1,23\text{ V}$ . Para comparação com o OCV máximo foram plotadas as curvas  $i$ - $V$  (Figura 40) da Nafion<sup>®</sup> 117 e da membrana GS44C30\_MCT, que apresentou os melhores resultados dentre as membranas preparadas. Assim é possível observar as perdas irreversíveis que foram constatadas no item 5.9.

Após a definição do OCV teórico, foi determinada a eficiência energética ( $\eta_{ene}$ ) da célula baseada na Eq. 8 em toda a faixa de densidade de corrente medida e está demonstrado na Figura 41. A  $\eta_{ene}$  máxima para a membrana GS44C30\_MCT foi de 75% para a OCV real e na potência máxima a eficiência foi de 41%. Para a membrana Nafion® 117 a  $\eta_{ene}$  máxima para a OCV real foi de 77% e na potência máxima a eficiência foi de 43%. Valores de eficiências energéticas de aproximadamente 24 a 50% para PEMFC a 80°C nestas condições de pressão ( $P_{H_2} = 0,2atm$ ) e para a densidade máxima de corrente do trabalho ( $\approx 32 mA/cm^2$ ) são encontrados na literatura [70,71]. Assim, a membrana desenvolvida neste trabalho está dentro da faixa de eficiência quando atinge a máxima potência medida, demonstrando o potencial uso para um sistema real. Algumas condições de trabalho como variações nas pressões dos gases, na umidade, entre outros, ainda podem ser otimizadas no futuro para aumento da eficiência energética desta PEMFC com membrana MCT/RHS com melhor desempenho (GS44C30\_MCT).

Figura 40: Comparação entre as curvas de polarização e a OCV reversível teórica para a membrana MCT/RHS.

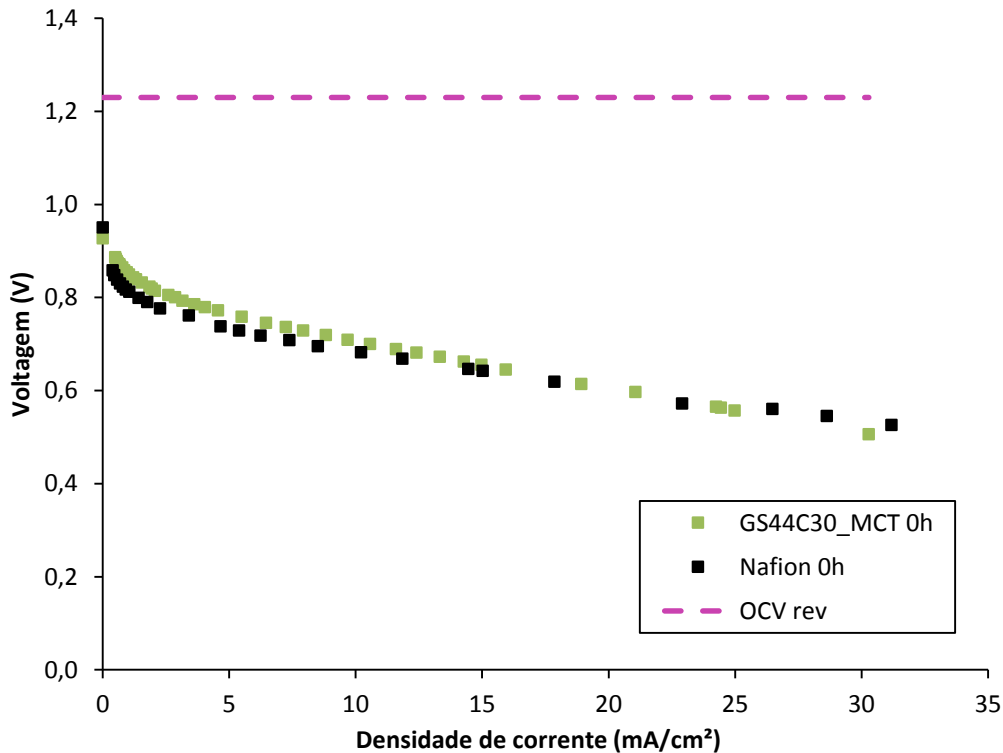
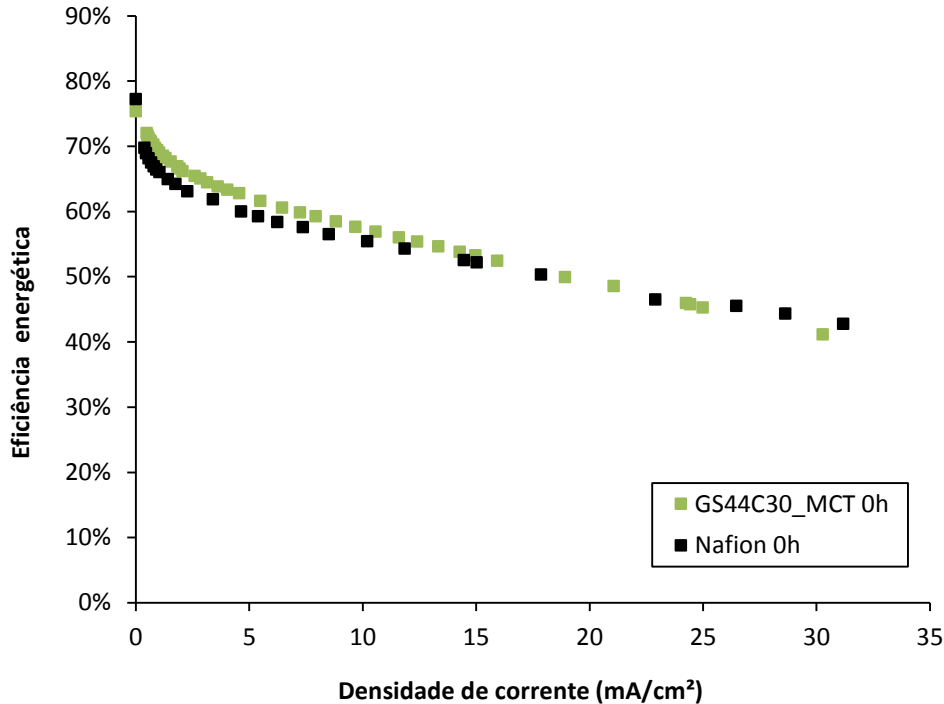




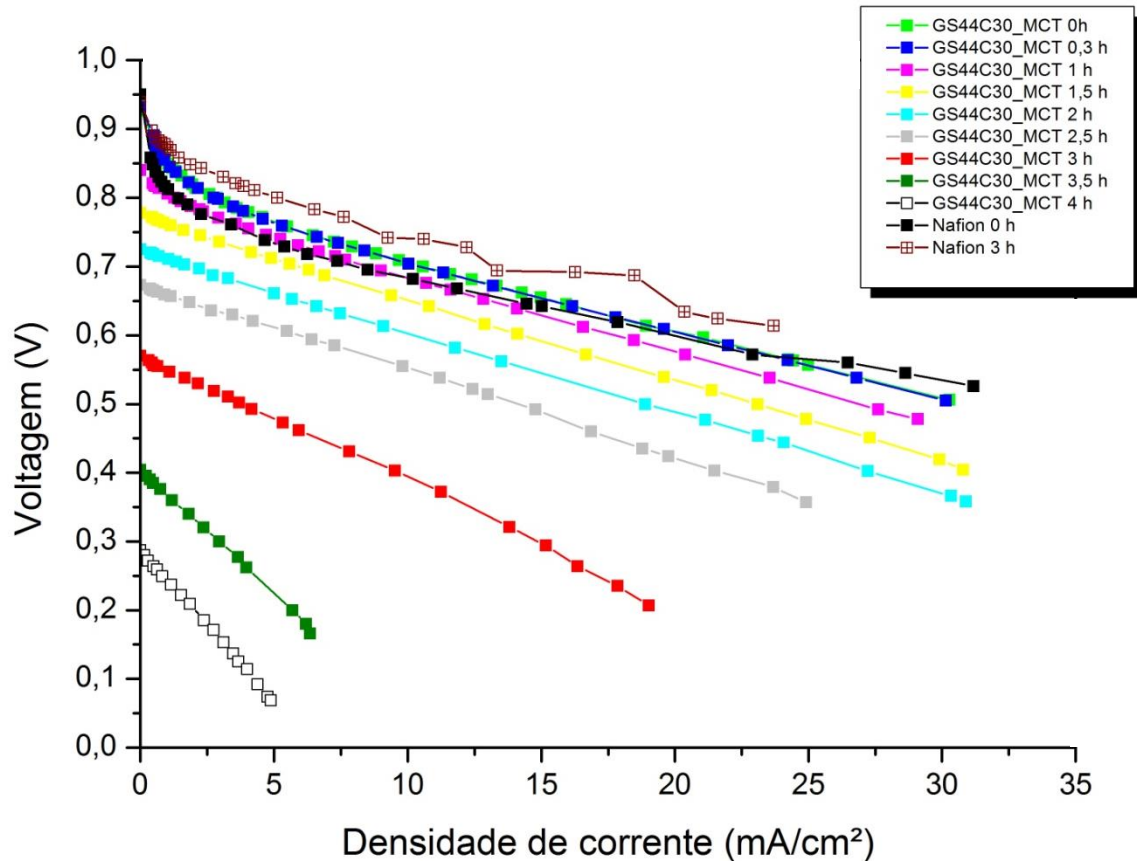
Figura 41: Eficiência energética da PEMFC do LAPOL com a membrana MCT/RHS.



#### 5.11. Estabilidade da membrana MCT/RHS na célula unitária de PEMFC

A estabilidade da membrana GS44C30\_MCT na PEMFC do LAPOL foi avaliada sob as mesmas condições dos demais testes, determinando-se curvas polarização i-V consecutivas para tempos de até 4h. Para fim de comparação, a membrana Nafion® 117 foi avaliada com até 3h. As curvas obtidas se encontram na Figura 42. Como pode ser observado, as curvas obtidas com a membrana GS44C30\_MCT para até 1,5h foram semelhantes à da membrana Nafion em tempo zero. Verificou-se para a membrana Nafion® com até 3h de uso aumento no desempenho da célula devido a uma maior ativação da membrana com o tempo. Observa-se que ambos os eletrólitos têm comportamento similar, mas ao após 3h de operação com a membrana GS44C30\_MCT há redução no rendimento, diminuindo o OCV desta para menos de 0,6 V. O desempenho das membranas MCT/RHS é aceitável até aproximadamente 2,5 h, o que não é suficiente para uma aplicação real. A perda de rendimento da célula é devido à remoção do eletrólito do meio, uma vez que este é solúvel, e o gás umidificado que circula pelo sistema arrasta a RHS, responsável pela condução de prótons. Outra razão poderá ser uma certa degradação da membrana de celulose, não avaliada neste trabalho que poderia permitir permeabilidade dos gases.

Figura 42: Queda no rendimento na célula unitária de PEMFC do LAPOL com a membrana MCT/RHS (GS44C30\_MCT).

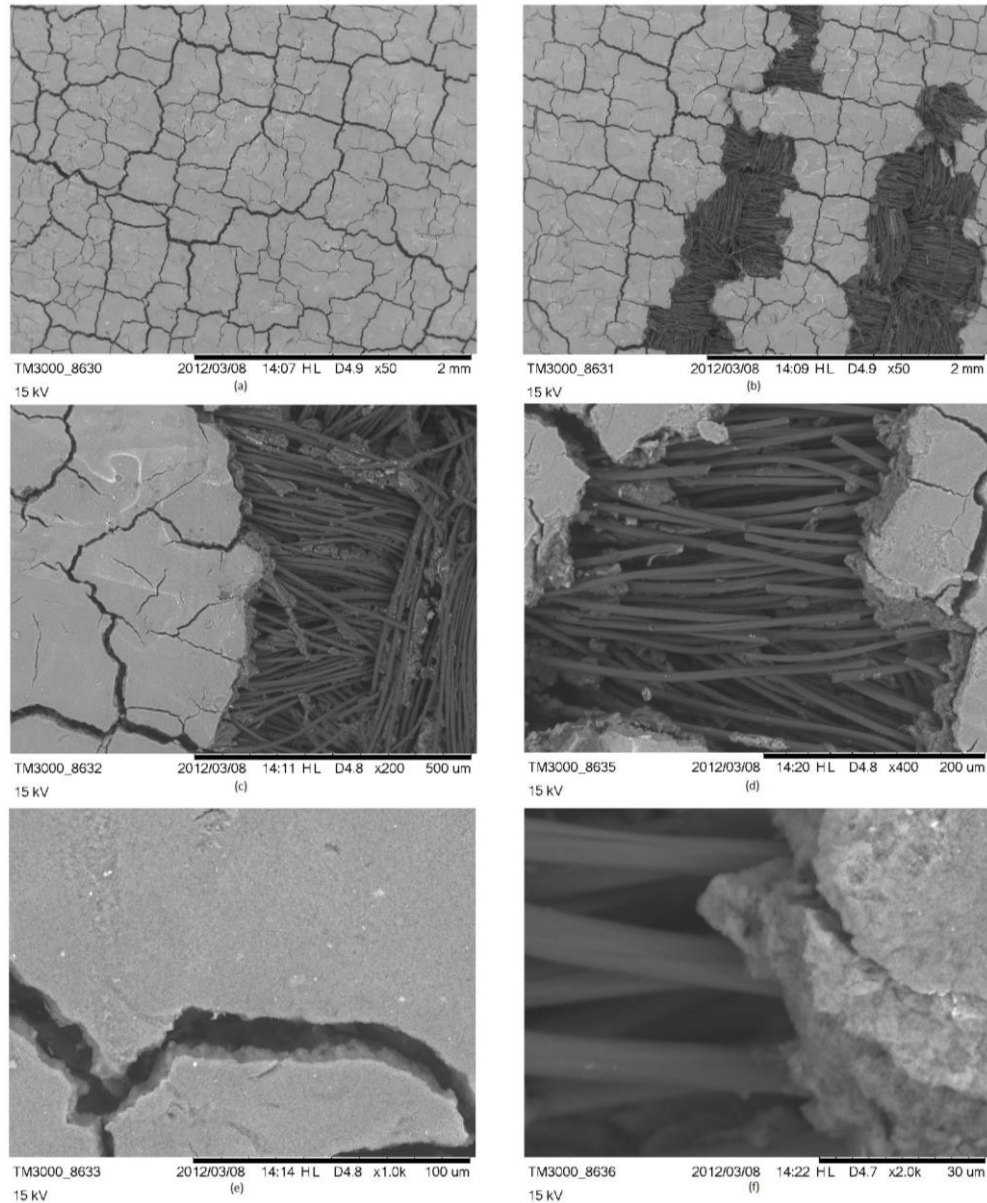


### 5.12. Aspecto visual dos eletrodos pós-uso no protótipo de FC

Após os ensaios no protótipo de PEMFC na UFPR, os eletrodos utilizados foram analisados por MEV para visualização da integridade da camada catalítica após contato com a solução da resina eletrólito. O eletrodo ou camada catalítica foi obtido e usado na forma de GDE (eletro-camada de difusão gasosa), o qual é uma fina camada composta do catalisador suportado em carbono ativo ou em filme do mesmo polímero eletrólito da membrana Nafion® depositado sobre a camada de difusão gasosa. Na Figura 44 são apresentadas as micrografias do eletrodo em diferentes ampliações. O tal como recebido (Fig. 43a) apresenta trincas ou *cracks* em toda a extensão característicos da GDE [64]. As imagens da Fig. 43b-f mostram aspectos diferentes do eletrodo após o uso do mesmo na PEMFC, nas quais se visualiza as fibras do tecido de carbono utilizadas na confecção da GDL. O desprendimento da camada catalítica da GDE foi devido à adesão desta na

membrana de celulose, o que pode ter sido consequência da baixa umidificação da membrana e aumento da temperatura da célula.

Figura 43: Micrografias por MEV do eletrodo após ensaio em protótipo de FC de (a) 50x; (b) 50x; (c) 200x; (d) 400x; (e) 1000x; (f) 2000x.



A análise de EDS dos eletrodos permite observar qualitativamente os contaminantes nos mesmos. A Figura 44 e a Tabela 13 apresentam respectivamente a imagem da superfície do eletrodo e elementos encontrados na mesma. Esta superfície não esteve em contato com os gases combustíveis, portanto não participou da reação de oxi-redução do hidrogênio e oxigênio, tendo contato somente com as placas bipolares. A Figura 45 mostra micrografias da parte central do eletrodo, nos pontos onde os gases tiveram

contato e onde a camada catalítica foi arrancada, a Tabela 14 apresenta os elementos encontrados por EDS para estas regiões.

Figura 44: Micrografia de MEV/EDS de pontos do eletrodo.

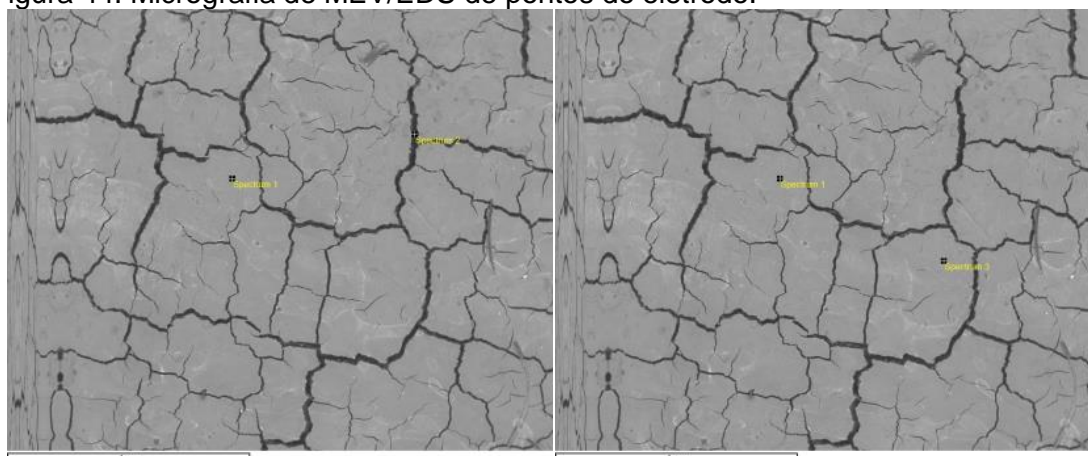


Tabela 13: Elementos químicos identificados por EDS na superfície do eletrodo de Pt/C da Figura 44 (valores em peso %).

Nome	C	O	F	Si	S	Cl	K	Cu	Pt
Sp. 1	60,410	8,354	8,897	0,346	3,133	0,181	2,148	0,162	16,369
Sp. 2	51,668	9,520	22,900	0,304	3,987	---	1,277	---	10,345
Sp. 3	55,035	7,778	9,707	0,562	4,075	0,248	2,715	0,422	19,459

O carbono, elemento em maior quantidade, é proveniente do suporte do catalisador (carbono Vulcan), do tecido de carbono da GDL, do PTFE e da Nafion (polímero perfluorsulfonado) utilizados na preparação do GDE. O flúor também é originário do PTFE e Nafion. O silício é oriundo do material utilizado como selante (gasket). O enxofre é dos grupos sulfônicos presentes na própria RHS incorporada na membrana, que assim como o eletrodo é transferido para a membrana, uma parte do eletrólito pode ser transferida para a superfície do eletrodo. Ferro, cobre, alumínio e titânio podem ser referentes a uma contaminação a partir das placas bipolares ou mesmo da água deionizada utilizada para lavagem dos eletrodos e para a solução de RHS. Já o cálcio pode ser causado apenas pela água deionizada. Esta FC é utilizada também para ensaios de AFC, portanto o potássio é algum resíduo que permaneceu destes ensaios. A platina é o catalisador utilizado no eletrodo [72]. A quantidade de variações de metais, mesmo que em baixas concentrações, afeta a condutividade do eletrodo, considerando que metais são em geral bem

mais condutivos eletricamente que os materiais do eletrodo. Já a baixa quantidade de platina, especialmente nas áreas da Figura 45, diminuem a capacidade cinética da reação de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, diminuindo o desempenho da PEMFC.

Figura 45: Micrografia de MEV/EDS de pontos da superfície do eletrodo. (de 1 a 5 respectivamente).

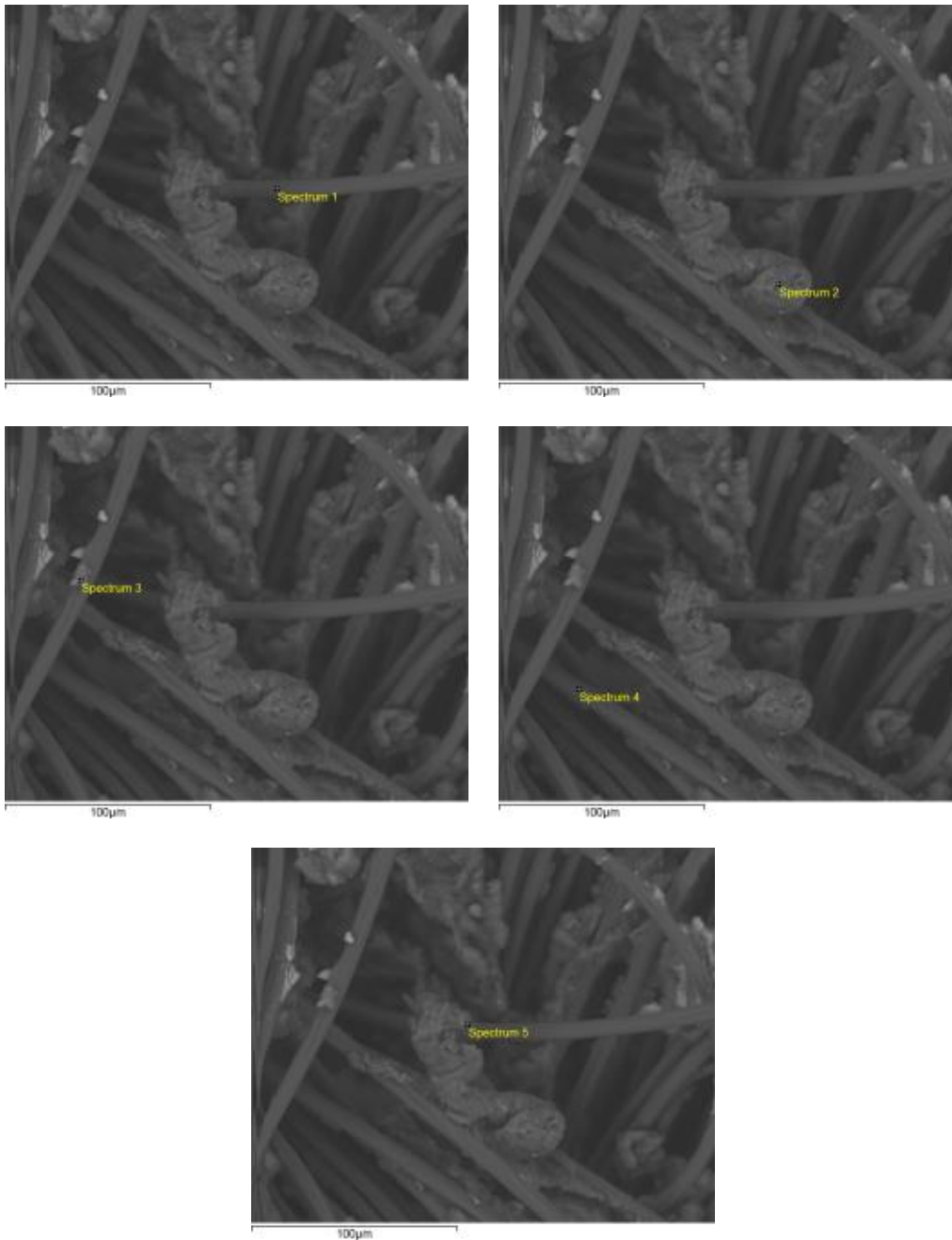


Tabela 14: Elementos químicos identificados por EDS na superfície do eletrodo de Pt/C da Figura 45 (valores em peso %).

Nome	C	O	F	Si	S	Fe	K	Al	Ca	Ti
<b>Sp. 1</b>	90,476	3,588	4,165	--	1,770	--	--	--	--	--
<b>Sp. 2</b>	79,620	6,531	2,972	2,127	4,600	--	--	0,370	2,869	0,911
<b>Sp. 3</b>	91,685	3,492	1,442	0,272	1,775	--	0,542	0,234	0,557	--
<b>Sp. 4</b>	90,946	3,262	3,907	--	1,885	--	--	--	--	--
<b>Sp. 5</b>	76,997	3,351	2,981	3,738	5,055	4,432	0,622	0,411	--	--

## 6. Considerações Finais

O novo eletrólito a base de uma resina hidrocarbônica sulfonada e membrana de celulose como barreira aos gases e suporte para impregnação proposto neste trabalho apresenta aplicação em FC promissora, independente de certas melhorias a serem feitas no sistema que leve a um maior ganho em condutividade ou desempenho da célula a combustível. Tal concepção não visa a apresentar uma opção que tenha necessariamente desempenho igual à membrana Nafion<sup>®</sup>, mas que seja de custo menor do que esta e eficiente quanto ao seu uso em uma PEMFC.

Por exemplo, um automóvel necessita de energia em duas seções diferentes, no motor à combustão que fornece energia para o movimento do carro e na bateria elétrica que fornece energia para a injeção de partida e alimentação de todo o sistema elétrico do mesmo. Um carro popular como o Ford Ka 1.6 tem motor de potência de 95 cavalos de o que é igual a 69,872 kW. Considerando que o eletrólito GS44C30\_MCT com o qual se obteve valor máximo de potência de 15,3 mW/cm<sup>2</sup> para PEMFC de 144/cm<sup>2</sup> (2,02W por célula), usada em *stack* para automóvel, seriam necessárias 31,7mil células sem considerar perdas pela interface, o que obviamente pelo peso e custo não é viável. Entretanto a bateria elétrica de um carro necessita de potência menor. Sendo conhecido ter 12V, a qual na verdade deve apresentar 12,6 V em OCV. Para o eletrólito GS44C30\_MCT que apresentou OCV de 0,927 V seriam necessárias 14 células unitárias para se alcançar um valor de 12,6 V. A potência de uma bateria de carro varia conforme o modelo, e, as usadas no Chevrolet Cavalier 2, apresentam potência de 4320 W, o que implica em um número de 1.963 células, cujo número é ainda relativamente muito grande, no entanto mais viável se comparado ao necessário para uma FC que viessem suprir energia ao motor a combustão.

A Tabela 15 mostra alguns equipamentos eletroeletrônicos e a potência média bem como o número de células unitárias com o eletrólito GS44C30\_MCT, projetado para uma área de 144 cm<sup>2</sup>, necessárias para geração desta potencia requerida. Considerando-se que certos equipamentos não demandam valores de potência expressivamente altos, o uso do eletrólito proposto poderá ser viável com algumas melhorias e otimizações. Deve-se

ressaltar que o valor de potencia utilizado para o cálculo do número de células unitárias com o eletrólito GS44C30\_MCT (dimensões de 12x12 cm) não corresponde ao valor de potência máxima produzida pela célula unitária, devido às limitações do sistema de medida da corrente produzida pela célula, já que a capacidade deste estava limitada a medidas de corrente de até 0,5 A. Novos testes serão realizados com o eletrólito GS44C30\_MCT na mesma célula unitária, porém acoplada a um novo sistema de medida de correntes de até 10A.

Tabela 15: Tipo de equipamento eletroeletrônico e potência requerida, e correspondente nº de células unitárias (área=144 cm<sup>2</sup>) com o eletrólito GS44C30\_MCT. Adaptado de [73].

<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Potência requerida (W)</b>	<b>Nº de células unitárias (área = 144 cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Aparelho de som</b>	100	46
<b>Ar condicionado</b>	1100	500
<b>Carregador de celular</b>	4	2
<b>Chuveiro</b>	5400	2455
<b>Aparelho de DVD</b>	12	6
<b>Exaustor</b>	250	114
<b>Ferro de passar</b>	1000	455
<b>Forno Microondas</b>	850	387
<b>Geladeira simples</b>	80	37
<b>Impressora jato de tinta</b>	50	23
<b>Lavadora de roupas</b>	1200	546
<b>Monitor de computador</b>	200	91
<b>CPU de computador</b>	50	23
<b>TV LCD – 32 polegadas</b>	150	69



## 7. Conclusões

- O eletrólito obtido a partir da indeno-estireno sulfonado (RHS) impregnado em membrana de celulose mostrou potencial para o uso em PEMFC para produção de energia, sendo que o eletrólito GS44C30\_MCT apresentou curva de polarização semelhante àquela da membrana Nafion® 117.
- A membrana GS44C30\_MCT preparado com resina com GS igual a 44% em solução aquosa de 30% apresentou OCV de 0,927 V e curvas de polarização i-V e i-P semelhantes à membrana Nafion® 117, obtidas a 80°C.
- A eficiência energética da célula unitária com o eletrólito GS44C30\_MCT foi de 41% valor determinado usando-se densidade de potência máxima capaz de ser medida de 15,3 mW/cm<sup>2</sup>.
- A condutividade iônica do eletrólito RHS aumenta com o aumento do grau de sulfonação ou concentração de grupos sulfônicos, sendo máxima para GS igual a 40%. Eletrólito com valores de GS superior apresentam condutividade menor.
- A perda de condutividade da célula com o tempo de operação pode ser atribuída a perda do eletrólito do meio uma vez que o sistema é aberto e este é removido pela água produzida e introduzida com os gases na FC. Assim o desempenho da FC com o eletrólito proposto deverá ser reavaliado em sistema fechado.
- A introdução de grupos sulfônicos na resina indeno-estireno (T<sub>g</sub>=55°C) causou um aumento da temperatura de transição vítrea da RHS para valores acima de 120°C.
- A resina sulfonada é estável até aproximadamente 190°C, a partir da qual ocorre decomposição dos grupos sulfônicos e conseqüente degradação da resina. A membrana de celulose mostrou ser quimicamente estável até aproximadamente 250°C, temperatura acima da qual há perda de massa com deterioração da mesma. Portanto, ambas resina eletrólito e membrana de celulose poderão ser utilizados em temperaturas de até 120°C.
- A membrana de celulose que apresentou melhores propriedades e desempenho foi aquela tratada com etanol, por incorporar maior teor de eletrólito.

- A morfologia das membranas de celulose produzidas neste estudo foi semelhante à apresentada pela membrana comercial.
- A umidificação dos gases durante a operação da célula unitária foi crucial para um melhor desempenho desta, obtendo-se melhores resultados nos testes realizados no Lapol, em comparação com os testes preliminares realizados no protótipo na UFPR.

## 8. Sugestões de Trabalhos Futuros

- Avaliar o desempenho da membrana celulose/eletrólito RHS em protótipo de PEMFC, em sistema fechado ou com baixa vazão de combustível, através de ensaios repetitivos ou prolongados.
- Avaliar o uso de membranas membrana celulose/eletrólito RHS com fibras de celulose sulfonadas em protótipo de PEMFC.
- Avaliar o efeito da espessura da membrana de celulose no desempenho da membrana celulose/eletrólito RHS.
- Avaliar o uso da membrana celulose/eletrólito RHS pré-impregnada hidratada *in-situ*.

---

## Bibliografia

1. **Bagotsky, Vladimir S.** *Fuel Cells Problems and Solutions*. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 978-1-118-08756-5.
2. **Trasatti, Sergio.** 1799–1999: Alessandro Volta's 'Electric Pile' Two hundred years, but it doesn't seem like it. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999, Vol. 460, pgs. 1-4.
3. **Fara, Patricia.** Alessandro Volta and the politics of pictures. *Endeavour*. 2009, Vol. 33, N° 4.
4. **Andújar, J.M. e Segura, F.** Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009, Vol. 13, pgs. 2309-2322.
5. **Hydropole.** The History of Hydrogen. [Online] Hydropole, 2011. [Citado em: 2013 de Junho de 24.] [http://www.hydropole.ch/index.php?go=hydrogen\\_history](http://www.hydropole.ch/index.php?go=hydrogen_history).
6. **Spiegel, Colleen.** Chapter 1: An Introduction to Fuel Cells. *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB*. pgs. 1-14, 2008.
7. **Tischer, R.P.** Review of United States Fuel-Cell Patents issued from 1947 to 1962. *Electrochimica Acta*. 1966, Vol. 11, pgs. 1309 - 1323.
8. National Museum of American History . [Online] [Citado em: 19 de Setembro de 2012.] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pem2.htm>.
9. **Wu, Jinfeng; Yuan, Xiao Zi; Martin, Jonathan J.; Wang, Haijiang; Zhang, Jiujun; Shen, Jun; Wu, Shaohong; Merida, Walter.** A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*. 2008, Vol. 184, pgs. 104-119.
10. **Wang, Yun; Chen, Ken S.; Mishler, Jeffrey; Cho, Sung Chan; Adroher, Xavier Cordobes.** A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*. 2011, Vol. 88, pgs. 981-1007.

11. **Peighambardoust, S.J.; Rowshanzamir, S. e Amjadi, M.** Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, Vol. 35, pgs. 9349-9384.
12. **O'Hayre, Ryan; Cha, Suk-Won; Colella, Whitney; Prinz, Fritz B.** *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-470-25843-9.
13. **Merle, Géraldine; Wessling, Matthias e Nijmeijer, Kitty.** Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*. 2011, Vol. 377, pgs. 1-35.
14. **Zhang, Houcheng; Lin, Guoxing e Chen, Jincan.** The performance analysis and multi-objective optimization of a typical alkaline fuel cell. *Energy*. 2011, Vol. 36, pgs. 4327-4332.
15. **Larminie, James e Dicks, Andrew.** *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, 2003. ISBN 0-470-84857-X.
16. **Nikolic, Vladimir M.; Zugic, Dragana L.; Maksic, Aleksandar D.; Saponjic, Djordje P.; Kaninski, Milica P.** Performance comparison of modified poly(vinyl alcohol) based membranes in alkaline fuel cells. *International Journal of Hydrogen*. 2011, Vol. 36, pgs. 11004-11010.
17. **Satoshi, Suzuki e Nagai, Masayuki.** Silicone based alkaline electrolyte membrane for fuel cell. *Materials Science and Engineering B*. 2009, Vol. 161, pgs. 138-141.
18. **Antolini, Ermete.** The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. *Applied Energy*. 2011, Vol. 88, pgs. 4274-4293.
19. **Singhal, Subhash C. e Kendall, Kevin.** Chapter 1: Introduction to SOFCs. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. 2003.
20. **Energy, US Departament of.** EERE: Fuel Cell Technologies Office Home Page. [Online] 5 de Março de 2013. [Citado em: 7 de Março de 2013.] <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/>.

- 
21. **Biyikoglu, Atilla.** Review of proton exchange membrane fuel cell models. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005, Vol. 30, pgs. 1181-1212.
22. **Álvarez, Garbiñe; Alcaide, Francisco; Cabot, Pere L.; Lázaro, María J.; Pastor, Elena; Solla-Gullón, José.** Electrochemical performance of low temperature PEMFC with surface tailored carbon nanofibers as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, Vol. 37, pgs. 393-404.
23. **Sorensen, Bent.** *Hydrogen and Fuel Cells*. Elsevier Ltda, 2012. ISBN 978-0-12-3887709-3.
24. **Bourne, Simon.** The future of fuel: The future of hydrogen. *Fuel Cells Bulletin*. 2012, pgs. 12-15.
25. **Migliardini, Fortunato; Veneri, Ottorino e Corbo, Pasquale.** Hydrogen and proton exchange membrane fuel cells for clean road transportation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011, Vol. 17, pgs. 633-641.
26. **Bose, Saswata; Kuila, Tapas; Nguyen, Thi Xuan Hien; Kim, Nam Hoon; Lau, Kin-tak; Lee, Joong Hee.** Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*. 2011, Vol. 36, pgs. 813-843.
27. **Subianto, Surya; Pica, Monica; Casciola, Monica; Cojocar, Paula; Merlo, Luca; Hard, Graham; Jones, Deborah J.** Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2013, Vol. 233, pgs. 216-230.
28. **Pinheiro, Silvia Cristina Lopes e Raimundo Jr., Ivo M.** Uso de membranas de Nafion para uso em sensores ópticos para medidas de pH. *Química Nova*. 2005, Vol. 28, pgs. 932-936.
29. **Silva, Adney L.A.; Takase, Iracema; Pereira, Robson Pacheco; Rocco, Ana Maria.** Poly(styrene-co-acrylonitrile) based proton conductive membranes. *European Polymer Journal*. 2008, Vol. 44, pgs. 1462-1474.

- 
30. **Basile, Angelo; Paturzo, Luca; Iulianelli, Adolfo; Gatto, Irene; Passalacqua, Enza.** Sulfonated PEEK-WC membranes for proton-exchange membrane fuel cell: Effect of the increasing level of sulfonation on electrochemical performances. *Journal of Membrane Science*. 2006, Vol. 201, pgs. 377-385.
31. **Higashihara, Tomoya; Matsumoto, Kazuya e Ueda, Mitsuru.** Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells. *Polymer*. 2009, Vol. 59, pgs. 5341-5357.
32. **Jiao, Kui e Li, Xianguo.** Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011, Vol. 37, pgs. 221-291.
33. **Lee, Dongryul e Bae, Joongmyeon.** Visualization of flooding in a single cell and stacks by using a newly-designed transparent PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, Vol. 37, pgs. 422-435.
34. **Sunhoe, Kim e Hong, Inkwon.** Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008, Vol. 14, pgs. 357-364.
35. **Agmon, Noam.** The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letter*. 244, 1995, pgs. 456-462.
36. **Nassef, Mohamed Mahmoud e Aly, Amgad Ahmed.** Water and charge transport models in proton exchange membranes: An overview. *Desalination*. 2012, Vol. 287, pgs. 238-246.
37. **FOM Institute Amolf.** Institute of the Foundation for Fundamental Research on Matter. [Online] [Citado em: 22 de Abril de 2013.] <http://www.amolf.nl/research/ultrafast-spectroscopy/research-activities/proton-conduction/>.
38. **Schneider, Nádia S.H.** *Fundamentos da Potenciometreia*. UFSM, 2000.

39. **Salemme, L.; Menna, L.; Simeone, M.; Volpicelli, G.** Energy efficiency of membrane-based fuel processors – PEM fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen*. 2010, Vol. 35, pgs. 3712-3720.
40. **Ciureanu, M.; Mikhailenko, S.D. e Kaliaguine, S.** PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy. *Catalysis Today*. 2003, Vol. 82, pgs. 195-206.
41. **Ghadamian, Hossein e Saboohi, Yadolah.** Quantitative analysis of irreversibilities causes voltage drop in fuel cell (simulation & modeling). *Electrochimica Acta*. 2004, Vol. 50, pgs. 699-704.
42. **Gomadam, Parthasarathy M. e Weidner, John W.** Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research* . 2005, Vol. 29, pgs. 1133–1151.
43. **Zhu, Ying; Zhu, Wenhua H. e Tatarchuk, Bruce J.** In-Situ Dynamic Characterization of Energy Storage and Conversion Systems. [A. do livro] Ahmed Faheem Zobaa. *Energy Storage – Technologies and Applications*. CC BY, 2013.
44. **Wang, Siqun; Lee, Seung-Hwan e Cheng, Qingzheng.** Mechanical properties of cellulosic materials at micro and nanoscale levels. [A. do livro] Arnaud Lejeune e Thibaut Deprez. *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*. Nova Publishers, 2010.
45. *Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis.* **de Moraes, Sérgio A.L.; Nascimento, Evandro A. e de Melo, Dárley C.** Viçosa, MG, Brasil. 2005, *Árvore*, Vol. 23. ISSN 0100-6762.
46. **Zhou, Jinping; Zhang, Lina; Cai, Jie; Shu, Hong.** Cellulose microporous membranes prepared from NaOH/urea aqueous solution. *Journal of Membrane Science*. 2002, Vol. 210, pgs. 77-90.
47. **Anadão, Priscila.** *Ciência e Tecnologia das Membranas*. Artliber, 2010. ISBN 978-85-88098-50-3.



48. **Vargas, J.V.C. e Sommer, E.M.** *Alkaline membrane fuel cell. US 61/363.689* 2012. Provisional Patent Application.
49. **Sommer, Elise Meister.** Modelagem, simulação e otimização de células a combustível de membrana alcalina. *Tese de doutorado para obtenção de título de Doutor em Engenharia Mecânica.* Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
50. **Braskem.** Resina hidrocarbônica de petróleo. *Material técnico* . 2011.
51. **Glauco, Gabriel; Souza, Aguinaldo J.O. e Ferreira, Elias S.** Resinas Hidrocarbônicas de Petróleo. *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros.* Águas de Lindóia, 2005.
52. **Makowski, H.S.; Lundberg, R.D. e Singhai, G.H.** *Flexible Polymeric compositions comprising a normally plastic polymer sulfonated to about 0.2% to about 10 mole % sulfonate.* U.S. 3.870.841 Estados Unidos , 1975.
53. **Jie, Xingming; Cao, Yiming; Qin, Jian-Jun; Liu, Jianhui; Yuan, Quan.** Influence of drying method on morphology and properties of asymmetric cellulose hollow fiber membrane. *Journal of Membrane Science.* 2005, Vol. 246, pgs. 157-165.
54. **Rodríguez, C. Moisés Bautista; Paleta, Araceli Rosas; Márquez, J. Antonio Rivera; Feria, Omar Solorza.** Study of Electrical Resistance on the Surface of Nafion 115 Membrane Used as Electrolyte in PEMFC Technology Membrane Used as Electrolyte Part I: Statistical Inference. *International Journal of Electrochemical Science.* 2009, Vol. 4, pgs. 43-59.
55. **Dresch, Mauro André; Isidore, Roberta Alvarenga; Linardi, Marcelo; Rey, José Fernando Queirura; Fonseca, Fabio Coral; Santiago, Elisabete Inacio.** Influence of sol-gel media on the properties of Nafion-SiO<sub>2</sub> hybrid electrolytes. *Eledtrochemica Acta.* 2013.
56. **da Silva, Bianca Bairros Rabello.** Obtenção de polietrólitos a partir de copolímero estireno-indeno para aplicação em célula a combustível tipo PEM. *Tese para obtenção de título de Doutor em Engenharia.* Porto Alegre: UFRGS, 2010.

57. **Matos, Bruno Ribeiro de.** Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos Nafion-TiO<sub>2</sub> para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica. *Dissertação para obtenção de título em Mestre em Ciências.* São Paulo: IPEN/USP, 2008.
58. **Dang, Hai-Song e Kim, Dukjoon.** Cross-linked poly(arylene ether ketone) membranes sulfonated on both backbone and pendant position for high proton conduction and low water uptake. *Journal of Power Sources.* 2013, Vol. 222, pgs. 103-11.
59. **Lufrano, F.; Squadrito, G.; Patti, A.; Passalacqua, E.** Sulfonated Polysulfone as Promising Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of Applied Polymer Science.* 2000, Vol. 77, pgs. 1250-1257.
60. **Quiévy, N.; Jacquet, N.; Sclavons, M.; Deroanne, C.; Paquot, M.; Devaux, J.** Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polymer Degradation and Stability.* 2010, Vol. 95, pgs. 306-314.
61. **Becker, Cristiane Miotto.** Obtenção e caracterização de eletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas. *Dissertação para obtenção de título de Mestre em Engenharia.* UFRGS, 2007.
62. **Sun, Hong; Sun, Zhe e Wu, Yuhou.** Proton transfer mechanism in perfluorinated sulfonic acid polytetrafluoroethylene. *Internation Journal of Hydrogen Energy.* 2012, Vol. 37, pgs. 12821-12826.
63. **Perles, Carlos E.** Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. *Polímeros.* 2008, Vol. 18.
64. **Millington, Bem; Du, Shangfeng e Pollet, Bruno G.** The effect of materials on proton exchange membrane fuel cell electrode performance. *Journal of Power Sources.* 2011, Vol. 196, pgs. 9013-9017.
65. **Wang, Er-Dong; Shi, Peng-Fei e Du, Chun-Yu.** A novel self-humidifying membrane electrode assembly with water transfer region for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources.* 2008, Vol. 175, pgs. 183-188.

66. **Therdthianwong, Apichai; Saenwiset, Pornrumpa e Therdthianwong, Supaporn.** Cathode catalyst layer design for proton exchange membrane fuel cells. *Fuel*. 2012, Vol. 91, pgs. 192-199.
67. **Ilnaba, Minoru; Kinumoto, Taro; Kiriake, Masayuki; Umebayashi, Ryota; Tasaka, Akimasa; Ogumi, Zempachi.** Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2006, Vol. 51, pgs. 5746-5753.
68. **Rayment, Chris e Sherwin, Scott.** *Introduction to Fuel Cell Technology*. University of Notre Dame, USA, 2003.
69. **Husar, A.; Strahl, S. e Riera, J.** Experimental characterization methodology for the identification of voltage losses of PEMFC: Applied to an open cathode stack. *International Journal of Hydrogen Energy* . 2012, Vol. 37, pgs. 7309-7315.
70. **Barelli, L.; Bidini, G.; Gallorini, F.; Ottaviano, A.** An energetic comparison between PEMFC and SOFC-based micro-CHP systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, Vol. 36, pgs. 3206-3214.
71. **Tirnovan, R. e Giurgea, S.** Efficiency improvement of a PEMFC power source by optimization of the air management. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, Vol. 37, pgs. 7745-7756.
72. **Dhanushkodi, S.R.; Fowler, M.W.; Mazza, A.G.; Pritzker, M.D.** Membrane Electrode Assembly Contamination. [A. do livro] Li, Hui; Knights, Shanna; Shi, Zheng; Zee, Joh W. Van; Zhang, Jiujun. *Pronton Exchange Membrane Fuel Cell Contamination and Mitigation Strategies*.
73. **Inmetro.** [Online] [Citado em: 06 de Junho de 2013.] <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/tabelas.asp>.