

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVA MODIFICADAS COM ZEÓLITA NaA  
E LÍQUIDO IÔNICO PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL  
DIRETO

Yaneth Alejandra Flórez Velásquez

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, maio de 2014.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVA MODIFICADAS COM ZEÓLITA NaA  
E LÍQUIDO IÔNICO PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL  
DIRETO

Yaneth Alejandra Flórez Velásquez

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza ✕ e co-orientação da Dra. Márcia Regina Becker, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, maio de 2014.

*Dedico este trabalho ao meu querido irmã*

*Sergio André, à avó Ruby e a meu pai Jairo.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Universidade Federal de Rio Grande do Sul e especialmente ao Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais do Instituto de Química pelo acolhimento e a oportunidade que me deram para fazer este trabalho.

À Organização de Estados Americanos (OEA) e ao Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras que facilitaram todo o processo e me permitiram vir para o Brasil.

À professora Dra. Naira Maria Balzaretto que me recebeu quando cheguei ao programa e especialmente ao professor Dr. Roberto Fernando de Souza que me aceitou como orientanda, me acolheu no seu laboratório e me ensinou coisas maravilhosas.

A Dra. Márcia Regina Becker pela paciência e por toda a ajuda e orientação recebida para fazer este trabalho.

À professora Dra. Michèle Oberson de Souza pela orientação na parte das zeólitas e a ajuda para terminar o mestrado.

À professora Dra. Emilse Maria Agostini Martini pela ajuda nas correções e pelo interesse em me guiar para dar fechamento ao trabalho.

À professora Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi por me deixar entrar no seu laboratório para terminar os ensaios da pesquisa.

Aos meus colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise, especialmente à Fernanda Melo, Fernanda Trombetta, Fernanda Fiegenbaum, Isabel Vicenti e Cristiano Favero que destinaram parte do seu tempo a me explicar e me ajudar com parte da minha pesquisa.

A todos os professores dos cursos do PGCIMAT por todo aprendizado durante estes dois anos.

Ao Sr. Otelo de Machado pelas análises de Difração de Raios-X (DRX).

Ao professor Carlos Ignacio Sánchez que desde a graduação na Colômbia tem me apoiado e animado a continuar na pesquisa acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e a Colciencias na Colômbia pelo financiamento que me permitiu fazer meu mestrado no Brasil.

## Agradecimentos

A Isabel Pérez Alves e sua família que me ajudaram na chegada a Brasil e me acolheram na sua morada.

A toda minha família que desde Colômbia me apoiaram nestes dois anos, especialmente a meus pais e a Sergio Andrés que sempre tem me animado a estudar e é minha força para continuar.

Ao Sergio Pastor pelo amor, paciência e apoio para terminar este trabalho.

A Deus e à vida...

## LISTA DE TRABALHOS GERADOS

### Trabalhos completos submetidos

Flórez, A.; Becker, M.; Sánchez, C.; De Souza, R.; *Synthesis of poly (vinyl alcohol) polymeric membranes modified with zeolite and ionic liquid for use in an ethanol fuel cell* In: Jornada técnica de ingeniería química e ingeniería biológica, 2014, Medellín-Colômbia. **Procesa 2014: II Jornada técnica de ingeniería química e ingeniería biológica**, 2014.

# SUMÁRIO

|   |     |
|---|-----|
| AGRADECIMENTOS.....   | IV  |
| LISTA DE TRABALHOS GERADOS .....  | VI  |
| SUMÁRIO .....   | VII |
| LISTA DE FIGURAS .....  | IX  |
| LISTA DE TABELAS .....  | XI  |
| ABREVIATURAS.....   | XII |
| RESUMO .....  | XIV |
| ABSTRACT.....   | XV  |
| 1 INTRODUÇÃO.....   | 16  |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 19  |
| 2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....   | 19  |
| 2.1.1 Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons<br>(PEMFC) ..... | 20  |
| 2.1.2 Célula a combustível alcalina (AFC) .....   | 21  |
| 2.1.3 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) .....                              | 23  |
| 2.1.4 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) .....                            | 23  |
| 2.1.5 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC).....                                  | 24  |
| 2.1.6 Célula a combustível de álcool direto (DAFC).....                                 | 25  |
| 2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA DEFCS.....   | 27  |
| 2.3 POLI (ÁLCOOL VINÍLICO).....   | 32  |
| 2.4 ZEÓLITAS .....  | 36  |
| 2.5 LÍQUIDOS IÔNICOS .....  | 37  |
| 3 PARTE EXPERIMENTAL.....   | 39  |
| 3.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF <sub>4</sub> .....                                 | 39  |
| 3.2 IMPREGNAÇÃO DA ZEÓLITA NAA COM O LÍQUIDO IÔNICO<br>BMI.BF <sub>4</sub> .....        | 40  |
| 3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PVA COM GA.....  | 40  |
| 3.4 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PVA:Z/IL.....  | 41  |
| 3.5 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DOS COMPÓSITOS DE PVA:Z/IL.<br>.....                       | 41  |
| 3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....  | 41  |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.6.1 | Ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$ RMN) e de carbono ( $^{13}\text{C}$ RMN) ..... | 42 |
| 3.6.2 | Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....                  | 42 |
| 3.6.3 | Difração de raios-X (DRX) .....   | 43 |
| 3.6.4 | Análise termogravimétrica (TGA) .....   | 43 |
| 3.6.5 | Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....   | 43 |
| 3.6.6 | Absorção de água (WU) e de etanol (EU) .....  | 43 |
| 3.6.7 | Permeabilidade ao etanol .....  | 44 |
| 3.6.8 | Capacidade de troca iônica (IEC) .....  | 45 |
| 3.6.9 | Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) .....  | 46 |
| 3.7   | TESTE NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO .....  | 46 |
| 4     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 48 |
| 4.1   | CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF <sub>4</sub> .....  | 48 |
| 4.2   | CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NAA E DAS MISTURAS Z/IL .....   | 50 |
| 4.3   | CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DOS COMPÓSITOS DE PVA:Z/IL .....   | 52 |
| 4.4   | TESTE NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO .....  | 69 |
| 5     | CONCLUSÕES .....  | 72 |
|       | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 73 |



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1: Diagrama simplificado de operação de uma célula a combustível alimentada com H <sub>2</sub> . .....   | 20 |
| Figura 2.2: Mecanismo de reação do etanol usando platina em meio ácido (Adaptado da referência [36]). .....   | 26 |
| Figura 2.3: Estrutura da membrana Nafion <sup>®</sup> e esquema simplificado das partes hidrofóbica e hidrofílica (Adaptado da referência [22]). .....  | 29 |
| Figura 2.4: Representação esquemática dos fenômenos de transporte de água na membrana Nafion <sup>®</sup> : Difusão, migração e transporte eletrosmótico (Adaptado da referência [22]). ..... | 30 |
| Figura 2.5: Estrutura do PVA. ....  | 32 |
| Figura 2.6: Reação de reticulação do PVA com agente reticulante GA. ....  | 33 |
| Figura 3.1: Reações da síntese do líquido iônico BMI.BF <sub>4</sub> . ....   | 40 |
| Figura 3.2: Fotografia da câmara de difusão para medida de permeabilidade ao etanol. ....   | 45 |
| Figura 3.3: Fotografia do posicionamento da membrana polimérica entre as câmaras de difusão. ....   | 45 |
| Figura 3.4: Fotografia do conjunto eletrodo-membrana na célula a combustível. ....  | 47 |
| Figura 4.1: Espectro de <sup>1</sup> H RMN (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do líquido iônico BMI.BF <sub>4</sub> . ....   | 49 |
| Figura 4.2: Espectro de <sup>13</sup> C RMN (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do líquido iônico BMI.BF <sub>4</sub> . ....  | 49 |
| Figura 4.3: Espectro de FTIR do líquido iônico BMI.BF <sub>4</sub> . ....   | 50 |
| Figura 4.4: Curvas de TGA (linha sólida) e suas derivadas DTG (linha pontilhada) da zeólita NaA pura (Z0) e das misturas Z/IL. ....   | 51 |
| Figura 4.5: Difratoograma da zeólita NaA pura (Z0) e das misturas Z/IL. ....  | 52 |
| Figura 4.6: Espectro de FTIR do PVA puro (linha sólida) e o PVA reticulado (linha pontilhada). ....   | 56 |
| Figura 4.7: Espectro de FTIR da membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 (linha pontilhada) comparado com o espectro do PVA reticulado (linha sólida). ....  | 57 |
| Figura 4.8: Curvas de TGA (linha sólida) e suas derivadas DTG (linha pontilhada) das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25. ...                         | 57 |
| Figura 4.9: Curvas de TGA (linha sólida) e suas derivadas DTG (linha pontilhada) das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40. ...                         | 59 |
| Figura 4.10: Curvas de DSC dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25. ....  | 61 |
| Figura 4.11: Curvas de DSC dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40. ....  | 61 |

Lista de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.12: Absorção de água e etanol das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25. ....  | 63 |
| Figura 4.13: Absorção de água e etanol das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40. ....  | 63 |
| Figura 4.14: Espectro de impedância de Nyquist das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL em proporções 75:25 e 60:40 em água. ....   | 67 |
| Figura 4.15: Mecanismo de transferência de prótons através do PVA (Adaptado da referência [86]). ....   | 68 |
| Figura 4.16: Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 ( $T_{\text{célula}} = 60^{\circ}\text{C}$ ) e da Nafion <sup>®</sup> 117 ( $T_{\text{célula}} = 80^{\circ}\text{C}$ ). .... | 70 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2.1: Estrutura, propriedades e desempenho dos diferentes materiais poliméricos para a DEFC (Adaptado da referência [43]).  | 28 |
| Tabela 2.2: Modificações nas membranas Nafion <sup>®</sup> , principais características e propriedades (Adaptado da referência [43]).   | 31 |
| Tabela 4.1: Picos dos espectros de <sup>1</sup> H RMN e <sup>13</sup> C RMN do líquido iônico BMI.BF <sub>4</sub> ...   | 48 |
| Tabela 4.2: Resumo das principais perdas de massa da zeólita NaA pura (Z0) e das misturas Z/IL em diferentes temperaturas.  | 51 |
| Tabela 4.3: Parâmetros de preparação das membranas de PVA com água.   | 54 |
| Tabela 4.4: Valores dos coeficientes $\alpha$ e $\beta$ e $d_0$ para membranas de PVA.  | 54 |
| Tabela 4.5: Valores da variável $d_0$ para membranas de PVA.  | 55 |
| Tabela 4.6: Espessura média das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL.   | 55 |
| Tabela 4.7: Resumo das principais perdas de massa das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL (PVA:Z0, PVA:Z10 e PVA:Z20) em proporção 75:25 em diferentes temperaturas. | 58 |
| Tabela 4.8: Resumo das principais perdas de massa das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL (PVA:Z0, PVA:Z10 e PVA:Z20) em proporção 60:40 em diferentes temperaturas.                     | 60 |
| Tabela 4.9: Temperaturas de transição vítrea dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25.   | 60 |
| Tabela 4.10: Absorção de água e de etanol das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL.   | 62 |
| Tabela 4.11: Permeabilidade ao etanol das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL.   | 65 |
| Tabela 4.12: Capacidade de troca iônica e condutividade das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL.   | 66 |
| Tabela 4.13: Condutividade e resistência das membranas de PVA reticulado e de compósitos de PVA:Z/IL.   | 67 |
| Tabela 4.14: OCP, densidade de corrente máxima e densidade de potencia máxima das membranas.  | 71 |

## ABREVIATURAS

AEM – Membrana de troca aniônica

BMI.BF<sub>4</sub> – Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio

$\sigma$  – Condutividade

DAFC – Célula a combustível de álcool direto

DBFC – Direct Borohydride Fuel Cell

DEFC – Célula a combustível de etanol direto

DFAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico

DHIM – N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol

DMFC – Célula a combustível de metanol direto

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DTG – Primeira derivada da curva termogravimétrica

EOR – Reação de oxidação do etanol

$\eta$  – Eficiência eletroquímica

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GA – Glutaraldeído

$i$  – Densidade de corrente

IEC – Capacidade de troca iônica

IL – Líquido iônico

MEA – Conjunto de membrana-eletrodo

MCFC – Célula a combustível de carbonato fundido

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> - Bórax

OCP – Potencial de circuito aberto

ORR – Reação de redução de oxigênio

P – Densidade de potência

PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico

PCFC – Célula a combustível de cerâmica condutora de prótons

PEM – Membrana polimérica condutora de prótons

PEMFC – Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons

PILs – Líquidos iônicos próticos

PVA – Poli (álcool vinílico)

PVA-MOR – Poli (álcool vinílico) modificado com mordenita

PVDF-HFP – Poli (fluoreto de vinilideno-co-hexa-fluoropropileno)

SOFC – Célula a combustível de óxido sólido

Abreviaturas

SPEEK – Poli (éter éter cetona)  
sulfonada

$T_d$  – Temperatura de decomposição

TFSI – H-3-metilimidazol bis  
(trifluorosulfonil) imida

TGA – Análise termogravimétrica

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$\Delta G_r$  – Variação de energia livre de  
reação

$\Delta H_r$  – Variação de entalpia de reação

## RESUMO

Células a combustível de etanol direto (DEFC) são promissoras para a produção de energia elétrica a partir de uma fonte renovável e limpa. Neste tipo de célula o etanol sofre oxidação anódica direta produzindo prótons  $\text{H}_3\text{O}^+$  liberando elétrons para o circuito externo com redução catódica do  $\text{O}_2$ . Muitos desafios precisam ser superados para tornar esta tecnologia amplamente utilizável, como encontrar um eletrólito bom condutor de prótons, impermeável ao etanol e termicamente estável.

Membranas de compósitos de poli (álcool vinílico) (PVA) com zeólita tipo NaA, previamente impregnada com o líquido iônico (IL) tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI.BF}_4$ ), foram preparadas por *casting* a partir de soluções aquosas em proporções de 75:25 ou 60:40 em massa de PVA com zeólita NaA (PVA:Z/IL), e a zeólita foi previamente impregnada com 10, 20, 30 ou 50 %, em massa do IL  $\text{BMI.BF}_4$ . As amostras de zeólita NaA impregnadas com  $\text{BMI.BF}_4$  foram caracterizadas por difração de raio-X (DRX) e por análise termogravimétrica (TGA). As membranas produzidas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), permeabilidade ao etanol e testadas em uma célula a combustível de etanol direto (DEFC).

As membranas dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40 apresentaram melhor estabilidade dimensional e térmica que o PVA reticulado, oferecendo temperaturas de decomposição mais elevadas e permeabilidade ao etanol não detectável. O IL  $\text{BMI.BF}_4$  foi o agente promotor da condutividade protônica, sendo que a membrana de compósito 60:40-PVA:Z20 apresentou o maior valor ( $10,3 \text{ mS.cm}^{-1}$ ). O conjunto de membrana-eletrólito (MEA) alcançou densidade de potência máxima de  $20 \text{ mW.cm}^{-2}$  na DEFC.

## ABSTRACT

Ethanol direct fuel cells (DEFC) are promising for producing electricity from a clean and renewable energy sources. In this cell type, ethanol suffers direct anodic oxidation causing production of protons  $\text{H}_3\text{O}^+$  and release of electrons for the external circuit with cathodic reduction of  $\text{O}_2$ . Many challenges must be overcome to turn this technology into a widely used device, such as finding a good proton-conducting electrolyte, resistant to ethanol permeation and with thermal stability.

Composite membranes of poly (vinyl alcohol) (PVA) with type-NaA zeolite previously impregnated with ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ( $\text{BMI.BF}_4$ ) were prepared by casting. The membranes were prepared from aqueous solutions in proportions of 75:25 or 60:40 by weight of PVA with type-NaA zeolite (PVA:Z/IL), and the zeolite was previously impregnated with 10, 20, 30 or 50 % by weight IL  $\text{BMI.BF}_4$ . Composite membranes of poly (vinyl alcohol) (PVA) with zeolite NaA type previously impregnated with ionic liquid (IL) tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium ( $\text{BMI.BF}_4$ ) were prepared by casting from aqueous solutions at ratios of 75:25 or 60:40 by weight of zeolite NaA PVA (PVA: Z / IL), and zeolite was previously impregnated with 10, 20, 30 or 50% by weight LI  $\text{BMI.BF}_4$ . Samples of NaA zeolite impregnated with  $\text{BMI.BF}_4$  were characterized by X-ray diffraction (DRX) and thermogravimetric analysis (TGA). The membranes produced were characterized by infrared absorption spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), permeability ethanol and tested in a direct ethanol fuel cell (DEFC).

The composite membranes with 60:40 ratio of PVA:Z/IL improved thermal and dimensional stability compared to crosslinked PVA, offering higher decomposition temperatures and untraceable ethanol permeability. The IL  $\text{BMI.BF}_4$  was the proton conductivity promoter and the composite membrane 60:40-PVA:Z20 showed the highest value ( $10.3 \text{ mS.cm}^{-1}$ ). The membrane-electrode assembly (MEA) achieved a maximum power density of  $20 \text{ mW.cm}^{-2}$  in the DEFC.

# 1 1INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de sistemas energéticos limpos tem sido um dos maiores desafios para os cientistas, que sempre estão procurando melhorar e inovar na produção energética para fazê-la mais eficiente.

Neste contexto, as células a combustível têm sido amplamente estudadas [1–5]. Estes dispositivos, basicamente, transformam a energia química de um combustível, normalmente hidrogênio ou álcoois de baixa massa molar, em energia elétrica, água, calor e/ou CO<sub>2</sub>. Uma célula a combustível é uma célula galvânica, que consiste em um arranjo de dois eletrodos separados por um material condutor de íons denominado eletrólito. No ânodo, ocorre uma reação de oxidação e no cátodo uma reação de redução e, idealmente, não ocorrem mudanças na composição química dos eletrodos ou do eletrólito, sendo a reação isotérmica.

Dentro dos tipos de células, as mais desenvolvidas são as células a combustível de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFCs) que utilizam membranas de troca de íons como eletrólito [6–7]. Entre as PEMFCs, chama atenção a célula a combustível de álcool direto (DAFCs) que usa um álcool de baixa massa molar como combustível se oxidando diretamente no ânodo. Esta célula tem a grande vantagem de operar a baixas temperaturas podendo ser utilizada em aplicações portáteis como automóveis e dispositivos eletrônicos.

No desenvolvimento das DAFCs, um dos maiores desafios está relacionado com a necessidade de dispor de uma membrana que tenha os requisitos como baixo custo, elevada condutividade, resistência química e estabilidade nas condições de operação da célula, já que o combustível usado pode dissolvê-las, passar através delas ou simplesmente a membrana pode perder as propriedades de troca iônica durante a operação.

Membranas poliméricas têm sido extensivamente estudadas para aplicação como eletrólitos em células a combustível [8–10]. A membrana comercial Nafion<sup>®</sup> atende a estes requisitos, entretanto apresenta elevado custo, perda de condutividade em altas temperaturas e elevada permeabilidade a álcoois, o qual restringe sua aplicação em células a combustível com álcool direto (DAFC).



As propriedades químicas e físicas da membrana polimérica podem ser modificadas através da formação de compósitos, a partir de uma matriz polimérica e um composto inorgânico hidrofílico tal como zeólita [11], sílica [12], óxido de titânio [13–14], fosfato de zircônio [15] ou montmorilonita [16].

As zeólitas têm potencial para aumentar o conteúdo de água nas membranas à elevada temperatura, porém, em matrizes de polímeros reticuláveis, dificultam a formação de ligações cruzadas. Além disso, a condutividade protônica, mesmo com teores de água mais elevados, apresenta valores máximos na ordem de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>. Recentemente foi descrita [17] a preparação de membranas híbridas orgânico-inorgânicas para troca protônica a partir do poli (álcool vinílico) (PVA) com mordenita hidrofílica (PVA:MOR) e com diferentes proporções de mistura. A melhor membrana PVA:MOR, com proporção 60:40 em massa, apresentou ótimas propriedades de transporte, com condutividade protônica levemente inferior à Nafion<sup>®</sup> 117, o que representa um desempenho satisfatório, entretanto a permeabilidade ao metanol foi, ao menos, duas ordens de grandeza inferior, o que representa um desempenho não satisfatório na célula.

Líquidos iônicos (ILs) são sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C, não voláteis, que apresentam um cátion orgânico de baixa simetria, como o amônio, sulfônico ou imidazólio, combinado a um ânion mono ou polinuclear. Líquidos iônicos próticos são bons condutores protônicos [18–20] e podem ser utilizados em célula a combustível. Estudos mostram [21] que a eficiência das células tipo PEMFC pode ser melhorada em até 61 %, com a utilização da Nafion<sup>®</sup> impregnada com IL tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>). Os valores de densidade de corrente e de potência foram, ao menos, 50 vezes maiores do que aqueles obtidos com a Nafion<sup>®</sup> apenas com água.

A combinação dos dois tipos de materiais acima mencionados, zeólita e líquido iônico, pode resultar em materiais compósitos que favoreçam a condutividade protônica das membranas. Estudo recente [11] avaliou compósitos do IL H-3-metilimidazol bis (trifluorosulfonil) imida (TFSI) com zeólita NaY na membrana Nafion<sup>®</sup> e em diferentes proporções. Foi observado que os valores de condutividade dos compósitos, avaliada em atmosfera seca, aumentaram com o aumento da temperatura, para frações superiores a 0,2 do IL.

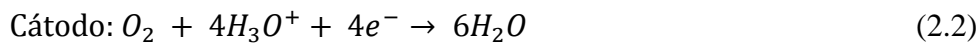
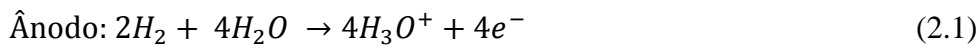
Esta dissertação tem como objetivo avaliar as propriedades de transporte de prótons em membranas do tipo PVA reticulado, com zeólita NaA impregnada com IL BMI.BF<sub>4</sub>. As membranas produzidas serão testadas em uma célula a combustível de etanol direto (DEFC). A contribuição do presente trabalho será o desenvolvimento de membranas poliméricas de fácil obtenção, pois o PVA apresenta baixo custo comparativamente a membrana Nafion<sup>®</sup>. Por outro lado, a adição da zeólita NaA impregnada com IL BMI.BF<sub>4</sub>, ambas as matérias primas produzidas no Laboratório de Reatividade e Catálise, deve favorecer a transferência protônica que ocorre, nas reações de oxidação, na célula a combustível de etanol direto. Além disso, a membrana de PVA deve oferecer efeito barreira ao etanol superior ao da Nafion<sup>®</sup>, o que potencializa sua aplicação em células a combustível que utilizam etanol direto como combustível.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos de conversão de energia, transformam a energia química de uma reação diretamente em eletricidade com subprodução de água, calor e, dependendo do combustível, CO<sub>2</sub>. As células a combustível combinam as melhores características das máquinas térmicas e das baterias; como um motor, podem funcionar pelo tempo que o combustível esteja disponível, sem necessidade de qualquer conversão intermediária de energia mecânica, e são similares a uma bateria em quanto às condições de carga.

A estrutura de uma célula a combustível, por exemplo, uma célula ácida que usa hidrogênio (H<sub>2</sub>) como combustível e oxigênio (O<sub>2</sub>) como oxidante, se mostra simplificada na Figura 2.1. A célula a combustível consiste de dois eletrodos onde o H<sub>2</sub> é alimentado continuamente no ânodo e o O<sub>2</sub> no cátodo, e estes estão separados por um eletrólito que conduz os prótons, produzidos na reação anódica, para o cátodo, onde se ligam ao oxigênio e aos elétrons, vindos de um circuito externo, formando água. As equações (2.1), (2.2) e (2.3) mostram as reações químicas envolvidas no ânodo e no cátodo.



O potencial de equilíbrio, à temperatura ambiente, é 1,23V para a reação global (2.3). Sob solicitação de carga, uma célula unitária pode fornecer de 0,6 a 0,7 V, para densidades de corrente que variam de 0,15 a 1,0 A.cm<sup>-2</sup>, segundo o tipo de célula a combustível. As células a combustível podem ser classificadas segundo o tipo de eletrólito e combustível que utilizam e, conseqüentemente, segundo sua temperatura de operação. As células a combustível podem ser classificadas em seis diferentes tipos:

1. Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC)
2. Célula a combustível alcalina (AFC)
3. Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)
4. Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)
5. Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)
6. Célula a combustível de álcool direto (DAFC)

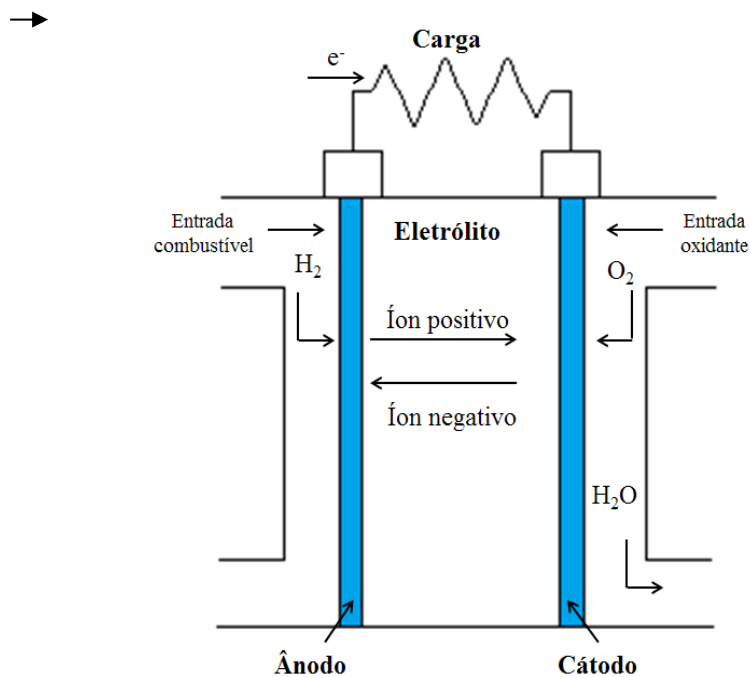


Figura 2.1: Diagrama simplificado de operação de uma célula a combustível alimentada com  $H_2$ .

### 2.1.1 Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC)

A PEMFC utiliza eletrólito polimérico, do tipo Nafion<sup>®</sup>, ou outra membrana semelhante para a troca dos prótons entre dois eletrodos porosos. As reações químicas envolvidas no ânodo e no cátodo são dadas pelas equações (2.1), (2.2) e (2.3). A temperatura de funcionamento desta célula é baixa, opera entre 80–90 °C, o que faz com que a tecnologia seja competitiva para aplicações portáteis, como computadores e

telefones celulares. Talvez a maior vantagem da célula a combustível tipo membrana polimérica condutora de próton (PEM) seja sua grande densidade de potência e rápido arranque, o que favorece sua aplicação em veículos automotores [1] com potências que podem chegar até 250 kW [22].

As principais desvantagens da célula a combustível tipo PEM são a sua baixa eficiência operacional, que não supera os 50 % [22] e o custo elevado do catalisador de platina (Pt) dos eletrodos. Além disso, a PEMFC que utiliza como combustível o H<sub>2</sub>, proveniente da reforma e que traz consigo resíduos de CO, pode causar o envenenamento da platina. Esta desvantagem pode ser superada pela adição, por exemplo, de Ru ao catalisador, a fim de inibir este envenenamento. As células tipo PEM também não podem ficar desligadas por tempos prolongados, pois a membrana Nafion<sup>®</sup> pode ressecar e, com isso, diminuir a eficiência da célula [23].

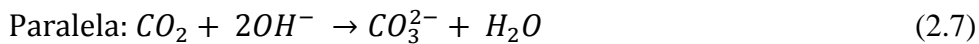
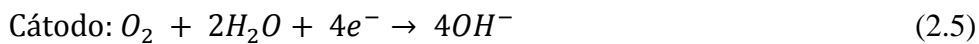
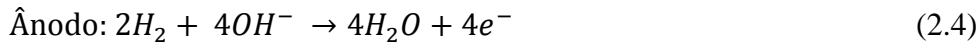
Entre as células tipo PEM, se classifica a célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC). Nesta célula, o ácido fórmico (HCOOH) é o combustível de entrada e é alimentado diretamente no ânodo. A principal vantagem é que o ácido fórmico não permeia a membrana (Nafion<sup>®</sup>), o que melhora a eficiência da célula (20–40 %) [22]. A DFAFC produz um potencial de circuito aberto (OCP) de 0,55 V, operando a 60 °C e uma densidade de potência de aproximadamente 17 mW.cm<sup>-2</sup>, resultados muito baixos em comparação com o valor teórico de potencial dado pela energia livre de Gibbs (1,45 V) [24]. Mas a célula é mais segura no caso de fugas no tanque de combustível e, usando catalisadores de paládio, pode melhorar o desempenho do dispositivo [1].

### **2.1.2 Célula a combustível alcalina (AFC)**

A AFC é um dos sistemas mais empregados nas missões espaciais da NASA [23], em transportes como veículos de frota e em tecnologia militar. Opera em baixa temperatura (entre 60–90 °C), como a célula a combustível tipo PEM, mas apresenta uma maior eficiência (60–70 %). Este tipo de célula usa uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito para transportar ânions do cátodo para o ânodo e liberar água. Esta célula a combustível também é de início rápido, mas pode ficar desligada por tempo prolongado e permite o uso de combustíveis líquidos, como a hidrazina, amônia, álcoois de baixa massa molar ou mesmo H<sub>2</sub> devido ao meio alcalino

de reação. Porém, é muito sensível ao dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), conforme mostra a reação (2.7), proveniente do combustível e do agente oxidante, precisando de mais tempo para reagir consumindo mais álcali no eletrólito [23, 25–27]. Por isso, esta célula precisa de um sistema separado para remover o  $\text{CO}_2$  do ar.

As reações envolvidas nas células AFC são descritas nas equações (2.4), (2.5), (2.6) e (2.7).



Entre as células alcalinas, está a célula a combustível de cerâmica condutora de prótons (PCFC) que é desenvolvida basicamente com um material eletrólito cerâmico. Este tipo de célula pode ser operado em temperaturas elevadas, até cerca de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  e nela ocorre a oxidação das moléculas gasosas dos combustíveis de hidrocarbonetos fornecidos diretamente no ânodo, sem a necessidade de um reformador adicional. O OCP produzido na PCFC pode atingir valores próximos ao valor teórico, mas com baixa densidade de corrente [1].

Entre as AFCs, também se classifica a célula a combustível de borohidreto (DBFC). Nesta célula, o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) é utilizado como combustível de entrada misturado com água para produzir hidrogênio e  $\text{NaBO}_2$ . O hidrogênio produzido é armazenado na forma de hidreto metálico que, por desidrogenação, libera elétrons e forma água. No cátodo, de forma simplificada, ocorre a redução do oxigênio [28]. A célula a combustível DBFC operada a baixa temperatura, até  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , fornece elevados valores de densidade de potência e de OCP sem necessidade de catalisador de Pt [22]. Entretanto, a eficiência da DBFC é baixa, não supera 35 % [28]. Além disso, o custo do borohidreto de sódio é elevado para desenvolver aplicações de energia portáteis, assim, os pesquisadores têm concentrado estudos em reciclar o  $\text{NaBO}_2$  produzido na reação.

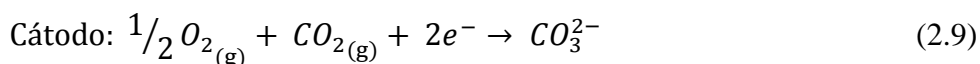
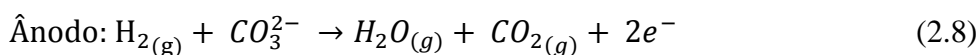
[29]. Esta tecnologia está ainda em fase de desenvolvimento se comparada com aquelas que utilizam hidrogênio ou álcoois de baixa massa molar como combustível.

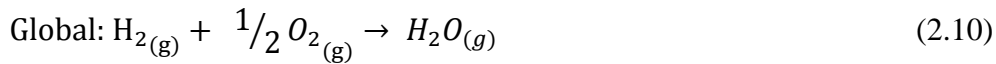
### 2.1.3 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)

A PAFC opera entre 175–200 °C e utiliza ácido fosfórico como eletrólito. Ao contrário das células tipo PEM e das AFC, é tolerante às impurezas nos combustíveis provenientes de reforma. O uso de ácido concentrado minimiza a pressão do vapor de água, ajudando no controle de água na célula [22]. As reações químicas envolvidas nesta célula são as mesmas da célula tipo PEM [23]. Este tipo de célula é adequado para aplicações estacionárias, na faixa de potência elétrica de 100–500 kW. Uma desvantagem da PAFC é que, igualmente a célula tipo PEM, utiliza catalisador de Pt, o que eleva seu custo.

### 2.1.4 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)

A MCFC funciona a alta temperatura, entre 600–700 °C, para aplicações estacionárias de geração de energia elétrica e calor (cogeração). Esta célula opera com uma variedade de combustíveis, como: hidrogênio, gás natural, propano, gás de aterro sanitário, diesel e produtos da gaseificação do carvão. Os sistemas de MCFC podem possuir potências nominais entre 100 kW e 2 MW, e de 200–300 kW com cogeração. Esta célula tem a vantagem de apresentar eficiências em torno a 50–60 % e, combinadas com a cogeração, a eficiência global pode alcançar entre 85–90 % [22–23]. A MCFC está constituída por dois eletrodos à base de níquel (Ni) em contato com um eletrólito, que é uma mistura de carbonatos fundidos de metais alcalinos, como os carbonatos de lítio, de sódio ou de potássio, suportados em uma matriz de aluminato de lítio [1]. As reações químicas envolvidas nesta célula são descritas nas equações (2.8), (2.9) e (2.10).



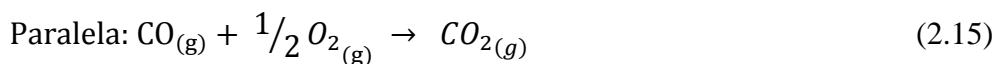
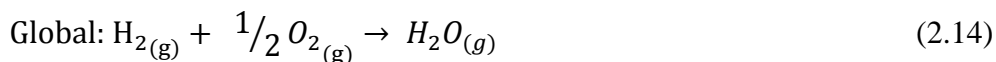
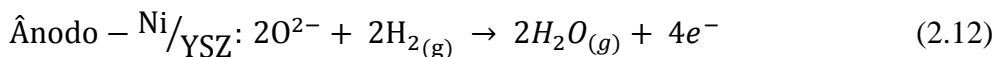
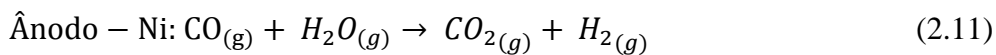


A MCFC requer controle do CO<sub>2</sub> produzido, sua separação e recirculação do ânodo para o cátodo podem elevar os custos do sistema. Além disso, pode ocorrer a volatilização do eletrólito e a solubilização dos eletrodos (NiO) no próprio eletrólito [1, 22, 26].

### 2.1.5 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

A SOFC usa como eletrólito um material cerâmico de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), como ânodo a própria YSZ com partículas micrométricas de Ni e, como cátodo, óxidos mistos do tipo Perovskitas. A SOFC opera a temperaturas entre 800–1000 °C e, portanto, pode ser alimentada com qualquer tipo de combustível primário.

As reações envolvidas são descritas pelas equações (2.11), (2.12), (2.13), (2.14) e (2.15).



Entre as vantagens da célula SOFC, está sua alta eficiência de 50–60 % e o calor residual pode ser reciclado para produzir eletricidade adicional por operação de cogeração [23]. Além disso, a SOFC não utiliza metais nobres como catalisadores, mas requer cuidados com o enxofre presente em alguns combustíveis.

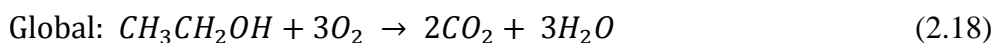
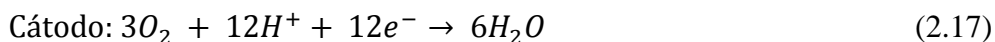
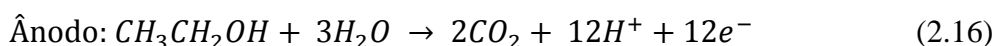


### 2.1.6 Célula a combustível de álcool direto (DAFC)

As DAFCs podem ser classificadas como uma PEMFC quando as reações químicas ocorrem em meio ácido com a transferência de próton através da membrana, ou como uma AFC, em meio alcalino, quando as reações envolvem transferência de íons hidroxila. Por conveniência, a DAFC será apresentada neste item, separadamente, com ênfase na de transferência de prótons. As DAFCs utilizam, principalmente, como combustível álcoois de baixa massa molar como metanol, etanol, etilenglicol e 2-propanol [30–31]. As DAFCs podem usar mesma membrana de troca de prótons da célula tipo PEM, a membrana comercial Nafion<sup>®</sup> e catalisadores a base de Pt [27].

Apesar de muitos estudos serem feitos com células a combustível de metanol direto (DMFC) [16, 17, 32–33], o etanol se apresenta como uma boa alternativa de combustível na chamada célula a combustível de etanol direto (DEFC). O etanol é menos tóxico, apresenta maior densidade de energia, pode ser obtido por bioprocessos e é considerado fonte de energia renovável [34]. Além disso, estudos mostram menor permeabilidade do etanol através da membrana, comparativamente ao metanol [35]. Por fim, o Brasil é um dos grandes produtores de etanol no mundo, fazendo deste combustível parte da sua matriz energética.

O etanol pode ser alimentado na forma líquida ou vaporizado, diluído em água ou em N<sub>2</sub>. As reações que ocorrem na DEFC são semelhantes àsquelas da célula tipo PEM e estão descritas nas equações (2.16), (2.17) e (2.18).



A reação global da DEFC descrita na equação (2.18) vem acompanhada por reações secundárias, produto da oxidação incompleta do etanol. O processo de oxidação do etanol se dá por desidrogenação e por formação de acetaldeído, conforme etapa (a) da Figura 2.2. Durante esta etapa (a), acetaldeído e etanol adsorvidos decompõe-se rapidamente em –CH<sub>x</sub> e em fragmentos de –CH<sub>x</sub>O adsorvidos no catalisador, etapa (b).

A formação destes compostos parece ser consequência da ruptura das ligações C–C. Os compostos  $-CH_x$  e  $-CH_xO$  adsorvidos formados são então oxidados a CO e, posteriormente, a  $CO_2$ , conforme a etapa (c) e (d). Porém nem todos os carbonos dos fragmentos do etanol se oxidam. A etapa (e) indica a redução de estes fragmentos, em potenciais suficientemente baixos, para  $CH_4$ , que se desorve da superfície do catalisador. Nos casos onde a ligação C–C não se rompe, acetaldeído pode ser oxidado a acetato etapa (f). Neste ponto, o acetato adsorvido pode somente ser convertido a ácido acético, etapa (g) [36].

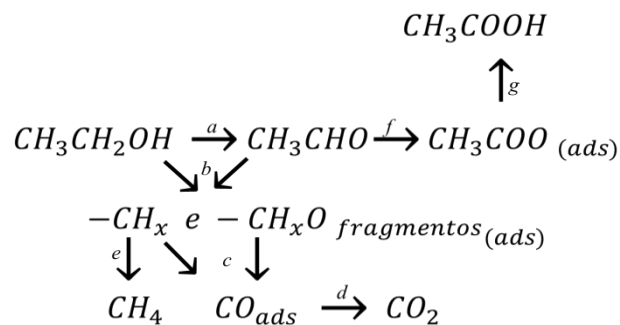


Figura 2.2: Mecanismo de reação do etanol usando platina em meio ácido (Adaptado da referência [36]).

O CO produzido e não oxidado a  $CO_2$  pode envenenar o catalisador de Pt e, por isso, estudos têm sido feitos para minimizar este efeito como aumento da temperatura de operação da célula e a utilização de ligas de rutênio, estanho ou paládio com platina no ânodo [32, 36–38].

Chu e Shul [37] trabalharam com DAFCs alimentadas com diferentes tipos de álcool (metanol, etanol e 2- propanol) e testaram electrocatalisadores anódicos ternários de Pt–Ru–Sn. O desempenho das células testadas indicaram que a liga Pt–Ru é a mais adequada para o sistema operado com metanol direto e que a liga Pt–Sn, apresenta maiores valores de densidade de corrente quando a célula é alimentada com etanol. Trabalhando com 2-propanol, os maiores valores de densidade de corrente são atingidos com catalisador de Pt–Ru–Sn com baixo teor de platina.

Um dos desafios apresentados pela DEFC é minimizar ou suprimir a permeabilidade da membrana ao combustível. O álcool que permeia a membrana provoca dois efeitos

negativos. O primeiro é a diminuição da energia química, proveniente da diminuição da quantidade de etanol no ânodo, o segundo, são as duas reações eletroquímicas, simultâneas, de redução do oxigênio e de oxidação do álcool, que ocorrem nos sítios catalíticos no cátodo e que diminuem a eficiência global da célula [27, 39–40]. De maneira geral, a taxa de difusão do etanol através da membrana pode ser influenciada pela temperatura da célula, a densidade de corrente, a concentração do combustível e tipo de membrana [39, 41].

James e Pickup [39] avaliaram os produtos das reações de oxi-redução em uma DEFC operando com membrana Nafion,  $O_2$  ou  $N_2/H_2$  no cátodo e etanol no ânodo. Os autores verificaram que o etanol que permeia a membrana e reage com o oxigênio no cátodo produz ácido acético, que retorna ao ânodo. Por outro lado, o  $CO_2$  formado na oxidação do etanol no cátodo parece inibir a permeação, através da membrana, do  $CO_2$  formado no ânodo.

## 2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA DEFCs

As PEMs são os tipos de eletrólitos mais usados no sistema DEFC. Para atingir uma alta eficiência nas aplicações das DEFCs, a PEM deve ter uma alta condutividade de prótons para suportar altas correntes com um mínimo de perdas de resistividade, uma condutividade eletrônica que tenda a zero, resistência mecânica adequada e estabilidade química e eletroquímica nas condições de operação. Além disso, deve responder adequadamente ao controle de umidade na célula, a permeabilidade ao combustível tem que ser muito baixa para maximizar a eficiência e os custos de produção coulômbica compatíveis com a aplicação pretendida [42].

Em geral, os materiais utilizados na síntese das membranas poliméricas podem ser classificados em cinco grandes grupos: ionômeros perfluorados, parcialmente perfluorados, hidrocarbonetos não fluorados, membranas aromáticas não fluoradas e blendas ácido-base. A Tabela 2.1 apresenta a classificação, a estrutura e as propriedades físicas de diferentes materiais poliméricos para aplicação em DEFC. A partir da tabela, pode-se perceber que os ionômeros perfluorados possuem a maior parte das propriedades desejadas e, portanto, parece ser promissor para aplicações em células a combustível [43].

Tabela 2.1: Estrutura, propriedades e desempenho dos diferentes materiais poliméricos para a DEFC (Adaptado da referência [43]).

| <b>Tipo de membrana</b>                    | <b>Estrutura</b>  | <b>Propriedades</b>   | <b>Desempenho</b>  |
|--|---|---|--|
| Membranas perfluoradas                     | Estruturas fluoradas como teflon (PTFE).<br>Cadeia lateral de fluorcarbono.<br>Agrupamentos iônicos constituídos de íons de ácido sulfônico ligado às cadeias laterais.<br>Exemplos: Nafion®, Aciplex-S® e Flemion®.  | Estáveis em ambientes redutores como oxidativos.  | Membranas são resistentes até 60.000 h de trabalho.<br>Condutividade de prótons em membranas umidificadas é de 0,2 S.cm <sup>-1</sup> .<br>A resistência é de 0,05 Ω.cm <sup>-2</sup> para membranas de 100 μm com perdas de potencial de 50 mV a 1 A.cm <sup>-2</sup> . |
| Membranas parcialmente fluoradas           | Base de fluorcarbono.<br>Hidrocarbonetos ou cadeias laterais aromáticas enxertadas na estrutura, que pode ser modificado.<br>Exemplos: Estireno enxertado e poli fluoreto de vinilideno sulfonado com poli ácido vinil sulfônico (PVDF-G-PSSA) e poliamida naftalênica sulfonada. | As membranas são relativamente fortes em comparação com as perfluoradas.                    | Degradam mais facilmente do que as perfluoradas.<br>Desempenho inferior.   |
| Membranas de hidrocarbonetos não fluorados | Base de hidrocarboneto, tipicamente modificado com grupos polares.<br>Exemplos: Poli (éter éter cetona) (SPEEK) e polibenzil imidazol (PBI).  | As membranas possuem boa resistência mecânica.<br>Pobre estabilidade química e térmica.     | Maus condutores de prótons.<br>Apresentam baixa durabilidade em virtude do inchamento obtido pela incorporação de grupos polares na matriz polimérica.   |
| Membranas aromáticas não fluoradas         | Base aromática, tipicamente modificada com grupos de ácido sulfônico /polares.<br>Exemplos: Poliestireno sulfonado, poli (butadieno-estireno) hidrogenado (HPBS) e poliamida sulfonada.   | Boa resistência mecânica.<br>Química e termicamente estável, mesmo a temperaturas elevadas. | Boa absorção de água.<br>Condutividade de prótons relativamente elevada.<br>Condutância do poli (fenoxibenzil-fenileno) sulfonado (SPPBP) a 65% de sulfonação é de 10 <sup>-2</sup> S.cm <sup>-1</sup> que é mantida a uma temperatura acima de 100 °C.                  |
| Membranas de blendas ácido-base            | Incorporação de componente ácido, em uma base de polímero alcalino.<br>Exemplos: polibenzil imidazol (PBI)/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e poli (álcool vinílico) (PVA)/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .   | Estáveis em ambientes oxidantes, redutores e ácidos.<br>Alta estabilidade térmica.          | Boa estabilidade dimensional<br>Apresenta condutividade de prótons comparáveis a Nafion®.<br>Durabilidade das membranas ainda está para ser testada.   |

As membranas de troca de prótons de ácido perfluorosulfonado (PFSA – PEMs) têm recebido muita atenção, porque este material fornece uma alta densidade de potência em temperaturas de operação relativamente baixas e são promissoras para aplicações

portáteis e para veículos elétricos. A membrana mais comumente utilizada nas células de álcool tem sido a Nafion<sup>®</sup>, representada esquematicamente na Figura 2.3. Esta é composta, basicamente, por três regiões: uma cadeia hidrofóbica de fluorcarbono, sítios hidrofílicos de *clusters* iônicos de grupos sulfônicos e uma região interfacial entre estas duas regiões [44–48].

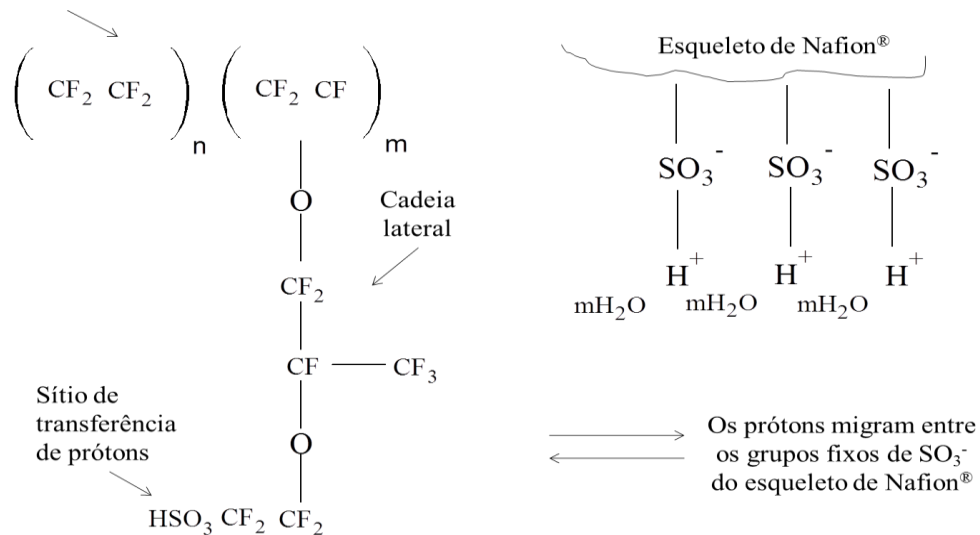


Figura 2.3: Estrutura da membrana Nafion<sup>®</sup> e esquema simplificado das partes hidrofóbica e hidrofílica (Adaptado da referência [22]).

A Nafion<sup>®</sup> possui uma grande capacidade de absorção de água, devido ao seu alto coeficiente de difusão o que possibilita a condução de prótons. A condução dos prótons ocorre na região hidrofílica, pelos grupos sulfônicos, que são orientados em bolhas ou canais quando a membrana é hidratada. Para que a condução ocorra é fundamental que a membrana esteja hidratada. O gerenciamento desta água na membrana é crítico na operação da DEFC e depende de muitos fenômenos, os quais estão ilustrados na Figura 2.4.

Os mecanismos de transporte de espécies na membrana são por gradiente de concentração (difusão), de potencial elétrico (migração) e por efeito eletro-osmótico, e todos estes mecanismos combinados contribuem no processo de transporte iônico na membrana [22].

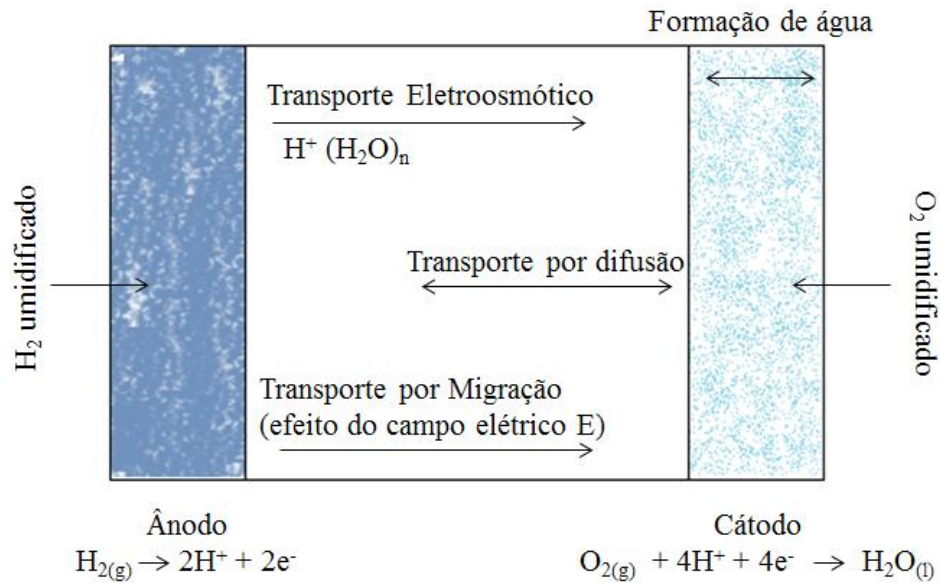


Figura 2.4: Representação esquemática dos fenômenos de transporte de água na membrana Nafion<sup>®</sup>: Difusão, migração e transporte eletrosmótico (Adaptado da referência [22]).

Os gases hidrogênio e oxigênio são previamente umidificados para a alimentação nos eletrodos da célula. Este procedimento auxilia na hidratação dos eletrodos e, principalmente do eletrólito da célula. Na operação de uma célula a combustível, a corrente prótonica através da membrana produz uma corrente eletro-osmótica de água na direção do fluxo de prótons, o que leva a uma redução de água no ânodo e, conseqüentemente, um acúmulo de água no cátodo. Além da água transportada pelos gases reagente e do transporte da água que ocorre através da membrana, água é produzida no cátodo, resultado da reação eletroquímica global. O excesso de água acumulada no cátodo da célula causa o encharcamento deste eletrodo e limita a operação em altas densidades de corrente. Estas características no manejo da água são intrínsecas de uma célula a combustível. O acúmulo de água do cátodo é amenizado pela contra-difusão de água na direção do ânodo [49].

Além do gerenciamento de água que exige este tipo de célula, a utilização da membrana Nafion<sup>®</sup> como condutora de prótons é limitada pela elevada permeabilidade da membrana aos álcoois (metanol, etanol e em geral álcoois de baixa massa molar), o que resulta na passagem de álcool do ânodo para o cátodo da célula a combustível [50–

52]. Neste contexto, a fim de favorecer a hidratação da membrana e diminuir a permeabilidade ao etanol, vários estudos têm sido feitos modificando a membrana Nafion<sup>®</sup> [45, 53 – 56]. Alguns dos mais recentes encontrados na literatura são apresentados na Tabela 2.2 para a membrana Nafion<sup>®</sup> com suas principais características e propriedades.

Tabela 2.2: Modificações nas membranas Nafion<sup>®</sup>, principais características e propriedades (Adaptado da referência [57]).

| Método de Modificação   | Vantagens   | Desvantagens   |
|---|---|--|
| Adição de óxidos inorgânicos:<br>MO <sub>2</sub><br>(M-Ti-Si-Sr)<br>SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> [14, 58-60]<br>ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> [61-63] | Maior absorção de água.<br>Melhor desempenho de célula em temperaturas mais altas.<br>Maior capacidade de retenção de água.   | Baixa condutividade de prótons.<br>Custo superior da membrana.                                   |
| Adição de argilas:<br>Laponite (LP), Montmorillonite (MMT) [64-67]  | Menor permeabilidade ao metanol.<br>Custo da membrana inferior.<br>Estabilidade térmica superior.<br>Seletividade da membrana superior.                                   | Baixa condutividade de prótons.  |
| Adição de zeólitas:<br>Zeólita NaA, ETS-10, Umbite, Mordenite [45, 68-70]   | Estabilidade térmica superior.<br>Desempenho estável na célula a temperaturas mais altas.<br>Menor permeabilidade ao metanol.<br>Seletividade da membrana superior.       | Propriedades mecânicas pobres.<br>Custo da membrana superior.<br>Baixa condutividade de prótons. |
| Adição de polímeros condutores:<br>Polianilina (PANi) [ 71 - 73 ]<br>Polipirrol (PPy) [74]  | Menor permeabilidade ao metanol.<br>Seletividade superior da membrana.  | Baixa condutividade de prótons e absorção de água.<br>Custo superior da membrana.                |
| Preparação de blendas poliméricas:<br>SPEEK/PBI [75]<br>Poliacrilonitrila (PAN)/polifosfazeno [76]<br>SPEEK / PAN [77]  | Melhores propriedades mecânicas.<br>Fabricação da MEA mais fácil.<br>Menor permeabilidade ao metanol.<br>Melhor estabilidade térmica.                                     | Baixa condutividade de prótons.<br>Custo da membrana superior.<br>Menor retenção de água.        |
| Adição de enchimentos condutores de prótons:<br>Pt/SiO <sub>2</sub> , ZrHSO <sub>4</sub> [ 78 - 81 ]<br>Heteropoliácido (HPA) [82-83]   | Maior condutividade de prótons.<br>Propriedades de auto umidificação.<br>Melhor desempenho na célula em temperaturas mais altas.  | Superior taxa de lixiviação.<br>Custo superior da membrana.                                      |
| Preparação de blendas ácido-base:<br>PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [84]<br>PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Sílica [85]   | Melhor desempenho na célula em temperaturas mais elevadas.<br>Excelente estabilidade termoquímica.<br>Melhores propriedades mecânicas.<br>Maior condutividade de prótons. | Custo superior da membrana.  |

Estas membranas de materiais compósitos mostram características promissoras como: menor permeabilidade ao combustível, boa estabilidade térmica, maior capacidade de absorção de água sendo que algumas apresentam ainda maior ou semelhante condutividade do que a Nafion<sup>®</sup>. Vários autores têm reportado estudos com diferentes polímeros modificados para serem usados como membranas de troca de prótons em DEFC e buscando diminuir a permeabilidade ao etanol [12, 34, 86–87].

### 2.3 POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)

O poli (álcool vinílico) (PVA) é um polímero semicristalino de baixo custo, particularmente caracterizado por ter excelentes propriedades físico-químicas, solubilidade em água, excelentes propriedades mecânicas, boa resistência química, biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade. Possui a capacidade de formar hidrogéis e filmes finos através de métodos químicos ou físicos e tem sido amplamente utilizado numa variedade de aplicações tais como a indústria têxtil, produtos cosméticos, na indústria do papel e em alguns produtos farmacêuticos e de aplicação biomédica [88–89]. Sua estrutura se apresenta na Figura 2.5.

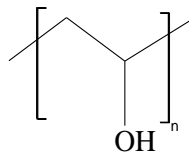


Figura 2.5: Estrutura do PVA.

Nos últimos anos, um dos maiores interesses no desenvolvimento de células a combustível tem sido desenvolver materiais de baixo custo, adequados para sua utilização como membrana em DAFCs, que sejam duráveis e exibam desempenho equivalente ou superior ao das membranas de polieletrólitos de ácido perfluorosulfônico [26, 90]. Entre eles, o PVA tem sido explorado como uma alternativa promissora na preparação de membranas condutoras de prótons, devido a sua elevada seletividade para a água no lugar de álcoois e facilidade para formação de filmes. As propriedades térmicas e mecânicas do PVA puro têm sido amplamente estudadas [91–92]. A água age como um plastificante na estrutura do PVA e este pode ter um grau de cristalinidade,



superior a 50 %. Esta cristalinidade confere ao PVA um bom comportamento térmico e mecânico [93].

Mesmo que o PVA tenha boas propriedades de resistência mecânica em um estado seco, a sua hidrofiliabilidade limita suas aplicações devido a sua fraca estabilidade em solução aquosa. Estes problemas têm sido minimizados pela sua reticulação, inserção ou mistura com outros polímeros a fim de obter uma membrana com boa resistência mecânica e estabilidade térmica [9, 94]. O glutaraldeído (GA) é um agente de reticulação facilmente disponível e barato. Os aldeídos são muito reativos e têm sido amplamente usados na reticulação de polímeros [11, 16, 95–96]. A Figura 2.6 mostra o processo de reticulação do PVA utilizando o GA como agente reticulante.

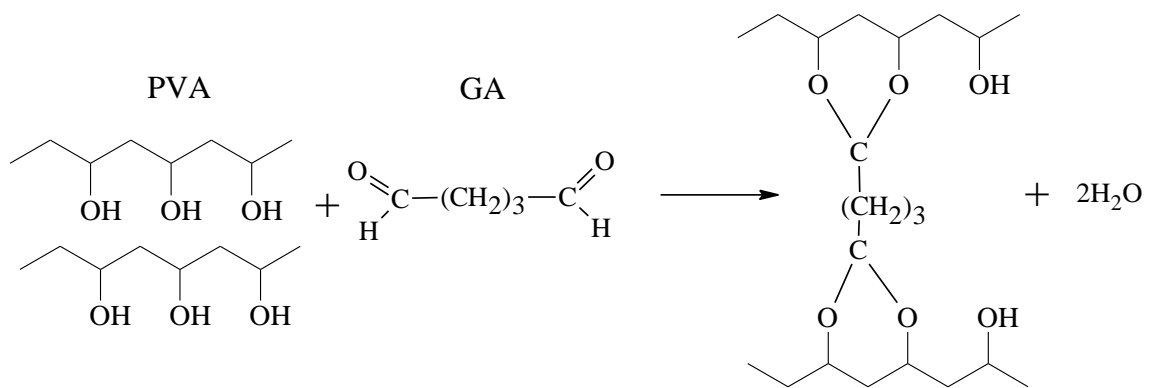


Figura 2.6: Reação de reticulação do PVA com agente reticulante GA.

Como membrana de troca iônica, o PVA tem sido usado tanto em células alcalinas como em DMFC. Também tem sido misturado na forma de blenda com a Nafion<sup>®</sup> em DAFC, a fim de diminuir a permeabilidade do álcool na membrana [13, 97–98]. No entanto, no caso das PEMFCs a condutividade dos prótons diminui à medida que aumenta a quantidade de PVA na blenda.

Mollá e colaboradores [99] prepararam membranas com espessuras de 19 a 97  $\mu\text{m}$ , de Nafion<sup>®</sup> contendo nanofibras (diâmetros entre 200-300 nm) de PVA obtidas por *electrospinning* e previamente sulfonadas. A condutividade da membrana produzida com 47  $\mu\text{m}$  de espessura foi de 0,022  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 70 °C, com a membrana totalmente hidratada. Este valor é inferior ao da membrana Nafion<sup>®</sup> pura e de mesma espessura, que é de 0,032  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . No entanto, o desempenho de ambas as membranas em testes de

DMFC, mostrou resultados comparáveis. A condutividade de prótons aumentou de forma linear com o aumento da espessura da membrana de Nafion<sup>®</sup>, mas as membranas dos compósitos de Nafion<sup>®</sup>/PVA, de espessuras semelhantes as da Nafion<sup>®</sup>, não mostram tal comportamento na condutividade devido à heterogeneidade da mistura. Por outro lado, a membrana de compósito de Nafion<sup>®</sup>/PVA com 47 µm apresentou o maior valor de condutividade em todas as temperaturas testadas.

Existem outras abordagens que parecem ser eficazes, por exemplo, a dispersão de partículas de óxidos metálicos higroscópicos, tais como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e fosfato de zircônio nas membrana de troca de prótons. Estes compostos aumentam a retenção de água e a estabilidade térmica, além de contribuir para diminuir da absorção de metanol e de sua permeabilidade [97, 100].

Recentemente Mroczkowska-Szerszen e colaboradores [ 101 ] prepararam e caracterizaram membranas de vidro compósito (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) com PVA. As amostras foram obtidas através de um processo sol-gel, com tratamento térmico posterior do hidrogel obtido. A condutividade se mostrou dependente da estrutura dos poros (área de superfície específica e distribuição de poros) sendo que os resultados não foram satisfatórios. Os testes preliminares das amostras em uma PEMFC mostraram valores estáveis de OCP em toda a faixa de temperatura avaliada, com um pequeno aumento na densidade da corrente com relação ao PVA puro.

Outra estratégia atrativa para melhorar o desempenho das DEFCs envolve a preparação de membranas de troca de prótons híbridas, contendo enxertos inorgânicos funcionalizados. Em princípio, estes materiais têm a função de melhorar a retenção de água para aumentar a capacidade de troca iônica (IEC) da membrana, o que deve resultar no aumento da condutividade de prótons. Em membranas com alta IEC, a segregação dos domínios hidrofílicos nanométricos dos hidrofóbicos, para formar caminhos de percolação para o transporte de prótons, pode ser relativamente fácil. Higa e colaboradores [102] prepararam membranas a base de PVA, com um poliânion de PVA modificado com ácido 2-metil-1-propanosulfônico (AMPS) como copolímero. O efeito do conteúdo de AMPS e as condições de reticulação sobre as propriedades das membranas foram investigadas em membranas com diferentes teores AMPS e preparados sob diferentes condições de reticulação. A condutividade dos prótons e a permeabilidade ao metanol aumentaram com o aumento do teor de AMPS e com a

diminuição da temperatura de *annealing*. A permeabilidade do metanol através da membrana com AMPS e a uma temperatura de *annealing* de 190 °C foi aproximadamente 30 vezes menor do que a apresentada pela Nafion<sup>®</sup> 117 sob as mesmas condições de ensaio. A permeabilidade seletiva de prótons, que é definido como a razão entre a condutividade de prótons e a permeabilidade ao metanol, teve um máximo de  $96 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ . Este valor é quase três vezes mais elevado do que o da Nafion<sup>®</sup> 117. No teste da membrana na DMFC, esta produziu uma densidade de potência máxima de  $2,4 \text{ mW.cm}^{-2}$  com uma solução de metanol 2 M, a qual é menor do que obtida com Nafion<sup>®</sup> 117. No entanto, em concentrações elevadas de metanol ( $> 10 \text{ M}$ ), o valor da densidade de potência máxima diminui até  $1,6 \text{ mW.cm}^{-2}$  (com uma concentração de metanol de 20 M) enquanto que a da Nafion<sup>®</sup> 117 tende a zero.

Em geral, diferentes abordagens têm sido desenvolvidas para reduzir a permeação do álcool nas DAFCs otimizando parâmetros de operação na célula como temperatura [103], melhorando a forma dos canais e distribuição dentro dos campos de fluxo [104–105], mudando a composição do cátodo [106–107], a carga de catalisador [108] e a espessura da membrana [109]. Também tem sido experimentado o aumento da área de superfície ativa catalítica no ânodo para alcançar uma maior conversão de álcool [110–111] e, apesar das pequenas melhoras conseguidas, a maioria não atinge as necessidades das DAFCs. No entanto, o principal foco da maioria destes estudos que visam à redução da permeação do álcool nas DAFCs tem vindo a desenvolver novos materiais ou modificar os materiais existentes para obter membranas com propriedades de transporte alteradas.

Uma tendência recente é o uso de materiais compósitos poliméricos com zeólita. As zeólitas têm muitas características que as tornam disponíveis para seu uso em DEFCs. Acredita-se que presença de zeólitas com estrutura porosa regular e com canais de dimensão molecular pode diminuir a permeação do etanol. Além disso, a elevada acidez superficial das zeólitas e argilas proporciona um bom nível de condutividade de prótons e, incorporadas numa matriz de polímero, podem manter uma alta absorção de água nas membranas a temperaturas elevadas, aumentando assim a densidade de potência da célula [45]. Alguns exemplos de membranas de compósitos de polímero-zeólita para sua utilização em DAFCs são membranas de Nafion<sup>®</sup>-chabazite [112], Nafion-Fe-silicalite-1 [113], Nafion<sup>®</sup>/H-ZSM-5 [114], Nafion<sup>®</sup>-mordenita [115] e membranas de compósitos de PVA-mordenita [68, 116–117].

Como tem sido relatado em vários trabalhos, a condutividade do PVA como filme é baixa, da ordem de  $\sim 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> [118], no melhor dos casos  $\sim 10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> [119]. De fato a condutividade de polímeros como Nafion<sup>®</sup> diminui ao aumentar a quantidade de PVA [112–113]. Por esta razão, alguns autores têm empregado líquidos iônicos (ILs) para melhorar a condutividade devido a suas propriedades de transporte e facilidade de serem incorporados no PVA [86–87] e em outros suportes [11, 21].

## 2.4 ZEÓLITAS

As zeólitas são uma classe de alumina-silicatos cristalinos, que formam uma estrutura de tetraedros de SiO<sub>2</sub> e AlO<sub>4</sub> e contêm cátions permutáveis para manter a neutralidade elétrica. A troca iônica dos cátions frequentemente altera propriedades químicas e físicas das zeólitas, tais como a estabilidade térmica, a capacidade de adsorção, a quantidade e força do sítio ácido [57]. Portanto, as zeólitas podem ser um candidato potencial para produzir materiais para membranas de troca de prótons, devido ao cátion móvel na estrutura da rede cristalina [120]. No entanto, as membranas obtidas a partir de zeólitas puras apresentam defeitos como rachaduras ou lacunas e propriedades mecânicas deficientes, como fragilidade, além disso, a produção destas membranas ainda apresenta valor elevado.

Porém, um compósito de polímero com zeólita combina um condutor de prótons altamente seletivo em estado sólido com a flexibilidade de uma matriz polimérica. As zeólitas 100% umidificadas têm uma boa condutividade iônica até 100 °C. Acima deste valor, a condutividade é fortemente influenciada pela quantidade de água adsorvida [69]. As zeólitas podem aumentar o teor de água nas membranas a temperaturas elevadas, mas nas matrizes de polímeros reticuláveis impedem a formação de ligações cruzadas. Além disso, a condutividade iônica, contando com o aumento na quantidade de água, apresenta valores máximos de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>. Em PEMFCs operando a altas temperaturas e baixas condições de umidade, a presença de zeólita na membrana pode ajudar a reter a água livre ou fracamente ligada dentro do grupamento iônico hidrófilo, que funciona como um veículo para o transporte de prótons e melhora também a acidez, devido à presença do alumínio [121].

A zeólita tipo A é normalmente sintetizada na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico e, quando está completamente hidratada e na forma sódica, tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,6 Å. A capacidade de troca catiônica deste tipo de zeólita deve-se ao desequilíbrio de cargas negativas que atraem os cátions mais próximos para manter a neutralidade. A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca. Li e colaboradores [70] prepararam membranas de compósitos de Nafion<sup>®</sup>-zeólita NaA a fim de minimizar a passagem do metanol pela membrana. A zeólita NaA foi selecionada para este estudo pela relação Si/Al, o que proporciona um melhor caráter hidrofílico e permite a adsorção de água melhorando a transferência de prótons. Por outro lado, a adição da zeólita NaA na Nafion<sup>®</sup> veio acompanhada com uma redução nos valores de condutividade de prótons.

O PVA tem sido misturado com várias zeólitas na tentativa de obter membranas impermeáveis ao etanol e com condutividade semelhante a da Nafion<sup>®</sup> [16 17]. Os resultados encontrados não diferem muito dos anteriormente mencionados, mas até agora, não existem referências do uso da zeólita tipo A e líquido iônico em membranas de PVA.

## 2.5 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (ILs) são sais com baixos pontos de fusão caracterizados pela sua estabilidade térmica, não volatilidade e não inflamabilidade. Cátions orgânicos com baixa simetria, como o amônio, o sulfônico e imidazólio são geralmente combinados com ânions polinucleares ou mononucleares. Estas propriedades, assim como o número essencialmente ilimitado de potenciais ILs têm atraído a atenção de pesquisadores para a utilização destes em diferentes processos químicos, como separação [122], catálise [123], eletroquímica [124] e célula a combustível [86–87, 125–126].

Membranas para célula a combustível também têm sido produzidas com ILs a fim de melhorar a condutividade das mesmas. O líquido iônico pode ser impregnado na membrana [127] ou sintetizado com o polímero [128] para melhorar seu desempenho. A

membrana obtida apresenta boa condutividade podendo ser utilizada em uma grande variedade de aplicações.

ILs próticos, que podem ser facilmente obtidos através da combinação de um ácido de Bronsted e de uma base de Bronsted [19–20], têm a capacidade de transferir prótons por causa da presença de um doador de prótons e de sítios receptores o qual podem formar uma rede ligada ao hidrogênio [129]. Na maioria dos líquidos iônicos próticos (PILs) a migração de prótons se deve ao mecanismo de transporte, por isso, os PILs que apresentam maiores valores de condutividades são aqueles com menor viscosidade. Uma vantagem de usar PILs é que as células podem ser operadas a temperaturas acima de 100 °C sob condições anidras [130].

Recentemente Liew e colaboradores [86] descreveram a preparação, por *casting*, de eletrólitos poliméricos de condução de prótons à base de poli (álcool vinílico) (PVA)/acetato de amônio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )/cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl). A condutividade iônica aumentou com a carga do IL. A maior condutividade iônica foi de  $5,74 \pm 0,01 \text{ mS.cm}^{-1}$ , conseguida com a adição de 50 % em massa de BMI.Cl. Na célula, o material alcançou uma densidade de potência máxima de  $18 \text{ mW.cm}^{-2}$  à temperatura ambiente.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

Para a preparação das membranas dos compósitos de PVA com zeólita NaA impregnada com líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>, primeiramente foi feita a síntese do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>. Posteriormente, a zeólita NaA foi impregnada com diferentes teores do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>. Estas misturas de zeólitas e IL foram adicionadas a uma solução aquosa de PVA e glutaraldeído. Finalmente foram preparadas, por *casting*, membranas de PVA com glutaraldeído e de compósitos de PVA com glutaraldeído e zeólita impregnada com líquido iônico BMIBF<sub>4</sub>.

#### 3.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF<sub>4</sub>

Para a síntese do tetrafluoroborato do 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>), foi feita a reação de adição de um haleto de alquila ao imidazol, seguido pela troca metatética do haleto pelo ânion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [131].

A síntese do cloreto do 1-butil-3-metilimidazol (BMI.Cl) iniciou com a adição de 1,9 mol (150 mL) de 1-metilimidazol, 1,9 mol (200 mL) de 1-clorobutano e 100 mL de acetonitrila (previamente destilada) em um balão de 1 L. O sistema foi mantido sob agitação e refluxo durante 48 horas a 70 °C. Após o resfriamento, retirou-se, sob vácuo, a acetonitrila e o clorobutano que não reagiu. À solução remanescente, gotejou-se, sob atmosfera inerte e com agitação forte, 400 mL de acetato de etila resfriado, até obter um precipitado branco. A mistura foi levada à refrigeração e, após um dia, os cristais formados foram secos sob vácuo. Foi obtido 1,64 mol de BMI.Cl (286,05 g), com rendimento de 87 %. A reação envolvida é mostrada na Figura 3.1 (1).

Para a síntese do BMI.BF<sub>4</sub>, 0,63 mol de BMI.Cl (110 g) foi misturado com 0,64 mol de tetrafluoroborato de potássio (80 g), em 200 mL de acetona, em um balão de 1 L e sob agitação constante durante 48 horas. Depois, o produto foi filtrado para remoção do cloreto de potássio e obtenção do BMI.BF<sub>4</sub> dissolvido em acetona. Os resíduos de íons cloreto presentes no BMI.BF<sub>4</sub> foram removidos completamente passando a solução três vezes através de uma coluna de Celite<sup>®</sup> e, posteriormente, através de uma coluna de Alumina. Após evaporar a acetona com vácuo, obteve-se 0,57 mol de BMI.BF<sub>4</sub> (128,09

g), com rendimento da reação de 90 %. A reação envolvida é mostrada na Figura 3.1 (2).

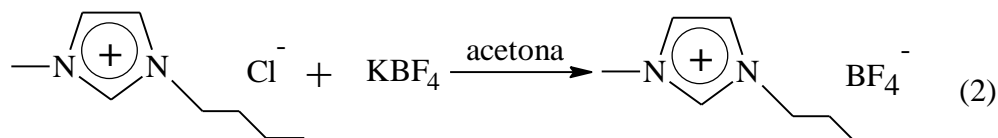
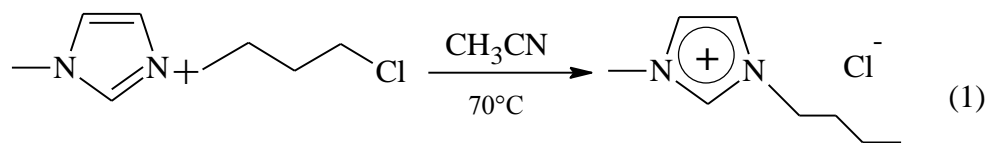


Figura 3.1: Reações da síntese do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>.

### 3.2 IMPREGNAÇÃO DA ZEÓLITA NaA COM O LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF<sub>4</sub>

A zeólita NaA comercial, da Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC), foi tratada a 300 °C, durante 24 horas sob vácuo para degaseificar e desidratar. Depois, adicionou-se à zeólita uma solução do IL BMI.BF<sub>4</sub> em metanol, em proporções Z/IL de 9:1, 8:2 7:3 e 1:1. As amostras foram nomeadas como Z10, Z20, Z30 e Z50, respectivamente, e aquela sem IL nomeada Z0. Após, o solvente foi evaporado a 150 °C por 8 horas.

### 3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PVA COM GA

5g de PVA (99% hidrolisado) foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada a 80 °C, sob agitação até obter uma solução transparente e viscosa. Retirou-se uma alíquota de 30 mL da solução de PVA 5% e adicionou-se 0,3 mL de glutaraldeído. A solução foi mantida sob agitação, a 60 °C por 3 horas.



### **3.4 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PVA:Z/IL**

Aos 30 mL de solução de PVA com glutaraldeído adicionou-se, nas proporções de 75:25 e 60:40 de PVA:Z/IL, as misturas de Z/IL previamente dissolvidas em água deionizada. A suspensão foi mantida sob agitação forte, a 30 °C durante 1 hora.

### **3.5 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DOS COMPÓSITOS DE PVA:Z/IL**

A membranas dos compósitos de PVA:Z/IL foram produzidas por *casting* vertendo a suspensão de PVA:Z/IL, preparada a partir da solução de PVA 5% com GA, em placas de Petri (molde) com diâmetro de 8,5 cm e deixando evaporar a água à temperatura ambiente. Após, foi feito um tratamento térmico das membranas a 80 °C, em estufa a vácuo durante 8 horas. Também foram preparadas membranas de PVA reticulado com glutaraldeído nas mesmas condições das membranas de compósitos de PVA:Z/IL.

Para a preparação das membranas de PVA reticulado, os parâmetros do método de *casting*, tais como concentrações das soluções de polímero com GA e diâmetro da placa de Petri (molde) foram variados. Foram preparadas soluções de PVA 2 % em massa ou 6 % em massa e utilizadas placas de Petri (molde) de 6,0 cm ou 9,0 cm de diâmetro. Todas as membranas foram preparadas com 7,0 mL de solução. Após a preparação das membranas, foram medidas suas espessuras em cinco locais diferentes.

### **3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

O líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> foi caracterizado por espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton (<sup>1</sup>H RMN) e de carbono (<sup>13</sup>C RMN) e por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) quanto à sua estrutura química.

A zeólita NaA pura foi caracterizada por FTIR quanto a sua estrutura química, por difração de raios-X (DRX) quanto a sua estrutura cristalina e por análise termogravimétrica (TGA) quanto a sua temperatura de decomposição. A zeólita impregnada com líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> foi caracterizada por DRX e por TGA.

As membranas produzidas foram caracterizadas quanto a sua composição química por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC) quanto as suas propriedades térmicas.

A capacidade de troca iônica das membranas foi avaliada por titulação, a permeabilidade ao etanol com o auxílio de uma câmara de difusão e a condutividade ( $\sigma$ ) por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As membranas produzidas também foram testadas em uma célula a combustível de etanol direto para avaliação de suas curvas de polarização.

### **3.6.1 Ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$ RMN) e de carbono ( $^{13}\text{C}$ RMN)**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$ -NMR) e de carbono ( $^{13}\text{C}$  RMN) do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> foram obtidos em um espectrômetro Varian modelo VXR-300 usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. CDCl<sub>3</sub> (Merck) foi utilizado como solvente, à temperatura ambiente.

### **3.6.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> e das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Shimadzu modelo IR Prestige-21. As membranas dos compósitos de PVA:Z/IL foram analisadas na forma de filmes finos e o líquido iônico por deposição sobre substrato de NaCl.

### **3.6.3 Difração de raios-X (DRX)**

Os espectros de difração de raios-X (DRX) da zeólita NaA e das misturas Z/IL, foram obtidos em um difratômetro D500 da Siemens no intervalo de  $2\theta$ , de  $5^\circ$  até  $40^\circ$  usando radiação  $\text{CuK}_\alpha$  - 1,5406 Å.

### **3.6.4 Análise termogravimétrica (TGA)**

O comportamento térmico da zeólita NaA, das misturas de Z/IL e das membranas de compósitos foram analisadas em uma balança termogravimétrica da TA Instruments TGA modelo Q50. As amostras, cerca de 10 mg, foram aquecidas sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , à taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $700^\circ\text{C}$ .

### **3.6.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL foram determinadas em um calorímetro da TA Instruments DSC modelo Q20. As amostras, cerca de 5 mg, foram aquecidas, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , à taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $210^\circ\text{C}$  e mantidas por 5 minutos nesta temperatura. Após, estas foram resfriadas a uma taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $-50^\circ\text{C}$ , mantidas por 5 minutos nesta temperatura e, a seguir, novamente aquecidas à taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $210^\circ\text{C}$ . Foram avaliadas a segunda endoterma das amostras. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras.

### **3.6.6 Absorção de água (WU) e de etanol (EU)**

As membranas dos compósitos de PVA:Z/IL, cerca de 200 mg, foram mergulhadas em água por 24 horas para remover qualquer reagente que pudesse lixiviar. Após, foram secas até peso constante. Depois foram pesadas e mergulhadas em água durante 24 horas. Após este tempo, foi retirado o excesso de água e as membranas foram pesadas e secas a  $30^\circ\text{C}$  até peso constante. Após serem secas, foram mergulhadas, novamente, em etanol durante 24 horas. Após este tempo, foi retirado o excesso de etanol, as

membranas foram pesadas e secas a 30°C, até peso constante. A absorção de água (WU) e de etanol (EU) foi calculada segundo as equações (3.1) e (3.2):

$$WU = \frac{M_U - M_S}{M_S} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde  $M_U$  e  $M_S$  são as massas, em gramas, da membrana úmida e seca, respectivamente, após e antes de mergulhar na água.

$$EU = \frac{M_E - M_S}{M_S} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde  $M_E$  e  $M_S$  são as massas, em gramas, da membrana úmida e seca, respectivamente, após e antes de mergulhar no etanol.

### 3.6.7 Permeabilidade ao etanol

A permeabilidade ao etanol (P) das membranas foi avaliada em uma câmara de difusão (Figura 3.2) formada de dois compartimentos de 100 mL separados por uma membrana de 3,5cm x 3,5 cm de área (Figura 3.3). Um dos compartimentos foi preenchido com 75 mL de H<sub>2</sub>O deionizada e o outro com 75 mL de uma solução 2 M de etanol.

Após 5 horas foram retiradas alíquotas de 0,5 mL do compartimento contendo, inicialmente, água. O etanol presente nas alíquotas foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo Shimadzu LC-20AD Prominence, equipado com detector de UV-vis SPD-20<sup>a</sup> e índice de refração RID-10<sup>a</sup>, coluna de HPX-87H (30 mm x 7,8 mm) da Bio-rad e, como eluente, uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com pH 2 a 65 °C. Foi injetado 40 µL de cada amostra com fluxo de 0,6

mL.min<sup>-1</sup>. Também foi obtida uma curva padrão de unidades de área em função da concentração de etanol em água.

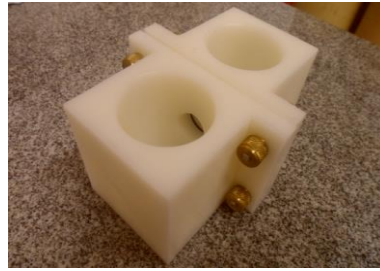


Figura 3.2: Fotografia da câmara de difusão para medida de permeabilidade ao etanol.



Figura 3.3: Fotografia do posicionamento da membrana polimérica entre as câmaras de difusão.

### 3.6.8 Capacidade de troca iônica (IEC)

As membranas, cerca de 500 mg, foram pesadas e mergulhadas em 50 mL de uma solução de NaOH 0,01 M durante 12 horas à temperatura ambiente [117]. Foi retirada uma alíquota de 10 mL desta solução e titulada com uma solução 0,01 M de HCl. A IEC foi calculada partir da equação (3.3)

$$IEC = \frac{(B-P) \times 0,01 \times 5}{m} \quad (3.3)$$

Onde a IEC é dada em meq.g<sup>-1</sup>, B é a quantidade de HCl em mL gasto para neutralizar 10 mL de solução de NaOH 0,01 M, P é a quantidade de HCl usada para

neutralizar 10 mL da solução da membrana mergulhada em NaOH 0,01 M, 5 é o fator correspondente à proporção de NaOH usado na titulação e m é a massa em gramas de membrana.

### 3.6.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de condutividades das membranas foram feitas em um espectrômetro de impedância eletroquímica Autolab modelo PGSTAT 30 acoplado com módulo GPES e FRA. A membrana previamente umidificada foi colocada em uma célula com eletrodos de ouro e à temperatura ambiente. As análises foram feitas em potencial de circuito aberto com amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 10 kHz a 100 KHz. A condutividade foi determinada pela equação (3.4) tomando a resistência como o valor de  $Z'$  [ $\Omega$ ] onde  $Z''$  [ $\Omega$ ] é zero no espectro de impedância de Nyquist.

$$\sigma = \frac{d}{A \times R} \quad (3.4)$$

Onde d é a espessura da membrana em cm, R é o valor da resistência em  $\Omega$ , A é a área da superfície da amostra em contato com o eletrodo em  $\text{cm}^2$  e equivale a  $A = 2\pi \times 0,76(d + 0,76)$

### 3.7 TESTE NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO

Para os ensaios na DEFC, foram previamente preparados os eletrodos, os conjuntos de membrana-eletrodo (MEAs) e foram determinadas as curvas de polarização das membranas com o auxílio de uma carga dinâmica.

Para preparação do ânodo, um pedaço de tecido de carbono foi pintado com uma tinta preparada com 40 mg de catalisador Pt-Sn/C 6% Sn e solução Nafion<sup>®</sup> 5 %, a fim de garantir uma carga de  $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  de Pt sobre uma área de 2,4 cm x 2,4 cm. Para a preparação do cátodo, um pedaço de tecido de carbono foi pintado com uma tinta

preparada com 28 mg de catalisador Pt/C 20 % Pt e solução Nafion<sup>®</sup> 5 %, a fim de garantir uma carga de 1 mg.cm<sup>-2</sup> de Pt sobre uma área de 2,4 cm x 2,4 cm. Após, os eletrodos foram secos por 2 horas em estufa a 80 °C.

Foram preparados conjuntos de membrana-eletrodo (MEAs) a partir das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL, e da Nafion<sup>®</sup> 117. Foram cortadas membranas com dimensões de 4 cm x 4 cm, previamente umedificadas. Cada membrana foi colocada entre um cátodo e um ânodo. A Figura 3.4 mostra o conjunto membrana-eletrodo na célula a combustível. O MEA, obtido a partir da membrana do compósito de 60:40-PVA:Z20, foi prensado durante 5 minutos a 60 °C e 50 kgf.cm<sup>-2</sup> e o MEA obtido com Nafion<sup>®</sup> 117 foi prensado por 8 minutos a 125 °C e 50 kgf.cm<sup>-2</sup>. A membrana Nafion<sup>®</sup> 117 foi previamente tratada com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para eliminar impurezas.

As curvas de polarização de densidade de corrente e de potencial foram obtidas com uma célula a combustível acoplada a uma carga dinâmica. A temperatura da célula para o MEA de Nafion<sup>®</sup> foi 80 °C e para os MEA das membranas dos compósitos de PVA:Z/I foi de 60 °C. Foi utilizado como combustível uma de solução de etanol 2 M com fluxo de 12 mL.min<sup>-1</sup> no ânodo e a pressão de saída do O<sub>2</sub> umidificado no cátodo foi de 1 bar. Todas as amostras foram previamente ativadas com H<sub>2</sub> no ânodo e com uma pressão de saída de 1 bar

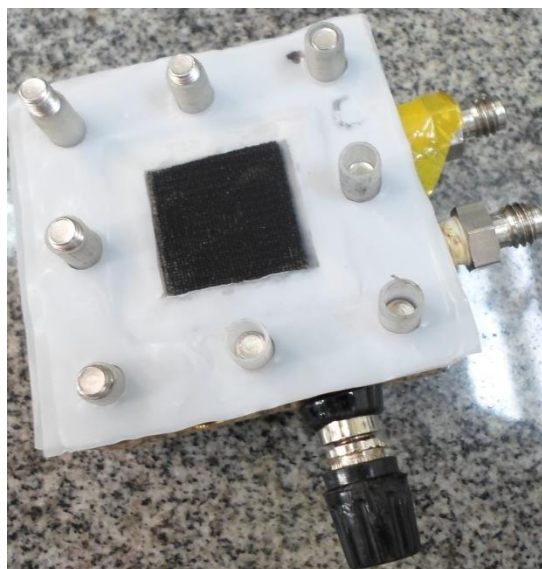


Figura 3.4: Fotografia do conjunto eletrodo-membrana na célula a combustível.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O interesse em estudar compósitos para aplicação em célula a combustível de etanol direto é descobrir novos materiais com alta conversão de energia química em elétrica, boa condutividade protônica, estabilidade térmica, efeito barreira ao etanol e com baixo custo.

Para obtenção de membranas de compósitos com boa condutividade protônica foi feita a impregnação da zeólita NaA com o IL BMI.BF<sub>4</sub> e esta mistura foi adicionada ao PVA. O desempenho destes novos materiais, na DEFC, será discutido nos próximos itens. O PVA foi escolhido como o polímero que forma a membrana, pois, apesar de apresentar baixíssima condutividade, é um material de custo bastante reduzido, comparativamente à Nafion<sup>®</sup> e muito fácil de manipular para produzir membranas. Por outro lado, o IL BMI.BF<sub>4</sub> já tem sua metodologia de síntese consolidada no Laboratório de Reatividade e Catálise e apresenta excelentes propriedades como sal iônico, especialmente no que se refere a condutância de íons e estabilidade térmica. A zeólita NaA, por sua vez, é um material bastante acessível em termos de custo e também parece ser uma boa alternativa para melhorar o efeito barreira ao etanol que as membranas devem apresentar para que a conversão de energia química em elétrica seja máxima.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF<sub>4</sub>

Foi obtido o líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub><sup>-</sup> de aparência clara e viscosa pelas reações de adição e simples troca. A Figura 4.1 apresenta o espectro de <sup>1</sup>H RMN do BMI.BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e evidencia a formação da estrutura pelas reações descritas na Figura 3.1. A Tabela 4.1 descreve os picos e a sua multiplicidade (singleto–s, dubleto–d, tripleto–t, multipletto–m) e os deslocamentos para os carbonos, que se observam na Figura 4.2, os quais confirmam a formação do IL BMI.BF<sub>4</sub>.

Tabela 4.1: Picos dos espectros de <sup>1</sup>H RMN e <sup>13</sup>C RMN do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>.

| Posição                            | 2      | 4      | 5      | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|------------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Deslocamento <sup>1</sup> H [ppm]  | 8,84   | 7,33   | 7,28   | 4,18  | 1,86  | 1,35  | 0,95  | 3,95  |
| Multiplicidade                     | s      | d      | d      | t     | m     | m     | t     | s     |
| Deslocamento <sup>13</sup> C [ppm] | 136,60 | 123,50 | 121,90 | 49,87 | 31,87 | 19,37 | 13,30 | 36,32 |



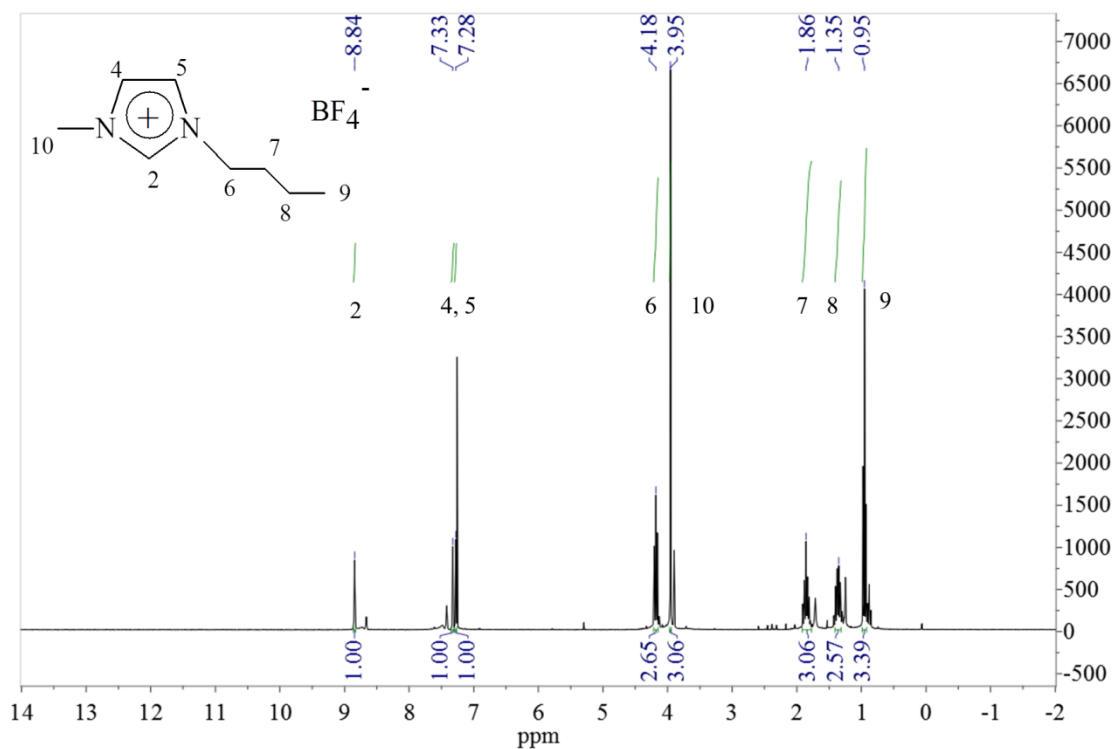


Figura 4.1: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>.

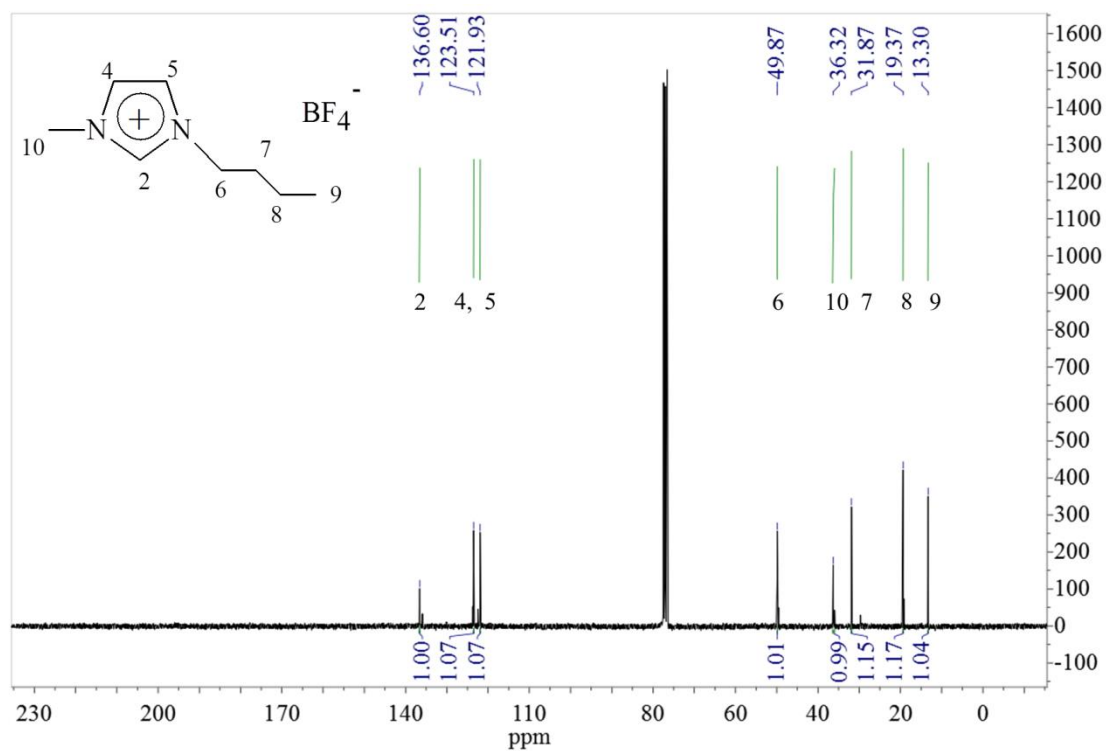


Figura 4.2: Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>.

A Figura 4.3 apresenta o espectro do IL BMI.BF<sub>4</sub> obtido por FTIR. Em 2964 cm<sup>-1</sup> e 2841 cm<sup>-1</sup> aparecem os picos de deformação axial das ligações C–H do ciclo de BMI<sup>+</sup>, em 1664 cm<sup>-1</sup> e 1517 cm<sup>-1</sup> os picos são atribuídos, respectivamente, às ligações C–C e C=N do ciclo de BMI<sup>+</sup>. As deformações axiais das ligações C–H dos –CH<sub>2</sub> e do –CH<sub>3</sub> da cadeia butílica aparecem em 1392 cm<sup>-1</sup>. As deformações da ligação C–N do ciclo absorvem em 1265 cm<sup>-1</sup>. Em 1026 cm<sup>-1</sup> se observam as ligações B–F do íon BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e em 927 cm<sup>-1</sup> as ligações C–N–C [64–65].

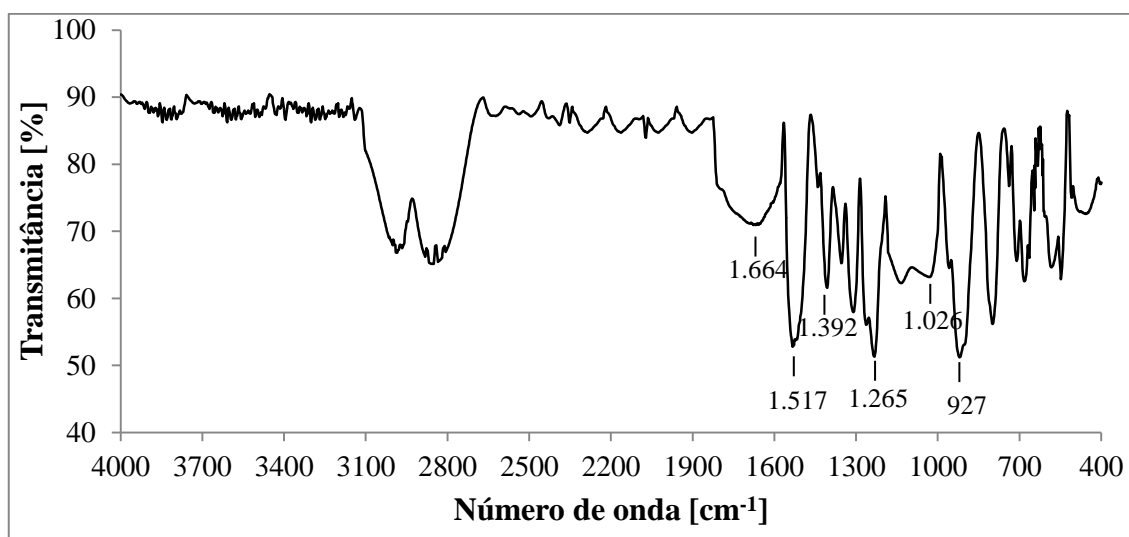


Figura 4.3: Espectro de FTIR do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA E DAS MISTURAS Z/IL

Foram preparadas misturas de zeólita NaA com o IL BMI.BF<sub>4</sub> para serem adicionadas, posteriormente, à solução de PVA e GA. As misturas com proporções de Z/IL 9:1 e 8:2 ficaram com aparência de pó solto enquanto aquelas de proporção 7:3 e 1:1 ficaram levemente pastosas.

A zeólita NaA e suas misturas com BMI.BF<sub>4</sub> foram avaliadas quanto as suas propriedades térmicas. A Figura 4.4 mostra as curvas obtidas por TGA e as suas derivadas (DTG) e a Tabela 4.2 resume as temperaturas e suas perdas de massa. Observa-se que até 135 °C, em todas as amostras, a perda de massa é devida a perda de água. As amostras com IL BMI.BF<sub>4</sub>, apresentaram mais duas perdas de massa

significativas, uma na faixa de 285–370 °C e outra na faixa de 380–430 °C, dependendo da quantidade do IL BMI.BF<sub>4</sub>, e que correspondem a degradação do BMI.BF<sub>4</sub>. Finalmente, o IL BMI.BF<sub>4</sub> se degrada completamente entre 500–550 °C.

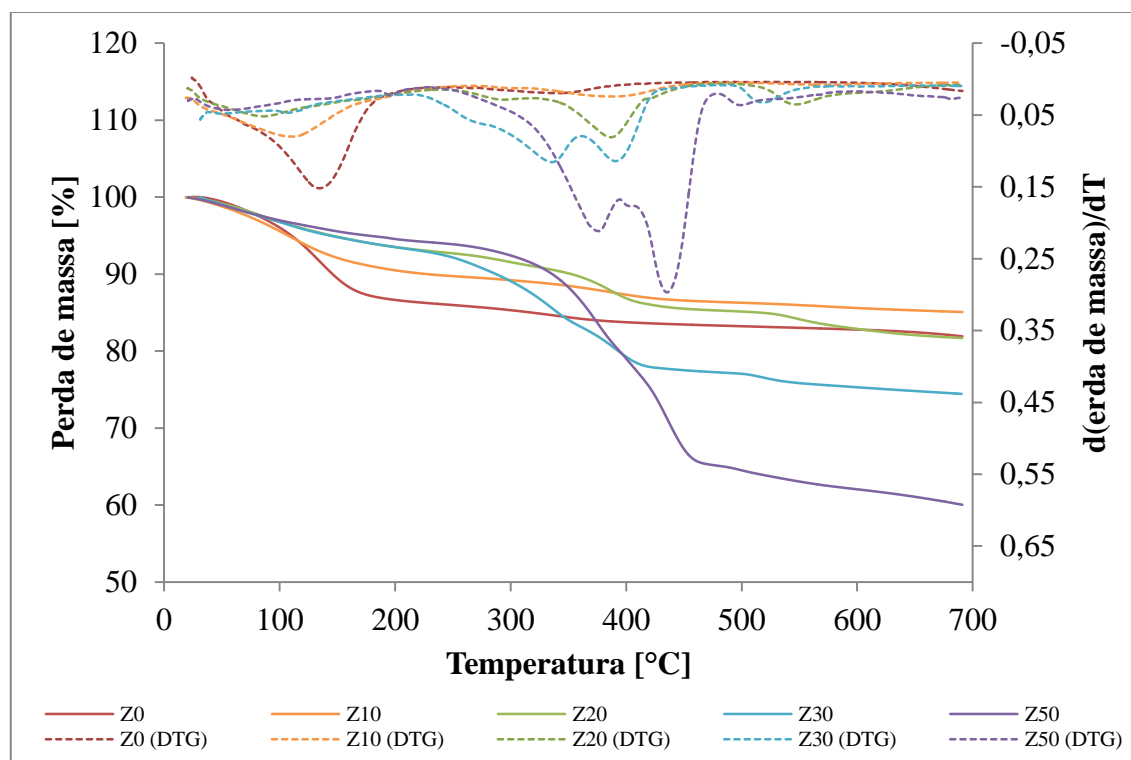


Figura 4.4: Curvas de TGA (linha sólida) e suas derivadas DTG (linha pontilhada) da zeólita NaA pura (Z0) e das misturas Z/IL.

Tabela 4.2: Resumo das principais perdas de massa da zeólita NaA pura (Z0) e das misturas Z/IL em diferentes temperaturas.

| Mistura | 80-135 °C | 285-370 °C | 380-430 °C | 500-550 °C | Resíduo |
|---------|-----------|------------|------------|------------|---------|
| Z0      | 7%        | -          | -          | -          | 82%     |
| Z10     | 5%        | 6%         | 2%         | 2%         | 85%     |
| Z20     | 2%        | 6%         | 4%         | 4%         | 82%     |
| Z30     | 4%        | 10%        | 5%         | 4%         | 74%     |
| Z50     | 4%        | 11%        | 12%        | 8%         | 60%     |

A Figura 4.5 mostra os difratogramas obtidos por DRX da zeólita NaA e das misturas com o IL BMI.BF<sub>4</sub>. O difratograma da NaA (Z0) corresponde àquele da literatura [132]. A presença de líquido iônico não provoca deslocamento em 2θ indicando que não há mudança na estrutura cristalina da zeólita. Entretanto, com o aumento de IL BMI.BF<sub>4</sub> na zeólita, ocorre um deslocamento na linha de base indicando a presença de material amorfo. Isto pode ser atribuído ao IL BMI.BF<sub>4</sub> disperso na superfície da zeólita NaA [11].

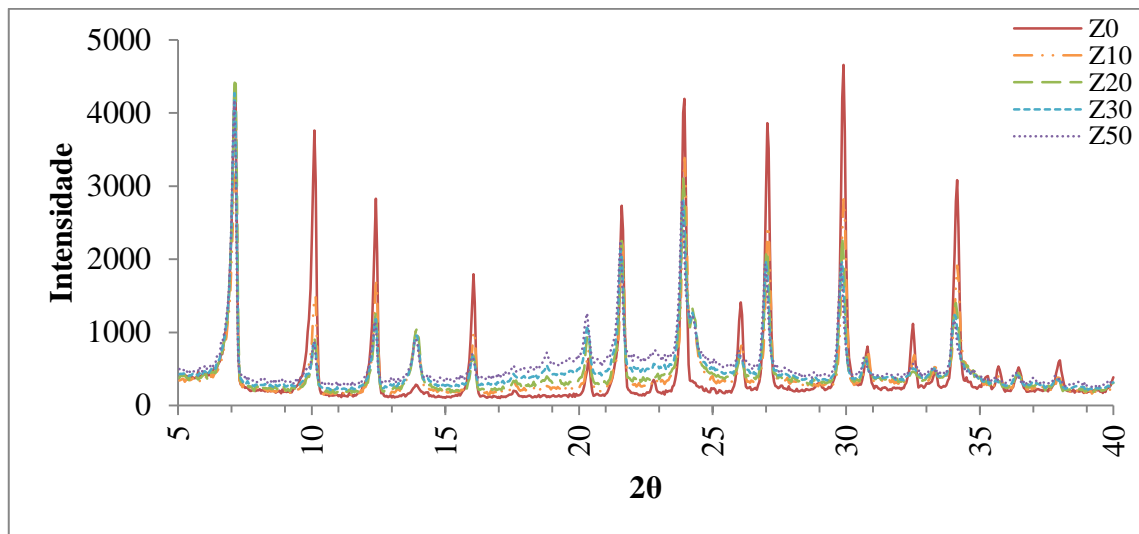


Figura 4.5: Difratograma da zeólita NaA pura (Z0) e das misturas Z/IL.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DOS COMPÓSITOS DE PVA:Z/IL

A espessura das membranas, adequada a célula a combustível, foi prevista variando parâmetros de diâmetro do molde e concentração das soluções de PVA, seguindo a relação empírica descrita na equação (4.1).

$$d = d_0 \left( \frac{S}{S_0} \right)^\alpha \left( \frac{C_p}{C_{p0}} \right)^\beta \quad (4.1)$$

Onde  $d$  é a espessura requerida da membrana,  $d_0$ ,  $S_0$  e  $C_{p0}$ , são respectivamente, a espessura da membrana de referência, o diâmetro do molde (1,0 cm) e a concentração da solução (1,0 %) utilizada para preparar a membrana referência.

Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  variam de polímero para polímero em função da viscosidade da solução polimérica, ou seja, da massa molar do polímero e do solvente utilizado para preparar as soluções. Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  foram calculados a partir das equações (4.2) e (4.3).

$$\alpha = \text{Log} \left( \frac{d_m}{d_M} \right) / \left( \frac{S_m}{S_M} \right) \quad \text{com a concentração da solução constante} \quad (4.2)$$

$$\beta = \text{Log} \left( \frac{d_m}{d_M} \right) / \left( \frac{C_{pm}}{C_{pM}} \right) \quad \text{com diâmetro do molde constante} \quad (4.3)$$

Onde  $d_m$  e  $d_M$ , na equação (4.2), são, respectivamente, as espessuras das membranas preparadas nos moldes de 6,0 cm ( $S_m$ ) e 9,0 cm ( $S_M$ ) e com concentração de solução constante e, na equação (4.3), correspondem, respectivamente, às espessuras das membranas preparadas com soluções de concentração de 2,0 % ( $C_{pm}$ ) e 6,0 % ( $C_{pM}$ ) e com diâmetro do molde constante.

Foram obtidas membranas de PVA reticulado com boa aparência e uniformidade. A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros de diâmetro do molde, concentração da solução e as espessuras das membranas. Os diâmetros dos moldes (6,0 e 9,0 cm), bem como as concentrações das soluções (2,0 e 6,0 %) foram escolhidas por serem limítrofes para obtenção de membranas de boa qualidade. A escolha do solvente para diluição do PVA e preparação das membranas é de fundamental importância. A água tem baixa pressão de vapor, solubiliza muito bem o PVA e não é tóxica.

Tabela 4.3: Parâmetros de preparação das membranas de PVA com água.

| %PVA | $\phi$ [cm] | $d_1$ [mm] | $d_2$ [mm] | $d_3$ [mm] | $d_4$ [mm] | $d_5$ [mm] | $d_{\text{médio}}$ [mm] |
|------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------------------|
| 2,0  | 6,0         | 0,03       | 0,04       | 0,05       | 0,05       | 0,04       | 0,04 $\pm$ 0,01         |
| 2,0  | 6,0         | 0,04       | 0,05       | 0,03       | 0,02       | 0,04       | 0,04 $\pm$ 0,01         |
| 2,0  | 6,0         | 0,04       | 0,02       | 0,05       | 0,04       | 0,04       | 0,04 $\pm$ 0,01         |
| 2,0  | 9,0         | 0,01       | 0,02       | 0,03       | 0,01       | 0,01       | 0,02 $\pm$ 0,01         |
| 2,0  | 9,0         | 0,02       | 0,01       | 0,02       | 0,01       | 0,03       | 0,02 $\pm$ 0,01         |
| 2,0  | 9,0         | 0,01       | 0,02       | 0,03       | 0,01       | 0,02       | 0,02 $\pm$ 0,01         |
| 6,0  | 6,          | 0,24       | 0,22       | 0,22       | 0,23       | 0,23       | 0,23 $\pm$ 0,01         |
| 6,0  | 6,0         | 0,23       | 0,22       | 0,23       | 0,22       | 0,23       | 0,23 $\pm$ 0,01         |
| 6,0  | 6,0         | 0,22       | 0,23       | 0,24       | 0,23       | 0,22       | 0,23 $\pm$ 0,01         |
| 6,0  | 9,0         | 0,15       | 0,17       | 0,16       | 0,15       | 0,16       | 0,16 $\pm$ 0,01         |
| 6,0  | 9,0         | 0,15       | 0,16       | 0,16       | 0,17       | 0,15       | 0,16 $\pm$ 0,01         |
| 6,0  | 9,0         | 0,17       | 0,15       | 0,16       | 0,15       | 0,16       | 0,16 $\pm$ 0,01         |

A Tabela 4.4 apresenta os valores dos coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  calculados a partir das equações (4.2) e (4.3). Com os valores médios de  $\alpha$  e  $\beta$ , -1,302 e 1,742, respectivamente, foi calculado  $d_0$ , conforme previsto na equação (4.4).

$$d_0 = d \left( \frac{S}{S_0} \right)^{-\alpha} \left( \frac{C_p}{C_{p0}} \right)^{-\beta} \quad (4.4)$$

Tabela 4.4: Valores dos coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  e  $d_0$  para membranas de PVA.

| <b>Coeficientes</b>     | <b>Valor</b> |
|-------------------------|--------------|
| $\alpha_1$              | -1,710       |
| $\alpha_2$              | -0,895       |
| $\alpha_{\text{médio}}$ | -1,302       |
| $\beta_1$               | 1,592        |
| $\beta_2$               | 1,893        |
| $\beta_{\text{médio}}$  | 1,742        |

A Tabela 4.5 apresenta os valores de  $d_0$  e a média utilizada para calcular a concentração da solução necessária para fazer membranas de uma determinada espessura em um molde de um diâmetro conhecido, empregando a equação (4.1).

Tabela 4.5: Valores da variável  $d_0$  para membranas de PVA.

| $d_0$               | Valor [mm] |
|---------------------|------------|
| $d_{01}$            | 0,013      |
| $d_{02}$            | 0,004      |
| $d_{03}$            | 0,506      |
| $d_{04}$            | 0,208      |
| $d_{0\text{médio}}$ | 0,183      |

Após a determinação dos parâmetros da equação (4.1), foram produzidas membranas dos compósitos de PVA:Z/IL com espessuras entre 0,19 mm e 0,30 mm, conforme descrito na Tabela 4.6. Devido ao aumento da viscosidade das soluções com o aumento da quantidade de zeólita e IL nas misturas Z/IL, tornou-se difícil preparar membranas de boa qualidade com proporção 60:40 de PVA:Z/IL. Por esta razão foram produzidas apenas membranas com até 10% de IL na mistura 60:40 Z/IL.

Tabela 4.6: Espessura média das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL.

| Membrana      | Proporção PVA:Z/IL | Relação Z/IL | Media [mm]      |
|---------------|--------------------|--------------|-----------------|
| PVA_Ret       | -                  | -            | $0,28 \pm 0,01$ |
| 75:25-PVA:Z0  | 75% PVA:25% Z/IL   | 100% Z       | $0,22 \pm 0,01$ |
| 75:25-PVA:Z10 | 75% PVA:25% Z/IL   | 90% Z/10% IL | $0,20 \pm 0,01$ |
| 75:25-PVA:Z20 | 75% PVA:25% Z/IL   | 80% Z/20% IL | $0,20 \pm 0,01$ |
| 75:25-PVA:Z30 | 75% PVA:25% Z/IL   | 70% Z/30% IL | $0,19 \pm 0,01$ |
| 75:25-PVA:Z50 | 75% PVA:25% Z/IL   | 50% Z/50% IL | $0,21 \pm 0,01$ |
| 60:40-PVA:Z0  | 60% PVA:40% Z/IL   | 100% Z       | $0,30 \pm 0,01$ |
| 60:40-PVA:Z10 | 60% PVA:40% Z/IL   | 90% Z/10% IL | $0,31 \pm 0,01$ |
| 60:40-PVA:Z20 | 60% PVA:40% Z/IL   | 80% Z/20% IL | $0,29 \pm 0,01$ |

A membrana de PVA reticulado foi avaliada por FTIR quanto a sua estrutura química e comparada com a de PVA não reticulado. A Figura 4.6 apresenta os espectros das membranas onde os picos na faixa de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  a  $3200 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao grupamento –OH. Os picos entre  $3200 \text{ cm}^{-1}$  e  $2930 \text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de deformação axial e em  $1633 \text{ cm}^{-1}$  às vibrações de deformação angular das ligações C–H dos grupos –CH<sub>2</sub> e –CH<sub>3</sub>. Em  $1760 \text{ cm}^{-1}$ , o PVA reticulado apresenta um pico atribuído à presença de C=O, provavelmente proveniente do GA não reagido. Em  $1220 \text{ cm}^{-1}$ , o

PVA reticulado apresenta as vibrações das ligações C–O que podem ser provenientes do álcool do polímero ou das ligações C–O–C provenientes da reticulação do PVA com o GA.

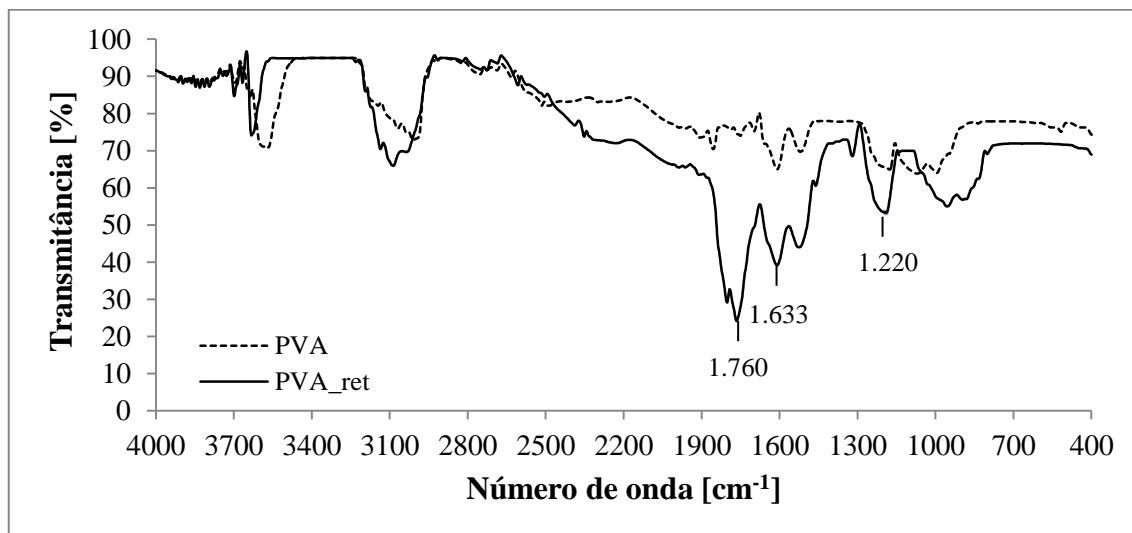


Figura 4.6: Espectro de FTIR do PVA puro (linha sólida) e o PVA reticulado (linha pontilhada).

A Figura 4.7 apresenta o espectro da membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 comparado com o espectro do PVA reticulado. No espectro da membrana de compósito 60:40-PVA:Z20 se destacam os picos em  $1253\text{ cm}^{-1}$  das vibrações da ligação C–N do ciclo do  $\text{BMI}^+$  e em  $1062\text{ cm}^{-1}$  das ligações B–F do íon  $\text{BF}_4$ , indicando a formação do compósito. Os espectros de FTIR das membranas dos compósitos 75:25-PVA:Z/IL foram bastante semelhante, conforme esperado, àqueles das membranas dos compósitos 60:40-PVA:Z/IL.

O aumento do teor de IL  $\text{BMI.BF}_4$  nas membranas de compósitos, mesmo com variação da proporção PVA:Z/IL, só parecem aumentar a intensidade dos sinais dos espectros sem deslocamentos significativos no números de onda indicando que a formação dos compósitos foi efetiva.



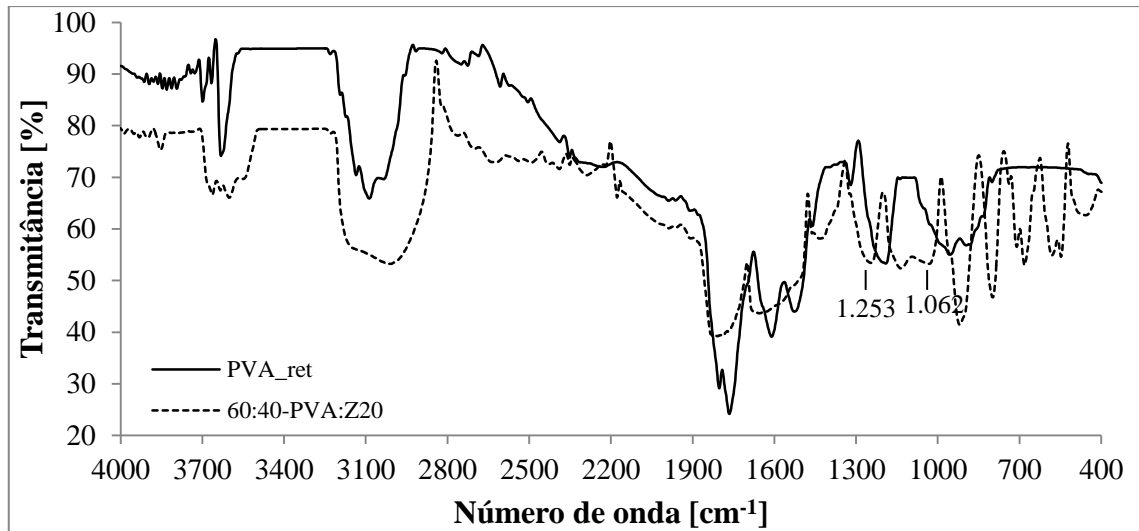


Figura 4.7: Espectro de FTIR da membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 (linha pontilhada) comparado com o espectro do PVA reticulado (linha sólida).

Foi feita a avaliação térmica de membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/LI nas proporções 75:25 e 60:40.

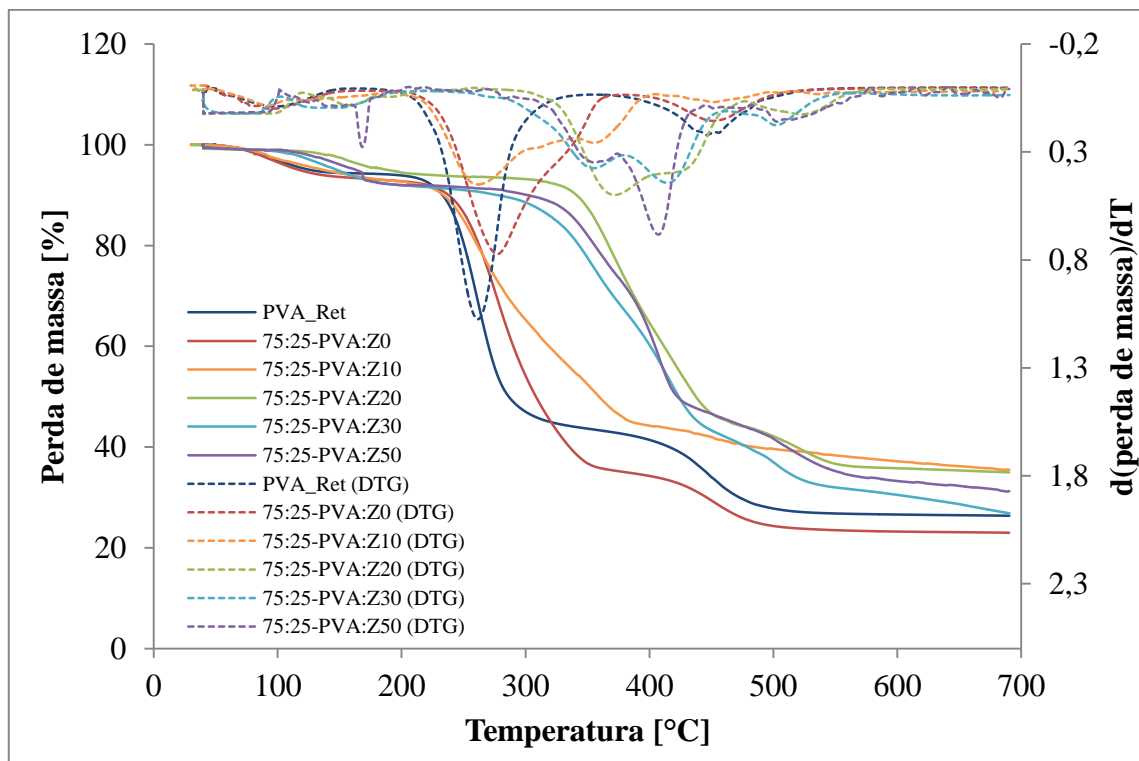


Figura 4.8: Curvas de TGA (linha sólida) e suas derivadas DTG (linha pontilhada) das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25.

A Figura 4.8 mostra as curvas obtidas por TGA e suas derivadas (DTG) das membranas PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25 e a Tabela 4.7 resume as perdas de massa em diferentes temperaturas. O PVA reticulado apresenta dois picos de decomposição, um em 260 °C atribuído à eliminação da cadeia lateral no esqueleto do polímero PVA e à formação, ligações duplas [86], e outro em 440 °C atribuído aos processos de decomposição química que incluem a quebra de ligações cruzadas da cadeia do PVA e a ruptura das ligações duplas, formadas previamente no processo de desidratação com aquecimento do PVA, e formação de ligações simples, eventualmente convertidas em cadeias de polímeros alifáticos [86–87]. A adição de zeólita e de misturas Z/IL provoca um deslocamento nas temperaturas de decomposição ( $T_d$ ) do PVA para valores mais elevados, ou seja, para a faixa de 350–355 °C e de 440-520 °C. Esse comportamento é um indicativo de que, nestas proporções de mistura, a zeólita e o IL presente no PVA reticulado oferecem maior estabilidade térmica ao material, isto devido a contribuição de resistência térmica da zeólita e ao favorecimento da reticulação do PVA pelo IL.

Tabela 4.7: Resumo das principais perdas de massa das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL (PVA:Z0, PVA:Z10 e PVA:Z20) em proporção 75:25 em diferentes temperaturas.

| Membrana      | 80-100 °C | 250-270 °C | 350-355 °C | 400-420 °C | 440-520 °C | Resíduo |
|---------------|-----------|------------|------------|------------|------------|---------|
| PVA_Ret       | 3%        | 25%        | -          | -          | 37%        | 26%     |
| 75:25-PVA:Z0  | 3%        | 25%        | -          | -          | 43%        | 23%     |
| 75:25-PVA:Z10 | 2%        | 17%        | 30%        | -          | 10%        | 36%     |
| 75:25-PVA:Z20 | 1%        | -          | 17%        | 25%        | 17%        | 35%     |
| 75:25-PVA:Z30 | 1%        | -          | 22%        | 23%        | 18%        | 27%     |
| 75:25-PVA:Z50 | 1%        | -          | 17%        | 22%        | 18%        | 31%     |

A adição de zeólita e de misturas Z/IL provoca um deslocamento das  $T_d$  de 260°C para cerca de 290 °C. O segundo pico de decomposição do PVA não aparece quando a zeólita (Z0) está presente na amostra, indicando que esta interfere no processo de degradação do PVA, evitando a formação de poli-enos durante o processo de desidratação da membrana e, conseqüentemente, sua decomposição para compostos de cadeia com ligações simples. Já os picos na faixa de 440–445 °C, que aparecem nas

membranas dos compósitos de PVA:Z/IL, podem ser devidos à decomposição do IL BMI.BF<sub>4</sub>, conforme avaliado previamente no item 4.2 e mostrado na Figura 4.4.

A Figura 4.9 mostra as curvas obtidas por TGA e suas derivadas (DTG) das membranas PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40 e a Tabela 4.8 resume as perdas de massa em diferentes temperatura.

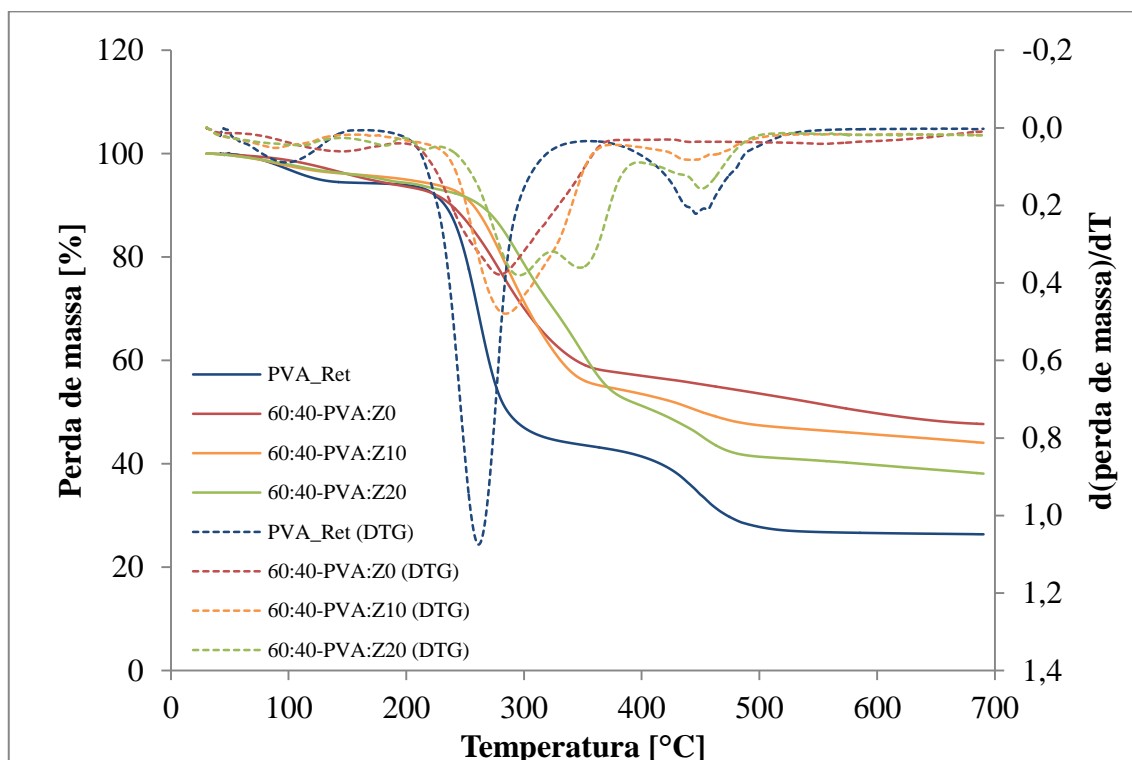


Figura 4.9: Curvas de TGA (linha sólida) e suas derivadas DTG (linha pontilhada) das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40.

Foi feita a avaliação térmica, por DSC, a fim de determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVA reticulado e das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL. A Figura 4.10 mostra as curvas obtidas por DSC das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25, enquanto a Figura 4.11 mostra as curvas obtidas por DSC das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40. O decaimento inicial nas curvas de DSC corresponde ao gancho térmico do experimento.

Tabela 4.8: Resumo das principais perdas de massa das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL (PVA:Z0, PVA:Z10 e PVA:Z20) em proporção 60:40 em diferentes temperaturas.

| <b>Membrana</b> | <b>90-120 °C</b> | <b>260-290 °C</b> | <b>350 °C</b> | <b>440-445 °C</b> | <b>Resíduo</b> |
|-----------------|------------------|-------------------|---------------|-------------------|----------------|
| PVA_Ret         | 3%               | 27%               | -             | 36%               | 26%            |
| 60:40-PVA:Z0    | 3%               | 19%               | -             | -                 | 48%            |
| 60:40-PVA:Z10   | 2%               | 18%               | -             | 30%               | 44%            |
| 60:40-PVA:Z20   | 2%               | 13%               | 21%           | 17%               | 38%            |

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25 são mostradas na Tabela 4.9. Foi observado um aumento na  $T_g$  das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL, comparativamente ao PVA reticulado, de 87 °C para 100 °C, indicando que as membranas destes compósitos ficaram mais reticuladas devido a presença do IL BMI. BF<sub>4</sub> que atua como catalisador ácido da reação de reticulação do polímero [133]. O aumento no valor da  $T_g$  também é um indicativo de que os compósitos podem apresentar maior estabilidade térmica do que o PVA reticulado, durante sua utilização na célula a combustível. Por outro lado, não foi possível avaliar por DSC as temperaturas de transição vítrea dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40.

Tabela 4.9: Temperaturas de transição vítrea dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25.

| <b>Membrana</b> | <b><math>T_g</math> [°C]</b> |
|-----------------|------------------------------|
| PVA_Ret         | 87                           |
| 75:25-PVA:Z0    | -                            |
| 75:25-PVA:Z10   | 90                           |
| 75:25-PVA:Z20   | 91                           |
| 75:25-PVA:Z30   | 93                           |
| 75:25-PVA:Z50   | 100                          |

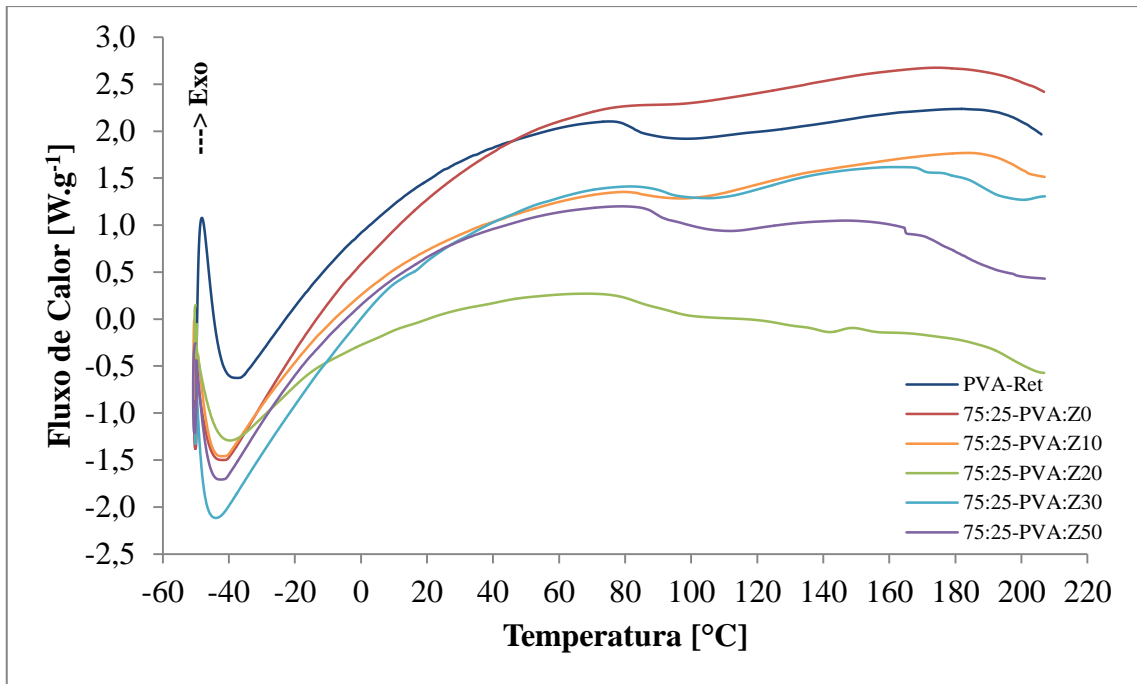


Figura 4.10: Curvas de DSC dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25.

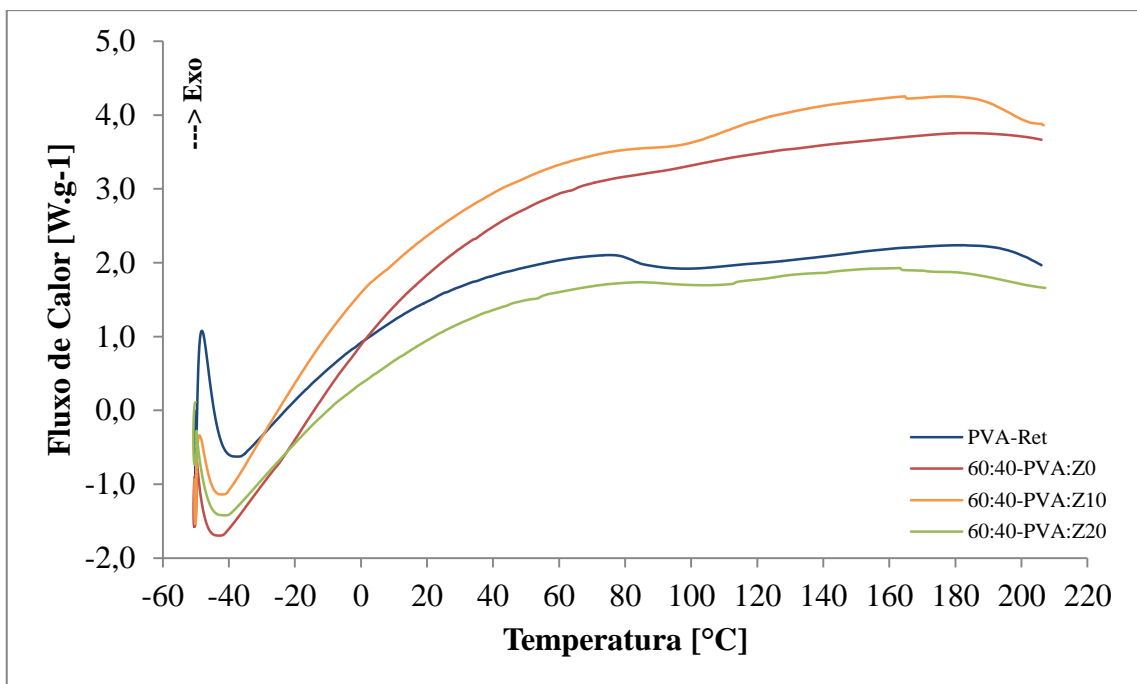


Figura 4.11: Curvas de DSC dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40.

A absorção de água (WU) e de etanol (EU) foi avaliada a fim de verificar a influência da zeólita NaA e do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> na absorção de água e no efeito

barreira ao etanol nas membranas. A quantidade de água dentro da membrana é um parâmetro importante, pois a condutividade do próton depende fortemente deste teor, ou seja, o transporte de prótons do ânodo para o cátodo é favorecido pela presença da água. Por outro lado, a presença de etanol na membrana é indesejável, pois representa uma quantidade de combustível que não será consumida no ânodo para produção de prótons e, quando atinge o cátodo, pode ser oxidado pela platina, competindo com a reação de redução do oxigênio. A Figura 4.12, Figura 4.13 e a Tabela 4.10 apresentam os valores de WU e EU das membranas de PVA reticulado, de PVA reticulado e zeólita e dos compósitos de PVA:Z/IL.

Tabela 4.10: Absorção de água e de etanol das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL.

| <b>Membrana</b> | <b>WU [%]</b> | <b>EU [%]</b> |
|-----------------|---------------|---------------|
| PVA_Ret         | 88 ± 1        | 51 ± 1        |
| 75:25-PVA:Z0    | 96 ± 1        | 36 ± 1        |
| 75:25-PVA:Z10   | 155 ± 2       | 32 ± 1        |
| 75:25-PVA:Z20   | 175 ± 2       | 30 ± 1        |
| 75:25-PVA:Z30   | 181 ± 2       | 28 ± 1        |
| 75:25-PVA:Z50   | 184 ± 2       | 24 ± 1        |
| 60:40-PVA:Z0    | 95 ± 1        | 15 ± 1        |
| 60:40-PVA:Z10   | 113 ± 1       | 7 ± 1         |
| 60:40-PVA:Z20   | 116 ± 1       | 4 ± 1         |

A presença de zeólita no PVA, em concentrações de 25 ou 40 %, favorece a absorção da água, observado pelo aumento da WU de 88 % para 95 %, devido a elevada área superficial e hidrofiliçidade da NaA que faz com que a mesma absorva mais água quando em teor mais elevado. Além disso, o efeito barreira ao etanol aumenta, observado pela diminuição nos valores de EU, de 51 % para 36 %, no caso do compósito 75:25-PVA:Z0 e, para 15 %, no caso do 60:40-PVA:Z0. Diferentemente da absorção de água, a absorção de etanol parece ser influenciada pela quantidade de NaA adicionada ao compósito, pois mesmo com 25 % ou 40 % de zeólita, a WU se manteve em cerca de 95 % enquanto que a EU variou de 36 % para 15 %. Esta diminuição na EU

já era esperada, pois a zeólita funciona como uma barreira física ao etanol impedindo que ele permeie o polímero [132].

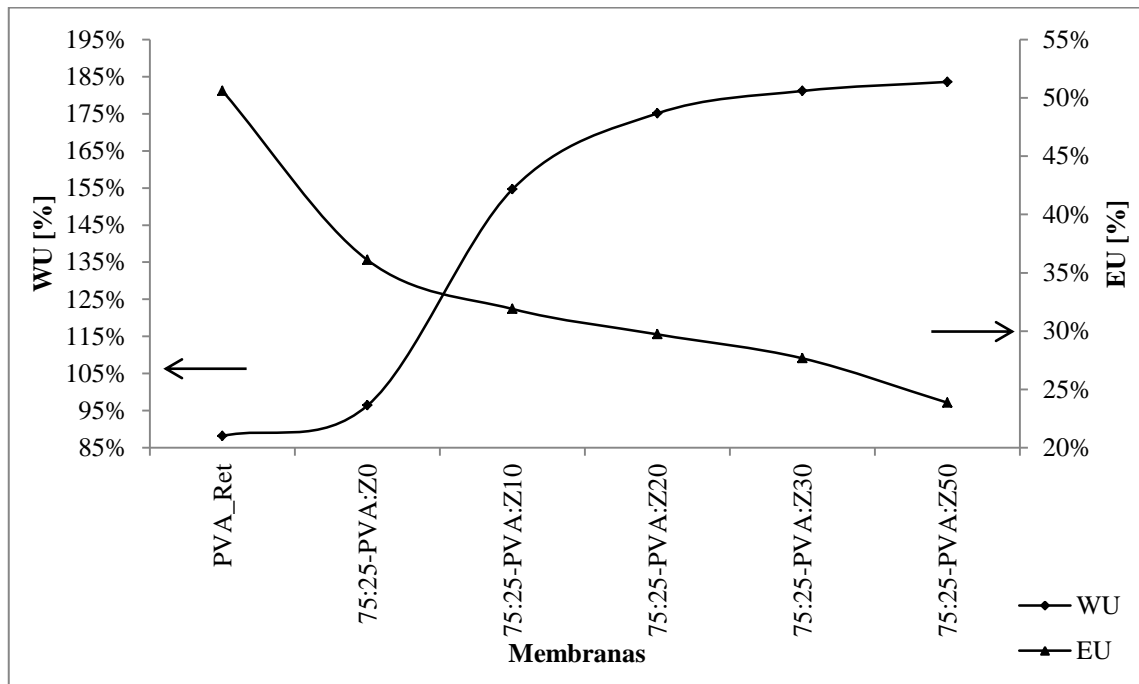


Figura 4.12: Absorção de água e etanol das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25.

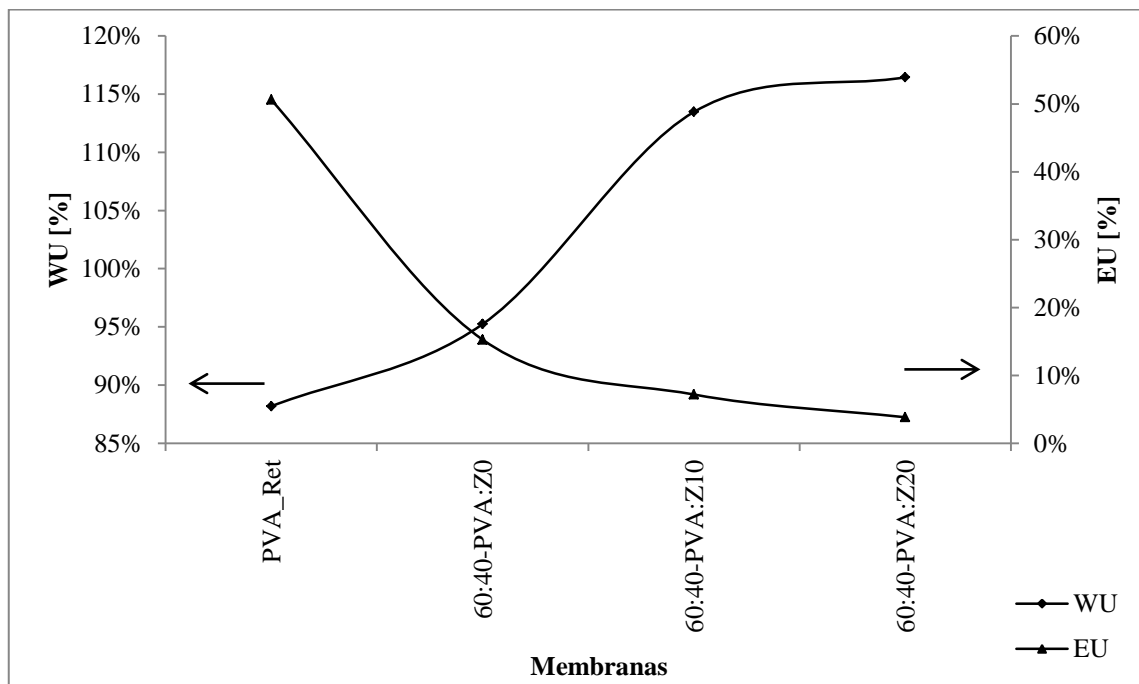


Figura 4.13: Absorção de água e etanol das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 60:40.

Já a presença do IL provoca um aumento da WU nas membranas, variando de 88 % para o do PVA reticulado até 184 % para a membrana do compósito 75:25-PVA:Z50 e até 116 % para aquele 60:40-PVA:Z20. Acredita-se que o IL BMI.BF<sub>4</sub> favorece a reticulação do PVA, pois esta pode ser catalisada por ácido, causando um aumento no número de ligações cruzadas e, portanto, tornando a estrutura do polímero mais compacta e rígida, resultado do decréscimo de volume livre capaz de reter as moléculas de água [133]. Entretanto, o IL BMF presente no compósito parece favorecer a absorção de água devido a sua hidrofiliçidade, elevando os valores de WU. Embora os compósitos 75:25-PVA:Z30 e 75:25-PVA:Z50 apresentem os valores de WU mais elevados, o que seria uma vantagem na transferência protônica na célula a combustível, eles apresentam baixa estabilidade dimensional, impossibilitando seu manuseio e, conseqüentemente, sua utilização. Por outro lado, a presença do IL nas membranas causa uma diminuição dos valores da EU, sendo 36 % para a membrana 75:25-PVA:Z0 e 24 % para a 75:25-PVA:Z50 e valores de 15 % para a membrana 60:40-PVA:Z0 e 4 % para a 60:40-PVA:Z20. Nestes casos, este maior efeito barreira é atribuído ao maior número de ligações cruzadas do polímero causado pela presença do IL BMI.BF<sub>4</sub> durante a reticulação.

Foi avaliada a permeabilidade ao etanol (P) da Nafion<sup>®</sup>, das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL. Este parâmetro oferece uma aproximação do comportamento da membrana, quanto a permeabilidade na presença etanol, durante sua utilização na DEFC. Uma vez obtida a concentração de etanol, permeada através da membrana em diferentes tempos, foi utilizada a equação (4.5) para determinar os valores de P [134].

$$P = \frac{d}{t \cdot \beta} \ln \left( \frac{C_0}{\Delta C} \right) \quad (4.5)$$

Onde d, t, C<sub>0</sub> e ΔC, são respectivamente a espessura da membrana, o tempo (5 horas), a concentração inicial de etanol (2 M) e a concentração de etanol que permeia a membrana. β é um parâmetro que relaciona a área permeada e o volume dos compartimentos da câmara de difusão, como descrito na equação (4.6).



$$\beta = A \times \left( \frac{1}{V_a} + \frac{1}{V_p} \right) \quad (4.6)$$

Onde A é a área permeada da membrana e  $V_a$  e  $V_p$  são respectivamente a os volumes no compartimento de alimentação da solução de etanol e no compartimento com água. Neste caso o valor de  $\beta$  é  $0,083 \text{ cm}^{-1}$ .

A Tabela 4.11 apresenta valores de P após 5 horas de ensaio. A membrana de PVA reticulado apresentou valor de  $2,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , que corresponde ao encontrado na literatura [135]. A adição da zeólita NaA ao PVA, nas membranas dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção de 75:25, afeta pouco a permeabilidade ao etanol, porém nas membranas dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção de 60:40 a permeabilidade decresce até valores não detectáveis. Este comportamento está de acordo com aqueles encontrados nas medidas de absorção de etanol, onde o efeito barreira é atribuído tanto a maior quantidade de zeólita NaA na membrana como ao maior número de ligações cruzadas do polímero.

Tabela 4.11: Permeabilidade ao etanol das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL.

| Membrana      | P [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] |
|---------------|---|
| Nafion® 117   | $1,8 \times 10^{-6}$                    |
| PVA_Ret       | $2,4 \times 10^{-6}$                    |
| 75:25-PVA:Z0  | $3,2 \times 10^{-7}$                    |
| 75:25-PVA:Z10 | $1,8 \times 10^{-6}$                    |
| 75:25-PVA:Z20 | $2,0 \times 10^{-6}$                    |
| 60:40-PVA:Z0  | Não detectável                          |
| 60:40-PVA:Z10 | Não detectável                          |
| 60:40-PVA:Z20 | Não detectável                          |

A capacidade de troca iônica (IEC) é um indicador da quantidade de íons  $\text{H}^+$ , presentes em uma matriz de polímero, responsável pela condução de prótons. A capacidade de troca iônica da membrana Nafion® 117, segundo a literatura, é  $1,523 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$  [117]. A Tabela 4.12 mostra os valores de IEC obtidos para as membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporções 75:25 e 60:40. O valor de IEC da

membrana de PVA reticulado,  $0,1 \text{ meq.g}^{-1}$ , foi menor que o encontrado na literatura,  $0,5 \text{ meq.g}^{-1}$  [136]. Com a adição da zeólita NaA ou do IL BMI.BF<sub>4</sub> observa-se uma tendência ao aumento da IEC, de  $0,1 \text{ meq.g}^{-1}$  para  $0,5 \text{ meq.g}^{-1}$ . Entretanto, as membranas dos compósitos 75:25-PVA:Z30 e 75:25-PVA:Z50 se desmancharam quando foram imersas na solução de NaOH 0,01 N, durante o experimento. Este comportamento é um indicativo que estas membranas perderam a estabilidade dimensional e não são apropriadas para serem utilizadas na DEFC.

Tabela 4.12: Capacidade de troca iônica e condutividade das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL.

| <b>Membrana</b> | <b>IEC [meq. g<sup>-1</sup>]</b> |
|-----------------|----------------------------------|
| PVA_Ret         | 0,1                              |
| 75:25-PVA:Z0    | 0,2                              |
| 75:25-PVA:Z10   | 0,2                              |
| 75:25-PVA:Z20   | 0,1                              |
| 60:40-PVA:Z0    | 0,3                              |
| 60:40-PVA:Z10   | 0,4                              |
| 60:40-PVA:Z20   | 0,5                              |

A condutividade iônica é uma propriedade da membrana que afeta diretamente o desempenho de célula de combustível. Geralmente, os dois mecanismos principais, de Veículo e Grotthus, descrevem a difusão do próton através da membrana. É possível que a água ligada à membrana participe da transferência pelo mecanismo de Grotthus enquanto a água livre participe pelo mecanismo de Veículo [137]. Os valores de condutividade e resistência, avaliados por IES, das membranas de PVA reticulado e dos compósitos de PVA:Z/IL em proporção 75:25 e 60:40, estão reportados na Tabela 4.13 e os espectros de impedância de Nyquist na Figura 4.14. Os valores de R para as membranas analisadas ficaram na faixa de  $0,8 \Omega$  a  $11,7 \Omega$ , como mostrado na Figura 4.14, e são pouco dependentes da quantidade da zeólita NaA, mas bastante dependentes da quantidade do IL BMI.BF<sub>4</sub>. A Tabela 4.13 mostra o valor da condutividade dos compósitos de PVA:Z/IL.

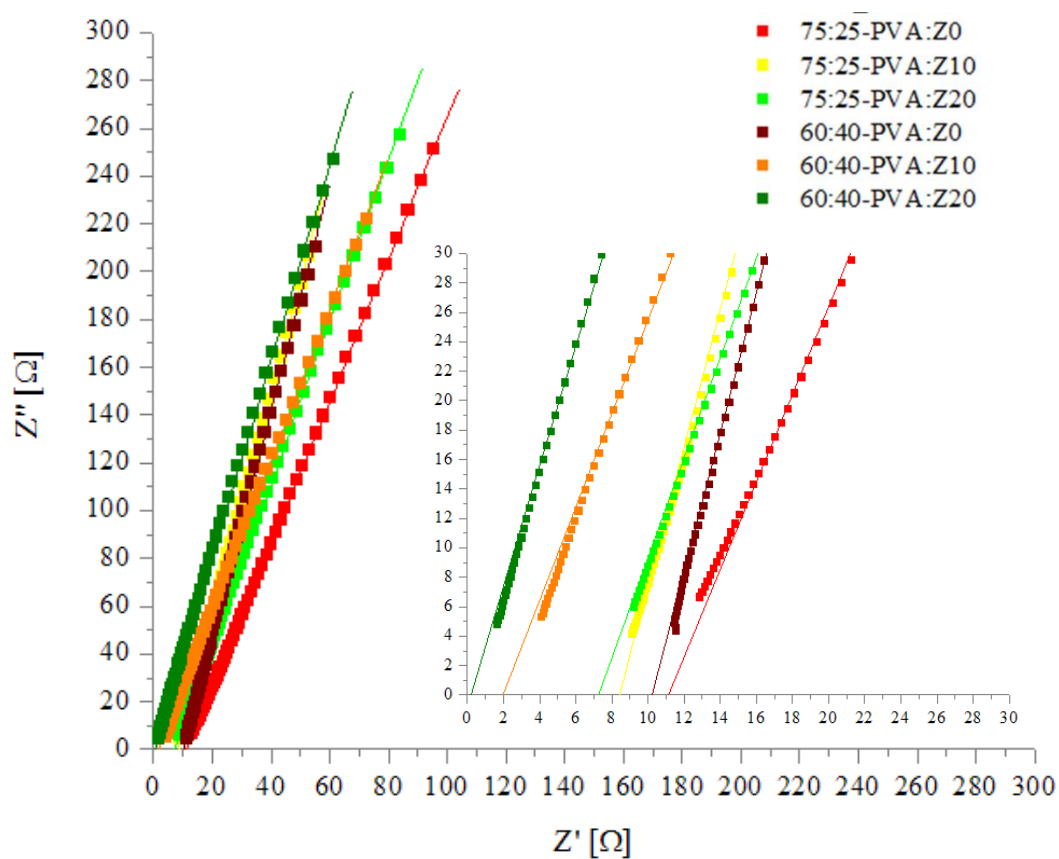


Figura 4.14: Espectro de impedância de Nyquist das membranas dos compostos de PVA:Z/IL em proporções 75:25 e 60:40 em água.

Tabela 4.13: Condutividade e resistência das membranas de PVA reticulado e de compostos de PVA:Z/IL.

| Membranas     | R[Ω]       | $\sigma$ [mS.cm <sup>-1</sup> ] |
|---------------|------------|---------------------------------|
| 75:25-PVA:Z0  | 11,7 ± 0,1 | 0,5                             |
| 75:25-PVA:Z10 | 8,2 ± 0,2  | 0,7                             |
| 75:25-PVA:Z20 | 5,6 ± 0,2  | 1,0                             |
| 60:40-PVA:Z0  | 10,3 ± 0,2 | 0,8                             |
| 60:40-PVA:Z10 | 2,1 ± 0,1  | 4,3                             |
| 60:40-PVA:Z20 | 0,8 ± 0,1  | 10,3                            |

Conseqüentemente a presença de zeólita NaA parece não afetar nos valores de condutividade nas membranas de compósitos de PVA:Z/IL, mas a adição do IL BMI.BF<sub>4</sub> contribui para o aumento da condutividade das membranas, atingindo valor de até 10,3 mS.cm<sup>-1</sup> na membrana do compósito 60:40-PVA:Z20.

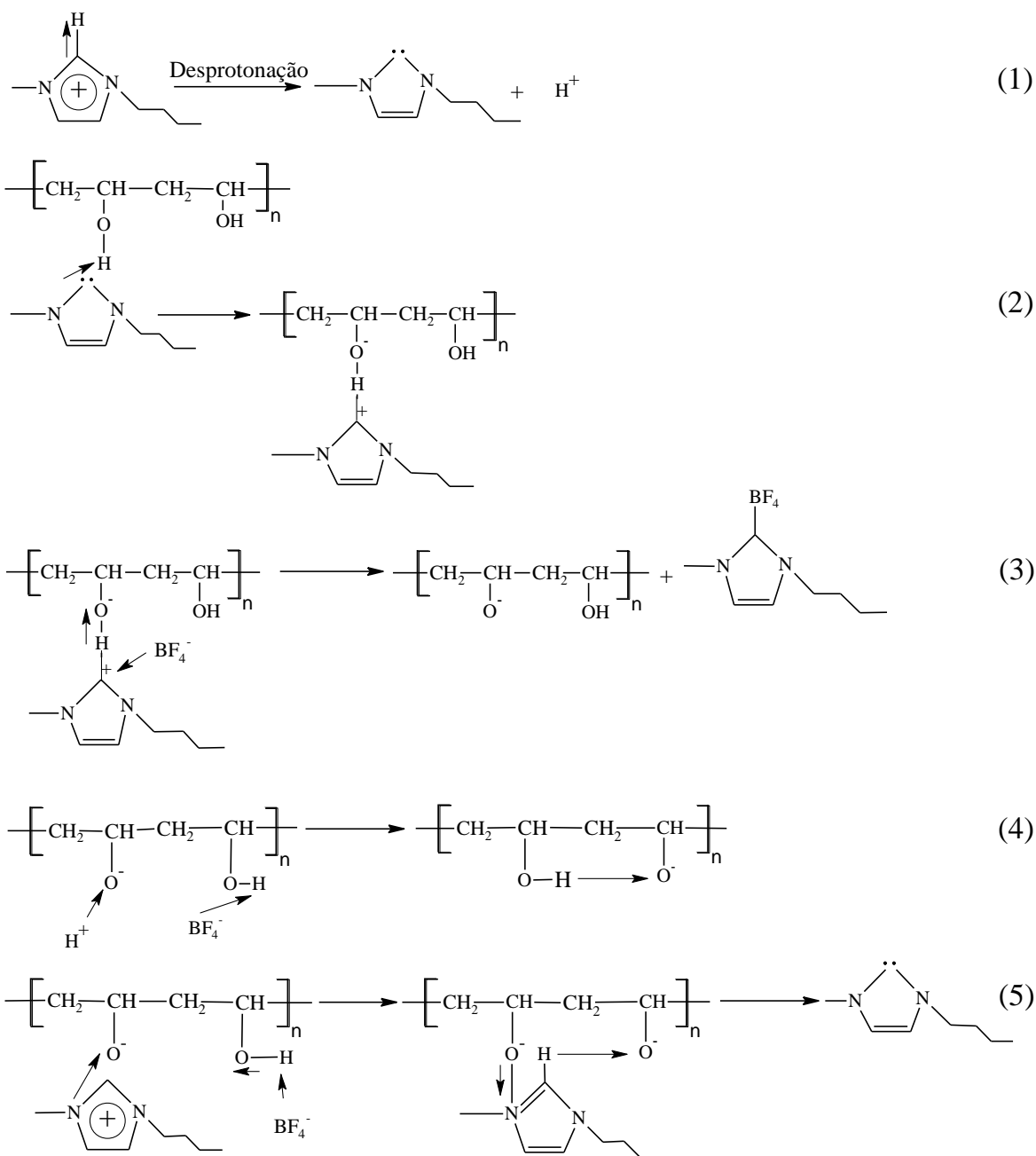


Figura 4.15: Mecanismo de transferência de prótons através do PVA (Adaptado da referência [86]).

O mecanismo de transferência do próton através da membrana de PVA é ilustrado na Figura 4.15. O IL BMI.BF<sub>4</sub> se dissocia facilmente em BMI<sup>+</sup> e BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e, inicialmente, o C<sub>2</sub> do cátion BMI<sup>+</sup> se desprotona para formar um carbeno estável (Figura 4.15 (1)). Este carbeno pode então interagir com os grupos hidroxilas do PVA formando um carbocátion no anel imidazólio e uma ligação entre o hidrogênio e o oxigênio (Figura 4.15 (2)). Quando o hidrogênio se liga ao oxigênio do PVA, o íon BF<sub>4</sub><sup>-</sup> é atraído pelo carbocátion e rompe a ligação do hidrogênio com o oxigênio (Figura 4.15 (3)).

Após a ruptura desta ligação O–H, o oxigênio na hidroxila do PVA forma um ânion que é suscetível à reação com o hidrogênio da desprotonação do BMI<sup>+</sup>. Por outro lado, o ânion de BF<sub>4</sub><sup>-</sup> interage com o hidrogênio de hidroxila vizinha, criando um sítio de oxigênio carregado negativamente. O hidrogênio adjacente pode interagir com este oxigênio e, portanto, causar o transporte dos prótons de um átomo a outro (Figura 4.15 (4)). Além de se ligar ao hidrogênio da desprotonação, o oxigênio carregado negativamente pode se ligar a íons BMI<sup>+</sup>, formando ligações temporárias do tipo N–O. Da mesma forma, o íon BF<sub>4</sub><sup>-</sup> pode retirar o hidrogênio da hidroxila vizinha deixando o oxigênio carregado negativamente. Nesta etapa, o hidrogênio do C<sub>2</sub> é atraído por este oxigênio e, a estrutura, para adquirir estabilidade, rompe as ligações N–O (Figura 4.15 (5)). Eventualmente, este novo carbeno formado repete o mecanismo de transferência de próton. Estes dois mecanismos são responsáveis pela transferência dos prótons através do PVA.

#### 4.4 TESTE NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO

As curvas de polarização permitem avaliar o comportamento das membranas em uma DEFC. As membranas dos compósitos 60:40-PVA:Z10 e 60:40-PVA:Z20 foram selecionadas para produção dos MEAs, pois foram aquelas que apresentaram elevados valores de condutividade, melhor efeito barreira ao etanol e maior estabilidade dimensional. A membrana Nafion<sup>®</sup> 117 foi avaliada em comparação. Devido à instabilidade dimensional da membrana do compósito 60:40-PVA:Z10 houve um curto circuito na célula e não foi possível fazer as medidas. A Figura 4.16 apresenta as curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente e a Tabela

4.14 os valores de OCP e densidade de corrente máxima da membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 e da Nafion<sup>®</sup>.

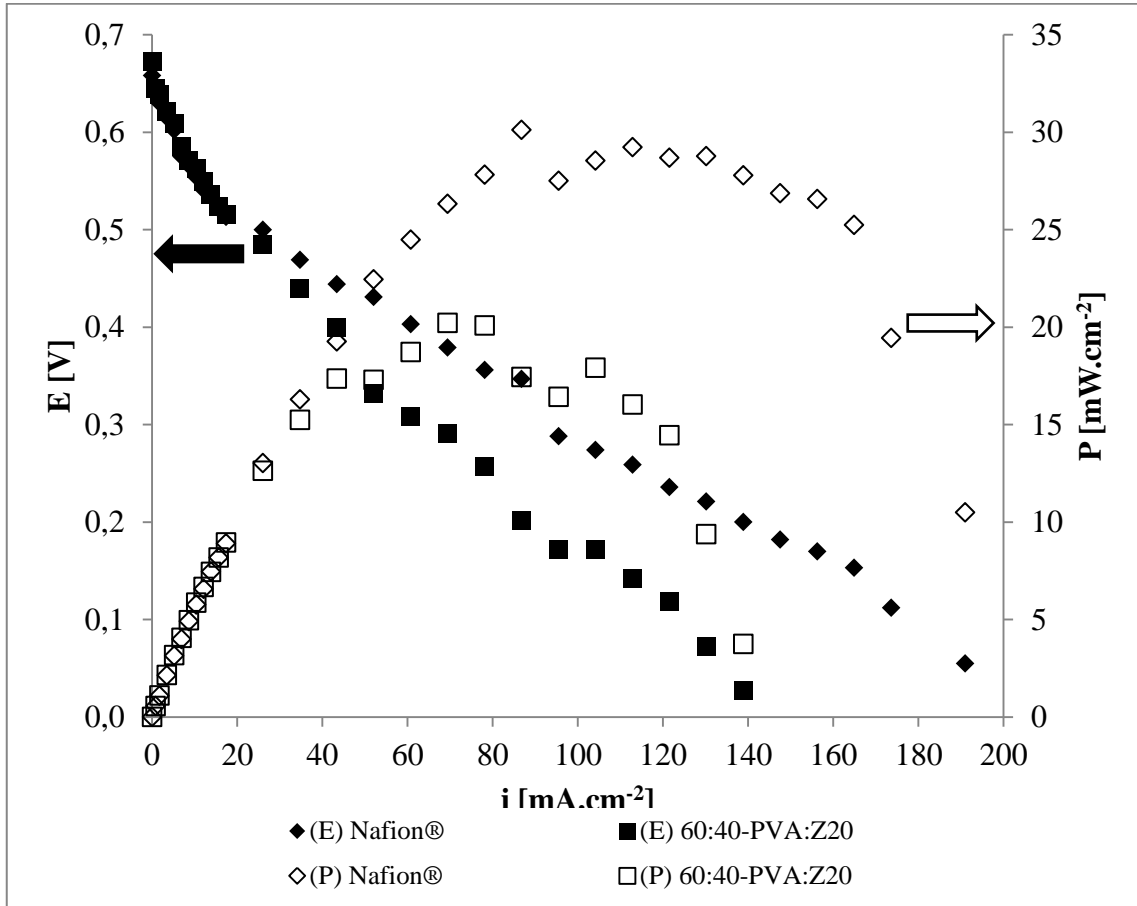


Figura 4.16: Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 ( $T_{\text{célula}} = 60^{\circ}\text{C}$ ) e da Nafion<sup>®</sup> 117 ( $T_{\text{célula}} = 80^{\circ}\text{C}$ ).

O valor de OCP da membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 foi de 0,672 V enquanto que o da Nafion<sup>®</sup> 117 foi de 0,658 V. O valor teórico de OCP para a reação do etanol (1,145 V) [138], de maneira geral, não é alcançado por vários fatores como temperatura e pressão do sistema, concentração dos reagentes, catalisadores, permeação do etanol através da membrana, entre outros. Entretanto, a membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 apresentou valor de OCP mais elevado do que a da Nafion<sup>®</sup> 117, atribuído a maior efeito barreira ao etanol oferecido pelo compósito [99, 139]. Estes

valores são corroborados por aqueles encontrados para permeabilidade ao etanol, sendo  $1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para Nafion<sup>®</sup> 117 e não detectável para o compósito 60:40-PVA:Z20.

Tabela 4.14: OCP, densidade de corrente máxima e densidade de potencia máxima das membranas.

| <b>Membrana</b>         | <b>OCP [V]</b> | <b><math>i_{\text{máx}}</math> [mA.cm<sup>-2</sup>]</b> | <b><math>P_{\text{máx}}</math> [mW.cm<sup>-2</sup>]</b> |
|-------------------------|----------------|---|---|
| Nafion <sup>®</sup> 117 | 0,658          | 191,0   | 30  |
| PVA-Z10                 | -              | -   | -   |
| PVA-Z20                 | 0,672          | 140,0   | 20  |

Além disso, embora a condutividade da membrana do compósito 60:40-PVA:Z20,  $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ , seja cerca de 3 vezes menor que a da membrana Nafion<sup>®</sup> 117,  $0,032 \text{ S.cm}^{-1}$  [99], o valor da resistência destes eletrólitos, encontrada na região ôhmica da curva densidade de corrente (comportamento linear da curva acima de  $26 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) é  $0,69 \Omega$  para a membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 e  $0,45 \Omega$  para a membrana de Nafion<sup>®</sup> 117, ou seja, apenas uma diferença do 35 %. Isto é mais um indicativo que a baixa condutividade da membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 é contrabalançada por sua resistência na região ôhmica que é menor que o esperado, por conta da baixa permeabilidade ao etanol [135]. Observa-se que o valor máximo de densidade de potência de  $20 \text{ mW.cm}^{-2}$  foi alcançado em densidade de corrente de  $80 \text{ mA.cm}^{-2}$  para a membrana do compósito 60:40-PVA:Z20 e, neste mesmo valor de densidade de corrente a Nafion<sup>®</sup> 117 apresentou valor de densidade de potência de  $27 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Mesmo que os valores do compósito sejam inferiores ao da Nafion<sup>®</sup> 117, eles representam que ainda existe uma compensação por conta da mais baixa permeação do etanol através da membrana do compósito.

## 5 CONCLUSÕES

Foram obtidos compósitos de PVA com zeólita NaA impregnada com líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> para aplicação em DEFC.

Com os compósitos, foram produzidas membranas, com dimensões apropriadas, pelo método de *casting*, para serem utilizadas como eletrólito em uma DEFC.

As membranas dos compósitos PVA com zeólita NaA impregnada com líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> apresentaram maior estabilidade térmica do que o PVA reticulado, indicando que podem ser utilizadas em uma DEFC. Além disso, a elevada área superficial e hidroflicidade da NaA favoreceu a absorção de água nas membranas. Em contraste, o maior quantidade da zeólita NaA das membranas dos compósitos de PVA:Z/IL provocou a diminuição nos valores de absorção de etanol e da permeabilidade ao etanol. Além disso, a presença do IL BMI.BF<sub>4</sub> parece favorecer a reticulação do PVA, diminuindo ainda mais a permeabilidade ao etanol até valores não detectáveis.

A adição de IL BMI.BF<sub>4</sub> viabiliza o transporte de próton através da membrana. A condutividade atingiu um valor de 10,3 mS.cm<sup>-1</sup> na membrana do compósito 60:40-PVA:Z20, pois o IL propicia a transferência dos prótons através dos seu grupamento aromático e das hidroxilas da cadeia polimérica do PVA.

Foram preparados MEAs, com ânodo de Pt-Sn/C e cátodo de Pt/C, utilizando membranas trocadoras de prótons de compósito de 60:40-PVA:Z20, e usados em DEFC em baixa temperatura (60 °C). A membrana do compósito ofereceu maior efeito barreira ao etanol, comparativamente a Nafion<sup>®</sup>, observado pelo maior valor de OCP (0,672V). Este efeito barreira evita que o etanol preencha a membrana e ofereça uma menor resistência à transferência de prótons, observado pelos valores de resistência na região de polarização por queda ôhmica. Com a quantidade de IL BMI.BF<sub>4</sub> presente no compósito de 60:40-PVA:Z20 foi possível obter valores máximos de potência de 20 mW.cm<sup>-2</sup>, com densidade de corrente de 80 mA.cm<sup>-2</sup>.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1 Kirubakaran, A.; Jain, S.; Nema, R.K.; A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2009**, 13, 2430–2440.

2 Bose, S.; Kuila, T.; Nguyen, T.X.H.; Kimc, N.H.; Laua, K.; Leea, J.H.; Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*. **2011**, 36, 813–843.

3 Bıyıkoglu, A.; Review of proton exchange membrane fuel cell models. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2005**, 30, 1181–1212

4 Gautam, D.; Anjum, S.; Ikram, S.; Proton Exchange Membrane (PEM) in Fuel Cells: A Review. *The IUP Journal of Chemistry*. **2010**, 3, 51-81.

5 Sharaf, O.Z.; Orhan, M.F.; An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2014**, 32, 810–853.

6 Peighambardoust, S.J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M.; Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International journal of hydrogen Energy*. **2010**, 35, 9349-9384.

7 Wang, Y.; Chen, K.S.; Mishler, J.; Chan C., S.; Cordobes A., X.; A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*. **2011**, 88, 981–1007.

8 Chikh, L.; Delhorbe, V.; Fichet, O.; Review: (Semi-) Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes. *Journal of Membrane Science*. **2011**, 368, 1–17.

9 Yang, C.C.; Chiu, S.J.; Lee, K.T.; Chien, W.C.; Lin, C.T.; Huang, C.A.; Study of poly(vinyl alcohol)/titanium oxide composite polymer membranes and their application on alkaline direct alcohol fuel cell. *Journal of Power Sources*. **2008**, 184, 44–51.

10 Hong, J.H.; Li, D.; Wang, H.; Weak-base anion exchange membranes by amination of chlorinated polypropylene with polyethyleneimine at low temperatures. *Journal of Membrane Science*. **2008**, 318, 441–444.

11 Ntais, S.; Moschovi, A.M.; Paloukis, F.; Neophytides, S.; Burganos, V.N.; Dracopoulos, V.; Nikolakis, V.; Preparation and ion transport properties of NaY zeolite–ionic liquid composites. *Journal of Power Sources*. **2011**, 196, 2202–2210.

12 Niepceron, F.; Lafitte, B.; Galiano, H.; Bigarré, J.; Nicol, E.; Tassin, J.F.; Composite fuel cell membranes based on an inert polymer matrix and proton-conducting hybrid silica particles. *Journal of Membrane Science*. **2009**, 338, 100–110.

13 Yang, C.C.; Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO<sub>2</sub> composite polymer membrane for alkaline DMFC. *Journal of Membrane Science*. **2007**, 288, 51–60.

14 Saccà, A.; Carbone, A.; Passalacqua, E.; D'Epifanio, A.; Licoccia, S.; Traversa, E.; Sala, E.; Traini, F.; Ornelas, R.; Nafion<sup>®</sup>–TiO<sub>2</sub> hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). *Journal of Power Sources*. **2005**, 152, 16–21.

15 Anilkumar, G.M.; Nakazawa, S.; Okubo, T.; Yamaguchi, T.; Proton conducting phosphated zirconia–sulfonated polyether sulfone nanohybrid electrolyte for low humidity, wide-temperature PEMFC operation. *Electrochemistry Communications*. **2006**, 8, 133–136.

16 Yang, C.C.; Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol) /montmorillonite /poly (styrene sulfonic acid) proton-conducting composite membranes for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2011**, 36, 4419-4431.

17 Üçtug, F.G.; Holmes, S.M.; Characterization and fuel cell performance analysis of polyvinylalcohol–mordenite mixed-matrix membranes for direct methanol fuel cell use. *Electrochimica Acta*. **2011**, 56, 8446-8456.

18 Iojoiu, C.; Martinez, M.; Hanna, M.; Molmeret, Y.; Cointeaux, L.; Leprêtre, J.C.; Kissi, N.E.; Guindet, J.; Judeinstein, P.; Sanchez, J.Y.; PILs-based Nafion<sup>®</sup> membranes: a route to high-temperature PEFMCs dedicated to electric and hybrid vehicles. *Polymers for Advanced Technologies*. **2008**, 19, 1406–1414.

19 Nakamoto, H.; Watanabe, M.; Brønsted acid–base ionic liquids for fuel cell electrolytes. *Chemical Communications*. **2007**, 2539–2541.

20 Susan, M.A.B.H.; Noda A.; Mitsushima, S.; Watanabe, M.; Brønsted acid–base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chemical Communications*. **2003**, 938–939.

21 Padilha, J.C.; Basso, J.; Trindade, L.G.; Martini, E.M.A.; Souza, M.O.; Souza, R.F.; Ionic liquids in proton exchange membrane fuel cells: Efficient systems for energy generation. *Journal of Power Sources*. **2010**, 195, 6483–6485.

22 Linardi, M; Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível; Artliber Editora: São Paulo, **2010**, p.63-107.

23 Aldabó, R.; Célula a combustível de hidrogênio: fonte de energia da nova era; Artliber Editora: São Paulo, **2004**, p.67-89.

24 Mozsgai, G; Teom, J; Flachsbar, B, Shannon, M; A silicon microfabricated direct formic acid fuel cell. *Proceedings of the 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems*. **2003**, 1738–1741.

25 Farooque, M; Maru, H.C; Fuel cells—the clean and efficient power generators. *Proceedings of the IEEE*. **2001**, 89, 1819–1829.

26 U.S. Department of Energy; *Fuel cell hand book*, 7th ed., Office of Fossil: West Virginia, **2004**, p. 4-1.

27 Kamarudin, M.Z.F.; Kamarudin, S.K.; Masdar, M.S.; Daud, W.R.W.; Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2013**, 38, 9438-9453.

28 Jamard, R; Salomon, J; Martinent, B.A; Couanceau, C; Life time test in direct borohydride fuel cell system. *Journal Power Sources*. **2009**, 193, 779-787.

29 Colominas, S; Mc Lafferty, J; Macdonald, D.D.; Electrochemical studies of sodium

borohydride in alkaline aqueous solutions using a gold electrode. *Electrochimica Acta*. **2009**, 54, 3575–3579.

30 Antolini, E; Gonzalez, E.R.; Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources*. **2010**, 195, 3431-3450.

31 Li, Y.S.; Zhao, T.S.; Liang, Z.X.; Performance of alkaline electrolytemembrane-based direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, **2009**, 187, 387-392.

32 Wongyao, N.; Therthianwong, A.; Therthianwong, S.; Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions. *Energy Conversion and Management*. **2011**, 52, 2676-2681.

33 Wu, L.; Xu, T.; Wu, D.; Zheng, X.; Preparation and characterization of CPPO/BPPO blend membranes for potential application in alkaline direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*. **2008**, 310, 577–585.

34 Roelofs, K.S.; Hirth, T.; Schiestel, T.; Dihydrogenimidazole modified silica-sulfonated poly (ether ether ketone) hybrid materials as electrolyte membranes for direct ethanol fuel cells. *Material Science and Engineering B*. **2011**, 176, 727-735.

35 Song, S.Q.; Zhou, W.J.; Zhau, Z.H.; Jiang, L.H.; Sun, G.Q.; Xin, Q.; Leontidis, V.; Kontou, S.; Tsiakaras, P.; Direct ethanol PEM fuel cells: the case of platinum based anodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2005**, 30, 995-1001.

36 Kutz, R.B.; Braunschweig, B.; Mukherjee, P.; Behrens, R.L.; Dlott, D.D.; Wieckowski, A.; Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. *Journal of Catalysis*. **2011**, 278, 181–188.

37 Chu, Y.H.; Shul, Y.G.; Combinatorial investigation of Pt-Ru-Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2010**, 35, 1126111270.

38 Lopes, T; Antolini, E.; Gonzalez, E.R.; Carbon supported Pt-Pd alloys as an ethanol tolerant oxygen reduction electro catalyst for direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2008**, 33, 5563-5570.

39 James, D.D.; Pickup, P.G.; Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*. **2010**, 55, 3824-3829.

40 Thiam, H.S.; Daud, W.R.W.; Kamarudin, S.K.; Mohammad, A.B.; Khadum A. A.H.; Loh, K.S.; Majlan, E.H.; Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 3187-3205.

41 Song, S.; Yi, W.; Peikang, S.; Thermodynamic and kinetic considerations for ethanol electro-oxidation in direct ethanol fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*. **2007**, 28, 752-754.

42 Flórez, A.; Ruiz, L.F.; Síntesis, caracterización y mejoramiento de membranas de intercambio aniônico, fabricadas con CPP aminado con PEI y con aplicación potencial en Celdas de Combustible Alcalinas de Etanol Directo. Tesis de pregrado para optar por el título en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, **2011**, p 15.

43 Smith, B.; Sridhar, S.; Khan, A.A.; Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *Journal of Membrane Science*. **2005**, 259, 10–26.

44 Zhao, Q.; Carro, N.; Ryu, H.Y.; Benziger, J.; Sorption and transport of methanol and ethanol in H<sup>+</sup>-Nafion<sup>®</sup>. *Polymer*. **2012**, 53, 1267-1276.

45 Krivobokov, I.M.; Gribov, E.N; Okunev, A.G; Spoto, G.; Parmon, V.N.; Transport properties of modified Nafion<sup>®</sup> membranes: Effect of zeolite and precursors. *Solid State Ionics*. **2010**, 180, 1694–1701.

46 Barbora, L.; Singh, R.; Shroti, N.; Verma, A.; Synthesis and characterization of neodymium oxide modified Nafion<sup>®</sup> membrane for direct alcohol fuel cells. *Materials Chemistry and Physics*. **2010**, 122, 211–216.

47 Lamy, C.; Lima, A.; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Léger, J.M.; Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*. **2002**, 105, 283–296.

48 Tang, H.; Peikang, S.; Jiang, S.P.; Wang, F.; Pana, M.; A degradation study of Nafion<sup>®</sup> proton exchange membrane of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. **2007**, 170, 85–92.

49 De Mattos, B. R.; Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos Náfion<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica. Dissertação de mestrado para a obtenção do título de Mestre em ciências na área de tecnologia nuclear – Materiais. Instituto de Pesquisas Nucleares. São Paulo, **2008**, p 64.

50 Eccarius, S; Garcia, B.L.; Hebling, C.; Weidner, J.W.; Experimental validation of a methanol crossover model in DMFC applications. *Journal of Power Sources*. **2008**, 179, 723–733.

51 Kho, B.K.; Bae, B.; Scibioh, M.A.; Lee, J.; Ha, H.Y.; On the consequences of methanol crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, **2005**, 142, 50-55.

52 Han, J.; Liu, H.; Real time measurements of methanol crossover in a DMFC. *Journal of Power Sources*. **2007**, 164, 166–173.

53 Choa, K.Y.; Eom, J.Y.; Junga, H.Y.; Choi, N.S.; Lee, Y.M.; Park, J.K.; Choi, J.H.; Park, K.W.; Sung, Y.E.; Characteristics of PVdF copolymer/Nafion<sup>®</sup> blend membrane for direct methanol fuel cell (DMFC). *Electrochimica Acta*. **2004**, 50, 583–588.

54 Lin, C.W.; Fan, K.C.; Thangamuthu, R.; Preparation and characterization of high selectivity organic–inorganic hybrid-laminated Nafion<sup>®</sup> 115 membranes for DMFC. *Journal of Membrane Science*. **2006**, 278, 437–446

55 Baglio, V.; Aricò, A.S.; Di Blasi, A.; Antonucci, V.; Antonucci, P.L.; Licoccia, S.; Traversa, E.; Fiory, F.S.; Nafion<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> composite DMFC membranes: physico-chemical properties of the filler versus electrochemical performance. *Electrochimica Acta*. **2005**, 50, 1241–1246

56 Omosebi, A.; Besser, R.S.; Electron beam patterned Nafion<sup>®</sup> membranes for DMFC applications. *Journal of Power Sources*. **2013**, 228, 151–158

57 Peighambaroust, S.J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M.; Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 9349-9384.

58 Baglio, V.; Blasi, A.D.; Arico, A.S.; Antonucci, V.; Antonucci, P.L.; Serraino F., F.; Influence of TiO<sub>2</sub> nanometric filler on the behaviour of a composite membrane for applications in direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*. **2005**; 50, 1241-1246.

59 Jalani, N.H.; Dunn, K.; Datta, R.; Synthesis and characterization of Nafion<sup>®</sup>-MO<sub>2</sub> (M=Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, **2005**, 51, 553-560.

60 Amjadi, M.; Rowshanzamir, S.; Peighambaroust, S.J.; Hosseini, M.G.; Eikani, M.H.; Investigation of physical properties and cell performance of Nafion<sup>®</sup>/TiO<sub>2</sub>

nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2010**, 35, 9252-9260.

61 Thampan, T.M.; Jalani, N.H.; Choi, P.; Datta, R.; Systematic approach to design higher temperature composite PEMs. *Journal of The Electrochemical Society*. **2005**, 152, A316-A325.

62 Zhai, Y.; Zhang, H.; Hu, J.; Yi, B.; Preparation and characterization of sulfated zirconia (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/ZrO<sub>2</sub>)/Nafion<sup>®</sup> composite membranes for PEMFC operation at high temperature/low humidity. *Journal of Membrane Science*. **2006**, 280, 148–155.

63 Choi, P.; Jalani, N.H.; Datta, R.; Thermodynamics and proton transport in Nafion<sup>®</sup>-II. Proton diffusion mechanism and conductivity. *Journal of The Electrochemical Society*. **2005**, 152, A1548-A1554.

64 Liao, B; Song, M.K.; Liang, H.; Pang, Y.; Polymer-layered silicate nanocomposites. *Polymer*, **2001**, 42, 10007-10011.

65 Jung, D.H.; Cho, S.Y.; Peck, D.H.; Shin, D.R.; Kim, J.S.; Preparation and performance of a Nafion<sup>®</sup>/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. **2003**; 118, 205-211.

66 Jaafar, J.; Ismail, A.F.; Matsuura, T.; Preparation and barrier properties of sPEEK/Cloisite 15A<sup>®</sup>/TAP nanocomposite membrane for DMFC application. *Journal of Membrane Science*. **2009**, 345, 119-127.

67 Bébin, P.; Caravanier, M.; Galiano, H.; Nafion<sup>®</sup>/clay-SO<sub>3</sub>H membrane for proton exchange membrane fuel cell application. *Journal of membrane Science*. **2006**, 278, 35-42.

68 Libby, B; Smyrl, W.H; Cussler, E.L; Polymer-zeolite composite membranes for direct methanol fuel cells. *AIChE Journal*. **2003**, 49, 991-1001.



69 Sancho, T.; Soler, J; Pina, M.P.; Conductivity in zeolite-polymer composite membranes for PEMFCs. *Journal of Power Sources*. **2007**, 169, 92-97.

70 Li, X.; Roberts, E.; Holmes, S.M.; Zholobenko, V.; Functionalized zeolite A–Nafion<sup>®</sup> composite membranes for direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*. **2007**, 178, 1248–1255.

71 Tan, S.; Belanger, D.; Characterization and transport properties of Nafion<sup>®</sup>/Polyaniline composite membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2005**;109, 23480-23490.

72 Tung, S.; Hwang, B.J.; High proton conductive glass electrolyte synthesized by an accelerated sol-gel process with water/vapor management. *Journal of Membrane Science*. **2004**, 241, 315-323.

73 Yang, J.; Shen, P.K.; Varcoe, J.; Wei, Z.; Nafion<sup>®</sup>/Polyaniline composite membranes specifically designed to allow proton exchange membrane fuel cells operation at low humidity. *Journal of Power Sources*. **2009**, 189, 1016-1019.

74 Smit, M.A.; Ocampo, A.L.; Espinosa M.A.; Sebastián, P.J.; A modified Nafion<sup>®</sup> membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. **2003**, 124, 59-64.

75 Kerres, J.A.; Development of ionomer membrane for fuel cells. *Journal of Membrane Science*. **2001**, 185, 3-27.

76 Carter, R.; Wycisk, R.; Yoo, H.; Pintauro, P.N.; Blended polyphosphazene/polyacrylonitrile membranes for direct methanol fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*. **2002**, 5, A195-A197. Disponível em <http://esl.ecsdl.org/content/5/9/A195.abstract> (acesso em 15/10/2013).

77 Wang, J.; Yue, Z.; Economy, J.; Preparation of proton-conducting composite membranes from sulfonated poly (ether ether ketone) and polyacrylonitrile. *Journal of Membrane Science*. **2007**, 291, 210-219.

78 Wang, L.; Xing, D.M.; Liu, Y.H.; Cai, Y.H.; Shao, Z.G.; Zhai, Y.F.; Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst as an addition to Nafion<sup>®</sup>/PTFE self-humidifying composite membrane. *Journal of Power Sources*. **2006**, 161, 61-67.

79 Ramani, V.; Kunz, H.R.; Fenton, J.M.; Stabilized heteropolyacid/Nafion<sup>®</sup> composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation. *Electrochimica Acta*. **2005**, 50, 1181-1187.

80 Lee, H.; Kim, J.; Park, J.; Lee, T.; A study on self-humidifying PEMFC using PteZrPe Nafion<sup>®</sup> composite membrane. *Electrochimica Acta*. **2004**; 50, 761-768.

81 Choi, J.K.; Lee, D.K.; Kim, Y.W.; Min, B.R.; Kim, J.H.; Composite polymer electrolyte membranes comprising triblock copolymer and heteropolyacid for fuel cell applications. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **2008**, 46, 691-701.

82 Limoges, B.R.; Stains, R.J.; Turner, J.A.; Herring, A.M.; Electro catalyst materials for fuel cells based on the polyoxometalates [PMo<sub>(12-n)</sub>V<sub>n</sub>O<sub>40</sub>]<sup>(3+n)</sup> (n=0-3). *Electrochimica Acta*. **2005**, 50, 1169-1179.

83 Wang, L.; Yi, B.L.; Zhang, H.M.; Xing, D.M.; Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PWO<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> as addition self-humidifying composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. **2007**, 52, 5479-5483.

84 Zhai, Y.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Xing, D.; A novel H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Nafion<sup>®</sup>-PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. **2007**, 169, 259-264.

85 Suryani, Liu, Y.L.; Preparation and properties of nanocomposite membranes of polybenzimidazole/sulfonated silica nanoparticles for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. **2009**, 332, 121-128.

86 Liew, C.W.; Ramesh, S. Arof, A.K.; A novel approach on ionic liquid-based poly(vinyl alcohol) proton conductive polymer electrolytes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2014**, 39, 2917-2928.

87 Silva, B.; Soares, J.; Malfatti, C.; Forte, M.; Benzimidazole effect on the performance of polyelectrolyte membranes based on sulfonated hydrocarbon resin. *Journal of Membrane Science*. **2011**, 374, 12–19.

88 Da Silva, E.; Lebrun, L.; Metayer, M.: Elaboration of a membrane with bipolar behaviour using the semi-interpenetrating polymer networks technique. *Polymer*. **2002**, 43, 5311-5320.

89 Kobayashi, M.; Toguchida, J.; Oka, M.; Preliminary study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscos. *Biomaterials*. **2003**, 24, 639-647.

90 Sambandam, S.; Ramani, V.; SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*. **2007**, 170 259-267.

91 Neburchilov, V.; Martin, J.; Wang, H.; Zhang, J.; A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. **2007**, 169, 221 - 238.

92 Bayrakceken, A.; Erkan, S.; Türker, L.; Eroglu, I.; Effects of membrane electrode assembly components on proton exchange membrane fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2008**, 33, 165.

93 Morancho, J.M.; Salla, J.M.; Cadenato, A.; Fernández-Francos, X.; Colomer, P.; Calventus, Y.; Ramis, X.; Ruíz, R.; Thermal Analysis of Enhanced Poly(vinyl alcohol)-Based Proton-Conducting Membranes Crosslinked with Sulfonation Agents for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**, 124, E57–E65.

94 Veerapur, R.S.; Patil, M.B.; Gudasi, K.B.; Aminabhavi, T.M.; Poly(vinyl alcohol)–zeolite T mixed matrix composite membranes for pervaporation separation of water + 1,4-dioxane mixtures. *Separation and Purification Technology*. **2008**, 58, 377–385.

95 Campos, E.; Coimbra, P.; Gil, M. H.; An improved method for preparing glutaraldehyde cross-linked chitosan–poly(vinyl alcohol) microparticles. *Polymer Bulletin*. **2013**, 70, 549–561.

96 Samant, P.V.; Fernandes, J.B.; Enhanced activity of Pt(HY) and Pt–Ru(HY) zeolite catalysts for electrooxidation of methanol in fuel cells. *Journal of Power Sources*, **2004**, 125, 172-177.

97 DeLuca, N.W.; Elabd, Y.A.; Direct methanol fuel cell performance of Nafion<sup>®</sup>/poly (vinyl alcohol) blend membranes. *Journal of Power Sources*. **2006**, 163, 386–391.

98 Shao, Z-G.; Wang, X.; Hsing, I-M.; Composite Nafion<sup>®</sup>/polyvinyl alcohol membranes for the direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*. **2002**, 210, 147–153.

99 Mollá, S.; Compañ, V.; Polyvinyl alcohol nanofiber reinforced Nafion<sup>®</sup> membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*. **2011**, 372, 191–200.

100 Zhu, X.; Zhang, H.; Liang, Y.; Wang, X.; Yi, B.; An ultrathin self-humidifying membrane for PEM fuel cell application: fabrication, characterization, and experimental analysis. *Journal Physical Chemistry B*. **2006**, 110, 14240-14248.

101 Mroczkowska-Szerszen, M.; Siekierski, M.; Letmanowskib, R.; Zabost, D.; Piszcz, M.; Zukowska, G., Sasim, E.; Wieczorek, W.; Dudek, M.; Struzik, M.; Synthetic preparation of proton conducting polyvinyl alcohol and TiO<sub>2</sub>-doped inorganic glasses for hydrogen fuel cell applications. *Electrochimica Acta*. **2013**, 104 487– 495.

102 Higa, M.; Hatemura, K.; Sugita, M.; Maesowa, S.; Nishimura, M.; Endo, N.; Performance of passive direct methanol fuel cell with poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2012**, 37, 6292-6301.

103 Gogel, V.; Frey, T.; Yongsheng, Z.; Friedrich, K.A.; Jörissen, L.; Garche, J.; Performance and methanol permeation of direct methanol fuel cells: dependence on operating conditions and on electrode structure. *Journal of Power Sources*, **2004**, 127, 172-180.

104 Yang, H.; Zhao, T.S.; Effect of anode flow field design on the performance of liquid feed direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, **2005**, 50, 3243-3252.

105 Bewer, T.; Beckmann, T.; Dohle, H.; Mergel, J.; Stolten, D.; Preface. *Journal of Power Sources*, **2004**, 127, 1.

106 Dillon, R.; Srinivasan, S.; Arico, A.S.; Antonucci, V.; International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications. *Journal of Power Sources*, **2004**, 127, 112.

107 Gubler, L.; Slaski, M.; Scherer, G.G.; Wokaun, A.; Advanced monomer combinations for radiation grafted fuel cell membranes. *Electrochemistry Communications*. **2006**, 8, 1215-1219.

108 Nakagawa, N.; Xiu, Y.; Performance of a direct methanol fuel cell operated at atmospheric pressure. *Journal of Power Sources*. **2003**, 118, 248-255.

109 Liu, J.G.; Zhao, T.S.; Liang, Z.X.; Chen, R.; Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. **2006**, 153, 61-67.

110 Samant, P.V.; Fernandes, J.B.; Enhanced activity of Pt(HY) and Pt–Ru(HY) zeolite catalysts for electrooxidation of methanol in fuel cells. *Journal of Power Sources*, **2004**, 125, 172-177.

111 Chai, G.S.; Shin, I.S.; Yu, J.S.; Synthesis of Ordered, Uniform, Macroporous Carbons with Mesoporous Walls Templated by Aggregates of Polystyrene Spheres and Silica Particles for Use as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cells. *Advanced Materials*. **2004**, 16, 2057-2061.

112 Rikukawa, M.; Sanui, K.; Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science*. **2000**, 25, 1463-1502.

113 Gribov, E.N.; Parkhomchuk, E.V.; Krivobokov, I.M.; Darr, J.A.; Okunev, A.G.; Supercritical CO<sub>2</sub> assisted synthesis of highly selective Nafion<sup>®</sup>/zeolite nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. **2007**, 297, 1-4.

114 Yildirim, M.H.; Curos, A.R.; Motuzas, J.; Julbe, A.; Stamialitis, D.F; Wessling, M.; Nafion<sup>®</sup>/H-ZSM-5 composite membranes with superior performance for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. **2009**, 338, 75-83.

115 Kwak, S.H.; Yang, T.H.; Kim, C.S.; Yoon, K.H.; Nafion<sup>®</sup>//mordenite hybrid membrane for high-temperature operation of polymer electrolyte membrane fuel cell. *Solid State Ionics*. **2003**, 160, 309-315.

116 Üçtug, F.G.; Holmes, S.T.; Characterization and fuel cell performance analysis of polyvinyl alcohol–mordenite mixed-matrix membranes for direct methanol fuel cell use. *Electrochimica Acta*. **2011**, 56, 8446– 8456.

117 Bhat, S.D.; Sahu, A.K.; George, C.; Pitchumani, S.; Sridhar, P.; Chandrakumar, N.; Singh, K.K.; Krishna, N.; Shukla, A.K.; Mordenite-incorporated PVA–PSSA membranes as electrolytes for DMFCs. *Journal of Membrane Science*. **2009**, 340, 73–83.

118 Fua, J.; Qiaoa, J.; Wang, X.; Ma, J.; Okada, T.; Alkali doped poly(vinyl alcohol) for potential fuel cell applications. *Synthetic Metals*. 2010, 160, 193–199.

119 Merle, G.; Hosseiny, S.S.; Wessling, M.; Nijmeijer, K.; New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*. **2012**, 409– 410, 191– 199.

120 Yamamoto, N.; Okubo, T.; Ionic conductivity of single-crystal ferrierite. *Microporous Mesoporous Mater*. **2000**, 40, 283-288.

121 Mecheri, B.; Felice, V.; Zhang, Z.; D'Epifanio, A.; Licoccia, S.; Tavares, A.C.; DSC and DVS Investigation of Water Mobility in Nafion/Zeolite Composite Membranes for Fuel Cell Applications. *Journal of Physical Chemistry C*. **2012**, 116, 20820–20829.

122 Liang, L.; Ganb, Q.; Nancarrow, P.; Composite ionic liquid and polymer membranes for gas separation at elevated temperatures. *Journal of Membrane Science*, **2014**, 450, 407-417.

123 Wong, W.L.; Lee, L.Y.S.; Ho, K.P.; Zhou, Z.Y; Fan, T.; Lin, Z.; Wong, K.Y.; A green catalysis of CO<sub>2</sub> fixation to aliphatic cyclic carbonates by a new ionic liquid system. *Applied Catalysis A*. **2014**, 472, 160-166.

124 Tsuda, T.; Hussey, C.L.; Electrochemical Applications of Room-Temperature Ionic Liquids. *The Electrochemical Society Interface*. Spring **2007**, 42-49.

125 Schmidt, C.; Glück, T.; Schmidt-Naake, G.; Modification of Nafion membranes by impregnation with ionic liquids. *Chemical Engineering & Technology*. **2008**, 31, 13–22.

126 Neves, L.; Coelho, I.; Crespo, J.G.; Methanol and gas crossover through modified Nafion membranes by incorporation of ionic liquid cations. *Journal of Membrane Science*. **2010**, 360, 363–370.

127 Kiatkittikul, P.; Nohira, T.; Hagiwara, R.; Non-humidified fuel cell using N-ethyl-N-methylpyrrolidinium fluorohydrogenate ionic liquid–polymer composite membranes. *Journal of Power Sources*. **2012**, 220, 10–14.

128 Seland, F.; Berning, T.; Børresen, B.; Tunold, R.; Improving the performance of high-temperature PEM fuel cells based on PBI electrolyte. *Journal of Power Sources*. **2006**, 160, 27–36.

129 Greaves, T.L.; Drummond, C.J.; Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem Ver*. **2008**, 108, 206–237.

130 Rana, U.A.; Forsyth, M.; MacFarlane, D.R.; Pringle, J.M.; Toward protic ionic liquid and organic ionic plastic crystal electrolytes for fuel cells. *Electrochimica Acta*. **2012**, 84, 213-222.

131 Padilha B. J.; Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas. Tese de doutorado a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais. Universidade Federal de Rio Grande do Sul. Porto Alegre, **2007**, p 12.

132 Sathupunya, M.; Gularib, E.; Wongkasemjit, S.; Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques. *Journal of the European Ceramic Society*. **2003**, 23, 1293–1303.

133 Beydaghi, H.; Javanbakht, M.; Amoli, H.S.; Badiei, A.; Khaniani, Y.; Ganjali, M.R.; Norouzi, P.; Abdouss, M.; Synthesis and characterization of new proton conducting hybrid membranes for PEM fuel cells based on poly (vinyl alcohol) and nanoporous silica containing phenyl sulfonic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2011**, 36, 13310-13316.

134 Neves, L.A., Coelho, I.M, Crespo, J.G.; Methanol and gas crossover through modified Nafion membranes by incorporation of ionic liquid cations. *Journal of Membrane Science*. **2010**, 360, 363–370.

135 Lue, S.J.; Wang, W.T.; Mahesha, K.P.O.; Yang, C.C.; Enhanced performance of a direct methanol alkaline fuel cell (DMAFC) using a polyvinyl alcohol/fumed silica/KOH electrolyte. *Journal of Power Sources*. **2010**, 195, 7991–7999.

136 Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A. A.; Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol)-Based Membranes for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Applied Polymer Science*. **2005**, 95, 1154–1163.

137 Kreuer, K.D.; Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of Materials*. **1996**, 8, 610-641.



138 Burstein, G. T.; Aspects of the Anodic Oxidation of Methanol. *Catalysis Today*. **1997**, 38, 425-437.

139 Mollá, S.; Compañ, V.; Performance of composite Nafion/PVA membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. **2011**, 196, 2699–2708.