

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

JEANNE LETICIA DA SILVA MARQUES

**MEMBRANAS ELETRÓLITO HÍBRIDAS À BASE DE POLI(INDENO)
SULFONADO PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC**

Porto Alegre

2019

JEANNE LETICIA DA SILVA MARQUES

**MEMBRANAS ELETRÓLITO HÍBRIDAS À BASE DE POLI(INDENO)
SULFONADO PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial ao título de Doutor em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Dra. Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Dra. Carla Schwengber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Dr. Afonso Reguly

Marques, Jeanne Letícia da Silva

Membranas eletrólito híbridas à base de poli(indeno) sulfonado para uso em célula a combustível tipo PEMFC – Jeanne Letícia da Silva Marques – 2019.

110 f.: Il.; 30cm.

Tese (Doutorado) –Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2019.

Orientadora Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

1. membrana eletrólito 2. PEMFC 3. Poli(indeno) sulfonado 4. nafion
5. poli(fluoreto de vinilideno) 6. polisulfona

JEANNE LETICIA DA SILVA MARQUES

**MEMBRANAS ELETRÓLITO HÍBRIDAS À BASE DE POLI(INDENO)
SULFONADO PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC**

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof.^a Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Fabrício Celso – Universidade FEEVALE _____

Prof^a. Dr^a. Deyse E. O. S. Carpenter – FURB/Blumenau-SC _____

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – UFRGS/PPGE3M _____

*Ao meu esposo Claudio, a minha mãe Zélia, as
minhas filhas Mariana e Luana.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por dar-me força e coragem para enfrentar e vencer as etapas e barreiras em minha vida.

À minha família que sempre confiou no meu potencial.

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, por ter acreditado em mim e orientado meu trabalho, pelos ensinamentos e conversas amigáveis que contribuíram positivamente no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Aos professores pela transmissão do conhecimento ao longo do meu doutorado.

À banca examinadora pela participação e contribuição.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao programa de Pós-graduação PPGE3M, ao Laboratório LaPol, e às Instituições CAPES e CNPq pelo suporte técnico e financeiro.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) pelo agradável convívio especialmente os que contribuíram para superação desse desafio. Em especial, à Elaine pela grande ajuda nas análises e no protótipo de Célula a Combustível.

Aos bolsistas de iniciação científica, Ana Paula e Felipe.

À Micheli pela ajuda nas análises de FTIR.

À Ana Kelly pela ajuda nas análises de DSC e TGA.

Ao Lucas pela ajuda nas análises de DRX.

À Prof.^a Dra. Elisabete Santiago do IPEN/CCCH (SP) pela parceria nas análises no protótipo de Célula a Combustível.

"Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito, não somos o que desejamos ser, não somos o que ainda iremos ser, mas graças a Deus não somos o que éramos."

Martin Luther King

TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS E ANAIS DE CONGRESSOS

Artigo publicado em revista científica

Marques J. L. S., Zanatta A. P. S., Hattenberger M., Forte M. M. C. Nafion/Sulfonated Poly(indene) Polyelectrolyte Membranes for Fuel Cell Application. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2018; 4 (28); 293-301.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos nacionais

Marques J. L. S., Zanatta A. P. S., Forte M. M. C. Nafion-sulfonated poly (indene) composite membrane for proton exchange fuel cell application In: XVI Latin American Symposium on Polymers, Porto de Galinhas, PE, Brasil, 2014.

Marques J. L. S., Zanatta A. P. S., Forte M. M. C. Membranas poliméricas polieletrólito híbridas de Nafion e poli (indeno) sulfonado para uso em célula a combustível In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, SC, Brasil, 2013.

Marques, J. L. S., Zanatta, F. G., Brum, F. J. B., Forte, M. M. C. Membranas poliméricas polieletrólito híbridas de poli (indeno) sulfonado e PSU para uso em célula a combustível In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Joinville, SC, Brasil, 2012.

Resumos publicados em congressos internacionais

Marques J. L. S., Zanatta A. P. S., Forte M. M. C. Nafion/sulfonated poly (indene) blend membranes for polymer electrolyte fuel cell In: International Conference Fuel Cells 2014 Science & Technology, Amsterdam, The Netherlands, 2014.

Marques J. L. S., Zanatta F. G., Carpenter D. E. O. S., Forte M. M. C. Sulfonated Poly(indene) and PVDF Hybrid Polyelectrolyte Polymer Membranes for use in Fuel Cells. In: International Conference and Expo on Materials Science & Engineering – OMICS Groups Conference, Chicago-North Shore, USA, 2012.

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas membranas eletrólito poliméricas, a partir de polisulfona (PSU), poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e Nafion, com poli(indeno) sulfonado (SPInd) para avaliação de seu desempenho em células a combustível com membrana de troca protônica (PEMFC). Para tanto o poli(indeno) (PInd) foi sintetizado e sulfonado com ácido clorossulfônico para uso como polímero eletrólito na preparação das membranas. O poli(indeno) sulfonado foi obtido com grau de sulfonação (GS) de 35, 40 e 45%. As membranas foram preparadas por processo de evaporação do solvente (*casting*) variando-se a quantidade e o grau de sulfonação do SPInd, o tratamento térmico e modo de ativação das mesmas. Os polímeros e membranas eletrólitos foram caracterizados por FTIR, DSC e TGA. As membranas foram avaliadas quanto à absorção de água, capacidade de troca iônica, condutividade, permeabilidade ao etanol, e comportamento em protótipo de célula unitária tipo PEMFC. As membranas obtidas apresentaram em geral grau de inchamento inferior a 45%. As membranas eletrólito obtidas com polímero fluorado (Nafion) e SPInd foram as que apresentaram potencial para uso no protótipo PEMFC. As membranas à base de polisulfona e poli(fluoreto de vinilideno) não apresentaram resistência mecânica suficiente para tal. A condutividade observada para as membranas Nafion/SPInd45, nas condições de ensaio avaliadas, foi a mesma ordem de grandeza daquela observada para a membrana comercial Nafion, de $1,74 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a $2,41 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. A membrana eletrólito com melhor desempenho em protótipo PEMFC foi a Nafion/SPInd45-20, preparada com 20% de SPInd com GS de 45%, com curvas de polarização semelhantes às obtidas com a membrana Nafion sob mesmas condições. A potência máxima e potencial de circuito aberto obtidos a 80 °C e 130 °C com a membrana Nafion/SPInd45-20 foram de 388 mW/cm², 0,915V e 325 mW/cm², 0,893V, respectivamente.

Palavras-chave: membrana eletrólito, poli(indeno) sulfonado, polisulfona, poli(fluoreto de vinilideno), Nafion, PEMFC

ABSTRACT

In this work, polysulfone (PSU), polyvinylidene fluoride (PVDF) and Nafion membranes were developed with sulfonated poly(indene) (SPInd), for use in polymer electrolyte membrane, to evaluate their performance in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). Poly(indene) (PInd) was synthesized and sulfonated with chlorosulfonic acid to be used as electrolyte polymer in the preparation of membranes. The sulfonated poly(indene) was obtained with sulfonation degree (GS) of 35, 40 and 45%. The membranes were cast, by varying the amount and degree of sulfonation of the SPInd heat treatment and mode of activation. The polymer electrolyte membranes were characterized by FTIR, DSC and TGA. The membranes were tested for water absorption, ion exchange capacity, conductivity, ethanol permeability and behavior in a single cell prototype PEMFC. In general, the membranes synthesized presented degree of swelling less than to 45%. Fluorinated polymer (Nafion) and SPInd electrolyte membranes were those that showed potential for use in the PEMFC prototype. The membranes based on polysulfone and polyvinylidene fluoride did not show sufficient mechanical strength. The observed conductivity for the Nafion/SPInd45 membranes, evaluated, was the same order of magnitude as commercial Nafion membrane, $1.74 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at $2.41 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. The best electrolyte membrane in PEMFC prototype was Nafion/SPInd45-20, prepared with 20% SPInd with 45% GS, with polarization curves like those obtained with the Nafion membrane under the same conditions. The maximum power and open circuit potential obtained at 80°C and 130°C with the Nafion/SPInd45-20 membranes were 388 mW / cm², 0.915V and 325mW / cm², 0.893V, respectively.

Keywords: electrolyte membrane, sulfonate poly (indene), polysulfone, polyvinylidene fluoride, Nafion, PEMFC

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema adaptado do funcionamento da célula a combustível.....	22
Figura 2 - Esquema ilustrativo do funcionamento dos diferentes tipos de FCs	23
Figura 3 – Quadro comparativo das características dos diversos tipos de FCs.....	23
Figura 4 – Esquema adaptado de célula a combustível de membrana trocadora de próton	24
Figura 5 - Estrutura química do mero de polímeros não fluorados antes e após a sulfonação.	29
Figura 6 - Desenho ilustrativo do transporte de prótons em diferentes membranas: (a) membrana Nafion, (b) membrana compósita polímero/nanopartícula, (c) membranas sólido ácidas.....	33
Figura 7 - Mecanismo de transporte de um defeito protônico em água.	34
Figura 8 - Esquema da reação de sulfonação do benzeno. a) Formação do eletrófilo e b) o eletrófilo ataca o benzeno formando o ácido benzenossulfônico.	37
Figura 9 - Curva de polarização com as irreversibilidades da Célula a Combustível.	40
Figura 10 - Modelo de uma célula no sentido transversal para medidas de impedância AC...	45
Figura 11 - Eletrólito sólido ideal. (a) Célula eletroquímica; (b) diagrama de Nyquist e (c) circuito equivalente.....	46
Figura 12 - Diagrama de Bode.	47
Figura 13: Desenho esquemático da célula de difusão para determinação da permeabilidade	48
Figura 14: Imagem do sistema de vidaria utilizado na preparação das soluções poliméricas em atmosfera inerte	52
Figura 15 – Imagem da célula de difusão para determinação da permeabilidade.....	56
Figura 16 - Curva padrão de índice de refração <i>versus</i> concentração para o etanol	56
Figura 17 - Célula de condutividade a) em condição anidra e b) em condição úmida.....	58
Figura 18 – Imagem da Estação do protótipo de célula a combustível unitária do IPEN	59
Figura 19 - Imagem fotográfica das membranas de PSU/SPInd preparadas com DMAc.....	62
Figura 20 - Imagem fotográfica das membranas de PSU/SPInd preparadas com DMF	63
Figura 21 - Imagem fotográfica das membranas de PVDF/SPInd preparadas com DMAc.....	63
Figura 22 - Representação da estrutura química do mero do PSU (a), SPInd (b) e PVDF (c).	63
Figura 23 - Espectro de FTIR das membranas de PSU puro (a) e PSU/SPInd35-15 (b)	64
Figura 24 – Termograma de TGA (a) e DTG (b) da polisulfona.	65
Figura 25 - Termograma de TGA(a) e DSC(b) das membranas de PSU/SPInd	66
Figura 26 – Termograma de TGA (a) e DTG (b) da membrana PSU/SPInd35-10.....	66
Figura 27- Termograma de TGA (a) e DTG (b) do PVDF	68

Figura 28 – Termograma de TGA e DTG das membranas PVDF/SPInd40-5 (a) e PVDF/SPInd40-25 (b).....	68
Figura 29 – Termograma de DSC do PVDF puro.....	68
Figura 30 – Termograma de DSC da membrana PVDF/SPInd40-5.....	70
Figura 31 – Termograma de DSC da membrana PVDF/SPInd40-15.....	70
Figura 32 – Termograma de DSC da membrana PVDF/SPInd40-25.....	71
Figura 33 - Concentração de etanol versus tempo de ensaio das membranas PSU/SPInd35...	74
Figura 34 - Concentração de etanol versus tempo de ensaio das membranas PVDF/SPInd40	75
Figura 35 - Permeabilidade a etanol em função do teor de SPInd nas membranas híbridas....	76
Figura 36 - Diagrama de Nyquist para as membranas PSU/SPInd anidras.....	78
Figura 37 - Diagrama de Nyquist para as membranas PVDF/SPInd anidras.....	78
Figura 38 - Imagem fotográfica das membranas de Nafion com SPInd após recozimento.	79
Figura 39 - Imagem fotográfica das membranas de Nafion com SPInd após ativação.....	79
Figura 40 - Representação da estrutura do mero da Nafion [128].....	79
Figura 41 - Espectro de FTIR das membranas de SPInd, Nafion e Nafion/SPInd.....	80
Figura 42 – Termogramas de TG (a) e DTG (b) das membranas Nafion e Nafion/SPInd35...	82
Figura 43 – Termogramas de TG (a) e DTG (b) das membranas Nafion e Nafion/SPInd45...	83
Figura 44 - Temperaturas de transição da Nafion e Nafion/SPInd.....	85
Figura 45 - Imagens de MEV da superfície de fratura das membranas de Nafion/SPInd35-10 (a), -15 (b) e -20% (c); Nafion/SPInd45-10 (d) e -15% (e); e Nafion (f).....	86
Figura 46 - Espectros de DRX das membranas Nafion/SPInd35 (a) e Nafion/SPInd45 (b)....	87
Figura 47 - Absorção de água das membranas híbridas Nafion/SPInd versus temperaturas. ..	89
Figura 48 - Concentrações de etanol versus tempo de ensaio das membranas Nafion/SPInd .	91
Figura 49 - Permeabilidade à etanol versus teor de SPInd nas membranas Nafion/SPInd	92
Figura 50 - Diagramas de Nyquist das membranas híbridas Nafion/SPInd35 (a) e Nafion/SPInd45 (b)	94
Figura 51 - Curvas de potencial vs densidade de potência 80 °C das membranas (a) Nafion/SPInd35 e (b) Nafion/SPInd45 e membrana Nafion.....	95
Figura 52 - Curvas de potencial vs densidade de potência 130 °C das membranas (a) Nafion/SPInd35 e (b) Nafion/SPInd45 e membrana Nafion.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais vantagens e desvantagens das células a combustível	22
Tabela 2 - Temperaturas de degradação ($T_{m\acute{a}x}$) e perda de massa, e resíduo a 800°C das membranas híbridas PSU/SPInd.....	67
Tabela 3 - Temperaturas de degradação ($T_{m\acute{a}x}$) e perda de massa, e resíduo a 800°C das membranas híbridas PVDF/SPInd.....	69
Tabela 4 - Temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c), calor de fusão (ΔH_m) e cristalinidade do PVDF e das membranas híbridas.....	71
Tabela 5 - Grau de inchamento em água e espessura das membranas.....	72
Tabela 6 - Capacidade de troca iônica (IEC) em função do percentual de SPInd nas membranas híbridas PSU/SPInd e PVDF/SPInd.....	73
Tabela 7 - Valores de resistência (R) e condutividade (σ) das membranas por EIS.....	77
Tabela 8 – Temperaturas de degradação ($T_{m\acute{a}x}$) e perda de massa, e resíduo a 800°C das membranas Nafion e híbridas Nafion/SPInd.....	84
Tabela 9 - Capacidade de troca iônica (IEC) e absorção de água das membranas Nafion/SPInd.....	88
Tabela 10 - Resistência (R) e condutividade (σ) das membranas híbridas Nafion/SPInd.....	94
Tabela 11 - Valores de OCV, densidade de potência máxima e eficiência energética a 80°C das membranas Nafion/SPInd35, Nafion/SPInd45 e Nafion.....	96
Tabela 12 - Valores de OCV, densidade de potência máxima e eficiência energética a 130°C das membranas Nafion/SPInd35, Nafion/SPInd45 e Nafion.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> – Célula a Combustível Alcalina
CaC	Célula a Combustível
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Etanol Direto
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i> - Análise Dinâmico-Mecânica
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Metanol Direto
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetria Diferencial de Varredura
FC	<i>Fuel Cell</i> – Célula a Combustível
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GS	Grau de sulfonação
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i> - Camada difusora de gás
IEC	<i>Ion Exchange Capacity</i> – Capacidade de troca iônica
LaPol	Laboratório de Materiais Poliméricos - UFRGS
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Carbonatos Fundidos
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> – Eletrodo-membrana-eletrodo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Ácido Fosfórico
PBI	<i>Polybenzimidazole</i> - Polibenzimidazol
PEEK	<i>Polyether ether ketone</i> - Poli (éter, éter cetona)
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> – Membrana de Troca Protônica
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Hidrogênio
PFSA	<i>Perfluorosulfonic Acid</i> – Ácido perfluorsulfônico
PInd	<i>Poly(indene)</i> - Poli(indeno)
PPS	<i>Polyphenylene sulfide</i> - Poli(p-sulfeto de fenileno)
PSU	<i>Polysulfone</i> - Polisulfona
Pt/C	Platina suportada em carbono
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i> - Poli (tetrafluoretileno)
PtSn/C	Platina e Estanho suportados em carbono
PVDF	<i>Polyvinylidene Fluoride</i> - Poli (fluoreto de vinilideno)
SPEEK	<i>Sulfonated poly(ether ether ketone)</i> - Poli (éter éter cetona) sulfonado
SPInd	<i>Sulfonated poly(indene)</i> – Poli(indeno) Sulfonado
Tg	<i>Glass transition temperature</i> - Temperatura de transição vítrea
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> - Análise Termo Gravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Condutividade protônica
ΔG	Energia livre de Gibbs
Δh_f	Varição na entalpia
A	Área transversal
E_o	Potencial teórico da célula
eV	Elétron volt
F	Constante de Faraday
HHV	<i>Higher heating value</i>
i	Corrente
L	Espessura da membrana
LHV	<i>Lower heating value</i>
η_a	Perda por ativação
η_{ene}	Eficiência energética
η_{thermo}	Eficiência termodinâmica
η^{20}	Índice de refração a 20°C
P	Potência elétrica
R	Resistência do polímero
S	Área efetiva
t	Tempo
V	Volt
Z'	Eixo real
Z''	Eixo imaginário
W_U	Absorção de água
$W_{úmido}$	Peso da membrana úmida
W_{seco}	Peso da membrana seca

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	20
2.2	TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	22
2.3	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS..	24
2.3.1	Camada de difusão gasosa.....	25
2.3.2	Camada catalítica.....	25
2.3.3	Membrana eletrólito.....	26
2.4	MEMBRANAS UTILIZADAS COMO POLIELETRÓLITOS.....	27
2.4.1	Membranas perfluoradas.....	28
2.4.2	Membranas hidrocarbônicas.....	28
2.4.3	Membranas aromáticas.....	29
2.4.4	Blendas ácido-base.....	30
2.4.5	Membranas compósitas.....	30
2.4.6	Membranas aniônicas.....	31
2.5	MEMBRANAS ELETRÓLITO ESTÁVEIS EM ALTAS TEMPERATURAS.....	31
2.5.1	Mecanismo de transporte de prótons.....	32
2.5.2	Blendas de Polímeros Polieletrólitos.....	35
2.6	FUNCIONALIZAÇÃO DE POLÍMEROS.....	37
2.7	DESEMPENHO DA PEMFC.....	38
2.8	CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLÍMERO ELETRÓLITOS.....	42
2.8.1	Capacidade de troca Iônica - IEC.....	42
2.8.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	43
2.8.3	Grau de inchamento.....	47
2.8.4	Permeabilidade.....	48
3	OBJETIVOS.....	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1	MATERIAIS.....	50
4.2	POLIMERIZAÇÃO DO INDENO.....	51
4.3	SULFONAÇÃO DO POLI (INDENO).....	51
4.4	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS COM POLI(INDENO) SULFONADO.....	52
4.4.1	Membranas eletrólito poliméricas à base de PSU e SPInd.....	52
4.4.2	Membranas eletrólito poliméricas à base de PVDF e SPInd.....	53

4.4.3 Membranas eletrólito poliméricas à base de Nafion e SPInd	53
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E MEMBRANAS ELETRÓLITO	54
4.5.1 Grau de sulfonação (GS).....	54
4.5.2 Determinação da espessura das membranas	54
4.5.3 Grau de inchamento	55
4.5.4 Capacidade de troca iônica (IEC)	55
4.5.5 Permeabilidade ao etanol	55
4.5.6 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	57
4.5.7 Análise térmica.....	57
4.5.8 Análise de MEV e DRX.....	57
4.5.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	57
4.5.10 Ensaio em célula a combustível alimentada com hidrogênio.....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 OBTENÇÃO DO POLI (INDENO).....	61
5.2 OBTENÇÃO DO POLI (INDENO) SULFONADO	61
5.3 MEMBRANAS HÍBRIDAS À BASE DE PSU OU PVDF E SPIND.....	62
5.3.1 Caracterização estrutural das membranas	63
5.3.2 Estabilidade Térmica.....	65
5.3.3 Capacidade de absorção de água.....	72
5.3.4 Capacidade de troca iônica.....	73
5.3.5 Permeabilidade.....	74
5.3.6 Avaliação da condutividade iônica	77
5.4 MEMBRANAS HÍBRIDAS À BASE DE NAFION E SPIND.....	78
5.4.1 Caracterização estrutural das membranas	80
5.4.2 Estabilidade Térmica.....	81
5.4.3 Análise das Membranas por MEV e DRX.....	85
5.4.4 Capacidade de absorção de água e de troca iônica (IEC)	88
5.4.5 Permeabilidade.....	91
5.4.6 Avaliação da condutividade iônica	93
5.4.7 Desempenho das membranas híbridas Nafion/SPInd em célula a combustível a hidrogênio	95
6 CONCLUSÕES.....	99
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	100
REFERÊNCIAS	101

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e o uso de energia sustentável envolvem aspectos político, econômico e ambiental, porque resulta na redução do consumo de combustíveis fósseis (fonte não renovável) e da poluição do meio ambiente. As necessidades atuais, e principalmente futuras, da sociedade pelo consumo de energia elétrica, aliada à ameaça de esgotamento dos combustíveis fósseis faz o homem dedicar-se ao desenvolvimento de diversos tipos de tecnologias para produzir energia elétrica. Concomitantemente com essa necessidade e com as exigências internacionais de baixas emissões de poluentes, os diversos tipos de tecnologia de produção limpa de energia se destacam.

Dentre as novas tecnologias alternativas para produção de energia amplamente pesquisadas e em desenvolvimento, estão os vários tipos de células a combustível (FCs), que ganham especial atenção por serem praticamente não poluentes e apresentarem alta eficiência na conversão de energia química em elétrica [1]. Com isso a quantidade de poluentes lançados ao meio ambiente, como CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados em geral, pelo uso de combustíveis fósseis, extremamente nocivos para a saúde; são responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida, podem ser reduzidos [2]. No recente cenário mundial, célula a combustível com membrana de troca de prótons (PEMFC) é uma das maiores promessas de tecnologia de energia limpa. A PEMFC por apresentar alta eficiência de geração de energia, tem potencial vantagem entre as demais células a combustível em aplicações móveis, em bens portáteis e meios de transporte, bem como em aplicações estacionárias [6] etc. A expressão “Células a Combustível” (CaC) é utilizada no Brasil para denominar as chamadas de Células de Energia, sendo que esta tecnologia ainda não está bem estabelecida e tampouco tenha mercado garantido [7]. A utilização de célula combustível de membrana eletrólito polimérica tem sido considerada uma alternativa promissora uma vez que pode acelerar o desenvolvimento de veículos movidos à eletricidade e menos poluentes. O elemento chave numa PEMFC é a membrana de troca protônica (PEM), disposta entre eletrodos (ânodo e cátodo) em série, é responsável pelo transporte de prótons do ânodo para o cátodo. Os prótons produzidos no ânodo pela oxidação cataliticamente do combustível hidrogênio migram para o ânodo onde reagem com oxigênio com produção de água e geração de energia [3].

O uso generalizado de células tipo PEMFC ainda enfrenta obstáculos devido ao alto custo dos materiais utilizados, como os eletrodos de platina e a membrana atualmente utilizada (Nafion) [8]. Além destes fatores, a membrana possui outras limitações com respeito ao seu

desempenho, devido ao envenenamento catalítico e temperatura de operação limitada a 90°C [9-11]. Acima dessa temperatura há perda brusca de condutividade iônica uma vez que a membrana deve estar sob condições de alta umidade, já que a água possui papel importante na condução dos prótons através da mesma. Em células PEMFC tendo como combustível Metanol, adicionado diretamente na célula (células chamadas DMFC), o alto teor de cruzamento de metanol pela membrana do ânodo para o cátodo resulta em perda de desempenho pelo envenenamento do catalisador. Muitos esforços têm sido feitos para modificar a membrana Nafion de forma a diminuir o cruzamento de metanol; infelizmente, a modificação das membranas geralmente leva a uma diminuição de condutividade de prótons e do desempenho de células de combustível [11].

Nas últimas duas décadas, muitas pesquisas têm sido realizadas a fim de desenvolver membranas com alta estabilidade térmica para uso em temperaturas superiores em condições de baixa umidade. Atualmente, busca-se a síntese de novos polímeros polieletrólitos estáveis em temperaturas mais elevadas (acima de 120 °C), mantendo boa condutividade em temperaturas superiores, com possibilidade do uso de metanol ou etanol como combustível para produção de energia. Em temperaturas acima de 120 °C a produção de monóxido de carbono seria minimizada e não haveria envenenamento do catalisadores [10, 12]. Membranas eletrólitos baseadas em polímeros hidrocarbônicos com cadeia aromática tem sido uma alternativa viável na substituição da membrana Nafion. A sulfonação de polímeros tem sido uma opção eficiente e versátil para a inserção de grupos sulfônicos e produção de polímeros eletrólitos ou eletrólitos poliméricos. Tem sido possível controlar o grau de sulfonação do polímero, de forma a maximizar a condutividade protônica nas membranas eletrólitos e a insolubilidade destas em água [13, 14]. Membranas à base de polímeros não fluorados com alto potencial de aplicação têm sido desenvolvidas a partir de polímeros aromáticos tipo o poli (éter-éter-cetona) (PEEK), poli (sulfonas) e poli (benzoimidazol) [15-17].

Este trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de membranas polímero eletrólito para uso nas mesmas condições operacionais das membranas Nafion ou em condições de temperatura e umidade controladas. Polímeros hidrocarbônicos aromáticos não fluorados obtidos a partir de indeno (Ind) foram utilizados como precursores na obtenção de polímeros eletrólitos e membranas protônicas. Neste trabalho, foram preparadas membranas com poli(indeno) sulfonado e os polímeros comerciais PSU, PVDF e Nafion como uma proposta alternativa para a obtenção de membranas polímero eletrólito catiônica para PEMFC ou DMFC.

É estratégico e muito importante que várias instituições no Brasil se dediquem em diferentes aspectos da tecnologia de células a combustível, como no desenvolvimento de

eletrólitos poliméricos, eletrodos, componentes e/ou projetos de células, aplicações, entre outros. Assim, o país poderá em médio prazo se capacitar e desenvolver empresas no setor, que sejam capazes de competir no mercado de energia no futuro. Desenvolver ciência e tecnologia nesta área do conhecimento é de importância estratégica, pois este mercado será, seguramente, mais exigente, tanto em relação à eficiência de aplicação das fontes de energia, como em relação ao aspecto ambiental.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão apresenta uma breve descrição sobre células a combustível, os polímeros usados como eletrólitos e a caracterização destes materiais.

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Atualmente uma nova forma de geração de energia que não afete o meio ambiente se faz necessária, o que tem incentivado pesquisas acerca das células a combustível sob vários aspectos. Devido à conversão eletroquímica dos gases hidrogênio e oxigênio em água, células a combustível apresentam diversas vantagens sobre os motores à combustão. As principais delas são a alta eficiência, alta densidade de energia e operação silenciosa. A energia elétrica obtida pode ser considerada como oriunda de fontes ambientalmente sustentáveis [10, 12, 18].

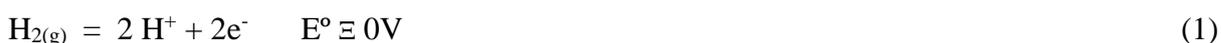
Células a combustível (FCs ou CaCs) são uma promissora alternativa para a propulsão de veículos, pois elas utilizam substâncias renováveis, tais como H_2 como fonte de energia. Diferentemente dos motores a combustão, que tem sua eficiência máxima teórica determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência termodinâmica das células a combustível é dada pelo quociente entre a energia livre e a entalpia da reação e usualmente supera 90%. Na prática obtêm-se eficiências elétricas de 45 a 60%. Quando a temperatura de operação não for muito baixa, o calor produzido pode ser aproveitado e a eficiência total pode ser em torno de 80%. Aliado a isso, vislumbra-se um mercado de sistemas de células a combustível para geração de energia, com aplicações localizadas de até alguns MW de potência, como por exemplo, em hospitais, condomínios residenciais etc. [19]. Em menor escala, as células a combustível poderão ser utilizadas para alimentar equipamentos eletrônicos, de comunicação etc. [7].

Foram descobertas ao acaso em 1839, por Willian Grove durante um experimento de eletrólise [18]. Entre 1930-1955, houve um trabalho significativo sobre células a combustível com Francis Bacon, Engenheiro Químico da Universidade de Cambridge, Inglaterra. Em 1950, Bacon produziu com sucesso a primeira célula a combustível na versão alcalina [12]. Tal célula utilizava um eletrólito alcalino (KOH líquido) em vez de ácido sulfúrico, com eletrodos de níquel sinterizado.

Em 1960, a International Fuel Cell, nos Estados Unidos da América, desenvolveu uma planta de energia de célula a combustível para a nave espacial Apollo. Também na década de 60, a General Electric (GE) realizou inovações na tecnologia das células a combustível através do trabalho de Thomas Grubb e Leonard Niedrach onde foram desenvolvidas as primeiras

células a combustível que utilizavam membranas fenólicas como eletrólito, preparadas através da polimerização do ácido fenol-sulfônico com formaldeído [9]. Em 1970, novamente a International Fuel Cell desenvolveu uma célula a combustível alcalina mais potente para o ônibus espacial da NASA. Nos anos de 1980, o Geofísico canadense Geoffrey Ballard, o químico Keith Prater e o Engenheiro Paul Howard estabeleceram a Companhia Ballard Power, utilizando a célula a combustível abandonada pela GE que utilizava platina como eletrólito.

As células a combustível compreendem um dispositivo de conversão de energia que converte energia química diretamente em energia térmica e elétrica, possuindo operação contínua, graças à alimentação constante de um combustível, geralmente hidrogênio [19]. A conversão eletroquímica ocorre por meio de duas reações eletroquímicas parciais de transferência de carga em dois eletrodos separados por um eletrólito apropriado. Assim, o hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa (ânodo) liberando elétrons, conforme a reação anódica (1):



No eletrodo oposto (cátodo), oxigênio do ambiente é reduzido, tendo-se então a denominada célula ácida, havendo a formação de água e a produção de calor, além da liberação de elétrons num circuito externo [12].

Segundo a reação catódica (2):



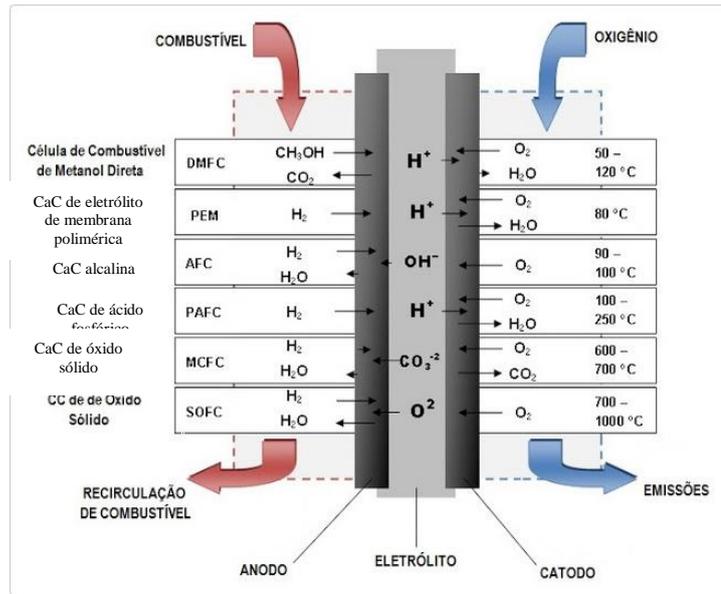
A reação global pode ser dada pela reação (3):



As reações anódica e catódica ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo. Normalmente partículas nanométricas de platina dispostas de modo aleatório na superfície de carvão ativo, são utilizadas como catalisador tanto na reação de oxidação quanto na de redução. Esquema adaptado de uma célula a combustível é apresentado na Figura 1 [20]. Na geração de energia elétrica, células a combustível apresentam um conjunto de vantagens potenciais; muito embora também possam ser apontadas algumas desvantagens relacionadas às incertezas inerentes à introdução de novas tecnologias. A Tabela 1 apresenta as

dos vários tipos de células a combustível, classificadas segundo o eletrólito que utilizam, o qual também define a temperatura de operação de célula [22]. A Figura 3 apresenta um quadro comparativo das características, vantagens e desvantagens e aplicações dos diferentes tipos de célula a combustível [23].

Figura 2 - Esquema ilustrativo do funcionamento dos diferentes tipos de FCs



Fonte: CELLS, 2014

Figura 3 – Quadro comparativo das características dos diversos tipos de FCs

	Eletrólito	T (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PEMFC DMFC	Polímero condutor de prótons	20--120	Alta densidade de potência, Baixa temperatura, Eletrólito Sólido	Custo da Membrana, Contaminação do catalisador com CO, Eletrodo de Pt	Veículos, Espaciais, Unidades Estacionárias de baixa potência
PAFC	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	160--220	Maior desenvolvimento tecnológico, Tolerância a CO	Vida útil limitada pela corrosão	Unidades Estacionárias
AFC	KOH concentrado	70--80	Cinética de redução de oxigênio favorável	Vida útil limitada pela contaminação do eletrólito com CO ₂	Unidades Estacionárias e veículos
MCFC	Carbonatos fundidos	550--680	Tolerância a CO/CO ₂ , Eletrodos à base de Ni, Reforma interna.	Corrosão do cátodo, Interface trifásica de difícil controle	Unidades Estacionárias, Cogeração de eletricidade/calor
SOFC	ZrO ₂ (zircônia dopada)	850--1000	Alta eficiência cinética, Reforma interna	Problemas de materiais, Expansão térmica	Unidades Estacionárias, Cogeração de eletricidade/calor

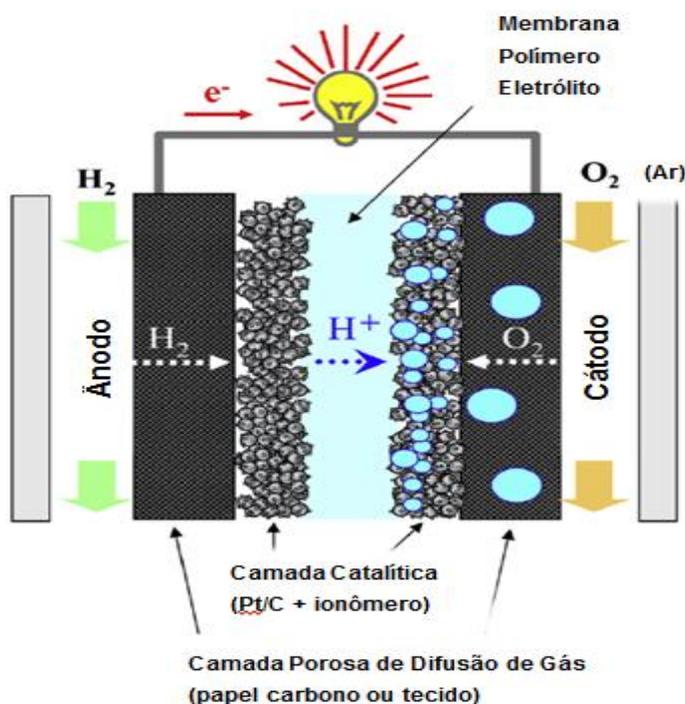
PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), AFC (Alkaline Fuel Cell), MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) e SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Fonte: MAMUTE, 2014

2.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com foco em célula a combustível com membrana polimérica. Estas células são abastecidas com hidrogênio, o qual é usado puro ou proveniente da reforma de gás natural ou metanol [24]. A tecnologia de células a combustível pode ser aplicada em diversas áreas e tem-se observado avanços significativos em diferentes componentes destas, como no desenvolvimento de catalisadores, sobre membranas eletrólito, estrutura dos eletrodos, bem como no entendimento teórico da difusão de íons através do eletrólito, gerenciamento da água, e da estrutura da célula [25].

Uma PEMFC é constituída de três componentes principais: camada de difusão, camada catalítica (formando os eletrodos) e membrana eletrólito. Dentro de uma única célula a combustível, portanto, há dois eletrodos (cátodo e ânodo), e, entre eles, a membrana eletrólito. A denominada MEA (*membrane electrode assembly*) é o conjunto formado pela membrana eletrólito e as camadas de difusão e catalítica [2, 26]. Um esquema adaptado exemplificando os componentes de uma PEMFC pode ser visto na Figura 4 [27].

Figura 4 – Esquema adaptado de célula a combustível de membrana trocadora de próton



Fonte: TSUSHIMA, 2011

As células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFCs) têm sido muito estudadas atualmente devido ao seu potencial e aplicabilidade. Existem desafios

econômicos e técnicos que precisam ser superados a fim de possibilitar a comercialização das células a combustível. Os dois maiores obstáculos tem sido custo e desempenho, havendo ainda a necessidade de se encontrar uma membrana alternativa e materiais de menor custo com desempenho equivalente ou superior aos desenvolvidos até o momento.

2.3.1 Camada de difusão gasosa

A camada de difusão (DL, *diffusion layer*) é o primeiro componente com o qual os gases têm contato, excluindo os canais de distribuição dos gases que ligam o abastecimento externo ao interior da célula. A DL é geralmente formada por papel de carbono ou tecido de carbono, impregnados com uma emulsão de negro de fumo e partículas hidrofóbicas (como politetrafluoretileno, PTFE) [28]. A camada de difusão possui funções e propriedades muito específicas que são vitais para o funcionamento da PEMFC [28]:

- A camada de difusão auxilia na distribuição de gases (H_2 e O_2) e líquidos (combustíveis líquidos), a fim de que esses cheguem de maneira uniforme na área ativa da camada catalítica. Por isso, a DL deve ser porosa o suficiente para que esses gases e líquidos fluam sem problemas.
- Auxilia na remoção da água produzida e acumulada no MEA, a fim de evitar o encharcamento da célula. Devido a isso, a camada de difusão deve ter poros grandes o suficiente para que a água condensada possa deixar a célula sem interromper a entrada dos gases e líquidos.
- A DL impõe suporte mecânico para a camada catalítica (CL, *catalyst layer*) e a membrana, protegendo-os da pressão imposta pelos gases de entrada. Dessa forma, a DL deve ser feita de um material que não deforme substancialmente durante a operação da célula.
- É um meio de condução de elétrons para o sistema externo. Por isso, deve ser feita de um material que seja bom condutor elétrico.
- Por último, auxilia na transferência do calor liberado pelas reações internas, mantendo a célula na temperatura desejada de operação. Para isso, a DL deve ser feita de um material que tenha alta condutividade térmica.

2.3.2 Camada catalítica

Nas células a combustível com membrana trocadora de prótons é na camada catalítica que ocorrem as reações eletroquímicas para produção de energia elétrica [28]. Quando em contato com a camada catalítica, os gases/líquidos combustível (H_2 , metanol, etanol) e comburente (ar) sofrem oxidação e redução com energias de ativação aliviadas pela presença do catalisador metálico.

Basicamente, a camada catalítica é formada por uma mistura das partículas de catalisador (platina pura ou ligas binárias e ternárias desta) e do ionômero da camada eletrólito [29]. Por ser o componente responsável pelas principais reações presentes na PEMFC a camada catalítica ditará na maior parte, o desempenho das células a combustível. Assim, há características básicas que a CL deve ter [28]:

- Um grande número de sítios ativos, com fronteiras trifásicas catalisador/carbono/ionômero;
- Transporte eficiente de prótons da camada catalítica do ânodo para a camada catalítica do cátodo;
- Transporte facilitado dos gases/líquidos reagentes;
- Boa condutividade elétrica entre os sítios ativos e o coletor de corrente.

Essas características básicas são adquiridas através do controle da morfologia física e química da CL, como porosidade, ligas usadas nos catalisadores e contato entre os componentes da camada. Além disso, deve-se notar a muito estudada degradação da CL, na maioria das vezes através da contaminação por moléculas como CO, oxidação do suporte de carbono e aglomeração da platina [30].

2.3.3 Membrana eletrólito

A membrana é uma interface entre duas fases adjacentes agindo como uma barreira seletiva, regulando o transporte de substâncias entre dois compartimentos. O processo de obtenção de membranas requer cuidados técnicos e o limite de desempenho é determinado pela própria membrana. Transporte passivo através de membranas ocorre como consequência de uma força direcional, como a diferença no potencial químico por um gradiente através da membrana na concentração ou pressão, ou por um campo elétrico. A estrutura de barreira da membrana pode ser classificada de acordo com seu caráter poroso.

A membrana é o componente principal de uma PEMFC, agindo como meio de transferência de próton e como separador dos eletrodos [31]. A operação em temperaturas mais altas reduz o risco de envenenamento do catalisador, aumenta a cinética das reações nos eletrodos e diminui a quantidade de catalisador necessária [32].

Embora variem para determinadas aplicações, em geral os eletrólitos de membrana polimérica possuem requerimentos comuns como [33], por exemplo, operar a alta temperatura, ter baixa taxa de permeabilidade ao combustível ($<10^6 \text{ mol min}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ou baixo coeficiente de difusão ao metanol ou etanol na membrana ($<5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a T de 25°C), possuir alta condutividade iônica ($>80\text{mS}\text{cm}^{-1}$) e estabilidades química e mecânica especialmente para

temperaturas superiores a 80°C (alta tolerância ao CO) e também baixo custo (< US 10/kW para PEMFC).

Membranas de troca protônica de baixas temperaturas têm algumas desvantagens que podem reduzir a eficácia destas para aplicação em células a combustível. Esta lacuna pode ser superada adotando-se altas temperaturas de operação para as membranas. Membranas de troca protônica estáveis a altas temperaturas são necessárias devido a consequências como: envenenamento do catalisador por CO, gerenciamento do calor, hidrogênio direto, umidade, taxa de difusão e custo proibitivo [3].

A pesquisa no desenvolvimento de membranas para PEMFC tem-se ampliado na busca de materiais que possuam melhores características com relação à potência, energia, ciclo de vida, desempenho com catalisadores mais baratos e eficiência maior que os já existentes.

2.4 MEMBRANAS UTILIZADAS COMO POLIELETRÓLITOS

Polieletrólito é o termo utilizado para classificar materiais ou compostos que possuem grupos ionizáveis e que em presença de solvente polar se dissociam liberando cargas [34, 35].

Uma abordagem científica, baseada em a) relação propriedade-estrutura existente nos polímeros, b) a aplicação da termodinâmica, cinética de transferência de massa e c) a ciência de superfície deve ser considerada, a fim de garantir um desempenho satisfatório da membrana. Os materiais utilizados para a membrana PEMs são essencialmente de dois tipos: a) PEMs em que o site do ácido é covalentemente ligado ao polímero e b) polímero de membranas compósitas (PCMs) em que os polímeros básicos são dopados com outros componentes, como ácidos e inorgânicos [36]. PEMs são os seguintes tipos com base na sua estrutura química:

- Polímeros perfluorados,
- Polímeros parcialmente fluorados que incluem: blendas de polímeros perfluorados e de polímeros parcialmente fluorados,
- Polímeros não fluorados com cadeia principal aromática,
- Polímeros hidrocarbônicos não-fluorados,
- Blendas ácido-base [9].

Tais polímeros eletrólitos, ionômeros fluorados ou ionômeros não fluorados são desenvolvidos por vários grupos ao redor do mundo. Meier Haack et al. revisaram os progressos no desenvolvimento de material alternativo de membrana de ionômero perfluorados para aplicações em célula a combustível [37].

2.4.1 Membranas perfluoradas

As membranas perfluoradas contendo ácido sulfônico têm sido assunto de intensa investigação [9]. Membranas ionômero perfluoradas estão bem estabelecidas para materiais à baixa temperatura [38]. A membrana mais comumente usada tem sido a membrana comercializada como Nafion da DuPont, devido sua alta condutividade e estabilidade mecânica e química [34], no entanto esta membrana apresenta alto custo (US 600 – 1200/m²), permeabilidade ao metanol, além de não operar de forma eficaz em temperaturas superiores a 80°C [39].

Membranas perfluoradas como a Nafion, só exibem condutividade protônica adequada em alto grau de hidratação; estes eletrólitos formam praticamente um sistema de duas fases quando totalmente hidratados, possuindo água dispersa como uma segunda fase em uma fase primária polimérica. A mobilidade dos prótons através deste material é facilitada pela solvatação inicial dos grupos sulfônicos seguido pelo transporte via estrutura de difusão e/ou mecanismo de difusão. A presença de água é vital na formação e mobilidade protônica. Este requerimento de hidratação das membranas perfluorsulfonadas restringe a temperatura máxima de operação das células combustíveis à temperatura de ebulição da água [40].

Membranas que contém o poli(difluoreto de vinilideno) (PVDF) pertencentes à classe das membranas parcialmente perfluoradas, têm sido estudadas por suas excelentes propriedades, tais como alta resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e hidrofobicidade elevada, em comparação com outros materiais poliméricos comercializados, o que torna este material adequado para uso em células a combustível [9, 41, 42].

2.4.2 Membranas hidrocarbônicas

Membranas obtidas a partir de polímeros hidrocarbonetos apresentam vantagens em relação às membranas Nafion. O custo é muito menor, há uma grande disponibilidade comercial desses polímeros e eles apresentam estruturas que permitem a introdução de grupos polares como grupos pendentos com o objetivo de aumentar a absorção de água [11, 43, 44]. Algumas aplicações promissoras compreendem membranas de poli (álcool vinílico) (PVA) para células a metanol líquido, pois é sabido que apresentam boas propriedades de impermeabilidade ao metanol [11, 18].

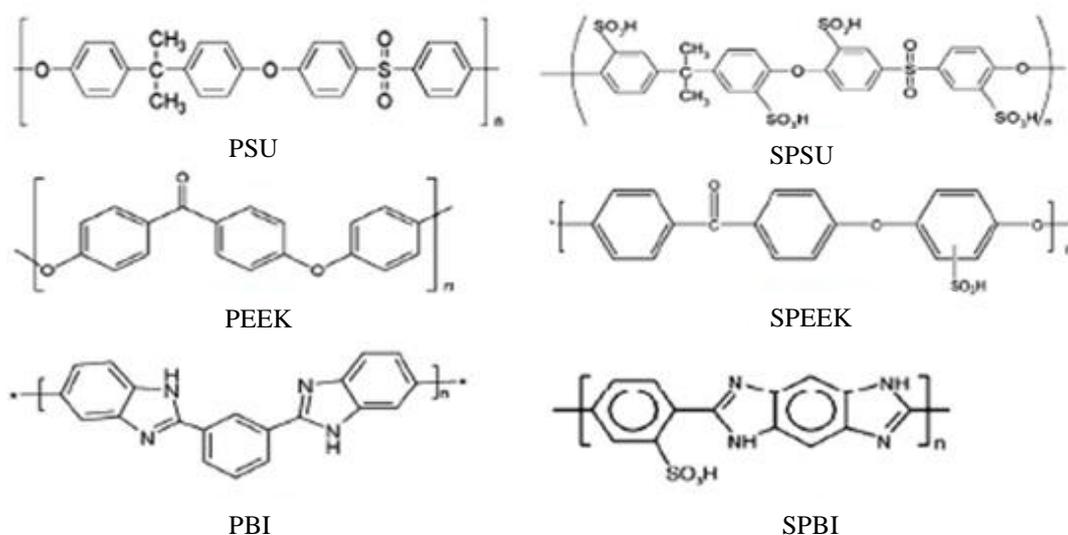
2.4.3 Membranas aromáticas

A fim de melhorar a estabilidade em altas temperaturas (acima de 150°C), grupos aromáticos podem ser incorporados diretamente na cadeia principal do polímero ou o polímero pode ser modificado com grupos volumosos na cadeia principal de maneira que os tornem adequados para a condução de prótons. Poli (arilenos) são polímeros rígidos com temperatura de transição vítrea (Tg) acima de 200°C devido à presença de grupos aromáticos rígidos e volumosos, sendo que os anéis aromáticos possibilitam substituição eletrofílica e nucleofílica. Alguns exemplos de polímeros que contém poli (arilenos) na cadeia principal compreendem as poli (sulfonas), poli (éter cetonas) (PEK), poli (éter arilenos), poli (ésteres) e poli (imidaz) [11, 43, 44].

A polisulfona (PSU) é um polímero amorfo de alta performance e baixo custo, tem excelente resistência mecânica, estabilidade térmica e química; boa resistência a ácidos inorgânicos e bases, excelente solubilidade em solventes polares e estabilidade hidrolítica à água e vapor quente, disponibilidade comercial e boa processabilidade; tem sido usado como uma membrana de troca protônica, podendo sofrer modificações em sua estrutura como sulfonação, quaternização ou fosfonação [45-47].

A Figura 5 apresenta exemplos de estrutura da unidade repetitiva da polisulfona (PSU), do poli(éter éter cetona)(PEEK) e do polibenzimidazol, antes e após a sulfonação, utilizados no desenvolvimento de membranas não fluoradas com estrutura principal aromática para PEMFC [48]. Polímeros contendo anéis aromáticos na cadeia principal são estruturas rígidas e apresentam altos valores de transição vítrea.

Figura 5 - Estrutura química do mero de polímeros não fluorados antes e após a sulfonação



Fonte: AHMAD, 2010

2.4.4 Blendas ácido-base

Complexos do tipo ácido-base têm sido considerados como uma alternativa para preparação de membranas que possam manter a alta condutividade em altas temperaturas sem apresentar os efeitos da desidratação. Genericamente os complexos ácido-base apropriados para uso como membranas em células a combustível envolvem a incorporação de um componente ácido num polímero alcalino a fim de promover a condutividade de prótons. Membranas produzidas a partir de blends ácido-base quando isentas de umidade, apresentam menor fragilidade do que membranas não reticuladas ou reticuladas através de ligações covalentes. A menor fragilidade das membranas com reticulação iônica é atribuída à flexibilidade das reticulações iônicas [9].

2.4.5 Membranas compósitas

Há várias razões para o desenvolvimento de novas membranas compósitas perfluoradas. Um esforço significativo de investigação em todo o mundo tem sido focado em resolver os problemas inerentes à operação em temperaturas elevadas (>100 °C) das membranas ionoméricas perfluoradas disponíveis comercialmente. Especificamente, a manutenção de alta condutividade iônica, resistência mecânica elevada, resistência à desidratação e impermeabilidade a combustível continuam a ser problemáticos, especialmente em temperaturas elevadas [38]. Membranas compósitas devem apresentar alta condutividade iônica e resistência mecânica. Eles também devem resistir à desidratação e não apresentar permeabilidade a combustível. A sua utilização em sistemas de células a combustível é muito

atraente, porque elas aumentam a eficiência da célula significativamente [43, 49]. Dois tipos de membranas compósitas perfluoradas estão sendo desenvolvidas: (a) a membrana macro-compósita, que é uma combinação de um polímero com uma estrutura orgânica ou inorgânica de escala micrométrica, e (b) a membrana nano-compósita, que é uma combinação de um polímero com uma parte inorgânica ou orgânica na escala nanométrica [49].

2.4.6 Membranas aniônicas

Célula a combustível de membrana de troca aniônica (AEMFCs) são, em princípio, uma alternativa viável para PEMFC e estão atualmente ganhando atenção renovada. Em uma AEMFC, uma membrana de troca aniônica (AEM) conduz ânion hidróxido (ou carbonato)(ao contrário de prótons), durante o fluxo de corrente, o que resulta em várias vantagens. (1) A reação de redução do oxigênio (ORR) é muito mais fácil em ambientes alcalinos do que em ambientes ácidos. Isso poderia potencialmente facilitar o uso de catalisadores menos caros que não são do grupo da platina com alta estabilidade em ambientes alcalinos. (2) A cinética da eletro-oxidação para muitos combustíveis líquidos (incluindo escolhas não-convencionais de importância para os militares, tais como borohidreto de sódio,) são realçadas em ambiente alcalino. (3) O arraste eletro-osmótico relacionado com o transporte de íons se opõe à permeação de combustível líquido em AEMFCs, permitindo assim a utilização de combustíveis líquidos mais concentrados. Esta é uma vantagem para aplicações portáteis. (4) A flexibilidade em termos de combustível e escolha de catalisador ORR também amplia o espaço de parâmetro para a descoberta de catalisadores altamente seletivos que são tolerantes à permeação de combustível. Estas potenciais vantagens das AEMFCs fazem uma proposição de futuro promissora [50].

2.5 MEMBRANAS ELETRÓLITO ESTÁVEIS EM ALTAS TEMPERATURAS

PEMFCs operando em altas temperaturas são consideradas uma solução potencial para os desafios técnicos encontrados durante a operação em baixas temperaturas. O termo “alta temperatura” se refere a faixa de 100 – 200°C, que não parece muito elevado do ponto de vista da engenharia. Contudo, o estudo do desenvolvimento de PEM de alta temperatura para células a combustível (HT-PEMFC) é muito importante no campo das ciências dos materiais e da engenharia.

Membranas poliméricas eletrólito são incapazes de operar em altas temperaturas porque

a água das membranas evapora, resultando em uma perda de condutividade protônica. Geralmente, HT-PEMFC operam sem umidade, o que causa grandes perdas ôhmicas, e por sua vez abaixa a voltagem de operação, energia e eficiência da membrana em uma dada corrente. Como estes fatores podem afetar a performance da célula a combustível, a exigência de inúmeras pesquisas se faz necessária.

Efetivamente, para altas performances em elevadas temperaturas, HT-PEMFC deve possuir os seguintes requisitos: (1) material de baixo custo; (2) alta condutividade protônica acima de 100°C; (3) boa absorção de água acima de 100°C; e (4) durabilidade por 10 anos. Portanto, várias abordagens têm sido adotadas para modificar a membrana polimérica a fim de manter a condutividade protônica bem como a performance destas as altas temperaturas, para assim possibilitar a aplicação em células a combustível [3]. Uma série de membranas poliméricas têm sido usadas como membranas condutoras de prótons para aplicação em células a combustível de altas temperaturas, a fabricação e as técnicas de modificação destas membranas para este tipo de tecnologia podem ser resumidas em exames sistemáticos efetuados nas propriedades eletroquímicas, mecânicas, morfológicas, bem como na capacidade de retenção de água a altas temperaturas. O desenvolvimento destas membranas pode ser classificado dentro dos seguintes grupos: (1) Membranas poliméricas hidrocarbônicas aromáticas sulfonadas, (2) Membranas compósitas inorgânico-orgânicas, (3) Membranas de blendas de polímeros e (4) Membranas poliméricas ácido-base [3].

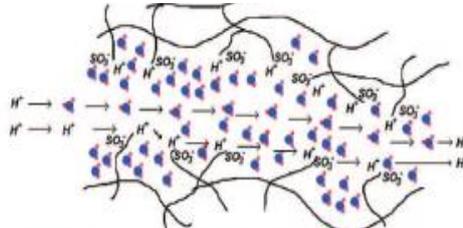
2.5.1 Mecanismo de transporte de prótons

Um dos maiores obstáculos no desenvolvimento de novas membranas de condução protônica é o entendimento do mecanismo de transporte do próton. A Figura 6 ilustra de forma resumida os tipos de mecanismos proposto para o transporte dos prótons através da membrana [51]. Em nível molecular o mecanismo de transporte para condutores de prótons hidratados é geralmente descrito como mecanismo de saltos ou transporte Grotthuss, ou pelo mecanismo de difusão pelo solvente, ou seja, pela água. Esta ambiguidade causa problemas no desenvolvimento de modelos predefinidos e de novos materiais. Há, entretanto, uma série de relações que têm sido desvendadas em relação ao transporte de prótons e um número de propostas têm sido usadas como guia. Um fator importante no desenvolvimento da membrana é que a condutividade protônica é altamente influenciada pela hidratação, que depende da separação de fase dos domínios hidrofílicos e hidrofóbicos. A membrana Nafion com alta hidratação (100% U.R.) tem condutividade entre 0,01 e 0,1 Scm^{-1} que decresce muito à medida

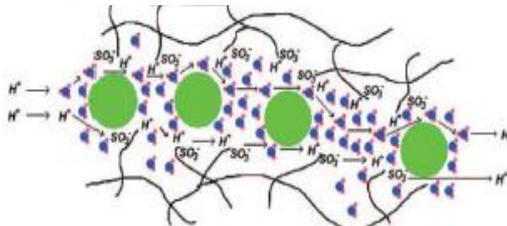
que a umidade do sistema baixa. Como resultado, geralmente um ou ambos os fluxos dos polímeros ácidos sulfônicos perfluorados e polímeros aromáticos sulfonados (ex. Nafion e SPEEK) podem ser hidratados para manter as membranas inchadas, e os íons transportados pelas ligações que se formam com a água. O Transporte em água é geralmente um resultado de defeitos protônicos e ocorre através da quebra e reforma de ligações. Isto ocorre porque os defeitos protônicos enfraquecem as interações moleculares que causam uma grande variação no tamanho das ligações combinado com a rápida quebra e formação de ligações, como no mecanismo transporte proposto mostrado na Figura 7. Em uma PEM, o meio de hidratação, geralmente ácido, age como um solvente para a difusão do hidrônio e dos íons dímeros que são formados (Fig. 6a). Com a migração dos prótons através da membrana outras questões de design surgem. Primeiramente o transporte dos defeitos atrai outras moléculas de água através da membrana; é conhecido como arrasto eletro-osmótico e é causado em parte pelo tamanho das moléculas e pela atração molecular entre as moléculas.

Figura 6 – Desenho ilustrativo do transporte de prótons em diferentes membranas: (a) membrana Nafion, (b) membrana compósita polímero/nanopartícula, (c) membranas sólido ácidas

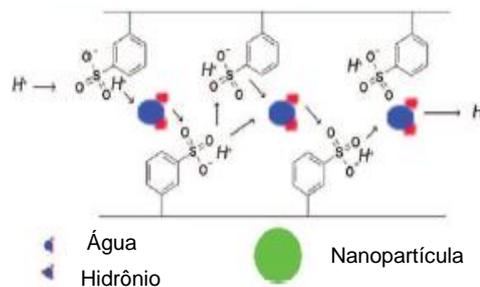
(a) Membrana polimérica (ex. Nafion®)



(b) Membrana polimérica nanocompósita higroscópica

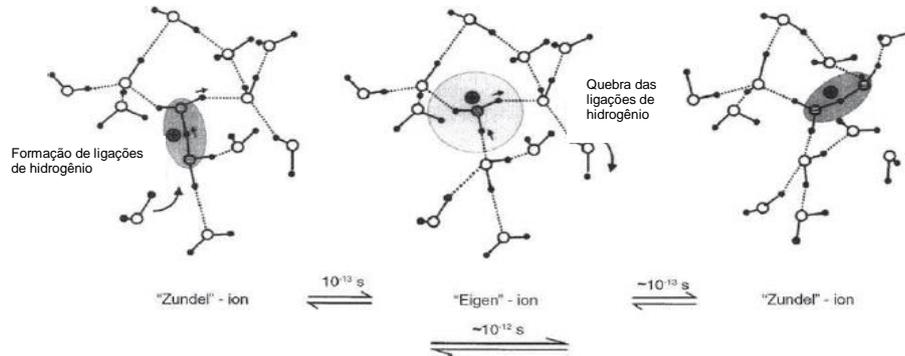


(c) Membrana sólido ácido (fosfato metálico com a superfície funcionalizada)



Fonte: Adaptação de HOGARTH, 2005

Figura 7 - Mecanismo de transporte de um defeito protônico em água.



Fonte: Adaptação de HOGARTH, 2005

Em segundo, outra força concorrente à condutividade de prótons é a difusão que volta do cátodo, isto ocorre por causa das forças de formação da água que é removida do ânodo devido ao arrasto eletro-osmótico. O desafio quando se desenvolve membranas PEM é sintetizar uma microestrutura capaz de facilitar o transporte citado acima respeitando as dificuldades de outros projetos [51].

O transporte de prótons em membranas compósitas é o resultado de um processo complexo dominado pelas propriedades de superfície e química da membrana polimérica e do compósito. Três abordagens gerais para aumentar o transporte de prótons são utilizadas: (1) Compósitos higroscópicos – o material aumenta o inchamento da membrana a baixas U.R. enquanto que melhora a permeabilidade ao combustível proporcionando maior resistência nos canais de fluxo a Figura 6b (ex. sílica), (2) Compósitos condutores – uma segunda espécie de condutor de prótons é introduzida no polímero para reduzir a permeabilidade ao metanol e água da membrana, mas pode haver perdas na condução devido à redução de água dentro da membrana (ex. α -ZrP) e (3) Compósito substituto da água – estes compósitos consistem de uma alternativa de transporte de prótons que é adicionada a matriz do polímero (ex. polibenzoimidazol ácido dopado), ao imobilizar o condutor ácido na matriz de forma que esta condutividade de prótons independe da hidratação e do arrasto eletro-osmótico reduzido [51].

O transporte de prótons em membranas sólidas ácidas pode ser um processo dominado por fenômenos de massa ou de superfície. O Fosfato de Césio é um bom exemplo de ácido sólido que tem um mecanismo de condução em massa, em temperatura ambiente ele tem uma estrutura monoclínica, entretanto, em temperaturas acima de 141°C a estrutura muda para tetragonal, o que aumenta a condutividade de 2-3 ordens de magnitude (“transição superprotônica”). Outro material promissor é o Fosfato de Zircônio, para este e seus derivados

o transporte de superfície é o mecanismo de transporte dominante (Figura 6c) [51].

2.5.2 Blendas de Polímeros Polieletrólitos

Entre os polieletrólitos, os sistemas eletrólitos poliméricos estudados tem sido os à base de poli(óxido de etileno) (PEO), poli(éter cetona) sulfonado (SPEEK), poli(difluoreto de vinilideno) (PVDF), polimetilmetacrilato (PMMA), polibenzoimidazol (PBI), poli(cloreto de vinila) [52] além dos naturais, como proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos [39]. Numerosos trabalhos têm se dedicado a explorar o uso de eletrólitos poliméricos com alta condutividade iônica, altas estabilidades química, térmica e eletroquímica e alta resistência mecânica para aplicação como membranas [52].

SPEEK tem sido extensamente usado como polímero eletrólito para a tecnologia de células a combustível do tipo PEM. Membranas com SPEEK possuem muitos bons atributos, tais como baixa permeabilidade a metanol, boas propriedades mecânicas, alta resistência à temperatura, e boa capacidade de processamento [53, 54]; além disso, são de baixo custo e quimicamente estáveis, e a condutividade protônica varia de acordo com o grau de sulfonação (GS). Altos níveis de sulfonação mostram uma boa condutividade, mas também traz solubilidade em água e propriedades mecânicas pobres. Para superar alguns destes problemas e obter as características desejadas SPEEK tem sido misturado com outros polímeros, como: poliéterimida (PEI), polisulfona (PSU) etc. [55-57].

Algumas membranas de polímero puro têm sido designadas como condutoras de prótons anidras. Contudo, apesar da alta estabilidade térmica e química, alguns desses materiais sofrem de umidificação externa, custo alto e permeabilidade ao metanol. Estas limitações têm estimulado ainda mais o desenvolvimento de alternativas de sistemas de células a combustível PEM baseadas em estruturas anfóteras heterocíclicas, tais como derivados do imidazol, pirazol, benzoimidazol e triazol. Nestes sistemas, a condutividade protônica pode ocorrer através do mecanismo não veicular onde os prótons são transferidos por uma quebra de ligações de hidrogênio e formando um processo sem o envolvimento da água na ação de transporte. 5-Aminotetrazol (ATet) é um dos mais promissores heterocíclicos porque possui alto ponto de amolecimento (203°C) e é um sólido cristalino em temperatura ambiente, que facilita o manuseio. Além disso, ATet contém mais átomos de nitrogênio que o imidazol, que fornece mais sítios de transferência protônica [58].

Pesquisas de Fu e colab. reportam que misturas de PSU ligada a grupos benzoimidazol (PSU-BZ) ou amino-benzoimidazol (PSU-ABZ) com SPEEK podem promover a

condutividade protônica sob condições anidras através da interação ácido-base entre os grupos sulfônicos do SPEEK e os átomos de nitrogênio dos grupos benzoimidazol ligados como similares cadeias aromáticas [59-61]. Membranas formadas a partir de um polímero ácido e um básico contendo grupos pendentes de benzoimidazol exibiram bom desempenho em DMFC aumentando a condutividade e reduzindo o crossover do metanol [31].

As resinas hidrocarbônicas têm sido uma alternativa promissora para a produção de membranas com menor custo em relação às perfluoradas, disponíveis atualmente no mercado. Sua estrutura permite a introdução de grupos substituintes polares capazes de aumentar a hidrofiliabilidade e condutividade da membrana [62].

Polímeros como o poli(p-sulfeto de fenileno) (PPS), PEEK [15], polisulfona (PSU) [63, 64], poli(óxido de fenileno) (PPO) e polibenzimidazol (PBI) [16, 65, 66] têm sido utilizados como precursores para obtenção de eletrólitos poliméricos. Alguns polímeros de custo inferior como polimida sulfonada (SPI) [62], polisulfona bisfenol-A sulfonada (SPSU) [67] e poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) [35] têm sido estudados como substitutos da Nafion por exibir baixo crossover do metanol e apresentar propriedades mecânicas adequadas.

Uma abordagem adotada por muitos pesquisadores envolve a fixação de grupos de ácido sulfônico em vários polímeros aromáticos como a polisulfona; isto proporciona elevada estabilidade química, térmica e oxidativa, além de boas propriedades mecânicas e por isso, este material é considerado um candidato promissor na preparação de ionômero sulfonado próton-condutivo para aplicação em células a combustível [68, 69]. Dois diferentes procedimentos para a sulfonação da polisulfona podem ser utilizados: em um grupo à base de sódio-sulfonado pode ser introduzido através do processo de metalização-sulfonação-oxidação [11] e em outro, o trimetilsilil clorossulfonato pode ser usado como agente sulfonante [70].

Blendas de polímeros são muito conhecidas por ser um meio frequentemente utilizado para superar as deficiências de um polímero puro, combinando as vantagens de dois ou mais polímeros e assim obter materiais baratos com propriedades desejáveis. Um fator chave para a aquisição de membranas polímero eletrólito através de blendas depende de encontrar uma combinação ótima de propriedades químicas, térmica e mecânica com hidrofiliabilidade nos polímeros empregados. Entre vários polímeros, o poli(difluoreto de vinilideno) (PVDF), um material semicristalino e quimicamente resistente, é bem adequado para o ambiente de célula a combustível [42]. A adição de polieletrólito no PVDF traz a absorção de água e condutividade de prótons necessárias para a utilização da mistura final em membranas poliméricas para uso em células a combustível PEM [71].

Misturas de PVDF com Nafion [72, 73] e poli (éter éter cetona) sulfonado [74, 75] foram

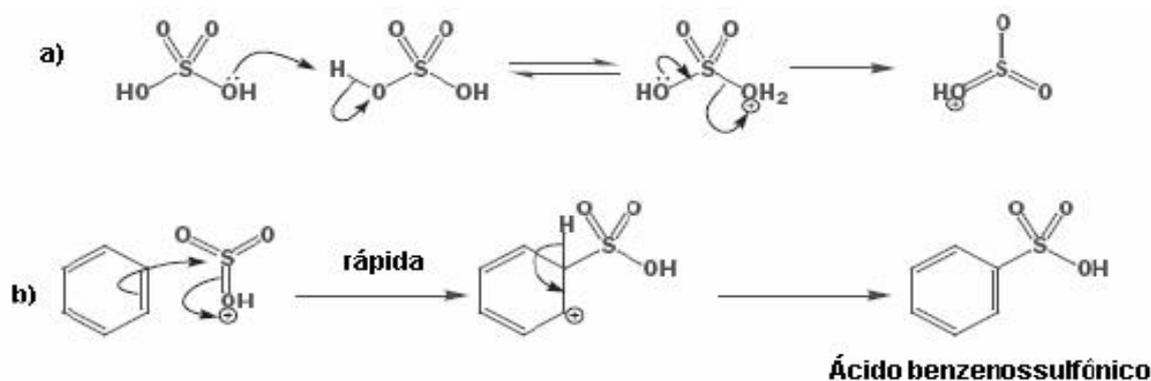
preparadas para uso potencial em uma célula a combustível metanol direta. PVDF também demonstra suficiente estabilidade dimensional e resistência mecânica.

2.6 FUNCIONALIZAÇÃO DE POLÍMEROS

A introdução de grupos iônicos em polímeros depende principalmente da reatividade entre estes e para a obtenção de polímeros polieletrólitos, o principal processo tem sido a adição de grupos iônicos através de sulfonação por ser uma reação simples. Os principais agentes sulfonantes utilizados têm sido ácido sulfúrico concentrado; ácido sulfúrico fumegante; acil e alquil sulfatos, ácido clorossulfônico, óxido de enxofre e complexo formado com ácido trimetilsilil clorossulfonato [10, 76, 77].

A Figura 8 apresenta de forma sucinta o processo de sulfonação do benzeno, sendo que na etapa a) ocorre a formação do eletrófilo e na etapa b) o posterior ataque do anel benzênico formando o íon arênio que perde um próton e a ressonância é estabelecida no anel aromático com formação do íon benzeno sulfonato que aceita um próton formando assim por fim o ácido benzeno sulfônico. A reação de sulfonação do benzeno é uma reação de substituição eletrofílica que ocorre em temperatura ambiente [78].

Figura 8 - Esquema da reação de sulfonação do benzeno. a) Formação do eletrófilo e b) o eletrófilo ataca o benzeno formando o ácido benzenossulfônico.



Fonte: SOLOMONS, 2009

Modificações químicas nos polímeros podem levar a novas aplicações; o processo de sulfonação incorpora grupos ácido sulfônicos na cadeia polimérica através de ligações covalentes, podendo aumentar a hidrofiliabilidade, a condutividade iônica e flexibilidade da cadeia. Estes polímeros apresentam características físicas e químicas promissoras e custo de fabricação inferior ao dos polímeros fluorados. Estas características levam ao possível uso em

aplicações biomédicas e sistemas eletroquímicos como polietileno compatível com sangue, membranas para bateria alcalina e componentes para célula combustível [64, 79].

Também têm sido desenvolvidas membranas dopadas com ácido fosfórico, o qual age como fonte de prótons e como solvente. Em baixa umidade, essas membranas com ácido fosfórico apresentaram alta condutividade em temperaturas próximas a 200°C. Além disso, o uso de materiais fosfonados está sob consideração há algum tempo, no entanto ainda com sucesso limitado [80].

Parcero e colab. [81] fizeram um estudo com polímeros com funcionalização mista, obtidos pela sulfonação de polímeros previamente fosfonados. Os autores observaram que os polímeros somente fosfonados apresentaram maior estabilidade térmica que os somente sulfonados, mas os valores de condutividade foram inferiores.

Pode ser citado o trabalho referente à funcionalização de polibenzoimidazol (PBI) e PEEK [82]. O trabalho consistiu de um estudo sobre o progresso da funcionalização desses dois polímeros para melhorar a condutividade de prótons sem perda das propriedades de estabilidade térmica em condições úmidas e estabilidade química tendo em vista a aplicação de membranas para células a combustível, tanto aquelas que usam hidrogênio e oxigênio do ar, quanto as que usam metanol. Os estudos referem-se a complexação do PBI com ácidos, graftização de grupos contendo ácido sulfônico sobre o PBI via substituição nos átomos de nitrogênio e sulfonação direta do PEEK. As conclusões obtidas pelos pesquisadores demonstraram que a funcionalização, independente da forma como ela seja realizada, apresenta uma melhora significativa na condução de prótons nos materiais estudados. Essa melhora foi atribuída ao aumento na densidade de prótons móveis e também ao aumento de absorção de água. Também foi relatado que o grau de sulfonação deve ser controlado porque o aumento da característica hidrofílica do polímero pode produzir um material excessivamente macio e flexível, pode proporcionar inchamento irreversível e pode promover a solubilidade do polímero em água, em casos extremos. Os resultados de condutividade protônica obtidos no trabalho foram excelentes (maiores que 10^{-2} S.cm⁻¹). Observou-se também que o aumento no grau de sulfonação do PEEK propicia uma maior condutividade, superando inclusive a Nafion, para o grau de sulfonação 56%.

2.7 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 (Eq. 4 e 5).

$$P = V i \quad (4)$$

$$\text{Energia} = V/t \quad (5)$$

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 e 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 multiplicando-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 (Eq. 6).

$$E = \frac{-\Delta G}{2F} \quad (6)$$

Sendo que $-\Delta G$ 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 [83, 84]. 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 $0,0$ V e o do O_2 é $+1,23$ V, resultando no potencial da célula de $1,23$ V [85].

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 *Fuel Cell* (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 (Δhf). Então relacionando a divisão citada de energias, a eficiência termodinâmica máxima será energia elétrica produzida por mol de combustível dividido por $-\Delta hf$ 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

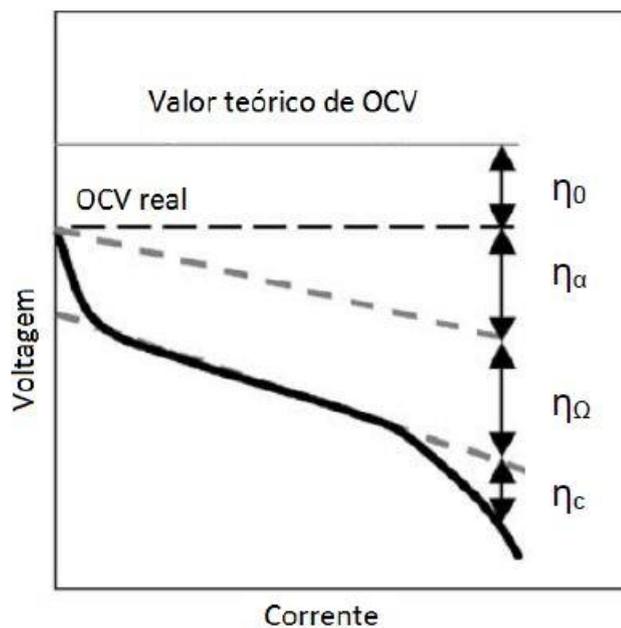
que nem todo o combustível que alimenta a PEMFC será usado, portanto existe um coeficiente de utilização (μf) definido como a divisão entre a massa de combustível que entra e a que sai da FC. Usando todas as informações, a eficiência termodinâmica (η_{thermo}) é calculada como se segue na Eq. 7 [83].

$$\eta_{thermo} = \frac{\Delta G}{(\text{LHV ou HHV})} 100\% \quad (7)$$

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% [83, 85].

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 (η_a), *crossover* (permeabilidade) do combustível e correntes internas (η_0), perdas ôhmicas (η_Ω), transporte de massa ou perda por concentração (η_c). A curva de polarização com as sobrevoltagens está mostrada na Figura 9 [86].

Figura 9 - Curva de polarização e irreversibilidades da Célula a Combustível.



Fonte: CIUREANU, 2003

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 elétrons para ou dos eletrodos. Esta sobrevoltagem é baseada na equação de Tafel definida a seguir na Eq. 8 [83].

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (8)$$

Onde ΔV_{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 5×10^{-4}); e A é dado pela Eq. 9:

$$A = \frac{RT}{2 \alpha F} \quad (9)$$

Sendo que α é o coeficiente de troca de carga, que varia de aproximadamente 0,5 para H_2 e entre 0,1 e 0,5 para o O_2 [87].

Embora as membranas e eletrólitos sejam estudados para não permitir 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 [83].

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 Eq. 10 que segue [83].

$$AV_{\Omega} = iR \quad (10)$$

A última irreversibilidade é a perda por concentração ou também conhecida como transporte de massa. Conforme ocorrem as reações na FC é causada uma variação na concentração dos gases combustíveis H_2 e O_2 que não são necessariamente repostos 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 que ocorrem na superfície do eletrodo [83].

Os sistemas de FCs podem ser avaliados por diferentes eficiências, como a termodinâmica. Outra forma é pela eficiência energética (η_{ene}) que é dada pela Eq. 11:

$$\eta_{ene} = \frac{V}{E} \quad (11)$$

A eficiência energética avalia as perdas por irreversibilidades, ou seja, é quantidade de voltagem real na FC em relação ao OCV reversível (E) [88].

2.8 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLÍMERO ELETRÓLITOS

Esta seção discute brevemente as principais técnicas de análises utilizadas na caracterização de eletrólitos poliméricos para uso em PEMFC.

2.8.1 Capacidade de troca Iônica - IEC

Capacidade troca Iônica (IEC) corresponde ao número de moles de íons trocados por grama de polímero e pode ser determinado por análise volumétrica e calculada pela Eq. 12 abaixo:

$$IEC \left(mmol g^{-1} \right) = \frac{V_{NaOH(mL)} \times M_{NaOH(mol.L^{-1})}}{m_{d(g)}} \quad (12)$$

onde: M_{NaOH} é a molaridade da solução padrão de NaOH ($mol.L^{-1}$), V_{NaOH} é o volume de solução necessário para neutralizar a solução ácida (L) e m_d é o peso da amostra seca (g). Por exemplo, a IEC de uma membrana pode ser determinada pelo método de titulação convencional, onde as membranas são imersas em uma solução de NaCl por um período suficiente para que ocorra a

substituição dos íons H^+ presentes na membrana pelos íons Na^+ presentes na solução. Esta solução então é titulada com uma solução de NaOH, usando fenolftaleína como indicador [89].

2.8.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Uma das principais propriedades estudadas dos eletrólitos poliméricos é a medida de condutividade iônica determinada através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), também conhecida como impedância AC, é um método muito útil para a análise dos sistemas eletroquímicos. Devido à natureza eletroquímica das células a combustível, EIS tem demonstrado ser uma técnica poderosa para estudar os processos fundamentais em células a combustível. A principal vantagem do EIS é a sua capacidade de distinguir, no domínio da frequência, a contribuição individual da resistência interfacial de transferência de carga, e as resistências de transporte de massa na camada catalítica e na camada difusiva. A desvantagem desse método é que ele não gera informação local, a menos que significativa complexidade seja adicionada à medição do *set-up* e há perigo de se tirar conclusões erradas e imprecisas na obtenção dos dados quantitativos, porque para muitos modelos diferentes podem caber os mesmos dados [90].

EIS é geralmente medido usando uma meia-célula eletroquímica. Do ponto de vista prático, os dados mais interessantes são aqueles a partir da operação *in situ* de células a combustível. O espectro de impedância de uma célula a combustível em operação é normalmente medido no modo de alimentação de gás H_2/O_2 ou H_2/ar . Ele pode fornecer informações sobre a impedância do cátodo e do ânodo. Mas é sabido que a impedância do cátodo normalmente domina a célula a combustível (PEMFC) porque a reação de oxidação do hidrogênio é muito mais rápida do que a reação de redução do oxigênio. Ao alterar o modo de alimentação de gás, por exemplo, H_2/H_2 , O_2/O_2 e H_2/N_2 , informações de EIS em uma célula a combustível podem ser obtidas. A medição de EIS pode ser operada no modo potenciostático ou modo galvanostático. O modo galvanostático é preferido porque testes de desempenho em célula a combustível PEM, isto é, curvas de polarização, são geralmente descarregadas neste modo e o controle de corrente é mais fácil do que o controle de tensão com banco de cargas comerciais; além disso, este modo força taxa de conversão constante com relação às espécies carregadas [90].

Apesar de que muito esforço tem sido feito para diagnosticar célula a combustível PEM através da aplicação do EIS, a maioria dos estudos são focados em células únicas. O trabalho tem sido limitado somente com pilhas de células a combustível, especialmente pilhas de elevada

potência com grandes áreas ativas. Lidando com uma pilha de célula a combustível de maior área é necessária uma estação de teste de alto poder e com carga dinâmica elevada, que são muito caras para os pesquisadores. Por outro lado, a maioria das cargas dinâmicas comerciais operando em altas correntes não têm boa frequência de respostas. No entanto, a avaliação de desempenho da pilha de alta potência é importante para aplicações reais e comercialização da célula a combustível PEM [90].

Polímeros eletrólitos ou condutores iônicos possuem por definição alta condutividade elétrica. A medida de condutividade é a técnica de caracterização mais importante para este tipo de material. A condutividade iônica ocorre devido à migração de elétrons ou íons. Neste trabalho somente a condutividade iônica é considerada embora seja sabido que os eletrólitos sólidos também possuem condutividade elétrica. Medida de condutividade iônica pode ser obtida por dois métodos gerais: método de corrente direta (d.c.) e método corrente alternada (a.c.).

Quando uma tensão senoidal (volts) é aplicada a uma célula eletroquímica, em consequência uma corrente senoidal irá fluir. A voltagem senoidal e a corrente de resposta podem ser matematicamente expressas por $\Delta E \sin \omega t$ e $\Delta I \sin (\omega t + \theta)$ respectivamente. Durante esta discussão E é usado para expressar a voltagem aplicada, I a corrente, ω a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), e t o tempo.

A impedância é definida pelo plano complexo e a sua magnitude dada pela equação $|Z| = |\Delta E|/|\Delta I|$. O ângulo de fase θ é a diferença de fase entre a voltagem aplicada e a corrente resultante. A impedância é uma quantidade vetorial, possuindo ambas, magnitude e direção. A impedância complexa pode ser descrita tanto pelos escalares $|Z|$ e ângulo θ quanto pelos componentes reais e imaginários no plano complexo. A impedância eletroquímica de células contendo elementos elétricos como resistência pura, capacitância pura e a combinação desses elementos em série e paralelo pode se constituir num resistor, capacitor ou numa combinação destes, respectivamente.

Células eletroquímicas reais não possuem análogos elétricos isolados, mas combinações de elementos de resistência, capacitância e indutância. Uma célula eletroquímica consiste num eletrólito sólido e no eletrodo, que pode ser considerada como uma “caixa preta” elétrica. Na análise do plano complexo a meta é exatamente descobrir quais as combinações de elementos presentes nesta “caixa preta”, através da modelagem dos dados experimentais da variação da frequência usando combinações de resistores e capacitores. A determinação do circuito equivalente se constitui numa ferramenta fundamental da análise do plano complexo.

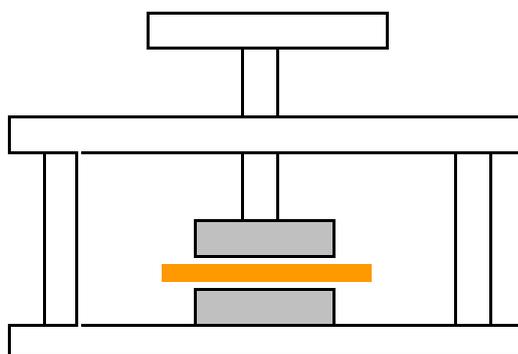
As medidas de condutividade protônica de uma membrana podem ser analisadas através da impedância eletroquímica, onde, por exemplo, eletrodos de platina podem ser colocados em lados opostos das membranas. Os eletrodos são então fixados usando um fio de platina e colados com cola de prata. As medidas podem ser realizadas em uma tensão fixa e temperatura controlada. A condutividade protônica σ ($S\text{ cm}^{-1}$) das membranas pode então ser calculada de acordo com a Eq. 13:

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (13)$$

onde l , A , e R são a espessura da membrana (cm), a área da membrana (cm^2) e a resistência (Ω), respectivamente. A resistência (R) foi obtida no ponto de intersecção semicírculo no eixo real (Z') do espectro de impedância do diagrama de Nyquist (Figura 11b).

A Figura 10 mostra o esquema representativo de uma célula para medidas de impedância eletroquímica, com a utilização desta célula eletrólitos poliméricos sólidos podem ser analisados [91]. O material é colocado entre os eletrodos, que devem ser feitos de um material que permita a passagem de corrente elétrica, como por exemplo, aço inoxidável.

Figura 10 - Modelo de uma célula no sentido transversal para medidas de impedância AC



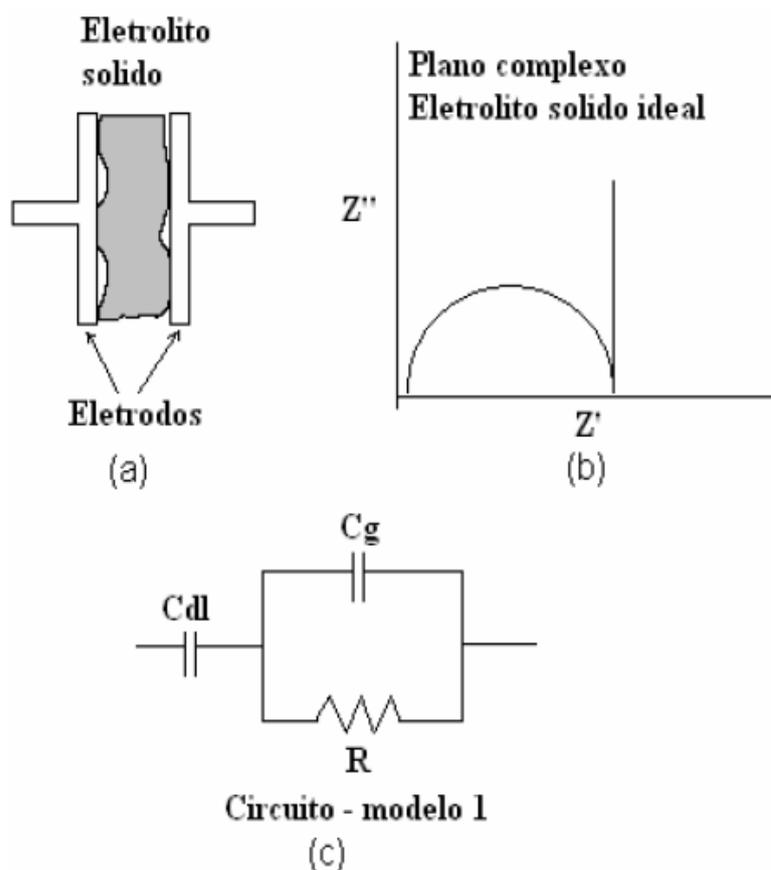
Fonte: NAYLOR, 1996

Embora a interpretação dos dados de impedância não seja fácil, a utilização desta técnica é muito importante para a caracterização de eletrólitos sólidos. A Figura 11 mostra um esquema da célula eletroquímica (a), diagrama de impedância (b) e o circuito equivalente para um eletrólito sólido ideal (c) [92]. O circuito elétrico de referência que simula uma célula eletroquímica ideal é aquele de um resistor e capacitor em paralelo cujo diagrama de impedância está mostrado na Figura 11b. A célula eletroquímica para um eletrólito consiste de

um eletrólito sólido colocado entre dois eletrodos. Os eletrodos são feitos em material que bloqueia a condutividade dos íons e o circuito é representado por uma resistência em série com uma resistência e um capacitor em paralelo.

Os componentes do circuito podem ser descritos como capacitância referente à dupla camada devido à interface eletrodo/eletrólito (C_{dl}), a resistência (R) do eletrólito polimérico e a capacitância geométrica do eletrólito (C_g). O gráfico de impedância no plano complexo é uma combinação entre um semicírculo e uma reta paralela ao eixo imaginário causada pelo elemento capacitivo da interface eletrodo/eletrólito associada basicamente ao eletrodo. O semicírculo é causado pela combinação em paralelo da resistência com a capacitância geométrica. Na prática os eletrólitos sólidos não se comportam idealmente e algumas alterações no circuito devem ser feitas para ajustar o comportamento real da célula eletroquímica ao circuito equivalente.

Figura 11 - Eletrólito sólido ideal. (a) Célula eletroquímica; (b) diagrama de Nyquist e (c) circuito equivalente.

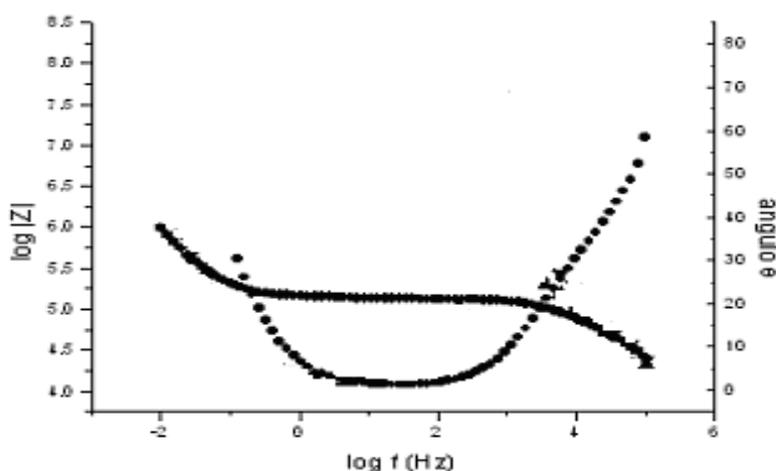


Fonte: CUNHA, 2005

O diagrama de Bode (Figura 12), obtido através da espectroscopia de impedância eletroquímica, é fundamental para compreensão do comportamento do material com relação a

variações de frequência [93]. As representações de $\log |Z|$ ($|Z|$ - módulo da impedância) e θ (ângulo de fase) vs $\log \omega$ (ω - frequência), chamadas de curvas de Bode permitem a interpretação dos dados de impedância, pois fornecem informações complementares às obtidas no diagrama de Nyquist. Alterações no módulo da impedância (Figura 11b) indicam os efeitos da resistência à transferência de carga no sistema. Por outro lado, à medida que a frequência do sistema é aumentada se observa alterações no ângulo de fase entre o potencial aplicado e a corrente resultante. Esta alteração no ângulo de fase fornece informações sobre o componente capacitivo do sistema, uma vez que os componentes capacitivos introduzem um comportamento cossenoidal na corrente.

Figura 12 - Diagrama de Bode.



Fonte: RODRIGUES, 2006

2.8.3 Grau de inchamento

A absorção de água (W_U) ou inchamento, determinada pela razão entre o peso da membrana ($W_{úmido}$) inchada e o peso da membrana seca (W_{seco}), é determinado conforme a Eq. 14. Para a análise, uma amostra da membrana (peso amostra seca) é mantida em água destilada a temperatura ambiente por 24 h. Após, a amostra é embebida rapidamente em papel toalha para remoção do excesso de água da superfície, sendo novamente pesada (amostra úmida) em uma balança analítica. A absorção de água é uma propriedade importante para PEM e tem relação direta com a condutividade protônica em meio ácido, principalmente sob baixas condições de umidade ou à temperatura de operação elevada [94].

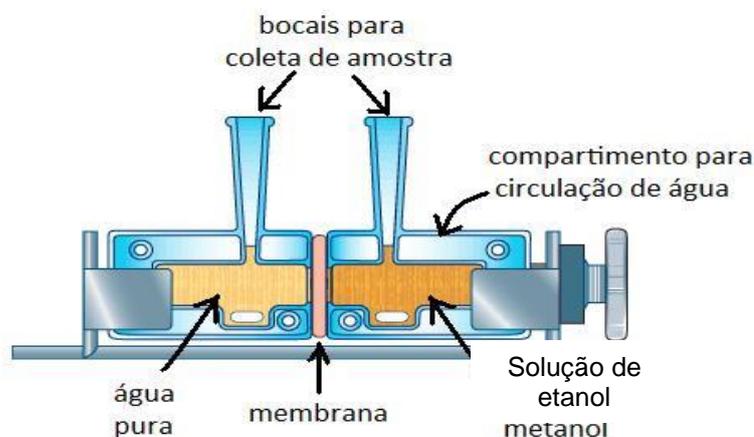
$$W_U = \frac{W_{úmido} - W_{seco}}{W_{seco}} \times 100 \quad (14)$$

Em condições de baixa temperatura a presença de água aumenta a condutividade, pois suas moléculas hidratam os prótons (H_3O^+) promovendo seu movimento através da membrana. Deste modo, a membrana eletrolítica tem sua condutividade reduzida quando em condições anidras pela perda das moléculas de água que servem como “veículo” protônico [8]. Por outro lado, um excesso de absorção de água leva à instabilidade morfológica e consequentemente o controle do teor de água é um fator importante na otimização da membrana.

2.8.4 Permeabilidade

O estudo do transporte de massa através das membranas DEFC é muito comum devido ao seu efeito sobre o desempenho das DEFCs. Mesmo não representando a reação catalítica do ânodo e de arraste eletro-osmótico de transferência de massa, a permeabilidade é geralmente avaliada por pervaporação e experimentos com células de difusão. Experimentos de pervaporação consistem em medir a quantidade de combustível permeado através da membrana por certo tempo de experimento. As medidas de permeabilidade a etanol são feitas utilizando uma célula de difusão conforme desenho esquemático mostrado a Figura 13. Um lado da célula é preenchido com uma solução de etanol de concentração conhecida e o outro com água pura, separados pela membrana. Após intervalos de tempo pré-determinados, alíquotas da solução do compartimento inicialmente preenchido com água pura são retiradas e a concentração de etanol é determinada por índice de refração ou por cromatografia gasosa [54, 95].

Figura 13: Desenho esquemático da célula de difusão para determinação da permeabilidade



Fonte: Adaptação de TSAI, 2009

3. OBJETIVOS

Esta Tese tem como objetivo geral a obtenção de membranas híbridas de polímeros com resistência térmica e mecânica para uso como eletrólito em célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) de combustível hidrogênio, tendo em vista a importância e a aplicabilidade de polímeros estáveis em situações de baixa umidade e altas. São objetivos específicos deste trabalho, avaliar o uso de poli(indeno) sulfonado (SPInd) como eletrólito em blendas com outros polímeros termicamente estáveis, e identificar a melhor blenda SPInd/polímero em função do desempenho da membrana eletrólito em protótipo de PEMFC.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho desenvolvido constou das seguintes etapas:

Etapa 1 - Síntese do políndeno (PInd). As reações de polimerização de indeno (Ind) foram conduzidas segundo metodologia já desenvolvida no laboratório [96], utilizando como iniciador o cloreto de alumínio (AlCl_3) via mecanismo catiônico.

Etapa 2 – Funcionalização dos polímeros. Os polímeros sintetizados foram funcionalizados via reação de sulfonação, realizada segundo metodologia já desenvolvida no laboratório, com ácido clorossulfônico [96]. Os polímeros funcionalizados foram caracterizados quanto ao grau de funcionalização (GS), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica (DSC);

Etapa 3 – Preparação das membranas. Foram preparadas membranas com matriz de polisulfona (PSU), de poli (difluoreto de vinilideno) (PVDF) e de Nafion. As membranas com PSU foram obtidas a partir de resina indeno sulfonada (SPInd) com grau de sulfonação de 35%. As membranas com PVDF foram obtidas com SPInd com grau de sulfonação de 40%, e as membranas com Nafion com SPInd com grau de sulfonação 35 e 45%. A mistura ou blendas dos polímeros foram preparadas sob atmosfera inerte de nitrogênio e ambiente. As soluções poliméricas em dimetilacetamida foram vazadas (“*casting*”) em placas de Petri, e o solvente evaporado lentamente em capela e após sob vácuo.

Os polímeros e membranas em geral foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica (DSC), capacidade de troca iônica (IEC), grau de inchamento (W%), permeabilidade, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios (DRX). Além disso, algumas membranas também foram avaliadas em protótipo de célula a combustível a hidrogênio.

4.1 MATERIAIS

Para o tratamento, preparação e caracterização das membranas, produtos obtidos e eletrólitos poliméricos foram utilizados indeno (Sigma Aldrich – 95%), cloreto de alumínio (AlCl_3) (Sigma Aldrich), 1,2-dicloroetano (Synth P.A.), hexano (Synth P.A.), dimetilacetamida (DMAc) (Synth P.A.), etanol (Neon), solução de Peróxido 3%, solução de ácido sulfúrico 0,5M, solução de Hidróxido de sódio 20% (Synth P.A.), ácido clorossulfônico (Sigma Aldrich - 99%),

polisulfona (PSU) – Udel® P-3500 LCD MB7 - Mw 80.000 g.mol⁻¹ (Solvay), fluoreto de polivinilideno (PVDF) – Kynar® 4000 HD (Arkema), solução Nafion (1100 EW, 15 wt.%).

4.2 POLIMERIZAÇÃO DO INDENO

A polimerização de indeno foi feita segundo método utilizado no LaPol [96], via mecanismo catiônico com tricloreto de alumínio (AlCl₃). A reação foi realizada em balão de vidro de 3 bocas equipado com sistema de refrigeração termostatizado. O balão contendo 1,2-dicloroetano (aproximadamente 80 mL), inicialmente, foi purgado com nitrogênio para remoção do ar, e resfriado a -20°C. O catalisador AlCl₃ (quantidade aproximadamente de 1% p/p) foi pesado em frasco de vidro contendo 1,2-dicloroetano (10 mL) e mantido à baixa temperatura para minimizar choque térmico e foi adicionado ao balão. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica (550 rpm) até estabilização da temperatura do meio em -20°C, com subsequente adição lenta do monômero indeno (aproximadamente 40mL) no meio reacional. Após 5 h de reação, adicionou-se ao meio reacional uma solução 20% de hidróxido de sódio (NaOH) (aproximadamente 40 mL) para o término da reação. O polímero formado foi recuperado após concentração em um rota-evaporador e precipitação em etanol, sendo redissolvido em 1,2-dicloroetano e precipitado em etanol para eliminação de monômero não reagido. O produto final foi obtido na forma de pó branco e inodoro foi posteriormente filtrado e seco em estufa a vácuo a 100 °C por 24 h.

4.3 SULFONAÇÃO DO POLI (INDENO)

A sulfonação do poli(indeno) foi realizada com ácido clorossulfônico como agente sulfonante [97, 98] conforme trabalhos anteriores [99]. Em balão de 3 bocas, equipado com sistema de purga de nitrogênio e refrigeração termostatizada, foram adicionadas 10 g poli (indeno) e 1,2-dicloroetano (40 mL) e a mistura agitada até a completa dissolução. Em seguida, determinada quantidade de ácido clorossulfônico (0,029, 0,033 e 0,036 mol) foi dissolvida em 1,2-dicloroetano (10 mL) em funil de adição e a solução foi adicionada lentamente no meio reacional sob agitação (500 rpm) e temperatura de -2°C durante 1 h. A reação foi encerrada com etanol e o produto foi recuperado por sucessivas lavagens com hexano até este alcançar pH de 6 e 7. O produto obtido poli (indeno) sulfonado (SPInd) (pó marrom claro) foi seco à 60°C em estufa por 24 h, e moído para obtenção de um pó finamente dividido, mantido em frasco fechado até uso posterior.

O grau de sulfonação foi determinado por titulação de quantidade conhecida do polímero solubilizado em DMAc. O titulante utilizado foi uma solução padrão de NaOH. Foram obtidos polímeros eletrólitos com graus de sulfonação de 35, 40 e 45%.

4.4 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS COM POLI(INDENO) SULFONADO

As membranas de SPInd com PSU, PVDF e Nafion de diferentes composições foram preparadas em balão de vidro conforme sistema mostrado na Figura 14. As proporções entre PSU/SPInd, PVDF/SPInd e Nafion/SPInd foram mantidas constantes em todas as membranas; sendo que na primeira blenda foram preparadas cinco diferentes composições, e para a segunda e terceira foram preparadas três diferentes composições.

Figura 14: Imagem do sistema de vidaria utilizado para preparação das soluções poliméricas em atmosfera inerte



Fonte: MARQUES, 2015

4.4.1 Membranas eletrólito poliméricas à base de PSU e SPInd

As misturas de PSU/SPInd foram preparadas com cinco diferentes razões usando SPInd com GS de 35%: PSU/SPInd35-5 (95:5), PSU/SPInd35-10 (90:10), PSU/SPInd35-15 (85:15), PSU/SPInd35-20 (80:20) e PSU/SPInd35-25 (75:25) (% em peso); todas as blends foram dissolvidas em 10 ml de DMAc. As misturas foram agitadas durante 12 h a 60°C sob

atmosfera de nitrogênio, e as soluções vertida em placas de Petri em vidro (*casting*). As membranas foram secas sob vácuo a 60°C durante 6 h e a 80°C por mais 6 h e novamente a 100°C durante 12 h, para remover o solvente. Por fim, estas membranas foram imersas em água deionizada durante 15 min e novamente secas sob vácuo a 60°C durante 6 h, obtendo-se membranas com espessura em torno $265 \pm 25 \mu\text{m}$ e finalmente armazenadas em sacos de plástico [100].

4.4.2 Membranas eletrólito poliméricas à base de PVDF e SPInd

As misturas de PVDF/SPInd foram preparadas com três diferentes razões usando SPInd com GS de 40% (PVDF/SPInd40-5 (95:5), PVDF/SPInd40-15 (85:15) e PVDF/SPInd40-25 (75:25) (% em peso)), em quantidade apropriada de DMAc. As misturas foram agitadas durante 12 h a 60°C sob atmosfera de nitrogênio, e as soluções vertida em placas de Petri em vidro. As membranas foram secas sob vácuo a 60°C durante 6 h e a 80°C por mais 6 h e novamente a 100°C durante 12 h, para remover o solvente. Por fim, estas membranas foram imersas em água deionizada durante 15 min e novamente secas sob vácuo a 60°C durante 6 h, obtendo-se membranas com espessura em torno $230 \pm 25 \mu\text{m}$ e finalmente armazenadas em sacos de plástico [100].

4.4.3 Membranas eletrólito poliméricas à base de Nafion e SPInd

As membranas foram preparadas com duas composições em três diferentes concentrações. Membranas com SPInd GS 35% (Nafion/SPInd35-10 (90:10), Nafion/SPInd35-15 (85:15) e Nafion/SPInd35-20 (80:20) (% em peso)) e com SPInd GS 45% (Nafion/SPInd45-10 (90:10), Nafion/SPInd45-15 (85:15) e Nafion/SPInd45-20 (80:20) (% em peso)). A solução de Nafion foi seca e redissolvida em DMAc formando uma solução (85:15) (% em peso) e os SPInds foram dissolvidos também em DMAc e posteriormente centrifugados formando soluções (80:20) (% em peso); as misturas dos componentes Nafion/SPInd nas composições desejadas foram agitadas durante 30 min sob atmosfera e temperatura ambiente, posteriormente foram sonicadas em banho à 50°C por 10min. As soluções foram vertida em placas de Petri em, e secas sob baixo vácuo a 60°C (24 h) e sob circulação a 140°C (2 h) (*annealing*), obtendo-se membranas com espessura em torno $280 \pm 30 \mu\text{m}$ [54].

As membranas fluoradas e não fluoradas foram posteriormente submetidas a um tratamento para prévia ativação antes das caracterizações; este tratamento foi feito baseado em

lavagens com água deionizada, solução de H₂O₂ 3%, e solução de H₂SO₄ 0,5M, todas as soluções a 80°C. Este tratamento tem a finalidade de limpar e remover possíveis contaminantes orgânicos ou inorgânicos e principalmente protonar os grupos iônicos antes do uso das mesmas na célula a combustível. Por fim, todas as membranas foram mantidas em água deionizada até o momento das caracterizações [61].

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E MEMBRANAS ELETRÓLITO

Os precursores polieletrólitos foram caracterizados quanto ao grau de sulfonação (GS). Os testes utilizados para avaliação das membranas foram: inchamento, capacidade de troca iônica (IEC), espectroscopia de impedância (EIS), permeabilidade ao etanol, espectroscopia de infravermelho (FTIR), termogravimetria (TGA), análise diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio-x (DRX). Além disso, algumas membranas também foram avaliadas em protótipo de célula a combustível a hidrogênio.

4.5.1 Grau de sulfonação (GS)

O grau de sulfonação (GS) representa os grupos sulfônicos por mol de unidade repetitiva ou mero do polímero. Para a determinação do GS a solução do polímero eletrólito é titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) padrão, já que os grupos sulfônicos são ácidos, sendo, portanto, uma titulação de neutralização. Para o cálculo da determinação do GS, o volume de NaOH gasto e a massa de SPInd utilizada são substituídos na Eq. 15.

$$GS = \frac{0,116 \times M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m_{amostra} - 0,081 \times M_{NaOH} \times V_{NaOH}} \quad (15)$$

onde, 116 é a massa molar da unidade repetitiva do PInd (g.mol⁻¹); M_{NaOH} é a molaridade da solução de hidróxido de sódio (mol.L⁻¹); V_{NaOH} é o volume gasto na titulação (mL) e 0,081 é a massa molar do grupo SO₃H dividido por 1000, para ajuste do volume [99]. Foram obtidos polímeros eletrólitos com graus de sulfonação de 35, 40 e 45%.

4.5.2 Determinação da espessura das membranas

A espessura das membranas foi determinada utilizando o medidor de espessura Byko-test 7500 (BYK GARDNER). As amostras foram colocadas sobre uma superfície metálica para a realização das medidas. Foram obtidos os valores de espessura em torno 265 ± 25 μm para as

membranas PSU/SPInd, em torno $230 \pm 25 \mu\text{m}$ para as PVDF/SPInd e em torno $280 \pm 30 \mu\text{m}$ para as Nafion/SPInd.

4.5.3 Grau de inchamento

A determinação do grau de inchamento em água foi realizada pela imersão das três amostras secas (dimensões de 10 x 20 mm), de massa conhecida, em água. Após 1 h a 100°C a 24 h a temperatura ambiente de imersão, foi removido o excesso de água das amostras, com papel e suas massas foram medidas novamente. Através da relação entre a massa seca e a massa úmida é possível obter o percentual de inchamento, conforme mostra a Eq. 14 [94].

4.5.4 Capacidade de troca iônica (IEC)

A capacidade de troca iônica das membranas foi medida pela imersão de quantidade conhecida de amostra seca em solução de NaCl 1M, para troca de íons hidrogênio por íons sódio. Após 24 h de imersão, alíquotas foram retiradas para determinação da quantidade de íons H^+ por de titulação com solução NaOH 0,1 M utilizando fenolftaleína como indicador. O cálculo para determinação da IEC das membranas foi feito a partir da Eq. 12 e o resultado foi expresso em miliequivalentes de H^+ por grama de membrana seca [89].

4.5.5 Permeabilidade ao etanol

A permeabilidade das membranas ao etanol foi determinada em uma célula de difusão em vidro conforme pode ser visto na imagem mostrada na Figura 15, consistindo de dois compartimentos de 25 mL, separados por uma membrana de $1,77 \text{ cm}^2$ de área, presa entre os dois compartimentos. O compartimento A foi preenchido com o solvente a ser avaliado e o compartimento B foi preenchido com água destilada. O fluxo de etanol através da membrana foi estabelecido pela variação de concentração no compartimento B. Em diferentes tempos (5, 10, 15, 20 e 25 min) foram retiradas alíquotas do compartimento B para avaliação da variação da concentração de etanol, em função do tempo.

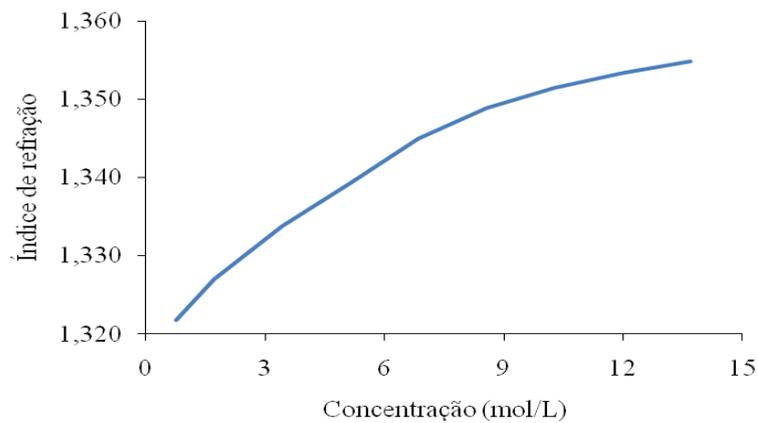
O índice de refração das amostras foi medido utilizando Refratômetro binocular Carl Zeiss Jena, a fim de relacionar estes valores com a concentração. Foi obtida curva padrão de índice de refração em função da concentração para etanol mostrada na Figura 16 [103].

Figura 15 – Imagem da célula de difusão para determinação da permeabilidade



Fonte: MARQUES, 2015

Figura 16 - Curva padrão de índice de refração versus concentração para o etanol



Fonte: SILVA, 2010

Uma vez que os valores de índice de refração das amostras dos ensaios foram determinados em dias diferentes, houve a necessidade de correção destes valores em função da temperatura através da Eq. 16 [103].

$$\eta^{20} = \eta^{obs} \pm \Delta t \times 0,00045 \quad (16)$$

onde η^{20} é o índice de refração a 20°C, η^{obs} é o índice de refração determinado e Δt é a diferença entre a temperatura na determinação e 20°C. Os valores de índices de refração corrigidos foram inseridos nas curvas padrão para a determinação das concentrações. A partir dos valores de concentração e da inclinação da curva tempo-concentração etanol, no compartimento B, os valores obtidos foram inseridos na Eq. 17 para determinação da permeabilidade (P) [42, 101, 102].

$$P = \frac{mV_B L}{SC_A} \quad (17)$$

onde m é a inclinação da curva linear de C_B versus t (dC_B/dt), C_B e C_A são as concentrações de etanol nos compartimentos B e A. V_B é o volume do compartimento B, L é a espessura da membrana e S é a área efetiva da membrana [103].

4.5.6 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As membranas foram analisadas por espectroscopia por transformada de Fourier, em um espectrômetro Spectrum 1000 (Perkin Elmer) com método de pastilha da amostra em KBr.

4.5.7 Análise térmica

As membranas foram caracterizadas em um calorímetro DSC modelo 2910 (TA *Instruments*), utilizando atmosfera inerte, até 250°C, com segundo aquecimento e taxa de aquecimento de 10°C/min. Estes materiais também foram avaliados quanto sua estabilidade térmica em um analisador termogravimétrico TGA 2050 (TA *Instruments*), na faixa de temperatura entre 25°C – 800°C, em atmosfera inerte e taxa de aquecimento 20°C/min.

4.5.8 Análise de MEV e DRX

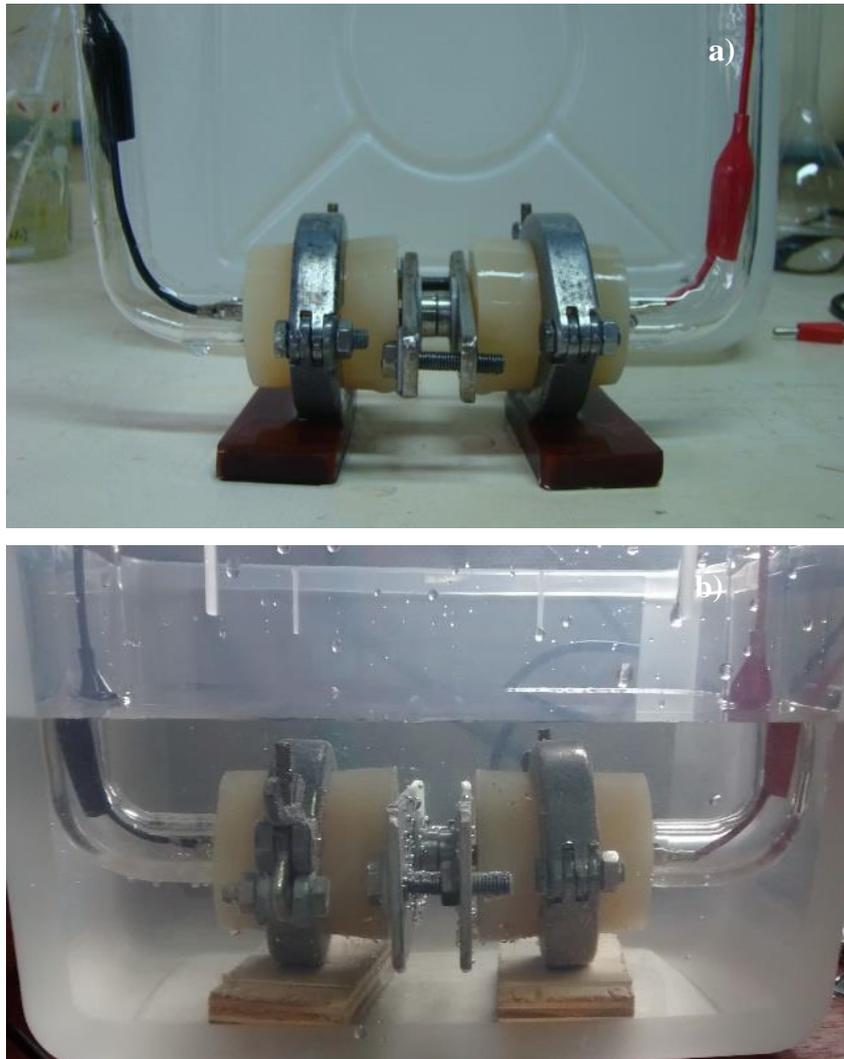
A morfologia da área da secção transversal das membranas foi examinada usando um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6060. A superfície de fratura criogênica das amostras foi revestida com Au durante 120 s. A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada por um difratômetro Philips (X-Pert MPD) utilizando uma fonte de Cu K α (comprimento de onda = 1,54056 Å λ) e uma escala 2θ de 5° a 50° com uma taxa de varredura de 3°.min⁻¹ e passo de 0,05°/s, a 40 mA e 40 kV. Antes das medições as amostras de membrana foram fixadas sobre um suporte de amostra de vidro e equilibradas em condições de temperatura/pressão ambiente durante 24 h.

4.5.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As análises de impedância foram realizadas utilizando um analisador de resposta de frequência AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2, no potencial de circuito aberto, intervalo de

frequência 1MHz – 1Hz, amplitude de voltagem igual a 10 mV a 25°C. As amostras foram colocadas transversalmente entre dois eletrodos de aço inoxidável, de área 1,77 cm², em pressão constante, conforme já exibido na Figura 10. Os valores de resistência das membranas foram determinados diretamente a partir dos diagramas de Nyquist, utilizando o software Frequency Response Analyzer (FRA) versão 4.9 e as condutividades das membranas foram calculadas conforme a Eq. 10: As medidas de espectroscopia de impedância das membranas foram obtidas em condição anidra para as membranas da série PSU/SPInd e PVDF/SPInd e em condição úmida (após 7 dias de imersão em água deionizada) para as membranas Nafion/SPInd, medida em célula de condutividade de prótons imersa em água deionizada à temperatura ambiente conforme mostra a Figura 17.

Figura 17 - Célula de condutividade a) em condição anidra e b) em condição úmida

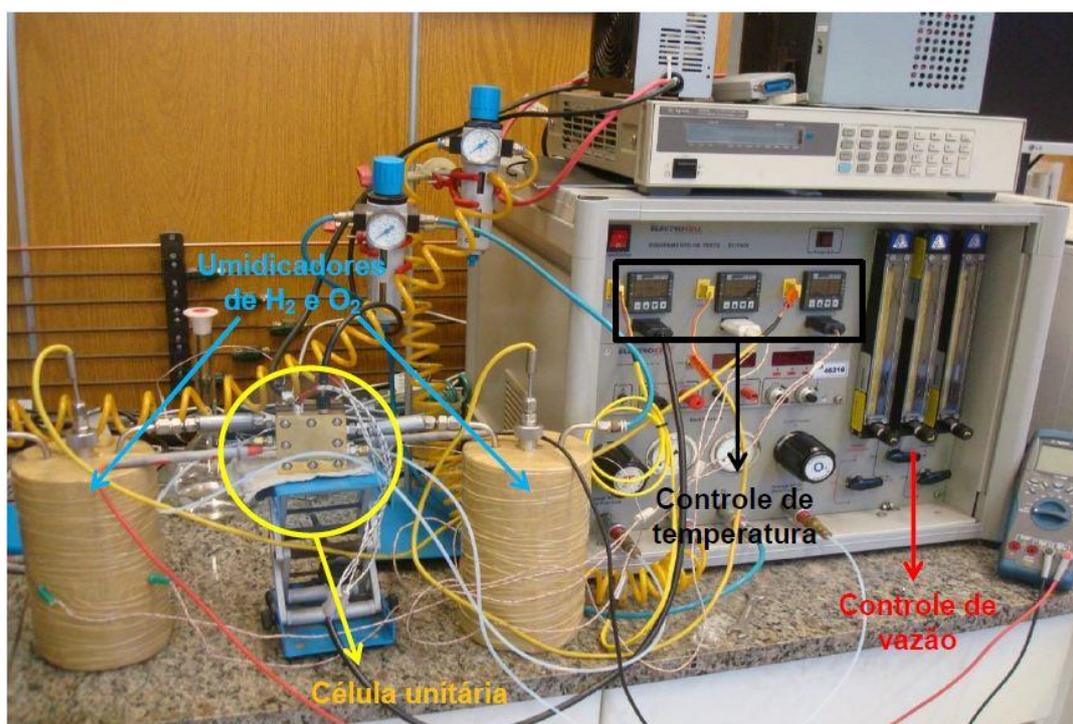


Fonte: MARQUES, 2015

4.5.10 Ensaio em célula a combustível alimentada com hidrogênio

O desempenho das membranas Nafion/SPInd foi avaliado em Estação contendo um protótipo de célula a combustível unitária do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da USP (Figura 18). A Estação consiste da célula a combustível unitária que contém duas entradas para ambos combustíveis, que passam por umidificadores de H_2 e O_2 , e conexão para saída de água; de um painel com controladores de temperatura e vazão, e de um medidor de voltagem, a partir do qual se obtêm os valores um de tensão e corrente. A membrana é inserida e prensada entre dois eletrodos depositados sobre uma camada de difusão gasosa (GDE) para obtenção do conjunto eletrodo-membrana-eletrodo (MEA).

Figura 18 – Imagem da Estação do protótipo de célula a combustível unitária do IPEN



Fonte: MARQUES, 2015

A célula unitária é formada por duas placas em grafite contendo na parte interna canais de distribuição de combustível paralelos, com área ativa de 5 cm^2 , a qual é aquecida por resistores, tendo um termopar para controle da temperatura e conexão elétrica com a estação de análise e multímetro. As camadas de difusão gasosa (GDLs) foram preparadas a partir de uma emulsão aquosa de Teflon[®] e pó de carbono Vulcan XC-72R[®], com e sem agente emulsificante (resina sulfonada), dispersa em ambas as faces de tecido de carbono pelo método de aspersão.

Os eletrodos de difusão gasosa (GDEs) foram preparados pela deposição de emulsão catalítica de diferentes eletrocatalisadores sobre respectivas GDL anódica e catódica. Os GDEs anódico e catódico foram preparados com 1 mg.cm^{-2} do eletrocatalisador de PtSn/C 20% (75:15) e de Pt/C (20:80), respectivamente.

Antes de se fazer a leitura dos valores de tensão e corrente, o MEA foi ativado por 2 h, a fim de ativar os sítios de catalisador e potencializar reações eletroquímicas envolvidas. A célula foi operada em duas temperaturas distintas (80 e 130 °C), com pressão dos gases de 1 atm para 80 °C e 3 atm para 130 °C. A vazão de hidrogênio foi de 350 mL/min e a de oxigênio foi de 300 mL/min, em ambas temperaturas. Os gases foram umidificados ao passar por vasos selados com água controlados termicamente, para manter a membrana hidratada e manter boa condução protônica. As medidas foram feitas usando uma década de resistências e à medida que correntes foram sendo selecionadas na estação, o potencial foi lido diretamente entre os eletrodos da célula usando um multímetro. A fim de comparar os diferentes eletrodos, foram selecionados os mesmos valores de corrente para análise das respectivas curvas de polarização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram preparadas membranas eletrólito poliméricas a partir da mistura do polímero eletrólito poli (indeno) sulfonado (SPInd) e PSU, PVDF e Nafion formando membranas do tipo híbrida. O eletrólito polimérico foi obtido a partir da sulfonação do polímero poli (indeno) (PInd). As misturas do eletrólito polimérico com PSU, PVDF e Nafion foram feitas com o intuito de se modificar a condutividade protônica, além de obter membranas com resistência térmica e mecânica para aplicação em células do tipo PEMFC.

As propriedades das membranas foram relacionadas com o grau de sulfonação e concentração do polímero eletrólito e o tipo de matriz polimérica utilizada. A membrana Nafion pura foi caracterizada para fim de comparação já que as membranas desenvolvidas têm como finalidade o uso em célula a combustível.

De acordo com a meta proposta neste trabalho, as membranas foram obtidas a fim de buscar um compromisso entre as propriedades necessárias ao tipo de aplicação, sendo estas a capacidade de inchamento em água, a capacidade de troca iônica, propriedades mecânicas e baixa permeabilidade ao combustível. Desta forma, os resultados estão apresentados e discutidos segundo a obtenção do polímero poli (indeno) (5.1), a obtenção do eletrólito polimérico (SPInd) com diferentes graus de sulfonação (5.2), a preparação e propriedades das membranas híbridas em função da composição: PSU/SPInd e PVDF/SPInd (5.3) e Nafion/SPInd (5.4).

5.1 OBTENÇÃO DO POLI (INDENO)

O indeno foi polimerizado por mecanismo catiônico utilizando como catalisador $AlCl_3$. As condições de reação, como temperatura de $-20^\circ C$, a concentração de monômero e a relação monômero/catalisador foram fixadas com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do Lapol [96, 104]. Homopolímeros de polindeno obtido sob essas condições apresentam massa molar numérica média (M_n) em torno de $45.000 \text{ g.mol}^{-1}$ [96].

5.2 OBTENÇÃO DO POLI (INDENO) SULFONADO

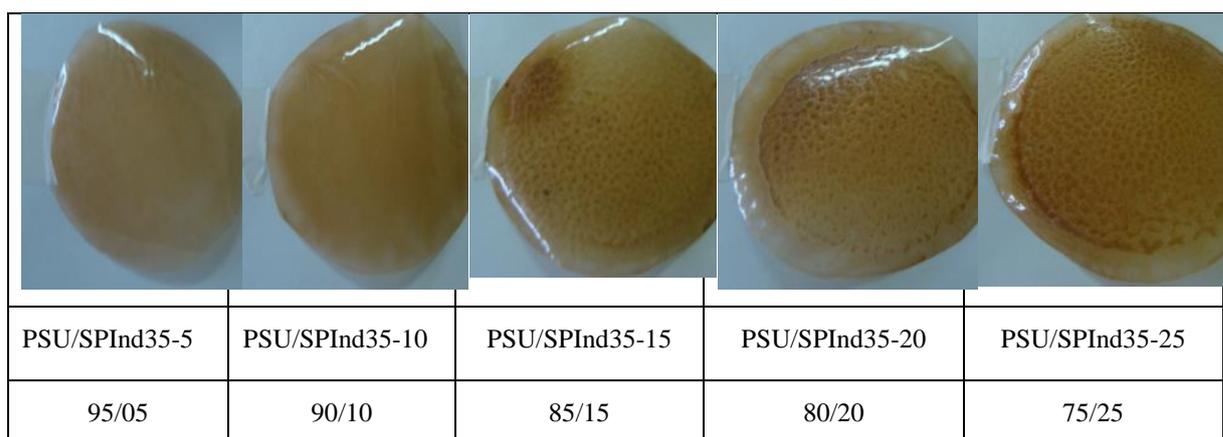
O polímero eletrólito (SPInd) foi obtido por sulfonação do poli (indeno) com ácido clorossulfônico, com inserção de grupos sulfônicos ($-SO_3H$) nos anéis aromáticos ligados a cadeia polimérica do PInd [97, 98]. O homopolímero de indeno obtido ($M_n \approx 45.000 \text{ g/mol}$) foi sulfonado algumas vezes, no qual SPInds com grau de sulfonação de 35, 40 e 45%, cuja a

sistemática de preparação e as relações de agente sulfonante foram fixadas com base em trabalhos anteriores feitos pelo grupo de pesquisa [99]. O poli (indeno) (PInd) apresenta em sua estrutura um anel aromático o que o torna suscetível à reação de sulfonação, da mesma forma que os poli (arilenos) em geral. A reação de sulfonação do anel aromático é uma reação de substituição eletrofílica permitindo a inserção de grupos ácidos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) na cadeia do poli (indeno). Polímeros contendo grupos laterais aromáticos apresentam alta temperatura de transição vítrea (T_g) uma vez que estes grupos sendo rígidos e volumosos dificultam a mobilidade da cadeia polimérica. A temperatura de transição vítrea do PInd é em torno de 200°C , já que sua cadeia principal é composta por anéis de cinco carbonos sendo dois deles aromáticos. A introdução de grupos sulfônicos no anel aromático torna o SPInd capaz de formar ligações de hidrogênio, e faz com que sua T_g seja superior a do PInd [104].

5.3 MEMBRANAS HÍBRIDAS À BASE DE PSU OU PVDF E SPIND

A Figura 19 mostra a imagem fotográfica das membranas de PSU com SPInd utilizando-se como solvente DMAc, e a Figura 20 aquelas preparadas com DMF. As membranas que foram preparadas com DMAc apresentaram uma melhor homogeneidade quando comparadas com as preparadas com DMF, as quais apresentaram coloração amarelada, enquanto as primeiras esta foi marron.

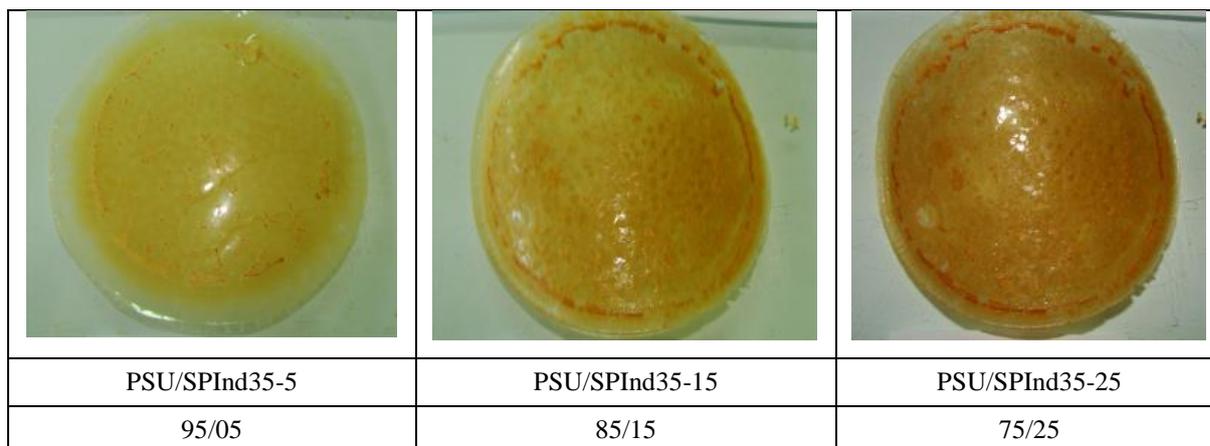
Figura 19 - Imagem fotográfica das membranas de PSU com SPInd preparadas com DMAc



Fonte: MARQUES, 2015

A Figura 21 mostra a imagem fotográfica das membranas de PVDF com SPInd preparadas com DMAc. Com PVDF as membranas variaram a coloração de amarelo para marron opaco. Todas as membranas foram preparadas seguindo a mesma metodologia.

Figura 20 - Imagem fotográfica das membranas de PSU com SPInd preparadas com DMF



Fonte: MARQUES, 2015

Figura 21 - Imagem fotográfica das membranas de PVDF com SPInd preparadas com DMAc

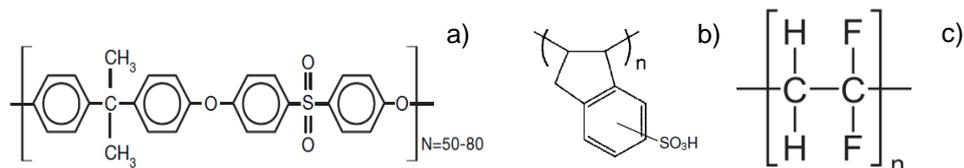


Fonte: MARQUES, 2015

5.3.1 Caracterização estrutural das membranas

Devido ao fato do poli (indeno) sulfonado (SPInd) ser amorfo e apresentar transição vítrea (T_g) superior a 200°C é um polímero rígido e quebradiço. A mistura do SPInd com Polissulfona (PSU) e Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) permite a obtenção de uma membrana flexível e mais resistente que a membrana SPInd. A Figura 22 mostra a estrutura química da unidade repetitiva do PSU, SPInd e do PVDF.

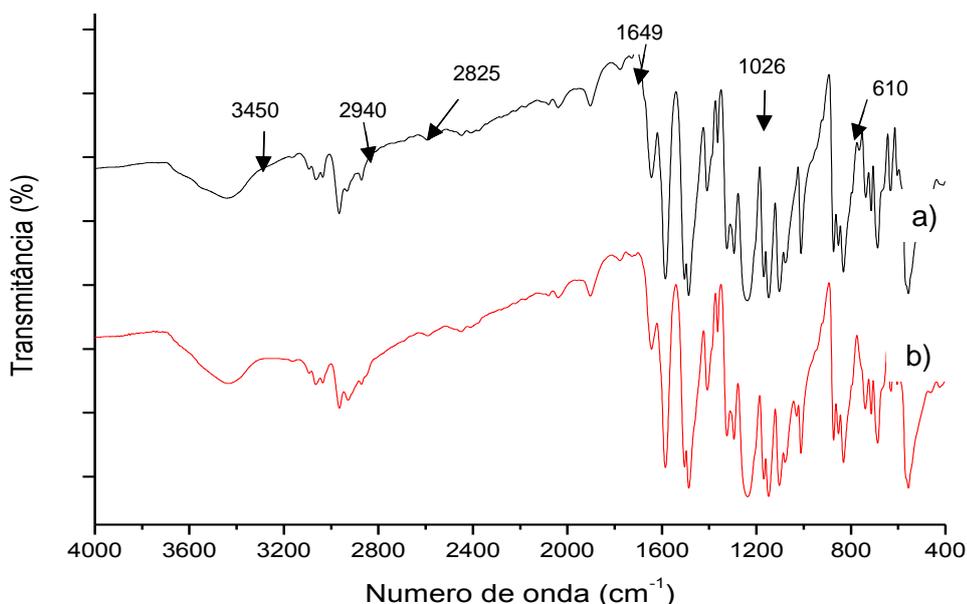
Figura 22 - Representação da estrutura química do mero do PSU (a), SPInd (b) e PVDF (c)



Fonte: MARQUES, 2015

A estrutura química das membranas híbridas foi avaliada através das principais vibrações no infravermelho das ligações referentes a cada polímero. A Figura 23 mostra o espectro de FTIR das membranas de PSU e PSU/SPInd35-15 (15% de SPInd).

Figura 23 - Espectro de FTIR das membranas de PSU puro (a) e PSU/SPInd35-15 (b)



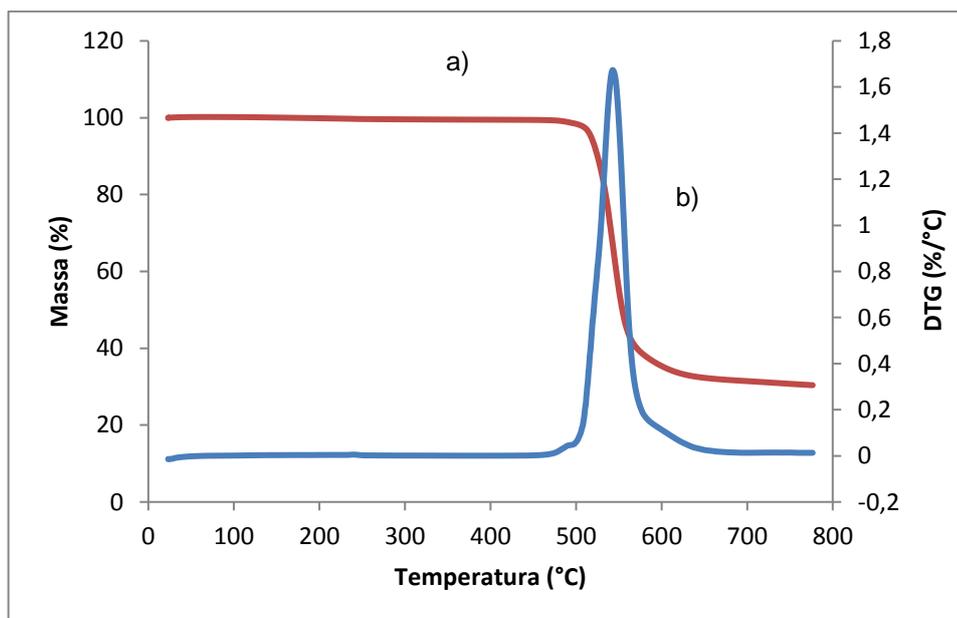
Fonte: MARQUES, 2015

Verifica-se em ambos os espectros uma forte banda relativa aos grupos O-H ligados em torno de 3450 cm^{-1} , relativamente larga devido a interações do tipo ligações de hidrogênio entre as moléculas, além da água adsorvida na membrana. Da mesma forma como observado para o SPInd, a membrana PSU/SPInd apresenta banda relativa ao grupo CH entre $2900\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ e picos a $2750\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ que correspondem ao -CH_3 . O estiramento da ligação S=O do grupo sulfônico ocorre em $1020\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ [97, 105], bem como na forma de dublete em torno de $1628\text{-}1728\text{ cm}^{-1}$, e são diferentes devido ao fato de que nas membranas há dois tipos distintos de ligação S=O ligados aos anéis aromáticos, para ambas as membranas com intensidades de picos diferentes [45, 106, 107]. Observa-se também em ambos os espectros a absorção em torno de 610 cm^{-1} , relativa à vibração característica da ligação C-S do grupo sulfônico, porém pode-se perceber uma diferença na intensidade dos picos. Os espectros de FTIR das membranas de PVDF e híbrida de PVDF/SPInd não foram realizados.

5.3.2 Estabilidade Térmica

A Figura 24 mostra as curvas termogravimétricas da polisulfona. Pode-se observar que o polímero é termicamente estável até 500°C, quando ocorre a degradação da cadeia do polímero em um único estágio [68]. O percentual de perda de massa da resina foi 69,6%. A curva de DSC inserida na Figura 25, mostra uma alteração na linha de base em torno 195°C, referente à transição vítrea (T_g) da polisulfona [108]. A PSU é um polímero amorfo com T_g em torno de 190°C e temperatura de fusão em torno de 370°C [108]. As Figuras 25 e 26 mostram os termogramas das membranas de PSU e PSU com SPInd. Os termogramas de TGA e DTG do PInd e do SPInd analisados em trabalho anterior [99], foram utilizados neste trabalho como referência.

Figura 24 – Termograma de TGA (a) e DTG (b) da polisulfona.

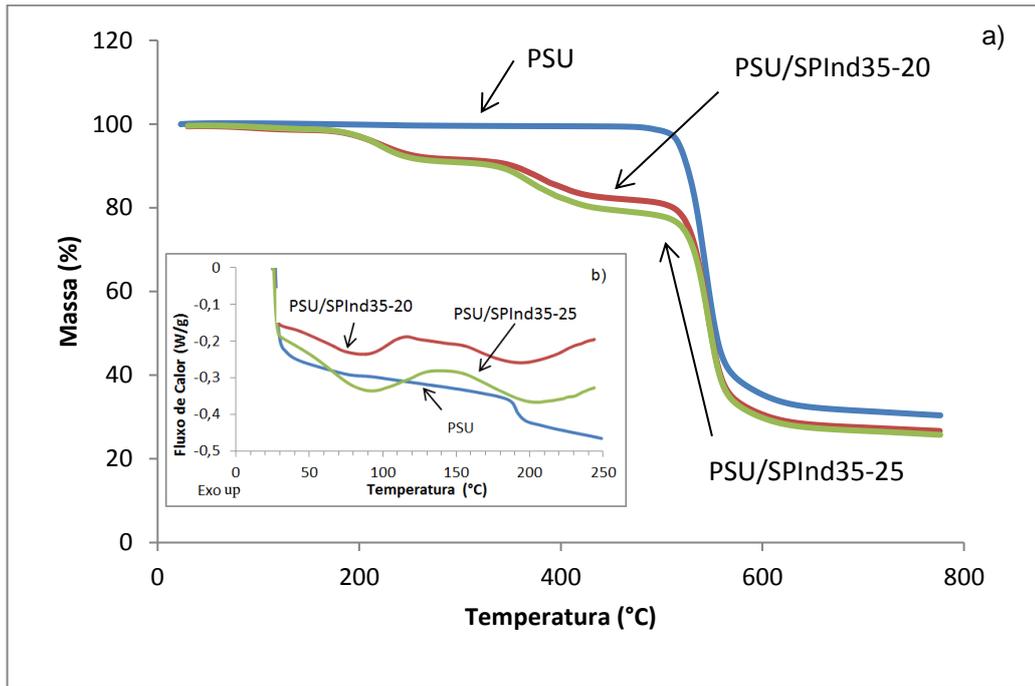


Fonte: MARQUES, 2015

Pode-se observar que as membranas híbridas apresentam quatro eventos no TGA, sendo que o primeiro pouco acentuado em torno de 100°C se refere à perda de água adsorvida [105] e pode ser confirmada na figura do termograma de DSC inserida na Figura 25; o segundo evento se refere ao início do processo de dessulfonação em torno de 220°C [109]; a precisa observação deste evento é dificultada, pois a transição vítrea (T_g) destas membranas parece que ocorre entre 190 e 210°C como pode ser visto no termograma de DSC inserido nesta mesma figura [68]. O terceiro evento em torno de 350°C, pode ser atribuído à perda dos grupos clorometil e a decomposição dos grupos ácido sulfônicos [46, 97] e o quarto evento em torno de 540°C

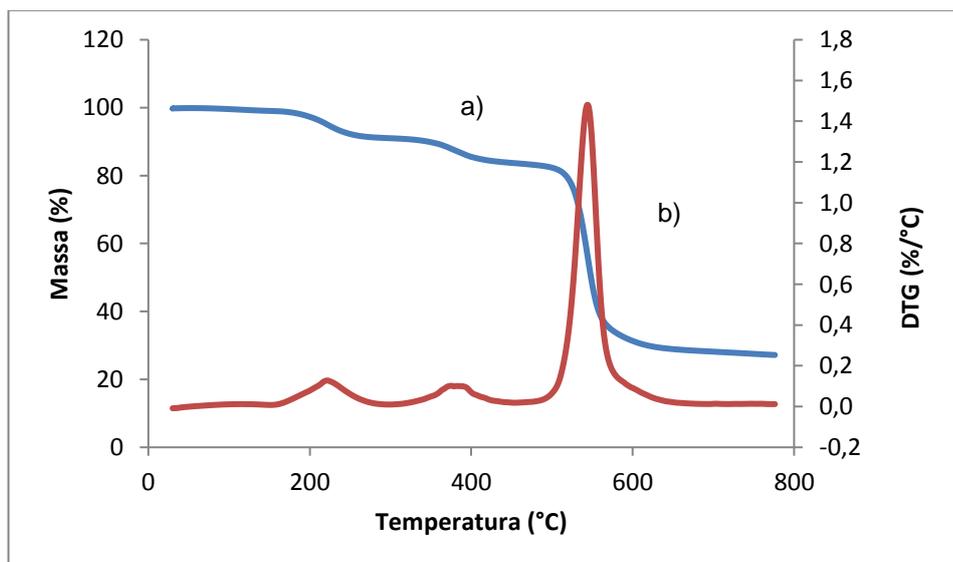
atribuído a degradação das cadeias da polisulfona [68]. Ainda se observa que houve um leve incremento nas temperaturas de decomposição das membranas híbridas quando comparadas com a de PSU puro, isto é atribuído à interação das partículas de SPInd com a matriz de polímero produzindo um ligeiro aumento da sua estabilidade térmica [109].

Figura 25 - Termograma de TGA(a) e DSC(b) das membranas de PSU/SPInd



Fonte: MARQUES, 2015

Figura 26 – Termograma de TGA (a) e DTG (b) da membrana PSU/SPInd35-10



Fonte: MARQUES, 2015

A Tabela 2 apresenta as temperaturas nas quais a taxa de degradação ($T_{\text{máx}}$), que correspondem ao máximo do pico na derivada da curva de perda de massa, o respectivo percentual de perda de massa e o resíduo a 900 °C de amostras das membranas híbridas.

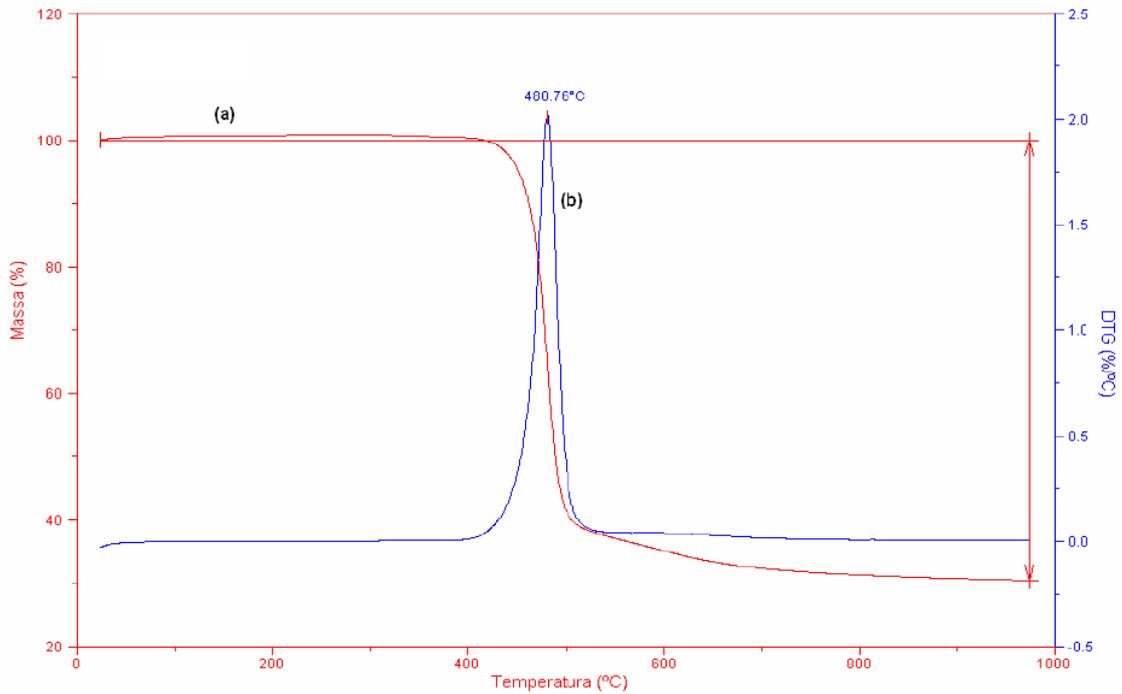
Tabela 2 - Temperaturas de degradação ($T_{\text{máx}}$) e perda de massa, e resíduo das membranas híbridas PSU/SPInd

AMOSTRA	TEMPERATURA ($T_{\text{máx}}$)(°C)	PERDA DE MASSA (%)	RESÍDUO (%)
PSU/SPInd35-5	112	1,0	28,2
	224	9,6	
	373	3,7	
	538	57,4	
PSU/SPInd35-10	98	1,2	27,2
	222	8,8	
	375	7,4	
	544	55,1	
PSU/SPInd35-15	112	1,3	26,0
	224	8,6	
	377	10,8	
	545	53,0	
PSU/SPInd35-20	87	1,2	26,7
	222	8,3	
	383	9,7	
	546	53,7	
PSU/SPInd35-25	93	1,2	25,8
	221	8,7	
	385	12,0	
	546	51,9	

Membranas de SPInd também foram preparadas com o polímero PVDF para minimizar a dificuldade de “casting” da resina sulfonada pura. O PVDF é um polímero termoplástico é semicristalino com boa resistência mecânica, baixa reatividade química e cristalinidade, com T_g em torno de -41°C , temperatura de fusão em torno de 170°C e temperatura onde o processo de degradação tem maior velocidade em torno de 375°C [41]. A Figura 27 mostra as curvas termogravimétricas do PVDF, que apresenta degradação térmica em um único estágio em torno de 480°C [110]. As membranas híbridas de PVDF/SPInd40-5 e PVDF/SPInd40-25 foram avaliadas por TGA e os resultados das curvas termogravimétricas estão mostrados na Figura 28. Pode-se observar que as membranas híbridas apresentam três eventos. O primeiro evento é devido a perda de água adsorvida, o segundo se refere ao início do processo de dessulfonação em torno de 185°C [109], o terceiro em torno de 375°C , pode ser atribuído à perda dos grupos clorometil e a decomposição dos grupos ácido sulfônicos [46, 97] e o quarto evento entre 445

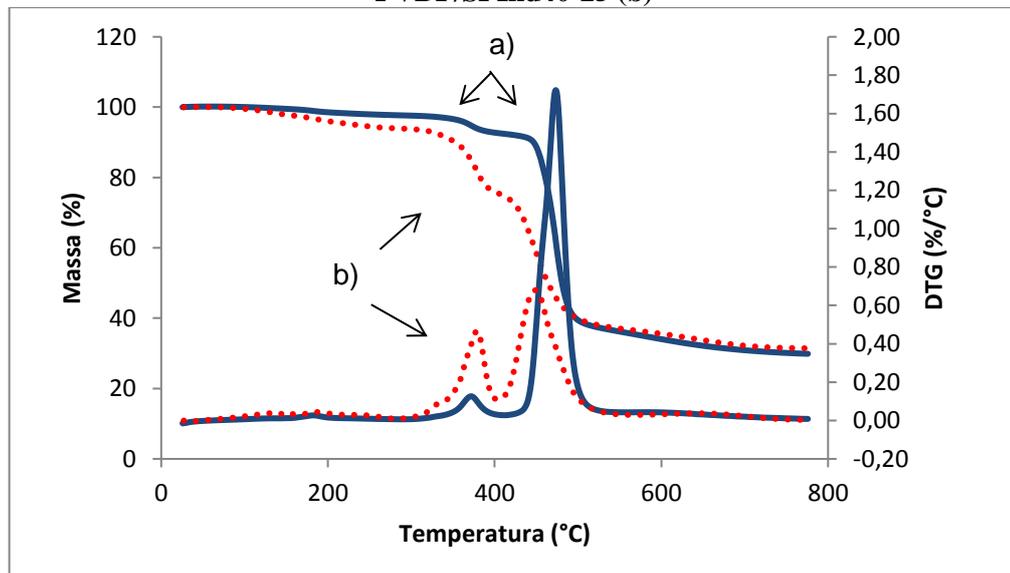
e 475 °C é atribuído à degradação das cadeias do PVDF [110]. As curvas da derivada da perda de massa mostram os picos característicos da matriz polimérica, observa-se que a mistura de menor teor de SPInd apresenta uma estabilidade térmica maior em comparação com a de maior teor de SPInd.

Figura 27- Termograma de TGA (a) e DTG (b) do PVDF



Fonte: MARQUES, 2015

Figura 28 – Termograma de TGA e DTG das membranas PVDF/SPInd40-5 (a) e PVDF/SPInd40-25 (b)



Fonte: MARQUES, 2015

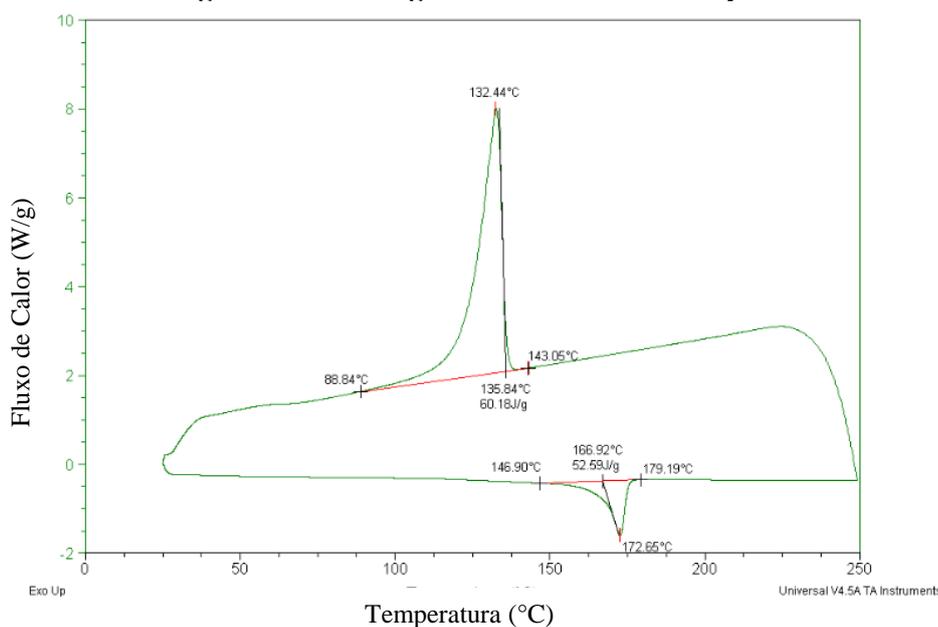
Como já relatado anteriormente as perdas de massa entre 270 e 390°C, para todas as membranas híbridas analisadas, são relativas à decomposição dos grupos sulfônicos; sendo que estas perdas de massas são maiores quanto maior for o percentual de SPInd na membrana [111], conforme se observa na Tabela 3. O alto teor de resíduo a se deve a carbonização de moléculas do polindeno sulfonado, em função da sua estrutura cíclica e altamente instável em atmosfera inerte.

Tabela 3 - Temperaturas de degradação (T_{máx}) e perda de massa, e resíduo das membranas híbridas PVDF/SPInd.

AMOSTRA	TEMPERATURA (T _{máx})(°C)	PERDA DE MASSA (%)	RESÍDUO (%)
PVDF/SPInd40-5	182	2,2	29,9
	371	5,5	
	475	55,6	
PVDF/SPInd40-25	188	2,5	31,4
	379	18,4	
	449	38,1	

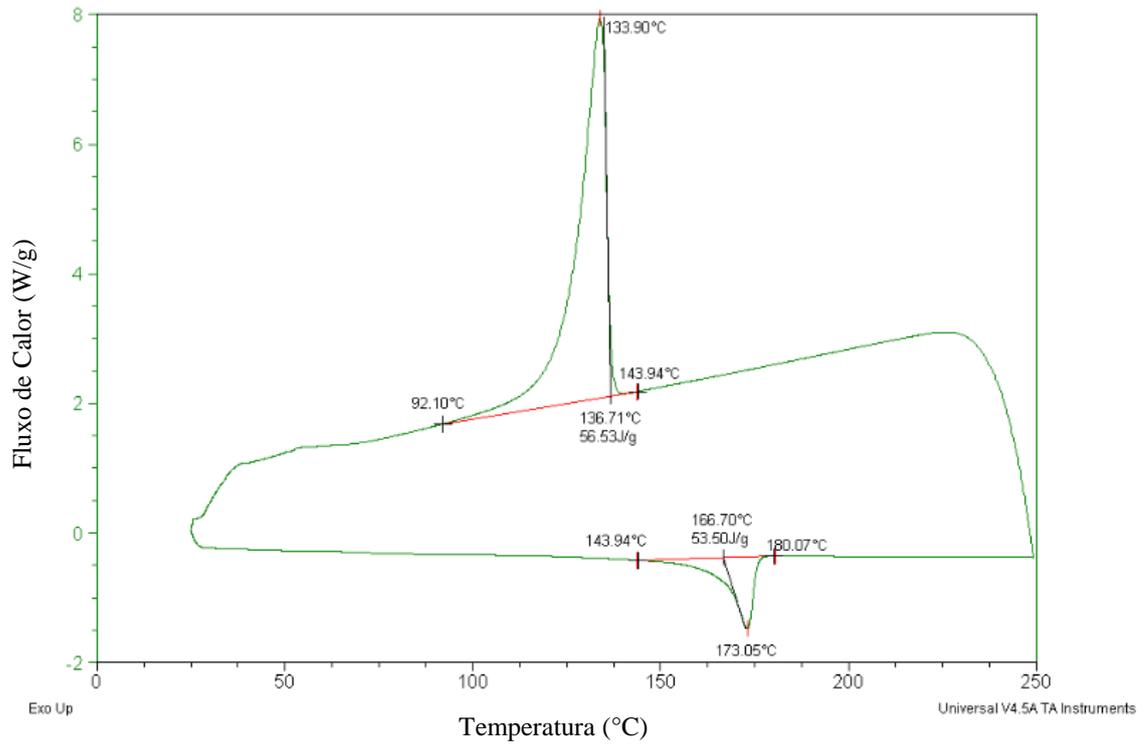
As Figuras 29 a 32 mostram as curvas de DSC do PVDF puro e das misturas com PVDF/SPInd avaliados até 250 °C, nos quais se observam as transições de temperatura relativas a fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PVDF.

Figura 29 – Termograma de DSC do PVDF puro



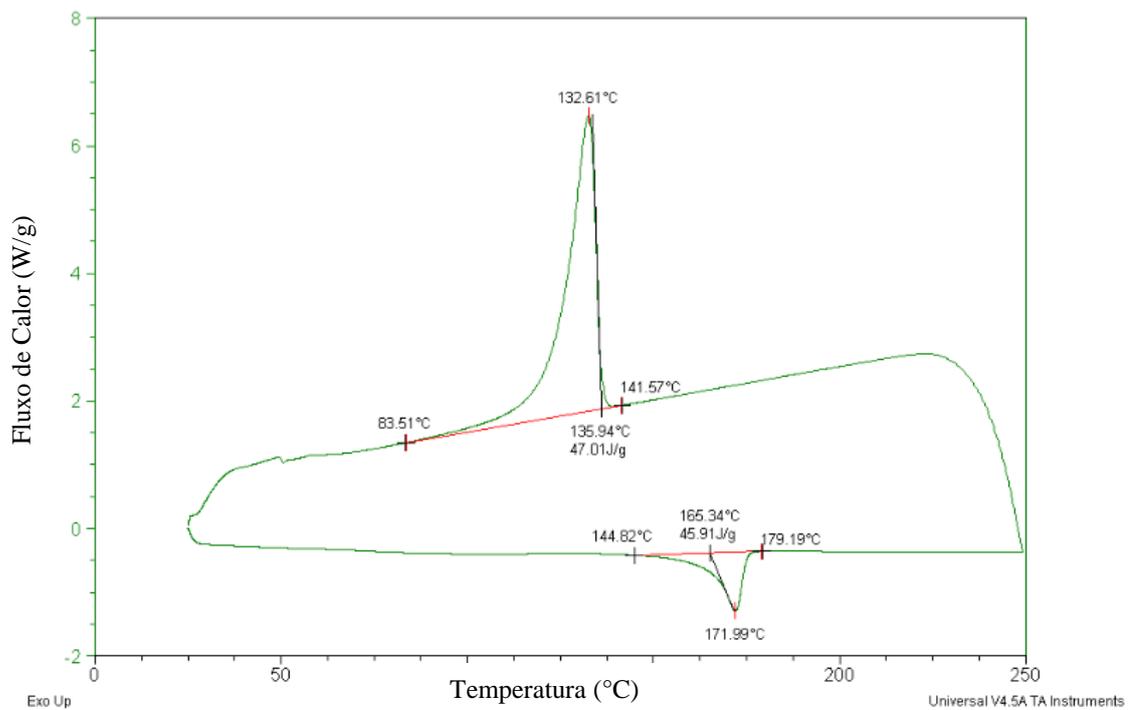
Fonte: MARQUES, 2015

Figura 30 – Termograma de DSC da membrana PVDF/SPInd40-5



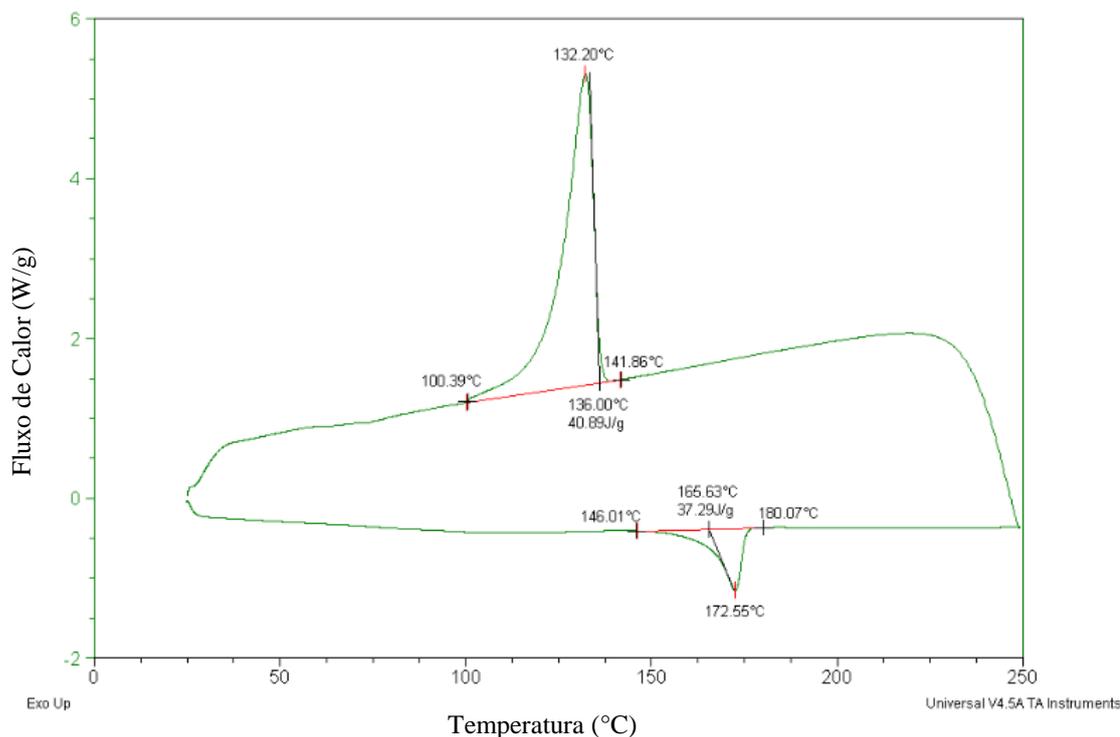
Fonte: MARQUES, 2015

Figura 31 – Termograma de DSC da membrana PVDF/SPInd40-15



Fonte: MARQUES, 2015

Figura 32 – Termograma de DSC da membrana PVDF/SPInd40-25



Fonte: MARQUES, 2015

A presença do SPInd pode afetar a cristalização do PVDF uma vez que é uma estrutura macromolecular mais rígida e favorecer a nucleação do PVDF. Se observa que o calor envolvido na cristalização e na fusão do PVDF diminui com o aumento de SPInd na mistura, conforme pode ser observado por comparação dos valores apresentados na Tabela 4. Assumindo que o calor de fusão (ΔH_m) do PVDF 100% cristalino é igual a 104,5 J/g [112], pode-se calcular a cristalinidade do PVDF através da área do pico de fusão. A adição de resina sulfonada pode ter efeito significativo na cristalinidade, diminuindo a resistência mecânica das membranas à medida que a concentração de resina for aumentada.

Tabela 4 - Temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c), calor de fusão (ΔH_m) e cristalinidade do PVDF e das membranas híbridas.

AMOSTRA	TEOR DE SPInd (%)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	CRISTALINIDADE (%)
PVDF	-	132,4	172,7	52,6	50,3
PVDF/SPInd40-5	5	133,4	173,1	53,5	53,9
PVDF/SPInd40-15	15	132,6	172,0	45,9	51,7
PVDF/SPInd40-25	25	132,2	172,7	37,3	47,6

5.3.3 Capacidade de absorção de água

O inchamento das membranas devido à absorção de água pode ter efeito ou ser relacionado à sua integridade mecânica, sendo que um conteúdo de água excessivo pode levar a variações dimensionais e falha mecânica. A capacidade de absorção de água de uma membrana influencia não somente sua estabilidade dimensional, como também sua seletividade e resistência ao transporte iônico. Assim, a estabilidade dimensional de uma membrana será tanto maior, quanto menor for a afinidade do polímero pela água. No entanto, é importante lembrar que quanto maior for a afinidade do polímero pela água, menor será a resistência ao transporte de íons [113-115]. Para a membrana Nafion a absorção de água é em torno de 27% [54]. A capacidade de absorção de água das membranas está diretamente relacionada ao equilíbrio entre: 1) a pressão osmótica que conduz a diluição das espécies iônicas; 2) a energia interfacial polímero-água; 3) a deformação elástica das cadeias poliméricas de maneira a acomodar os grupos iônicos na interface polímero-água [116]. A cristalinidade limita a expansão e garante a estabilidade mecânica do filme, portanto para o agregado iônico expandir e absorver água, a expansão deve superar a energia elástica das cadeias poliméricas, sendo essa energia maior quando o material possui maior número de cristalitos [117]. Os filmes de PSU/SPInd e PVDF/SPInd foram avaliados com relação ao seu grau de inchamento a frio após 24 h e temperatura ambiente, quente após 1 hora a 100°C e espessura, como pode ser visto na Tabela 5 para os filmes com diferentes composições de SPInd.

Tabela 5 - Grau de inchamento em água e espessura das membranas.

AMOSTRA	SPInd (%)	ESPESSURA (mm)	INCHAMENTO (%)	INCHAMENTO A QUENTE (%)
PSU	-	0,24	2,03	2,65
PSU/SPInd35-5	5	0,29	1,28	2,41
PSU/SPInd35-10	10	0,27	0,84	2,22
PSU/SPInd35-15	15	0,23	0,78	2,10
PSU/SPInd35-20	20	0,25	0,73	1,70
PSU/SPInd35-25	25	0,26	0,69	1,50
PVDF	-	0,22	0,77	0,23
PVDF/SPInd40-5	5	0,21	0,82	0,71
PVDF/SPInd40-15	15	0,25	1,21	0,81
PVDF/SPInd40-25	25	0,21	1,34	1,10

Os filmes de PSU/SPInd foram avaliados com relação ao grau de inchamento a frio (T.A.) e a quente (100°C), onde se observa que à medida que aumenta a quantidade de resina sulfonada, diminui o inchamento, provavelmente a explicação esteja relacionada com a falha na homogeneidade e compatibilidade desta blenda.

Na série das membranas PVDF/SPInd se observa que à medida que diminui a quantidade de resina sulfonada, diminui o grau de inchamento devido à estabilidade hidrolítica e cristalinidade da matriz polimérica de PVDF. Neste caso, a homogeneidade/compatibilidade das membranas foi mais satisfatória como pode ser visto na Figura 21. A este tipo de material pode-se aplicar um modelo onde os grupamentos HSO_3^- formam sítios hidrofílicos chamados de “clusters” ligados por canais na matriz polimérica hidrofóbica [54]; no caso de temperatura e grau de sulfonação elevados, os grupos sulfônicos dispersos formam domínios de íons que são hidrofílicos e são predominantemente responsáveis pela absorção de água por onde ocorre o transporte de íons, pois a condutividade protônica é muito dependente dos domínios hidratados [114, 115].

5.3.4 Capacidade de troca iônica

A Tabela 6 apresenta os valores de IEC (meq/g) a 25°C, a espessura e o percentual das membranas híbridas. As capacidades de troca iônica das membranas híbridas foram obtidas pela Eq. 9, a qual considera a substituição do próton do grupo sulfônico ($-\text{SO}_2\text{O}^-\text{H}$), ionizável em meio aquoso por Na^+ , quando a membrana é imersa em solução aquosa de NaCl.

Tabela 6 - Capacidade de troca iônica (IEC) em função do percentual de SPInd nas membranas híbridas PSU/SPInd e PVDF/SPInd

AMOSTRA	ESP. (mm)	SPInd (%)	IEC (meq/g)
Nafion 117	0,25	-	0,91
PSU/SPInd35-5	0,29	5	0,04
PSU/SPInd35-10	0,27	10	0,09
PSU/SPInd35-15	0,23	15	0,12
PSU/SPInd35-20	0,25	20	0,16
PSU/SPInd35-25	0,26	25	0,22
PVDF/SPInd40-5	0,21	5	0,05
PVDF/SPInd40-15	0,25	15	0,15
PVDF/SPInd40-25	0,21	25	0,36

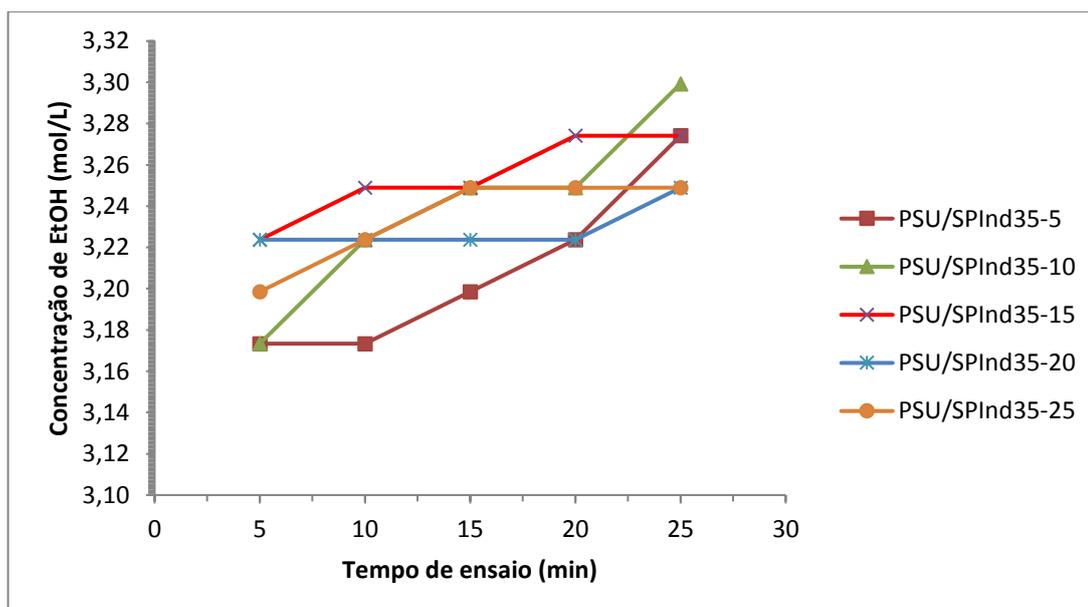
Os valores de IEC são muitos baixos quando comparados com o valor da membrana Nafion. No entanto, esses resultados estão coerentes, pois as membranas híbridas produzidas também apresentaram resultados inferiores para a absorção de água. Apesar dos valores baixos de IEC, observa-se que à medida que o percentual de resina sulfonada (SPInd) na matriz aumenta, aumenta também a troca iônica das mesmas.

A capacidade de troca iônica (IEC) das membranas está diretamente relacionada com a quantidade de grupos ácido-sulfônicos, presentes na matriz polimérica e, portanto, é uma aproximação indireta e confiável da condutividade de prótons conforme já discutido por Smitha e colab. [118]. Indica o teor de grupos ácidos presentes no polímero, os quais são responsáveis pela condução de íons na membrana híbrida, ou seja, quanto maior o grau de sulfonação do polímero funcionalizado ou quanto maior conteúdo do polímero funcionalizado na blenda, tanto maior serão os valores de IEC. A capacidade de troca iônica para a membrana Nafion 117 é em torno de 0,91 meq/g [70].

5.3.5 Permeabilidade

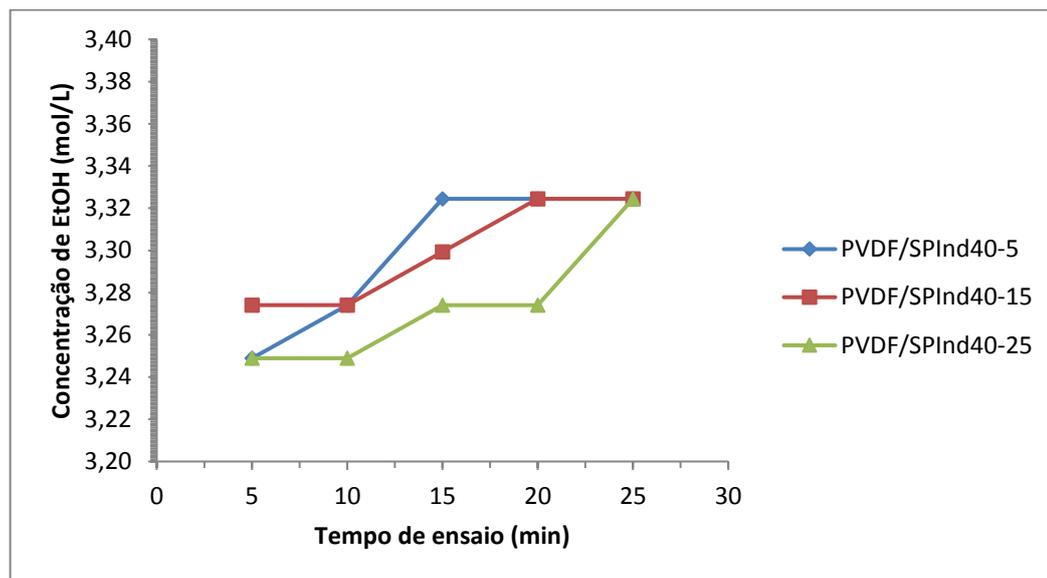
As Figuras 33 e 34 apresentam a concentração de etanol, determinada a partir do índice de refração da solução, versus o tempo de ensaio para as membranas híbridas de PSU/SPInd e PVDF/SPInd, respectivamente.

Figura 33 - Concentração de etanol versus tempo de ensaio das membranas PSU/SPInd35



Fonte: MARQUES, 2015

Figura 34 - Concentração de etanol versus tempo de ensaio das membranas PVDF/SPInd40



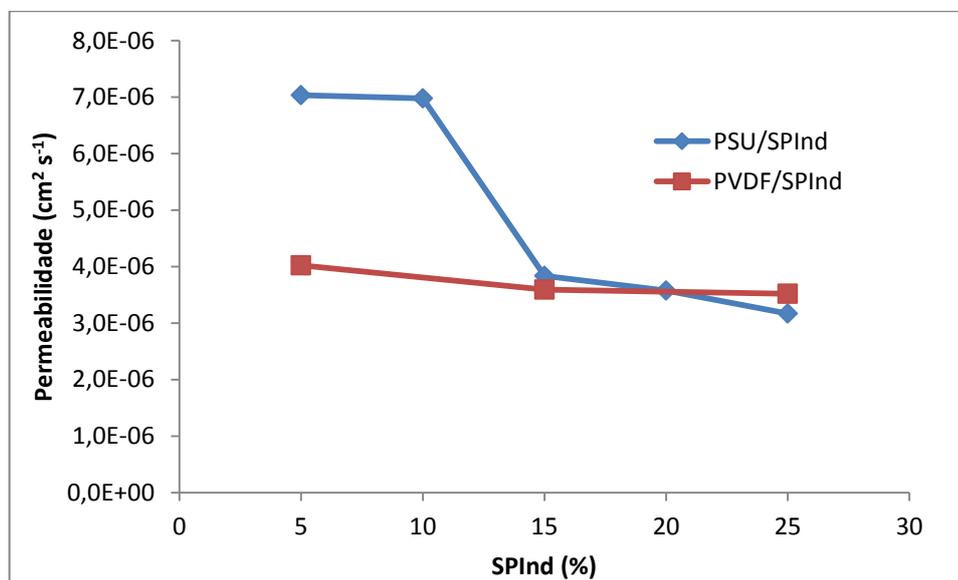
Fonte: MARQUES, 2015

As membranas híbridas PSU/SPInd e PVDF/SPInd obtidas com diferentes concentrações de SPInd foram avaliadas quanto à permeabilidade ao etanol, utilizando-se a célula de permeabilidade descrita no item 4.5.5, tendo em vista a possibilidade do uso de metanol e etanol como combustíveis alternativos ao uso de hidrogênio puro na PEMFC. Os valores obtidos de índice de refração (IR) das amostras por refratometria foram inseridos na curva padrão de etanol para a determinação das concentrações.

A determinação da inclinação (m) da variação dos pontos nas Fig. 34 e 35, permite avaliar a permeabilidade P da membrana conforme a Eq. 17. Os valores de permeabilidade relacionados ao teor de resina sulfonada nas membranas híbridas podem ser observados na Figura 35. A permeabilidade ao etanol diminui em todas as membranas híbridas à medida que aumenta a concentração de SPInd nas misturas, sendo em torno de 45% nas membranas PSU/SPInd, considerando o valor máximo $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e em torno de 12% nas membranas PVDF/SPInd, considerando o valor máximo $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. O decréscimo da permeabilidade é muito mais acentuado nas membranas de PSU/SPInd, provavelmente relacionada com o confinamento da água/etanol que é mais forte nos canais estreitos dos polímeros aromáticos, resultando assim significativa diminuição na permeação. A alta permeação do combustível através das membranas reduz significativamente a eficiência e desempenho da célula, e assim impede o desenvolvimento comercial destas membranas para aplicação em células a combustível. A permeação do combustível é ditada pela membrana eletrólito polimérica, que é

usada para proporcionar a condução de prótons a partir do ânodo para o cátodo e a eficaz separação dos reagentes no ânodo (etanol) e cátodo (oxigênio) [119].

Figura 35 - Permeabilidade a etanol em função do teor de SPInd nas membranas híbridas.



Fonte: MARQUES, 2015

Tentativas para redução da permeabilidade do combustível nas membranas polímero eletrólito tem sido feita pela modificação da superfície da membrana e controle do tamanho dos canais de condução de prótons (ex: copolímeros em bloco diferentes e ligações transversais); introdução de cargas inorgânicos em membrans compósitos [120]. No caso das membranas desenvolvidas neste estudo, a permeabilidade em todas as amostras sofreu decréscimo quando a concentração da resina sulfonada foi aumentada. Este fato contraria a literatura que diz que quando uma membrana sulfonada está em meio aquoso, prótons podem ser incorporados ao longo desta e formar um complexo com as moléculas de água ((H₂O)_nH⁺). Os grupos ácidos sulfônicos criam um caminho efetivo ao transporte de íons e as moléculas de metanol/etanol podem também passar através deste caminho. Deste modo, a presença de grupos sulfônicos parece ter uma relação direta com a condutividade e a permeabilidade [48]. No caso específico deste estudo pode-se considerar então a possibilidade de a resina sulfonada inserida na matriz polimérica estar desempenhando o papel de bloqueador dos canais de transporte, fazendo assim com que a permeabilidade seja reduzida. Nesta situação então as membranas desenvolvidas neste estudo podem ser encaradas como um compósito condutor que proporciona a redução da permeabilidade, mas ao mesmo tempo pode sofrer perdas na condutividade devido à redução de água dentro da membrana.

5.3.6 Avaliação da condutividade iônica

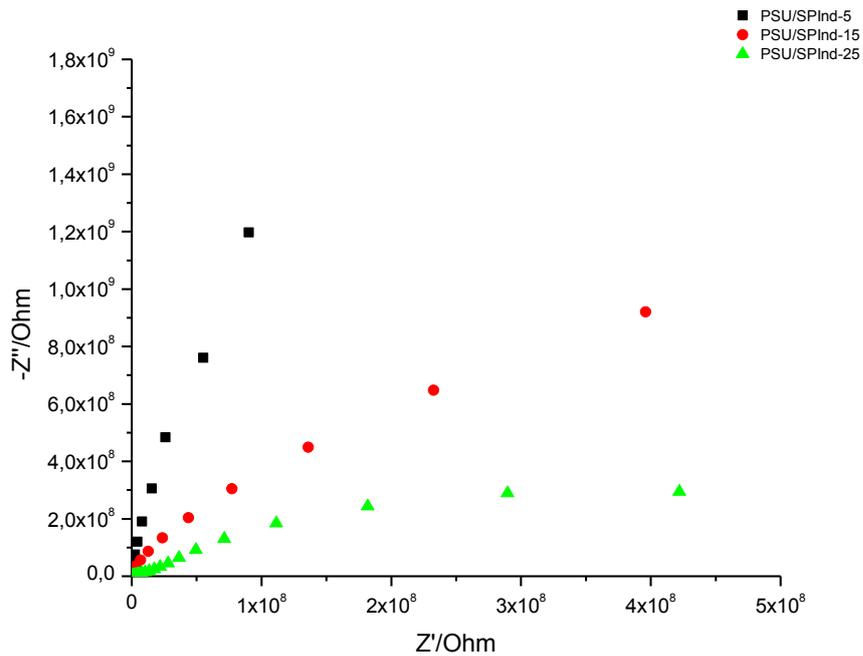
As medidas de espectroscopia de impedância das membranas foram realizadas em condição anidra e os resultados comparados com os obtidos para membrana Nafion sob as mesmas condições. As membranas analisadas por EIS foram as PSU/SPInd e PVDF/SPInd com 5, 15 e 25% de SPInd. Os dados de resistências extraídos dos diagramas Nyquist obtidos com a análise de espectroscopia de impedância eletroquímica foram aplicados na Eq. 10 para determinar a condutividade protônica e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de resistência (R) e condutividade (σ) das membranas por EIS.

Membrana	Composição de SPInd (% em peso)	R (Ω)	σ (S cm ⁻¹)
PSU/SPInd35-5	5	2,98x10 ⁸	4,53x10 ⁻¹¹
PSU/SPInd35-15	15	2,76x10 ⁷	3,78x10 ⁻¹⁰
PSU/SPInd35-25	25	8,91x10 ⁶	1,22x10 ⁻⁹
PVDF/SPInd40-5	5	9,52x10 ⁶	1,05x10 ⁻⁹
PVDF/SPInd40-15	15	2,76x10 ⁶	3,94x10 ⁻⁹
PVDF/SPInd40-25	25	5,87x10 ⁵	1,63x10 ⁻⁸
Nafion 117 Comercial	-	-	5,21x10 ⁻⁷ [103]

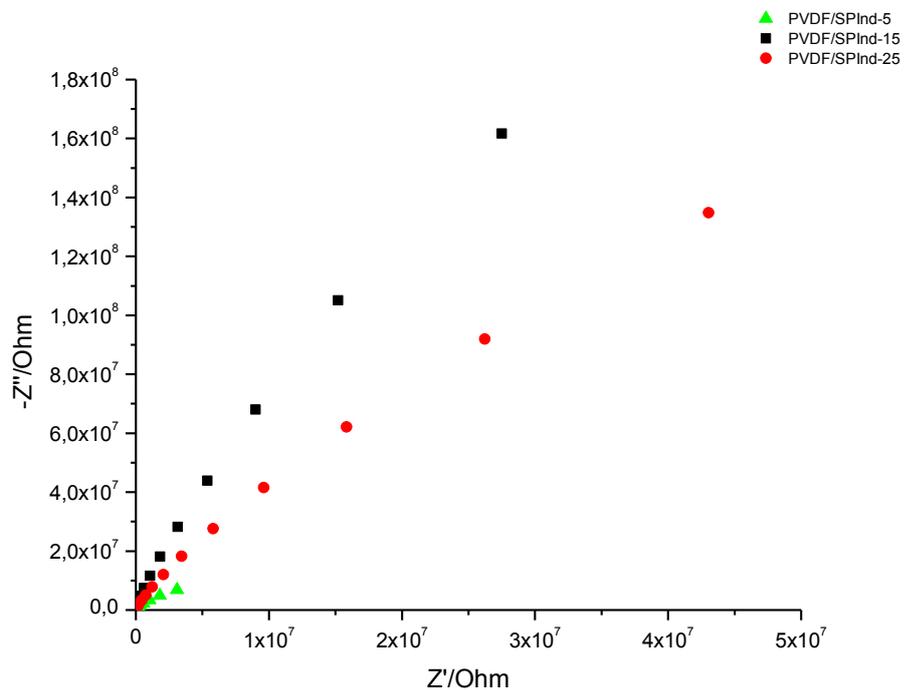
O aumento da razão de PSU e PVDF nos filmes provoca um aumento na resistência, que pode ser observado pelos diagramas de Nyquist apresentados nas Figuras 36 e 37, respectivamente. O arco formado aumenta consideravelmente em frequências maiores, e como pode ser visto, as membranas híbridas que apresentaram maior condutividade protônica foram às produzidas com maior percentual de resina sulfonada (SPInd). A presença tanto de PSU como de PVDF nas misturas afeta a condutividade dos filmes e, por consequência, a eficiência destes como membranas. É possível observar também que as membranas produzidas com PVDF apresentaram valores de condutividade ligeiramente maiores que as membranas produzidas com PSU. No entanto, todos os resultados de condutividade ficaram abaixo da membrana Nafion 117 comercial que é de 5,21x10⁻⁷ S.cm⁻¹, obtida nas mesmas condições experimentais [103].

Figura 36 - Diagrama de Nyquist para as membranas PSU/SPInd anidras.



Fonte: MARQUES, 2015

Figura 37 - Diagrama de Nyquist para as membranas PVDF/SPInd anidras.



Fonte: MARQUES, 2015

5.4 MEMBRANAS HÍBRIDAS À BASE DE NAFION E SPIND

A Figura 38 mostra as membranas de Nafion com SPInd após finalização do processo de preparação por *casting*, no qual foi usado o solvente de dissolução DMAc, secagem em estufa a vácuo e posterior recozimento (*annealing*) por 2h a 140 °C. A Figura 39 mostra as

mesmas membranas após o tratamento de ativação com água deionizada e soluções de H_2O_2 3% e H_2SO_4 0,5M à 80 °C.

Figura 38 - Imagem fotográfica das membranas de Nafion com SPInd após recozimento.

		
Nafion/SPInd35-10	Nafion/SPInd35-15	Nafion/SPInd35-20
		
Nafion/SPInd45-10	Nafion/SPInd45-15	Nafion/SPInd45-20
90/10	85/15	80/20
Após o processo de recozimento		

Fonte: MARQUES, 2015

Figura 39 - Imagem fotográfica das membranas de Nafion com SPInd após ativação.

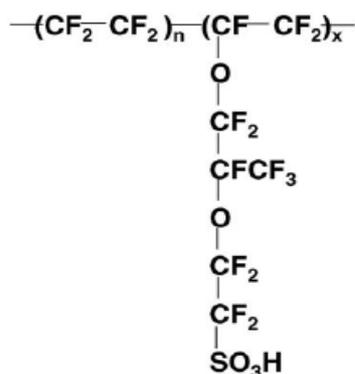
		
Nafion/SPInd35-10	Nafion/SPInd35-15	Nafion/SPInd35-20
		
Nafion/SPInd45-10	Nafion/SPInd45-15	Nafion/SPInd45-20
90/10	85/15	80/20
Após o tratamento de ativação.		

Fonte: MARQUES, 2015

5.4.1 Caracterização estrutural das membranas

O polímero poli(indeno) tem uma unidade estrutural repetitiva composta com anel de cinco laterais e um anel aromático ligado a ele, que pode ser facilmente submetido a uma reação de substituição electrofílica com a inserção de grupos de ácido sulfônico (-SO₃H) na cadeia de polímero. O poli(indeno) sulfonado obtido a partir da sulfonação de PInd com ácido clorossulfônico apresenta alguns atributos, tais como uma boa processabilidade, estabilidade térmica de até 200 ° C e a condutividade dos prótons que pode ser controlada pelo grau de sulfonação [99]; porém é um polímero rígido e quebradiço e por isso necessita de uma mistura com matriz polimérica de alto peso molecular, neste caso a Nafion, para uma obtenção de melhores propriedades mecânicas. A Figura 40 mostra a estrutura química do mero da Nafion [128]. As membranas de Nafion com 10, 15 ou 20% de SPInd foram obtidas pelo do processo de dissolução em DMAc. Amostras SPInd com GS de 35 ou 45% (SPInd35 e SPInd45, respectivamente), que são insolúveis em água e solúveis em DMAc, foram usadas para preparar as membranas híbridas Nafion/SPInd. Amostras SPInd com GS mais elevado que 50% são solúveis em água e, assim não são aplicáveis para utilização na preparação de membranas para FC.

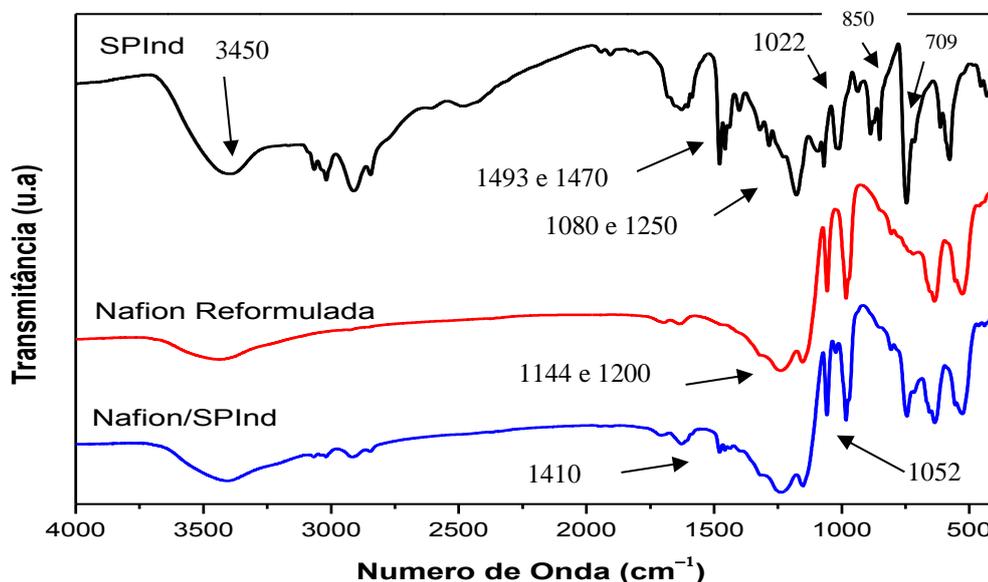
Figura 40 - Representação da estrutura do mero da Nafion [128]



A Figura 41 mostra o espectro de FT-IR para o SPInd35, a membrana Nafion e a membrana Nafion/SPInd35. Todos os espectros mostram uma banda larga a 3450cm⁻¹ decorrente da vibração de -OH dos grupos -SO₃H [121]. Observou-se que no espectro do SPInd a banda referente a ligação C-C do anel aromático divide-se em dois picos, em 1493 cm⁻¹ e 1470 cm⁻¹, devido à sulfonação do anel. O pico de absorção a 1022 cm⁻¹ está associado com a vibração dos alongamentos da ligação S=O. Os picos de absorção a 1080 cm⁻¹ e 1250 cm⁻¹ estão associados com a vibração de alongamento da ligação simétrica O=S=O, e a vibração do

estiramento assimétrico dos grupos sulfônicos, respectivamente. A absorção a 1650 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento na cadeia principal da banda da carbonila [57, 122].

Figura 41 - Espectro de FTIR das membranas de SPInd, Nafion e Nafion/SPInd



Fonte: MARQUES, 2015

O espectro mostra também picos a 1200 cm^{-1} e 1144 cm^{-1} associados com as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do F-C-F, respectivamente. As bandas a 1410 cm^{-1} , 850 e 709 cm^{-1} correspondem aos alongamentos S=O, S-OH e S-O do grupo SO_3H e a banda em 1052 cm^{-1} está relacionado com a vibração do alongamento simétrico SO_3^- [122,123].

5.4.2 Estabilidade Térmica

Na investigação da estabilidade térmica das membranas Nafion e híbridas Nafion/SPInd por TGA verifica-se que há uma modificação nas curvas TG/DTG das membranas híbridas (Figura 42a e b e Figura 43a e b) devido à incorporação de SPInd levando a uma temperatura de degradação máxima inferior. A degradação térmica das membranas sob fluxo de N_2 ocorreu em três etapas de temperatura distintas: (I) 25 a 200 °C devido a uma perda gradual de água; (II) 200 a 400 °C , devido ao processo de dessulfonação e decomposição da cadeia lateral; e (III) 400 a 580 °C , devido à degradação da cadeia principal de tetrafluoroetileno e SPInd. No segundo caso observado para as membranas híbridas, a perda de massa elevada é uma consequência da elevada concentração de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ na mistura [54, 124, 125]. Os valores relativos a temperatura de taxa de degradação máxima (T_{max}), perda de massa e resíduo a

800°C das membranas podem ser observados comparativamente na Tabela 8. O teor de água das membranas depende da absorção de água e da água ligada retida nela. A perda de massa de água das membranas misturadas com Nafion manteve-se na mesma ordem de grandeza, já que anteriormente as análises foram aquecidas em um forno a 110°C durante 3 h.

Figura 42 – Termogramas de TG (a) e DTG (b) das membranas Nafion e Nafion/SPInd35

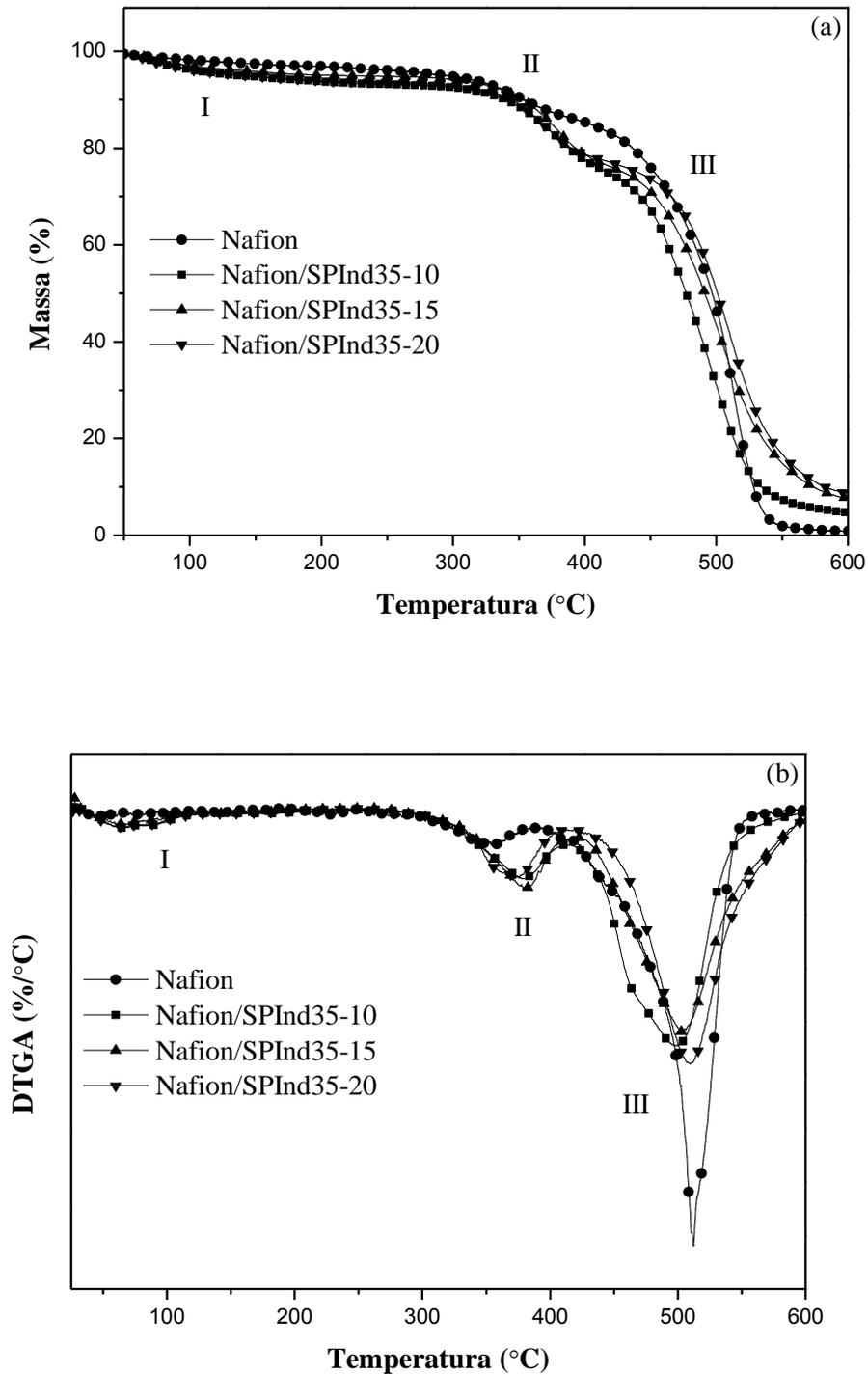
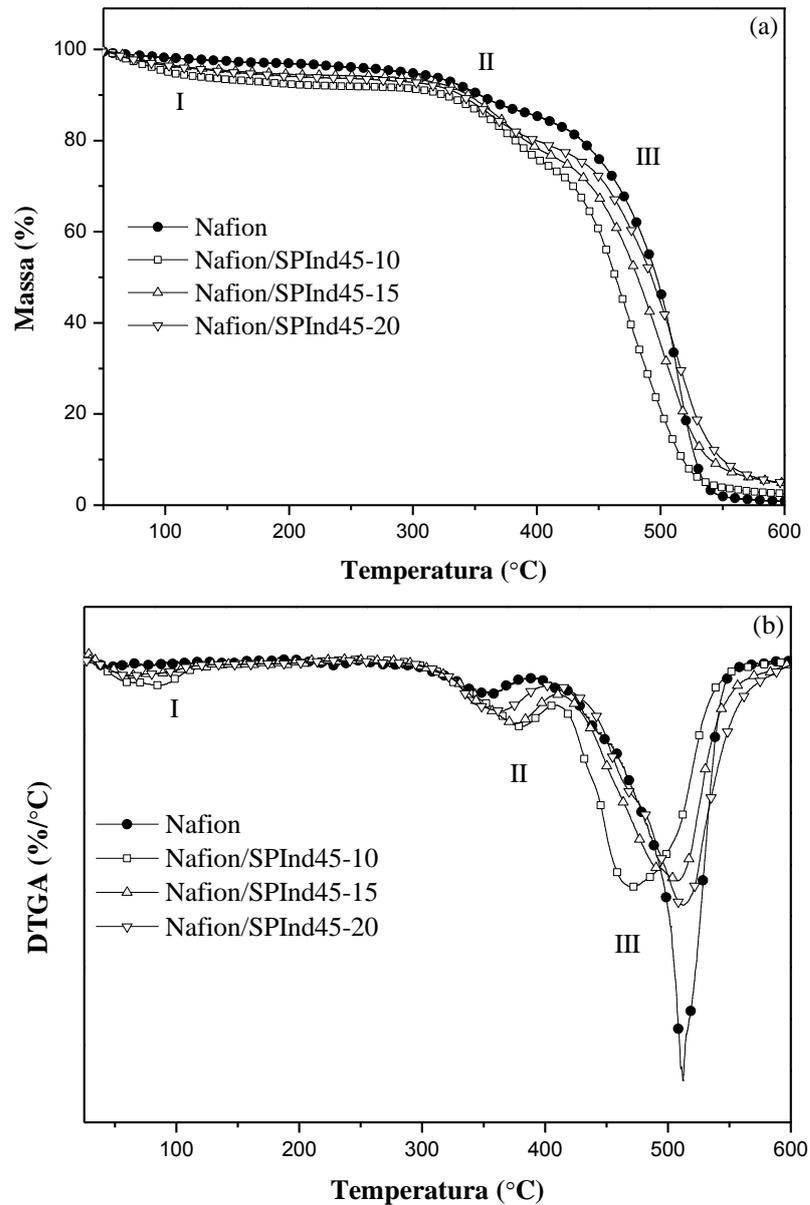


Figura 43 – Termogramas de TG (a) e DTG (b) das membranas Nafion e Nafion/SPInd45



Fonte: MARQUES, 2015

O teor de água nas membranas Nafion/SPInd é maior do que na Nafion devido a um maior teor de grupo $-SO_3H$ na membrana. O teor de água das membranas de Nafion e híbridas, secando-se sob as mesmas condições, permaneceu inalterado (4,5%), independentemente do conteúdo SPInd. A maior perda de massa de água e consequente baixo resíduo a 800 °C da membrana Nafion/SPInd45-10 revela que esta membrana difere das outras amostras quanto ao processo de secagem que pode ser devido a uma amostra não homogênea. A alta perda de massa no segundo evento indica que as membranas híbridas têm uma concentração mais elevada de grupos $-SO_3H$, que podem contribuir positivamente na condutividade de prótons através da membrana. No intervalo III, a menor perda de massa das membranas misturadas é porque o

SPInd possui uma cadeia principal de hidrocarbonetos aromáticos que sofre carbonização durante a decomposição dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. Este processo é corroborado por um teor de resíduos mais elevado a 800°C . No caso da membrana de Nafion, no último evento, a maior perda de massa corresponde à completa oxidação/degradação de fluorcarbono da cadeia principal da Nafion, uma vez que a quantidade de resíduo é baixa (0,6%). Por outro lado, a oxidação/degradação da cadeia principal de SPInd foi incompleta, uma vez que a quantidade de resíduo para as membranas híbridas foi elevada a 800°C . O comportamento de degradação térmica do SPInd têm sido investigado [99], devido à estrutura da cadeia principal cíclica, à altas temperaturas o anel sofre uma condensação e carbonização resultando numa elevada quantidade de resíduo.

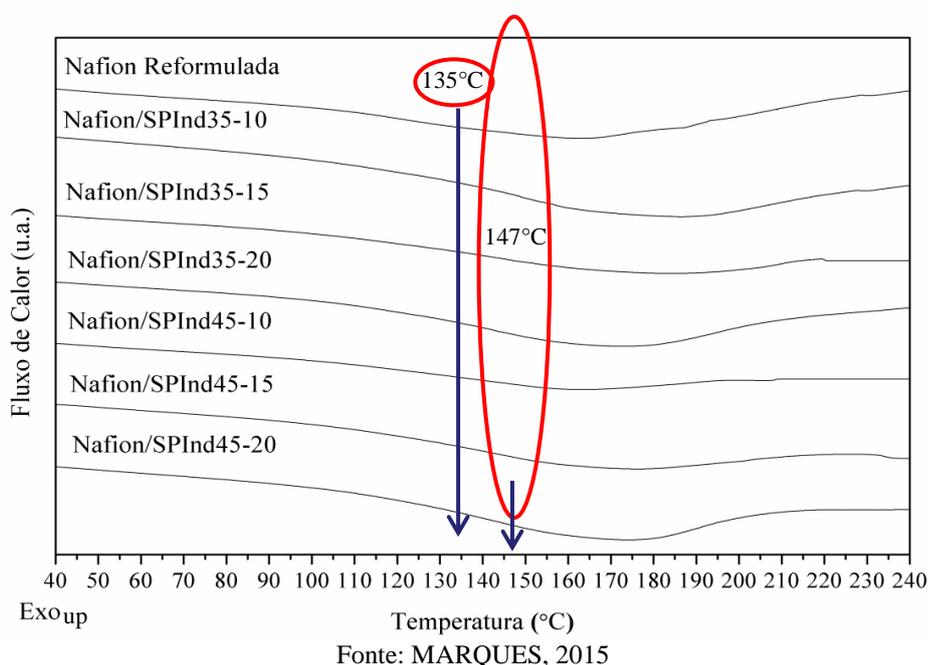
Tabela 8 – Temperaturas de degradação ($T_{\text{máx}}$) e perda de massa, e resíduo a 800°C das membranas Nafion e híbridas Nafion/SPInd

Amostra	1° Evento:		2° Evento:		3° Evento:		Resíduo a 800°C
	$T < 200^\circ\text{C}$		200 a 400°C		400 a 580°C		
	$T_{\text{máx}}$	Perda de Massa	$T_{\text{máx}}$	Perda de Massa	$T_{\text{máx}}$	Perda de Massa	
	($^\circ\text{C}$)	(%)	($^\circ\text{C}$)	(%)	($^\circ\text{C}$)	(%)	(%)
Nafion	NOb.	1,6	350	10,4	512	87,5	0,6
Nafion/SPInd35-10	86	4,6	379	20,5	498	70,2	4,7
Nafion/SPInd35-15	85	4,0	379	20,4	504	70,0	5,6
Nafion/SPInd35-20	85	4,9	370	18,2	509	69,3	7,6
Nafion/SPInd45-10	85	6,5	380	19,9	472	71,1	2,5
Nafion/SPInd45-15	87	4,4	376	19,4	506	71,9	4,3
Nafion/SPInd45-20	82	4,5	362	16,5	512	73,7	5,3

A Figura 44 mostra as curvas endotérmicas de DSC da segunda corrida para a Nafion e as membranas híbridas. As curvas endotérmicas apresentam um pico largo muito curto, com o vértice em cerca de 160°C . Este pico endotérmico pode ser atribuído à água fortemente ligada nos grupos de ácido sulfônico $-\text{SO}_3\text{H}$ que não foi removido durante o tratamento térmico a 120°C (primeira corrida). Assim, as membranas possuem alguns grupos hidrofílicos altamente estáveis. O conteúdo de SPInd parece ter um efeito variável na temperatura do pico endotérmico, que pode resultar a partir de variações na secagem da amostra analisada. Observou-se que as membranas podem reter moléculas de água, mesmo quando mantida a temperaturas superiores a 100°C . Da mesma forma que o Nafion (ácido sulfônico perfluorado),

SPInd é um polímero com domínios hidrofóbicos e hidrofílicos, e quando estes dois polímeros são misturados as cadeias são reorganizadas de acordo com a afinidade dos domínios. A temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero Nafion é de cerca de 130°C [126, 127] e a T_g do SPInd é de aproximadamente 207°C [99]. A Figura 44 mostra que a T_g da Nafion é de cerca de 135°C e nas membranas híbridas, a T_g é aumentada em torno de 145°C , 147°C e 150°C para 10, 15 e 20% SPInd35, respectivamente, e em torno de 142°C , 145°C e 152°C para 10, 15 e 20% SPInd45, respectivamente.

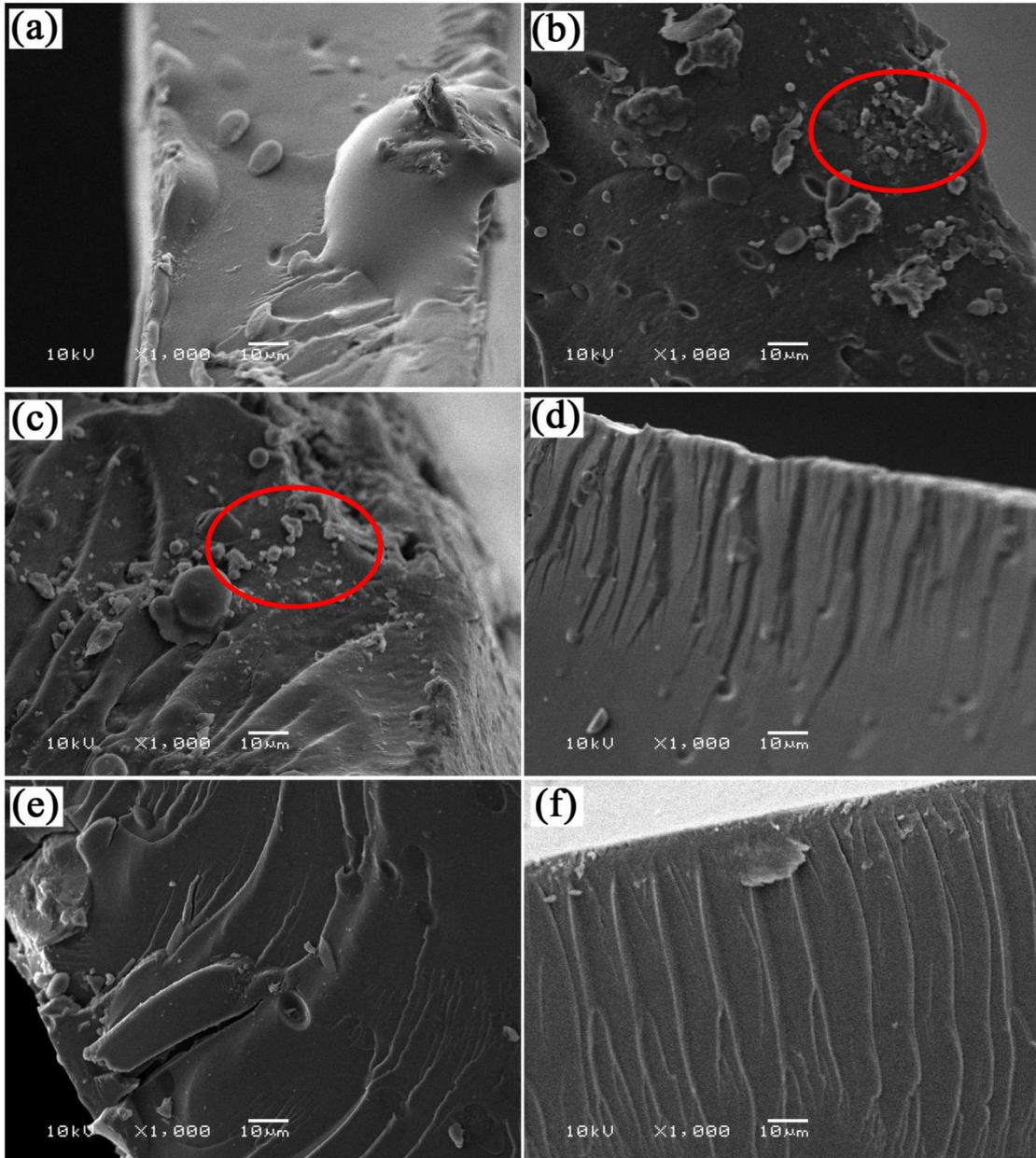
Figura 44 - Temperaturas de transição da Nafion e Nafion/SPInd



5.4.3 Análise das Membranas por MEV e DRX

A Figura 45 mostra imagens de MEV da superfície de fratura das membranas de Nafion/SPInd35 com 10 (a), 15 (b) e 20% (c) de SPInd, e das de Nafion/SPInd45 com 10 (d) e 15% (e) de SPInd; e Nafion (f). O desempenho da membrana é dependente da sua estrutura morfológica e segregação de fase hidrofílica e hidrofóbica, o que afeta fortemente a condutividade de prótons na membrana. Como pode ser visto na superfície das membranas fraturadas transversalmente das membranas híbridas de Nafion/SPInd35-15 e de Nafion/SPInd35-20 (Fig. 45 a e b) houve segregação de fase para a mistura com SPInd GS 35%. Também pode ser observado que os domínios parecidos com flocos (Figura 45 a-c) aumentaram com o aumento do teor SPInd na mistura.

Figura 45 - Imagens de MEV da superfície de fratura das membranas de Nafion/SPInd35 com 10 (a), 15 (b) e 20% (c) de SPInd; Nafion/SPInd45 com 10 (d) e 15% (e) de SPInd; e Nafion (f)

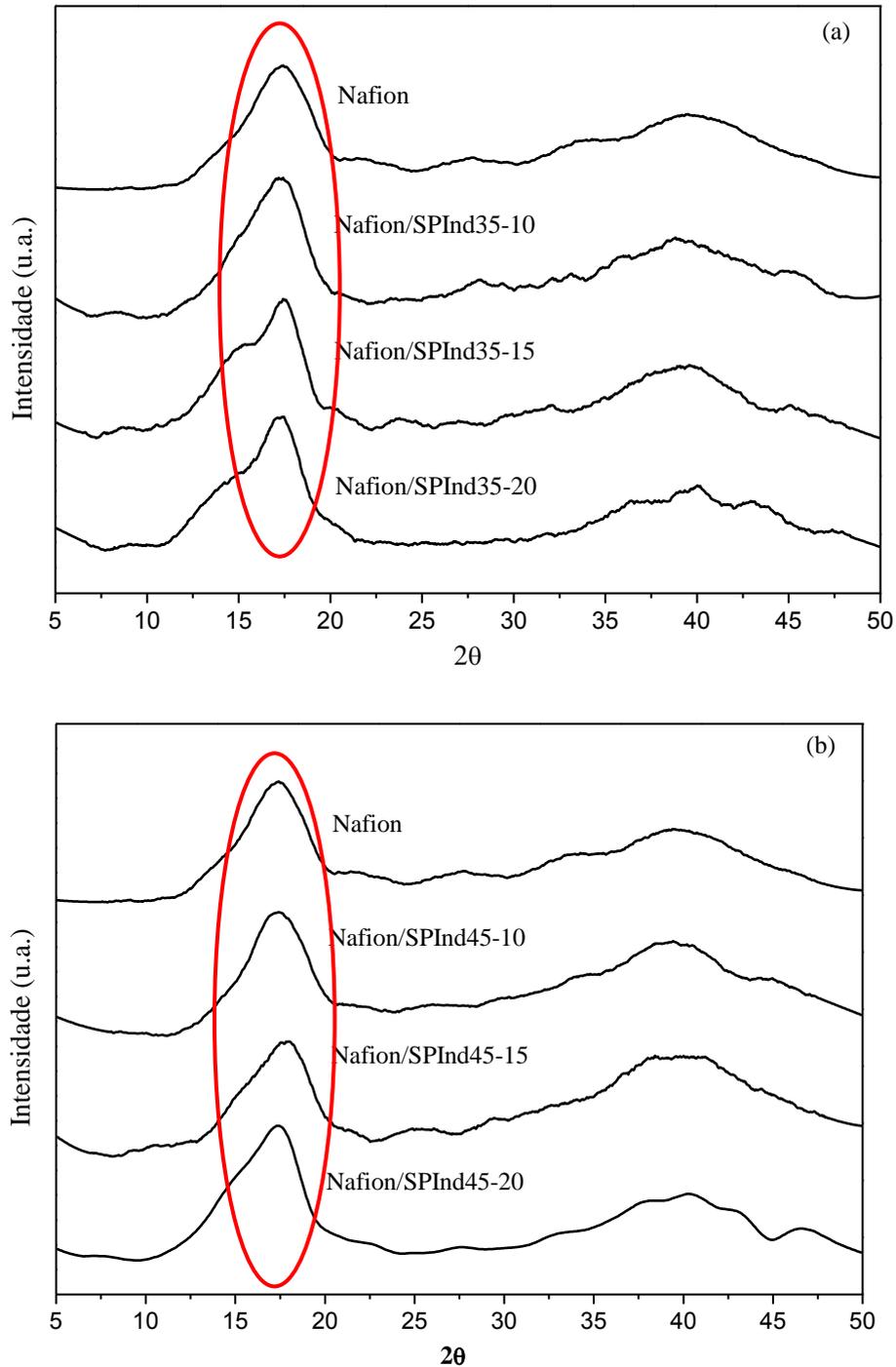


Fonte: MARQUES, 2015

A membrana híbrida mostra uma dispersão não homogênea das partículas SPInd na matriz Nafion com agregação devido às interações atrativas, grande área de superfície e superfície hidrofílica altamente energética do SPInd. Resultados semelhantes também foram observados por Treekamol e colab. para membranas compósitas Nafion/ODF-sílica [124]. A imagem da superfície da membrana contendo SPInd GS 45% (Figura 45 d e e) apresenta uma maior semelhança com a imagem da Nafion (Figura 45 f). Assim, o SPInd GS 45% parece ser mais compatível com o polímero perfluorsulfonado.

A Figura 46 mostram os espectros de difração de raios X para as membranas híbridas Nafion/SPInd e Nafion, respectivamente. Tanto a Nafion como suas membranas híbridas apresentaram uma reflexão cristalina que foi sobreposta como um ombro sobre um grande halo amorfo.

Figura 46 - Espectros de DRX das membranas híbridas Nafion/SPInd35 (a) e Nafion/SPInd45 (b).



Fonte: MARQUES, 2015

A Nafion é produzida a partir dos copolímeros de monômeros de ácido perfluoro sulfônico de longa ramificação (PFSA) e longas sequências de tetrafluoroetileno que podem cristalizar e que apresenta uma reflexão de DRX fraca em $2\theta = 18^\circ$, devido ao (1 0 0) plano da estrutura cristalina do tetrafluoroetileno, enquanto o SPInd é um polímero amorfo. O pico a $2\theta = 39^\circ$ é da ordem da distância entre as unidades de vizinho mais próximo CF_2 [54, 128]. Para as membranas híbridas, a largura total à meia altura foi reduzida com o aumento do teor de SPInd, devido ao grau de perfeição dos cristalitos que melhorou gradualmente [129].

Os padrões de DRX de pequeno ângulo da Nafion e dos compósitos (Figura 46 a e b) mostram que a estrutura nas membranas foi ligeiramente alterada pela introdução de SPInd. O deslocamento no pico para um ângulo 2θ mais elevado indica que o espaçamento Inter planar na membrana compósita foi reduzido com a introdução do SPInd em relação à Nafion. Aplicando a lei de Bragg ($\lambda=2d \sin \theta$), estimou-se que a distância entre os planos da Nafion (0.520 nm) foi ligeiramente reduzida para 0,506 nm e 0.499 nm para Nafion/SPInd35 e Nafion/SPInd45, respectivamente. Uma tendência semelhante foi observada por Rhee e colaboradores para membranas compósitas Nafion/montmorilonita sulfonada [120].

5.4.4 Capacidade de absorção de água e de troca iônica (IEC)

A Tabela 9 mostra a absorção de água das membranas híbridas Nafion/SPInd, com 10 a 20% de SPInd e GS de 35 e 45%, após imersão em água à temperatura ambiente e com aumento gradativo da temperatura (30 a 90°C). O SPInd aumentou a captação de água da membrana, em relação à membrana Nafion e, a absorção de água foi ligeiramente mais elevada para SPInd35.

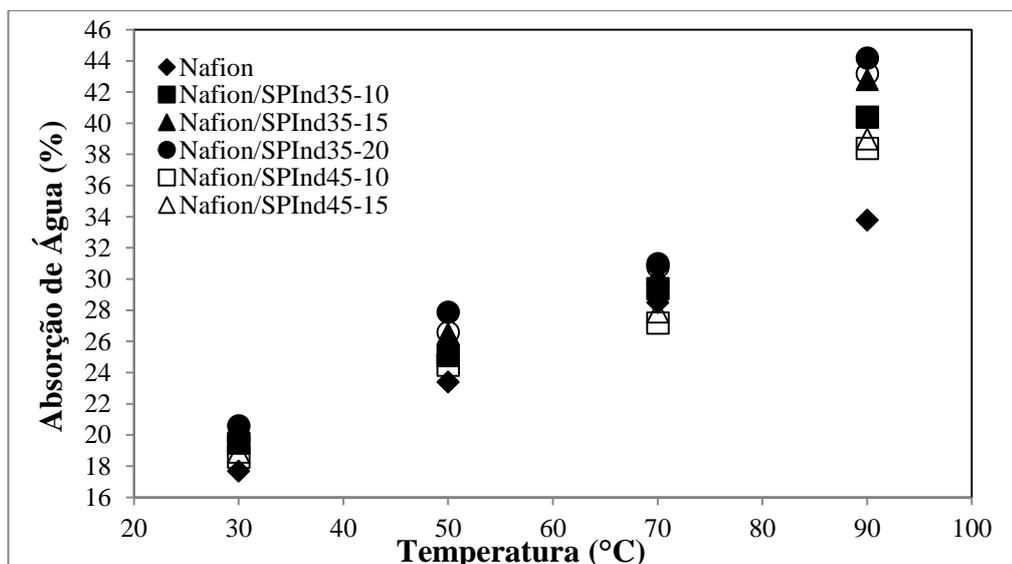
Tabela 9 - Capacidade de troca iônica (IEC) e absorção de água das membranas Nafion/SPInd

Amostras	IEC (meq.g ⁻¹)	Absorção de água (%)				
		T.A.	30°C	50°C	70°C	90°C
Nafion	0,93	15,9	17,7	23,4	28,5	33,8
Nafion/SPInd35-10	0,92	18,7	19,5	25,1	29,4	40,4
Nafion/SPInd35-15	1,00	20,0	20,2	26,5	30,3	42,8
Nafion/SPInd35-20	1,05	20,6	20,6	27,9	31,0	44,2
Nafion/SPInd45-10	1,00	18,4	18,6	24,5	27,2	38,4
Nafion/SPInd45-15	1,05	18,6	18,9	25,8	27,9	39,0
Nafion/SPInd45-20	1,10	19,3	19,8	26,6	30,8	43,2

O transporte dos prótons envolve a troca química através de um mecanismo de reorganização da rede de hidrogênio ligado da água, o que parece fornecer difusividade iônica suficiente [131]. O SPInd aumentou o teor $-SO_3H$ nas membranas híbridas e alterou o volume do canal hidrofílico e o tamanho dos domínios iônicos na microestrutura [132]. Considerando que o grau de sulfonação (GS) de 45% foi determinante para uma morfologia mais parecida com o Nafion, GS de 35% ou 45% não teve significância na absorção de água à temperatura ambiente. A absorção de água desempenha um papel importante no transporte de prótons e propriedades mecânicas de uma membrana de polímero (PEM) [130]. Em temperaturas abaixo de 100 °C, as moléculas de água facilitam o movimento de prótons através da membrana de PEM. Assim, certa quantidade de moléculas de água é necessária para manter um bom nível de condutividade de prótons. Por outro lado, o teor de água deve ser minimizado para garantir a baixa permeabilidade ao combustível. Por conseguinte, um nível apropriado de absorção de água é muito importante para o desempenho final da membrana. A presença de grupos ácidos sulfônicos ($-SO_3H$) faz com que a resina hidrocarbônica seja hidrofílica, devido à sua interação com moléculas de água através de ligações de hidrogênio intermoleculares.

A Figura 47 relaciona a absorção de água das membranas híbridas Nafion/SPInd em função da temperatura. Observou-se que quanto maior o teor SPInd maior foi a absorção de água, devido a um aumento no conteúdo $-SO_3H$ das membranas. A temperaturas de até 90°C, a absorção de água das membranas com SPInd35 e SPInd45 foi aumentada para 40-44% e 38-43%, respectivamente.

Figura 47 - Absorção de água das membranas híbridas Nafion/SPInd versus temperaturas



Fonte: MARQUES, 2015

Quando a temperatura e o grau de sulfonação são elevados, os grupos sulfônicos dispersos formam facilmente domínios hidrofílicos de íons, que retêm moléculas de água por ligação de hidrogênio, aumentando assim a absorção de água. À temperatura ambiente, a absorção de água das membranas híbridas foi 19-21%, em comparação com 16% para a Nafion. A 90 °C, todas as amostras apresentaram maior absorção de água em comparação com a temperatura ambiente. Em concordância com estes resultados, outros investigadores relataram que a absorção de água de membranas de Nafion aumenta com a temperatura, de 30 °C a 90 °C [36, 133, 134]. Amjadi et al. [135] relataram tendências semelhantes para a absorção de água de membranas compostas preparadas a partir de Nafion e SiO₂, isto é, um aumento com uma maior quantidade de partículas inorgânicas hidrofílicas na matriz de Nafion. Em polímeros amorfos, o volume livre tem grande influência no volume específico principalmente em temperaturas mais próximas e acima da transição de vítrea de polímero (T_g). Um volume livre maior permite maior absorção de água. A T_g do Nafion é de cerca de 120 °C e a T_g do SPInd está acima de 200 °C [96]. No estado do vidro, o volume livre permanece constante e aumenta à medida que a temperatura se aproxima do intervalo de T_g. O aumento da captação de água da Nafion com a temperatura é linear e é impulsionado pelo aumento da fração de volume livre ou volume específico abaixo da T_g. A absorção de água da combinação Nafion/SPInd, além da contribuição do volume livre de Nafion, é influenciada pela concentração de -SO₃H na membrana. Não há contribuição da fração de volume livre do SPInd, uma vez que a temperatura mais alta avaliada está bastante longe de sua T_g. Sabe-se que temperaturas mais elevadas facilitam o cruzamento do combustível através do volume livre de uma membrana. Assim, hipoteticamente, os domínios SPInd com alta T_g podem ajudar a diminuir o cruzamento na membrana Nafion/SPInd [132].

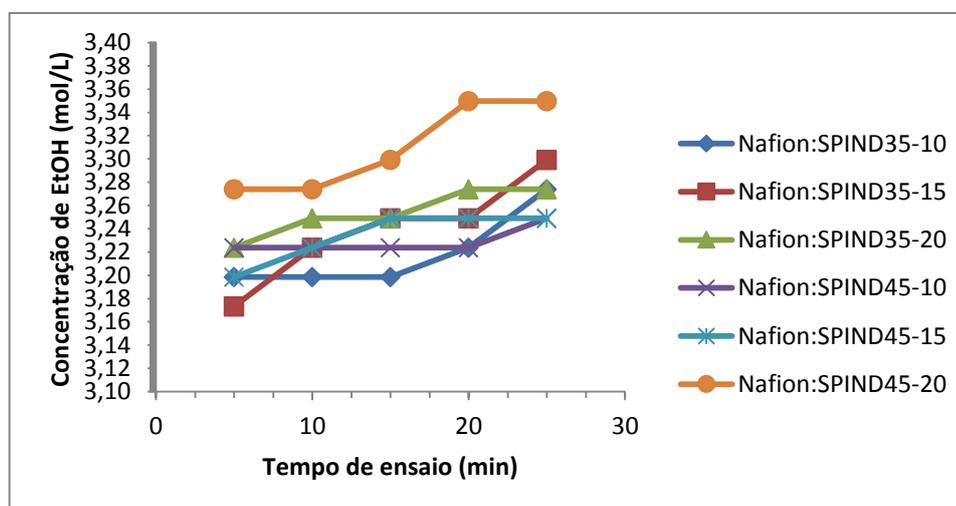
Os valores obtidos para a capacidade de troca iônica das membranas (IEC) como uma função da quantidade de SPInd podem ser vistos na Tabela 9. O valor de IEC para a membrana sem SPInd foi de 0,93 mequiv.g⁻¹ e aumentou com o aumento do teor SPInd. Além disso, as membranas de Nafion/SPInd mostraram valores mais elevados de IEC com GS crescentes (1,05 e 1,10 mequiv.g⁻¹ para Nafion/SPInd35-20 e Nafion/SPInd45-20, respectivamente). Isto pode ser atribuído ao fato de que os grupos de ácido sulfônico são hidrofílicos e, portanto, as membranas com maiores GS podem absorver mais água devido a um aumento da hidrofílicidade. No entanto, deve notar-se que o aumento da IEC para membranas com a mesma concentração de SPInd mas diferentes índices de GS não foi considerável, o que indica que a variação de 10% em GS não causou mudança na capacidade de troca iônica. À temperatura ambiente, a absorção de água para todas as membranas Nafion/SPInd foi inferior a 21%. Em

temperaturas elevadas, a mobilidade da cadeia do polímero e o volume livre para a adsorção de água aumentou, por conseguinte, a absorção de água foi aumentada. No entanto, todas as membranas Nafion/SPInd mantiveram as suas dimensões físicas. Deve-se notar que em comparação com a Nafion ($IEC = 0,93 \text{ mequiv.g}^{-1}$), que mostrou uma absorção de água de 17,4%, à temperatura ambiente, a membrana Nafion/SPInd45-20, o qual tinha um valor mais elevado IEC ($1,10 \text{ mequiv.g}^{-1}$), também apresentou valor de absorção de água ligeiramente superior (19,3%). A IEC fornece uma indicação do teor de grupos ácidos na matriz de polímero, que são responsáveis pela condução dos prótons. Com um aumento na concentração de SPInd, a hidrofiliabilidade da sulfonação é transmitida para as membranas, melhorando assim a absorção de água.

5.4.5 Permeabilidade

A Figura 48 apresenta a concentração de etanol, determinada a partir do índice de refração da solução, versus o tempo de ensaio para as membranas híbridas de Nafion/SPInd, respectivamente. Tendo em vista a possibilidade do uso de etanol como combustível alternativo ao uso de hidrogênio puro na PEMFC, as membranas híbridas Nafion/SPInd obtidas com diferentes concentrações de SPInd foram avaliadas quanto à permeabilidade ao etanol, utilizando-se a célula de permeabilidade descrita no item 4.5.5. Os valores obtidos de índice de refração (IR) das amostras por refratometria foram inseridos na curva padrão de etanol para a determinação das concentrações.

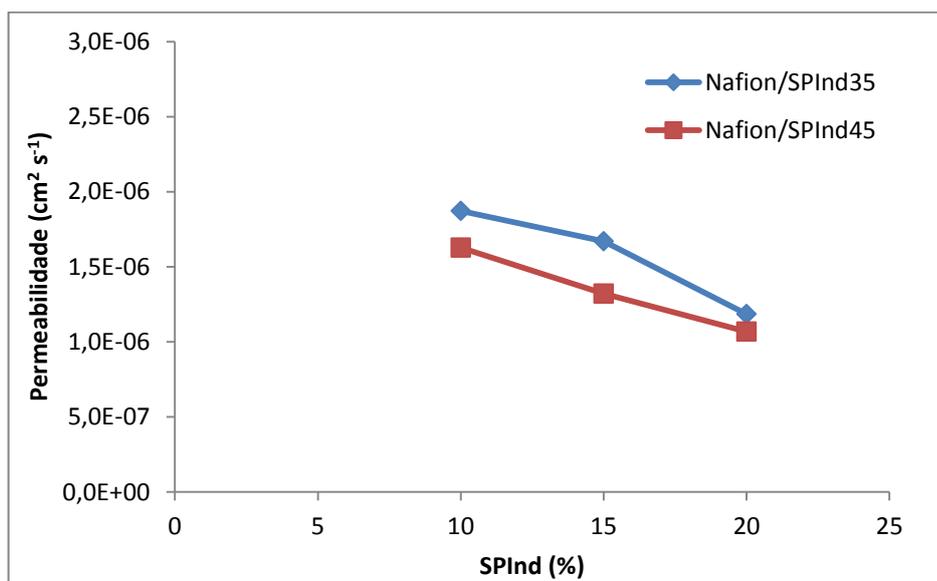
Figura 48 - Concentrações de etanol versus tempo de ensaio das membranas Nafion/SPInd



Fonte: MARQUES, 2015

A concentração de etanol no compartimento B em função do tempo, possibilita a determinação da inclinação (m) da variação dos valores, e, conseqüentemente a permeabilidade P das membranas (Eq. 14). A variação da permeabilidade em função do teor de resina sulfonada das membranas híbridas pode ser observada na Figura 49.

Figura 49 - Permeabilidade à etanol versus teor de SPInd nas membranas Nafion/SPInd



Fonte: MARQUES, 2015

A permeabilidade ao etanol da Nafion e das membranas foi realizada apenas a 30 ° C devido à limitação do equipamento. A permeabilidade ao etanol das membranas misturadas foi relativamente menor que a da reformulação de Nafion e diminuiu pelo aumento do conteúdo de SPInd. A reformulação Nafion apresentou permeabilidade ao etanol de $2,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A permeabilidade ao etanol do Nafion / SPInd35 com 10, 15 e 20% de SPInd foi de $1,87 \times 10^{-6}$, $1,67 \times 10^{-6}$ e $1,19 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, e do Nafion/SPInd45 com 10, 15 e 20% de SPInd foi de $1,63 \times 10^{-6}$, $1,32 \times 10^{-6}$ e $1,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Houve uma redução no cruzamento de etanol de 18% a 52% de acordo com o aumento do teor de SPInd e $-\text{SO}_3\text{H}$ aumentando na membrana mista. A redução do cruzamento do etanol está relacionada à redução da fração de volume livre na matriz Nafion e na fração hidrofóbica dos domínios SPInd nas membranas Nafion/SPInd combinadas. Por outro lado, os fluoropolímeros têm mais afinidade com o etanol, mesmo com a fração hidrofóbica. Isto demonstra uma redução no *crossover* de etanol com a introdução de SPInd nas membranas compósitas e em comparação com a Nafion pura. Esta observação pode ser atribuída ao comportamento de barreira que o SPInd

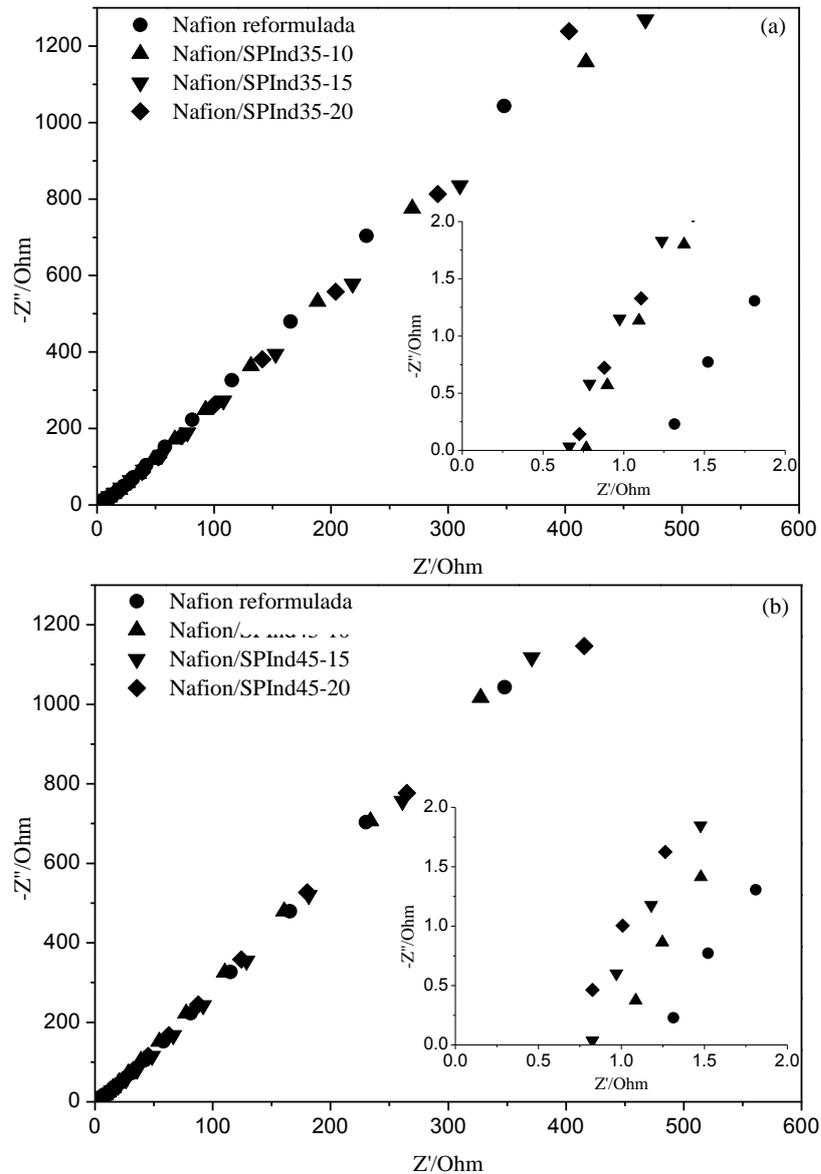
proporciona ao fechar os poros das membranas e, conseqüentemente, reduzir a permeabilidade ao etanol; este comportamento tem sido relatado na literatura [54, 136, 137].

5.4.6 Avaliação da condutividade iônica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente, utilizando as membranas após sete dias de imersão em água deionizada. Membranas sulfonadas incorporam moléculas de água e os grupos de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) criam uma forma eficaz para o transporte de prótons ($(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$), sendo diretamente responsável pela condutividade da membrana [48]. Os diagramas de Nyquist das membranas híbridas Nafion/SPInd35 e Nafion/SPInd45 se encontram na Figura 50, respectivamente. As curvas em altas frequências foram destacadas para tornar mais fácil a visualização das intersecções no eixo das abscissas. Sob as condições experimentais, presume-se que a resistência da membrana é determinada pela extrapolação em alta frequência da curva de Nyquist no eixo real (Z'). A resistência ôhmica das membranas no ponto de intersecção é assumida como sendo a real impedância [138, 139].

A Tabela 10 mostra os valores de condutividade iônica para as membranas híbridas úmidas Nafion/SPInd. Em comparação com a membrana de Nafion, o SPInd provocou um aumento da condutividade da membrana em até duas vezes, dependendo do GS do eletrólito e do teor de polímero na membrana. As maiores condutividades iônicas ($2,41 \times 10^{-2}$ e $2,37 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) foram observadas para Nafion/SPInd35-20 e Nafion/SPInd45-20, respectivamente. Assim, um teor SPInd de 20% parece ser interessante a fim de conseguir um bom desempenho da membrana. Por outro lado, para as membranas híbridas SPInd35, os valores de condutividade mostraram menor variação (em comparação com as SPInd45) e aumentaram com o aumento do teor SPInd na membrana. O transporte de prótons na membrana depende da presença de canais hidrofílicos bem conectados através da membrana, portanto, a absorção de água e a morfologia da membrana são fatores cruciais entre outros. Os grupos sulfônicos do SPInd contribuíram positivamente para este caminho hidratado. A agregação dos domínios iônicos da Nafion e do SPInd favoreceu a percolação de canal iônico, melhorando a conectividade dos canais através do aumento do volume e/ou extensão através da membrana. Conforme encontrado em outras medidas, o GS não resultou em valores significativamente diferentes. O grau máximo de sulfonação de SPInd e porcentagem na mistura é limitado apenas pela solubilidade do SPInd na água. O grau de sulfonação superior a 45% torna o SPInd totalmente solúvel em água, e uma maior porcentagem disso na mistura torna mais difícil a dispersão da amostra na matriz Nafion.

Figura 50 - Diagramas de Nyquist das membranas híbridas Nafion/SPInd35 (a) e Nafion/SPInd45 (b).



Fonte: MARQUES, 2015

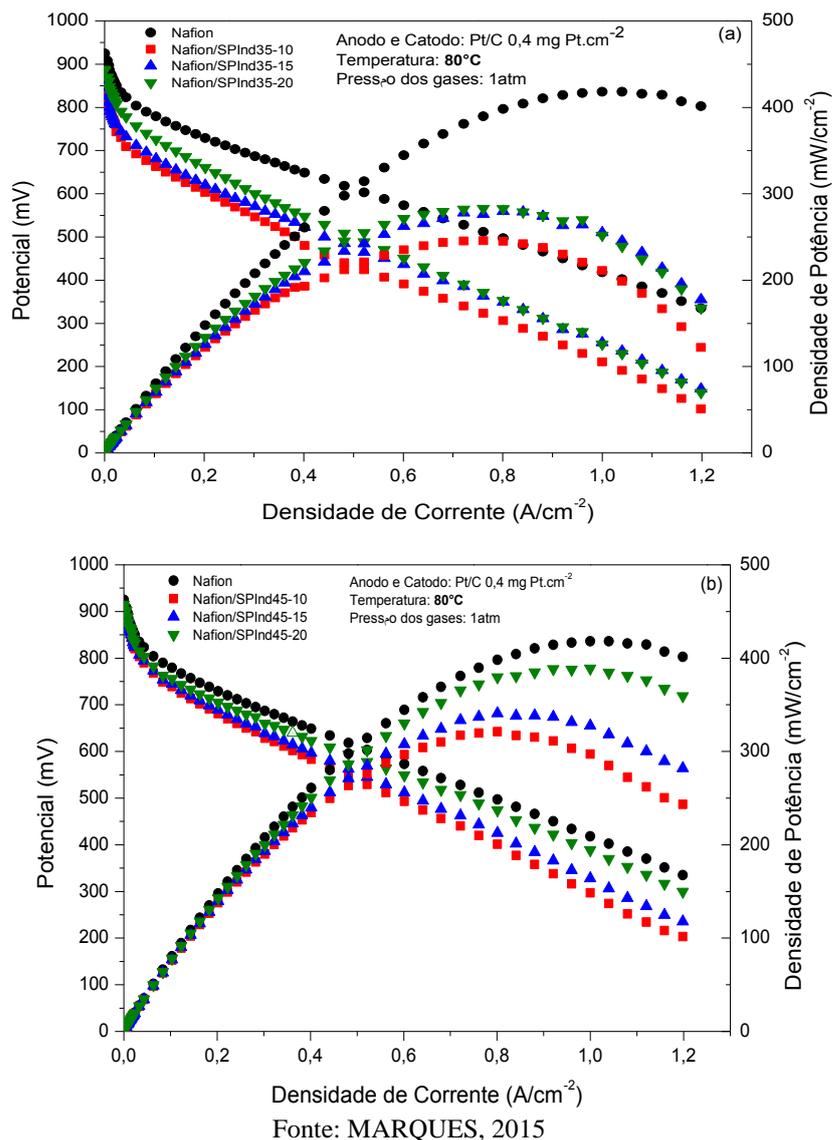
Tabela 10 - Resistência (R) e condutividade (σ) das membranas híbridas Nafion/SPInd

Amostra	l (μm)	R (Ω)	σ ($\times 10^{-2}$ S cm^{-1})
Nafion	255	1,24	1,16
Nafion/SPInd35-10	300	0,78	2,17
Nafion/SPInd35-15	269	0,65	2,34
Nafion/SPInd35-20	294	0,69	2,41
Nafion/SPInd45-10	302	0,98	1,74
Nafion/SPInd45-15	307	0,81	2,14
Nafion/SPInd45-20	281	0,67	2,37

5.4.7 Desempenho das membranas híbridas Nafion/SPInd em célula a combustível a hidrogênio

A Figura 51 mostra as curvas de polarização a 80°C das membranas Nafion/SPInd35 e Nafion/SPInd45, comparativamente à membrana Nafion. As curvas apresentadas são as melhores obtidas entre três testes realizados sob mesmas condições. Para análise do desempenho efetivo das membranas híbridas, estas foram avaliadas com eletrodo comercial, de forma a minimizar diferenças entre as curvas polarização quanto a fabricação dos eletrodos. Os eletrodos comerciais (Eletrocell) continham no ânodo PtSn/C – 75:25 (20% de metal suportado e 1 mg Pt. cm⁻²), e no cátodo Pt/C (20% de metal suportado e 1 mg Pt.cm⁻²). Os testes foram realizados em protótipo de célula a combustível unitária alimentada com hidrogênio.

Figura 51 - Curvas de potencial vs densidade de potência 80 °C das membranas (a) Nafion/SPInd35 e (b) Nafion/SPInd45 e membrana Nafion



Nenhuma das membranas híbridas apresentaram melhor comportamento na célula do que a Nafion. Apesar de que algumas das membranas no início do teste apresentarem bom desempenho, na região por perda ôhmica este decaiu de forma acentuada para todas as membranas híbridas. O potencial de circuito aberto (OCV) a 80°C, que é a voltagem máxima da célula a combustível sem aplicação de corrente, para as membranas variou entre 0,83V (Nafion/SPInd35-10) e 0,92V (Nafion/SPInd45-20), o qual para a membrana Nafion foi de 0,93V. Na temperatura de 130°C o OCV variou entre 0,81V (Nafion/SPInd35-10) e 0,89V (Nafion/SPInd45-20), e para a membrana Nafion foi de 0,88V. Pelo perfil das curvas de polarização é possível notar que tanto o GS quanto a concentração do SPInd afetam a capacidade de condução protônica na membrana e portanto da célula. A melhor performance da célula combustível ocorreu com as membranas Nafion/SPInd45, tendo apresentado comportamento mais próximo ao da performance da Nafion, sendo que a membrana híbrida Nafion/SPInd45-20 apresentou melhores curvas de potencial e de densidade de potência que alcançaram valores superiores, e maior eficiência energética. Em geral à medida que o teor de SPInd foi maior, melhor foi a performance da FC, e maiores foram os valores de OCV e densidade máxima de potência, como podem ser vistos comparativamente nos valores apresentados na Tabela 11.

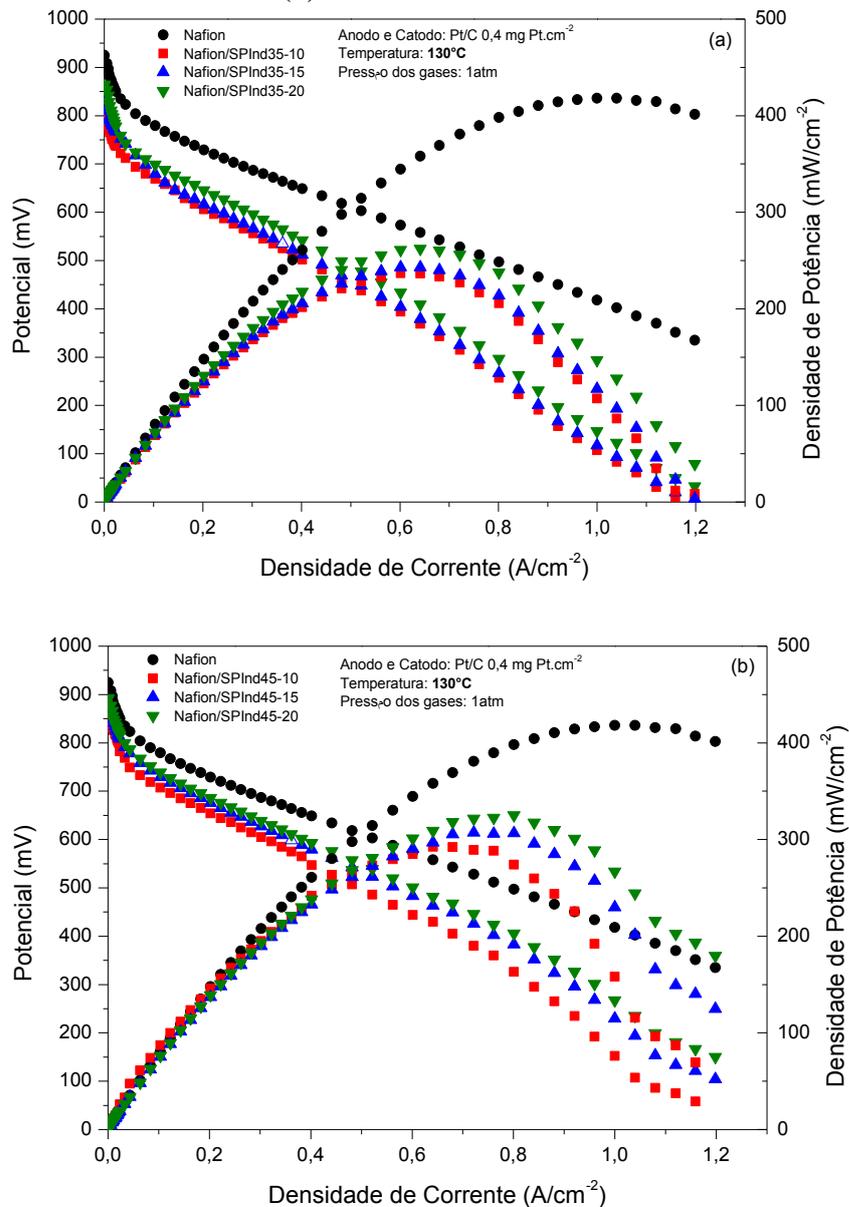
Tabela 11 - Valores de OCV, densidade de potência máxima e eficiência energética a 80°C das membranas Nafion/SPInd35, Nafion/SPInd45 e Nafion

Amostra	OCV (mV)	Máx. densidade de potência (mW/cm ²)	η_{ene} (%)
Nafion	925	418	75,2
Nafion/SPInd35-10	830	246	67,5
Nafion/SPInd35-15	850	280	69,1
Nafion/SPInd35-20	890	338	72,4
Nafion/SPInd45-10	905	321	73,6
Nafion/SPInd45-15	907	341	73,7
Nafion/SPInd45-20	915	388	74,4

A Figura 52 apresenta as curvas de polarização a 130 °C das membranas Nafion/SPInd35 e Nafion/SPInd45 comparativamente a membrana Nafion. Comparativamente a 80 °C (Fig. 51^a e b), todas as membranas inclusive a Nafion apresentaram pior desempenho.

É sabido que o aumento da temperatura acelera os processos eletroquímicos envolvidos na célula a combustível, porém ao mesmo tempo provoca desidratação da membrana ou evaporação de água do sistema resultando em uma perda na condutividade protônica. A operação da célula sob baixa umidade causa grandes perdas ôhmicas e por sua vez abaixa a voltagem de operação, energia e eficiência da membrana em uma dada corrente [124]. Estes fatores afetam a performance da célula a combustível como um todo.

Figura 52 - Curvas de potencial vs densidade de potência 130 °C das membranas (a) Nafion/SPInd35 e (b) Nafion/SPInd45 e membrana Nafion



Fonte: MARQUES, 2015

A Tabela 12 mostra comparativamente os valores de OCV, densidade de potência máxima e eficiência energética a 130 °C das membranas Nafion/SPInd35, Nafion/SPInd45 e Nafion. Como pode ser visto os valores de OCV diminuíram em torno de 2,5% quando comparadas com as mesmas membranas na temperatura de trabalho de 80°C. Em geral houve um decréscimo em performance em todas as regiões das curvas de polarização, sendo particularmente mais acentuado nas membranas híbridas Nafion/SPInd35. As reações de oxidação e redução podem ter sido ainda afetadas por efeito *crossover* do combustível nesta maior temperatura [120].

Tabela 12 - Valores de OCV, densidade de potência máxima e eficiência energética a 130°C das membranas Nafion/SPInd35, Nafion/SPInd45 e Nafion

Amostra	OCV (mV)	Máx. densidade de potência (mW/cm ²)	η_{ene} (%)
Nafion	884	337	71,9
Nafion/SPInd35-10	813	237	66,1
Nafion/SPInd35-15	836	243	68,0
Nafion/SPInd35-20	865	288	70,3
Nafion/SPInd45-10	879	292	71,5
Nafion/SPInd45-15	883	307	71,8
Nafion/SPInd45-20	893	325	72,6

6. CONCLUSÕES

Foram obtidas membranas híbridas a partir da matriz polimérica de PSU, PVDF e Nafion, nas quais as de PVDF e Nafion mantiveram uma boa estabilidade térmica e mecânica, com boa homogeneidade; as membranas preparadas com PSU também mantiveram uma boa estabilidade térmica, porém não mantiveram boa estabilidade mecânica, pois apresentaram problemas de homogeneidade e compatibilidade, mesmo variando-se o solvente de dissolução.

O eletrólito SPInd foi usado em blendas com os polímeros PSU, PVDF e Nafion para preparação e caracterização de membranas com intuito principal de identificar o melhor par SPInd/polímero para testes em protótipo de PEMFC. Tanto as membranas preparadas com PSU quanto as com PVDF apresentaram resultados de baixa absorção à água e condutividade iônica e por isso não foram selecionadas para testes no protótipo de PEMFC. Já no caso das membranas preparadas com Nafion, o SPInd aumentou ligeiramente nas membranas a absorção de água e a capacidade de condutividade iônica à temperatura ambiente, e como esperado, a absorção de água aumentou com o aumento da temperatura.

As membranas Nafion/SPInd com GS de 45% resultaram em membranas mais uniformes e apresentaram boa condutividade de prótons. Em comparação com a membrana de Nafion pura; o SPInd aumentou a condutividade das membranas em até duas vezes, dependendo do GS do eletrólito e do teor de polímero na membrana.

As membranas preparadas com Nafion (Nafion/SPInd35 e Nafion/SPInd45), em função de seus resultados, foram testadas no protótipo, dentre os resultados pode-se identificar que as membranas Nafion/SPInd45 obtiveram curvas mais próximas a performance da Nafion.

Nenhuma das membranas híbridas Nafion/SPInd apresentaram melhor comportamento na célula do que a Nafion, apesar de algumas delas iniciarem com um bom desempenho, na região das perdas ôhmicas este desempenho decaiu de forma acentuada, principalmente na temperatura de trabalho de 130°C.

A manutenção de valores de condutividade protônica, juntamente com a diminuição da permeabilidade ao etanol observada para as membranas Nafion/SPInd combinadas, indicam potencial promissor para a aplicação de células de combustível. Assim, as membranas Nafion podem ser modificadas com o SPInd, um polímero de menor custo, substituindo parte dele sem perda significativa de condutividade e eficiência.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a possibilidade da utilização das membranas desenvolvidas neste trabalho em outras aplicações, tal como membrana íons seletivas.

Avaliar as membranas desenvolvidas neste trabalho em célula a combustível do tipo PEM utilizando como combustível o metanol e/ou etanol.

Avaliar o uso de copolímeros em bloco de indeno fim de obter cadeias de maior massa molar com possibilidade de inserção de grupos iônicos.

Avaliar outros polímeros como o polisulfona bisfenol-A sulfonado (SPSU), poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) e polibenzimidazol sulfonado (SPBI) de membranas protônicas híbridas.

REFERÊNCIAS

1. PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9349-9384, Sept. 2010.
2. RAFAEL, H. C.; LUIZ, A. C. M.; REGINA, M. M. J.; MAURICIO, P. C.; PATRICIO, R. I. Avaliação da eficiência de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1523-28, 2007.
3. BOSE, S.; KUILA, T.; NGUYEN, T. X. H.; KIM, N. H.; LAU, K.-t.; LEE, J. H. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 6, p. 813-843, June 2011.
4. WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981-1007, Apr. 2011.
5. KIM, H.-i.; CHO, C. Y.; NAM, J. H.; SHIN, D.; CHUNG, T.-Y. A simple dynamic model for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) power modules: Parameter estimation and model prediction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 8, p. 3656-3663, Apr. 2010.
6. ZHANG, L.; CHAE, S.-R.; HENDREN, Z.; PARK, J.-S.; WIESNER, M. R. Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 204–206, n. 0, p. 87-97, Sept. 2012.
7. HARTMUT, W.; MICHAEL, G.; MARCELO, L. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
8. HONMA, I.; YAMADA, M. Bio-Inspired Membranes for Advanced Polymer Electrolyte Fuel Cells. Anhydrous Proton-Conducting Membrane via Molecular Self-Assembly. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 80, n. 11, p. 2110-2123, 2007.
9. SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. **Journal of Membrane Science**, v. 259, n. 1–2, p. 10-26, Aug. 2005.
10. IOJOIU, C.; CHABERT, F.; MARÉCHAL, M.; KISSI, N. E.; GUINET, J.; SANCHEZ, J. Y. From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 153, n. 2, p. 198-209, Feb. 2006.
11. KERRES, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 1, p. 3-27, Apr. 2001.
12. ALDABÓ, R., *Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era*. 2004, São Paulo: Artiber. 180.
13. ELABD, Y. A.; NAPADENSKY, E. Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities. **Polymer**, v. 45, n. 9, p. 3037-3043, 4// 2004.

14. CARRETTA, N.; TRICOLI, V.; PICCHIONI, F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation. **Journal of Membrane Science**, v. 166, n. 2, p. 189-197, 3/1/ 2000.
15. CHEN, J.; ASANO, M.; MAEKAWA, Y.; YOSHIDA, M. Fuel cell performance of polyetheretherketone-based polymer electrolyte membranes prepared by a two-step grafting method. **Journal of Membrane Science**, v. 319, n. 1-2, p. 1-4, July 2008.
16. HOU, H.; SUN, G.; HE, R.; WU, Z.; SUN, B. Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 182, n. 1, p. 95-99, July 2008.
17. REINHOLDT, M. X.; KALIAGUINE, S. Proton Exchange Membranes for Application in Fuel Cells: Grafted Silica/SPEEK Nanocomposite Elaboration and Characterization. **Langmuir**, v. 26, n. 13, p. 11184-11195, 2010/07/06 2010.
18. CELSO, F., *Desenvolvimento de membranas poliméricas para células a combustível baseadas em poli(éter éter cetona sulfonado) contendo derivados de benzoimidazol e ácido fosfotungstico*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. 2007, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 109p.
19. HARTMUT, W.; MARCELO, L.; ELIANA, M. A. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
20. CHOI, E.; MOSS, J. A., *Observation of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Degradation Under Dynamic Load Cycling* 2009, Worcester Polytechnic Institute: France. p. 74p.
21. SERRA, E. T.; FURTADO, J. G. M.; SOARES, G. F. W., *Células a combustível: Uma alternativa para geração de energia e sua Inserção no mercado brasileiro*. 1 ed. 2005, Rio de Janeiro: CRESESB/CEPEL.
22. CELLS, F. *Types of Fuel Cells*. Fuel Cells & Hydrogen 2014 24 set.
23. MAMUTE, M. http://www.electrocell.com.br/oqueeacc_pt.htm. 2014 24 set.
24. JÖRISSSEN, L.; GOGEL, V.; KERRES, J.; GARCHE, J. New membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 267-273, Mar. 2002.
25. WASMUS, S.; KÜVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, n. 1-2, p. 14-31, Jan. 1999.
26. LITSTER, S.; MCLEAN, G. PEM fuel cell electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1-2, p. 61-76, May 2004.
27. TSUSHIMA, S.; HIRAI, S. In situ diagnostics for water transport in proton exchange membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 2, p. 204-220, Apr. 2011.
28. WILKINSON, D. P.; ZHANG, J.; HUI, R.; FERGUS, J.; LI, X., *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. 2009: Taylor & Francis.
29. BONIFÁCIO, R. N.; PASCHOAL, J. O. A.; LINARDI, M.; CUENCA, R. Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 10, p. 4680-4685, May 2011.

30. SHAO, Y.; YIN, G.; GAO, Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 558-566, Sept. 2007.
31. FU, Y.; LI, W.; MANTHIRAM, A. Sulfonated polysulfone with 1,3-1H-dibenzimidazole-benzene additive as a membrane for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 310, n. 1-2, p. 262-267, Mar. 2008.
32. CHO, C. G.; KIM, S. H.; PARK, Y. C.; KIM, H.; PARK, J.-W. Fuel cell membranes based on blends of PPO with poly(styrene-b-vinylbenzylphosphonic acid) copolymers. **Journal of Membrane Science**, v. 308, n. 1-2, p. 96-106, Feb. 2008.
33. NEBURCHILOV, V.; MARTIN, J.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 169, n. 2, p. 221-238, July 2007.
34. KÖTZ, J.; KOSMELLA, S.; BEITZ, T. Self-assembled polyelectrolyte systems. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 8, p. 1199-1232, Oct. 2001.
35. KIM, W. J.; KIM, D.-W. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for electric double layer capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4331-4335, May 2008.
36. CHOI, P.; JALANI, N. H.; DATTA, R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion: I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. E84-E89, Mar. 2005.
37. MEIER-HAACK, J.; TAEGER, A.; VOGEL, C.; SCHLENSTEDT, K.; LENK, W.; LEHMANN, D. Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells. **Separation and Purification Technology**, v. 41, n. 3, p. 207-220, Feb. 2005.
38. HOGARTH, M.; GLIPA, X., *High temperature membranes for solid polymer fuel cells*. 2001: Harwell Laboratory, Energy Technology Support Unit, Fuel Cells Programme.
39. NAGVEKAR, M.; TIHMINLIOGLU, F.; DANNER, R. P. Colligative properties of polyelectrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 145, n. 1, p. 15-41, Mar. 1998.
40. ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217-2262, Mar. 2006.
41. LIU, F.; HASHIM, N. A.; LIU, Y.; ABED, M. R. M.; LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1-2, p. 1-27, June 2011.
42. WANG, J.; LI, N.; CUI, Z.; ZHANG, S.; XING, W. Blends based on sulfonated poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)] and poly(vinylidene fluoride) for polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 341, n. 1-2, p. 155-162, Sept. 2009.
43. SAVADOGO, O. Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications. **Journal of Power Sources**, v. 127, n. 1-2, p. 135-161, Mar. 2004.
44. RIKUKAWA, M.; SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 10, p. 1463-1502, Dec. 2000.
45. KARLSSON, L. E.; JANNASCH, P. Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones. **Journal of Membrane Science**, v. 230, n. 1-2, p. 61-70, Feb. 2004.

46. YANG, J.; LI, Q.; JENSEN, J. O.; PAN, C.; CLEEMANN, L. N.; BJERRUM, N. J.; HE, R. Phosphoric acid doped imidazolium polysulfone membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 205, n. 0, p. 114-121, May 2012.
47. ZHU, Y.; MANTHIRAM, A. Synthesis and characterization of polysulfone-containing sulfonated side chains for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 18, p. 7481-7487, Sept. 2011.
48. AHMAD, H.; KAMARUDIN, S. K.; HASRAN, U. A.; DAUD, W. R. W. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 5, p. 2160-2175, Mar. 2010.
49. TAZI, B.; SAVADOGO, O. Parameters of PEM fuel-cells based on new membranes fabricated from Nafion®, silicotungstic acid and thiophene. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 25–26, p. 4329-4339, Aug. 2000.
50. ARGES, C. G.; RAMANI, V.; PINTAURO, P. N. Anion exchange membrane fuel cells. **The Electrochemical Society Interface**, v. 19, p. 31-35, 2010.
51. HOGARTH, W. H. J.; DINIZ DA COSTA, J. C.; LU, G. Q. Solid acid membranes for high temperature (> 140°C) proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1–2, p. 223-237, Mar. 2005.
52. WANG, Y.-J.; KIM, D. PEGDA/PVDF/F127 gel type polymer electrolyte membranes for lithium secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 202-210, Mar. 2007.
53. ZAIDI, S. M. J., *Research Trends in Polymer Electrolyte Membranes for PEMFC*, in *Polymer Membranes for Fuel Cells*, S.M.J. Zaidi and T. Matsuura, Editors. 2009, Springer US: New York. p. 7-25.
54. TSAI, J.-C.; CHENG, H.-P.; KUO, J.-F.; HUANG, Y.-H.; CHEN, C.-Y. Blended Nafion®/SPEEK direct methanol fuel cell membranes for reduced methanol permeability. **Journal of Power Sources**, v. 189, n. 2, p. 958-965, Apr. 2009.
55. KIM, D.; GUIVER, M., *Development of Sulfonated Poly(ether-ether ketone)s for PEMFC and DMFC*, in *Polymer Membranes for Fuel Cells*, S.M.J. Zaidi and T. Matsuura, Editors. 2009, Springer US: New York. p. 51-86.
56. MAIYALANGAN, T.; PASUPATHI, S., *Current Application of Polymers and Nano Materials*. Components of PEM Fuel Cell: An Overview. 2010, Switzerland: Trans Tech Publishers.
57. XING, P.; ROBERTSON, G. P.; GUIVER, M. D.; MIKHAILENKO, S. D.; WANG, K.; KALIAGUINE, S. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 229, n. 1–2, p. 95-106, Feb. 2004.
58. BOROGLU, M. S.; CELIK, C. U.; BOZKURT, A.; BOZ, I. New anhydrous polymer electrolyte membranes. *Plastics Research Online*, 2011. DOI: 10.2417/spepro.003926.
59. LI, W.; FU, Y.-Z.; MANTHIRAM, A.; GUIVER, M. D. Blend Membranes Consisting of Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Polysulfone Bearing 4-Nitrobenzimidazole for Direct Methanol Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 2, p. B258-B263, Feb. 2009.

60. FU, Y.; MANTHIRAM, A.; GUIVER, M. D. Blend membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and polysulfone bearing benzimidazole side groups for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 8, p. 1386-1390, Aug. 2006.
61. FU, Y.; MANTHIRAM, A.; GUIVER, M. D. Acid–base blend membranes based on 2-amino-benzimidazole and sulfonated poly(ether ether ketone) for direct methanol fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 905-910, May 2007.
62. GROMER, A.; RAWISO, M.; MAALOU, M. Visualization of Hydrophobic Polyelectrolytes Using Atomic Force Microscopy in Solution. **Langmuir**, v. 24, n. 16, p. 8950-8953, Aug. 2008.
63. KIM, D. S.; ROBERTSON, G. P.; GUIVER, M. D. Comb-Shaped Poly(arylene ether sulfone)s as Proton Exchange Membranes†. **Macromolecules**, v. 41, n. 6, p. 2126-2134, Mar. 2008.
64. PARVOLE, J.; JANNASCH, P. Polysulfones Grafted with Poly(vinylphosphonic acid) for Highly Proton Conducting Fuel Cell Membranes in the Hydrated and Nominally Dry State. **Macromolecules**, v. 41, n. 11, p. 3893-3903, June 2008.
65. LOBATO, J.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; LINARES, J. J.; AGUILAR, J. A. Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄-doped PBI-based high temperature PEMFC. **Journal of Membrane Science**, v. 306, n. 1–2, p. 47-55, Dec. 2007.
66. ZHANG, J.; TANG, Y.; SONG, C.; ZHANG, J. Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200°C. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 1, p. 163-171, Oct. 2007.
67. SAGA, S.; MATSUMOTO, H.; SAITO, K.; MINAGAWA, M.; TANIOKA, A. Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene. **Journal of Power Sources**, v. 176, n. 1, p. 16-22, Jan. 2008.
68. LUFRANO, F.; GATTO, I.; STAITI, P.; ANTONUCCI, V.; PASSALACQUA, E. Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 145, n. 1–4, p. 47-51, Dec. 2001.
69. PARK, J.-y.; KIM, T.-H.; KIM, H. J.; CHOI, J.-H.; HONG, Y. T. Crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 3, p. 2603-2613, Feb. 2012.
70. LUFRANO, F.; SQUADRITO, G.; PATTI, A.; PASSALACQUA, E. Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 6, p. 1250-1256, 2000.
71. GOLDBACH, J. T.; MORE, K. L.; GABOURY, S. R.; FOURE, M. F.; MOUNTZ, D. A.; MANHEIM, A. L., *Nano-scale investigation of morphologies in polymer electrolyte/PVDF blend membranes*, in *AIChE Spring National Meeting*. 2006: Orlando - USA.
72. TAYLOR, E. P.; LANDIS, F. A.; PAGE, K. A.; MOORE, R. B. Counterion dependent crystallization kinetics in blends of a perfluorosulfonate ionomer with poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, v. 47, n. 21, p. 7425-7435, Oct. 2006.
73. LANDIS, F. A.; MOORE, R. B. Blends of a Perfluorosulfonate Ionomer with Poly(vinylidene fluoride): Effect of Counterion Type on Phase Separation and Crystal Morphology. **Macromolecules**, v. 33, n. 16, p. 6031-6041, Aug. 2000.

74. XUE, S.; YIN, G. Proton exchange membranes based on poly(vinylidene fluoride) and sulfonated poly(ether ether ketone). **Polymer**, v. 47, n. 14, p. 5044-5049, June 2006.
75. JUNG, H.-Y.; PARK, J.-K. Blend membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(vinylidene fluoride) for high performance direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 26, p. 7464-7468, Sept. 2007.
76. PINTO, B. P.; DE SANTA MARIA, L. C.; SENA, M. E. Sulfonated poly(ether imide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation. **Materials Letters**, v. 61, n. 11–12, p. 2540-2543, May 2007.
77. JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application. **Materials Science and Engineering: A**, v. 460–461, n. 0, p. 475-484, July 2007.
78. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., *Química Orgânica: T. W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle; tradução de Maria Lúcia Godinho de Oliveira*. 2009, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.
79. WU, G. M.; LIN, S. J.; YOU, J. H.; YANG, C. C. Study of high-anionic conducting sulfonated microporous membranes for zinc-air electrochemical cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 3, p. 798-804, Dec. 2008.
80. PEZZIN, S. H.; STOCK, N.; SHISHATSKIY, S.; NUNES, S. P. Modification of proton conductive polymer membranes with phosphonated polysilsesquioxanes. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 2, p. 559-569, Dec. 2008.
81. PARCERO, E.; HERRERA, R.; NUNES, S. P. Phosphonated and sulfonated polyphenylsulfone membranes for fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, v. 285, n. 1–2, p. 206-213, Nov. 2006.
82. KANAKASABAI, P.; VIJAY, P.; DESHPANDE, A. P.; VARUGHESE, S. Crosslinked poly(vinyl alcohol)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes for fuel cell applications—Surface energy characteristics and proton conductivity. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, p. 946-955, Feb. 2011.
83. LARMINIE, J.; DICKS, A., *Front Matter*, in *Fuel Cell Systems Explained*. 2013, John Wiley & Sons, Ltd., p. i-xxii.
84. ÁLVAREZ, G.; ALCAIDE, F.; CABOT, P. L.; LÁZARO, M. J.; PASTOR, E.; SOLLA-GULLÓN, J. Electrochemical performance of low temperature PEMFC with surface tailored carbon nanofibers as catalyst support. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 393-404, 1// 2012.
85. SALEMME, L.; MENNA, L.; SIMEONE, M.; VOLPICELLI, G. Energy efficiency of membrane-based fuel processors – PEM fuel cell systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 8, p. 3712-3720, 4// 2010.
86. CIUREANU, M.; MIKHAILENKO, S. D.; KALIAGUINE, S. PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 82, n. 1–4, p. 195-206, 7/30/ 2003.
87. GHADAMIAN, H.; SABOOHI, Y. Quantitative analysis of irreversibilities causes voltage drop in fuel cell (simulation & modeling). **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2–3, p. 699-704, 11/30/ 2004.
88. O'HAYRE, R. P., *Fuel cell fundamentals*. 2009, Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons.

89. VICENTINI, D. S.; LIMA, J. C. d.; LARANJEIRA, M. C. M. Efeitos da incorporação de peneiras moleculares 3A, 4A, 5A e 13X em membranas compósitas de quitosana/poli(vinil álcool). **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 249-254, 2010.
90. YUAN, X.; SUN, J. C.; BLANCO, M.; WANG, H.; ZHANG, J.; WILKINSON, D. P. AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack: Part I: Stack impedance. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 2, p. 920-928, Oct. 2006.
91. NAYLOR, T. V., *Polymer Membranes: Materials, Structures and Separation Performance*. 1996: Rapra Technology Limited.
92. CUNHA, F., *Desenvolvimento de Redes de Polímeros Interpenetrantes (IPN) para aplicação como eletrólito polimérico*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. 2005, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 200p.
93. RODRIGUES, I. R., *Aplicação de IPNs como polieletrólitos*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. 2006, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 88p.
94. KIM, Y. S.; PIVOVAR, B. S., *Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells*, in *Advances in Fuel Cells*, K.D.K. T.S. Zhao and N. Trung Van, Editors. 2007, Elsevier Science. p. 187-234.
95. SURYANI; LIU, Y.-L. Preparation and properties of nanocomposite membranes of polybenzimidazole/sulfonated silica nanoparticles for proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 332, n. 1-2, p. 121-128, Apr. 2009.
96. BRUM, F. J. B.; LAUX, F. N.; FORTE, M. M. C. Synthesis of hydrocarbon polymers by cationic polymerization and their thermal properties. **Designed Monomers and Polymers**, v. 16, n. 3, p. 291-301, May 2012.
97. GUAN, R.; ZOU, H.; LU, D.; GONG, C.; LIU, Y. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1554-1560, July 2005.
98. SCHAUER, J.; BROŽOVÁ, L. Heterogeneous ion-exchange membranes based on sulfonated poly(1,4-phenylene sulfide) and linear polyethylene: preparation, oxidation stability, methanol permeability and electrochemical properties. **Journal of Membrane Science**, v. 250, n. 1-2, p. 151-157, Mar. 2005.
99. BRUM, F. J. B.; ZANATTA, F. G.; MARCZYNSKI, E. S.; FORTE, M. M. C.; POLLET, B. Synthesis and characterisation of a new sulphonated hydrocarbon polymer for application as a solid proton-conducting electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 263, n. 0, p. 62-70, Oct. 2014.
100. SULTAN, A. S.; AL-AHMED, A.; JAVAID ZAIDI, S. M. Reduced viscosity, rheology and morphological properties of sulfonated poly (ether ether ketone): Polyetherimide blends. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 12, p. 2295-2302, Dec. 2011.
101. WOO, Y.; OH, S. Y.; KANG, Y. S.; JUNG, B. Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 220, n. 1-2, p. 31-45, Aug. 2003.
102. ABU-THABIT, N. Y.; ALI, S. A.; JAVAID ZAIDI, S. M. New highly phosphonated polysulfone membranes for PEM fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 360, n. 1-2, p. 26-33, Sept. 2010.

103. SILVA, B. B. R., *Obtenção de polieletrólito a partir de copolímero estireno-indeno para aplicação em célula a combustível do tipo PEM*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. 2010, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 108p.
104. LÖSER, N., *Desenvolvimento de membranas mistas à base de poli(indeno) sulfonado e PVA reticulado com objetivo de aplicação em célula a combustível tipo PEM*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. 2011, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 70p.
105. DEVRIM, Y.; ERKAN, S.; BAÇ, N.; EROĞLU, I. Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, p. 3467-3475, May 2009.
106. XU, T.; WOO, J.-J.; SEO, S.-J.; MOON, S.-H. In situ polymerization: A novel route for thermally stable proton-conductive membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 209-216, Nov. 2008.
107. LI, M.; SCOTT, K.; WU, X. A poly(R1R2R3)-N+/H3PO4 composite membrane for phosphoric acid polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 2, p. 811-814, Dec. 2009.
108. SOLVAY, *Udel Polysulfone Design Guide*, in *Specialty Polymers*, S. Group, Editor. 2014, www.solvay.com: EUA. p. p.1-86.
109. LUFRANO, F.; BAGLIO, V.; STAITI, P.; ARICO', A. S.; ANTONUCCI, V. Polymer electrolytes based on sulfonated polysulfone for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 179, n. 1, p. 34-41, Apr. 2008.
110. BECKER, C. M., *Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. 2007, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 78p.
111. CHEN, Y.; MENG, Y.; WANG, S.; TIAN, S.; CHEN, Y.; HAY, A. S. Sulfonated poly(flourenyl ether ketone) membrane prepared via direct polymerization for PEM fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, p. 433-441, Sept. 2006.
112. MOKRINI, A.; HUNEAULT, M. A.; GERARD, P. Partially fluorinated proton exchange membranes based on PVDF-SEBS blends compatibilized with methylmethacrylate block copolymers. **Journal of Membrane Science**, v. 283, n. 1-2, p. 74-83, Oct. 2006.
113. ALBERTI, G.; CASCIOLA, M.; MASSINELLI, L.; BAUER, B. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160°C). **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 1, p. 73-81, Apr. 2001.
114. RAMANI, V.; KUNZ, H. R.; FENTON, J. M. Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation. **Journal of Membrane Science**, v. 232, n. 1-2, p. 31-44, Mar. 2004.
115. YANG, T. Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 22, p. 6772-6779, Nov. 2008.
116. GEBEL, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5829-5838, June 2000.

117. BERNS, B. A., *Desenvolvimento e caracterização de um eletrólito compósito para ser utilizado em células a combustível a etanol direto*, in *Pós-Graduação em Engenharia Ambiental*. 2011, Fundação Universidade Regional de Blumenau: Blumenau. p. 87p.
118. SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 225, n. 1–2, p. 63-76, Nov. 2003.
119. YANG, B.; MANTHIRAM, A. Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, n. 11, p. A229-A231, Nov. 2003.
120. RHEE, C. H.; KIM, H. K.; CHANG, H.; LEE, J. S. Nafion/Sulfonated Montmorillonite Composite: A New Concept Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 7, p. 1691-1697, Apr. 2005.
121. GUPTA, D.; CHOUDHARY, V. Sulfonated poly(ether ether ketone)/ethylene glycol/polyhedral oligosilsesquioxane hybrid membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5979-5991, Apr. 2012.
122. LAKSHMI, V. V.; CHOUDHARY, V.; VARMA, I. K. Sulphonated poly(ether ether ketone): synthesis and characterisation. **Macromolecular Symposia**, v. 210, n. 1, p. 21-29, 2004.
123. HU, J.; BAGLIO, V.; TRICOLI, V.; ARICÒ, A.; ANTONUCCI, V. PEO–PPO–PEO triblock copolymer/Nafion blend as membrane material for intermediate temperature DMFCs. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 4, p. 543-550, Apr. 2008.
124. TREEKAMOL, Y.; SCHIEDA, M.; ROBITAILLE, L.; MACKINNON, S. M.; MOKRINI, A.; SHI, Z.; HOLDCROFT, S.; SCHULTE, K.; NUNES, S. P. Nafion®/ODF-silica composite membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 246, n. 0, p. 950-959, Jan. 2014.
125. TENG, X.; SUN, C.; DAI, J.; LIU, H.; SU, J.; LI, F. Solution casting Nafion/polytetrafluoroethylene membrane for vanadium redox flow battery application. **Electrochimica Acta**, v. 88, n. 0, p. 725-734, Jan. 2013.
126. OSBORN, S. J.; HASSAN, M. K.; DIVOUX, G. M.; RHOADES, D. W.; MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. Glass Transition Temperature of Perfluorosulfonic Acid Ionomers. **Macromolecules**, v. 40, n. 10, p. 3886-3890, May 2007.
127. JUNG, H.-Y.; KIM, J. W. Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12580-12585, 9// 2012.
128. CHO, K.-Y.; JUNG, H.-Y.; SUNG, K. A.; KIM, W.-K.; SUNG, S.-J.; PARK, J.-K.; CHOI, J.-H.; SUNG, Y.-E. Preparation and characteristics of Nafion membrane coated with a PVDF copolymer/recast Nafion blend for direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 1, p. 524-528, Sept. 2006.
129. ZALUSKI, C.; XU, G. Blends of Nafion and Dow Perfluorosulfonated Ionomer Membranes. **Macromolecules**, v. 27, n. 23, p. 6750-6754, Nov. 1994.
130. ZENG, Q. H.; LIU, Q. L.; BROADWELL, I.; ZHU, A. M.; XIONG, Y.; TU, X. P. Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 349, n. 1–2, p. 237-243, Mar. 2010.

131. YAMADA, M.; HONMA, I. Biomembranes for fuel cell electrolytes employing anhydrous proton conducting uracil composites. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 11, p. 2064-2069, May 2006.
132. ZHONG, S.; LIU, C.; DOU, Z.; LI, X.; ZHAO, C.; FU, T.; NA, H. Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) containing tert-butyl groups as proton exchange membrane materials. **Journal of Membrane Science**, v. 285, n. 1–2, p. 404-411, Nov. 2006.
133. CHOI, P.; JALANI, N. H.; DATTA, R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion: II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. E123-E130, March 1, 2005 2005.
134. JALANI, N. H.; CHOI, P.; DATTA, R. TEOM: A novel technique for investigating sorption in proton-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 254, n. 1–2, p. 31-38, June 2005.
135. AMJADI, M.; ROWSHANZAMIR, S.; PEIGHAMBARDoust, S. J.; SEDGHI, S. Preparation, characterization and cell performance of durable nafion/SiO₂ hybrid membrane for high-temperature polymeric fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 210, n. 0, p. 350-357, July 2012.
136. JASTI, A.; PRAKASH, S.; SHAHI, V. K. Stable zirconium hydrogen phosphate–silica nanocomposite membranes with high degree of bound water for fuel cells. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 2, p. 115-121, 2// 2012.
137. SEN, U.; ÜNÜGÜR ÇELİK, S.; ATA, A.; BOZKURT, A. Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion/Azole composites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 11, p. 2808-2815, June 2008.
138. SILVA, A. L. A.; TAKASE, I.; PEREIRA, R. P.; ROCCO, A. M. Poly(styrene-co-acrylonitrile) based proton conductive membranes. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 5, p. 1462-1474, May 2008.
139. CASCIOLA, M.; ALBERTI, G.; SGANAPPA, M.; NARDUCCI, R. On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 1, p. 141-145, Nov. 2006.