

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO HENRIQUE LINGNER MOURA

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS MULTICOMPONENTES À BASE DE
COMPOSTOS NÃO FLUORADOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOÃO HENRIQUE LINGNER MOURA

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS MULTICOMPONENTES À BASE DE
COMPOSTOS NÃO FLUORADOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do título de Doutor em Química.

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Prof^a. Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini
Coorientadora

Porto Alegre, março de 2023

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (março/2018) e (março/2023), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold e Coorientação da Professora Doutora Emilse Maria Agostini Martini. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Elisabete Inácio Santiago

IPEN – SP

Prof^a Dr^a. Fernanda Trombetta da Silva

FURG – Campus Santo Antônio da Patrulha - RS

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler

PPGQ/UFRGS

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

PPGQ/UFRGS

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Orientador - PPGQ/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini

Coorientadora - PPGQ/UFRGS

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

HYDROCARBON MEMBRANES BASED ON ACRYLAMIDE MONOMERS FOR FUEL CELLS Apresentado no 16º Congresso Brasileiro de Polímeros. 24 a 28 de outubro de 2021, Ouro Preto - Minas Gerais.

MOURA, João Henrique Lingner et al. Multi-component polymeric membranes based on acrylamide monomers for fuel cells. *Solid State Ionics*, v. 391, p. 116128, 2023.

AGRADECIMENTOS

Á minha família, minha dose diária de motivação: em memória dos meus avós Odette e Valdir, minha mãe Valnete, meu pai João Domingos, minha tia Valnice e Joka.

Aos professores César e Emilse pela parceria de mais de 10 anos de muito aprendizado e por toda a disponibilidade, dedicação e confiança. Com certeza tê-los como orientadores foi uma das minhas melhores escolhas.

Aos colegas do grupo SINPOL, laboratórios K210 E K219, por toda a colaboração e excelente convívio durante toda a pesquisa.

Aos colegas do laboratório K119 pela ajuda com as medidas de condutividade.

Ao grupo de eletroquímica do Prof. Ticianelli da USP de São Carlos por todo o apoio com os testes de descarga. Em especial à Letícia Trindade pela ajuda com a preparação das MEAs e ao Valdecir pelo suporte com as medidas na célula a combustível.

Ao Francisco, Joyce e aos bolsistas do RMN pelas análises realizadas.

Ao Júlio e aos bolsistas do LAMAT pelo apoio com as análises de infravermelho.

Ao Instituto de Química da UFRGS pela estrutura, ensino e pesquisa de alto nível. Grato pela minha formação nesse lugar que sempre representou um diferencial tão importante na minha carreira. Grato por todas as oportunidades que essa formação me proporciona, principalmente a de fazer aquilo que gosto.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 Evolução das Células a Combustível | 3 |
| 2.2 Células a Combustível | 5 |
| 2.2.1 Tipos de Células a Combustível | 10 |
| 2.3 Aspectos Técnicos das Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons | 18 |
| 2.4 Aplicação de Membranas Poliméricas nas Células a Combustível | 22 |
| 2.4.1 Tipos de Membranas | 29 |
| 2.4.1.1 Membranas do Tipo Nafion | 30 |
| 2.4.1.2 Membranas à base de Poliaril-éter-cetonas sulfonadas (SPAEEK) | 32 |
| 2.4.1.3 Membranas à base de Poliimidaz sulfonadas (SPI) | 33 |
| 2.4.1.4. Membranas à base de Polibenzimidazol/H ₃ PO ₄ | 34 |
| 2.4.1.5. Membranas à base de Polímeros de hidrocarbonetos não fluoradas | 35 |
| 2.4.2. Morfologia das Membranas Sulfonadas em Operação | 36 |
| 2.4.3. Desenvolvimentos Recentes em Membranas Trocadoras de Prótons | 42 |
| 3. OBJETIVOS | 47 |
| 3.1 Objetivo Geral | 47 |
| 3.2 Objetivos Específicos | 47 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL | 48 |
| 4.1 Materiais | 48 |
| 4.2 Copolimerização | 48 |
| 4.3 Análise dos Copolímeros | 49 |
| 4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV) | 49 |
| 4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (¹ H- RMN) | 49 |
| 4.3.3 Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) | 50 |
| 4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA) | 50 |
| 4.4 Preparação das Membranas | 50 |
| 4.5 Análise das Membranas | 52 |
| 4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV) | 53 |
| 4.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA) | 53 |
| 4.5.3 Grau de Inchamento | 53 |

| | |
|---|-----------|
| 4.5.4 Espectroscopia de Impedância (EI) | 53 |
| 4.5.5 Ativação das Membranas | 54 |
| 4.5.6 Estabilidade Oxidativa | 54 |
| 4.5.7 Capacidade de Troca Iônica (IEC) | 54 |
| 4.5.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) | 55 |
| 4.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 55 |
| 4.5.10 Testes de Desempenho em Célula a Combustível | 56 |
| 4.5.10.1 Preparo do Conjunto Membrana-Eletrodo (MEA) | 56 |
| 4.5.10.2 Curvas de Polarização | 56 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 57 |
| 5.1. Síntese e Caracterização dos Copolímeros | 57 |
| 5.2 Síntese e Caracterização das Membranas | 68 |
| 5.2.1 Síntese e Caracterização Estrutural | 68 |
| 5.2.2 Grau de Inchamento | 75 |
| 5.2.3 Análise Dinâmico-Mecânica | 77 |
| 5.2.4 Degradação Térmica | 79 |
| 5.2.5 Avaliação da Condutividade por EI | 84 |
| 5.2.6 Condutividade Após Ativação em Meio Ácido | 87 |
| 5.2.7 Capacidade de Troca Iônica (IEC) | 88 |
| 5.2.8 Degradação Oxidativa | 89 |
| 5.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 91 |
| 5.3 Curvas de Polarização | 93 |
| 5.3.1. Membrana MHAN-3/1.2G-120C | 93 |
| 5.3.1.1 Influência do Agente Oxidante: O ₂ / H ₂ ou ar / H ₂ | 93 |
| 5.3.1.2 Influência da Temperatura..... | 95 |
| 5.3.2 Membrana MHAN-2/1.6G-60C..... | 97 |
| 5.3.2.1 Influência do Agente Oxidante: O ₂ / H ₂ ou ar / H ₂ | 97 |
| 5.3.2.2 Influência da Temperatura | 98 |
| 5.3.3 Membrana MHAN-1/1.2G-120C | 100 |
| 5.3.3.1 Influência do Agente Oxidante: O ₂ / H ₂ | 100 |
| 5.3.3.2 Influência da Temperatura | 102 |
| 5.3.4 Membrana MHAN-1/1.2G-120A | 104 |
| 5.3.4.1 Influência do Agente Oxidante: O ₂ / H ₂ | 104 |

| | |
|---|------------|
| 5.3.4.2 Influência da Temperatura | 105 |
| 5.4 Comparação dos Testes de Desempenho das Membranas | 107 |
| 6. CONCLUSÕES | 113 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 115 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Representação esquemática de uma CaC (Ref. 24) | 7 |
| Figura 2 – Eficiência máxima de uma CaC, operando sob pressão padrão x Limite de Carnot para uma máquina com temperatura de exaustão de 50 °C (adaptado de Ref. 25) | 9 |
| Figura 3 – Funcionamento de AFC (Ref. 24) | 11 |
| Figura 4 – Funcionamento de PAFC (Ref. 12) | 12 |
| Figura 5 – Funcionamento de MCFC (Ref. 12) | 14 |
| Figura 6 – Funcionamento de SOFC (Ref. 12) | 15 |
| Figura 7 – Funcionamento de uma PEMFC | 15 |
| Figura 8 – Resumo das principais aplicações e vantagens das principais CaC (Adaptado da Ref. 25) | 18 |
| Figura 9 – Estrutura de uma PEMFC (Adaptado da Ref. 19) | 19 |
| Figura 10 – Estrutura da CL de uma PEMFC (Adaptado da Ref. 35) | 21 |
| Figura 11 – Variação da condutividade em PEMs à base de ácido persulfônico (Dow, Membrane C e Nafion) com o teor de água (a) e a temperatura (b) (Adaptado da Ref. 44) | 25 |
| Figura 12 – Ilustração das diferentes vias de condução protônica em uma PEM, onde A = Mecanismo de Grotthus; B = Mecanismo veicular; C = Mecanismo de superfície (Adaptado da Ref. 48) | 26 |
| Figura 13 – a) Separação de fases hidrofílica e hidrofóbica e b) mecanismos de condutividade na presença de diferentes conteúdos de água absorvida em uma membrana perfluorosulfonada (Adaptado da Ref. 51) | 27 |
| Figura 14 – Mecanismo de transporte de água em uma PEMFC (Adaptado da Ref. 52) | 28 |
| Figura 15 – Representação do efeito da voltagem reversa em uma PEMFC (Adaptado da Ref. 52) | 29 |
| Figura 16 – Estrutura química de polímeros usados em PEMs (Adaptado da Ref. 53) | 30 |
| Figura 17 – Produção das membranas Nafion (Adaptado da Ref. 25) | 31 |
| Figura 18 – Resumo das principais aplicações e vantagens das principais CaCs (Adaptado da Ref. 25) | 32 |
| Figura 19 – Fórmulas de monômeros do grupo SPAEK (Adaptado da Ref. 18) | 32 |

| | |
|---|----|
| Figura 20 – Estrutura química da PEEK sulfonada – SPEEK | 33 |
| Figura 21 – Transporte de prótons nas membranas à base de PBI/H ₃ PO ₄ via: (a) transferência entre H ₃ PO ₄ -H ₂ O, (b) transferência entre H ₃ PO ₄ -H ₃ PO ₄ e (c) transferência entre anel de benzimidazol-H ₃ PO ₄ . (Ref. 63) | 35 |
| Figura 22 – Modelo da rede de clusters para a membrana Nafion (Adaptado da Ref. 79) | 36 |
| Figura 23 – Morfologia com elementos estruturais na forma de sanduíche para a membrana Nafion (Adaptado da Ref. 82) | 38 |
| Figura 24 – Transporte de íons H ⁺ na membrana Nafion a partir das estruturas básicas na forma de sanduíche. (Adaptado da Ref. 82) | 39 |
| Figura 25 – Conformação estrutural das membranas Nafion conforme o teor de água absorvido, segundo o modelo de Gebel (Adaptado da Ref. 83) | 40 |
| Figura 26 – Representação das morfologias das membranas Nafion e SPEEK (Adaptado da Ref. 88) | 41 |
| Figura 27 – Mecanismos das reações do glutaraldeído com os grupos hidroxila durante a reticulação | 58 |
| Figura 28 – (a) Espectros de IV dos copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3 com ampliação das regiões de 500-2000 cm ⁻¹ (b) e 2500-4000 cm ⁻¹ (c) | 60 |
| Figura 29 – Espectros de RMN dos copolímeros (D ₂ O, 400 MHz) | 61 |
| Figura 30 – Cromatogramas de SEC dos copolímeros (NaNO _{3(aq)} 0,5 mL.min ⁻¹) | 65 |
| Figura 31 – Curvas de TGA e DTG dos copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3 | 67 |
| Figura 32 – Espectros de IV (ATR) das membranas do conjunto MHA (a) ampliação das regiões de 500-2000 cm ⁻¹ (b) e 2500-4000 cm ⁻¹ (c) | 70 |
| Figura 33 – (a) Espectros de IV (ATR) das membranas do conjunto MHAN-1 reticuladas com 1,2 mL de glutaraldeído ampliação das regiões de 500-2000 cm ⁻¹ (b) e 2500-4000 cm ⁻¹ (c) | 72 |
| Figura 34 – Espectros de IV (ATR) das membranas dos conjuntos MHA, MHAS e MHAN-1 reticuladas com 1,2 mL de glutaraldeído | 74 |
| Figura 35 – Esquematização das membranas obtidas: MHA, MHAS e MHAN | 74 |
| Figura 36 – Análises de DMA das membranas MHAN: módulo de armazenamento das membranas MHAN reticuladas com 1,6 mL de glutaraldeído, sob catálise ácida à 120 °C | 78 |

| | |
|---|-----|
| (a); sobreposição das curvas de módulo de armazenamento para duas análises consecutivas da membrana MHAN-2 /1.6G-120C (b) | |
| Figura 37 – Curvas de TGA e DTG das membranas preparadas com o copolímero HA (a); com o copolímero HAN-2 e 1,6 mL de glutaraldeído (b) com os copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3 com 1,6 mL de glutaraldeído a 120 °C (c) | 80 |
| Figura 38 – Curvas de TGA e DTG das membranas preparadas com o copolímero HAN-1 e 1,2 mL de glutaraldeído | 84 |
| Figura 39 – Exemplo de diagrama de Nyquist obtido pelo <i>software</i> NOVA 2.0 | 84 |
| Figura 40 – Avaliação da estabilidade oxidativa das membranas MHAN | 91 |
| Figura 41 - Fotografia das membranas sintetizadas MHAN-1/1.2G-120C (●) e MHAN-1/1.2G-120A (●) | 91 |
| Figura 42 – Imagens de microscopia das membranas: MHAN-1/1.2G-120C (a); MHAN-1/1.2G-120A (b); MHAN-2 /1.6G-60C (c) e MHAN-3/1.2G-120C (d). Magnificação 30 kx | 92 |
| Figura 43 – Influência do agente oxidante: (O ₂ /H ₂ ou ar/H ₂) nos testes de desempenho com a membrana MHAN-3/1.2G-120C, a 25 °C | 93 |
| Figura 44 – Influência da temperatura nos testes de desempenho com a membrana MHAN-3/1.2G-120C | 95 |
| Figura 45 – Influência do agente oxidante: (O ₂ /H ₂ ou ar/H ₂) nos testes de desempenho com a membrana MHAN-2/1.6G-60C, a 25 °C | 97 |
| Figura 46 – Influência da temperatura nos testes de desempenho com a membrana MHAN-2/1.6G-60C | 99 |
| Figura 47 – Influência do fluxo de agente oxidante (O ₂ /H ₂) nos testes de desempenho com a membrana MHAN-1/1.2G-120C | 101 |
| Figura 48 – Influência da temperatura nos testes de desempenho com a membrana MHAN-1/1.2G-120C | 103 |
| Figura 49 – Influência da temperatura nos testes de desempenho com a membrana MHAN-1/1.2G-120C | 105 |
| Figura 50 – Testes de desempenho nas melhores condições operacionais para cada membrana (a); ampliação da região de menores correntes (b) | 107 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Propriedades de diferentes sistemas de CaCs (Adaptado da Ref. 18) | 17 |
| Tabela 2. Composição mássica e molar dos monômeros empregados para cada copolímero | 49 |
| Tabela 3. Formulação das membranas preparadas a partir dos copolímeros HA e HAS | 51 |
| Tabela 4. Formulação das membranas preparadas a partir dos copolímeros HAN-1, HAN-2 e HAN-3 | 52 |
| Tabela 5. Percentual de monômeros adicionados X teor, calculado por ¹ H-RMN, de monômeros incorporados aos copolímeros | 64 |
| Tabela 6. Dados obtidos dos cromatogramas de SEC dos copolímeros | 66 |
| Tabela 7. Dados obtidos dos termogramas dos copolímeros | 68 |
| Tabela 8. Grau de Inchamento em Água | 76 |
| Tabela 9. Dados obtidos dos termogramas das membranas preparadas com os copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3 com 1,6 mL de glutaraldeído a 120 °C | 82 |
| Tabela 10. Dados obtidos dos termogramas das membranas preparadas com copolímero HAN-1 e 1,2 mL de glutaraldeído | 83 |
| Tabela 11. Condutividade das membranas obtidas pelas medidas de impedância | 86 |
| Tabela 12. Condutividade das membranas antes e depois da ativação em meio..... | 88 |
| Tabela 13. IEC de membranas dos diferentes conjuntos preparados e da Nafion | 89 |
| Tabela 14. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e de potência no ponto de Potência Máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}), densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-3/1.2G-120C, em função do agente oxidante e da taxa de fluxo dos gases de entrada, a 25 °C | 94 |
| Tabela 15. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e de potência no ponto de Potência Máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da | |

| | |
|---|-----|
| célula unitária utilizando a membrana MHAN-3/1.2G-120C, em função da temperatura | 96 |
| Tabela 16. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e de potência no ponto de Potência Máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-2/1.6G-60C, em função do agente oxidante e da taxa de fluxo dos gases de entrada, a 25 °C | 98 |
| Tabela 17. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e de potência no ponto de Potência Máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-2/1.6G-60C, em função da temperatura | 99 |
| Tabela 18. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e de potência no ponto de Potência Máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-1/1.2G-120C, em função do agente oxidante e da taxa de fluxo dos gases de entrada, a 25 °C | 101 |
| Tabela 19. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e de potência no ponto de Potência Máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-1/1.2G-120C, em função da temperatura | 103 |
| Tabela 20. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e de potência no ponto de Potência Máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-1/1.2G-120A, em função do agente oxidante e da taxa de fluxo dos gases de entrada, a 25 °C | 106 |
| Tabela 21. Comparação entre as membranas MHAN-1/1.2G-120C, MHAN-1/1.2G-120A, MHAN-2/1.6G-60A e MHAN-3/1.2G-120C, quanto à composição, propriedades físico-químicas e parâmetros de desempenho, nas melhores condições operacionais testadas | 110 |

LISTA DE ABREVIATURAS

A = Área da membrana

ABPBI = Poli(2,5-benzimidazol)

AFC = Célula a combustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell*)

AMPS = Ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfônico

APS = Persulfato de amônio

ATR = Reflexão total atenuada

BMI⁺ = Cátion 1-butil-3-metilimidazólio

BPAEK = Poli(arileno-éter-sulfona)

C = Fração volumétrica da fase aquosa na membrana polimérica

C_o = Conteúdo de água no limite da percolação na membrana polimérica

CaC = Célula a Combustível

CHP = Calor e energia combinados (*Combined Heat and Power*)

CL = Camada de catalisador (*Catalyst Layer*)

CUTE = *Clean Urban Transport for Europe*

d = Espessura da membrana

DMFC = Célula a combustível à base de metanol direto (*Direct Methanol Fuel Cell*)

DMA = Análise Dinâmico-Mecânica

DTG = Termogravimetria derivada

E_{Pmax} = Potencial no ponto de potência máxima

EDS = Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

EI = Espectroscopia de Impedância

FTIR = Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GA = Glutaraldeído

GDL = Camada de difusão de gás (*Gas Diffusion Layer*)

GE = *General Electric*

¹H-RMN = Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

HEA = hidroxietilacrilamida

I = Grau de inchamento

i_{máx} = Densidade de corrente máxima

i_{Pmáx} = Densidade de corrente no ponto de potência máxima

IEC = Capacidade de Troca Iônica (*Ionic Exchange Capacity*)

IV = Espectroscopia no Infravermelho

MBA = Metilenobis(acrilamida)

MCFC = Célula a combustível à base de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

MEA = Membrana + eletrodos (*Membrane Electrode Assembly*)

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

M_s = Massa da membrana seca

M_u = Massa da membrana úmida

NIPAM = N-isopropil-acrilamida

$P_{m\acute{a}x}$ = Densidade de potência máxima

PAFC = Célula a combustível à base de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

PAMPS = Poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico)

PBI = Polibenzimidazol

PCA = Potencial de Circuito Aberto

PEK = Poli(éter cetona)

PEEK = Poli(éter éter cetona)

PEKK = Poli(éter cetona cetona)

PEM = Membrana trocadora de prótons (*Proton-Exchange Membrane*)

PEMFC = Célula a combustível com membrana trocadora de prótons (*Proton-Exchange Membrane Fuel Cell*)

PFSI= Membrana baseada em ácido perfluorsulfônico (*Perfluorsulfonic Acid*)

PSSA = Poli(estireno sulfonato de sódio)

PTFE = Teflon[®] = Poli-tetrafluoretileno

PVA = Acetato de polivinil

R = Impedância real na alta frequência = resistência

SANS = Espectroscopia de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo

SAXS = Espectroscopia de espalhamento de raio-X em baixo ângulo

SDPA = 3,3-difenilpropilamina sulfonada

SEC = Cromatografia de Exclusão de Tamanho (*Size Exclusion Chromatography*)

SOFC = Célula a combustível à base de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*)

SPAEEK = Poli(aril-éter-cetona sulfonada)

SPEEK = Poli(éter-éter-cetona-sulfonada)

SPI = Poliimida sulfonada

SPSU = polisulfonas sulfonadas

SPVA = Álcool polivinílico sulfonado

TEMED = Tetrametiletenodiamina

T_g = Temperatura de transição vítrea

TGA = Análise termogravimétrica

WAXD = Difração de raio-X em ângulos amplos

XRD = Microscopia de difração de raio-X

YSZ = Zircônia ítria estabilizada

ZIF – 8 = Estrutura zeolítica-imidazolato

Letras Gregas

λ = Número de moléculas de água / número de grupos condutores (teor de água na membrana polimérica)

σ = Condutividade iônica

σ_0 = Fator pré-exponencial relacionado a interações moleculares

φ_w = Fração volumétrica de água absorvida pela membrana

RESUMO

Esse trabalho descreve a preparação, caracterização e avaliação de propriedades de membranas trocadoras de prótons (PEMs) para aplicação em células a combustível (CaCs) à base de hidrocarbonetos não fluorados. Para isso é explorada uma nova classe de membranas sintetizadas pela copolimerização radicalar em meio aquoso de monômeros contendo grupos condutores de prótons como o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico (AMPS); sítios de reticulação – 2-hidroxietilacrilamida (HEA) e domínios hidrofóbicos – estireno ou N-isopropil-acrilamida (NIPAM) – ligados covalentemente entre si. As membranas foram obtidas pela reticulação dos copolímeros com glutaraldeído em meio ácido sob diferentes condições. Os copolímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear ($^1\text{H-RMN}$), Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) e Análise Termogravimétrica (TGA). As membranas foram caracterizadas por IV, que apontou as modificações decorrentes da reação com glutaraldeído. Análises de TGA permitiram avaliar a estabilidade térmica das membranas em faixas de temperatura condizente com a utilização em CaCs. Para as medidas de condutividade, somente as amostras com maior teor do componente hidrofóbico (entre 27 e 53% em mol de NIPAM) tiveram estabilidade adequada para serem submetidas ao tratamento de hidratação prévia. Em função disso, essas membranas apresentaram maiores condutividades com valores próximos aos de membranas comerciais, do tipo Nafion®. No geral, as membranas com mais grupos condutores na composição, maior grau de inchamento e menos reticuladas apresentaram maior condutividade. Por fim, amostras entre as de melhores resultados de condutividade tiveram avaliadas sua estabilidade oxidativa, propriedades dinâmico-mecânicas (DMA) e desempenho em células a combustível. A membrana MHAN-2/1.6G-60 contendo 48,8% de HEA, 5% de AMPS e 46,2% de NIPAM apresentou o melhor desempenho nos testes com a CaC, com densidade de potência máxima igual a $9,42 \text{ mW.cm}^{-2}$ e densidade de corrente no final do teste de $61,8 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Palavras-Chaves: PEM, acrilamidas, copolimerização radicalar, glutaraldeído, membranas reticuladas.

ABSTRACT

This work describes the preparation, characterization, and assessment of the properties of proton exchange membranes (PEMs) based on non-fluorinated hydrocarbons to be applied in fuel cells. For that, a new membrane class was synthesized by radical copolymerization in aqueous media, using monomers with proton conductive groups such as 2-acrylamide-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS), crosslinking sites such as 2-hydroxyethyl acrylamide (HEA), and hydrophobic domains – styrene or N-isopropylacrylamide (NIPAM). The membranes were obtained by crosslinking the copolymers with glutaraldehyde. Thermogravimetric analysis (TGA) allowed evaluating thermal stability of the membranes in temperature ranges consistent with their use in fuel cells. For the conductivity measurements, only the samples with a higher percentage of hydrophobic component (among 27 and 35% mol of NIPAM) showed proper stability to be submitted to the previous hydration treatment. In spite of that, these membranes showed higher conductivities, with values close to those of commercial membranes from the Nafion® family. In general, the membranes with more conductive moieties in the composition, higher swelling degree and less crosslinking showed higher conductivity. Finally, membranes among those with the best conductivities had been evaluated for their oxidative stability, dynamic mechanical properties (DMA) and performance in fuel cells. The membrane MHAN-2/1.6G-60C containing 48.8 % HEA, 5% AMPS and 46.2% NIPAM showed the best performance in the tests with CaC, with a maximum power density equal to 9.4 mW.cm^{-2} and current density at the end of the test of 6.2 mA.cm^{-2} .

Keywords: PEM, acrylamides, radical copolymerization, glutaraldehyde, crosslinked membranes

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a grande dependência por combustíveis fósseis tem levantado inúmeros questionamentos a respeito dos efeitos socioeconômicos do gradativo esgotamento dessas matrizes energéticas, bem como sobre o elevado impacto ambiental envolvido na sua transformação e disponibilização. Do ponto de vista tecnológico, essa perspectiva tem reforçado a ideia da necessidade do desenvolvimento de processos de geração de energia mais baratos, baseados em fontes renováveis e menos poluentes.

Uma das alternativas em destaque nas últimas décadas é a utilização de células a combustível (CaCs), sistemas capazes de converter energia química em elétrica por meio de processos eletroquímicos¹. De modo semelhante ao funcionamento de uma pilha, esses dispositivos atuam através de um processo redox espontâneo. Em uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio, o hidrogênio (combustível) é oxidado no ânodo e os elétrons liberados são consumidos pelo oxigênio, no cátodo, formando água². A migração dos elétrons pelo circuito montado gera a corrente elétrica e tem como único subproduto o vapor de água. Nesse tipo de sistema é fundamental a presença de um material trocador de íons, que separa o ânodo do cátodo. Os diferentes tipos de CaCs são classificados de acordo com o eletrólito que permite o deslocamento dos íons. Entre as mais eficientes estão as células com membrana trocadora de prótons (PEMFC, de *Proton-Exchange Membrane Fuel Cell*). Nesse sistema, o hidrogênio é oxidado com auxílio de um catalisador, em geral de platina, liberando prótons e elétrons. Uma membrana polimérica atua seletivamente permitindo a passagem dos prótons para o cátodo, enquanto os elétrons são bloqueados e, assim, precisam percorrer um circuito externo produzindo a corrente³. As células com membrana apresentam como principais vantagens: a possibilidade de operação em baixas temperaturas, altas densidades de potência e eficiência relativamente alta.^{4,5}

Dentre as membranas distribuídas comercialmente, as do tipo Nafion® (e algumas outras perfluoradas similares) são as mais utilizadas devido a uma combinação de fatores. Elas se destacam pela alta condutividade protônica, estabilidade química e durabilidade operando a 80 °C. Sua estrutura baseada no polímero perfluorosulfônico consiste em uma combinação de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. Os sítios hidrofílicos são os grupos -SO₃H que permitem o transporte de prótons e de água na membrana úmida. Esses grupos encontram-se ligados a cadeias hidrofóbicas de tetrafluoroetileno (Teflon), responsáveis por garantir a estabilidade do polímero,

prevenindo sua dissolução na água. Essas propriedades garantem à Nafion uma alta condutividade protônica ($\sim 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$)⁶ e uma elevada resistência à hidrólise, que justificam seu uso para a maioria das aplicações.

Apesar de seu notável desempenho, as membranas do tipo Nafion apresentam algumas limitações significativas como: alto custo, potencial toxicidade, elevada permeabilidade a metanol e perda de propriedades em temperaturas mais elevadas. Essas desvantagens têm motivado uma série de pesquisas que propõem a modificação das membranas Nafion e outras análogas perfluoradas, bem como o desenvolvimento de novos materiais com potencial para aplicação em PEMFCs.⁶

Atualmente algumas das alternativas mais promissoras às membranas comerciais existentes são sistemas híbridos. Nestes casos, são combinados diferentes monômeros e compostos inorgânicos com o propósito de obter membranas com todas as características desejáveis para o uso em uma PEMFC ^{7,8,9,10}. Dessa forma, são desenvolvidas membranas contendo sítios hidrofílicos associados a segmentos hidrofóbicos e reforçadas por componentes capazes de incorporar resistência mecânica, térmica, entre outras propriedades. Em geral, esses compostos são agregados por mistura simples e apresentam apenas interações físicas, o que aumenta a possibilidade de lixiviação. O presente projeto de pesquisa tem como proposta a síntese de membranas funcionalizadas à base de acrilamida contendo grupos condutores protônicos, grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, todos quimicamente ligados à mesma estrutura. O projeto inclui ainda a caracterização das resinas preparadas e avaliação de seu desempenho, estabilidade química e mecânica para aplicação como membrana em PEMFC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Evolução das Células a Combustível

Os processos envolvidos na operação de Células a Combustível (CaCs) têm sido investigados desde meados do século XIX. A reação de eletrólise da água produzindo hidrogênio e oxigênio foi descrita em 1800 por William Nicholson e Anthony Carlisle. Baseado em notas desse estudo, William Grove, cerca de 4 décadas mais tarde, decidiu realizar o experimento inverso. Nesse trabalho, Grove utilizou eletrodos de platina submersos em solução de ácido sulfúrico na qual foram borbulhados os gases oxigênio e hidrogênio, separadamente. Foi observado que o nível de água aumentava nos compartimentos à medida que a corrente elétrica fluía pelo sistema. Esse dispositivo ficou conhecido como bateria de gás voltaica e é considerada a primeira demonstração de uma CaC. Seguindo os estudos de Grove, Ludwig Mond e Carl Langer desenvolveram uma célula formada por eletrodos de platina e ouro separados por um material não condutor como argila, amianto e papelão¹¹. As células produzidas nesse projeto de 1889 operavam com densidade de corrente de $3,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e potência de 0,73 V.

Na primeira metade do século XX foram apresentadas novas propostas de configuração e aplicações para células a combustível, com destaque para os estudos de Francis Bacon que, em 1932, desenvolveu uma CaC alcalina (AFC, de *Alkaline Fuel Cell*) utilizando hidróxido de potássio fundido como eletrólito, ao invés de ácido sulfúrico, como no experimento de Grove. O dispositivo operava sob alta pressão (200 atm) para evitar a inundação dos eletrodos de níquel. Bacon deu sequência a seus estudos utilizando metais não nobres nos eletrodos, eletrólitos não corrosivos (para aumentar a vida útil) e alta densidade de corrente, com alta voltagem entre os eletrodos (para obter maior eficiência). Entre os protótipos desenvolvidos, chegou a projetar um modelo de célula para ser usado em submarinos da marinha real britânica e, mais tarde, teria uma de suas patentes adquiridas pela empresa Pratt & Whitney que a utilizaria na espaçonave Apollo¹².

A partir dos anos 50 a disponibilidade de novos materiais, em especial os polímeros, tornaria possível uma série de avanços na configuração das células CaCs. O recém-descoberto politetrafluoroetileno (PTFE ou Teflon®) seria utilizado como revestimento impermeabilizante para eletrodos de platina, no caso das células com

eletrólito ácido, e para eletrodos de carbono, em eletrólitos alcalinos. A rápida difusão no uso de polímeros se refletiu também na inovação proposta por Thomas Grubbe em 1955. O químico da *General Electric* (GE) propôs a utilização de membranas de poliestireno sulfatado como eletrólito, dando início à pesquisa em células à base de membranas poliméricas trocadoras de prótons (PEM – *Proton-Exchange Membrane*). Três anos mais tarde, Leonard Niedrach, outro químico da GE, introduziu como inovação a deposição de platina sobre a membrana para atuar como catalisador para as reações de oxirredução. Ao final dos anos 50, a companhia Allis-Chalmers lançaria um trator de 20 HP que operava por ação de um sistema elétrico de 15 kW composto por 1008 células de 1V com eletrólito de hidróxido de potássio.^{11,12}

Um marco nesse período foi a utilização das recém-desenvolvidas células à base de membranas poliméricas (PEMFCs) da GE no projeto espacial Gemini, a partir de 1962. A espaçonave Gemini 5 seria lançada em 1965, equipada com um sistema de tanques de hidrogênio e oxigênio líquidos para estocagem dos reagentes de duas baterias à base de PEMFCs e baterias de prata/zinco para picos de carga. As PEMFCs apresentavam como vantagem intrínseca a ausência do risco de vazamento do eletrólito. Em contrapartida, essas células apresentavam consideráveis perdas de eficiência (em termos de voltagem) devido à resistência ôhmica das membranas de poliestireno sulfonado. Após a missão Gemini 5, o mesmo sistema de energia seria adotado nas missões Gemini 7 a 12, que sobrevoaram a órbita terrestre entre 1965 e 1966. Contudo, a missão enviada à lua foi conduzida com outro sistema de CaCs^{13,14,15}.

Apesar de ainda não encontrar aplicação em grande escala, a tecnologia das CaCs teve um avanço significativo com o surgimento das membranas perfluoradas da Dupont. Obtida pela combinação de monômeros de PTFE e éter perfluorovinílico, as membranas Nafion foram logo adotadas pela GE, pois apresentavam melhor performance e estabilidade oxidativa para aplicação em PEMFCs do que as membranas de poliestirenosulfonado usadas até então^{16,17}.

Embora avançasse em ritmo lento, a utilização de CaCs ganhou novas aplicações nas décadas seguintes. Nos anos 80 essa tecnologia foi empregada com êxito na fabricação de submarinos da marinha dos Estados Unidos e na década de 90 em aplicações estacionárias (sistemas de armazenamento de energia)¹⁸. Ao mesmo tempo ocorreu uma série de avanços técnicos nas células disponíveis. Nesse sentido vale destacar a redução da espessura das membranas e novas técnicas de preparação do

conjunto membrana-eletrodo para PEMFCs, redução em até 10 vezes na carga de catalisador e melhorias na difusão dos gases.^{16,19}

O desenvolvimento de CaCs foi impulsionado também pela crescente busca por medidas de preservação ambiental, ao final do século passado. Ainda na década de 90, surgiu na Califórnia uma lei sobre a produção de veículos com baixa (ou nenhuma) emissão de CO₂. Houve também, nos Estados Unidos, o programa de nova geração de veículos, de 1993, que estabelecia como meta a criação de automóveis 3 vezes mais eficientes (na relação consumo/desempenho) do que os veículos a combustão convencionais. Como resultado dessas iniciativas surgiu uma série de protótipos de veículos elétricos ou híbridos e em 1998 foi lançado, de forma experimental, um ônibus elétrico na cidade de Chicago. Posteriormente, foram colocados em operação grupos de 3 ônibus, nas cidades de Chicago e Vancouver, movidos por 10 conjuntos de PEMFCs capazes de gerar uma potência total de 200 kW, com 300 bar de hidrogênio armazenado em 7 tanques e uma autonomia para 400 km²⁰.

Já nos anos 2000, países como Estados Unidos, Canadá, Coréia do Sul, Japão e a União Europeia estabeleceram programas de financiamento para projetos de CaCs destinadas a veículos e aplicações estacionárias. As CaCs ganharam espaço ainda como fonte de energia para aparelhos eletrônicos portáteis como computadores, laptops e celulares. Contudo, a aplicação em transportes é a que têm despertado maior atenção nos últimos anos. A partir dos estudos anteriores conclui-se que as CaCs seriam as melhores alternativas para substituição de veículos a diesel, tendo em vista sua maior eficiência e zero-emissão de poluentes atmosféricos. Entre as células disponíveis, as PEMFCs foram as que apresentaram melhor desempenho nas condições de uso dos veículos. Com base nisso, foram conduzidos projetos como o HyFLEET/CUTE (*Clean Urban Transport for Europe*) que, entre 2006 e 2009, envolveu a operação de 47 ônibus à base de CaCs em 10 cidades distribuídas entre Austrália, China e Europa^{18,21}. Em 2014, foi apresentado o Toyota Mirai, o primeiro automóvel comercial movido somente por um sistema de PEMFC. Inicialmente distribuído em escala reduzida, mas que passou a ser amplamente comercializado a partir de 2017, quando já se encontravam disponíveis outros modelos semelhantes como o Honda FCX Clarity e o Hyundai Tucson Fuel Cell. Além desses, têm se destacado também veículos elétricos híbridos que combinam CaCs e outras fontes de energia como baterias, *flywheels* e supercapacitores²².

Atualmente, as CaCs se destacam pela elevada eficiência na conversão de energia elétrica, cerca de 60%, além de baixa, ou nenhuma, geração de resíduos. Seus

principais obstáculos se relacionam principalmente à redução de custos iniciais para implementação da tecnologia e durabilidade. Contudo, já no estágio atual podem ser consideradas alternativas competitivas frente a qualquer outro sistema fonte de energia (por combustão interna ou bateria) em qualquer aplicação^{18,23}.

2.2 Células a Combustível

As CaCs se caracterizam por utilizar uma reação química para produção de energia elétrica gerando como subprodutos apenas água e calor. De modo geral, uma CaC é formada por um eletrodo positivo e um negativo, cátodo e ânodo respectivamente, em contato com um eletrólito na parte interna e externamente ligados a um circuito elétrico. Os eletrodos são feitos de material poroso, para maximizar a área de contato, e recobertos por uma camada de catalisador. Em uma CaC do tipo hidrogênio/oxigênio, o ânodo é abastecido com gás combustível, hidrogênio, e o cátodo, com oxigênio. No ânodo, o hidrogênio reage com a camada catalítica formando íons carregados (H^+) e elétrons. O meio eletrolítico bloqueia a passagem dos elétrons permitindo apenas o fluxo dos íons. Para chegar ao terminal positivo, os elétrons são forçados a percorrer o circuito externo e essa corrente pode então ser aproveitada como energia elétrica. Enquanto isso, no cátodo, o oxigênio reage com os elétrons vindos do circuito externo, gerando íons de carga negativa. Dependendo do eletrólito, pode haver o transporte de diferentes íons. Por fim, os íons do cátodo e do ânodo reagem entre si levando a formação de moléculas de água. Na Figura 1 é representada a configuração simplificada de uma CaC do tipo H_2/O_2 e as reações envolvidas em seu funcionamento, Equação 1.

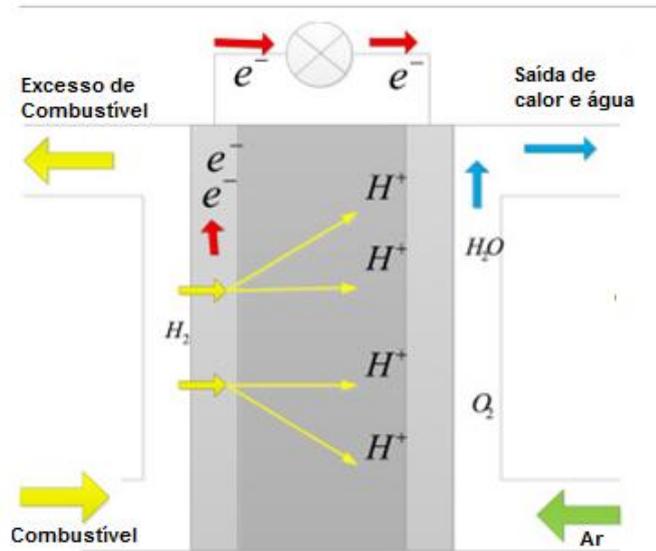
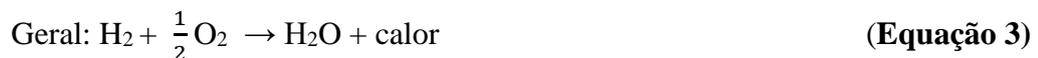


Figura 1 – Representação esquemática de uma CaC (Ref. 24).



As células individuais podem ser conectadas umas às outras em série, formando um *stack* (conjunto de células). Assim, a energia total fornecida pode ser regulada pelo número de células presentes no *stack*. Para uma melhor performance, além da escolha de eletrodos porosos, é desejável uma menor espessura da camada eletrolítica, facilitando a difusão iônica. A reação entre hidrogênio e oxigênio pode ocorrer de diferentes formas de acordo com o tipo de eletrólito presente na célula. O processo com a migração dos íons H^+ , como mostrado na Figura 1, é observado em células com eletrólito ácido ou com polímeros contendo íons H^+ , por exemplo²⁴.

Quando comparadas a motores de combustão interna, as CaCs apresentam algumas vantagens evidentes como: ausência na emissão de poluentes, peças imobilizadas que representam menor necessidade de manutenção e ausência de ruídos. Um pouco menos evidente é a comparação de eficiência entre esses dois sistemas. Para uma máquina de calor operando entre duas temperaturas, sendo T_Q a superior e T_F a inferior, é amplamente conhecido que há um limite teórico para a eficiência (η) e que esse pode ser definido pela equação de Carnot:

$$\dot{\eta} = (T_Q - T_F) / T_Q \quad \text{(Equação 4)}$$

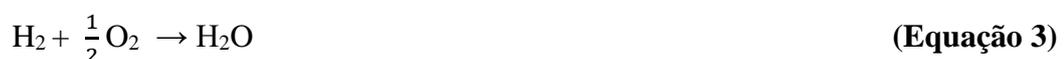
Já para uma CaC do tipo H₂/O₂, acaba sendo um pouco mais complexo definir a eficiência e seu respectivo limite. Uma abordagem conhecida é a de Larminie e Dickens²⁵ que, levando em conta o modo de operação dessas células, estabelece como eficiência a quantidade de energia química dos reagentes que pode ser convertida em energia elétrica. No caso de uma CaC, essa energia química pode ser avaliada considerando uma grandeza conhecida, o valor calorífico, ou variação na energia de formação (ΔH_F) decorrente do consumo (“queima”) do combustível utilizado. Para uma CaC, essa aproximação é feita através da variação na entalpia de formação durante a “combustão” do hidrogênio:



Sendo que o sinal negativo, por convenção, representa a liberação de energia durante a combustão. O valor de ΔH_F dependerá do estado físico do produto e, como se pode verificar, a diferença entre os valores de ΔH_F (44,01 kJ.mol⁻¹) corresponde à entalpia molar de vaporização da água. Assim, sempre que mencionada a eficiência, deve-se considerar qual dos dois casos se refere (estado líquido ou vapor). De qualquer forma, o valor de ΔH_F representa a energia total que abastece o sistema e, assim, permite estimar a eficiência pela seguinte relação:

$$\text{Eficiência} = \frac{\text{Energia Elétrica Produzida por mol de combustível}}{-\Delta H_F} \quad \text{(Equação 5)}$$

Entretanto, não se pode aproveitar toda a energia liberada pelo consumo do combustível. A energia que é de fato útil para produção de trabalho elétrico está relacionada com a energia livre de Gibbs (ΔG), ou seja, “a energia disponível para realização de trabalho externo, desconsiderando variações de pressão e volume”²⁶. Em outras palavras, o trabalho elétrico produzido será equivalente à energia livre disponível ($W_{el} = -\Delta G_F$). Vale destacar que o valor de ΔG_F , assim como o potencial elétrico, varia com a temperatura, pressão e outros fatores. Tomando a reação geral para uma CaC (Equação 3), numa dada pressão e temperatura:



$$\Delta G_F = W_{el} = -nFE \quad \text{(Equação 6)}$$

onde n é o número de elétrons envolvido na reação, F é a constante de Faraday equivalente a carga de 1 mol de elétrons e E é a diferença de potencial entre os terminais.

Portanto, essa energia disponível para produção de trabalho elétrico pode ser determinada através do potencial da célula. Desse modo, combinando as equações 5 e 6, a eficiência máxima da célula pode ser estimada pela relação entre a energia livre disponível e a variação de energia devido ao consumo do combustível:

$$\text{Eficiência Máxima Possível} = \frac{\text{Variação na Energia Livre}}{\text{Variação na Energia de Formação}} \times 100\% =$$

$$\text{Eficiência Máxima Possível} = \frac{\Delta G_F}{\Delta H_F} \times 100\% \quad \text{(Equação 7)}$$

Em resumo, o ΔH_F representa a energia total introduzida na célula e o ΔG_F , a parcela que, de fato, se converte em energia elétrica. A partir dessa definição, os autores²⁵ propuseram uma comparação entre a eficiência de uma CaC e uma máquina térmica que obedece limite teórico de Carnot. Na Figura 2 é mostrado esse comparativo considerando a produção de água na forma líquida e vapor em uma CaC e uma máquina térmica onde a temperatura da fonte fria é 50 °C.

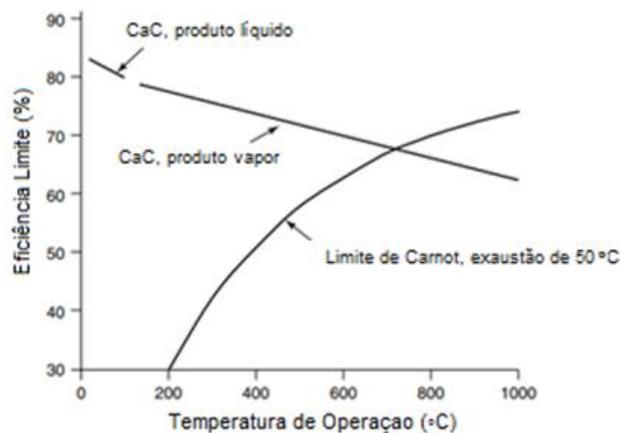


Figura 2 – Eficiência máxima de uma CaC, operando sob pressão padrão x Limite de Carnot para uma máquina com temperatura de exaustão de 50 °C (adaptado de Ref. 25).

A comparação entre a eficiência de CaCs e a eficiência de máquinas térmicas é ainda tema de extensa discussão teórica²⁶⁻²⁹. Uma avaliação mais recente³⁰ aponta, inclusive, que a eficiência de uma CaC, ao invés de diminuir de forma monótona (como no intervalo da curva da Figura 2), passaria por um mínimo, variável de acordo com o tipo de CaC, e após cresceria novamente. Adicionalmente, o estudo conclui que, operando entre as mesmas temperaturas, a eficiência de uma CaC sempre poderia exceder a de uma máquina de Carnot.

No gráfico da Figura 2, adaptado do estudo de Larminie e Dicks, é mostrado que a eficiência da CaC é superior ao da máquina térmica, de acordo com a temperatura de operação. De qualquer maneira, a maior eficiência das CaCs se estende por uma faixa de temperatura considerável e compatível com suas aplicações mais comuns. Essas aplicações dependerão em grande parte do tipo de célula utilizada, tendo em vista a variabilidade nos parâmetros operacionais de cada sistema. Assim, para um melhor entendimento dessas questões, são apresentados a seguir os conjuntos de CaCs mais utilizados.

2.2.1 Tipos de Células a Combustível

As CaCs são geralmente classificadas de acordo com o eletrólito e o combustível utilizado. Dessa forma, costuma-se reuni-las em seis grupos principais:

a) Células a Combustível Alcalinas (AFCs)

Nas células alcalinas (AFC, de *Alkaline Fuel Cell*), as mais antigas entre as CaCs, são utilizados como eletrólitos soluções aquosas, principalmente de KOH, podendo também ser utilizado NaOH, em concentrações próximas a 30%³¹. Nesse sistema, ocorre a migração dos íons hidroxila (OH^-) através do meio eletrolítico, enquanto os elétrons são conduzidos ao cátodo pelo circuito externo, como ilustra a Figura 3.

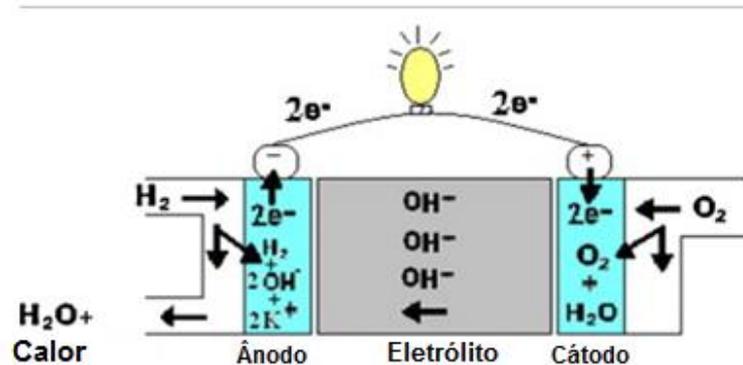


Figura 3 – Funcionamento de AFC (Ref. 24).

No ânodo, as moléculas do gás hidrogênio reagem com as hidroxilas gerando moléculas de água, calor e liberando elétrons. Através do circuito, esses elétrons chegam ao cátodo onde se combinam a moléculas de oxigênio e de água formando íons hidroxila, que podem ser conduzidos ao ânodo por meio do eletrólito. Essas reações de oxirredução podem ser representadas da seguinte forma:



As AFCs operam geralmente em uma faixa de temperatura de 60 °C a 200 °C. Como principais vantagens, essas células não requerem catalisadores de alto custo. Geralmente, catalisadores à base de níquel são usados no ânodo e no cátodo. Além disso, necessitam de um curto intervalo de tempo para começar a operar e produzem uma densidade de potência elevada, em torno de 1 kWm⁻³. A eficiência elétrica pode chegar aos 60% e a eficiência na produção de calor e energia combinados (*Combined Heat and Power, CHP*) é de até 80%. Contudo, o funcionamento das AFCs pode ser bastante comprometido devido à presença de dióxido de carbono no meio. O CO₂ pode reagir com o eletrólito básico, produzindo carbonatos (K₂CO₃ ou Na₂CO₃). Os sais formados podem precipitar e causar o bloqueio dos poros do eletrodo, além de diminuir a disponibilidade dos íons OH⁻ e, por consequência, reduzir a corrente da célula. Isso leva à necessidade de empregar ar purificado ou oxigênio puro, o que aumenta os custos no sistema e limita as aplicações das AFCs.^{19,31}

b) Células à Base de Ácido Fosfórico (PAFCs)

As células PAFCs (*Phosphoric Acid Fuel Cells*)^{12,32} utilizam como condutor iônico ácido fosfórico líquido concentrado (85–100% em massa de H_3PO_4)³⁰ contido em uma matriz de carbetto de silicone. Nesse sistema, o hidrogênio é oxidado no ânodo liberando os elétrons que se deslocam pelo circuito externo. Enquanto isso, o transporte de carga interno fica por conta dos íons H^+ que vão do ânodo ao cátodo através do eletrólito ácido. A temperatura de operação fica na faixa de 150 °C a 220 °C, tendo em vista que a condutividade do H_3PO_4 seria muito baixa a temperaturas inferiores. A água e o calor gerados no cátodo pela reação entre oxigênio, elétrons e os íons H^+ são usados para aquecimento. Como não há o risco de envenenamento da célula por CO_2 , não é necessário o uso de oxigênio purificado, podendo-se empregar o ar. Nessas células, a eficiência elétrica fica entre 45% e 50% e a eficiência CHP, favorecida pelo uso de temperatura mais elevada, chega aos 85%. Entretanto, essas CaCs têm limitações relacionadas aos processos de operação contínua e ao tempo necessário para o sistema entrar em operação (*start up*), principalmente por causa da solidificação do H_3PO_4 em temperaturas inferiores a 40 °C. Devido à baixa densidade de corrente, essas células são projetadas na forma de placas bipolares para aumentar a área de contato dos eletrodos, encarecendo o sistema. A necessidade de platina finamente dispersa como catalisador sobre os eletrodos também ajuda a elevar os custos. As PAFCs atualmente são mais utilizadas em armazenamento de energia em aplicações estacionárias. Na Figura 4 é representado o mecanismo de funcionamento e as reações envolvidas nessas células.

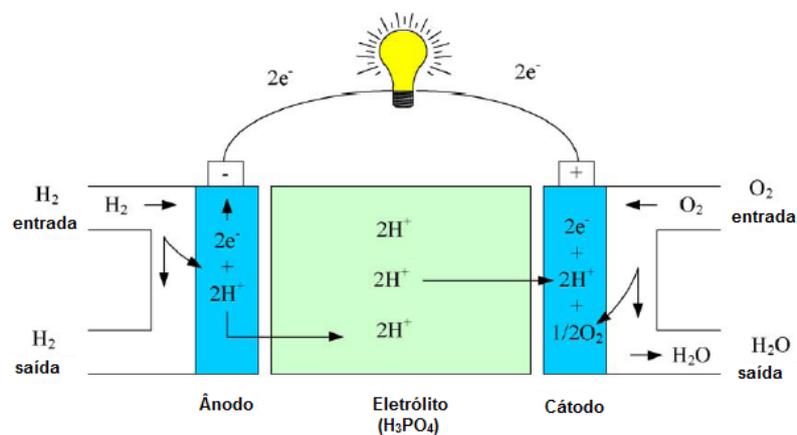


Figura 4 – Funcionamento de PAFC (Ref. 12).

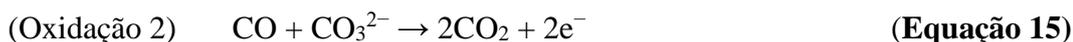


c) Células à Base de Carbonato Fundido (MCFCs)

As células MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cells*)^{23,33} empregam como eletrólito uma mistura de carbonatos de lítio e de potássio, suspensa em uma matriz porosa e quimicamente inerte de beta-alumina sólida. A temperatura de operação é elevada, ficando entre os 600 e 700 °C, aproximadamente. Nas MCFCs (Figura 5), o ânodo é abastecido, geralmente, com gás metano (CH₄) e água, que são convertidos em hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), como descrito a seguir:



Também no ânodo, o gás hidrogênio é oxidado pelo íon carbonato (CO₃²⁻) do eletrólito, resultando na obtenção de água, CO₂ e elétrons através das seguintes reações eletroquímicas:



No cátodo, reações de redução envolvendo oxigênio, CO₂ e os elétrons vindos do circuito externo acabam formando mais íons CO₃²⁻, como mostrado:



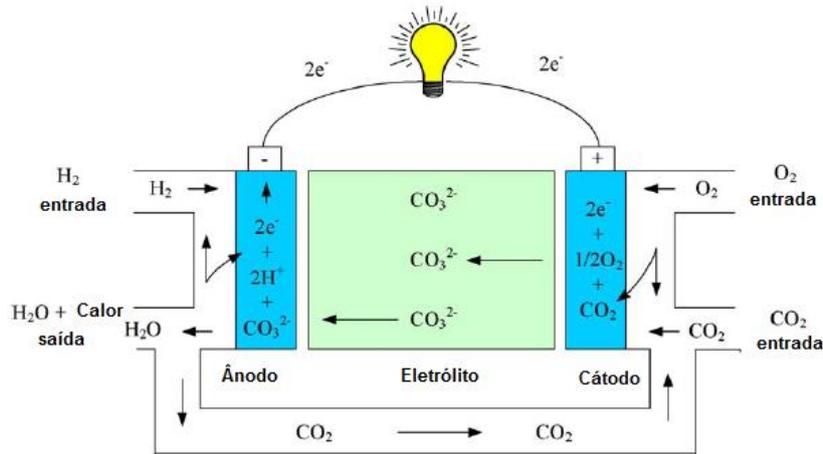
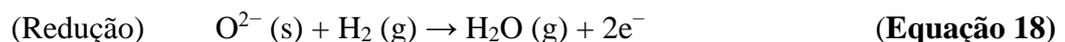
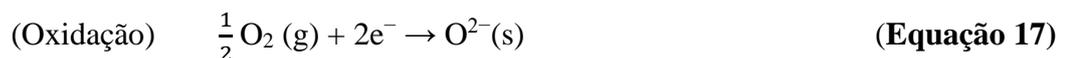


Figura 5 – Funcionamento de MCFC (Ref. 12).

As MCFCs são empregadas, principalmente, em usinas de energia à base de gás natural e carvão e em aplicações militares, nas quais o seu grande tamanho e tempo de *start up* não representam maior problema. Essas células apresentam boa eficiência elétrica, entre 50% e 60%, e não necessitam de metais nobres como catalisadores. Contudo, o uso de um eletrólito líquido e corrosivo torna necessária a escolha de um aparato de níquel ou aço inoxidável de alto padrão, além do impacto das altas temperaturas sobre a estabilidade mecânica dos componentes da célula.

d) Células à Base de Óxido Sólido (SOFCs)

As SOFCs (*Solid Oxide Fuel Cells*) são células que têm como eletrólito um óxido metálico na forma de uma cerâmica sólida. Devido à sua estabilidade química, térmica e boa condutividade, a zircônia ítria estabilizada (YSZ) é o óxido escolhido na maioria das vezes. Nesse sistema, o oxigênio é reduzido no cátodo a 1000 °C³⁴, enquanto que no ânodo, os íons O²⁻ do eletrólito oxidam o hidrogênio, como representado na Figura 6:



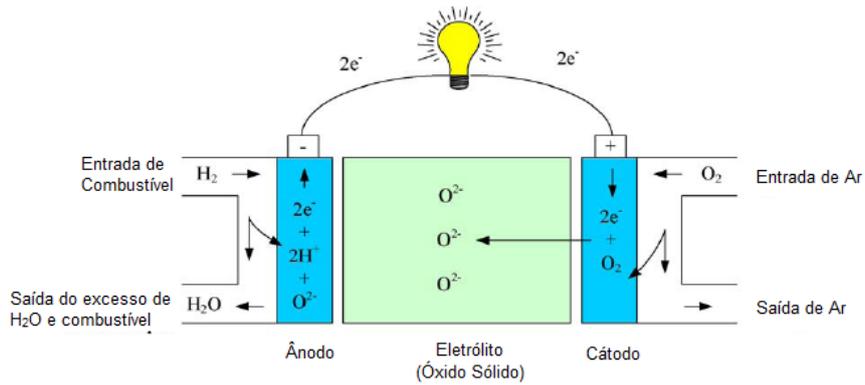


Figura 6 – Funcionamento de SOFC (Ref. 12).

e) Células à Base de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFCs)

O funcionamento das PEMFCs (*Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*) se baseia na utilização de uma membrana de material polimérico como eletrólito. Essa célula apresenta um sistema compacto, de baixo peso e um processo de *start up* rápido. Sua operação ocorre em temperaturas relativamente baixas, variando entre 60 e 100 °C. No ânodo, o gás hidrogênio é oxidado, liberando os elétrons para o coletor de corrente e os íons H^+ que são conduzidos ao cátodo pela membrana trocadora de prótons. Já no cátodo, os íons positivos reagem com oxigênio e com os elétrons produzindo água, como mostrado nas reações a seguir e na Figura 7.

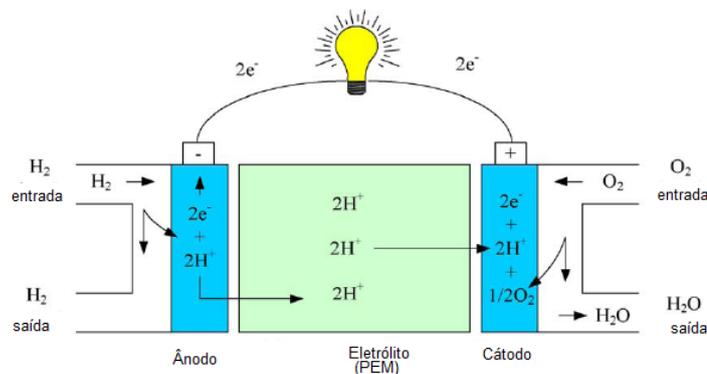
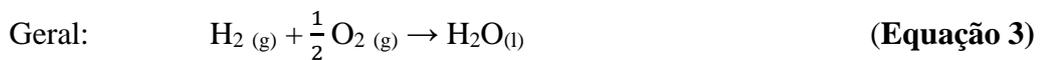
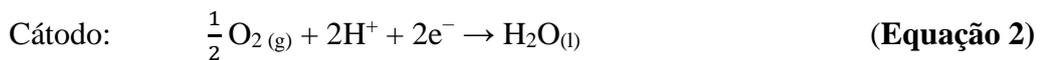


Figura 7 – Funcionamento de uma PEMFC (Ref. 12).

A presença de um eletrólito sólido representa uma vantagem das PEMFCs em comparação com outros tipos de células, já que evita problemas relacionados à vedação dos eletrodos. O fato de não empregar um ácido ou um eletrólito corrosivo também torna mais prático o manuseio dessas células. Além disso, esses sistemas apresentam alta voltagem e elevada densidade de potência e corrente, maior tempo de vida útil e menores custos de manufatura. As PEMFCs vêm ocupando um espaço crescente na geração de energia de veículos elétricos e equipamentos eletrônicos portáteis. Apesar dos diversos atrativos, essas células ainda encontram alguns desafios para sua aplicação em maior escala como: os custos do catalisador (platina) e das membranas poliméricas, necessidade de umidificação para melhor desempenho das membranas, entre outros.^{23,35}

Entre as células do tipo PEMFC, se destaca a célula à base de metanol direto (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cell*), onde o combustível utilizado é o metanol na sua forma líquida. No ânodo, o metanol se oxida na presença de água, produzindo CO₂, elétrons e íons H⁺. No cátodo, o oxigênio se reduz e, na presença dos íons H⁺, forma água.

Na Tabela 1 e na Figura 8 são resumidas algumas das principais características dos sistemas de CaCs mencionados.

Tabela 1. Propriedades de diferentes sistemas de CaCs (Adaptado da Ref. 18).

| Tipo de Célula | AFC | PAFC | SOFC | MCFC | PEMFC |
|--|---------------------|-----------------------------------|---|---|---------------------------------|
| Eletrólito | KOH _(aq) | H ₃ PO _{4(l)} | Cerâmica/ Óxido Inorg. | K ₂ CO ₃ / Li ₂ CO _{3(fund)} | PEM |
| Combustível | H ₂ puro | H ₂ puro | H ₂ ,CO,CH ₄ , outros hidrocarbonetos | H ₂ ,CO,CH ₄ , outros hidrocarbonetos | H ₂ puro, metanol |
| Oxidante | O ₂ / ar | O ₂ / ar | O ₂ / ar | O ₂ / ar | O ₂ / ar |
| Temperatura de Operação (°C) | 60-200 | 150-250 | 600-1000 | 600-700 | 50-200 |
| Capacidade (kW) | 10-100 | 50-1000 | <1-3000 | <1-1000 | <1-250 |
| Eficiência Elétrica (%) | 60 | >40 | 50-60 | >50-60 | 35-45 |
| Densidade de Potência (W.m ⁻²) | ~1,0 | 0,8-1,9 | 0-1,5 | 1,5-2,6 | 3,8-6,5 |
| Custo de Instalação (US\$.kW ⁻¹) | 1800- 1900 | 2100 | 3000 | 2000-3000 | <1500 |

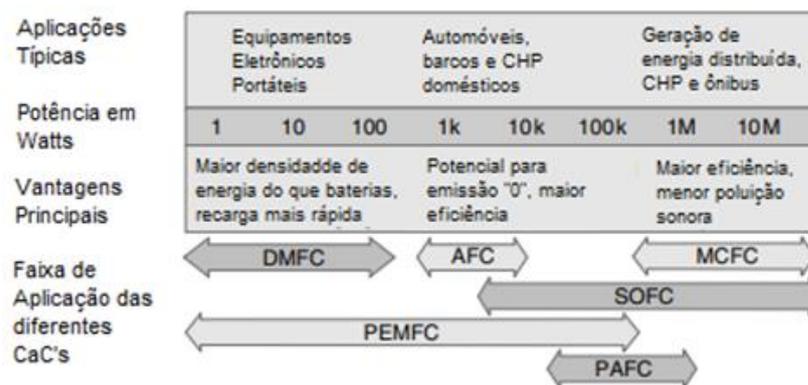


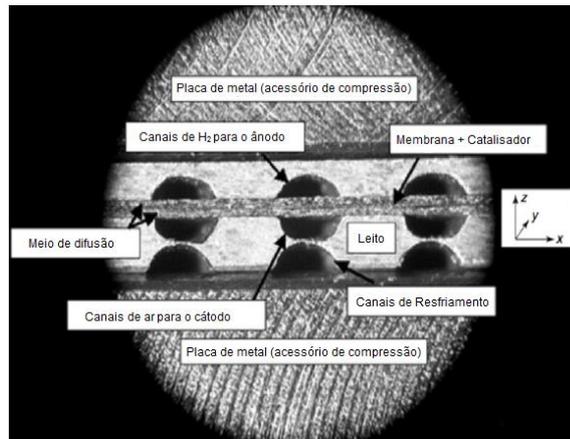
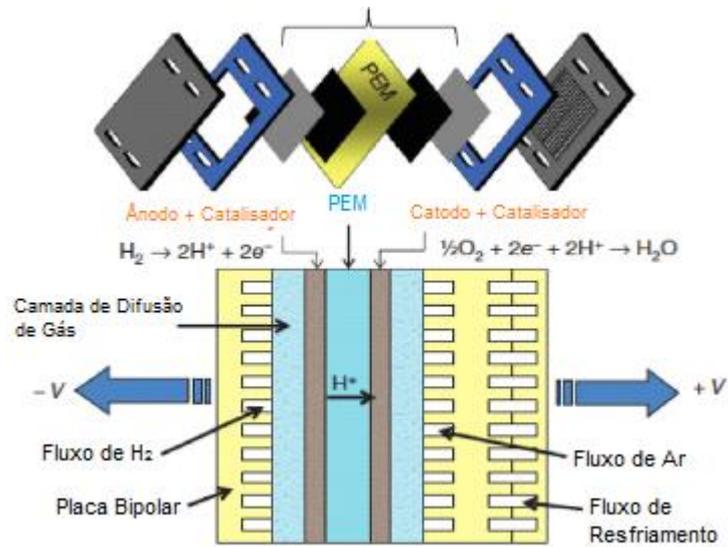
Figura 8 – Resumo das principais aplicações e vantagens das principais CaCs (Adaptado da Ref. 25).

Pela análise dos dados da Tabela 1 e da Figura 8, bem como pelas características mencionadas anteriormente, fica evidenciado como as células à base de membrana trocadora de prótons se destacam por uma série de atributos entre as CaCs. Atualmente, as PEMFCs já representam uma das mais promissoras tecnologias para geração de energia limpa. Podem atuar como fonte de energia em uma escala de poucos watts, suficiente para aparelhos celulares e eletrônicos portáteis. São aptas também para produção de poucos kilowatts para uso em barcos e sistemas domésticos, com capacidade ainda para gerar dezenas de kilowatts como nos carros elétricos. Com desenvolvimentos mais recentes essas células podem chegar à produção de até centenas de kilowatts, abrangendo veículos grandes e sistemas industriais de CHP. Em razão da grande atenção recebida, inúmeras sugestões de aperfeiçoamento têm sido apresentadas para superar as limitações que ainda restringem um maior uso das PEMFCs. Frente a isso, será apresentado a seguir uma descrição mais detalhada dos componentes, fatores operacionais e desenvolvimentos recentes dessas células.

2.3 Aspectos Técnicos das Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)

O mecanismo de operação de uma PEMFC se fundamenta no conjunto central formado pela membrana e pelos eletrodos, comumente chamado MEA (*Membrane Electrode Assembly*). Nesse conjunto, a membrana polimérica encontra-se prensada entre o cátodo e o ânodo. De fato, o conjunto MEA aparenta ser um só componente, bastante fino e ligado em série a outros conjuntos iguais por meio das placas bipolares de grafite

com canais de fluxo de gás entalhados. O sistema de eletrodos, por sua vez, está em contato com a camada de catalisador (CL) (*Catalyst Layer*), a camada microporosa e a camada de difusão de gás (GDL, de *Gas Diffusion Layer*)³⁷, como esquematizado na Figura 9.



Camada Microporosa

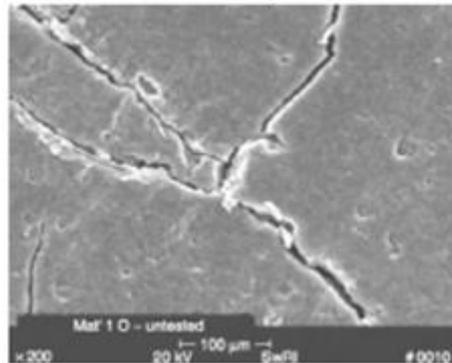


Figura 9 – Estrutura de uma PEMFC (Adaptado da Ref. 19).

Tanto no ânodo como no cátodo, o melhor catalisador disponível ainda é a platina. Contudo, enquanto nas células usadas à época da missão Gemini era necessário 28 mg de catalisador por cm^2 de eletrodo, na atualidade menos de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ são suficientes. Com essa redução de mais de 100 vezes em seu teor, a platina passou a representar apenas uma pequena fração do custo total da célula.²⁵ Além do alto valor, a platina é um catalisador sensível à presença de CO, por isso já são testadas algumas ligas com outros metais (Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe, Pt-V, Pt-Mn e Pt-Cr) como alternativa.¹⁹

A CL é formada geralmente por nanopartículas de platina na superfície de um pó de carbono, dividido em partículas um pouco maiores. Essa camada de pó é conhecida como camada microporosa e ajuda a regular a quantidade de água na célula e garantir um melhor contato entre as partículas do catalisador e a GDL. Além disso, suas partículas com fina estrutura porosa garantem melhor proteção à CL. A camada microporosa apresenta uma espessura em torno de 50 μm e, junto com a GDL, forma o chamado meio de difusão que cumpre uma série de funções, entre as quais: conexão eletrônica entre o leito de canais das placas bipolares e a CL, transporte dos reagentes e remoção de água e calor, suporte mecânico para a membrana e catalisador e também protege a CL de danos devido à corrosão ou erosão causada pelo fluxo na célula.¹⁹

O catalisador agregado ao suporte pode então ser fixado a um material condutor e poroso, como tecido de carbono, que será responsável pela difusão do gás até o catalisador. Por tal função, esse material representa a camada de difusão de gás (GDL). Ao catalisador suportado se adiciona também partículas do ionômero, na maioria das vezes a Nafion, em torno de 30% em massa. A presença dessa carga melhora a performance do sistema, pois ajuda no transporte de prótons e na dissolução do oxigênio para reagir na superfície do catalisador, além de auxiliar na promoção da estabilidade química e mecânica da membrana. Quando em excesso, o ionômero pode dificultar a difusão do gás e obstruir o acesso do oxigênio ao catalisador. A CL preparada é por fim anexada à membrana por meio de uma prensagem a quente por 3 minutos a $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes disso, no entanto, a membrana passa por um pré-tratamento que inclui: a limpeza por imersão em solução fervente de peróxido de hidrogênio 3% durante 1 hora, ativação em ácido sulfúrico para garantir total protonação e imersão em água deionizada fervente, também por 1 hora, para remover o excesso de ácido.^{19,25}

Um método equivalente consiste na aplicação da CL diretamente na membrana formando a chamada membrana catalisada ou MEA de 3 camadas. Nesse último método, a GDL é anexada posteriormente, formando uma MEA de 5 camadas. Para qualquer um

dos métodos existem inúmeras formas para impregnação da CL como pintura, spray, *sputtering* e eletrodeposição³⁸. Como resultado final, independentemente da metodologia, se obtém uma camada de catalisador suportado em contato com a membrana de um lado e de outro a camada de difusão. Na Figura 10 é ilustrada a CL atuando na reação catódica de redução do oxigênio com a formação de água.

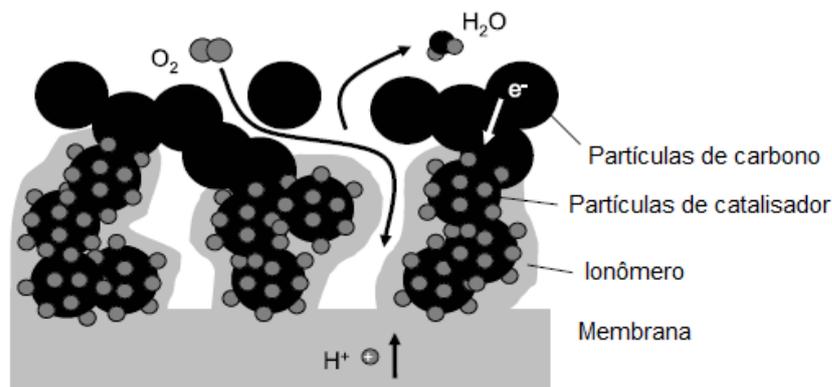


Figura 10 – Estrutura da CL de uma PEMFC (Adaptado da Ref. 35).

As placas bipolares são geralmente produzidas a partir de grafite natural ou sintético, em razão de sua estabilidade química. Esses componentes têm entre suas principais funções realizar: a distribuição do gás combustível e do oxidante na célula, a separação entre as unidades de célula do *stack*, a condução da corrente elétrica gerada, além de facilitar o manejo da água produzida e as trocas de calor no sistema.^{18,39}

Além dos *stacks* de MEA ligados pelas placas bipolares, as PEMFCs abrangem outros componentes periféricos usualmente chamados de balanço de planta. Nesse grupo estão incluídos os sistemas de fornecimento de combustível, de ar e os subsistemas de gerenciamento térmico e umidificadores. Hidrogênio gasoso é o principal combustível para essas células, já que células à base de combustíveis líquidos (como o metanol ou etanol) apresentam uma menor eficiência devido a perdas por processos eletroquímicos no ânodo e *crossover* de combustível. Além disso, o abastecimento com combustíveis líquidos torna necessário também o uso de reformadores para obtenção de um gás rico em H₂. Em aplicações como nos veículos elétricos, o hidrogênio é comprimido sob pressões de 70–80 MPa em repositórios à base de compósitos de plástico reforçado com fibra de carbono. O oxigênio, na maioria das vezes, é obtido do ar, exceto em aplicações como em células para submarinos e espaçonaves.^{19,25}

Os umidificadores também têm papel importante em vista à grande influência do teor de água no desempenho da célula. O ar em uma PEMFC deve estar seco o bastante

para permitir a evaporação da água produzida no cátodo. Contudo, um determinado teor de umidade é necessário para que a membrana retenha o teor de água suficiente para apresentar uma condutividade adequada. Para resolver essa questão, costuma-se umidificar o hidrogênio, o ar, ou ambos antes de entrar na célula. Embora na prática isso corresponda a adicionar um coproduto ao sistema, esse procedimento costuma melhorar significativamente o rendimento da célula. Em geral, para as membranas disponíveis, a umidade deve estar acima de 80% para evitar o ressecamento, mas ser inferior a 100% para impedir o acúmulo de água nos eletrodos¹⁸. A influência da presença de água na atividade da membrana condutora será mais bem detalhada na sequência quando se tratará especificamente dessa componente.

2.4 Aplicação de Membranas Poliméricas nas PEMFCs

A membrana condutora constitui o elemento central em uma PEMFC. Fundamentalmente, esses componentes consistem em membranas semipermeáveis compostas por um polímero ionomérico. Em uma PEMFC, as membranas são responsáveis pelo transporte de prótons, pela separação dos reagentes e pelo isolamento elétrico do ânodo e do cátodo. Assim, o desempenho satisfatório de uma membrana depende, em especial, das seguintes características:^{6,40}

- Uma elevada condutividade iônica, podendo ser submetida a altas correntes com reduzidas perdas por resistividade.
- Condutividade eletrônica nula.
- Resistência mecânica suficiente para preparação de membranas tão finas quanto possível (com espessuras entre 10–250 μm).
- Estabilidade química, eletroquímica e térmica.
- Baixa permeabilidade ao combustível e ao oxidante.
- Baixo coeficiente de drenagem eletro-osmótica.
- Tempo de vida útil adequado.
- Boa capacidade de processamento para formação do MEA.

A utilização de eletrólitos sólidos nas PEMFCs e nas DMFCs se deve em parte às características das membranas, constituídas de polímeros amorfos de alta massa molar. Esses polímeros são tipicamente sólidos em um nível macroscópico, mas em nível atômico, apresentam relaxações locais acima da temperatura de transição vítrea (T_g) que

resultam em graus de liberdade semelhantes aos de moléculas líquidas. Entre outras propriedades, essas características influenciam na mobilidade de espécies iônicas entre as cadeias poliméricas. Esses movimentos de relaxação favorecem a formação e quebra de interações coordenativas entre os íons e as cadeias, promovendo a mobilidade iônica e criando volumes livres para propagação desse movimento.⁴¹

De modo geral, as membranas utilizadas nas CaCs são constituídas por dois domínios distintos: um se refere à estrutura rígida do polímero, ligações cruzadas, cargas de reforço e outros materiais de suporte e o outro corresponde aos grupos condutores de prótons, como água, grupos ácidos e outros carregadores (líquidos iônicos, por exemplo). Para o melhor desempenho de uma MEA, existe uma quantidade ótima de grupos carregadores de prótons. Naturalmente, se o teor de carregadores estiver abaixo do ideal, a membrana terá uma condutividade iônica menor, reduzindo também a corrente elétrica produzida pela célula. No entanto, exceder essa quantidade resultaria em perdas significativas na estabilidade mecânica da membrana, prejudicando a sua atuação. Por isso, as membranas melhor adaptadas à aplicação nas células são as que apresentam um equilíbrio adequado entre duas fases separadas: uma hidrofóbica que se relaciona à estabilidade mecânica e propriedades de barreira (em relação aos reagentes e a água formada) e outra hidrofílica responsável pelo transporte dos íons H^+ .³⁵

No que se refere às propriedades mecânicas da membrana, sabe-se que a estrutura e massa molar dos polímeros são fatores determinantes para regular aspectos como: flexibilidade, resistência à tensão e Tg. Geralmente, as membranas usadas nas PEMFCs apresentam massas molares superiores a $5 \cdot 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$. Além de cargas de reforço, agentes de reticulação podem ser usados para melhorar a resistência mecânica. Porém, um grau de reticulação muito elevado pode resultar em um material rígido, quebradiço e com redução excessiva do volume livre necessário para o transporte iônico.⁴¹

Em relação à condutividade, um fator muito importante é a espessura da membrana. Uma membrana muito espessa representa também um longo caminho para difusão dos prótons e, conseqüentemente, uma maior resistência à corrente iônica. A membrana não pode, no entanto, ser demasiado fina, pois isso facilitaria o *crossover* do gás combustível ou do oxidante. A condutividade da membrana também costuma ser fortemente dependente da presença da umidade em sua estrutura. O teor de água é, geralmente, expresso em gramas de água por gramas de polímero seco ou em número de moléculas de água por número de grupos condutores (λ). Esse teor de água dependerá do

estado da água à qual a membrana foi exposta. No caso da Nafion, por exemplo, quando submersa em água fervente chega a absorver mais de 22 moléculas de água por grupo iônico (SO_3^-), já na presença de vapor, o número máximo é de 14 moléculas de água⁴². Da mesma forma, o pré-tratamento a que a membrana é submetida também influencia no valor de λ . No estudo de Luo et al⁴³, membranas Nafion 117 previamente secas a temperatura ambiente foram reidratadas em água fervente e mantidas em contato com a água. Nessas condições o teor de água foi determinado por gravimetria e como resultado observou-se um λ aproximadamente constante ($\lambda \sim 22,5$) entre 20 °C e 90 °C. Comparativamente, membranas submetidas ao mesmo processo, mas passando por uma etapa extra de secagem a 105 °C apresentaram valores de λ diretamente dependentes da temperatura de reidratação e menores do que o outro conjunto ($12 < \lambda < 19$), no mesmo intervalo de temperatura. Essa diferença nos resultados estaria relacionada a mudanças morfológicas no polímero a altas temperaturas.

Uma avaliação da relação entre teor de água, temperatura e a condutividade de diferentes membranas à base de ácido persulfônico foi apresentado por Zawodzinski e colaboradores⁴⁴. Uma das membranas testadas foi a Nafion 1100 cuja condutividade apresentou uma dependência quase linear com o valor de λ . As outras membranas, modificadas com mais grupos condutores, apresentaram maiores valores de condutividade e uma dependência próxima à linearidade até um limite, $\lambda=5$, abaixo do qual a queda na condutividade foi bem mais acentuada (Figura 11a). Segundo os autores, para essas membranas se observou que abaixo desse valor de λ , a menor presença de moléculas de água agrupadas dificultaria o transporte dos prótons, nesse caso os íons H^+ seriam preferencialmente retidos pelos grupos ácidos. A condutividade mostrou também uma dependência direta em relação à temperatura, no intervalo de 20 °C e 90 °C (Figura 11b). Como descrito posteriormente no estudo de Luo⁴³, o aumento da temperatura teria como consequência o aumento da energia cinética dos íons hidrônio, facilitando o transporte dos prótons. Contudo, é feita a ressalva de que em maiores temperaturas as condutividades se manteriam por menos tempo, sendo um dos motivos a evaporação da água.

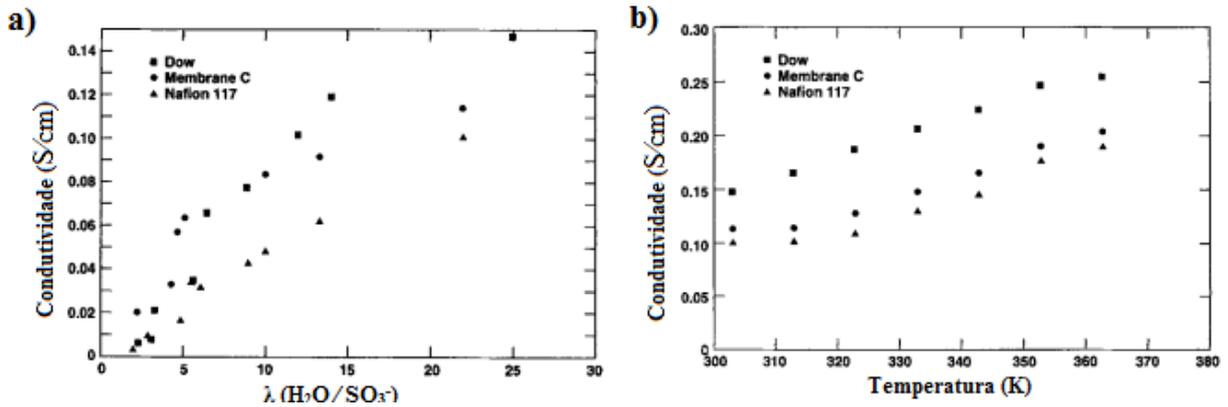


Figura 11 – Variação da condutividade em PEMs à base de ácido persulfônico (Dow, Membrane C e Nafion) com o teor de água (a) e a temperatura (b) (Adaptado da Ref. 44).

Interpretando resultados semelhantes com base em modelos matemáticos, Springer⁴⁵ chegou a estabelecer uma equação relacionando condutividade (k , em S.cm⁻¹) com λ e a temperatura, da seguinte forma:

$$k = (0,005139 \lambda - 0,00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{(Equação 19)}$$

Posteriormente, foi sugerido por Zawodzinski et.al⁴⁶ que o transporte protônico para membranas similares à Nafion, ocorreria de diferentes maneiras, de acordo com o grau de hidratação:

- para o conteúdo de água muito baixo ($2 < \lambda < 4$), o íon hidrônio (H₃O⁺) se desloca pelo mecanismo veicular.
- quando o conteúdo de água aumenta ($5 \leq \lambda \leq 14$), o transporte do íon hidrônio é facilitado.
- em membranas totalmente hidratadas ($\lambda > 14$), a água da interface incorpora moléculas de água envolvidas em interações íon-dipolo nas redondezas e a água e íons se movimentam livremente pela estrutura.

De modo geral, a mobilidade dos prótons nas membranas poliméricas tem uma correlação estreita com o transporte de água em uma escala microestrutural. A existência de redes aquosas interconectadas dentro da membrana promove a mobilidade dos íons H⁺ através de um mecanismo concertado de coordenação e realocação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. Entretanto, as membranas não podem ser

consideradas como meros suportes inertes para caminhos de água. A condutividade nas PEMs dependerá não apenas da interconectividade das redes de percolação aquosas, como também das diferentes capacidades de transporte desses caminhos. O transporte de prótons se dá através de canais hidrofílicos inchados de água, formados pela separação de nanofases de domínios hidrofílicos, como os grupos ácidos presentes na maioria das membranas, e segmentos hidrofóbicos dos polímeros. Nesse ambiente, o deslocamento dos íons H^+ é uma combinação de três processos⁴⁷:

- a) Mecanismo de Grotthus
- b) Mecanismo veicular
- c) Mecanismo de superfície

A Figura 12 traz a representação desses processos em uma PEM com grupos ácidos SO_3H .

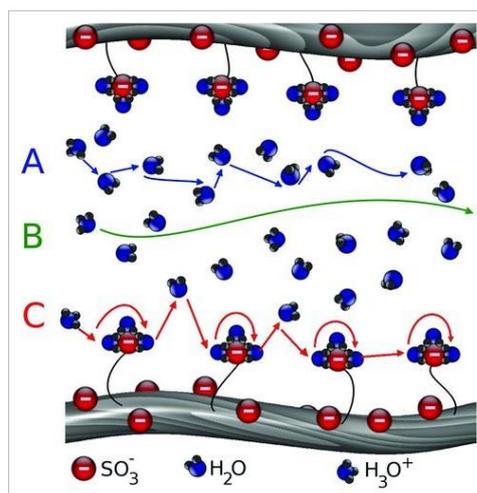


Figura 12 – Ilustração das diferentes vias de condução protônica em uma PEM, onde A = Mecanismo de Grotthus; B = Mecanismo veicular; C = Mecanismo de superfície (Adaptado da Ref. 48).

O mecanismo de Grotthus, também chamado mecanismo de saltos, consiste em uma difusão estrutural de prótons coordenados a moléculas de H_2O . Nesse processo, os prótons são transferidos de uma molécula de água a outra à medida que as interações O-H são formadas e as moléculas vizinhas rearranjadas. Essa rota garante um deslocamento excepcional quando comparada a outros cátions. Como parâmetro, a

movibilidade iônica do íon H^+ em água é de $36,2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, enquanto que para os íons de tamanhos próximos, como o Na^+ e o K^+ , os valores são de $5,2$ e $7,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, respectivamente.⁴⁸

O mecanismo veicular envolve a movimentação de cátions maiores. Essa via representa o deslocamento dos prótons por meio das espécies de água solvatada, como os íons $H_5O_2^+$ (íons Zundel) e $H_9O_4^+$ (íons Eigen). Nas PEMs, esse transporte ocorre no volume livre do polímero, promovido por gradientes de concentração entre o ânodo e o cátodo.⁴⁹

A outra forma de condução dos prótons, conhecida como transporte de superfície, conta com a participação do contra-íon da espécie iônica, no caso das membranas sulfonadas, o grupo $-SO_3^-$. Nesse mecanismo, os prótons seriam transportados diretamente pelos grupos $-SO_3^-$ na parte interna dos canais hidrofílicos. Embora seja o de maior energia de ativação entre os três, acredita-se que esse meio de transporte exerça certa influência em regiões mais secas da membrana⁵⁰. À medida que aumenta a hidratação da membrana, os outros mecanismos, em especial o de Grotthuss, passam a ser cada vez mais atuantes⁴⁸. Na Figura 13 são ilustradas características do transporte de prótons nas membranas perfluorosulfonadas e suas variações conforme o grau de hidratação.

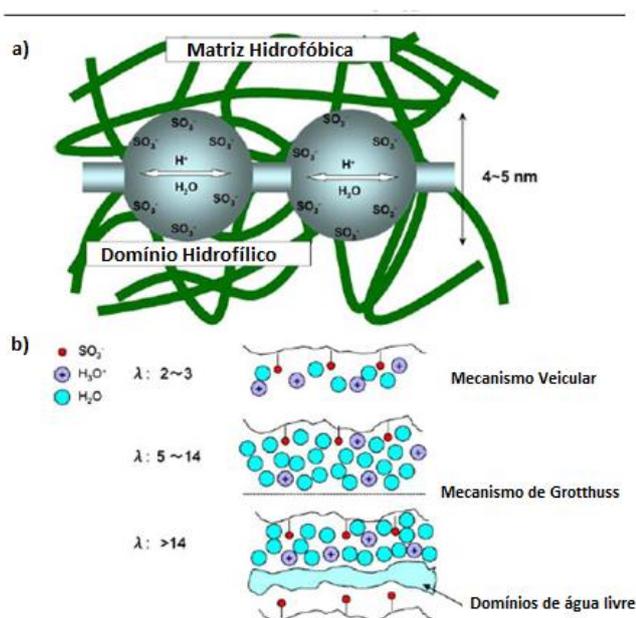


Figura 13 – a) Separação de fases hidrofílica e hidrofóbica e b) mecanismos de condutividade na presença de diferentes conteúdos de água absorvida em uma membrana perfluorosulfonada (Adaptado da Ref. 51).

Assim como o teor de umidade se reflete na condutividade protônica da membrana, o fluxo dos íons H^+ também influencia os fenômenos de transporte de água. Esse é o caso do fluxo eletro-osmótico, que corresponde ao arraste de moléculas de H_2O do ânodo até o cátodo pela corrente de prótons. Como consequência, ocorre a diminuição da concentração de água no lado do ânodo e um acúmulo próximo ao cátodo. Como resposta a esse acúmulo surge um fluxo contrário de espécies não protonadas (H_2O), do cátodo para o ânodo, motivado pelo gradiente de concentração de água. Esse movimento é chamado de difusão reversa e representa um aumento na resistência interna da membrana e uma consequente queda no rendimento da célula. A ocorrência do fluxo eletro-osmótico e da difusão reversa é favorecida pelo aumento da temperatura e na presença de maiores densidades de corrente. A Figura 14 mostra os principais processos de transporte observados nas PEMs.⁵²

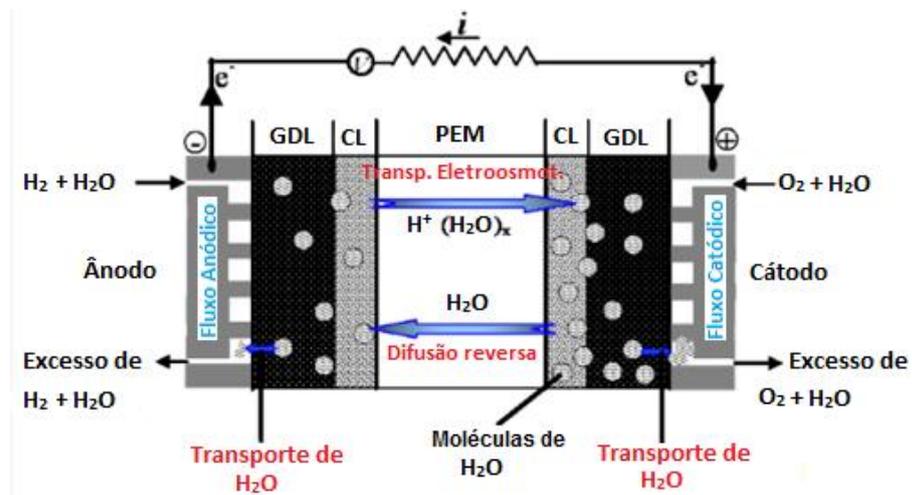
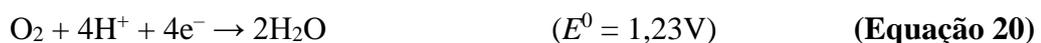


Figura 14 - Mecanismo de transporte de água em uma PEMFC (Adaptado da Ref. 52).

Em maior extensão, o fluxo eletro-osmótico representa risco de inundação do cátodo, especialmente em densidades de corrente mais elevadas (acima de $0,55 \text{ A cm}^{-2}$). Como consequência disso, o acesso de oxigênio à superfície do catalisador é dificultado. Assim, a reação de redução que normalmente ocorreria no cátodo,



pode ser substituída por outro processo com consumo dos elétrons:



Dessa forma, o potencial do cátodo passaria de 1,23 V para 0,00 V sem passagem de corrente e, provavelmente, de 0,8 V para -0,1 V com a passagem de corrente. Em combinação com a reação do ânodo:



Essa anomalia teria como consequência a reversão do potencial produzido pela célula de um valor positivo, como 0,7 V, para um valor negativo, por exemplo -0,2 V, como representado na Figura 15. Esse fenômeno é denominado efeito da voltagem reversa e, além de fazer com que a célula deixe de contribuir para a performance do *stack*, pode interferir nos potenciais produzidos pelas células vizinhas.

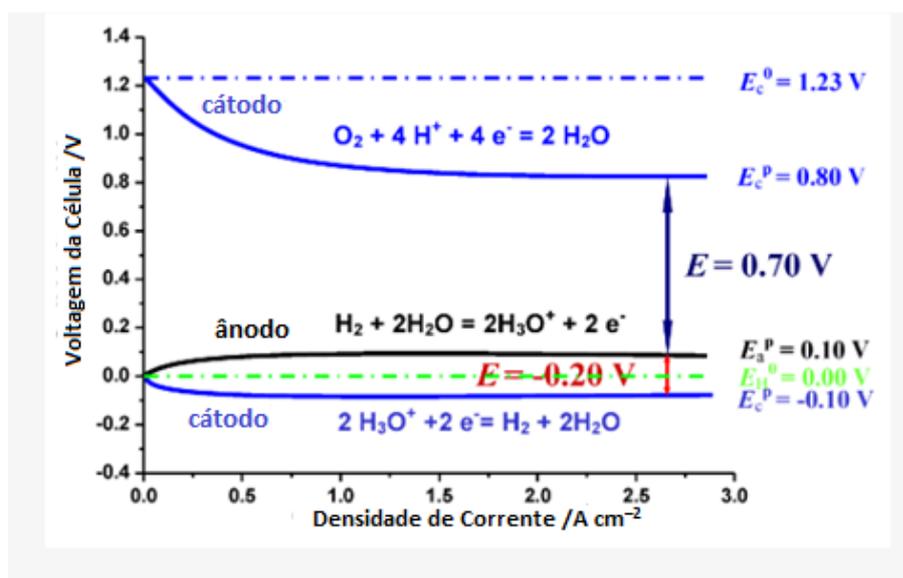


Figura 15 - Representação do efeito da voltagem reversa em uma PEMFC (Adaptado da Ref. 52).

2.4.1 Grupos de Membranas

Ionômeros contendo a funcionalidade $-\text{SO}_3\text{H}$ são os mais utilizados na composição de PEMs. Isso se deve principalmente ao maior grau de dissociação e maior condutividade protônica desse grupo ácido em comparação com outros como $-\text{COOH}$ ou $-\text{PO}_3\text{H}_2$. Além das membranas Nafion, há outros ionômeros comerciais com essa funcionalidade como: as poliéter-cetonas sulfonadas (SPEEKs), poliarilcetonas

sulfonadas (SPAEEKs), poliimidaz sulfonadas (SPIs) e polisulfonas sulfonadas (SPSUs). Recentemente, em alguns adutos ácido/base tem sido utilizado também ácido fosfórico como grupo condutor, junto ao polibenzimidazol (PBI), por exemplo. Na Figura 16 são mostradas algumas estruturas de membranas conhecidas e a seguir serão apresentados, separadamente, alguns dos grupos de PEMs mais utilizados nas CaCs.

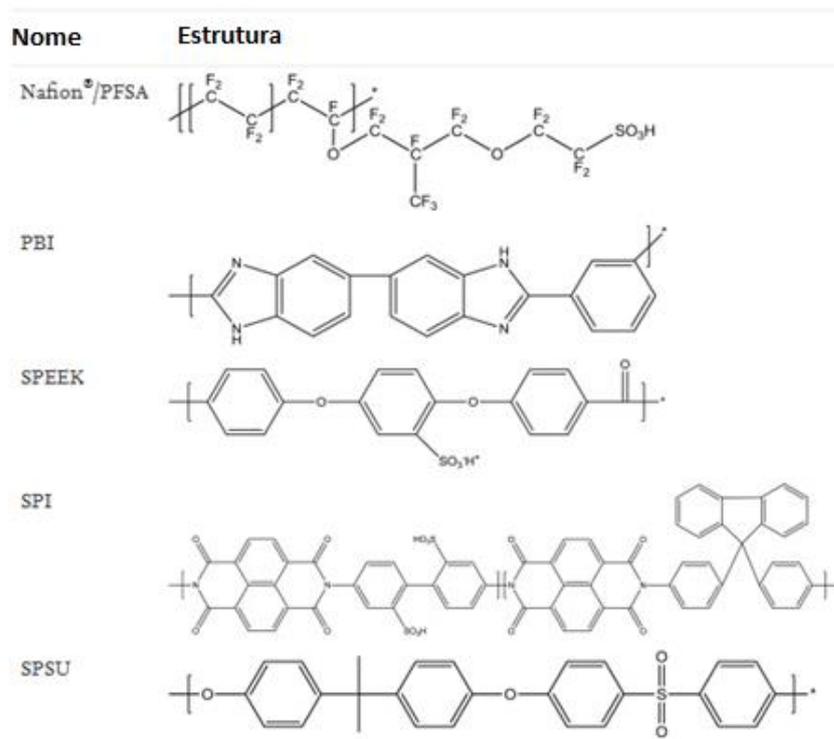


Figura 16 – Estrutura química de polímeros usados em PEMs (Adaptado da Ref. 53).

2.4.1.1 Membranas do Tipo Nafion

As PEMs melhor estabelecidas comercialmente são as membranas Nafion, fabricadas pela Dupont[®] desde a década de 1960 e possuindo uma série de variantes. Sua composição tem como ponto de partida o monômero do etileno, que passa por um processo de fluoração, dando origem ao tetrafluoroetileno, unidade básica do PTFE, o Teflon. As fortes ligações carbono-flúor garantem ao polímero boa resistência mecânica e uma estrutura acentuadamente hidrofóbica. No entanto, para utilização como PEM ainda é crucial outra característica: a presença de grupos iônicos. Por isso, o PTFE é produzido pela combinação de monômeros de Teflon com um derivado sulfonado de perfluoro (alquil vinil éter). Dessa forma os grupos $-SO_3H$ são incorporados às cadeias

poliméricas produzindo um ionômeros⁵⁴. Como mostrado na Figura 17, a Nafion possui cadeias laterais com terminações hidrofílicas (-SO₃H) ligadas a um polímero com “esqueleto” hidrofóbico. Com a presença das espécies dissociadas -SO₃⁻ e H⁺ surgem interações iônicas entre as cadeias do polímero que resulta no surgimento de clusters na estrutura. É dessa maneira que a Nafion apresenta duas regiões, hidrofóbica e hidrofílica, separadas e bem definidas.

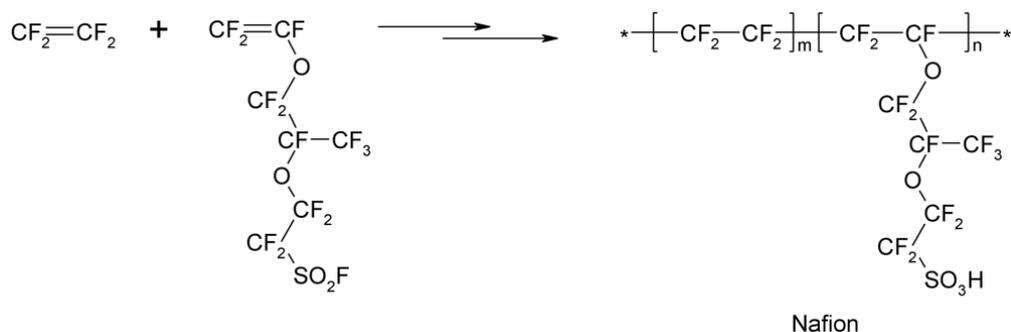


Figura 17 –Produção das membranas Nafion (Adaptado da Ref. 25).

A presença dos clusters iônicos implica em outra característica: a capacidade de absorção de água, crucial para a condutividade protônica. Submersa em água, a Nafion apresenta um grau de inchamento em torno de 20% em massa. A presença da umidade acentua a segregação de fases, fazendo com que os clusters iônicos se convertam em sítios ácidos diluídos onde os íons H⁺ possuem elevada mobilidade. Uma membrana bem hidratada chega a apresentar cerca de 20 moléculas de H₂O por grupo ácido, resultando em uma condutividade próxima a 0,1 S cm⁻¹.^{55,56}

A predominância das membranas Nafion, especialmente nas PEMFCs que operam a baixas temperaturas, é decorrente de sua conformação estrutural que garante características notáveis, como:

- Elevada condutividade iônica
- Seletividade para cátions
- Estabilidade química e mecânica
- Condutividade eletrônica desprezível

Devido ao sucesso das membranas Nafion, surgiram diversas outras membranas baseadas em ionômeros do ácido perfluorosulfônicos (PFSIs). Na Figura 18 são

representadas as estruturas de algumas das membranas comerciais mais conhecidas desse grupo.

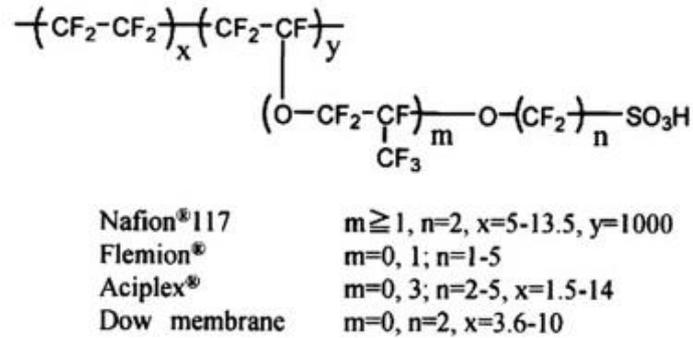


Figura 18 – Estrutura química de membranas à base de PFSIs (Ref. 57).

2.4.1.2 Membranas à base de Poli(éter-cetona)sulfonadas (SPAEK)

As membranas do grupo SPAEK são formadas por polímeros aromáticos sulfonados. São materiais tipicamente rígidos e pouco flexíveis devido à quantidade de anéis aromáticos presentes em sua estrutura. São obtidas pela sulfonação de monômeros como poli(éter cetona)s (PEKs), poli(éter cetona cetona)s (PEKKs) e poli(éter éter cetona)s (PEEKs) vistos na Figura 19.¹⁸

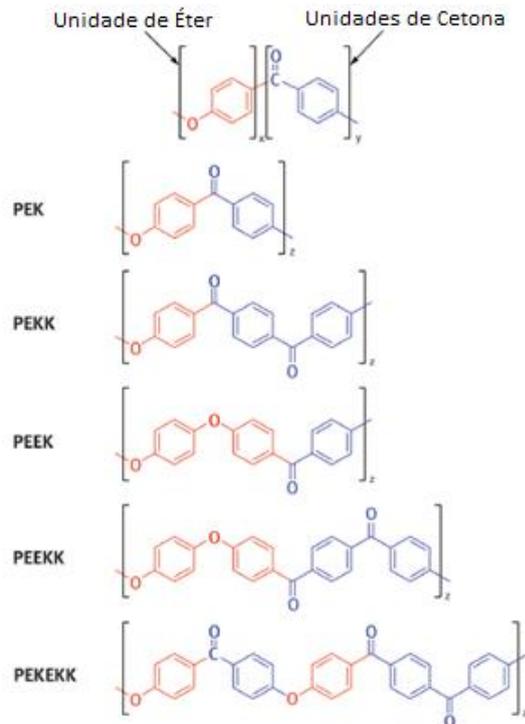


Figura 19 – Fórmulas de monômeros do grupo SPAEK (Adaptado da Ref. 18).

A inserção dos sítios trocadores de prótons nas membranas SPAEK pode se dar por pós-modificação no polímero ou diretamente pela síntese de monômeros sulfonados. No primeiro caso, as reações geralmente oferecem pouco controle sobre o teor de sulfonação e alocação dos grupos $-SO_3H$, bem como ocorrem problemas relacionados à degradação das cadeias e reações paralelas. No entanto essa rota ainda é bastante comum na preparação dessas membranas, em especial no caso da Vítrex®, nome comercial da PEM mais conhecida do grupo formada por cadeias PEEK que geralmente é sulfonada pela reação com H_2SO_4 concentrado (98%), dando origem a SPEEK (Figura 20).⁵⁸

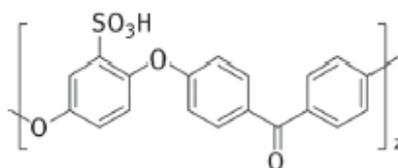


Figura 20 – Estrutura química da PEEK sulfonada – SPEEK.

As membranas SPEEK se destacam pela elevada estabilidade térmica, resistência mecânica, durabilidade (superior a 30000 horas) e custo acessível⁵⁹. Um recurso empregado na busca por maiores valores de condutividade, fator crítico para esse material, é o aumento do grau de sulfonação do polímero. Entretanto, essa modificação resulta também na deterioração de propriedades mecânicas, estabilidade dimensional e estabilidade oxidativa. Essa última, em especial, é de grande contribuição para diminuição na durabilidade da membrana e consiste no ataque pelos radicais livre hidroxil e peróxido ($HO\cdot$ e $HOO\cdot$) formados pela redução incompleta do oxigênio no cátodo da célula. Essa degradação pode causar a perda dos grupos $-SO_3H$ e quebra na cadeia polimérica⁶⁰. Assim, a performance das membranas desse grupo depende em grande extensão do grau de sulfonação atingido no polímero.

2.4.1.3 Membranas à base de Poliimidaz sulfonadas (SPIs)

Usadas em PEMFCs que operam em altas temperaturas, as poliimidaz sulfonadas (SPIs) são um grupo de polímeros que contém heterociclos de imida ligados a grupos aromáticos. Sua elevada estabilidade térmica se deve às fortes interações entre os grupos

dianidrido e diaminas em sua estrutura. São polímeros de Tg elevada e que apresentam pouca variação dimensional durante os ciclos de inchamento/desinchamento^{57,61}.

SPIs derivadas do anidrido naftalênico mostraram potencial para aplicação em CaCs, principalmente no que se refere à estabilidade, mas a baixa solubilidade do polímero em solventes convencionais dificulta sua preparação. Foi proposta também a síntese de copolímeros em bloco utilizando oligômeros sulfonados, favorecendo a separação entre domínios iônicos e a matriz hidrofóbica. Apesar da resistência mecânica e boa estabilidade química, as SPIs são propensas à hidrólise. Essa condição seria agravada com a inserção dos grupos condutores $-SO_3H$, tornando necessárias modificações estruturais que reforcem a resistência hidrolítica dessas membranas.⁶²

2.4.1.4 Membranas à base de Polibenzimidazol/ H_3PO_4

Outro tipo de membrana usado em células de alta temperatura é produzido a partir de polibenzimidazóis (PBIs), um tipo de polímero aromático heterocíclico. Embora o acrônimo PBI se refira na maioria das vezes ao polímero comercial mais conhecido, o poli[2,2'-(*m*-fenileno)-5,5'-(dibenzimidazol)], ou *m*-PBI, existem outros do mesmo grupo como o poli(2,5-benzimidazol), o ABPBI, também testados na preparação de membranas. O PBI pode ser submetido a uma dopagem com ácido fosfórico (H_3PO_4) para obtenção de PEMs, formando complexos ácido-base capazes de operar em temperaturas de até 200 °C, sem sofrer os efeitos da desidratação⁶³. O caráter básico do PBI oferece a possibilidade de dopagem com diferentes ácidos. Em um estudo comparativo foi demonstrado que a condutividade do PBI com diferentes ácidos segue a seguinte ordem: $H_2SO_4 > H_3PO_4 > HClO_4 > HNO_3 > HCl$. Contudo, a condutividade das membranas obtidas pela dopagem com H_2SO_4 ainda é fortemente dependente da umidificação enquanto que a escolha do H_3PO_4 permite operar em condições anidras⁶⁴.

O transporte de prótons das membranas à base de PBI/ H_3PO_4 ocorre através do mecanismo de saltos (Grotthus). Esse processo é favorecido pela característica das moléculas do H_3PO_4 de atuar tanto como doadoras ou acceptoras de prótons. Para baixos teores de dopagem, a condutividade pode ser atribuída à transferência de prótons entre às ligações N-H, dos 2 nitrogênios básicos do PBI, e os ânions do ácido. Com o aumento do nível da dopagem, a presença de moléculas de H_3PO_4 livres adsorvidas no polímero aumenta a condutividade protônica. Desse modo se estabelece uma rede de transporte

pela formação e clivagem de ligações entre as moléculas do ácido, polímero e prótons livres, independente da umidade, como representado na Figura 21.⁶³

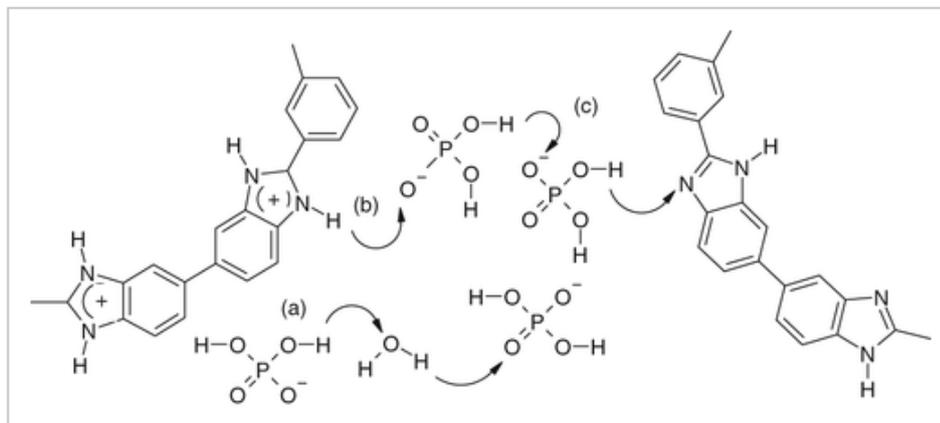


Figura 21 – Transporte de prótons nas membranas à base de PBI/H₃PO₄ via: (a) transferência entre H₃PO₄-H₂O, (b) transferência entre H₃PO₄-H₃PO₄ e (c) transferência entre anel de benzimidazol-H₃PO₄ (Ref. 63).

A condutividade dessas membranas é dependente do nível de dopagem ácida, definido como o número de moléculas de H₃PO₄ por unidade de monômero. Membranas desse grupo com baixo teor do ácido (menos de 2,4 moléculas de H₃PO₄ por unidade repetitiva de PBI) têm valores reduzidos de condutividade, inferiores a 10⁻⁴ S cm⁻¹ a 160 °C. Já com elevado conteúdo ácido (a partir de 11 moléculas de H₃PO₄ por unidade repetitiva de PBI), a condutividade é alta nas mesmas condições, 0.15 S.cm⁻¹ entre 160–180 °C, favorecida pelas ligações de hidrogênio entre as moléculas do H₃PO₄.^{65,66} No entanto, o aumento na dopagem traz uma série de desvantagens para a célula: lixiviação do ácido, envenenamento do catalisador, corrosão dos eletrodos. Propriedades da membrana também são prejudicadas, ocorre perda de homogeneidade e a resistência à tensão é diminuída pelo efeito plastificante do H₃PO₄.¹⁸

2.4.1.5 Membranas à base de Polímeros de hidrocarbonetos não fluoradas

Uma alternativa de baixo custo para uso como PEM são as membranas à base de hidrocarbonetos não fluorados. Essas membranas são modificadas pela inserção de grupos polares pendentes em sua estrutura para maior absorção de água. Membranas à base de PVA⁶⁷, copolímeros de estireno sulfonado⁶⁸, sulfonimidaz funcionalizadas⁶⁹ são alguns exemplares desse grupo. Embora apresentem resultados promissores em relação à

boa condutividade protônica e baixa permeação de gases, fatores como estabilidade química e mecânica ainda precisam ser melhorados para aplicação em PEMFC. Estratégias como reticulação, inserção de funcionalidades e cargas de reforço são adotadas para aprimorar essas membranas^{70,71}.

2.4.2 Morfologia das Membranas Sulfonadas em Operação

A capacidade de condução protônica de uma membrana é determinada por fatores estruturais como proximidade dos grupos condutores (em geral ácidos), natureza dos contra-íons e tortuosidade dos caminhos de transporte. Como esses aspectos não são abrangidos pelas teorias de mobilidade dos íons livres em solução, um entendimento mais aprofundado dos mecanismos de condutividade requer uma análise das características morfológicas das PEMs em operação.^{48,72}

Um dos estudos pioneiros nesse sentido foi desenvolvido pelo grupo da DuPont, no início dos anos 80.⁷³ A partir de análises de espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS) concluiu-se que os domínios iônicos hidratados das membranas perfluorosulfonadas adotavam, em nanoescala, uma conformação correspondente à micelas esféricas invertidas. Corroborada por estudos similares⁷⁴⁻⁷⁶, essas conclusões serviram de base para o modelo morfológico criado por Timothy Gierke e William Hsu⁷⁷, mais tarde desenvolvido por Mauritz e Rogers⁷⁸. Combinando resultados experimentais com uma série de considerações teóricas, Gierke e Hsu elaboraram uma descrição da microestrutura das membranas do tipo Nafion na forma de micelas invertidas, nas quais os sítios iônicos ficam separados dos segmentos de cadeia de fluorcarbonetos formando clusters esféricos unidos por canais curtos. Segundo o modelo de Gierke, ou “modelo da rede de clusters”, os domínios hidrofílicos são constituídos por nanogotas esféricas de água, confinadas pelos terminais aniônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) das cadeias laterais da membrana. Na membrana seca, os clusters, contendo cerca de 26 grupos $-\text{SO}_3^-$ em seu interior, têm dimensões próximas a 2 nm de diâmetro e não se conectam entre si. Com certo grau de hidratação os poros, já com mais de 70 grupos $-\text{SO}_3^-$, atingem diâmetros de 4 nm e surgem canais aquosos entre eles, separados por uma distância média de 5 nm de centro a centro. Nessas condições, cada poro contém mais ou menos 1000 moléculas e os canais têm por volta de 1 nm de diâmetro e comprimento (Figura 22). Quando alcançado um número crítico de canais de conexão, um caminho contínuo se forma entre os domínios aquosos e a membrana como um todo, se tornando condutora de prótons.

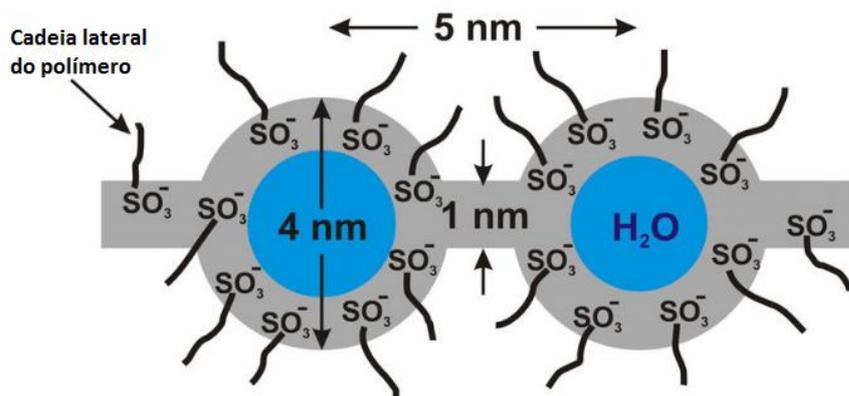


Figura 22 – Modelo da rede de clusters para a membrana Nafion (Adaptado da Ref. 79).

O arranjo esférico das micelas foi pressuposto pela ausência de formas alongadas nos padrões obtidos pelas análises de SAXS. Para construção do modelo também foi inferida a formação dos canais de conexão (percolação) a partir de um grau intermediário de absorção de água, embora sem evidências experimentais definitivas. Partindo dessa hipótese, os autores formularam a teoria da percolação, que trata da existência de um grau mínimo de inchamento, pela absorção de água, necessário para a condutividade protônica. Abaixo desse limite, o transporte iônico seria suprimido pela ausência de caminhos de condução.

O raciocínio desenvolvido por essa teoria permite explicar a relação não linear entre condutividade iônica (σ) e grau de inchamento das membranas Nafion. Em condições próximas, ou acima do limite da percolação, a condutividade é dada por:

$$\sigma = \sigma_0 (C - C_0)^n \quad \text{(Equação 23)}$$

onde C é a fração em volume da fase aquosa na membrana, C_0 o conteúdo de água no limite de percolação, n uma constante dependente das dimensões do sistema (por volta de 1,5 para sistemas 3D) e σ_0 é um pré-fator relacionado a interações moleculares e definido por modelos microscópicos.

A correlação entre essa teoria e os resultados experimentais mostrou-se bastante satisfatória. Baseando-se nesse modelo de percolação Okada et al.⁸⁰ determinaram, mais tarde, que uma parte significativa das moléculas de água estariam fortemente associadas aos grupos $-\text{SO}_3^-$ nos poros, formando a chamada *primeira camada de hidratação*. Dessa

forma, a condução dos prótons envolveria principalmente as camadas subsequentes (camada secundária, terciária...), ou “camadas semi-livres” que teriam maior capacidade de transporte através das interações $H^+ - H_2O$.

Após a apresentação do modelo de rede de clusters, surgiram diversas outras proposições para a morfologia das membranas perfluorosulfonadas em nanoescala. Ainda nos anos 80, foi proposto outro modelo⁸¹, segundo o qual os grupos iônicos se distribuiriam em bicamadas hexagonais, cobrindo a superfície de regiões cristalinas muito finas.

Já o modelo sugerido por Haubold e colaboradores⁸², formulado a partir de resultado de testes de inchamento em água e metanol e análises de SAXS, descreve a microestrutura das membranas Nafion em uma forma de sanduíche. A parte externa desse sanduíche, a “casca”, seria formada pelos grupos terminais hidrofílicos $-SO_3^-$ das cadeias laterais do polímero, enquanto que a parte central, o recheio, é preenchida por moléculas de água/metanol como representado pela Figura 23.

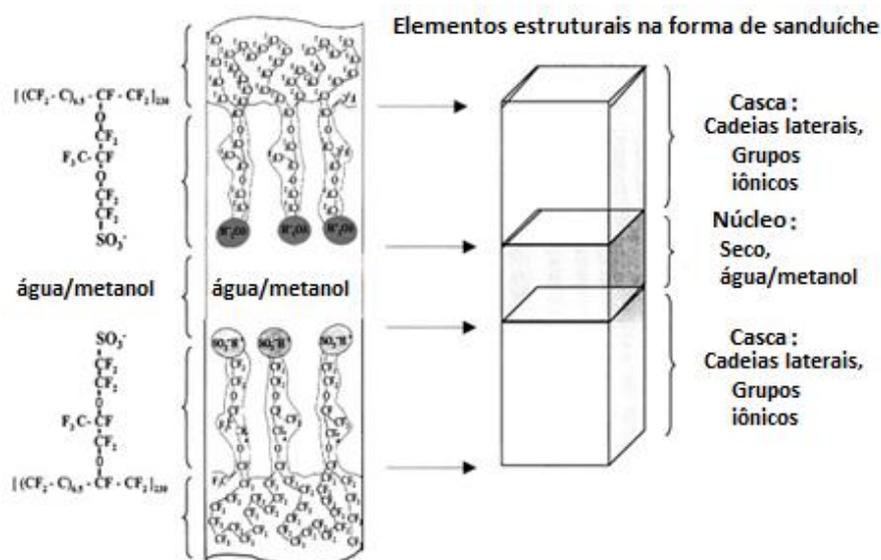


Figura 23 – Morfologia com elementos estruturais na forma de sanduíche para a membrana Nafion (Adaptado da Ref. 82).

Nesse modelo, ao invés dos canais interconectados propostos no modelo de clusters, o transporte de prótons ocorreria por meio dessas estruturas elementares em forma de sanduíche que estariam justapostas linearmente ao longo da membrana. Desse modo, a parte central formaria uma região aquosa contínua como ilustrado na Figura 24.

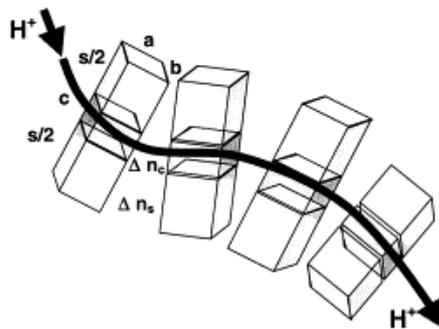


Figura 24 – Transporte de íons H^+ na membrana Nafion a partir das estruturas básicas na forma de sanduíche (Adaptado da Ref. 82).

Também bastante conhecido é o modelo sugerido por Gebel⁸³ que propõe uma inversão entre uma estrutura de “água no polímero”, em um baixo grau de hidratação, para uma configuração de “polímero em água”, com o aumento da umidade absorvida. Nessa descrição, a membrana seca apresenta clusters iônicos isolados de forma esférica, com diâmetros em torno de 1,5 nm e separados por distâncias próximas a 2,7 nm. Com a absorção de água esses clusters incham, formando reservatórios de água cercados pelos grupos hidrofílicos na interface polímero/água, minimizando a energia interfacial. O aumento na fração volumétrica de água absorvida, ϕ_w , entre $\phi_w = 0,3$ e $0,5$, causaria uma reestruturação do sistema para manter constante a área superficial específica. Nesse intervalo seria alcançado o limite de percolação através da conexão entre cilindros de água, formados pelos clusters esféricos. Um posterior aumento no grau de inchamento, para $\phi_w > 0,5$, teria como efeito a inversão estrutural, dando origem a uma espécie de rede de hastes conectadas. Por fim, com a dissolução da membrana, a estrutura em forma de hastes se separaria, formando uma dispersão coloidal de hastes desconexas. Esse processo é esquematizado na Figura 25.

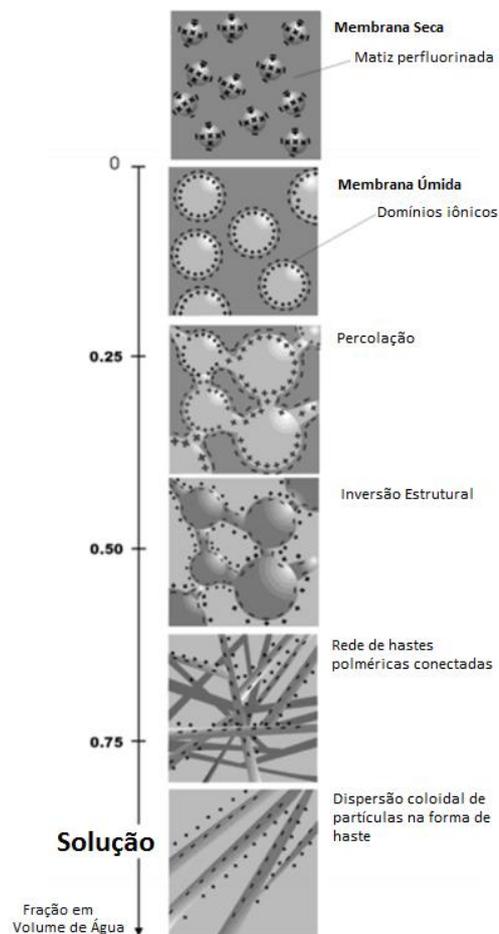


Figura 25 – Conformação estrutural das membranas Nafion conforme o teor de água absorvido, segundo o modelo de Gebel (Adaptado da Ref. 83).

Além dos já mencionados, diversos outros estudos com base em análises de difração (incluindo SAXS, análise de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos - SANS- e difração de raios X em ângulos amplos - WAXD) têm sido conduzidos para avaliar o comportamento das membranas perfluorosulfonadas na presença de água e outros solventes.⁸⁴ Assim, diversos modelos estruturais foram propostos para as membranas Nafion como o modelo fibrilar intrínseco proposto por Rubatat e colaboradores⁸⁵, o modelo lamelar de Litt⁸⁶ e, mais recentemente, o modelo de canais cilíndricos paralelos de Schmidt-Rohr⁸⁷. Embora apresentem diferenças a respeito do arranjo espacial dos clusters iônicos, alguns conceitos fundamentais como a separação das fases hidrofílica e hidrofóbica são comumente aceitos entre os pesquisadores.

Além de trazer indícios sobre os mecanismos de transporte protônico nessas PEMs, a avaliação das microestruturas também ajuda a compreender porque as membranas Nafion apresentam maior condutividade do que outras do gênero. Nesse

sentido o estudo de Kreuer⁸⁸ traça um comparativo entre o comportamento observado nas membranas Nafion e em outra PEM sulfonada, a membrana SPEEK. Análises de SAXS foram usadas para avaliar a morfologia de membranas Nafion-117 inchadas em 40% do volume em água e membranas SPEEK com grau de sulfonação de 65% e um percentual volumétrico de inchamento em água de 41%. Os resultados sugerem que as membranas SPEEK têm uma separação de fases menos pronunciada e uma maior interface entre domínios hidrofílicos e hidrofóbicos do que na Nafion-117. Essa conformação das membranas SPEEK resultaria em sítios iônicos menos definidos com canais hidrofílicos mais estreitos, mais ramificados e com mais túneis sem saída. De modo geral, o caráter mais ácido dos terminais $-\text{SO}_3^-$ nas membranas Nafion e a distribuição espacial dessas terminações iônicas nas cadeias laterais resultariam em uma melhor segregação entre sítios hidrofílicos e o esqueleto hidrofóbico de Teflon[®]. Essa maior separação de fases seria ainda ressaltada com a presença de água na estrutura e justificaria a melhor condutividade protônica das membranas à base de PFSI, com canais mais amplos e contínuos como mostrado na Figura 26.

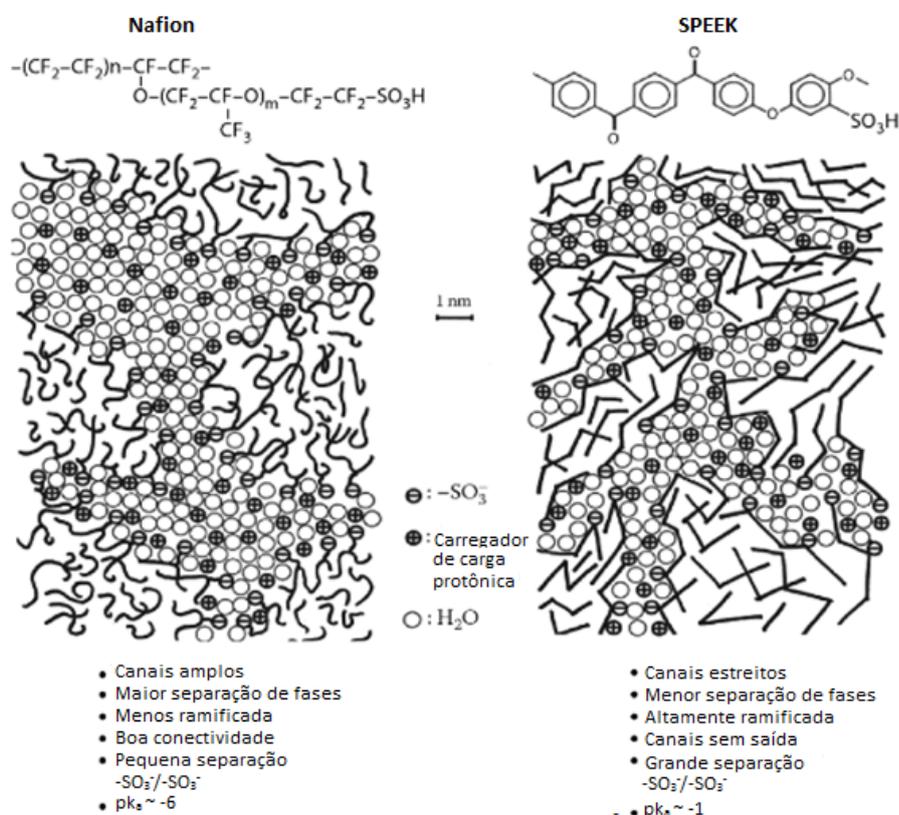


Figura 26 – Representação das morfologias das membranas Nafion e SPEEK (Adaptado da Ref. 88).

2.4.3 Desenvolvimentos Recentes em Membranas Trocadoras de Prótons

Apesar de seu notável desempenho, que justifica seu uso para a maioria das aplicações⁸⁹, as membranas do tipo Nafion apresentam algumas limitações como um alto custo de fabricação e sua potencial toxicidade. Em temperaturas superiores a 150 °C, as estruturas perfluoradas podem liberar intermediários tóxicos e corrosivos, o que representaria um risco durante os processos de manufatura e acidentes com automóveis, por exemplo. Além disso, uma das principais desvantagens desses materiais se relaciona à queda de rendimento em temperaturas elevadas. Sabe-se que a condutividade protônica, em si, tem a tendência de aumentar com a temperatura. Adicionalmente, maiores temperaturas favoreceriam a eliminação de traços de CO, nocivo ao catalisador, e reduziria o risco de inundação do cátodo. Contudo, a condutividade de prótons da membrana Nafion a 80 °C é 10 vezes menor do que a 60 °C, restringindo as temperaturas de operação da PEMFC⁶. Essa diminuição na condutividade iônica ocorre devido à desidratação do material com o aumento de temperatura. Complexidade da tecnologia de síntese, perda do íon fluoreto no gás de exaustão pelo ataque de radicais hidroxila e permeação de solvente nas células a metanol são outros fatores desfavoráveis ao uso das membranas Nafion.⁹⁰

Para contornar essas adversidades, as linhas de pesquisa atuais têm adotado duas rotas de desenvolvimento. Uma delas é a modificação das membranas Nafion para reforçar determinadas características. Para essa finalidade pode-se empregar: modificação com aminas para regular a difusividade de água ou metanol⁹¹, compósitos com nanotubos de carbono⁹² para melhorar estabilidade mecânica e eletroquímica, inserção de aditivos higroscópicos como sílica⁹³, ácido fosfônico⁹⁴, óxido de grafeno⁹⁵, entre outras cargas para melhorar a condutividade em condições de baixa umidade e temperaturas mais elevadas.

Embora essa estratégia seja eficaz para a melhoria de propriedades específicas dessas membranas, ela não contribui para a redução de custos, uma das metas prioritárias para consolidação das PEMFCs. Além disso, essa rota não elimina as desvantagens relacionadas à presença de fluoreto, já que conta ainda com a utilização da Nafion como componente majoritário. Assim, uma alternativa é o desenvolvimento de novas membranas a partir de outros polímeros, preferencialmente de menor custo que os perfluorados.⁹⁶

O uso de polímeros à base de hidrocarbonetos alifáticos permite a obtenção de dispositivos de menor custo, embora a estabilidade química e térmica também seja reduzida. Quanto a isto, sabe-se que a presença de grupos aromáticos geralmente melhora a resistência térmica e mecânica das membranas. Por essas características destacam-se membranas à base de poli(éter arílenos), poli(imidas sulfonadas) e polibenzimidazóis com boa estabilidade temperaturas de 200 °C.⁹⁷

A poli(éter éter cetona) sulfonada (SPEEK) é uma das mais utilizadas como alternativa à Nafion, por seu custo e estabilidade. A eficiência da condutividade desse polímero aumenta com o grau de sulfonação, contudo, a partir de certo grau, a presença dos grupos sulfônicos pode comprometer as propriedades mecânicas do material.⁹⁸ Para aliar boa condutividade a uma estabilidade adequada, algumas pesquisas têm retratado a modificação de membranas poliméricas com líquidos iônicos^{99,100}. No estudo de Trindade e colaboradores¹⁰⁰ a membrana SPEEK foi impregnada com o cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMI⁺), proveniente de solução aquosa do líquido iônico BMI.BF₄. A caracterização do material foi feita por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), capacidade de troca de íons e condutividade. A membrana modificada apresentou maior estabilidade térmica e dimensional do que a membrana SPEEK não tratada. Além disso, a SPEEK imersa em solução aquosa de BMI.BF₄ por 2 minutos obteve uma maior condutividade (1,0 mS.cm⁻¹). Os resultados indicam que o líquido iônico adsorvido ao polímero resultou no surgimento de novos sítios condutores de prótons no sistema.

Gao e colaboradores¹⁰¹ propuseram a utilização de carga de reforço para uma membrana altamente sulfonada. Para isso membranas SPEEK com cadeias parcialmente hidroxiladas e com grau de sulfonação de 84% foram *graftizadas* em óxido de grafeno (GO-g-SPEEK). A presença do óxido restringiu o inchamento da membrana, apesar do teor de absorção de água ter triplicado em comparação com a Nafion. A membrana obtida apresentou também um aumento na condutividade acima de 80 °C, temperatura a partir da qual as membranas Nafion têm seu desempenho comprometido pela desidratação. A utilização da GO-g-SPEEK na CaC resultou em uma densidade de potência de 112 mW.cm⁻². Foi avaliada também uma blenda da GO-g-SPEEK com a Nafion-33 com a qual se obteve resultados ainda melhores no desempenho da célula (densidade de potência de 213 mW.cm⁻²), indicando que a Nafion melhora o contato entre a membrana e a camada catalítica.

A utilização de copolímeros multiblocos é outro recurso para favorecer uma maior condutividade protônica nas PEMs a partir da formação de longas redes iônicas contínuas. Kang e Kim¹⁰² produziram uma série de copolímeros à base de multiblocos de poli(arileno éter sulfonas) (BPAEK). Em um grupo de membranas foi anexada a 3,3-difenilpropilamina sulfonada (SDPA), contendo dois grupos $-SO_3H$ ligados à segmentos pendentes dos blocos hidrofílicos. O comprimento do bloco hidrofóbico, por sua vez, foi maximizado para conter um maior inchamento da membrana umedecida. Os oligômeros e copolímeros preparados foram caracterizados por ressonância magnética de hidrogênio 1H -RMN, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). As dimensões dos clusters iônicos foram analisadas por medidas de SAXS. Em função dos ajustes estruturais, as membranas BPAEK-SDPA apresentaram maior absorção de água, mas menor inchamento do que a Nafion115 e boa estabilidade oxidativa frente ao reagente de Fenton (solução aquosa de 4 ppm de Fe^{2+} em 3% de H_2O_2). A membrana BPAEK-25-SDPA produzida com o menor segmento hidrofóbico do conjunto, de 25000 g.mol^{-1} , teve melhores resultados de condutividade inclusive do que a Nafion 115 para teores de umidade superiores a 80%, com seu conjunto MEA chegando a gerar uma densidade de potência de 470 mW.cm^{-2} sob umidade relativa de 100% a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Outra estratégia que têm recebido atenção é a preparação de membranas híbridas abrangendo polímeros de diferentes características e até mesmos compostos inorgânicos. Salarizadeh¹⁰³ e colaboradores *graftizaram* cadeias de poli-ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico (PAMPS) e poli-estireno sulfonato de sódio (PSSA) em nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2) e as introduziram em cadeias de SPEEK com grau de sulfonação de 68%. As nanopartículas *graftizadas* foram caracterizados por FTIR e os teores de PAMPS e PSSA introduzido nas nanopartículas de TiO_2 , bem como a estabilidade térmica das membranas, foram determinados por TGA. As partículas higroscópicas de TiO_2 enxertadas com polímeros sulfonados levaram a um aumento no número de sítios condutores de prótons na matriz de SPEEK. Os nanocompósitos com até 7,5% em massa de grupos sulfônicos enxertados tiveram melhor condutividade do que a SPEEK pura, contudo apresentaram também a diminuição na temperatura de início da degradação térmica. As membranas preparadas com 7,5 % de nanopartículas de PAMPS-g- TiO_2 e PSSA-g- TiO_2 à $80\text{ }^\circ\text{C}$ geraram densidades de corrente de 283 mW cm^{-2} e 245 mW cm^{-2} , respectivamente.

O PAMPS, em especial, é um polímero comumente utilizado nesse tipo de membranas. No entanto, apesar de sua elevada condutividade protônica, esse material não pode ser utilizado diretamente para fabricação de PEMs devido a sua solubilidade em água. Por isso, esse hidrogel costuma ser combinado a uma matriz de suporte. Li et al¹⁰⁴ prepararam membranas a partir de redes reticuladas interpenetráveis de álcool polivinílico sulfonado (SPVA) e PAMPS para aplicação em DMFCs. Ácido sulfosuccínico foi usado para reticular o SPVA e a metilenobis(acrilamida) (MBA) para o PAMPS, através de reticulação térmica e polimerização por radical livre, respectivamente. As membranas tiveram suas estruturas químicas caracterizadas por FTIR. A extensão da reticulação e a distribuição dos grupos $-SO_3H$ foram investigadas por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), respectivamente. Observou-se uma melhora expressiva na estabilidade oxidativa, no teste de Fenton, e condutividade de íons H^+ com o aumento no teor de PAMPS entre 10 e 40%. Para o compósito SPVA/PAMPS-40%, a condutividade atingiu o valor de $0,146 S cm^{-1}$ a $100 ^\circ C$. De acordo com as análises de TGA, a membrana com maior percentual de PAMPS teve também um aumento na temperatura de decomposição. A membrana SPVA/PAMPS-40% apresentou ainda um baixo teor de permeação de metanol $11,3 \times 10^{-7} cm^2 s^{-1}$ a $60 ^\circ C$.

Em busca de uma membrana que combinasse todas as propriedades necessárias para uma PEMFC, Erkartal e colaboradores⁷ desenvolveram compósitos formados por uma mistura física entre PVA, PAMPS e uma estrutura zeolítica-imidazolato (ZIF-8). A reticulação ocorre *in situ* utilizando o glutaraldeído (GA). As estruturas foram avaliadas por FTIR, a morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de difração de raios X (XRD) foi usada para detectar a presença das nanopartículas de ZIF-8 e a estabilidade térmica avaliada por análise termogravimétrica (TGA). A condutividade de prótons das membranas aumentou com a temperatura (no intervalo de 20 a $80 ^\circ C$) e com a quantidade de PAMPS no sistema e, a $80 ^\circ C$, atingiu o valor de condutividade de $0,134 S.cm^{-1}$, superior ao da Nafion, com a composição PVA: PAMPS:ZIF-8 = 55:40:5. Os autores concluíram que a presença das partículas da zeólita favoreceu a condutividade protônica devido às interações, do tipo ligação de hidrogênio, formadas com a estrutura do polímero. Os melhores sistemas desenvolvidos apresentaram condutividade e propriedades eletroquímicas comparáveis às da Nafion.

Em outro trabalho do mesmo grupo¹⁰⁵ foi preparado uma membrana para PEMFCs de alta temperatura à base de uma blenda de PAMPS, PVA e 1,2,4-triazol, a

partir de evaporação do solvente. Para regular o inchamento foi realizada a reticulação através da reação entre o PVA e o glutaraldeído. A estrutura molecular e as interações intermoleculares foram confirmadas por FTIR, e as morfologias das membranas investigadas por análises de SEM. Medidas de condutividade em estado anidro a 150 °C tiveram como melhor resultado o valor de 2,0 mS.cm⁻¹ para a formulação PVA:PAMPS:1,2,4-triazol na proporção 1:1:1. Nesse sistema, o transporte de prótons acima dos 100 °C é creditado ao triazol. A condução dos íons H⁺ ocorreria por meio de transferências protônicas intermoleculares desse heterociclo, que dessa forma, atuaria como substituto da água como carregador iônico em temperaturas elevadas.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo o desenvolvimento de copolímeros obtidos a partir de monômeros acrilamidas com diferentes funcionalidades para a obtenção de membranas condutoras à base de hidrocarbonetos livres de fluoreto, combinando as diversas propriedades requeridas para utilização em PEMFCs.

3.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos desse projeto pode-se destacar:

- a) Obtenção e caracterização estrutural de copolímeros à base de 2-hidroxietil acrilamida (componente hidrofílico) e AMPS (componente condutor) contendo estireno ou NIPAM como componente hidrofóbico via polimerização radical em meio aquoso.
- b) Preparação de membranas através de reações de reticulação dos copolímeros com glutaraldeído, avaliando as melhores condições de cura.
- c) Caracterização e avaliação de propriedades mecânicas, estruturais, estabilidade térmica, comportamento em meio aquoso e condutividade das membranas produzidas.
- d) Avaliação do desempenho das melhores membranas obtidas em uma célula a combustível.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Hidroxietilacrilamida – HEA (Sigma Aldrich, 97%+) foi previamente tratada em coluna com removedor de estabilizante (removedor de inibidor Sigma Aldrich para hidroquinona e monometiléter hidroquinona) e o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico - AMPS (99%, Lubrizol) foi neutralizado com hidróxido de sódio. O estireno (fornecido pela empresa INOVA) foi purificado em coluna contendo sílica e alumina. Os iniciadores persulfato de amônio – APS (para eletroforese, $\geq 98\%$, Sigma Aldrich) e a tetrametiletilenodiamina - TEMED (99%, Sigma Aldrich) e os demais reagentes, N-isopropilacrilamida – NIPAM (97%, Sigma Aldrich) e glutaraldeído (Grade II, 25% em H₂O, Sigma Aldrich), foram usados sem tratamento prévio.

4.2 Copolimerização

A preparação das resinas foi feita pela copolimerização dos monômeros HEA, AMPS, estireno e NIPAM. Para tal foi realizada uma polimerização em meio aquoso tendo o persulfato de amônio (APS) e a tetrametiletilenodiamina (TEMED) como sistema iniciador/catalisador. A solução de 50 mL contendo 10% em massa de monômeros, nas proporções descritas na Tabela 2, foi mantida sob atmosfera inerte durante 40 min. Após esse tempo foram adicionados o APS e a TEMED na concentração de 0,025 mol% em relação aos monômeros. Com o sistema fechado foi borbulhado N₂ durante 30 minutos e a reação mantida a 40 °C sob agitação magnética durante 12 h. Após cerca de 2 h já era possível verificar o aumento da viscosidade do meio reacional.

Os copolímeros obtidos, identificados como HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3, foram secos durante 72 h no liofilizador e analisados por IV, ¹H-RMN, cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e TGA.

Tabela 2. Composição mássica e molar dos monômeros empregados para cada copolímero.

| Sistema | HEA | | AMPS | | Estireno | | NIPAM | |
|--------------|------|--------|------|--------|----------|--------|-------|--------|
| | (g) | (mmol) | (g) | (mmol) | (g) | (mmol) | (g) | (mmol) |
| HA | 3,00 | 26,06 | 2,00 | 9,65 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| HAS | 2,75 | 23,89 | 2,00 | 9,65 | 0,25 | 2,40 | 0 | 0 |
| HAN-1 | 2,00 | 17,37 | 2,00 | 9,65 | 0 | 0 | 1,00 | 8,84 |
| HAN-2 | 2,00 | 17,37 | 1,00 | 4,82 | 0 | 0 | 2,00 | 17,67 |
| HAN-3 | 1,00 | 8,68 | 2,00 | 9,65 | 0 | 0 | 2,00 | 17,67 |

4.3 Análise dos Copolímeros

Os copolímeros obtidos, de acordo com a composição apresentada na Tabela 2, foram analisados através de vários métodos para verificação dos grupos funcionais presentes, da composição dos produtos, determinação da massa molar e estabilidade térmica.

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A análise dos grupos funcionais presentes nos copolímeros de espectroscopia no infravermelho (IV) com transformada de Fourier foram realizadas colocando amostras sob o sensor do equipamento modelo Nicolet 6700 equipado com cristal de germânio no modo ATR (refletância total atenuada). A leitura foi realizada na faixa espectral de 4000 a 500 cm^{-1} , com um total de 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (^1H - RMN)

A caracterização da composição dos produtos por RMN de ^1H foi realizada no equipamento Bruker de 400MHz. Alíquotas do produto das copolimerizações foram precipitadas em acetona para remoção de resíduos de monômeros e secas a 60 °C na estufa por 48 horas. As amostras foram então dissolvidas em dióxido de deutério (D_2O) e transferidas para tubos de 5 mm de diâmetro interno para a análise.

4.3.3 Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC)

Para a análise da massa molar por SEC, a amostra foi solubilizada em solução aquosa de NaNO_3 0,1M e filtrada com filtro Chromafil Xtra PVDF – 45/25 com tamanho de poro de 0,45 μm antes de ser injetada no equipamento Viscotek modelo VE2001, com detector de índice de refração RI VE-3580, pré-coluna Shodex (SB-807G) e quatro colunas Shodex (2x SB 807 HQ e 2x SB 806M HQ), calibrado com padrões de poli(óxido de etileno) monodisperso. Durante a corrida cromatográfica foi utilizada solução aquosa de NaNO_3 0,1mol.L⁻¹ como fase móvel, fluxo de 0,5 mL.min⁻¹ e temperatura de 35 °C.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os copolímeros tiveram sua estabilidade térmica avaliada por TGA em um equipamento Discovery – TA Instruments com fluxo de 60 mL.min⁻¹ de nitrogênio ultra puro como gás de purga. Para cada amostra foi pesado cerca de 10 mg em um porta-amostra de platina e analisada a decomposição no intervalo de 25 a 1000 °C, com rampa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

4.4 Preparação das Membranas

As membranas foram obtidas pela reticulação dos copolímeros preparados conforme descrito no item 4.1. Ao polímero solubilizado foram adicionados diferentes teores de glutaraldeído na presença 0,2 mL de HCl e homogeneizados com auxílio de uma sonda de ultrassom Branson Digital Sonifier W-450 D com potência de 400W, frequência de 20 kHz, aplicando uma amplitude de 30%. A cura foi realizada em 2 etapas. Primeiro, foi evaporada a água na estufa durante 24 h a 60 °C para que ocorresse a formação de filme. Por fim, a reticulação foi completada a 120 °C por 6 h. A Tabela 3 apresenta a formulação das membranas preparadas com os copolímeros HA e HAS, identificadas através do código formado pelo nome do copolímero (HA ou HAS) e o teor (em mL) de glutaraldeído adicionado (0,8 ; 1,2 ; 1,6 e 2,0G).

Para os copolímeros HA e HAS foram solubilizados 0,5 g de copolímero em 20 mL de água. A solubilização foi realizada com auxílio de uma sonda de ultrassom Branson Digital Sonifier W-450 D com potência de 400W, frequência de 20 kHz,

aplicando por 4 vezes uma amplitude de 30% durante 15 segundos com intervalos de 5 segundos em repouso, a temperatura ambiente.

Tabela 3. Formulação das membranas preparadas a partir dos copolímeros HA e HAS.

| Membrana | HA (g) | HAS (g) | Glutaraldeído (mL) |
|-----------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|
| MHA/0.8G | 0,5 | # | 0,8 |
| MHA/1.2G | 0,5 | # | 1,2 |
| MHA/1.6G | 0,5 | # | 1,6 |
| MHA/2.0G | 0,5 | # | 2,0 |
| MHAS/0.8G | # | 0,5 | 0,8 |
| MHAS/1.2G | # | 0,5 | 1,2 |
| MHAS/1.6G | # | 0,5 | 1,6 |
| MHAS/2.0G | # | 0,5 | 2,0 |

Para os copolímeros HAN-1 e HAN-2 as membranas foram obtidas seguindo duas metodologias diferentes. Em uma delas os copolímeros foram solubilizados em água deionizada com auxílio da sonda de ultrassom, posterior adição do glutaraldeído e do ácido (0,2 mL de HCl), secagem a 60 °C, seguido da cura na estufa a 60 ou 120 °C durante 6 h. Na outra estratégia, os copolímeros foram solubilizados em 20 mL de uma solução de HCl 10% durante 24 h. Após esse período a solução foi homogeneizada na sonda ultrassônica, o glutaraldeído adicionado e a mistura homogeneizada submetida secagem a 60 °C, seguido da cura na estufa a 60 ou 120 °C durante 6 h. A designação dessas amostras é formada pelo nome dos copolímeros (HAN-1 ou HAN-2), o teor de glutaraldeído em mL (1,2 ou 1,6 mL), a temperatura usada na cura (60 ou 120 °C) e, por fim, as membranas onde o ácido foi adicionado somente no momento da reação de cura foram identificadas pela letra “C” ao final do código, e aquelas submetidas ao tratamento prévio com ácido pela letra “A”. A mesma sistemática foi usada para a identificação das amostras MHAN-3, reticuladas através do processo de catálise ácida (C) com os teores de 1,2 e 1,6 mL de glutaraldeído a 120 °C, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Formulação das membranas preparadas a partir dos copolímeros HAN-1, HAN-2 e HAN-3.

| Membrana | HAN-1 (g) | HAN-2 (g) | HAN-3 (g) | Glutaraldeído (mL) | T_{cura} (°C) |
|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------|------------------------------|
| MHAN-1/1.2G-60C | 0,5 | # | # | 1,2 | 60 |
| MHAN-1/1.2G-60A | 0,5 | # | # | 1,2 | 60 |
| MHAN-1/1.2G-120C | 0,5 | # | # | 1,2 | 120 |
| MHAN-1/1.2G-120A | 0,5 | # | # | 1,2 | 120 |
| MHAN-1/1.6G-60C | 0,5 | # | # | 1,6 | 60 |
| MHAN-1/1.6G-60A | 0,5 | # | # | 1,6 | 60 |
| MHAN-1/1.6G-120C | 0,5 | # | # | 1,6 | 120 |
| MHAN-1/1.6G-120A | 0,5 | # | # | 1,6 | 120 |
| MHAN-2/1.2G-60C | # | 0,5 | # | 1,2 | 60 |
| MHAN-2/1.2G-60A | # | 0,5 | # | 1,2 | 60 |
| MHAN-2/1.2G-120C | # | 0,5 | # | 1,2 | 120 |
| MHAN-2/1.2G-120A | # | 0,5 | # | 1,2 | 120 |
| MHAN-2/1.6G-60C | # | 0,5 | # | 1,6 | 60 |
| MHAN-2/1.6G-60A | # | 0,5 | # | 1,6 | 60 |
| MHAN-2/1.6G-120C | # | 0,5 | # | 1,6 | 120 |
| MHAN-2/1.6G-120A | # | 0,5 | # | 1,6 | 120 |
| MHAN-3/1.2G-120C | # | # | 0,5 | 1,2 | 120 |
| MHAN-3/1.6G-120C | # | # | 0,5 | 1,6 | 120 |

4.5 Análise das Membranas

Da mesma forma que os copolímeros, as membranas também foram analisadas por diversos métodos quanto à estrutura molecular, propriedades térmicas, capacidade de absorção de água, condutividade iônica, estabilidade oxidativa, capacidade de troca iônica, propriedades mecânicas, microestrutura e desempenho em uma célula a combustível do tipo PEM.

4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As estruturas moleculares das membranas foram caracterizadas por IV seguindo o mesmo procedimento aplicado aos copolímeros (4.2.1).

4.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As propriedades térmicas das membranas preparadas foram analisadas por TGA no mesmo equipamento e sob as mesmas condições dos copolímeros, já descritas anteriormente.

4.5.3 Grau de Inchamento

Para a avaliação da capacidade de absorção de água, as membranas foram previamente secas em estufa por 48 h a 60 °C e então submersas em água deionizada por um período de 24h a 25 °C. Após, as membranas foram enxugadas com papel toalha para remoção de água superficial e pesadas. O cálculo do grau de inchamento (I) é obtido por:

$$I (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{(Equação 24)}$$

Sendo M_u e M_s correspondem às massas da membrana úmida e seca, respectivamente.

4.5.4 Espectroscopia de Impedância (EI)

As membranas previamente umidificadas tiveram suas condutividades determinadas por meio de análises de EI. Anteriormente às medidas, as membranas preparadas com os copolímeros HA e HAS foram armazenadas fora do dessecador durante 72 h, sob temperatura e umidade ambiente. As membranas dos copolímeros HAN-1, HAN-2 e HAN-3, assim como a membrana Nafion, foram submersas em água deionizada durante 24 h, com 3 trocas de água nesse intervalo.

As membranas foram prensadas entre eletrodos de ouro, um deles conectado ao eletrodo de trabalho e o outro ao eletrodo de referência curto circuitado com o contraeletrodo. As medidas foram feitas em potencial de circuito aberto, com amplitude

de 10 mV na faixa de frequência de 1 MHz a 10 mHz no potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 acoplado a um analisador com resposta em frequência NOVA. A condutividade foi determinada em função da resistência das membranas. Essa, por sua vez, foi tomada a partir do valor de impedância na mais alta frequência no eixo real, quando a impedância imaginária é igual a zero.

O cálculo da condutividade (σ) é obtido pela seguinte fórmula:

$$\sigma = \frac{d}{AR} \quad \text{(Equação 25)}$$

Onde d é a espessura da membrana, A é a área entre os eletrodos, equivalente a $2\pi \times 0,76(d + 0,76) \text{ cm}^2$ e R o valor de impedância real da mais alta frequência lido no diagrama de Nyquist.

4.5.5 Ativação das Membranas

Para avaliar a influência do tratamento prévio na condutividade das membranas foi realizado processo de ativação das membranas. Para isso as membranas foram submersas a 80 °C, durante uma hora: em água deionizada, em solução de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ e, novamente, por mais três vezes em água deionizada. Após o processo de ativação, as membranas foram armazenadas em frascos fechados com água deionizada.

4.5.6 Estabilidade Oxidativa

Para avaliação da estabilidade oxidativa das membranas, amostras com dimensões de 0,5 x 2,0 cm foram submersas em 10 mL de solução do reagente Fenton (5 ppm de Fe^{2+} em 3% de H_2O_2) e mantidas sob temperatura ambiente. Ao longo do teste, o aspecto das amostras foi avaliado periodicamente sendo classificado em 3 categorias: membrana intacta, destruída ou dissolvida.

4.5.7 Capacidade de Troca Iônica (IEC)

Foram pesadas aproximadamente 100 mg de amostras das membranas de cada um dos conjuntos e imersas em solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente.

Após 12 horas foram tiradas alíquotas de 10 mL das soluções e tituladas com HCl 0,1 mol.L⁻¹ tendo a fenolftaleína como indicador. Os resultados dessas titulações, feitas em triplicata, foram utilizados para calcular o IEC médio das membranas conforme a seguinte equação:

$$\text{IEC} = \frac{(B-P) \times 0,01 \times 5}{m} \quad \text{(Equação 26)}$$

Onde o IEC é quantificado em meq.g⁻¹, B é o volume de HCl usado para a neutralização de 10 mL da solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, P é o volume de HCl usado para a neutralização de 10 mL da solução de membrana imersa em NaOH 0,1 mol.L⁻¹, 5 é o fator correspondente a proporção de NaOH usado na titulação e m a massa da membrana expressa em gramas.

4.5.8 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As membranas tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas por DMA. Os ensaios foram realizados em um equipamento TA Instruments Q800 com frequência fixa. Os ensaios foram realizados no modo *Dual Screw Film* utilizando filmes com geometria retangular e dimensões aproximadas de 10 × 4 × 0,3 mm, em uma frequência de 1 Hz com amplitude de 0,1%. As medidas foram realizadas em um intervalo de temperatura de -60 a 230 °C.

4.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura das membranas MHAN-1 /120C, MHAN-1/120A, MHAN-2 /60A e MHAN-3 /120C foram analisadas por MEV em um equipamento FEI-Inspect F50 na faixa de 4 a 10 kV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais -CDMF - da Universidade de São Paulo – São Carlos.

4.5.10 Testes de Desempenho em Célula a Combustível (CaC)

Testes de descarga foram realizados para avaliar o desempenho das membranas como trocadoras de próton. Para isso, foram preparados conjuntos membrana-eletródo (MEAs) e obtidas curvas de polarização.

4.5.10.1 Preparo do Conjunto Membrana-Eletródo (MEA)

A preparação dos eletrodos foi feita com a mistura do catalisador (20% platina e 80% carbono, em massa) e solução de 5% Nafion em isopropanol. A solução foi ultrasonificada por 15 minutos e após esse período, o isopropanol foi evaporado lentamente promovendo a incorporação da Nafion ao catalisador de Pt suportado em C. Então, a mistura foi aplicada com pincel sobre a camada difusora de gás (GDL) e, a seguir, o eletródo de difusão de gás foi colocado na estufa por 2 horas, a 80 °C, para secagem da pintura. O ânodo e o cátodo de Pt/C foram preparados com uma distribuição do catalisador igual a 0,5 mgPt.cm⁻² e o conjunto ânodo/membrana/cátodo foi prensado a 50 kgf.cm⁻², a 90 °C, durante 1 minuto. Por fim um espaçador de Teflon, isolando as placas bipolares foi adicionado às PEMFCs, fechadas com um torque de 5 N.m.

4.5.10.2 Curvas de Polarização

A avaliação do desempenho das PEMFCs foi feita através de testes em uma CaC unitária (FC5-1H Eletrocell), equipada com placas bipolares e canais de fluxo do tipo serpentina com área de 4,84 cm⁻². Como combustíveis foram utilizados o hidrogênio no ânodo e oxigênio ou ar no cátodo. Em ambos os casos, os gases foram umidificados ao passar por garrafas contendo água. Os testes foram monitorados por meio de uma estação ETC-500-Eletrocell. Através dessa estação de testes foi feito o controle da vazão dos gases dos eletrodos, mantidos a uma pressão de 2 bar e da temperatura do compartimento de umidificação e da célula. Estes testes foram realizados no laboratório do professor Edson Ticianelli no grupo de eletroquímica do Departamento de Físico-Química da USP – São Carlos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à síntese e à caracterização dos copolímeros e, a partir deles, das membranas obtidas. As membranas com maior estabilidade química tiveram suas condutividades iônicas avaliadas. Após, foram selecionadas as membranas com as melhores propriedades referentes à condutividade, à estabilidade química e térmica, para dar seguimento aos experimentos de desempenho em uma célula a combustível.

5.1 Síntese e Caracterização dos Copolímeros

A composição dos copolímeros (Tabela 4) foi selecionada com o intuito de avaliar a influência dos diferentes monômeros presentes no desempenho das membranas. O monômero 2-hidróxiethylacrilamida (HEA) confere solubilidade em água e a presença das hidroxilas permite a posterior reação com as carbonilas do glutaraldeído resultando na formação de ligações cruzadas entre as cadeias do copolímero, conforme apresentado na Figura 27. O monômero ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico (AMPS) também confere solubilidade em água e apresenta em sua estrutura grupos $-SO_3H$, capazes de participar do transporte de prótons. Diferentemente dos monômeros citados, o estireno e a N-isopropilacrilamida (NIPAM) são responsáveis em conferir um caráter hidrofóbico ao copolímero, importante para a estabilidade dimensional da membrana em meio aquoso. O estireno é um monômero apolar (polaridade de 0,13 D) pouco solúvel em água e a reação de copolimerização foi realizada com um baixo teor de estireno (4% mol). Por sua vez, a NIPAM é um composto mais hidrofóbico do que o AMPS e a HEA, mas ao contrário do estireno, apresenta uma maior solubilidade em água (30,77 g/L), o que permitiu que esse monômero fosse adicionado ao meio reacional em quantidades próximas às dos monômeros hidrofílicos (sistemas HAN-1, HAN-2 e HAN-3).

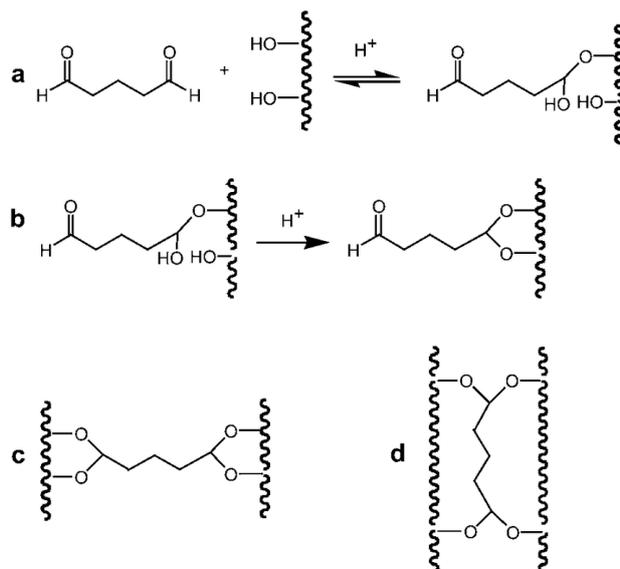
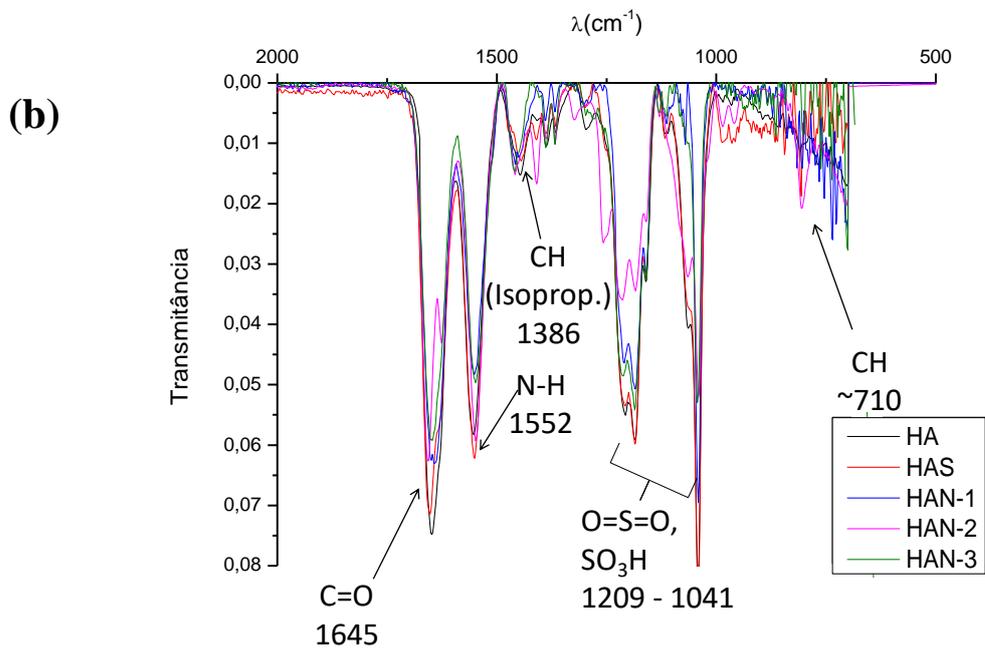
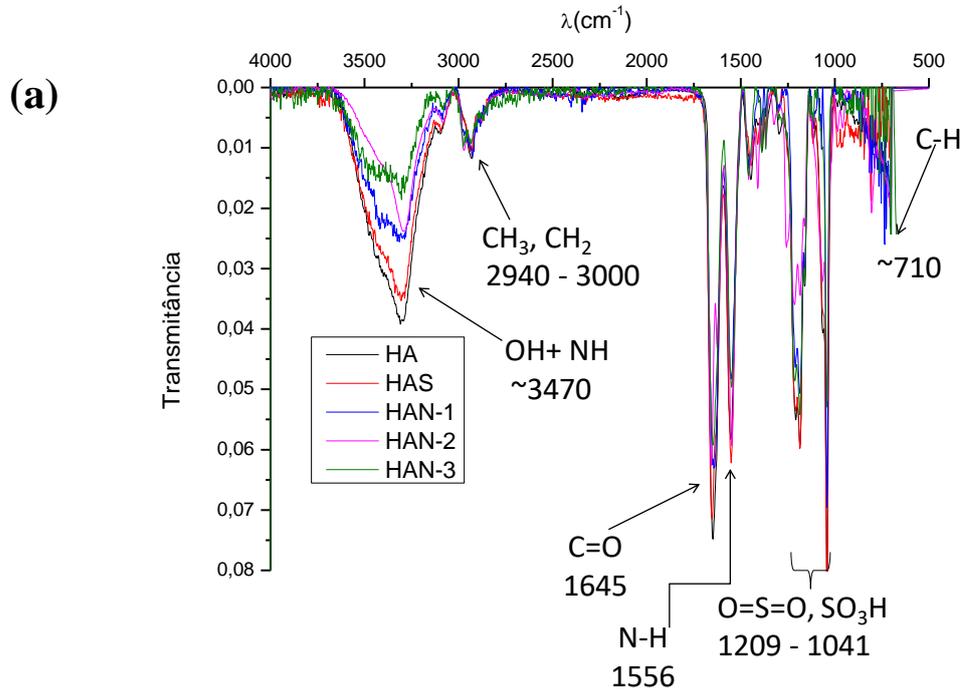


Figura 27 – Mecanismos das reações do glutaraldeído com os grupos hidroxila durante a reticulação (Ref. 106).

A copolimerização foi realizada em meio aquoso, conforme descrito no item 4.2, empregando como sistema catalítico APS/TEMED (0,025 mol% em relação aos monômeros) na temperatura de 40 °C durante 12 h. Todas as reações apresentaram um rendimento gravimétrico superior a 90%.

A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR dos copolímeros sintetizados. Na região abaixo de 1000 cm^{-1} encontram-se as bandas referentes aos estiramentos das ligações C-H fora do plano que para o copolímero HAS se sobrepõem ainda à vibração fora do plano do grupo aromático monossustituído.¹⁰⁷ Na região de 1040 a 1210 cm^{-1} se distingue uma banda estreita e outra larga que caracterizam, respectivamente, a vibração do estiramento assimétrico das ligações O=S=O e dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ do AMPS.¹⁰⁸ Em torno de 1400 cm^{-1} os copolímeros HAN-1, HAN-2 e HAN-3 apresentam bandas devido à vibração dos grupos isopropila e em 1550 cm^{-1} destacam-se, nos espectros, a vibração devido à deformação N-H das amidas secundárias NHCO das acrilamidas.¹⁰⁹ Em 1640 cm^{-1} ocorre a banda de estiramento da carbonila dos monômeros de acrilamida. Próximo a 2940 cm^{-1} , todos os copolímeros apresentam o sinal dos estiramentos assimétricos de CH_3 dos grupos metílicos (AMPS + HEA). Além disso, o espectro do copolímero HAS apresenta em 2848 e 2922 cm^{-1} os estiramentos simétricos e assimétricos dos metilenos do estireno e os copolímeros HAN-1, HAN-2 e HAN-3 apresentam os estiramentos assimétricos de CH_3 provenientes da NIPAM (2970 cm^{-1}). Por fim, na região acima de

3300 cm^{-1} ocorre uma banda larga que é atribuída às vibrações dos estiramentos das ligações N-H, das acrilamidas, sobrepostos com os da ligação O-H proveniente da HEA.



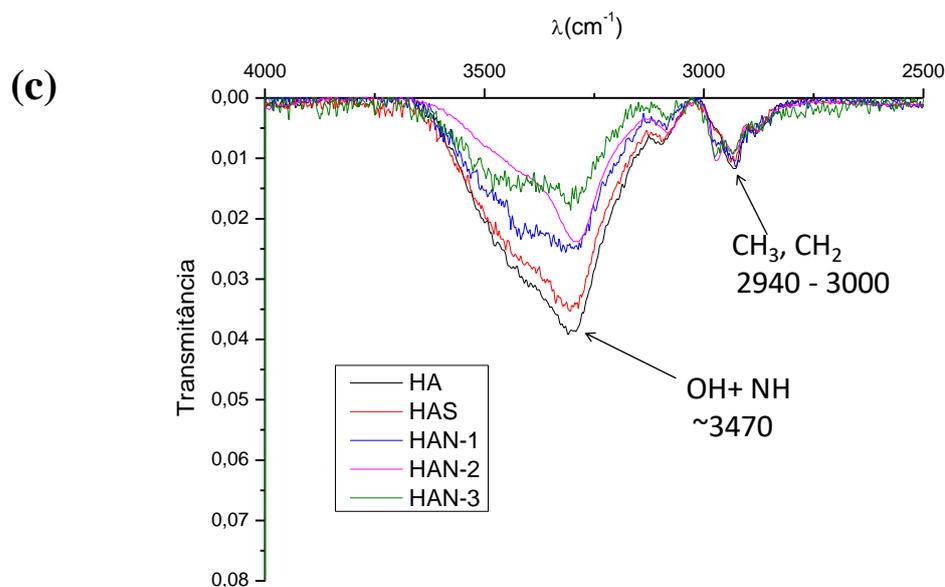


Figura 28 – (a) Espectros de IV dos copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3 com ampliação das regiões de 500-2000 cm^{-1} (b) e 2500-4000 cm^{-1} (c).

Após precipitação e secagem, os copolímeros foram caracterizados por espectroscopia de ^1H -RMN para determinação da composição molar. Os espectros dos copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3 são mostrados na Figura 29. Todos os espectros apresentam um singlete proveniente dos hidrogênios metílicos da unidade monomérica do AMPS em 1,36 ppm. Em 3,2 ppm há uma sobreposição entre os sinais dos hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2$) adjacente ao grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ do AMPS e ao grupo amida da HEA. A 3,6 ppm aparece o sinal do CH_2 vizinho ao grupo hidroxila da HEA. Além desses sinais comuns a todos os copolímeros, o copolímero HAS apresenta a 7,55 ppm o sinal característico dos hidrogênios aromáticos do estireno. Os espectros para HAN-1, HAN-2 e HAN-3 apresentam ainda outros dois sinais a 1,33 e 3,8 ppm referentes, respectivamente, a presença dos hidrogênios metílicos ($\text{N}-\text{CH}_3$) e metínico (CH) ligado à amida, ambos da NIPAM.

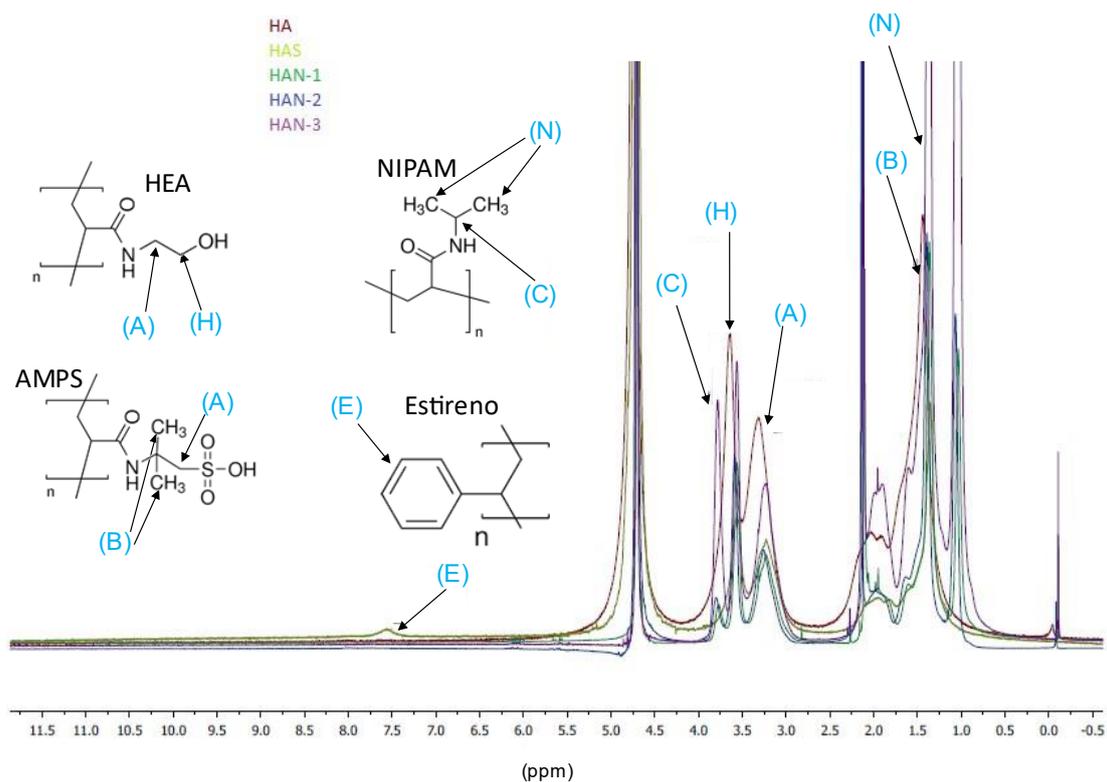


Figura 29 – Espectros de RMN dos copolímeros (D₂O, 400 MHz).

Através da integração dos sinais atribuídos aos monômeros por ¹H-RMN, foi determinada a composição dos copolímeros. Tomando como referência o sinal a 3,6 ppm, foi feito o cálculo da proporção de HEA incorporado aos produtos, usando a seguinte relação:

$$\text{Teor de HEA} = \frac{H/2}{T} \times 100 \quad \text{(Equação 27)}$$

Onde:

H = a área dos sinais de hidrogênio a 3,6 ppm, referentes ao CH₂-O da HEA

T = Somatório das áreas dos hidrogênios dos monômeros

O conteúdo de AMPS presente nos copolímeros foi obtido utilizando-se a área do sinal a 3,2 ppm na equação apresentada a seguir:

$$\text{Teor de AMPS} = \frac{(A-H)/2}{T} \times 100 \quad \text{(Equação 28)}$$

Onde:

A = a área dos sinais de hidrogênio a 3,2 ppm, referentes a CH₂-SO₃H do AMPS e CH₂-NHCO da HEA

H = a área dos sinais de hidrogênio a 3,6 ppm, referentes a CH₂-O da HEA

T = Somatório das áreas dos hidrogênios dos monômeros

De maneira análoga, foram determinados os teores de estireno e NIPAM presente nos copolímeros, por meio das seguintes equações:

$$\text{Teor de Estireno} = \frac{(E/5)}{T} \times 100 \quad \text{(Equação 29)}$$

Onde:

E = a área dos sinais de hidrogênio a 7,5 ppm, referentes aos hidrogênios aromáticos do estireno

T = Somatório das áreas dos hidrogênios dos monômeros

$$\text{Teor de NIPAM} = \frac{(N/6)}{T} \times 100 \quad \text{(Equação 30)}$$

Onde:

N = a área dos sinais de hidrogênio a 1,33 ppm, referentes aos hidrogênios metílicos da NIPAM

T = Somatório das áreas dos hidrogênios dos monômeros

Com as proporções molares obtidas aplicando essas equações, foram determinadas a composição dos copolímeros, apresentadas na Tabela 5, juntamente o teor de monômeros adicionado em cada reação.

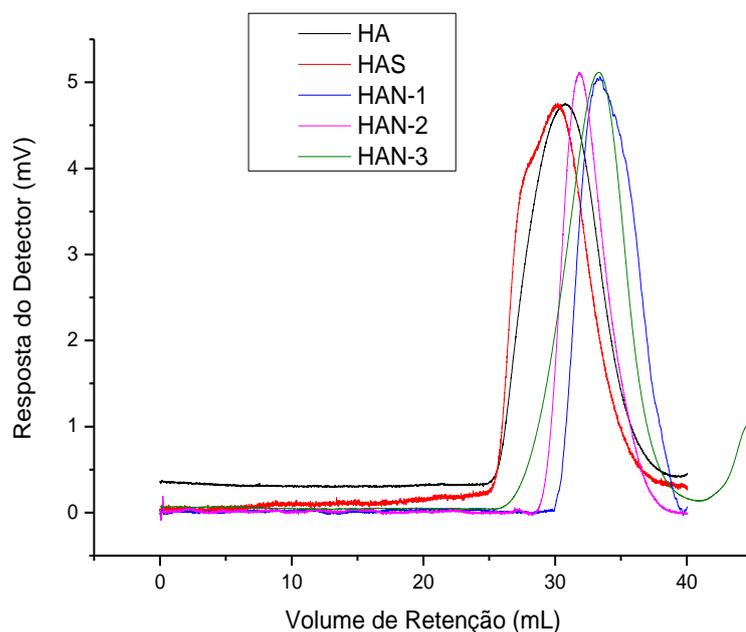
Para todos os copolímeros observou-se que o percentual final de HEA foi superior ao da composição inicial e o de AMPS, conseqüentemente, inferior ao adicionado, indicando que o monômero HEA é mais reativo. Apesar da copolimerização do HAS ter

vido conduzida em meio heterogêneo, foi observada a presença de estireno no copolímero, ainda que em teor inferior ao adicionado. A polimerização via emulsão, que pelo uso de surfactantes permitiria adicionar maiores quantidades de estireno, não apresentou bons resultados em testes preliminares. No caso dos copolímeros HAN-1, HAN-2 e HAN-3 houve uma grande redução na incorporação de AMPS (o teor final foi próximo da metade do adicionado) na presença da NIPAM, cujo percentual adicionado foi próximo ao incorporado na estrutura dos produtos.

Tabela 5. Percentual de monômeros adicionados x teor, calculado por ¹H-RMN, de monômeros incorporados aos copolímeros.

| Copolímero | Teor de HEA (% em mol) | | Teor de AMPS (% em mol) | | Teor de Estireno (% em mol) | | Teor de NIPAM (% em mol) | |
|------------|---------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| | Adicionado na reação | Calculado (¹ H-RMN) | Adicionado na reação | Calculado (¹ H-RMN) | Adicionado na reação | Calculado (¹ H-RMN) | Adicionado na reação | Calculado (¹ H-RMN) |
| HA | 73 | 81 | 27 | 19 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| HAS | 66 | 77 | 27 | 19 | 7 | 4 | 0 | 0 |
| HAN-1 | 48 | 57 | 27 | 16 | 0 | 0 | 25 | 27 |
| HAN-2 | 44 | 49 | 12 | 5 | 0 | 0 | 44 | 46 |
| HAN-3 | 24 | 30 | 27 | 17 | 0 | 0 | 49 | 53 |

Os copolímeros foram caracterizados por SEC, como mostra a Figura 30. O cromatograma da amostra HA apresentou um perfil monomodal e uma massa molar ponderal média (M_w) de $1,85 \cdot 10^6$ Da e dispersidade de 2,8. No caso do copolímero HAS, o perfil bimodal da curva de SEC se deve ao fato da reação ser heterogênea e a grande diferença de reatividade do monômero estireno em relação aos monômeros acrilâmidas HEA e AMPS. As massas molares e as dispersidades dos outros copolímeros são mostradas na Tabela 6. Deve-se levar em conta que as massas molares obtidas por SEC não são valores absolutos, tendo em vista que são calculadas por comparação com os padrões de poli(óxido de etileno) utilizados na calibração do equipamento. O alto valor de massa molar obtido (todas na ordem de 10^6 Da) deve-se a baixa concentração de iniciador empregada (0,025mol%) e as dispersidades maiores que dois servem como indicativo da extensão das reações de copolimerização, como no caso dos copolímeros HAN, que apresentaram valores de dispersidade elevados, devido a diferente reatividade dos monômeros.



2

Figura 30 – Cromatogramas de SEC dos copolímeros ($\text{NaNO}_3(\text{aq})$ $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Tabela 6. Dados obtidos dos cromatogramas de SEC dos copolímeros.

| Copolímero | Mw (Da) | Đ (Mw/ Mn) |
|-------------------|----------------------|-------------------|
| HA | 1,85.10 ⁶ | 2,8 |
| HAS | 1,96.10 ⁶ | 2,2 |
| HAN-1 | 1,83.10 ⁶ | 3,7 |
| HAN-2 | 1,79.10 ⁶ | 4,9 |
| HAN-3 | 7,59.10 ⁶ | 4,7 |

Na Figura 31 são apresentados os termogramas dos copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3, sintetizados nesse trabalho. Conforme os resultados, a primeira perda de massa ocorre até cerca de 290 °C correspondendo à evaporação de umidade e compostos voláteis. Em estudos com o PAMPS, a decomposição dos grupos -SO₃H da cadeia polimérica ocorre próximo a essa temperatura, após a etapa de perda dos componentes voláteis¹⁰⁸. Nesse intervalo inicial observou-se também uma perda de massa maior para os copolímeros contendo NIPAM, indicando que a decomposição das cadeias poliméricas derivadas desse monômero iniciam nessa faixa (um pouco abaixo de 300 °C), corroborando com os resultados da literatura para a PNIPAM¹¹⁰. A partir de 290 até 400 °C, todos os copolímeros apresentaram outra etapa de perda de massa. Segundo a literatura, esse intervalo envolve a perda das hidroxilas pendentes da HEA¹¹¹ e degradação das cadeias derivadas do AMPS¹⁰⁸ e da NIPAM¹¹⁰. Nessa etapa, que se estende até cerca de 600 °C, os copolímeros apresentaram a maior perda de massa (entre 50 e 60% em peso) referente à decomposição das cadeias carbônicas. Isso seria resultado das altas massas molares obtidas para os copolímeros. Por fim, todas as amostras apresentaram mais uma etapa de perda até 1000 °C, com resíduos entre 2 e 12%, provavelmente decorrentes da decomposição de óxidos inorgânicos

Na Tabela 7 são apresentadas as temperaturas de degradação inicial (T_{onset}), de taxa de degradação máxima (T_{peak}) e a perda de massa de cada processo de degradação dos copolímeros.

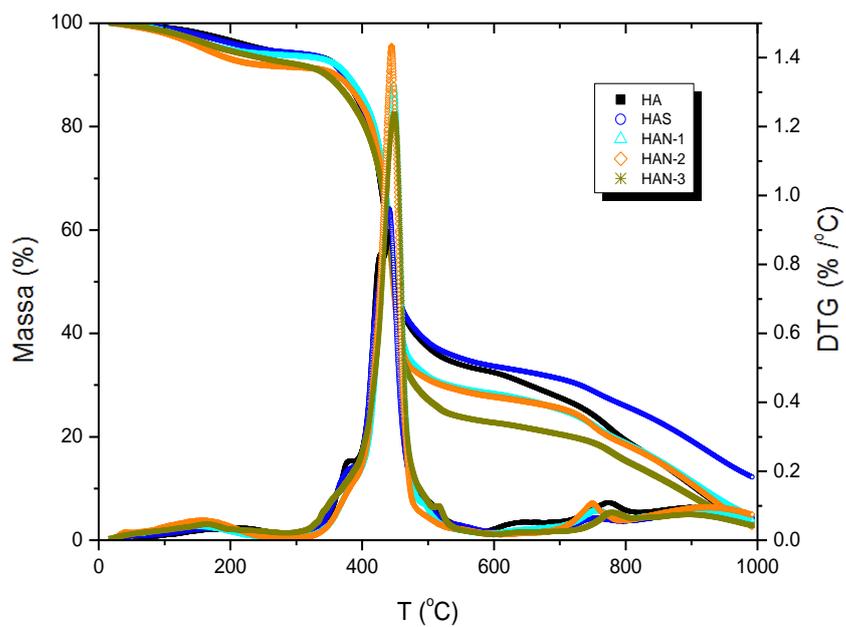


Fig. 31 – Curvas de TGA e DTG dos copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3

Tabela 7 - Dados obtidos dos termogramas dos copolímeros.

| Sistema | HA | HAS | HAN-1 | HAN-2 | HAN-3 |
|----------------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| T _{onset} / | 140,32°C/ | 112,71°C/ | 88,90 °C/ | 91,49 °C/ | 96,34 °C/ |
| T _{peak} / | 212,81°C/ | 171,00 °C/ | 159,30 °C/ | 139,24 °C/ | 165,98 °C/ |
| percentual de perda | (5,807%) | (5,648%) | (7,795%) | (7,285%) | (7,517%) |
| T _{onset} / | 344,71°C/ | 342,56 °C/ | 349,25 °C/ | 356,54 °C/ | 356,29 °C/ |
| T _{peak} / | 379,98 °C/ | 376,60 °C/ | 383,32 °C/ | 385,62 °C/ | 377,73 °C/ |
| percentual de perda | (9,834%) | (9,518%) | (7,172%) | (7,579%) | (10,79%) |
| T _{onset} / | 397,17 °C/ | 401,63 °C/ | 417,80 °C/ | 418,51°C/ | 472,50 °C/ |
| T _{peak} / | 441,96 °C/ | 441,18 °C/ | 443,95 °C/ | 447,64 °C/ | 451,71°C/ |
| percentual de perda | (51,95%) | (51,18%) | (56,70%) | (58,18%) | (59,00%) |
| T _{onset} / | 723,03°C/ | 713,01°C/ | 717,01°C/ | 708,05 °C/ | 738,32 °C/ |
| T _{peak} / | 771,60 °C/ | 760,88 °C/ | 781,27 °C/ | 758,52 °C/ | 777,44 °C/ |
| percentual de perda | (29,58%) | (21,44%) | (25,15%) | (23,64%) | (19,89%) |
| Resíduo | 2,802% | 12,20% | 2, 630% | 3,490% | 2,879% |

Conclusão Parcial

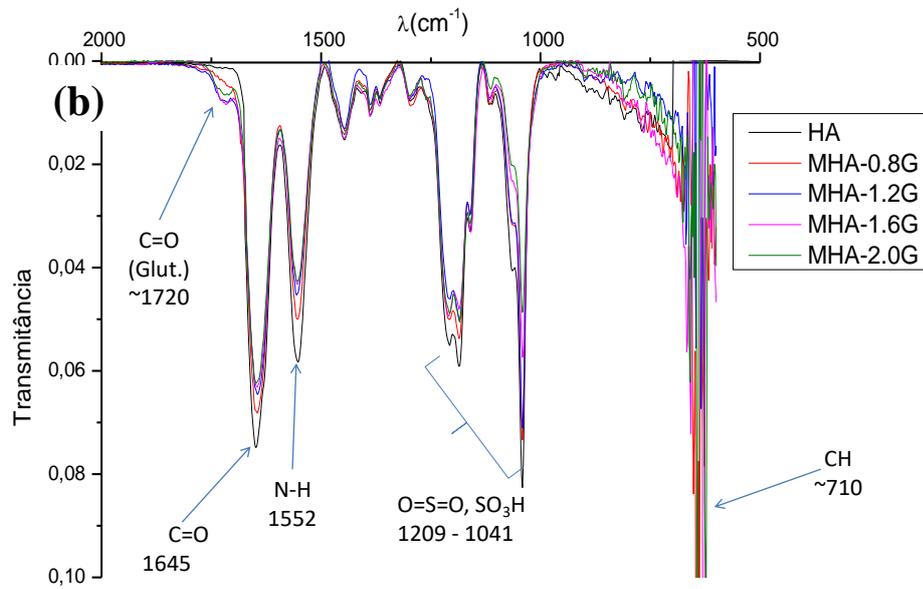
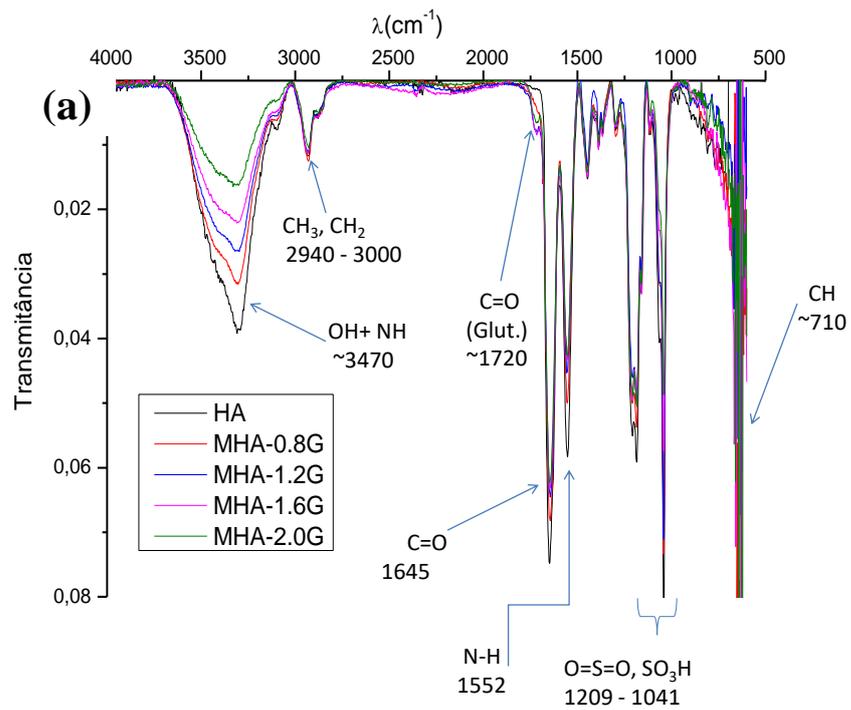
Por meio de reações de polimerização radicalar foram preparados copolímeros formados por monômeros de HEA, AMPS, estireno (HAS) ou NIPAM (HAN-1, HAN-2 e HAN-3). Os copolímeros obtidos foram liofilizados e caracterizados por IV, ¹H-RMN e SEC. Como principais informações, as análises permitiram identificar os principais grupos funcionais e os percentuais de monômeros incorporados a cada um dos copolímeros, que de modo geral apresentaram alta massa molar. Pelas análises de TGA observou-se que até cerca de 300 °C os copolímeros HA, HAS e HAN-1 apresentaram relativa estabilidade, tendo apenas perdas de umidade e componentes voláteis.

5.2. Síntese e Caracterização das Membranas

5.2.1 – Síntese e Caracterização Estrutural

Os copolímeros foram reticulados com glutaraldeído em meio aquoso sob aquecimento em estufa por 6 h, com formação de filme por evaporação do solvente, para a obtenção das membranas. Para os conjuntos de membranas preparados com os copolímeros HA e HAS (conjuntos MHA e MHAS) os filmes foram reticulados com quatro diferentes teores de glutaraldeído, na temperatura de 120 °C. Após avaliação dos resultados desses grupos, os teores intermediários de glutaraldeído foram escolhidos para a preparação das membranas derivadas dos copolímeros HAN-1 e HAN-2. (MHAN-1 e MNHAN-2, respectivamente). Adicionalmente, para esses sistemas foi investigado o efeito da variação das condições de cura dos filmes. O efeito da temperatura empregada na reticulação, 60 ou 120 °C, e do tratamento ácido dos copolímeros nas propriedades químicas, mecânicas e na condutividade das membranas produzidas foram avaliados. Entre as formulações testadas para as membranas MHAN-2, apresentadas na Tabela 4, as amostras MHAN-2/1.2G-60C e MHAN-2/1.2G-120C não apresentaram boa formação de filme e, por isso, não puderam ser avaliadas. Por fim, para as membranas obtidas a partir do copolímero HAN-3 (conjunto MHAN-3) foram selecionados como parâmetros de cura: os teores de 1,2 e 1,6 mL de glutaraldeído, o uso do ácido apenas como catalisador e a temperatura de 120 °C durante a reticulação.

Inicialmente as membranas MHA, MHAS e MHAN-1 (a qual apresenta os mesmos componentes dos conjuntos MHAN-2 e MHAN-3) foram caracterizadas através da espectroscopia de IV como apresentado na Figura 32 para o grupo MHA com diferentes teores de glutaraldeído. De modo geral, as membranas apresentaram as mesmas bandas de vibração correspondentes aos grupos funcionais presentes nos copolímeros de origem, além das modificações decorrentes da presença do agente reticulante (glutaraldeído). Como mostrado no espectro ampliado na Figura 32 (b), as membranas apresentam uma banda, por volta de 1720 cm^{-1} , não observada nos copolímeros, que pode ser atribuída ao grupo CHO, referente à presença de glutaraldeído remanescente da reticulação. Na região final de 3500 cm^{-1} pode-se verificar a diminuição da intensidade do sinal referente ao grupo -OH com o aumento do teor de glutaraldeído, indicando a ocorrência da reação de cura. O mesmo comportamento se repetiu nos espectros dos outros conjuntos de membranas (ver anexos).



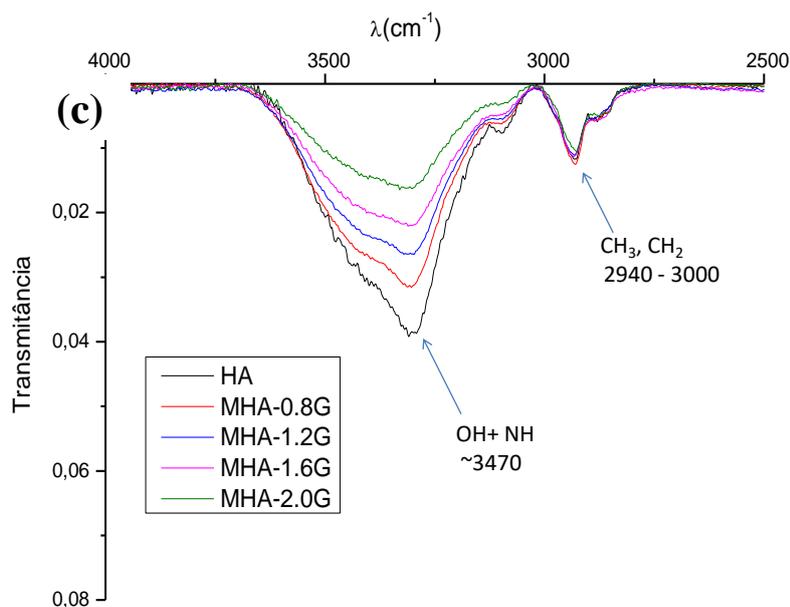
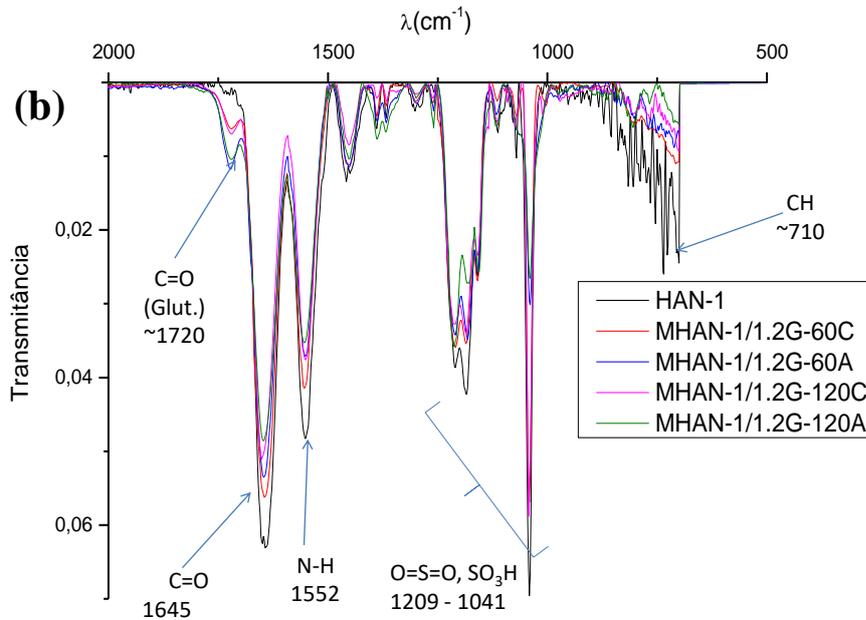
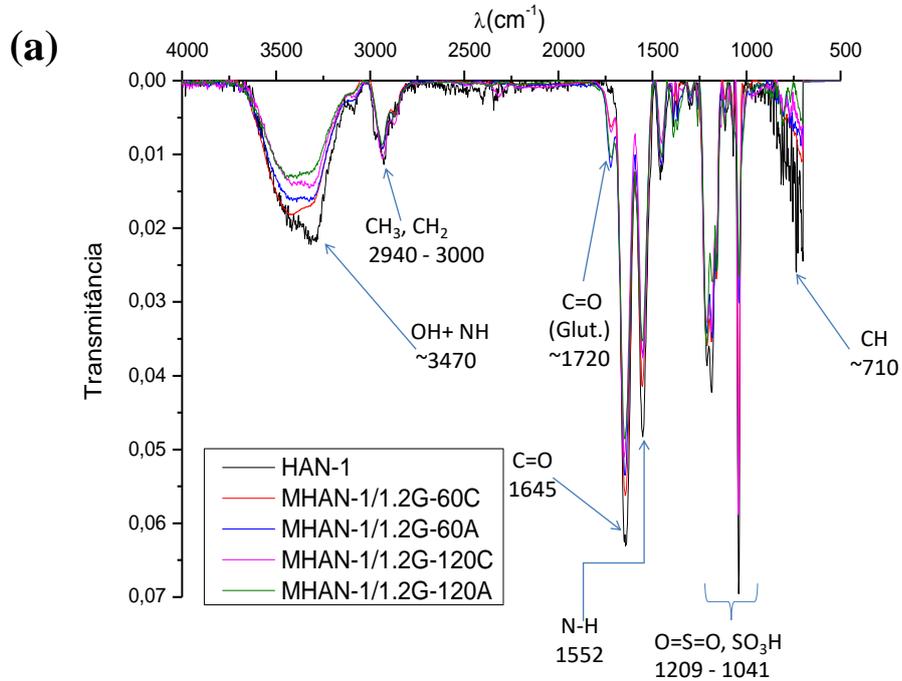


Figura 32 –Espectros de IV (ATR) das membranas do conjunto MHA (a) ampliação das regiões de 500-2000 cm^{-1} (b) e 2500-4000 cm^{-1} (c).

Na Figura 33 são apresentados os espectros das membranas (MHAN-1 reticulado com 1,2 mL de glutaraldeído) submetidas a diferentes procedimentos em relação a utilização do ácido clorídrico antes da reticulação e a diferentes temperaturas de reação, 60 ou 120 °C. Além das bandas características do copolímero, pode ser observada a diminuição da banda referente às hidroxilas para as membranas expostas ao tratamento ácido (MHAN-A) em comparação com aquelas em que o ácido foi usado apenas como catalisador (MHAN-C). Durante a reticulação¹⁰⁶, as carbonilas do glutaraldeído podem reagir com duas ou até quatro hidroxilas do polímero levando a formação de um hemiacetal ou acetal, respectivamente, como mostra a Figura 27. Além disso, a presença do ácido pode favorecer reações de esterificação diminuindo o número de hidroxilas nos copolímeros e, conseqüentemente, levando a uma menor absorção de água. Da mesma forma, a reticulação realizada em maior temperatura (120 °C) também favorece a formação das ligações cruzadas. Conseqüentemente, o aumento da temperatura de reação de 60 para 120 °C também resultou na redução do sinal das hidroxilas. Outra característica dos espectros desse conjunto foi que as membranas expostas 24 h ao tratamento ácido (MHAN-A) indicaram maior presença de grupo CHO não reagido do glutaraldeído (maior intensidade da banda a 1720 cm^{-1}). Entretanto, as membranas apresentaram

características de maior reticulação (menor inchamento, como será mostrado posteriormente) provavelmente devido às reações de eterificação envolvendo as hidroxilas da HEA, que ocorreria em maior extensão durante o tratamento ácido assim como com o aumento da temperatura de cura.



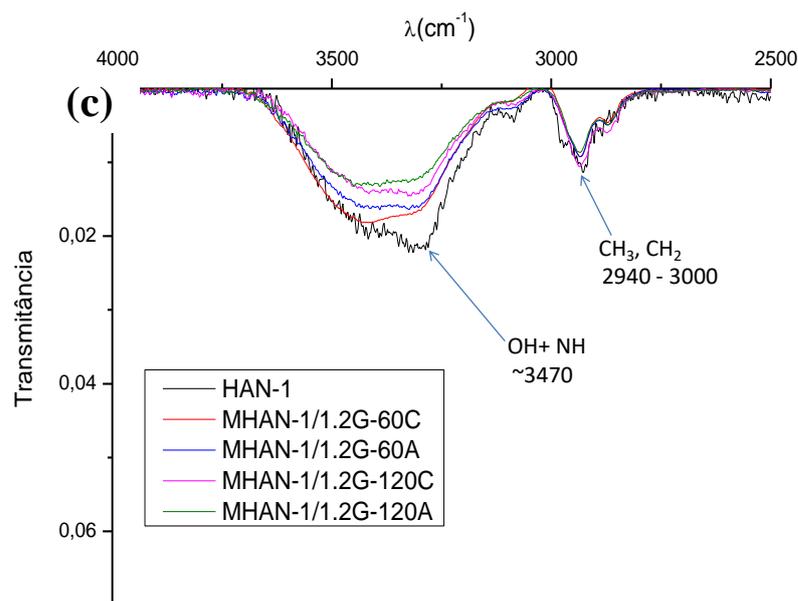


Figura 33 – (a) Espectros de IV (ATR) das membranas do conjunto MHAN-1 reticuladas com 1,2 mL de glutaraldeído ampliação das regiões de 500-2000 cm⁻¹ (b) e 2500-4000 cm⁻¹ (c).

Na Figura 34 são mostrados os espectros de IV das membranas MHA, MHAS e MHAN-1 (que apresenta os mesmos componentes da MHAN-2 e MHAN-3) reticuladas com o mesmo teor de glutaraldeído e nas mesmas condições reacionais. Como principal diferença entre os conjuntos observa-se a diminuição da intensidade do sinal dos grupos hidroxila devido a presença dos componentes hidrofóbicos, para a membrana MHAS e, principalmente, para a MHAN-1/1.2G-120C que, além disso, apresenta menor teor de HEA incorporado (Tabela 5). Os demais espectros são apresentados nos anexos.

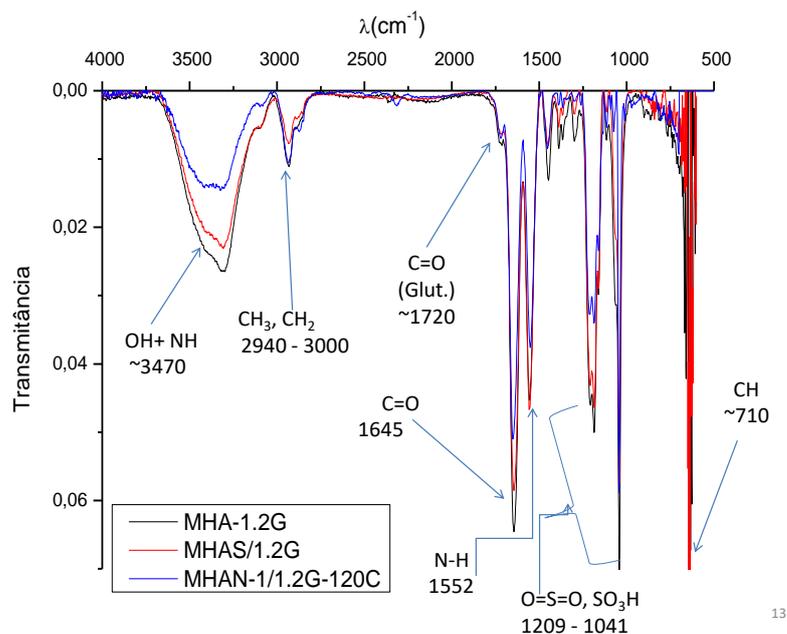


Figura 34 – Espectros de IV (ATR) das membranas dos conjuntos MHA, MHAS e MHAN-1 reticuladas com 1,2 mL de glutaraldeído.

A partir da caracterização dos copolímeros e das análises de IV, após a reticulação com glutaraldeído, foram idealizadas as estruturas das membranas. Na Figura 35 é mostrada o esquema proposto das redes poliméricas tridimensionais contendo terminações com grupos condutores de prótons, pontos de entrelaçamento entre as hidroxilas derivadas da HEA e para as membranas dos grupos MHAS, MHAN-1, MHAN-2 e MHAN-3 os segmentos mais hidrofóbicos: estireno (MHAS) e NIPAM (MHAN-1, MHAN-2 e MHAN-3).

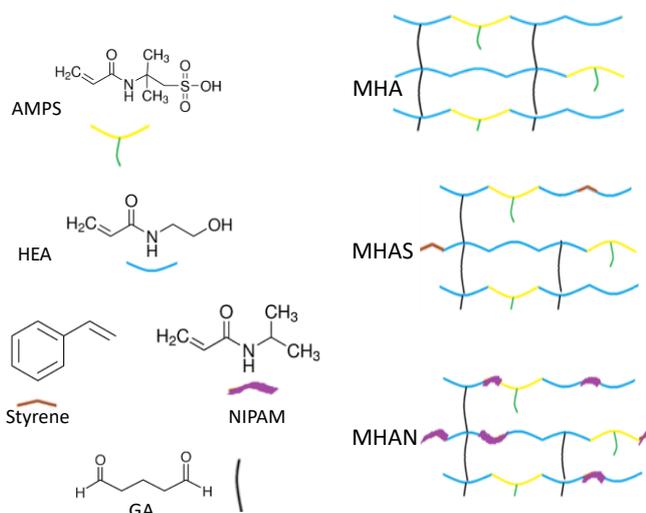


Figura 35 – Esquemática das membranas obtidas: MHA, MHAS e MHAN.

5.2.2 Grau de Inchamento

O processo de absorção de água influencia de modo determinante o desempenho de membranas trocadoras de prótons (PEMs). Embora a presença de água seja fundamental para o transporte iônico, um inchamento excessivo pode comprometer a estabilidade da membrana, levando até mesmo a sua decomposição no ambiente aquoso das CACs.

Os resultados do grau de inchamento são mostrados na Tabela 8. Não foi possível determinar o grau de inchamento das membranas do grupo MHA e as membranas MHAS/0.8G e MHAS2.0G. As amostras com um menor teor de glutaraldeído (0.8G) se dissolveram rapidamente em contato com a água devido a um baixo grau de reticulação. As amostras MHA2.0G e MHAS2.0G mostraram-se bastante quebradiças após a secagem prévia ao teste e acabaram rompendo. Provavelmente a presença da água levou a expansão de fissuras formadas durante a secagem. Os filmes MHAS1.2G e MHAS1.6G foram avaliados após 24 h de imersão, contudo mostraram grau de inchamento bastante elevado. O comportamento das membranas da série MHA e MHAS é decorrente da presença do AMPS em suas estruturas (cerca de 20% em mol) conferindo às membranas um caráter altamente hidrofílico, tendo em vista que esse monômero é comumente usado na preparação de materiais superabsorventes^{112, 113}.

As membranas MHAN-1, MHAN-2 e MHAN-3 foram preparadas com os teores de agente reticulante das amostras de melhor resultado dentre o grupo MHAS, ou seja, 1.2G e 1.6G. Para esses grupos é observado que o grau de inchamento diminui à medida que aumenta o teor de glutaraldeído usado na formulação, comparando amostras preparadas sob as mesmas condições (temperatura e tratamento do copolímero). Esse resultado é decorrente de um maior número de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, o que diminui a permeabilidade da membrana e, conseqüentemente, seu inchamento em água.

Considerando os diferentes tratamentos ácidos realizados no processo de cura das membranas MHAN, é observado que as amostras nas quais o copolímero foi solubilizado em solução ácida 10% (MHAN-A) apresentaram menor inchamento comparado com aquelas em que o ácido foi adicionado no início da reação de cura (MHAN-C), com o mesmo teor de reticulante e temperatura. Como já discutido, as reações de eterificação envolvendo as hidroxilas dos segmentos HEA nos copolímeros

durante o tratamento ácido também podem levar à formação de ligações cruzadas, resultando em uma menor absorção de água.

Tabela 8. Grau de Inchamento em Água.

| Membranas | I (%) |
|------------------|--------------|
| MHAS/1.2G | 1300 |
| MHAS/1.6G | 1000 |
| MHAS/2.0G | # |
| MHAN-1/1.2G-60C | 708 |
| MHAN-1/1.2G-60A | 614 |
| MHAN-1/1.2G-120C | 398 |
| MHAN-1/1.2G-120A | 376 |
| MHAN-1/1.6G-60C | 463 |
| MHAN-1/1.6G-60A | 412 |
| MHAN-1/1.6G-120C | 181 |
| MHAN-1/1.6G-120A | 110 |
| MHAN-2/1.2G-60A | 202 |
| MHAN-2/1.2G-120A | 76 |
| MHAN-2/1.6G-60C | 250 |
| MHAN-2/1.6G-60A | 100 |
| MHAN-2/1.6G-120C | 83 |
| MHAN-2/1.6G-120A | 30 |
| MHAN-3/1.2G-120C | 496 |
| MHAN-3/1.6G-120C | 423 |
| Nafion | 20 |

Por fim, o aumento da temperatura de cura dos filmes na estufa também se mostrou capaz de reduzir o grau de inchamento observado. Dentro de um mesmo grupo e mantidos os mesmos teores de ácido e agente reticulante, o uso da temperatura de cura mais alta (120 °C) favoreceu a reticulação reduzindo a tendência das membranas em absorver água.

Comparando as membranas MHA (compostas somente por unidades HEA e AMPS) com as membranas MHAS, às quais foi adicionada uma pequena proporção do componente hidrofóbico (4% em mol de estireno), as membranas MHAN-1 apresentaram uma redução considerável no grau de inchamento. Para esse sistema, a proporção de monômeros hidrofóbicos (27% em mol de NIPAM) já é superior à de monômeros hidrofílicos (16% em mol de AMPS). Corroborando com essa tendência, o sistema MHAN-2, com um teor ainda maior de NIPAM (46% em mol) apresentou os menores valores de grau de inchamento. Entretanto, as membranas MHAN-3 formuladas com um conteúdo ainda maior de NIPAM (53% em mol) tiveram maior inchamento comparadas a membranas análogas dos conjuntos MHAN-1 e MHAN-2. Esse comportamento está relacionado ao conteúdo de HEA nessas membranas (30% em mol), o menor entre todos os conjuntos. Um baixo teor de HEA representa um menor número de pontos de reticulação, resultando em um maior inchamento. Comparativamente, a membrana Nafion-117 devido à presença das cadeias fluorocarbônicas apresenta inchamento ainda menor, 20,12% conforme a literatura¹¹⁴.

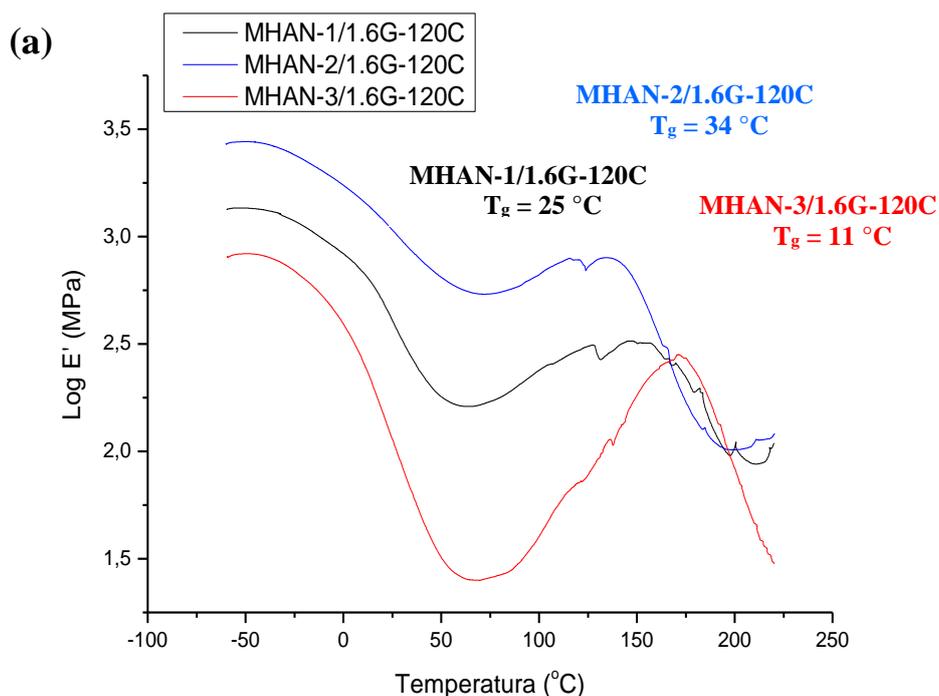
5.2.3 Análise Dinâmico-Mecânica

As propriedades mecânicas das membranas do conjunto MHAN foram analisadas por DMA. Na Figura 36(a), é apresentada a variação do módulo de armazenamento (E') das as membranas reticuladas com 1,6 mL de glutaraldeído a 120 °C. Todas apresentaram o mesmo comportamento em função da temperatura. A região vítrea em temperaturas inferiores a -30°C, com módulos na ordem de 10^9 Pa, a região de transição vítrea de -30 a 60 °C, caracterizada por uma queda de E' . Entretanto, ao invés de ocorrer a região do platô elástico, típico de material reticulado, ocorre um aumento de E' a partir de 60 °C, o que pode estar relacionado a um processo de cura, que está ocorrendo durante a realização da análise. Comparando as membranas entre si, a membrana MHAN-2, com menor teor do componente mais hidrofílico (AMPS), apresenta maior módulo E' em toda a faixa de temperatura analisada, o que está em acordo com o grau de inchamento.

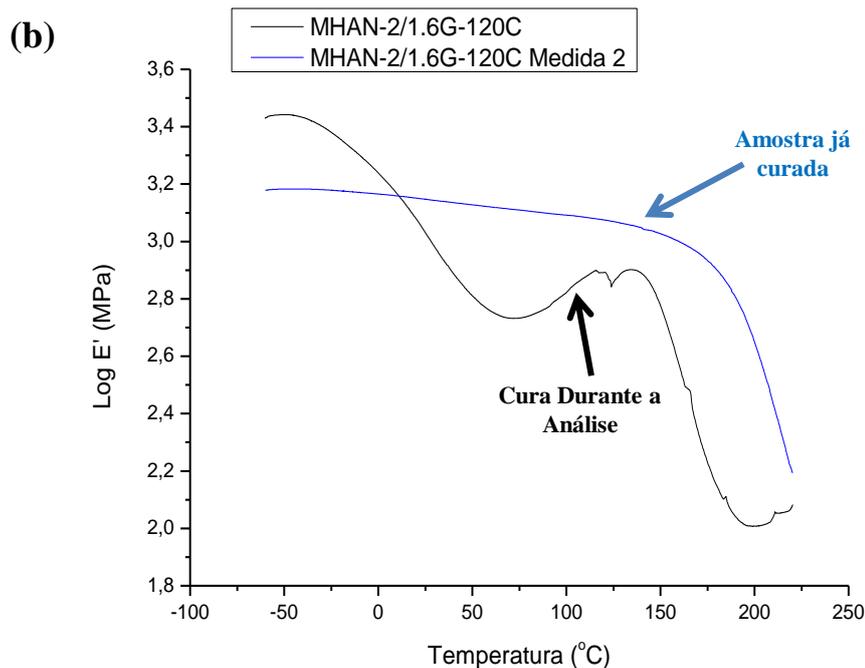
A partir dos valores de módulo de perda (E'') é possível determinar o valor de T_g da membrana reticulada pelo valor máximo de E'' de transição vítrea. O maior valor de T_g (34 °C) foi obtido para a MHAN-2, seguido pelo MHAN-1 (25 °C) e o menor para MHAN-3 (11 °C), o que confirma o maior grau de reticulação da MHAN-2.

Na Figura 36(b) é mostrada a sobreposição de duas medidas de DMA para a membrana MHAN-2/1.6G-120C, realizadas consecutivamente. A membrana foi submetida à análise de DMA, de -60 a 230 °C, deixada em repouso resfriando até temperatura ambiente e novamente analisada. No comparativo se conclui que durante a segunda medida não se observa a etapa atribuídas à cura da membrana (aumento de E'), indicando a completa reticulação do material e a região vítrea se estende até temperaturas superiores a 170°C.

Como apresentado na Figura S3 (em anexo), membranas preparadas com um mesmo copolímero apresentaram maior módulo E' com o aumento do teor de glutaraldeído, da temperatura de cura e quando submetidas a etapa de tratamento ácido. Como já discutido anteriormente, esses parâmetros favorecem a reticulação dos copolímeros e resultariam em um maior módulo de armazenamento, como verificado.



16



15

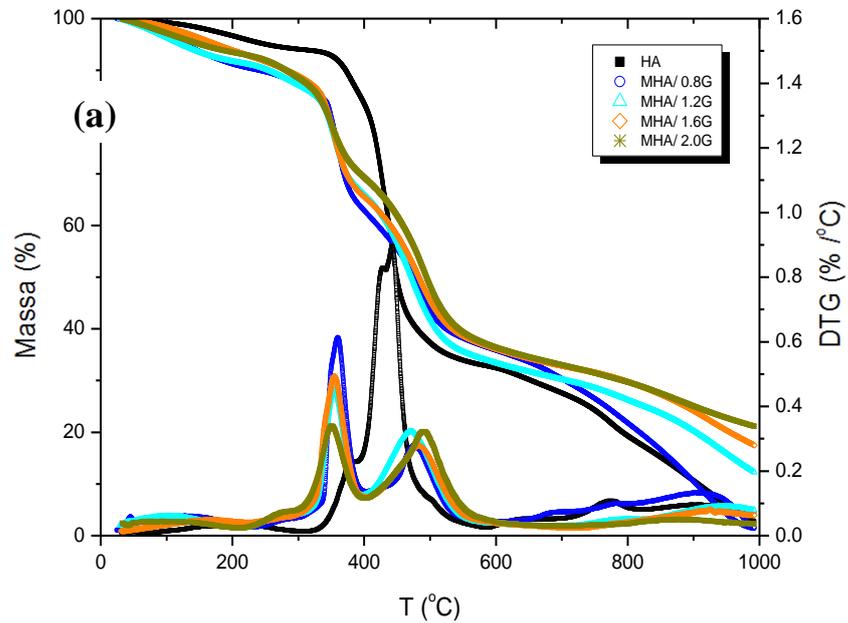
Figura 36 – Análises de DMA das membranas MHAN: módulo de armazenamento das membranas MHAN reticuladas com 1,6 mL de glutaraldeído, sob catálise ácida à 120°C (a); (b); sobreposição das curvas de módulo de armazenamento para duas análises consecutivas da membrana MHAN-2 /1.6G-120C.

5.2.4 Degradação Térmica

A degradação térmica das membranas foi avaliada por análise termogravimétrica após armazenamento em dessecador por uma semana.

Os termogramas das membranas reticuladas com glutaraldeído apresentaram uma etapa inicial de perda de umidade e voláteis, em geral até 200 °C, conforme mostrado na Figura 37(a), para o sistema MHA. As membranas reticuladas com maior teor de glutaraldeído apresentaram menor perda de massa, possivelmente devido a um aumento na reticulação, resultando em sistemas mais hidrofóbicos e, conseqüentemente, com menor presença de umidade. Uma segunda etapa de degradação ocorre até próximo de 300 °C e T_{onset} entre 240-260 °C para a maioria das membranas. Essa decomposição, não observada nos termogramas dos copolímeros, pode ser atribuída efetivamente à degradação das ligações acetal formadas pela reação com o agente reticulante e os grupos hidroxila. Em geral, a reticulação resultou em certa redução na estabilidade térmica, visto que as membranas apresentaram mais estágios de perda de massa em menores

temperaturas comparado aos copolímeros. Entretanto, esse processo de degradação ocorre acima da faixa operacional de temperaturas da maioria das PEMFCs¹⁸. Para as membranas MHAN-1, MHAN-2 (Figura 37(b)) e MHAN-3 no segundo intervalo de decomposição se inicia também a degradação de segmentos derivados da NIPAM. Posteriormente, todas as membranas apresentaram, de modo semelhante, uma decomposição até próximo de 400 °C, possivelmente envolvendo a degradação de parte das cadeias do AMPS, NIPAM e de grupos derivados da HEA. Por fim, se observa a decomposição de óxidos inorgânicos de enxofre em torno de 800 °C.



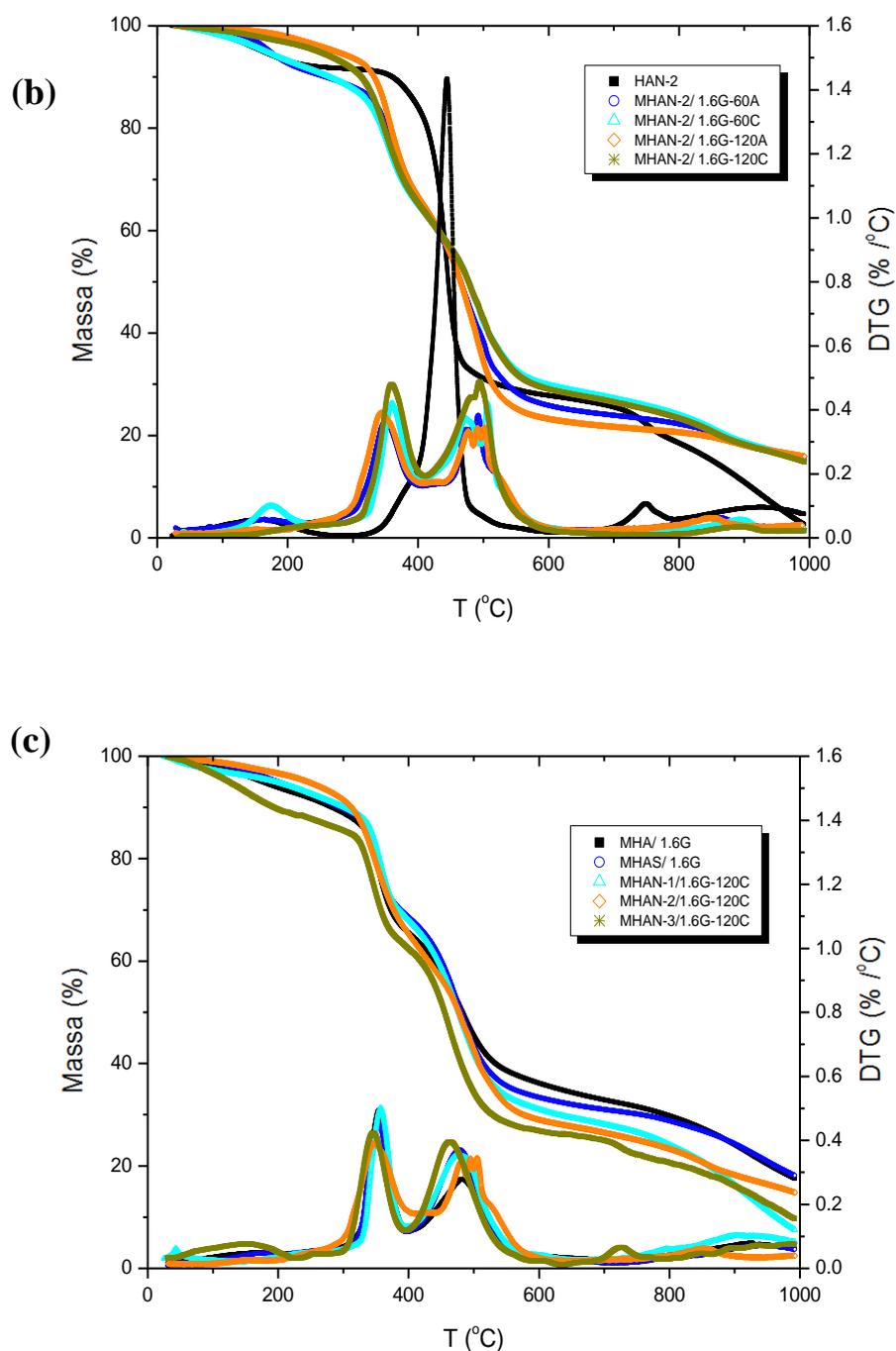


Fig. 37 – Curvas de TGA e DTG das membranas preparadas com o copolímero HA (a); com o copolímero HAN-2 e 1,6 mL de glutaraldeído (b) com os copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3 com 1,6 mL de glutaraldeído a 120 °C (c).

Na Figura 37(c) estão sobrepostos os termogramas das diferentes membranas, reticuladas sob as mesmas condições. Observa-se que as perdas de massa na etapa inicial, associada à presença de umidade, foram menores para as membranas dos sistemas

MHAN-1 e MHAN-2 (mais hidrofóbico). Na segunda etapa de perda, essas membranas apresentaram também uma menor temperatura inicial de decomposição (T_{onset} próxima a 240 °C) em comparação com as membranas sem NIPAM na composição (T_{onset} entre 250-260 °C), indicando uma menor estabilidade térmica, como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados obtidos dos termogramas das membranas preparadas com os copolímeros HA, HAS, HAN-1, HAN-2 e HAN-3 com 1,6 mL de glutaraldeído a 120 °C.

| Sistema | MHA-1.6G | MHAS-1.6G | MHAN-1/ 1.6G-120C | MHAN-2/ 1.6G-120C | MHAN-3/ 1.6G-120C |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| T_{onset} / T_{peak} / percentual de perda | 95,11°C/ 160,60 °C/ (6,578%) | 121,81°C/ 164,76 °C (5,182%) | 91,48 °C/ 135,60 °C/ (4,974%) | 120,56 °C/ 151,22 °C/ (2,887%) | 87,85 °C/ 152,35 °C/ (10,59%) |
| T_{onset} / T_{peak} / percentual de perda | 261,74 °C/ 279,23 °C/ (4,329%) | 252,16 °C/ 282,66 °C/ (5,260%) | 240,43 °C/ 281,51°C/ (5,150%) | 240,89 °C/ 281,51°C/ (5,099%) | 238,85 °C/ 261,66 °C/ (3,688%) |
| T_{onset} / T_{peak} / percentual de perda | 319,94 °C/ 354,38 °C/ (23,99%) | 335,95 °C/ 354,04 °C/ (20,85%) | 340,62 °C/ 356,87 °C/ (21,89%) | 322,91°C/ 345,50 °C/ (28,74%) | 326,50 °C/ 345,05 °C/ (23,40%) |
| T_{onset} / T_{peak} / percentual de perda | 437,09 °C/ 482,64 °C/ (28,93%) | 446,59 °C/ 479,41 °C/ (35,32%) | 442,49 °C/ 476,98 °C/ (37,09%) | 466,61°C/ 494,41°C/ (35,34%) | 442,03 °C/ 463,38 °C/ (35,52%) |
| T_{onset} / T_{peak} / percentual de perda | 873,09 °C/ 924,29 °C/ (18,64%) | 883,92 °C/ 937,81°C/ (15,26%) | 828,69 °C/ 902,36 °C/ (23,55%) | 792,36 °C/ 849,96 °C/ (13,85%) | 800,25 °C/ 840,89 °C/ (17,13%) |
| Resíduo | 17,52% | 18,13% | 7,518% | 14,86% | 9,67% |

Em relação ao tratamento ácido, pode ser verificado que as amostras preparadas com a adição do ácido no momento da cura (MHAN-1/1.2G-60C e MHAN-1/1.2G-120C), isto é, sem tratamento ácido prévio, apresentam também uma menor estabilidade térmica (redução na T_{onset}), provavelmente devido a uma concentração local maior de ácido decorrente do procedimento experimental adotado (Figura 38).

Considerando a temperatura de cura, pode ser verificado que a temperatura mais alta (120 °C) provoca uma menor perda de componentes voláteis e uma ligeira diminuição na T_{onset} do segundo estágio de decomposição, indicando a ocorrência de uma degradação prévia da membrana durante o processo de cura (Tabela 10). Comportamento semelhante também foi observado para as membranas preparadas com o copolímero HAN-2 e HAN-3 curadas com 1,6 mL de glutaraldeído.

Tabela 10 - Dados obtidos dos termogramas das membranas preparadas com copolímero HAN-1 e 1,2 mL de glutaraldeído.

| Sistema | MHAN-1/1.2G-60A | MHAN-1/1.2G-60C | MHAN-1/1.2G-120A | MHAN-1/1.2G-120C |
|---------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| T_{onset} / | 180,46 °C/ | 158,41 °C/ | 95,33 °C/ | 84,27 °C/ |
| T_{peak} / | 138,81 °C/ | 104,61 °C/ | 160,76 °C/ | 123,56 °C/ |
| percentual de perda | (9,604%) | (8,533%) | (6,955%) | (6,849%) |
| T_{onset} / | 243,63 °C/ | 237,99 °C/ | 239,83 °C/ | 234,61 °C/ |
| T_{peak} / | 301,10 °C/ | 268,52 °C/ | 285,32 °C/ | 273,36 °C/ |
| percentual de perda | (3,149%) | (4,283%) | (4,034%) | (4,432%) |
| T_{onset} / | 344,64 °C/ | 338,42 °C/ | 336,60 °C/ | 331,51 °C/ |
| T_{peak} / | 359,72 °C/ | 354,14 °C/ | 354,38 °C/ | 350,14 °C/ |
| percentual de perda | (24,67%) | (20,90%) | (23,78%) | (19,64%) |
| T_{onset} / | 422,98 °C/ | 417,53 °C/ | 418,07 °C/ | 415,73 °C/ |
| T_{peak} / | 476,52 °C/ | 472,23 °C/ | 479,15 °C/ | 480,28 °C/ |
| percentual de perda | (26,70%) | (32,99%) | (29,24%) | (32,80%) |
| T_{onset} / | 856,67 °C/ | 855,54 °C/ | 836,39 °C/ | 861,36 °C/ |
| T_{peak} / | 925,41 °C/ | 922,03 °C/ | 918,65 °C/ | 929,92 °C/ |
| percentual de perda | (34,47%) | (20,96%) | (18,47%) | (15,14%) |
| Resíduo | 1,393% | 12,30% | 17,52% | 21,16% |

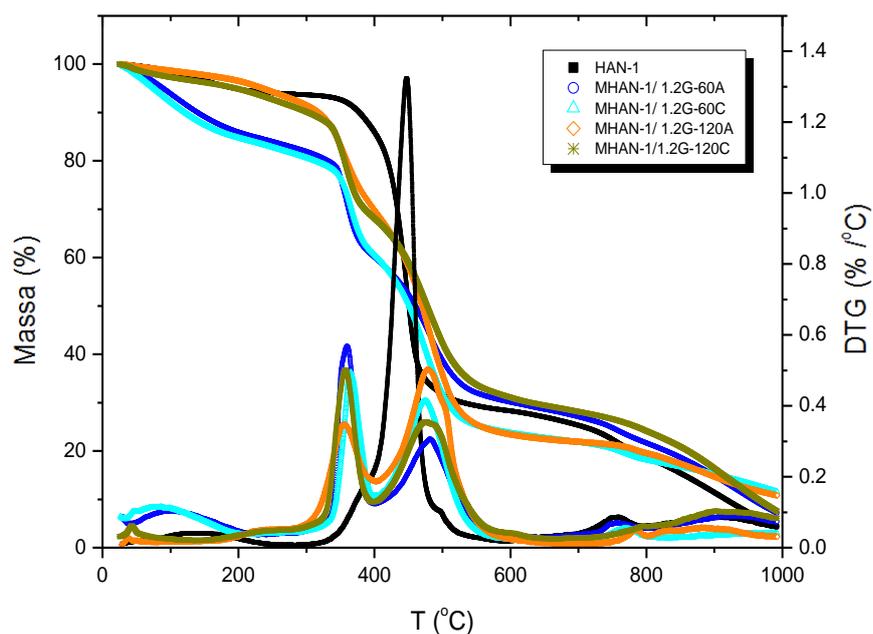


Fig. 38 – Curvas de TGA e DTG das membranas preparadas com o copolímero HAN-1 e 1,2 mL de glutaraldeído.

5.2.5 Avaliação da Condutividade por EI

A condutividade protônica das membranas (σ) foi avaliada através da Espectroscopia de Impedância (EI). A Figura 39 ilustra um diagrama de Nyquist das análises de impedância com o qual se pode estimar a condutividade das membranas a partir do valor de R obtido pelo valor da impedância real na alta frequência, quando $Z'' = 0$.

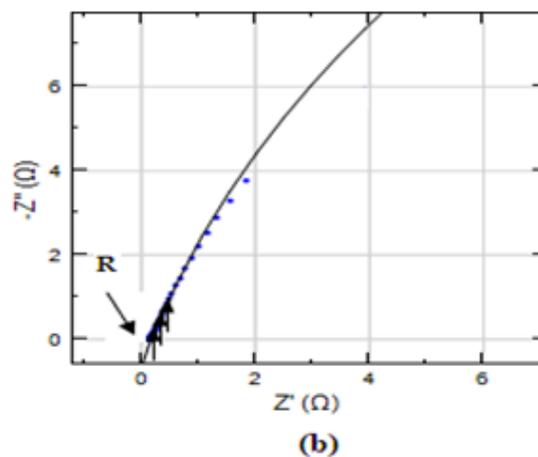


Figura 39 – Exemplo de diagrama de Nyquist obtido pelo *software* NOVA 2.0.

A partir desses valores (obtidos nos diagramas apresentados no Anexo), foi construída a Tabela 11 que apresenta os valores de condutividades em $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ para as membranas. Para MHA e MHAS, as amostras MHA/1.2G e MHAS/1.2G apresentaram maior condutividade em comparação com as amostras com menor teor de glutaraldeído. Esse resultado pode ser atribuído à menor separação de fases hidrofílicas e hidrofóbicas, nas membranas com menor teor de reticulante. Além disso, essas amostras formaram filmes mais frágeis, sendo mais propensas à ruptura quando prensadas na célula de ouro, o que também prejudicava seu desempenho.

Entretanto, a partir das formulações com 1,2 mL de glutaraldeído, os valores de condutividade diminuem para maiores teores de reticulante. Essa tendência pode ser explicada em termos do mecanismo de condução da espécie iônica na membrana. A maior presença de reticulante tende a diminuir os espaçamentos entre as cadeias poliméricas e o teor de umidade absorvida pela membrana (menor grau de inchamento). Isso pode afetar a transferência de carga que ocorre pela condução de íons H^+ hidratados entre os espaços vazios (volume livre) das cadeias poliméricas, conforme o mecanismo veicular e o de transporte de superfície^{49,50}. Assim, as menores condutividades para as demais membranas dos conjuntos MHA e MHAS seriam decorrentes da maior reticulação dessas amostras com maiores teores de glutaraldeído (1,6 e 2,0 mL).

O mesmo teor de reticulante das membranas de melhor condutividade nesses conjuntos (1,2 mL de glutaraldeído) foi utilizado na formulação das membranas MHAN-1, MHAN-2 e MHAN-3. Além disso, foi testado também o teor de reticulação de 1,6 mL de glutaraldeído que produziu membranas com valores de condutividade próximos e melhor estabilidade dimensional (menor inchamento). Devido ao caráter mais hidrofóbico dos filmes produzidos com NIPAM, foi possível adotar um tratamento prévio que permitiu uma melhor hidratação dessas membranas. Como já descrito, essas membranas, assim como a Nafion, foram submersas em água deionizada, tratamento que não apresentou bons resultados para as membranas MHA e MHAS (mais suscetíveis à hidrólise) e, por isso, apresentaram maiores valores de condutividade. Entre os tipos de membranas MHAN, considerando membranas reticuladas sob as mesmas condições, os melhores resultados de condutividade foram obtidos para as do grupo MHAN-3 que em sua composição (Tabela 5) apresentam maior teor de grupos condutores (SO_3H do AMPS) incorporados. Para todos os grupos, as amostras curadas a 60 °C apresentaram maior condutividade do que as curadas a 120 °C, assim como as membranas reticuladas

no processo de catálise ácida (MHAN-C) em comparação às membranas em que ocorreu o tratamento ácido prévio à reação de cura (MHAN-A).

Tabela 11. Condutividade das membranas obtidas pelas medidas de impedância, a 25 °C (d = espessura da membrana, A = área da membrana, R = impedância real quando $E'' = 0$).

| Membrana | σ (mS.cm ⁻¹) | d (cm) | A (cm ²) | R (Ω) |
|------------------|------------------------------------|--------------|-------------------------|-------------------|
| MHA/0.8G | 0,014 | 0,032 | 3,78 | 583,95 |
| MHA/1.2G | 0,15 | 0,030 | 3,77 | 53,75 |
| MHA/1.6G | 0,089 | 0,029 | 3,77 | 87,04 |
| MHA/2.0G | 0,080 | 0,029 | 3,77 | 97,90 |
| MHAS/0.8G | 0,064 | 0,030 | 3,77 | 122,64 |
| MHAS/1.2G | 0,079 | 0,032 | 3,78 | 106,54 |
| MHAS/1.6G | 0,032 | 0,032 | 3,78 | 269,57 |
| MHAS/2.0G | 0,011 | 0,034 | 3,79 | 790,67 |
| MHAN-1/1.2G-60C | 5,29 | 0,037 | 3,80 | 1,84 |
| MHAN-1/1.2G-60A | 4,36 | 0,033 | 3,79 | 2,02 |
| MHAN-1/1.2G-120C | 3,30 | 0,030 | 3,77 | 2,39 |
| MHAN-1/1.2G-120A | 2,68 | 0,030 | 3,77 | 2,99 |
| MHAN-1/1.6G-60C | 4,83 | 0,036 | 3,80 | 1,95 |
| MHAN-1/1.6G-60A | 4,59 | 0,033 | 3,78 | 1,90 |
| MHAN-1/1.6G-120C | 1,49 | 0,025 | 3,75 | 4,53 |
| MHAN-1/1.6G-120A | 0,64 | 0,019 | 3,72 | 7,96 |
| MHAN-2/1.2G-60A | 0,94 | 0,36 | 3,80 | 71,45 |
| MHAN-2/1.2G-120A | 0,032 | 0,035 | 3,79 | 282,48 |
| MHAN-2/1.6G-60C | 3,00 | 0,039 | 3,82 | 3,44 |
| MHAN-2/1.6G-60A | 0,162 | 0,033 | 3,79 | 54,49 |
| MHAN-2/1.6G-120C | 0,091 | 0,037 | 3,80 | 106,28 |
| MHAN-2/1.6G-120A | 0,029 | 0,017 | 3,71 | 155,89 |
| MHAN-3/1.2G-120C | 8,56 | 0,026 | 3,75 | 0,81 |
| MHAN-3/1.6G-120C | 7,72 | 0,029 | 3,77 | 1,01 |
| Nafion | 5,61 | 0,021 | 3,73 | 1,00 |

Como mencionado, a cura das membranas é favorecida pela presença de meio ácido e por maiores temperaturas produzindo uma maior reticulação das cadeias poliméricas nas membranas, resultando em uma diminuição na condutividade tendo em vista os mecanismos já discutidos. Pelas análises de EI, os melhores valores de condutividade foram da ordem de $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, semelhantes à membrana Nafion 117, para as membranas do grupo MHAN-1, à exceção da amostra MHAN-1/1.6G-120A, para a amostra MHAN-2/1.6G-60C e para as membranas do conjunto MHAN-3.

5.2.6 Condutividade após Ativação em Meio Ácido

Para avaliar a influência do procedimento de hidratação e troca iônica em meio ácido, usualmente empregado para ativação de membranas condutoras, as membranas de melhor resultado nos testes de condutividade foram expostas a uma ativação em meio ácido antes da análise EIE. Na Tabela 12 são apresentadas as condutividades das membranas avaliadas, antes e depois do procedimento de ativação descrito na seção 4.3.5.

Conforme verificado, as membranas apresentaram uma ligeira diminuição nos valores de condutividade após o tratamento de ativação. Esse resultado é, provavelmente, consequência de processos de oxidação durante a ativação. Contudo, vale ressaltar que as membranas já são submetidas a condições semelhantes às da ativação durante a cura (com exposição a um meio ácido e altas temperaturas) e, conforme os testes de condutividade, apenas o pré-tratamento com imersão em água deionizada a temperatura ambiente já seria suficiente para garantir uma maior condutividade.

Tabela 12. Condutividade das membranas antes e depois da ativação em meio ácido, a 25 °C (d = espessura da membrana, A = área da membrana, R = impedância real quando $E'' = 0$, σ_i = condutividade inicial, σ_a = condutividade após ativação).

| Membrana | σ_i (mS.cm⁻¹) | σ_a (mS.cm⁻¹) |
|------------------|---|---|
| MHAN-1/1.2G-60C | 5,29 | 4,43 |
| MHAN-1/1.2G-60A | 4,36 | 5,81 |
| MHAN-1/1.2G-120C | 3,30 | 3,14 |
| MHAN-1/1.2G-120A | 2,68 | 0,88 |
| MHAN-1/1.6G-60C | 4,83 | 3,73 |
| MHAN-1/1.6G-120C | 1,49 | 0,82 |
| MHAN-2/1.6G-60C | 3,00 | 2,49 |
| MHAN-3/1.2G-120C | 8,56 | 4,35 |
| MHAN-3/1.6G-120C | 7,72 | 3,73 |

5.2.7 Capacidade de Troca Iônica (IEC)

Por definição a capacidade de troca iônica (IEC) corresponde ao número de miliequivalentes de íons presentes em 1 g de base seca do polímero. Dessa forma a IEC representa um indicativo do número de grupos trocadores iônicos presentes na matriz polimérica. No caso das PEMs esses grupos participam diretamente dos processos de transporte de prótons e, portanto, a medida da IEC serve como estimativa da capacidade da condutividade protônica das membranas. Os valores determinados por titulação para membranas reticuladas sob as mesmas condições (1,6 mL de glutaraldeído, com catálise ácida à 120 °C), juntamente com a IEC da Nafion são apresentados na Tabela 13.

Pela tabela pode ser observado que os valores de IEC aumentaram com o teor de AMPS usado na composição das membranas. Os valores medidos para as membranas MHAN foram superiores a IEC da Nafion, representando uma maior quantidade de grupos condutores presentes na estrutura. No entanto, vale destacar que além do teor de grupos trocadores de prótons, a condutividade depende fortemente da distribuição desses domínios iônicos ao longo da estrutura da membrana. Como já mencionado, a separação bem definida entre sítios condutores e hidrofóbicos é fundamental para a formação dos

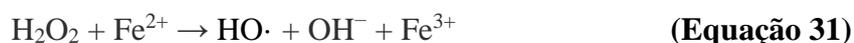
caminhos de percolação que garantem o transporte dos íons H⁺. No caso das membranas preparadas nesse trabalho os valores de IEC estão de acordo com os de condutividade iônica medidas por EI.

Tabela 13. IEC de membranas dos diferentes conjuntos preparados e da Nafion.

| Membrana | Média IEC (meq.g⁻¹) | AMPS (%) |
|------------------|---|---------------------|
| MHA/1.6G | 2,89 | 18,82 |
| MHAS/1.6G | 2,89 | 18,88 |
| MHAN-1/1.6G-120C | 2,80 | 16,46 |
| MHAN-2/1.6G-120C | 1,91 | 5,01 |
| MHAN-3/1.6G-120C | 2,88 | 17,20 |
| Nafion | 1,35 | # |

5.2.8 Degradação Oxidativa

Uma das principais causas de degradação química das membranas em PEMFCs é o ataque oxidativo promovido pelos radicais peróxido (HO·) e hidropéroxido (HOO·) formados por reações envolvendo peróxido de hidrogênio (H₂O₂), íons metálicos e os gases ((H₂ e O₂) transportados aos eletrodos.¹¹⁵ Geralmente esses íons, liberados pela corrosão das placas bipolares, são cátions como o Fe²⁺ que atuam catalisando a formação dos radicais, como mostrado a seguir:¹¹⁶



Dessa forma, a avaliação da estabilidade das membranas em uma solução contendo o íon Fe^{2+} em H_2O_2 (reagente de Fenton) é comumente utilizada como teste de degradação oxidativa acelerada. O mecanismo de degradação oxidativa nas PEMFCs varia conforme a estrutura química das membranas, mas acredita-se que, para polímeros contendo grupos sulfônicos, uma das primeiras consequências seja a clivagem de grupos SO_3H , como destacado por Haragirimana e colaboradores¹¹⁷. Nesse estudo, realizado com o reagente de Fenton (3% H_2O_2 , 2 ppm FeSO_4) a 80 °C, membranas reticuladas à base de poliétercetona sulfonada e poliariléter sulfonas (SPEEK/ SPAES) apresentaram perdas inferiores a 2% na primeira hora de teste, dissolvendo-se completamente entre 4 e 5 horas.

Os resultados dos testes de Fenton obtidos nesse estudo são mostrados no gráfico da Figura 40. Foram analisadas as membranas preparadas com o copolímero MHAN-1 além das membranas MHAN-3/1.2G-120C e MHAN-2/1.6G-60C. Observou-se um aumento da estabilidade oxidativa com o teor de agente reticulante e, principalmente, com a temperatura de cura. As membranas preparadas com 1,2 mL de glutaraldeído e curadas a 60 °C levaram tempos aproximados para dissolver completamente (pouco menos de 72 h), embora a amostra submetida ao tratamento ácido tenha começado a apresentar fraturas após 48 h, enquanto que a amostra MHAN-1/1.2G-60C já tinha sinais de degradação após cerca de 6 h de teste. Com o aumento da temperatura de cura, foi perceptível uma melhora na estabilidade das amostras que, durante os dois primeiros dias, tiveram apenas um inchamento aparente, dissolvendo-se completamente após 120 h. As amostras reticuladas com 1,6 mL de glutaraldeído tiveram maior resistência em comparação ao subconjunto anterior. Entre essas membranas verificou-se uma melhoria da estabilidade com o uso do tratamento ácido e em maior extensão com o aumento da temperatura de cura. Em comparação às membranas análogas do grupo HAN-1, a estabilidade oxidativa foi menor para amostra MHAN-3/1.2G-120C e maior para a MHAN-2/1.6G-60C, em consenso com o grau de reticulação dessas membranas. As amostras de maior resistência MHAN-1/1.6G-120C e MHAN-1/1.6G-120C permaneceram intactas durante 96 e 120 h, dissolvendo-se apenas após 144 e 220 h, respectivamente.

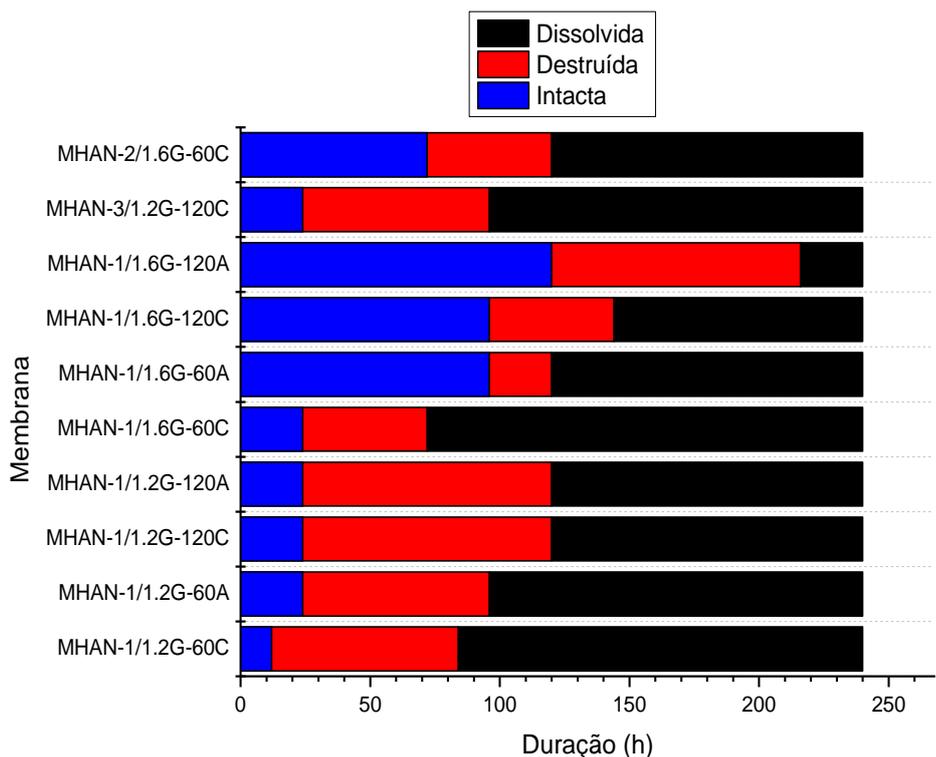


Figura 40 – Avaliação da estabilidade oxidativa das membranas MHAN.

5.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 41 apresenta a fotografia das membranas sintetizadas MHAN-1/1.2G-120C e MHAN-1/1.2G-120A. A partir de análise de imagens microscópicas foram obtidas evidências visuais sobre as diferenças estruturais de membranas do conjunto MHAN. As imagens mostradas na Figura 42 foram obtidas das membranas MHAN-1/1.2G-120C, MHAN-1/1.2G-120A, MHAN-2/1.6G-60C e MHAN-3/1.2G-120C armazenadas sob temperatura e umidade ambientes.



Figura 41 – Fotografia das membranas sintetizadas MHAN-1/1.2G-120C (●) e MHAN-1/1.2G-120A (●).

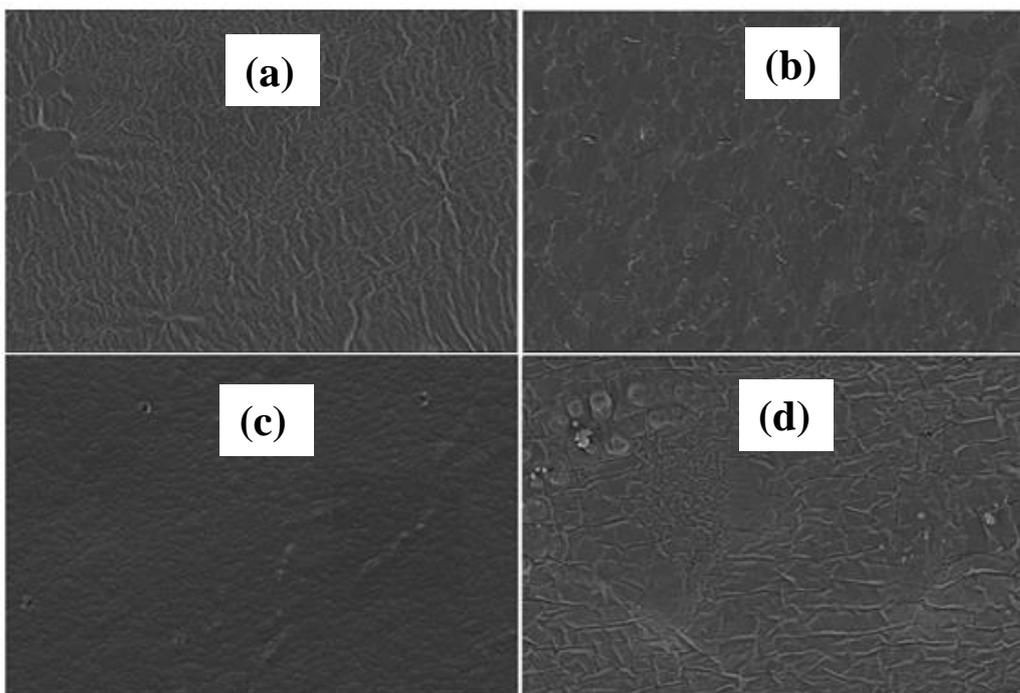


Figura 42 – Imagens de microscopia das membranas: MHAN-1/1.2G-120C (a); MHAN-1/1.2G-120A (b); MHAN-2 /1.6G-60C (c) e MHAN-3/1.2G-120C. Magnificação: 30 kx.

Pelas imagens é verificada a homogeneidade na superfície das membranas, não apresentando falhas ou trincas, apenas alguma rugosidade provavelmente decorrente do inchamento devido à absorção da umidade. Dentre as membranas do conjunto MHAN-1 a membrana submetida ao tratamento ácido (Fig. 42 b) apresentou uma menor rugosidade o que pode se explicar pela presença de mais ligações cruzadas, devido as reações de eterificação em meio ácido, que reduziriam a absorção de água (inchamento). Da mesma forma a membrana MHAN-2 /1.6G-60C (Fig. 42c), com maior teor de glutaraldeído e derivada de um copolímero mais hidrofóbico, foi a que apresentou maior homogeneidade superficial. Por fim a membrana MHAN-3/1.2G-120C, de maior inchamento, apresentou uma superfície com elevada rugosidade.

5.3 Curvas de Polarização

As membranas MHAN-3/1.2G-120C, MHAN-2/1.6G-60C, MHAN-1/1.2G-120C e MHAN-1/1.2G-120A foram selecionadas para a realização de testes de desempenho em uma célula a combustível do tipo PEMFC em função dos maiores valores de

condutividade apresentados (Tabela 11), bem como maior estabilidade oxidativa e grau de inchamento. Nestes ensaios foram verificadas a influência do agente oxidante (ar ou gás O_2), a taxa de fluxo de gases de entrada no ânodo e no cátodo e a temperatura operacional.

5.3.1. Membrana MHAN-3/1.2G-120C

5.3.1.1. Influência do Agente Oxidante: O_2 / H_2 ou ar / H_2

A Figura 43 apresenta as curvas de potencial e de potência em função da corrente para a célula unitária produzida a partir da membrana MHAN-3/1.2G-120C, a qual apresenta o maior valor de condutividade entre as membranas analisadas ($\sigma = 8,56 \text{ mS.cm}^{-1}$). Esta membrana tem composição molar na proporção 30:27:53 (HEA (sítios de reticulação): AMPS (grupos condutores de prótons): NIPAM (domínios hidrofóbicos)), em mol %, conforme apresentado na Tabela 5. Os parâmetros testados em função do agente oxidante e da taxa de fluxo dos gases de entrada (O_2 / H_2 ou ar / H_2), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e os resultados obtidos para Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e de potencial no ponto de Potência Máxima ($i_{P_{\text{max}}}$ e $E_{P_{\text{max}}}$) e densidade decorrente no final do teste, em curto circuito (i_{max}), são mostrados na Tabela 14.

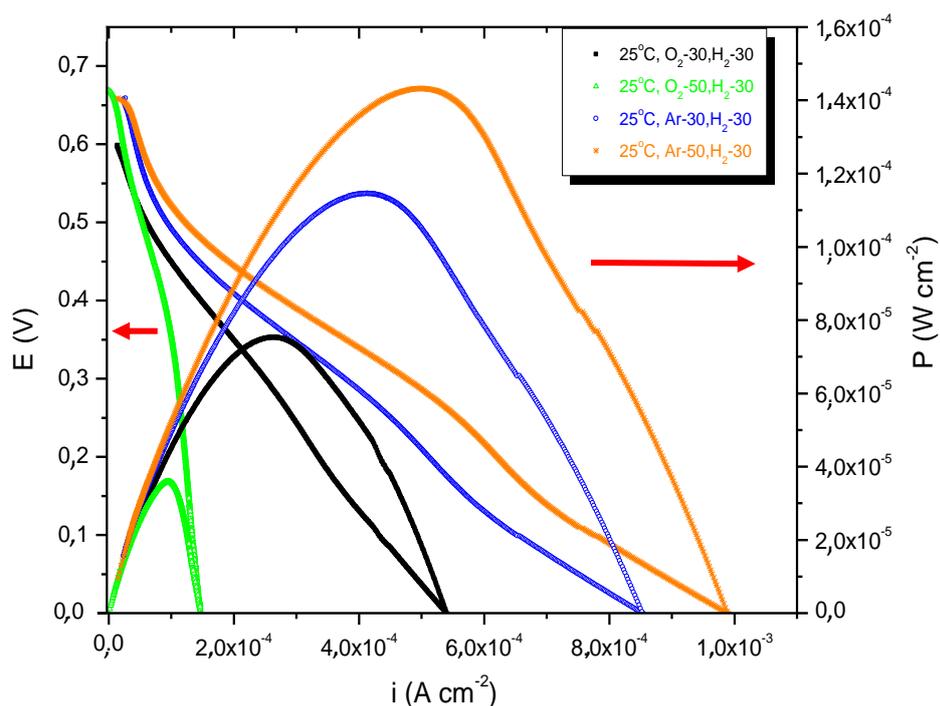


Figura 43 - Influência do agente oxidante: (O₂/H₂ ou ar/H₂) nos testes de desempenho com a membrana MHAN-3/1.2G-120C, a 25 °C.

Tabela 14. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de potência máxima (P_{max}), densidade de corrente e Potencial no ponto de potência máxima (i_{pmax} e E_{pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-3/1.2G-120C, em função do agente oxidante e da taxa de fluxo dos gases de entrada, a 25 °C.

| Membrana | Gases | Fluxo (mL.min ⁻¹) | PCA (V) | P _{max} (mW.cm ⁻²) | i _{pmax} (mA.cm ⁻²) | E _{pmax} (V) | i _{max} (mA.cm ⁻²) |
|------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|--|---|--------------------------|--|
| MHAN-3/1.2G-120C | O ₂ / H ₂ | 30:30 | 0,60 | 0,075 | 0,26 | 0,29 | 0,54 |
| | | 50:30 | 0,67 | 0,035 | 0,10 | 0,38 | 0,14 |
| | ar / H ₂ | 30:30 | 0,66 | 0,11 | 0,41 | 0,28 | 0,85 |
| | | 50:30 | 0,66 | 0,14 | 0,50 | 0,29 | 0,99 |

O PCA é maior para maiores taxas de fluxo de agente oxidante, devido à melhor permeação do oxigênio junto à camada difusora. No início do teste há uma queda de

potencial relacionada à energia de ativação das reações de oxidação do H_2 e, principalmente, de redução do O_2 . A queda é maior para O_2 puro e em menor taxa de fluxo, mostrando que essa membrana, menos reticulada (grau de inchamento = 496), permite o cruzamento (*crossover*) do gás oxigênio antes da dessorção dos produtos nos sítios ativos do cátodo. Esse efeito se reflete no início do teste, em circuito aberto, gerando um valor de PCA misto¹¹⁸ entre as reações em equilíbrio que ocorrem no ânodo. O *crossover* do gás O_2 também tem efeito sobre a região intermediária da curva de polarização, relacionada ao sobrepotencial de queda ôhmica, provavelmente pela dificuldade no transporte de íons H^+ com o contrafluxo e também devido à possível oxidação da membrana. No fim do teste, ocorre uma queda de voltagem relacionada à limitação do transporte difusional do oxigênio até o cátodo. Quando o oxigênio puro é trocado por ar, há uma diminuição da inclinação da curva de corrente x potencial nas correntes intermediárias, indicando uma diminuição da resistência da membrana ao transporte dos íons H^+ . Esses resultados indicam que, com a troca do oxidante, há uma redução do fluxo reverso do gás O_2 . Assim, os maiores valores de potência máxima e de densidade de corrente no fim do teste foram obtidos com o aumento da vazão de oxidante até a proporção de ar / $H_2 = 50:30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, devido à maior disponibilidade de espécies reativas nas interfaces eletrodo/eletrólito e ao menor efeito de *crossover* do gás O_2 .

5.3.1.2. Influência da temperatura

Testes de desempenho foram realizados em diferentes temperaturas, utilizando ar e gás H_2 na proporção de $50:30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em acordo com os melhores resultados obtidos anteriormente. A Figura 44 apresenta as curvas de polarização e de potência obtidas na faixa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A Tabela 15 resume os valores encontrados para os parâmetros dos testes nestas condições operacionais.

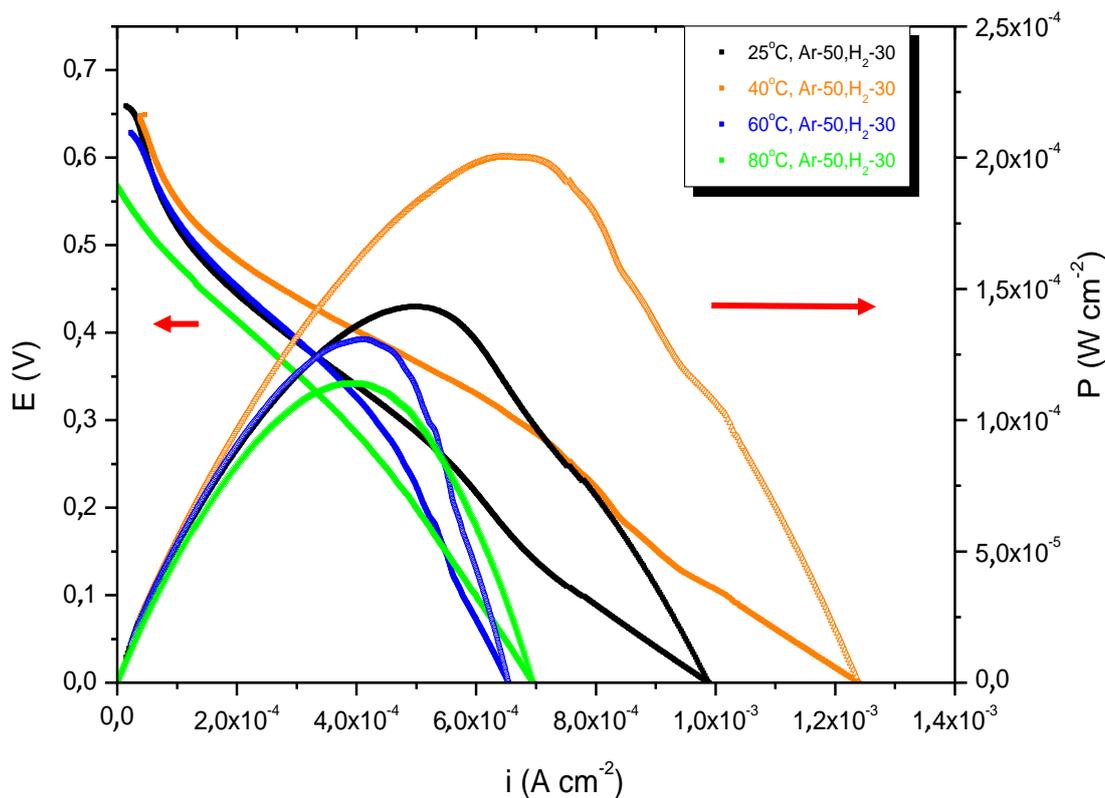


Figura 44 - Influência da temperatura nos testes de desempenho com a membrana MHAN-3/1.2G-120C.

Tabela 15. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e Potencial no ponto de potência máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-3/1.2G-120C, em função da temperatura.

| Membrana | Gases | Fluxo | T | PCA | P_{max} | i_{Pmax} | E_{Pmax} | i_{max} |
|------------------|---------------------|-------------------------|------|------|------------------------|------------------------|------------|------------------------|
| | | (mL.min ⁻¹) | (°C) | (V) | (mW.cm ⁻²) | (mA.cm ⁻²) | (V) | (mA.cm ⁻²) |
| MHAN-3/1.2G-120C | ar / H ₂ | 50:30 | 25 | 0,66 | 0,14 | 0,50 | 0,29 | 0,99 |
| | | 50:30 | 40 | 0,65 | 0,20 | 0,65 | 0,31 | 1,25 |
| | | 50:30 | 60 | 0,63 | 0,13 | 0,41 | 0,32 | 0,65 |
| | | 50:30 | 80 | 0,57 | 0,011 | 0,39 | 0,29 | 0,69 |

No início do teste, o Potencial de Circuito Aberto diminui com o aumento da temperatura da célula. Provavelmente o aumento da temperatura dificulta a permeação dos gases de alimentação, prejudicando o acesso dos reagentes aos sítios ativos do catalisador, o que também provoca uma maior queda do sobrepotencial de ativação. Com o aumento da temperatura de 25 °C para 40 °C, uma maior condutividade da membrana é verificada pela diminuição da inclinação da curva de polarização na região intermediária, relacionada com a queda ôhmica. Nessa temperatura a membrana condutora de H⁺ é mais eficiente, pois apresenta aumento da densidade de corrente, tanto no ponto de densidade de potência máxima quanto no final do teste. Entretanto, posterior aumento de temperatura apresenta efeito contrário, possivelmente devido a refluxos difusionais decorrentes da grande quantidade de água gerada no sistema. Como descrito na literatura¹¹⁹, esse fenômeno leva à inundação do cátodo, que se reflete em uma repentina queda de potencial nas curvas de polarização. De fato, esse foi o comportamento observado para o teste realizado a 60 °C. Na temperatura de 80 °C, a membrana MHAN-3/1.2G-120C, altamente hidrofílica, apresentou sinais de inundação já no início do teste, devido ao acúmulo da água proveniente da umidificação dos gases, mas principalmente gerada no cátodo pela reação de redução do O₂ em presença dos íons H⁺ provenientes do ânodo. No decorrer do teste, para maiores densidades de corrente, a limitação dos processos difusionais devido à baixa solubilidade dos gases de alimentação se tornam predominantes, levando a uma rápida queda de voltagem.

Concluindo, os testes de polarização mostram que a membrana MHAN-3/1.2G-120C é mais eficiente quando a célula é alimentada por ar e H₂, na taxa de 50 e 30 mL.min⁻¹, respectivamente, e a 40 °C. A utilização de O₂ puro provoca refluxo do gás, que não atinge os sítios ativos do catalisador no cátodo e parece deteriorar a membrana. Maiores temperaturas geram excesso de água, por absorção pela membrana hidrofílica ou como produto da reação, levando à inundação do cátodo.

5.3.2. Membrana MHAN-2/1.6G-60C

5.3.2.1. Influência do Agente Oxidante: O₂ / H₂ ou ar / H₂

As curvas de polarização e de potência da célula unitária produzida com a membrana MHAN-2/1.6G-60C ($\sigma = 3,00 \text{ mS.cm}^{-1}$) são apresentadas na Figura 45. Esta

membrana contém HEA (sítios de reticulação), AMPS (grupos condutores de prótons) e NIPAM (domínios hidrofóbicos) na proporção de 49:5:46, em mol % (Tabela 5). Os parâmetros obtidos para alimentação com O₂/H₂ ou ar/H₂ em diferentes taxas de fluxo são mostrados na Tabela 16.

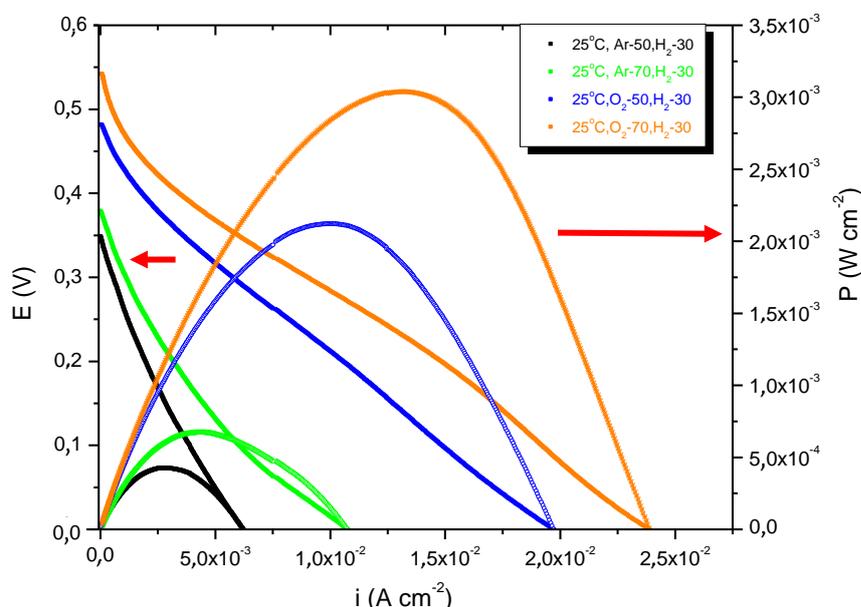


Figura 45 - Influência do agente oxidante: (O₂/H₂ ou ar/H₂) nos testes de desempenho com a membrana MHAN-2/1.6G-60C, a 25 °C.

Tabela 16. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e Potencial no ponto de potência máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-2/1.6G-60C, em função do agente oxidante e da taxa de fluxo dos gases de entrada, a 25 °C.

| Membrana | Gases | Fluxo (mL.min ⁻¹) | PCA (V) | P _{max} (mW.cm ⁻²) | i _{Pmax} (mA.cm ⁻²) | E _{Pmax} (V) | i _{max} (mA.cm ⁻²) |
|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|--|---|--------------------------|--|
| MHAN-2/1.6G-60C | ar / H ₂ | 50:30 | 0,35 | 0,42 | 2,7 | 0,16 | 6,2 |
| | | 70:30 | 0,38 | 0,67 | 4,3 | 0,16 | 10,8 |
| | O ₂ / H ₂ | 50:30 | 0,48 | 2,1 | 10,2 | 0,21 | 19,8 |
| | | 70:30 | 0,54 | 3,0 | 13,1 | 0,23 | 23,9 |

O Potencial de Circuito Aberto é maior quando a célula é alimentada com O₂ no cátodo e aumenta com a elevação da taxa de fluxo deste gás. Esta membrana possui maior caráter hidrofóbico e é mais reticulada que a anterior (grau de inchamento = 250). Provavelmente o refluxo de O₂ (*crossover*) nesta membrana não é tão pronunciado, havendo maior disponibilidade de espécies oxidantes no cátodo. A maior taxa de O₂ também causa a diminuição da inclinação da curva na região intermediária, mostrando aumento da condutividade protônica pela diminuição de refluxo. Portanto, a membrana mais reticulada atua como uma barreira física ao *crossover* do gás O₂, melhorando o desempenho da célula. No final do teste, limitado pelo transporte difusional, principalmente do O₂, o aumento da densidade de corrente pode ser consequência da maior concentração deste gás junto ao cátodo. A mais alta taxa de fluxo de O₂ puro e sua permanência junto ao cátodo resulta em maior densidade de Potência Máxima e maior densidade de corrente no fim do experimento.

5.3.2.2. Influência da Temperatura

A influência da temperatura foi verificada em testes na PEMFC utilizando gás O₂ e gás H₂ na proporção de 70:30 mL.min⁻¹, em acordo com os melhores resultados obtidos anteriormente. A Figura 46 apresenta as curvas de polarização e de potência para os testes realizados na faixa de temperatura de 25 °C a 80 °C. A Tabela 18 resume os valores encontrados para os parâmetros apresentados pela célula nestas condições operacionais.

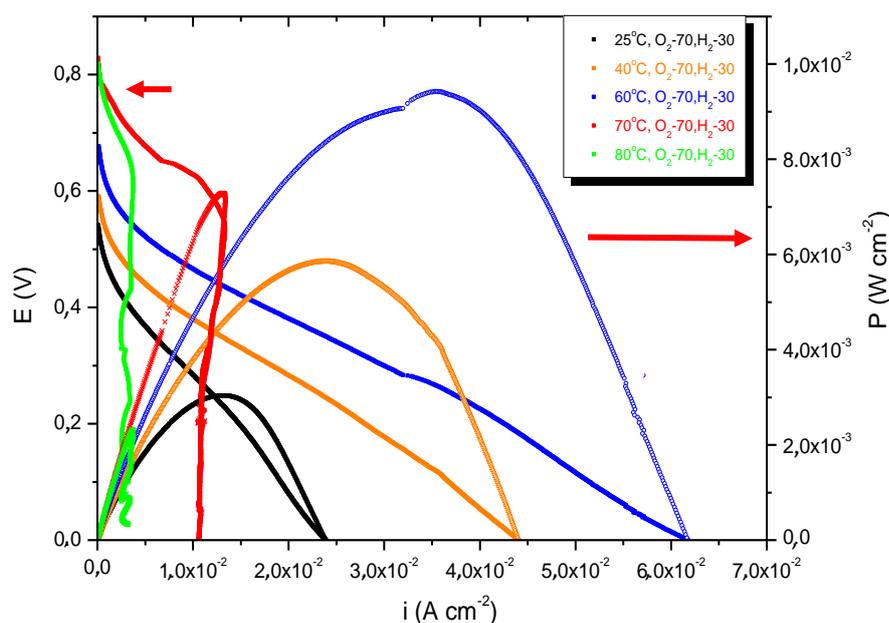


Figura 46 - Influência da temperatura nos testes de descarga com a membrana MHAN-2/1.6G-60C.

Tabela 17. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e Potencial no ponto de potência máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-2/1.6G-60C, em função da temperatura.

| Membrana | Gases | Fluxo (mL.min ⁻¹) | T (°C) | PCA (V) | P_{Pmax} (mW.cm ⁻²) | i_{Pmax} (mA.cm ⁻²) | E_{Pmax} (V) | i_{max} (mA.cm ⁻²) |
|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| MHAN-2/1.6G-60C | O ₂ / H ₂ | 70:30 | 25 | 0,54 | 3,0 | 13,5 | 0,22 | 23,9 |
| | | 70:30 | 40 | 0,59 | 5,9 | 23,9 | 0,24 | 44,1 |
| | | 70:30 | 60 | 0,68 | 9,4 | 35,9 | 0,26 | 61,8 |
| | | 70:30 | 70 | 0,83 | 7,3 | 13,2 | 0,55 | 10,7 |
| | | 70:30 | 80 | 0,82 | 2,3 | 3,7 | 0,62 | 3,3 |

Na comparação entre os testes realizados entre 25 °C e 60 °C, é evidente o crescimento do PCA com a temperatura em decorrência do aumento da energia cinética dos reatantes, fazendo com que uma maior fração de moléculas consiga vencer a barreira da Energia de Ativação de ambas as semirreações, mas principalmente a da reação de redução do O₂, em equilíbrio junto a cada eletrodo. Na faixa de temperatura entre 25 °C e 60 °C é observada uma diminuição na inclinação da curva de polarização na região de correntes intermediárias, relacionada à queda de potencial devido à resistência ôhmica, com o aumento da temperatura. Portanto, na ausência de refluxo gasoso pronunciado, a temperatura aumenta a condutividade protônica da membrana, como esperado, independentemente do maior grau de reticulação. No fim do teste, na região limitada por processos difusionais, o aumento da temperatura favorece o aumento da densidade de corrente, provavelmente devido à maior condutividade da membrana.

Com o aumento da temperatura, entre 70 °C e 80 °C, mesmo com mais alto valor de PCA, o acúmulo de água produzida no sistema causa uma queda súbita de potencial para maiores densidades de corrente, onde o desempenho da célula passa a ser significativamente limitado por processos difusionais. A queda de corrente é tão abrupta, a partir de 0,60 V, que pode ter sido causada pelo rompimento da membrana nas mais altas temperaturas.

Os testes de desempenho mostram que a membrana MHAN-2/1.6G-60C apresenta melhor eficiência quando alimentada com O₂ a 70 mL.min⁻¹ e H₂ a 30 mL.min⁻¹, e na temperatura de 60 °C, onde são obtidos os maiores valores de PCA, de densidade de potência e de densidade de corrente no fim do experimento. Esta membrana é mais reticulada que a anterior e, portanto, menos porosa, mantendo boa condutividade e evitando o refluxo de gases de alimentação.

5.3.3 Membrana MHAN-1/1.2G-120C

5.3.3.1 Influência do Agente Oxidante: O₂ / H₂

Na Figura 47 são apresentadas as curvas de polarização e de potência da célula unitária produzida com a membrana MHAN-1/1.6G-120C ($\sigma = 3,30 \text{ mS.cm}^{-1}$). Esta membrana contém HEA (sítios de reticulação), AMPS (grupos condutores de prótons) e NIPAM (domínios hidrofóbicos) na proporção de 57:16:27, em mol % (Tabela 5). A

Tabela 18 mostra os parâmetros obtidos para alimentação com O₂/H₂ em diferentes taxas de fluxo.

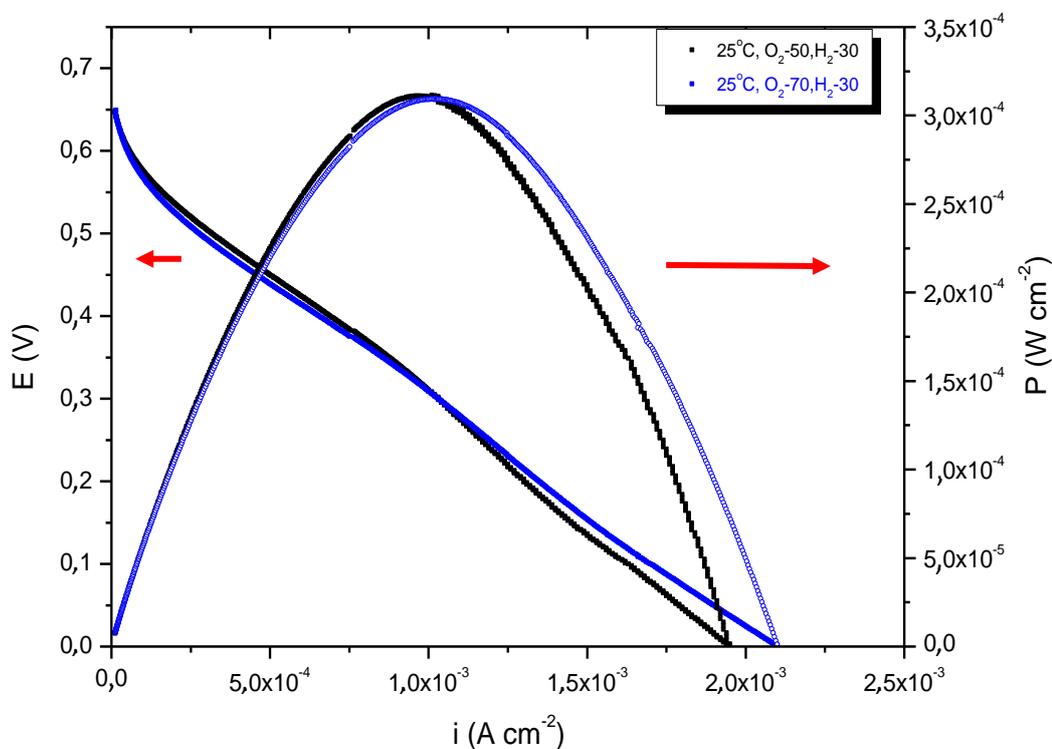


Figura 47 - Influência do fluxo de agente oxidante (O₂/H₂) nos testes de descarga com a membrana MHAN-1/1.2G-120C.

Tabela 18. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e Potencial no ponto de potência máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-1/1.2G-120C, em função da taxa de fluxo dos gases de entrada, a 25 °C.

| Membrana | Gases | Fluxo (mL.min ⁻¹) | T (°C) | PCA (V) | P _{Pmax} (mW.cm ⁻²) | i _{Pmax} (mA.cm ⁻²) | E _{Pmax} (V) | i _{max} (mA.cm ⁻²) |
|------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------|------------|---|---|--------------------------|--|
| MHAN-1/1.2G-120C | O ₂ / H ₂ | 50:30 | 25 | 0,65 | 0,31 | 1,02 | 0,31 | 1,95 |
| | | 70:30 | 25 | 0,65 | 0,31 | 1,02 | 0,29 | 2,13 |

Ambas as curvas de polarização são semelhantes quanto ao valor do PCA e às quedas de potencial devido à ativação e à queda ôhmica. As curvas de densidade de potência também são semelhantes para os dois valores de taxa de fluxo gasoso testados, como pode ser comprovado pelos valores dos parâmetros obtidos e apresentados na Tabela 18. No final do teste, quando o processo é limitado pelo transporte difusional dos gases de alimentação através das camadas difusora e catalítica, a maior taxa de fluxo de O₂ produz maiores densidades de corrente.

Para uma mesma temperatura, a variação testada de fluxo dos gases resultou em pouca diferença nos resultados da membrana MHAN-1/1.2G-120C. O aumento do fluxo de O₂/H₂ de 50/30 para 70/30 resultou em uma queda de potencial ligeiramente menos acentuada para correntes mais altas, quando a absorção de umidade da membrana passa a limitar o transporte iônico. Entretanto, vazões de O₂/H₂ maiores do que as apresentadas geraram grande instabilidade no sistema e por isso foram selecionados os fluxos apresentados. Esta membrana também possui maior reticulação (grau de inchamento = 398) em relação à primeira membrana testada, MHAN-3/1.2G-120C, minimizando o refluxo de gás oxigênio, o que pode aumentar a condutividade da membrana e o acesso de oxigênio aos sítios ativos do catalisador no cátodo.

5.3.3.2. Influência da Temperatura

A Figura 48 apresenta as curvas de polarização e de potência em diferentes temperaturas, gás O₂ e gás H₂ na proporção de 70:30 mL.min⁻¹, em acordo com os melhores resultados dos testes obtidos anteriormente. Os valores encontrados para os parâmetros da célula são mostrados na Tabela 19 nestas condições operacionais.

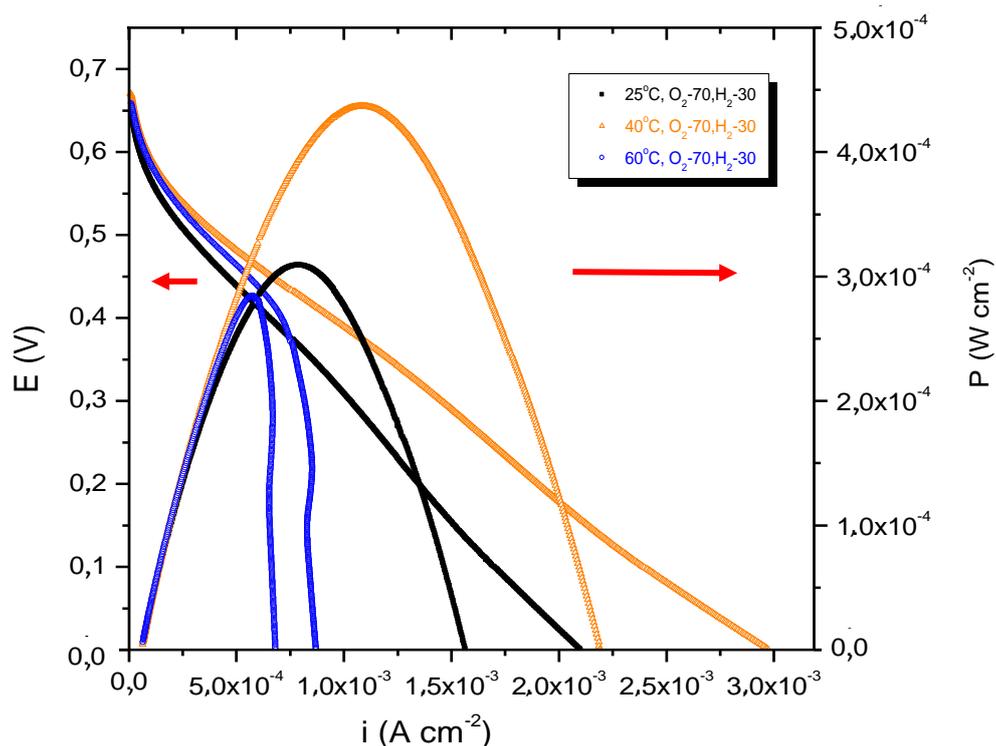


Figura 48 - Influência da temperatura nos testes de descarga com a membrana MHAN-1/1.2G-120C.

Tabela 19. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e Potencial no ponto de potência máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final da descarga (i_{max}) obtidos nos testes de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-1/1.2G-120C, em função da temperatura.

| Membrana | Gases | Fluxo (mL/min ⁻¹) | T (°C) | PCA (V) | P_{max} (mW.cm ⁻²) | i_{Pmax} (mA.cm ⁻²) | E_{Pmax} (V) | i_{max} (mA.cm ⁻²) |
|------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------|------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| MHAN-1/1.2G-120C | O ₂ / H ₂ | 70:30 | 25 | 0,65 | 0,31 | 1,06 | 0,29 | 2,1 |
| | | 70:30 | 40 | 0,67 | 0,47 | 1,43 | 0,29 | 3,0 |
| | | 70:30 | 60 | 0,66 | 0,29 | 0,72 | 0,39 | 0,9 |
| | | 70:30 | 70 | # | # | # | # | # |
| | | 70:30 | 80 | # | # | # | # | # |

Na faixa de temperatura de 25 °C a 60 °C, o Potencial de Circuito Aberto apresenta uma pequena flutuação, mostrando que a temperatura não influencia de forma marcante quedas de potencial relacionadas à energia de ativação de ambas as semirreações, processos de adsorção e dessorção de espécies reativas na superfície do catalisador ou a permeação de gases reagentes, numa situação de equilíbrio em cada eletrodo. O aumento da temperatura, de 25 para 40 °C, favorece a condutividade da membrana, como pode ser observado pela diminuição da inclinação da curva de polarização na região de correntes intermediárias, bem como os processos difusionais, no fim do teste. A Tabela 19 mostra que os maiores valores de densidade de corrente e de potência são obtidos nesta temperatura. A membrana MHAN-1/1.2G-120C é mais reticulada em comparação com a MHAN-3/1.2G-120C e, portanto, menos porosa, evitando o refluxo de gases de alimentação, mas mantendo boa condutividade. Entretanto, essa membrana apresenta já a 60 °C sinais característicos de inundação do sistema ou de rompimento da membrana, provocando a queda abrupta de potencial no decorrer do teste. Isso ocorre, provavelmente, devido ao seu caráter hidrofílico causado pela menor quantidade de NIPAM e alto teor de AMPS. A instabilidade do sistema em temperaturas mais altas, geradas pela grande quantidade de água acumulada durante as medidas, não permitiu a obtenção de curvas de descargas.

5.3.4 Membrana MHAN-1/1.2G-120A

5.3.4.1 Influência do Agente Oxidante: O₂ / H₂

A membrana MHAN-1/1.2G-120A se diferencia da membrana MHAN-1/1.2G-120C quanto ao momento em que foi adicionado o HCl. Na membrana testada anteriormente, o HCl foi adicionado durante a cura, enquanto que nesta membrana, o ácido foi adicionado previamente. Isto foi feito com o objetivo de verificar se o momento de acidificação, que ativa os sítios ativos do AMPS, interfere no desempenho da membrana durante os testes de polarização.

Assim como para o sistema anterior, os melhores resultados nos testes de polarização para a membrana MHAN-1/1.2G-120A ($\sigma = 2,68 \text{ mS.cm}^{-1}$) foram obtidos utilizando fluxos de O₂/H₂ na taxa de 70/30 mL.min⁻¹. Portanto, o tratamento prévio de

acidificação parece não interferir no desempenho da célula quanto à ativação da membrana.

5.3.4.2. Influência da temperatura

Na Figura 49 são apresentadas as curvas de polarização e de potência em diferentes temperaturas, utilizando gás O_2 e gás H_2 na proporção de 70:30 mL.min⁻¹, em acordo com os melhores resultados dos testes obtidos anteriormente. Os valores encontrados para os parâmetros das curvas de polarização e de desempenho são mostrados na Tabela 20 nestas condições operacionais.

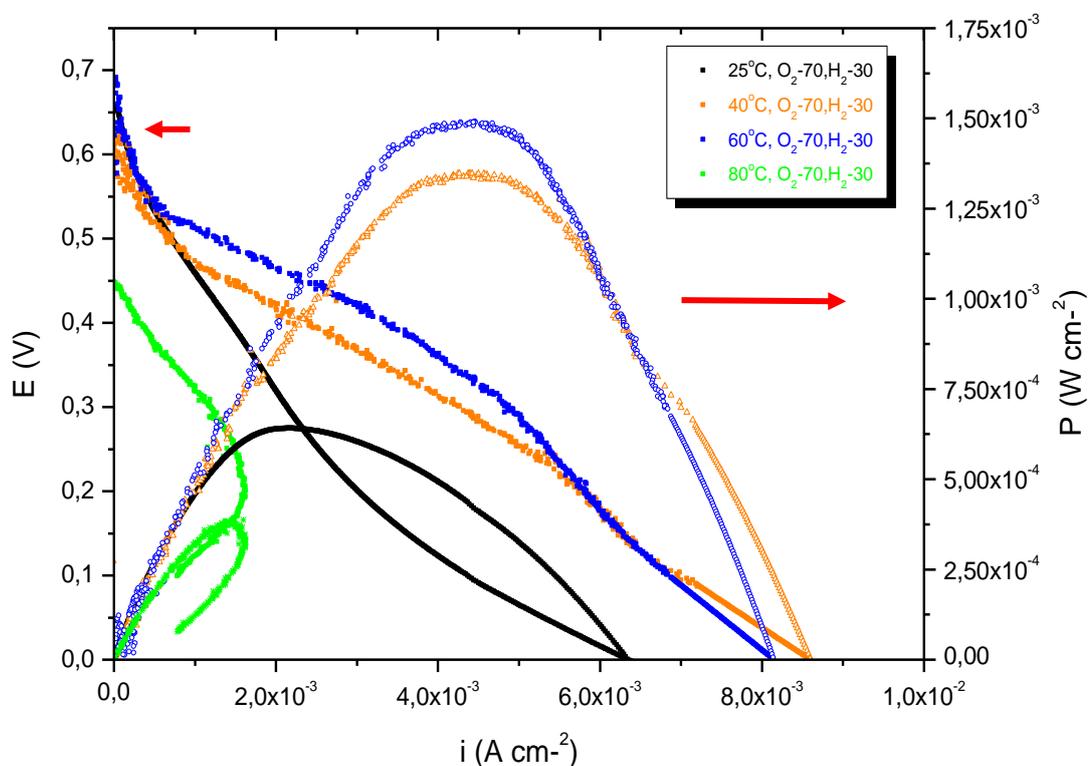


Figura 49 - Influência da temperatura nos testes de descarga com a membrana MHAN-1/1.2G-120A.

Tabela 20. Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de Potência Máxima (P_{max}), densidade de corrente e Potencial no ponto de potência máxima (i_{Pmax} e E_{Pmax}) e densidade de corrente no final do teste (i_{max}) obtidos nos experimentos de desempenho da célula unitária utilizando a membrana MHAN-1/1.2G-120A, em função da temperatura de descarga.

| Membrana | Gases | Fluxo (mL.min ⁻¹) | T (°C) | PCA (V) | P_{Pmax} (mW.cm ⁻²) | i_{Pmax} (mA.cm ⁻²) | E_{Pmax} (V) | i_{max} (mA.cm ⁻²) |
|------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| MHAN-1/1.2G-120A | O ₂ / H ₂ | 70:30 | 25 | 0,63 | 0,64 | 2,14 | 0,30 | 6,4 |
| | | 70:30 | 40 | 0,66 | 1,3 | 4,67 | 0,29 | 8,6 |
| | | 70:30 | 60 | 0,69 | 1,5 | 4,69 | 0,32 | 8,1 |
| | | 70:30 | 80 | 0,45 | 0,38 | 1,47 | 0,26 | 0,8 |

O Potencial de Circuito Aberto aumenta até 60 °C, mas depois diminui drasticamente, bem como o potencial na região de baixas correntes. Da mesma forma que a membrana anterior, esta membrana se desestabiliza em altas temperaturas, provavelmente pela diminuição do teor do agente hidrofóbico. Com isso, o maior caráter hidrofílico, associado ao componente AMPS, permite a absorção de água de umidificação dos gases já no início dos testes, na interface membrana/eletrodos, diminuindo a acessibilidade de H₂ e, principalmente, de O₂ nos sítios ativos do catalisador, pela menor solubilidade gasosa, mesmo em uma situação de equilíbrio, quando a corrente é nula. Portanto, a corrente de troca em cada eletrodo é favorecida pelo aumento da temperatura, mas a acessibilidade dos gases é dificultada pelo grau de umidade da membrana.

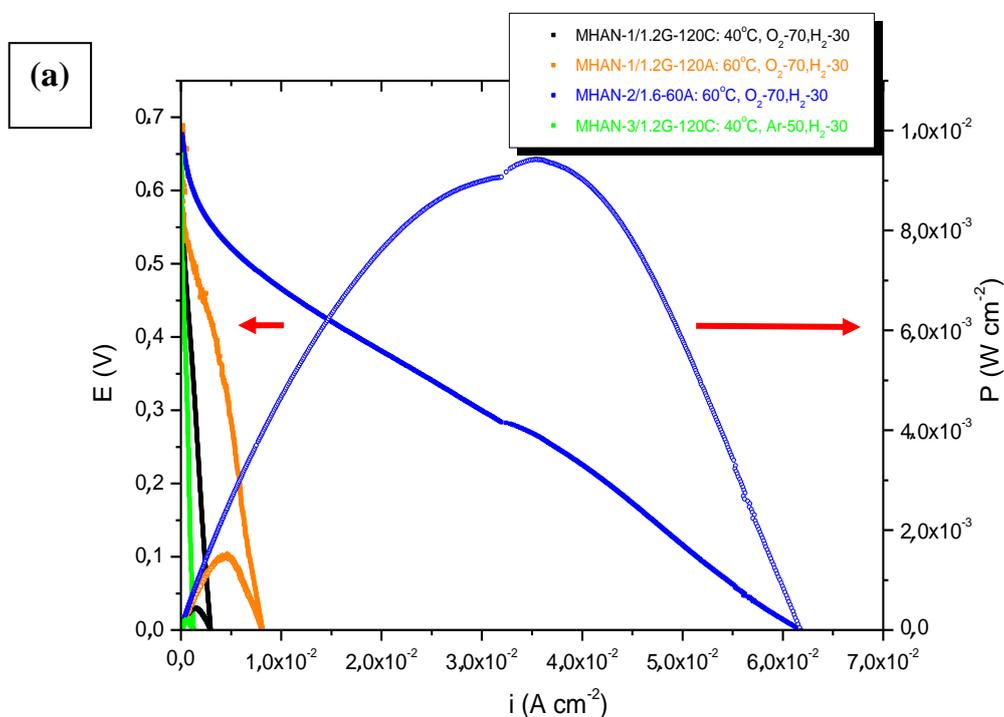
Também é observada uma redução significativa na queda ôhmica com o aumento da temperatura, de 25 °C para 40 °C, o que pode ser atribuído à maior condutividade de íons H⁺ através da membrana, resultando também em maiores densidades de corrente e de potência máxima nessa região de potencial. Elevando-se a temperatura dos gases de 40 °C para 60 °C, o aumento da condutividade é um pouco menos pronunciado e, no final da descarga, processos difusionais, relacionados ao acúmulo de água, levam a uma queda de potencial mais acentuada e uma ligeira redução na densidade de corrente final (i_{max}). O efeito dos refluxos difusionais é ainda mais evidente com o aumento da temperatura para 80 °C, onde as curvas já apresentam o perfil tipicamente associado à inundação do

cátodo ou ao rompimento da membrana. As instabilidades nas medidas impossibilitaram a obtenção das curvas para maiores temperaturas.

Os resultados de testes de descarga para ambas as membranas MHAN-1/1.2G-120C e MHAN-1/1.2G-120A, que apresentam grau de inchamento semelhantes, indicam sua instabilidade em altas temperaturas devido à diminuição do componente hidrofóbico (NIPAM). Portanto, o momento de acidificação com HCl parece não interferir na ativação dos sítios ativos da membrana.

5.4 Comparação dos Testes de Desempenho das Membranas

A Figura 50(a) apresenta a sobreposição das curvas de polarização e de potência para as diferentes membranas sob as condições operacionais de melhor desempenho, e a Figura 50(b) traz a ampliação destas curvas na faixa de menores densidades de corrente, possibilitando uma melhor comparação. A Tabela 21 resume a composição de cada membrana, propriedades físico-químicas e parâmetros obtidos nos testes de polarização, para uma melhor comparação.



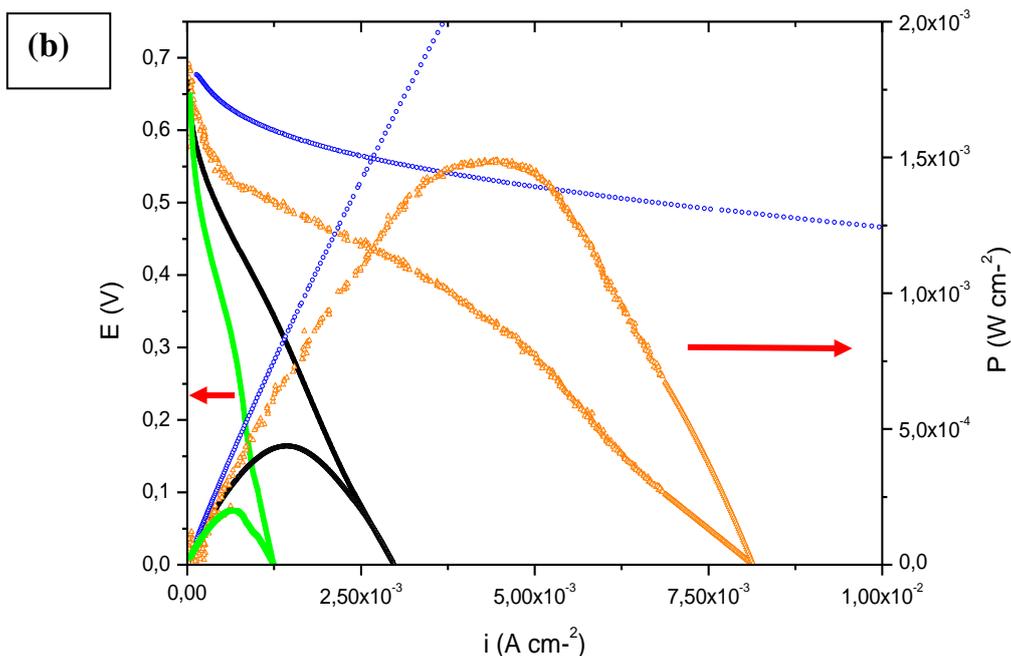


Figura 50 - Testes de descarga com melhor desempenho para cada membrana (a); ampliação da região de menores correntes (b).

Todas as membranas apresentaram valores próximos de PCA. Esses valores são menores do que o esperado, provavelmente devido ao *crossover* dos gases de alimentação, em um efeito mais pronunciado em relação ao O_2 . Com isso, pode ocorrer um potencial misto junto ao ânodo, alterando o PCA¹¹⁸⁻¹²⁰. Como pode ser evidenciado, as membranas MHAN-1/1.2G-120C, MHAN-1/1.2G-120A e MHAN-3/1.2G-120C, mesmo nas condições operacionais em que apresentaram melhor desempenho durante a obtenção das curvas de polarização, mostram sinais claros do efeito do excesso de água absorvida já em correntes menores do que $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Isso limitou significativamente sua eficiência em comparação com a membrana MHAN-2/1.6G-60C. Nessa última, contendo um maior teor do componente hidrofóbico NIPAM e um menor teor do componente condutor de prótons, AMPS, de caráter hidrofílico, há uma menor absorção da água presente na célula, proveniente da umidificação dos gases, mas principalmente como produto de reação no cátodo. O melhor gerenciamento da água aumenta a condutividade da membrana. Como consequência, a inclinação da curva na região do sobrepotencial por queda ôhmica diminui e se estende por uma faixa de densidade decorrente bem mais ampla, em comparação com as outras membranas. Nesse experimento, somente se identifica a predominância dos processos governados por

transferência de massa entre as espécies reativas e os produtos das reações acima de 30 mA.cm⁻². No geral, esses processos foram determinantes para a queda de potencial das PEMFCs e sua influência é inversamente proporcional ao caráter hidrofóbico das membranas. Os resultados mostram, então, que membranas com menor teor de NIPAM e maior teor de AMPS são mais hidrofílicas e dificultam o gerenciamento da água nos sistemas. O excesso de água diminui a solubilidade dos gases junto a interface membrana/eletrodo, e uma menor taxa de espécies eletroativas estão disponíveis na camada de catalisador. A membrana MHAN-2/1.6G-60C, com maior caráter hidrofóbico, apresentou menor extensão dos refluxos difusionais, o que possibilitou um aumento na potência produzida pela célula, bem como da densidade de corrente limite, configurando o melhor resultado na comparação entre os MEAs investigadas, como resumido na Tabela 21.

A condutividade ($\sigma = 3,00 \text{ mS.cm}^{-1}$) e a Capacidade de Troca Iônica (IEC = 1,91 meq.g⁻¹) da membrana de melhor desempenho, MHAN-2/1.6G-60C, tem valores da mesma ordem de grandeza da membrana Nafion (5,61 mS.cm⁻¹ e 1,35 meq.g⁻¹, respectivamente), nas mesmas condições experimentais. Entretanto, dados apresentados na literatura¹¹⁴ em condições experimentais semelhantes aos dos experimentos de curvas de polarização, mostram que a Nafion apresentou o PCA igual a 0,95 V, uma densidade de potência máxima (P_{max}) de 190 mW.cm⁻², um potencial ($E_{P_{\text{max}}}$) e uma densidade de corrente ($i_{P_{\text{max}}}$) no ponto máximo de potência iguais a 0,40 V e 500 mA.cm⁻², respectivamente, e uma densidade de corrente no final do teste (i_{max}) igual a 771 mA.cm⁻². Esses valores mostram que a Nafion ainda é mais eficiente que a nova membrana sintetizada, e ajustes devem ser feitos. Esses incluem principalmente regular a proporção entre o agente hidrofóbico (NIPAM) e o agente condutor iônico (AMPS), para a obtenção da reticulação apropriada e do melhor gerenciamento do *crossover* gasoso e da água produzida. Também é necessário testar parâmetros de análise na PEMFC, como fluxo gasoso, umidade dos gases de alimentação e temperatura. Entretanto, é apresentada na presente pesquisa uma nova membrana com boa estabilidade mecânica, térmica e química, condutora de prótons e não perfluorada, com potencial uso em células a combustível do tipo PEM.

TABELA 21. Comparação entre as membranas MHAN-1/1.2G-120C, MHAN-1/1.2G-120A, MHAN-2/1.6G-60A E MHAN-3/1.2G-120C, quanto à composição, propriedades físico-químicas e parâmetros de desempenho, nas melhores condições operacionais testadas.

| Membrana | Composição | | | I (%) | IEC (meq.g ⁻¹) | σ (mS.cm ⁻²) | Fluxo (mL.min ⁻¹) | T (°C) | PCA (V) | P _{max} (mW.cm ⁻²) | i _{Pmax} (mA.cm ⁻²) | E _{Pmax} (V) | i _{max} (mA.cm ⁻²) |
|------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-------|----------------------------|---------------------------------|--|--------|---------|---|--|-----------------------|---|
| | Reticulante (%) | SO ₃ H (%) | Hidrofóbico (%) | | | | | | | | | | |
| MHAN-1/1.2G-120C | 56,7 | 16,5 | 26,8 | 398 | 2,89 | 3,30 | O ₂ / H ₂ 70:30 | 40 | 0,67 | 0,44 | 1,43 | 0,29 | 3,0 |
| MHAN-1/1.2G-120A | 56,7 | 16,5 | 26,8 | 376 | 2,87 | 2,68 | O ₂ / H ₂ 70:30 | 60 | 0,69 | 1,50 | 4,69 | 0,32 | 12,0 |
| MHAN-2/1.6G-60C | 48,8 | 5,0 | 46,2 | 250 | 1,91 | 3,00 | O ₂ / H ₂ 70:30 | 60 | 0,68 | 9,42 | 35,9 | 0,26 | 61,8 |
| MHAN-3/1.2G-120C | 30,2 | 17 | 52,6 | 496 | 2,90 | 4,35 | ar / H ₂ 50:30 | 40 | 0,65 | 0,20 | 0,65 | 0,31 | 1,2 |

CONCLUSÃO PARCIAL

Membranas condutoras protônicas foram preparadas pela reticulação dos copolímeros HA, HAS, HAN-1 e HAN-2 com diferentes quantidades de glutaraldeído. Inicialmente, as membranas MHA e MHAS foram caracterizadas por FTIR e seu grau de inchamento, degradação térmica e condutividade foram avaliados por imersão em água, TGA e EI. Os resultados mostraram que as membranas apresentaram menor inchamento com o aumento no teor de agente reticulante. Entretanto, a partir de 1,2 mL de glutaraldeído, o aumento nesse teor resultou também em menores valores de condutividade, medida por EI, para as membranas em equilíbrio com a umidade ambiente. A presença do componente hidrofóbico do copolímero HAS (menos de 4% em mol de estireno) não resultou em mudanças expressivas no grau de inchamento, propriedades térmicas ou condutividade das membranas em comparação ao conjunto MHA. Pela combinação desses resultados AS formulações MHAN-1 e MHAN-2 foram selecionadas para a continuidade do trabalho por utilizar os teores intermediários de agente reticulante (1,2 e 1,6mL), para os quais foram obtidos os melhores valores de condutividade. Para esses conjuntos, as condições da reação de cura das membranas foram variadas, realizadas em duas temperaturas (60 e 120 °C), bem como o tratamento ácido: em quantidade catalítica (C) ou com tratamento prévio da membrana em solução ácida (A). As membranas MHAN não apresentaram diferenças significativas na estabilidade térmica (avaliada por TGA), mas o grau de inchamento foi bastante reduzido (em especial para membranas MHAN-2) e as condutividades apresentaram aumentos da ordem de até centenas de $S.cm^{-1}$. Essa melhora se deve, principalmente, ao tratamento prévio aos testes de EI, que permitiu uma melhor hidratação dessas membranas. Devido à estabilidade hidrolítica conferida pela presença da NIPAM, as membranas dos conjuntos MHAN-1 e MHAN-2 puderam ser mantidas submersas em água antes da medida. O mesmo não foi possível para as membranas derivadas dos copolímeros HA (sem componente hidrofóbico na formulação) e HAS (com baixo teor de estireno) que, quando mantidas fora do dessecador, eram claramente higroscópicas (tornando-se bem mais flexíveis), mas, depois de submersas em água, apresentavam pouca resistência mecânica. Para os três conjuntos de membranas com NIPAM, o aumento na temperatura de cura, no teor de glutaraldeído e o tratamento prévio na solução ácida conferiu às membranas características de materiais mais reticulados como indicaram as análises de DMA. Paralelamente, o maior entrelaçamento das cadeias poliméricas resultou em filmes com menores graus de inchamento e condutividades. Na comparação entre os grupos MHAN-1 E MHAN-2, o aumento no teor de NIPAM também levou a uma diminuição do grau de inchamento e das condutividades, o que foi atribuído ao caráter

hidrofóbico da NIPAM em comparação aos outros monômeros (HEA e AMPS). O mesmo não foi observado para o grupo MHAN-3, que embora tivesse o maior conteúdo de NIPAM também apresentava menos pontos de entrelaçamento (menor teor de HEA) e um maior teor de AMPS no comparativo com as membranas MHAN-1 e MHAN-2. Consequentemente, foi o conjunto que apresentou maiores graus de inchamento e condutividades dentre as membranas com NIPAM. Conforme os testes de impedância realizados após a ativação, o tratamento em meio ácido não resultou em melhoria nas condutividades. Através de métodos titulométricos, foi verificado que a capacidade de troca iônica das membranas foi mais elevada do que a da Nafion e que essa capacidade aumentava com o teor de AMPS usado na formulação. As membranas do grupo MHAN, com melhores resultados no teste de condutividade e graus de inchamento moderados tiveram sua estabilidade oxidativa avaliada no teste Fenton. Por meio deste, foi verificado que as membranas com maior característica de reticulação e maior caráter hidrofóbico também apresentaram processos de degradação mais lentos. Esses fatores influenciaram também na rugosidade da superfície das membranas que devido a absorção de umidade foi mais evidente para as amostras com menor reticulação, conforme as análises de MEV. Por fim foram destacadas 4 membranas, dentre as que apresentaram os melhores resultados combinados, para a avaliação nos testes de polarização em uma PEMFC.

Conforme as curvas de polarização, o desempenho dos MEAs não acompanhou a ordem referente ao teor de grupos condutores ($-SO_3H$) presente nas membranas: MHAN-3/1.2G-120C > MHAN-1/1.2G-120C ~ MHAN-1/1.2G-120A > MHAN-2/1.6G-60C. Diferentemente do observado nos testes de condutividade, o desempenho das membranas apresentou uma ordem inversa. De fato, os melhores resultados foram observados pela membrana MHAN-2/1.6G-60C, seguida por MHAN-1/1.2G-120A, MHAN-1/1.2G-120C e MHAN-3/1.2G-120C, respectivamente. Pode ser concluído, observando a Tabela 21, que o desempenho das membranas aumentou com a diminuição do teor de SO_3H (radical hidrofílico) e com o aumento de componente hidrofóbico presente nas formulações, o que confere uma menor absorção de água (ratificada pelos testes de inchamento). Essa característica mostrou-se fundamental para o desempenho das membranas na PEMFC, já que um excessivo inchamento compromete o transporte dos íons H^+ devido à interferência dos processos difusionais. Dentre os conjuntos testados, os melhores resultados foram obtidos pela membrana MHAN-2/1.6G-60C, com fluxo de $O_2/H_2 = 70/30$ (mL.min⁻¹) e a 60 °C que, apesar de possuir menor condutividade do que as outras membranas, apresentou uma menor interferência dos refluxos difusionais no transporte iônico em função do acúmulo de água no MEA.

6. CONCLUSÃO

Nesse estudo foi apresentada a síntese de copolímeros de dois e três comonômeros selecionados de acordo com as propriedades requeridas para aplicação em membranas para PEMFCs. Através de polimerizações em meio aquoso envolvendo componentes de baixo custo e pouco nocivos, foram obtidos quatro tipos de copolímeros: HA (controle) - formulado com o ácido 2-acrilamido-2metil-1-propanosulfônico (AMPS) (condutor iônico) e a hidroxietilacrilamida (HEA) (hidrofílico e com hidroxilas pendentes possibilitando a reticulação); HAS - contendo um componente hidrofóbico (estireno) em baixa concentração; HAN-1 e HAN-2 – contendo como componente hidrofóbico, a N-isopropilacrilamida (NIPAM), em maior concentração. Os copolímeros foram posteriormente reagidos com glutaraldeído para preparação das membranas reticuladas em condições variadas.

De modo geral, as membranas apresentaram boa estabilidade térmica até cerca de 200 °C, compatível com as temperaturas de uso em PEMFCs em boa parte das aplicações. Para as membranas dos grupos MHA e MHAS, os resultados experimentais mostraram que o simples aumento no teor de agente reticulante foi insuficiente para prevenir a decomposição das membranas quando submersas em água. As amostras com menor teor de reticulação formaram filmes frágeis e pouco homogêneos e essas características dificultaram sua preparação para as medidas de condutividade por EI. Entretanto, a partir de certo teor, o excesso de agente reticulante passa a comprometer os mecanismos de transporte iônico, levando a uma diminuição na condutividade. Por isso, os teores intermediários (1,2 e 1,6 mL de glutaraldeído) foram selecionados para a sequência dos testes.

A presença da NIPAM como componente hidrofóbico resultou em maior estabilidade em meio aquoso para as membranas MHAN. O inchamento dessas membranas foi inversamente proporcional à temperatura de cura, ao teor de glutaraldeído e de ácido usado na formulação. Esses mesmos fatores favoráveis à reticulação e à homogeneidade superficial das membranas também resultaram em maior estabilidade oxidativa. Ao contrário do observado nos conjuntos MHA e MHAS, nenhuma das amostras MHAN dissolveu, de modo que puderam ser armazenadas em água e, devidamente hidratadas, apresentaram melhora considerável na condutividade comparado aos grupos anteriores. As membranas MHAN-3, a maioria das amostras MHAN-1, além da amostra MHAN-2/1.6G-60C foram as que apresentaram os melhores

valores de condutividade, comparáveis aos da Nafion 117. Entretanto, diferentemente desta última, as membranas não apresentaram um aumento de condutividade com o tratamento de ativação. Portanto, os resultados indicam que a cura em meio ácido e hidratação realizada já seriam suficientes para otimizar a condutividade dessas membranas, que apresentaram uma ligeira degradação com a ativação em H₂SO₄.

Novos materiais para uso como membranas condutoras de PEMFCs devem possuir características específicas, como um grau de reticulação intermediário que favoreça a absorção de água e boa condutividade protônica, mas ao mesmo tempo, garanta a estabilidade térmica e mecânica. Por isso, sua avaliação precisa ser feita através da análise conjunta dos diferentes resultados obtidos experimentalmente. Com base nos experimentos realizados, as membranas mais promissoras foram aquelas preparadas com teores moderados de reticulação e caráter hidrofóbico: MHAN-1/1.2G-120A, MHAN-1/1.2G-120C, MHAN-2/1.6G-60C e MHAN-3/1.2G-120C.

Nas medidas em PEMFC, a estabilidade em meio aquoso foi determinante para o desempenho, tendo em vista que os melhores resultados foram obtidos pela membrana MHAN-2/1.6G-60C. Ainda que essa amostra não fosse a de maior condutividade, foi a que conferiu melhores propriedades ao MEA em razão de uma melhor distribuição entre grupos condutores iônicos e domínios hidrofóbicos. No geral, embora a utilização operacional em PEMFCs das membranas multicomponentes apresentadas ainda dependa de melhorias em inúmeros aspectos, a copolimerização de monômeros de diferentes funcionalidades é uma alternativa versátil para obtenção de membranas com uma combinação de propriedades sob demanda.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BHUVANENDRAN, Narayanamoorthy et al. A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 11, p. 7113-7138, 2022.
2. DAUD, Wan et al. PEM fuel cell system control: A review. **Renewable Energy**, v. 113, p. 620-638, 2017.
3. CHEN, Heng-Quan et al. In situ studies of energy-related electrochemical reactions using Raman and X-ray absorption spectroscopy. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 1, p. 33-46, 2022.
4. JIN, Yaping et al. New high-performance bulky N-heterocyclic group functionalized poly (terphenyl piperidinium) membranes for HT-PEMFC applications. **Journal of Membrane Science**, v. 641, p. 119884, 2022.
5. CHOI, Sung Hoon et al. Experimental study on non-uniform arrangement of 3D printed structure for cathodic flow channel in PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 2, p. 1192-1201, 2022.
6. RIKUKAWA, Masahiro ; SANUI, Kôhei Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 10, p. 1463-1502, 2000.
7. ERKARTAL, Mustafa et al. Proton conducting poly (vinyl alcohol)(PVA)/poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)(PAMPS)/zeolitic imidazolate framework (ZIF) ternary composite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 156-163, 2016.
8. YIN, Yi-Zhuo et al. Precise modification of poly (aryl ether ketone sulfone) proton exchange membranes with positively charged bismuth oxide clusters for high proton conduction performance. **SusMat**, v. 2, n. 1, p. 76-89, 2022.
9. ZHANG, Jinghan et al. Construction of dual-interface proton channels based on γ -polyglutamic acid@ cellulose whisker/PVDF nanofibers for proton exchange membranes. **Journal of Power Sources**, v. 548, p. 231981, 2022.
10. DI VIRGILIO, Matteo et al. Graphene oxide-naphthalene sulfonate blends as possible proton exchange membranes. **Solid State Ionics**, v. 376, p. 115858, 2022.
11. APPLEBY, Anthony John From Sir William Grove to today: fuel cells and the future. **Journal of Power Sources**, v. 29, n. 1-2, p. 3-11, 1990.

12. ANDÚJAR, José Manuel; SEGURA, Francisca. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309-2322, 2009.
13. POURRAHMANI, Hossein et al. A review on the proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) water/thermal management: From theory to the current challenges and real-time fault diagnosis methods. **Energy Reviews**, p. 100002, 2022.
14. BURKE, Kenneth. Fuel cells for space science applications. In: **1st International Energy Conversion Engineering Conference (IECEC)**. 2003. p. 5938.
15. GREEN, Robert D.; ELANGO VAN, S. Elango; CHEN, Fanglin. Perspective—Solid Oxide Cell Technology for Space Exploration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 169, n. 5, p. 054528, 2022.
16. BANERJEE, Shoibal; CURTIN, Dennis E. Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 125, n. 8, p. 1211-1216, 2004.
17. KORDESCH, Karl et al. Intermittent use of a low-cost alkaline fuel cell-hybrid system for electric vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 80, n. 1-2, p. 190-197, 1999.
18. WALKOWIAK-KULIKOWSKA, Justyna; WOLSKA, Joanna; KORONIAK, Henryk. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs). **Physical Sciences Reviews**, v. 2, n. 8, 2017.
19. WANG, Yun et al. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review. **Materials Today**, v. 32, p. 178-203, 2020.
20. COSTAMAGNA, Paola; SRINIVASAN, Supramaniam. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects. **Journal of Power Sources**, v. 102, n. 1-2, p. 253-269, 2001.
21. WILKES, Jason et al. Power generation and mechanical drivers. In: **Machinery and Energy Systems for the Hydrogen Economy**. Elsevier, 2022. p. 425-473.
22. DAS, Himadry Shekhar; TAN, Chee Wei; YATIM, A. H. M. Fuel cell hybrid electric vehicles: A review on power conditioning units and

- topologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 268-291, 2017.
23. MEKHILEF, Saad; SAIDUR, Rahman; SAFARI, Azadeh. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981-989, 2012.
24. DAS, Vipin et al. Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 10-18, 2017.
25. LARMINIE, James; DICKS, Andrew; MCDONALD, Maurice S. **Fuel Cell Systems Explained**. Chichester, UK: J. Wiley, 2003.
26. CENGEL, Yunus A.; BOLES, Michael A.; KANOĞLU, Mehmet. **Thermodynamics: An Engineering Approach**. New York: McGraw-hill, 2011.
27. HAYNES, Comas. Clarifying reversible efficiency misconceptions of high temperature fuel cells in relation to reversible heat engines. **Journal of Power Sources**, v. 92, n. 1-2, p. 199-203, 2001.
28. LI, Dongxu et al. Finite Time Thermodynamic Modeling and Performance Analysis of High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 16, p. 9157, 2022.
29. JIANG, San Ping; LI, Qingfeng. Fuel Cell Thermodynamics. In: **Introduction to Fuel Cells**. Springer, Singapore, 2022. p. 27-68.
30. STRICKLAND, Kara et al. Anion Resistant Oxygen Reduction Electrocatalyst in Phosphoric Acid Fuel Cell. **Acs Catalysis**, v. 8, n. 5, p. 3833-3843, 2018.
31. JIANG, San Ping; LI, Qingfeng. Alkaline Fuel Cells. In: **Introduction to Fuel Cells**. Springer, Singapore, 2022. p. 623-648.
32. SAMMES, Nigel; BOVE, Roberto; STAHL, Knut. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 5, p. 372-378, 2004.
33. NHUCHHEN, Daya R.; SIT, Song P.; LAYZELL, David B. Towards net-zero emission cement and power production using Molten Carbonate Fuel Cells. **Applied Energy**, v. 306, p. 118001, 2022.

34. ZHANG, Zhiping; LI, Xuejiao; XU, Huanyan. A highly operating stability, oxygen reduction reaction active and CO₂/Cr tolerance perovskite cathode for solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 922, p. 166119, 2022.
35. GUBLER, Lorenz; SCHERER, Günther G. A proton-conducting polymer membrane as solid electrolyte–function and required properties. **Fuel Cells I**, p. 1-14, 2008.
36. NG, Wei Wuen et al. A State-of-Art on the Development of Nafion-Based Membrane for Performance Improvement in Direct Methanol Fuel Cells. **Membranes**, v. 12, n. 5, p. 506, 2022.
37. SONG, Hongyan et al. Rational design of carbon network structure in microporous layer toward enhanced mass transport of proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 539, p. 231623, 2022.
38. ZHANG, Huamin et al. Conventional catalyst ink, catalyst layer and MEA preparation. In: **PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers**. Springer, London, 2008. p. 889-916.
39. SONG, Yuxi et al. Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 54, p. 29832-29847, 2020.
40. ZAIDI, Javaid; MATSUURA, Takeshi (Ed.). **Polymer membranes for fuel cells**. Springer Science & Business Media, 2008.
41. FANG, Jianhua et al. **Electrochemical Polymer Electrolyte membranes**. CRC Press, 2015.
42. BARBIR, Frano. **PEM Fuel Cells: Theory and Practice**. Academic Press, 2012.
43. LUO, Zhiping et al. Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion® membrane for PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 7, p. 3120-3124, 2010.
44. ZAWODZINSKI JR, Thomas A. et al. A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 7, p. 1981, 1993.

45. SPRINGER, Thomas E.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELD, Shimshon. Polymer electrolyte fuel cell model. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 8, p. 2334, 1991.
46. ZAWODZINSKI JR, Thomas A. et al. Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 4, p. 1041, 1993.
47. SEELIGER, D.; HARTNIG, C.; SPOHR, E. Aqueous pore structure and proton dynamics in solvated Nafion membranes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 21, p. 4234-4240, 2005.
48. PECKHAM, Timothy J.; HOLDCROFT, Steven. Structure-morphology-property relationships of non-perfluorinated proton-conducting membranes. **Advanced Materials**, v. 22, n. 42, p. 4667-4690, 2010.
49. KREUER, Klaus-Dieter et al. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4637-4678, 2004.
50. EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A. A. Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 502, n. 1-2, p. 1-14, 2001
51. YOSHITAKE, M.; WATAKABE, A. Perfluorinated ionic polymers for PEFCs (including supported PFSA). **Fuel Cells I**, p. 127-155, 2008.
52. JI, Mengbo; WEI, Zidong. A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Energies**, v. 2, n. 4, p. 1057-1106, 2009.
53. CHANDAN, Amrit et al. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)—A review. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 264-278, 2013.
54. GOO, Bon-Hyuk et al. Polyamide-coated Nafion composite membranes with reduced hydrogen crossover produced via interfacial polymerization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 2, p. 1202-1216, 2022.
55. KARIMI, Mohammad Bagher; MOHAMMADI, Fereidoon; HOOSHYARI, Khadijeh. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 54, p. 28919-28938, 2019.

56. GRUGER, Alain et al. Nanostructure of Nafion® membranes at different states of hydration: An IR and Raman study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 26, n. 2, p. 215-225, 2001.
57. PEIGHAMBARDOUST, S. Jamai; ROWSHANZAMIR, Soosan; AMJADI, Mehdi. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9349-9384, 2010.
58. RS, Raja Rafidah et al. Recent Progress in the Development of Aromatic Polymer-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1061, 2020.
59. DA TRINDADE, Letícia G.; PEREIRA, Ernesto C. SPEEK/Zeolite/Ionic-Liquid Anhydrous Polymer Membranes for Fuel-Cell Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2017, n. 17, p. 2369-2376, 2017.
60. PARNIAN, Mohammad Javad; ROWSHANZAMIR, Soosan; GASHOUL, Fatemeh. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. **Energy**, v. 125, p. 614-628, 2017.
61. CORNET, N. et al. Sulfonated polyimide membranes: a new type of ion-conducting membrane for electrochemical applications. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 3, n. 1, p. 33-42, 2000.
62. BALASUBRAMANIAN, Ayyanar; GUNASEKARAN, Monica; KANNAN, Tharanikkarasu. Photo crosslinked stilbene-containing sulfonated polyimide membranes as proton exchange membranes in fuel cell. **European Polymer Journal**, v. 176, p. 111418, 2022.
63. SUBIANTO, Surya. Recent advances in polybenzimidazole/phosphoric acid membranes for high-temperature fuel cells. **Polymer International**, v. 63, n. 7, p. 1134-1144, 2014.
64. MAITI, Tushar Kanti et al. Advances in polybenzimidazole based membranes for fuel cell applications that overcome Nafion membranes constraints. **Polymer**, p. 125151, 2022.

65. YANG, Jingshuai S. et al. High molecular weight polybenzimidazole membranes for high temperature PEMFC. **Fuel Cells**, v. 14, n. 1, p. 7-15, 2014.
66. BAUDY, Mathieu et al. High-temperature PEM Fuel Cell Characterization: an Experimental Study Focused on Potential Degradation due to the Polarization Curve. In: **E3S Web of Conferences**. EDP Sciences, 2022. p. 04017.
67. HEGDE, Sachin N.; MANUVALLI, Balappa B.; KARIDURAGANAVAR, Mahadevappa Y. A Unique Approach for the Development of Hybrid Membranes by Incorporating Functionalized Nanosilica into Crosslinked sPVA/TEOS for Fuel Cell Applications. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 8, p. 9823-9829, 2022.
68. FRANCISCO-VIEIRA, L. et al. Effect of sulfonating agent in the properties of styrene copolymers for PEMFC membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 70, p. 30303-30314, 2022.
69. ALASHKAR, Adnan et al. A Critical Review on the Use of Ionic Liquids in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Membranes**, v. 12, n. 2, p. 178, 2022.
70. LEE, Hyejin et al. Hydrocarbon-based polymer electrolyte cerium composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell durability. **Journal of Power Sources**, v. 295, p. 221-227, 2015.
71. MIRFARSI, Seyed Hesam et al. Current status of cross-linking and blending approaches for durability improvement of hydrocarbon-based fuel cell membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2022.
72. IOSELEVICH, Alexey S. et al. Fine morphology of proton-conducting ionomers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 32, p. 11953-11963, 2004.
73. GIERKE, Timothy D.; MUNN, G. E.; WILSON, FCd. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle x-ray studies. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 19, n. 11, p. 1687-1704, 1981.
74. FUJIMURA, Mineo; HASHIMOTO, Takeji; KAWAI, Hiromichi. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima. **Macromolecules**, v. 14, n. 5, p. 1309-1315, 1981.

75. Pineri, Michel et al. Neutron studies of perfluorosulfonated polymer structures. **ACS Symposium**, p. 249-282, 1982.
76. HALIM, John et al. Characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle X-ray scattering. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 8-9, p. 1303-1307, 1994.
77. HSU, William Y.; GIERKE, Timothy D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 13, n. 3, p. 307-326, 1983.
78. MAURITZ, Kenneth A.; ROGERS, C. E. A water sorption isotherm model for ionomer membranes with cluster morphologies. **Macromolecules**, v. 18, n. 3, p. 483-491, 1985.
79. GHASSEMZADEH KHOSHKROODI, Lida. Polymer electrolyte membrane degradation and mobility in fuel cells: a solid-state NMR investigation. 2010.
80. OKADA, Tatsuhiro et al. Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3741-3747, 1998.
81. STARKWEATHER JR, Howard W. Crystallinity in perfluorosulfonic acid ionomers and related polymers. **Macromolecules**, v. 15, n. 2, p. 320-323, 1982.
82. HAUBOLD, Heinz-Günther. et al. Nano structure of NAFION: a SAXS study. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 10-11, p. 1559-1563, 2001.
83. GEBEL, Gérard Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5829-5838, 2000.
84. MAURITZ, Kenneth A.; MOORE, Robert B. State of understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4535-4586, 2004.
85. RUBATAT, Laurent et al. Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion. **Macromolecules**, v. 35, n. 10, p. 4050-4055, 2002.
86. LITT, Morton. A reevaluation of nafion (r) morphology. **Papers of the American Chemical Society**, v. 213, 1997.
87. SCHMIDT-ROHR, Klaus; CHEN, Qiang. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. **Nature Materials**, v. 7, n. 1, p. 75-83, 2008.

88. KREUER, Klaus D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 1, p. 29-39, 2001.
89. OKONKWO, Paul C. et al. Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 55, p. 27956-27973, 2021.
90. AHMAD, Shahbaz et al. An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2022.
91. KLUDSKÝ, Miroslav et al. Nafion® modified with primary amines: chemical structure, sorption properties and pervaporative separation of methanol-dimethyl carbonate mixtures. **European Polymer Journal**, v. 99, p. 268-276, 2018.
92. DILIMON, Vijayan Sobhana; SHIBLI, Sheik Muhammadhu Aboobakar. Application of Surface Modified Carbon Nanotubes in Fuel Cells. In: **Surface Modified Carbon Nanotubes Volume 2: Industrial Applications**. American Chemical Society, 2022. p. 121-150.
93. ANGAYARKANNI, R. et al. Self-humidified operation of a PEM fuel cell using a novel silica composite coating method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 7, p. 4827-4837, 2022.
94. RAO, Zhuang et al. Synergistically promoted proton conduction of proton exchange membrane by phosphoric acid functionalized carbon nanotubes and graphene oxide. **Journal of Membrane Science**, v. 659, p. 120810, 2022.
95. IBRAHIM, Ahmed et al. GO-nafion composite membrane development for enabling intermediate temperature operation of polymer electrolyte fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 8, p. 5526-5534, 2020.
96. LI, Guoqiang; KUJAWSKI, Wojciech; RYNKOWSKA, Edyta. Advancements in proton exchange membranes for high-performance high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC). **Reviews in Chemical Engineering**, v. 38, n. 3, p. 327-346, 2022.
97. ESMAEILI, Nazila; GRAY, Evan MacA; WEBB, Colin J. Non-Fluorinated Polymer Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications—A Review. **ChemPhysChem**, v. 20, n. 16, p. 2016-2053, 2019.

98. YAGIZATLI, Yavuz et al. Investigation of sulfonation reaction kinetics and effect of sulfonation degree on membrane characteristics for PEMFC performance. **Ionics**, v. 28, n. 5, p. 2323-2336, 2022.
99. FIEGENBAUM, Fernanda et al. Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 822-825, 2013.
100. GUERREIRO DA TRINDADE, Leticia et al. Modification of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes by impregnation with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for proton exchange membrane fuel cell applications. **Polymer Engineering & Science**, v. 56, n. 9, p. 1037-1044, 2016.
101. AO, Shuitao et al. Highly sulfonated poly (ether ether ketone) grafted on graphene oxide as nanohybrid proton exchange membrane applied in fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 428-437, 2018.
102. KANG, Kyuhyun; KIM, Dukjoon. Pendant dual-sulfonated poly (arylene ether ketone) multi-block copolymer membranes for enhanced proton conductivity at reduced water swelling. **Journal of Membrane Science**, v. 578, p. 103-110, 2019.
103. SALARIZADEH, Parisa et al. Novel proton exchange membranes based on proton conductive sulfonated PAMPS/PSSA-TiO₂ hybrid nanoparticles and sulfonated poly (ether ether ketone) for PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 3099-3114, 2019.
104. LI, Hai Qiang et al. Proton exchange membranes with cross-linked interpenetrating network of sulfonated polyvinyl alcohol and poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid): Excellent relative selectivity. **Journal of Membrane Science**, v. 595, p. 117511, 2020.
105. ERKARTAL, Mustafa et al. Anhydrous proton conducting poly (vinyl alcohol)(PVA)/poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)(PAMPS)/1, 2, 4-triazole composite membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 26, p. 11321-11330, 2016.
106. XIAO, Zefang et al. Effect of glutaraldehyde on water related properties of solid wood. **Holzforschung**, v. 64, n. 4, p. 483-488, 2010.

107. FANG, JunFei; XUAN, YiMin; LI, Qiang. Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals. **Science China Technological Sciences**, v. 53, n. 11, p. 3088-3093, 2010.
108. SINIRLIOGLU, Deniz; MUFTUOGLU, Ali Ekrem; BOZKURT, Ayhan. Preparation of thin films from new azolic copolymers and investigation of their membrane properties. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 51, n. 5, p. 420-434, 2014.
109. ATTA, Ayman M. et al. Synthesis and application of hybrid polymer composites based on silver nanoparticles as corrosion protection for line pipe steel. **Molecules**, v. 19, n. 5, p. 6246-6262, 2014.
110. KIM, So Yeon et al. Thermo-and pH-responsive behaviors of graft copolymer and blend based on chitosan and N-isopropylacrylamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, n. 7, p. 1381-1391, 2000.
111. NARUMI, Atsushi et al. Poly (N-hydroxyethylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization as a Nonionic, Water-Soluble, and Hydrolysis-Resistant Polymer and/or Segment of Block Copolymer with a Well-Defined Molecular Weight. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 210, n. 5, p. 349-358, 2009.
112. SAND, Arpit; VYAS, Aparna. Superabsorbent polymer based on guar gum-graft-acrylamide: synthesis and characterization. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 2, p. 1-10, 2020.
113. JIANG, Zuming. Using DSC Studying the Relationship between Water Absorbency of Superabsorbent Polymer and Its Structure. **MS&E**, v. 774, n. 1, p. 012050, 2020.
114. TRINDADE, Letícia Guerreiro da. Membranas poliméricas para células a combustível: Estudo de resinas trocadoras de íons combinadas a líquidos iônicos. 2015.
115. TINH, Vo Dinh Cong; KIM, Dukjoon. Enhancement of oxidative stability of PEM fuel cell by introduction of HO• radical scavenger in Nafion ionomer. **Journal of Membrane Science**, v. 613, p. 118517, 2020.
116. WU, Jinfeng et al. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. **Journal of Power Sources**, v. 184, n. 1, p. 104-119, 2008.

117. HARAGIRIMANA, Alphonse et al. A facile, effective thermal crosslinking to balance stability and proton conduction for proton exchange membranes based on blend sulfonated poly (ether ether ketone)/sulfonated poly (arylene ether sulfone). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 29, p. 15866-15877, 2021.
118. DRESCH, Mauro André; MATOS, Bruno Ribeiro; GODOI, Denis Ricardo Martins; LINARDI, Marcelo; FONSECA, Fábio Coral; VILLULLAS, Hebe de las Mercedes; SANTIAGO, Elisabete Inacio. Advancing direct ethanol fuel cell operation at intermediate temperature by combining Nafio-hybrid electrolyte and well-alloyed PtSn/C electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 13252-13264, 2021.
119. BARBIR, Frano; GORGUN, Haluk; WANG, Xinting Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 1, p. 96-101, 2005.
120. SIGWADI, Rudzani; MOKRANI, Touhami; DHLAMINI, Mokhotjwa; NONJOLA, Patrick; MSOMI, Phumlani. Nafion/sulfated zirconia oxide-nanocomposite membrane: the effects of ammonia sulfate on fuel permeability. **Journal of Polymer Research**, v. 26:108, 2019.

A N E X O
MATERIAL SUPLEMENTAR

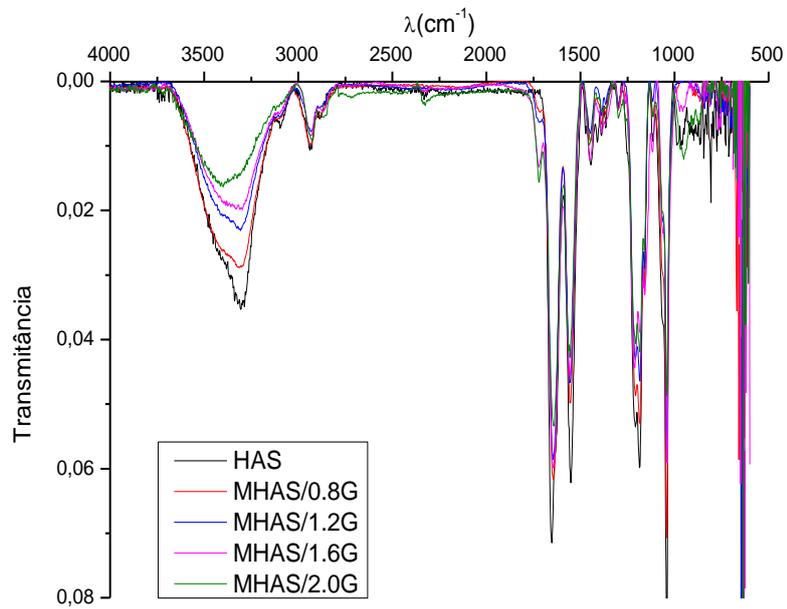


Figura S1 – Espectros de IV das membranas do conjunto MHAS.

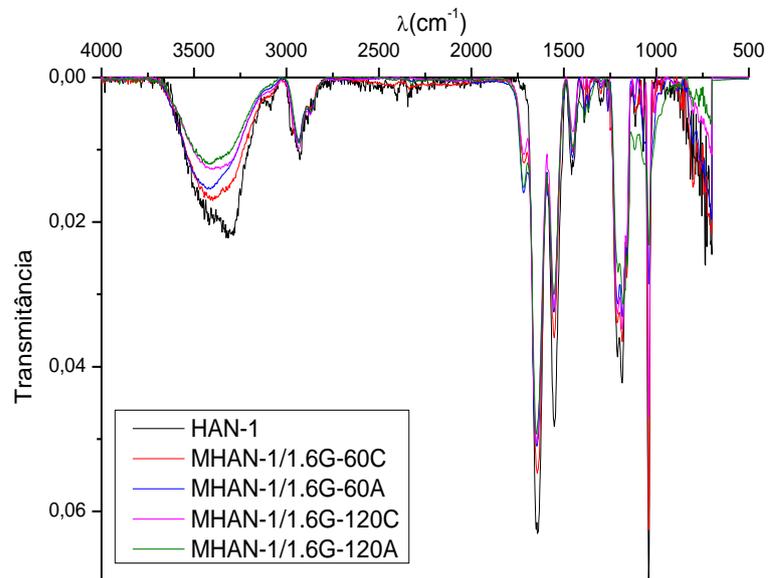


Figura S2 – Espectros de IV das membranas do conjunto MHAN-1 reticuladas com 1,6 mL de glutaraldeído.

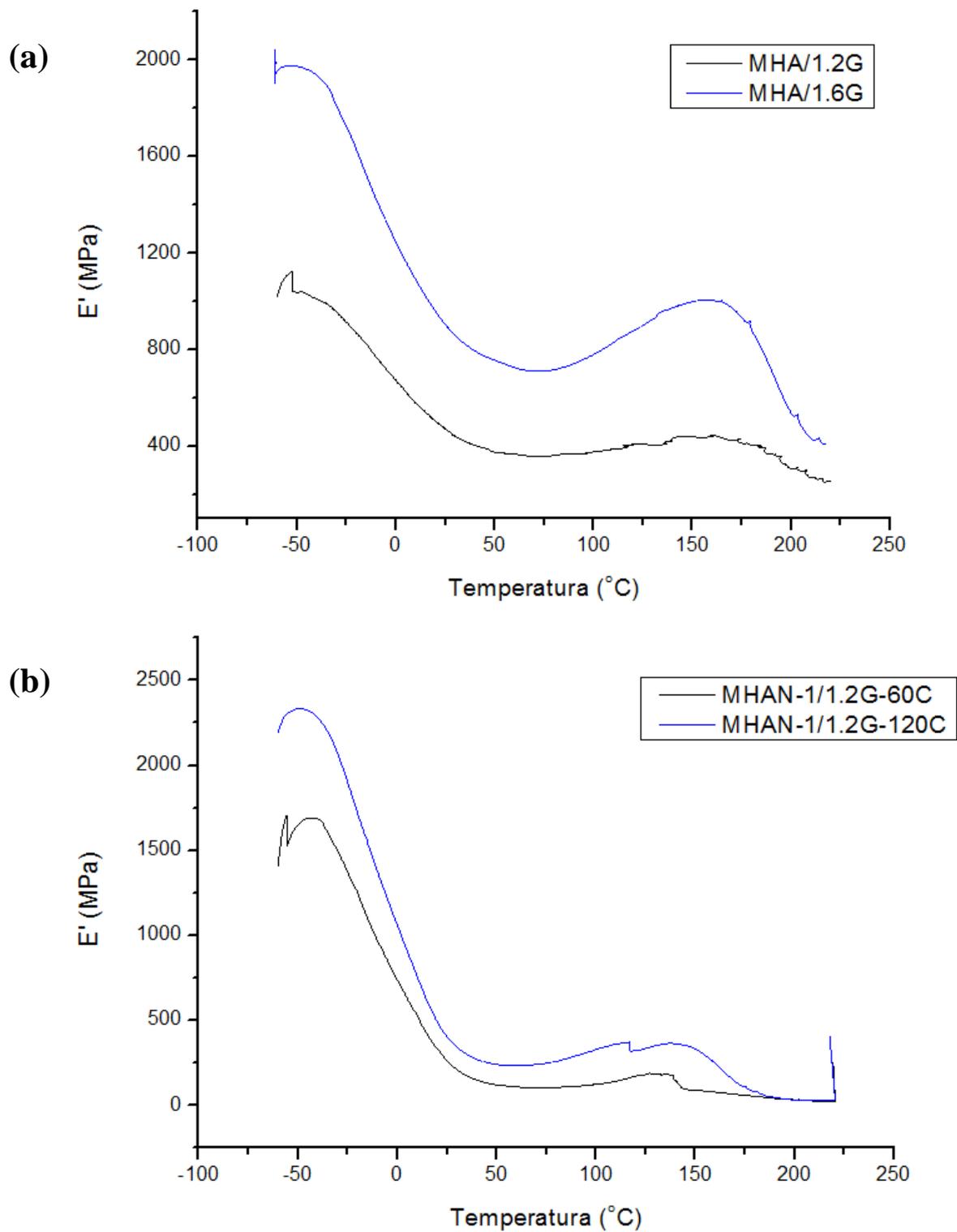
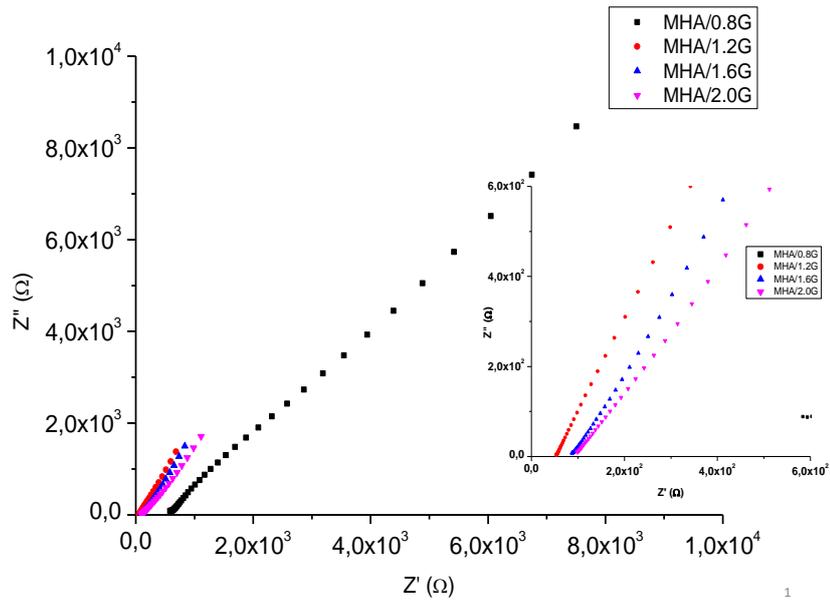


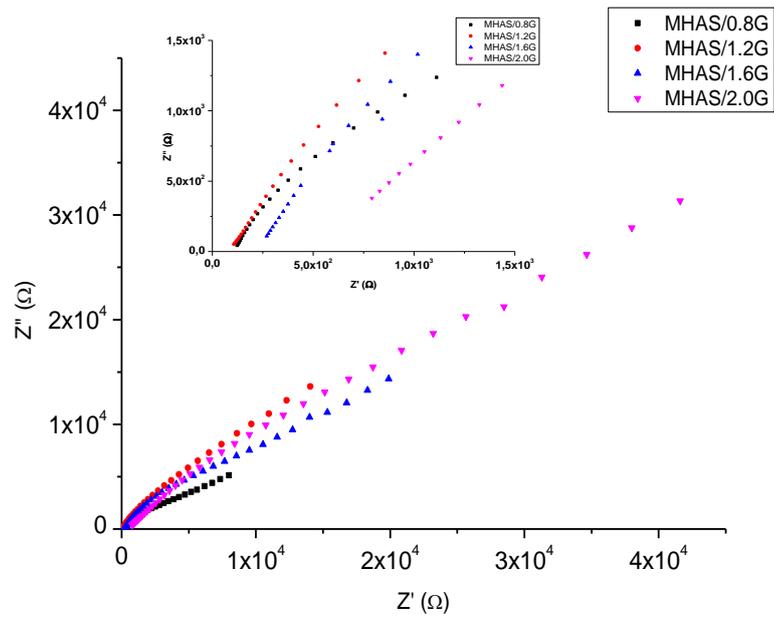
Figura S3 – Análises de DMA das membranas MHAN: módulo de armazenamento das membranas MHA reticuladas com 1,2 e 1,6 mL de glutaraldeído à 120°C (a); módulo de armazenamento das membranas MHAN-1/1.2G reticuladas a 60 °C e 120°C (b).

(a)

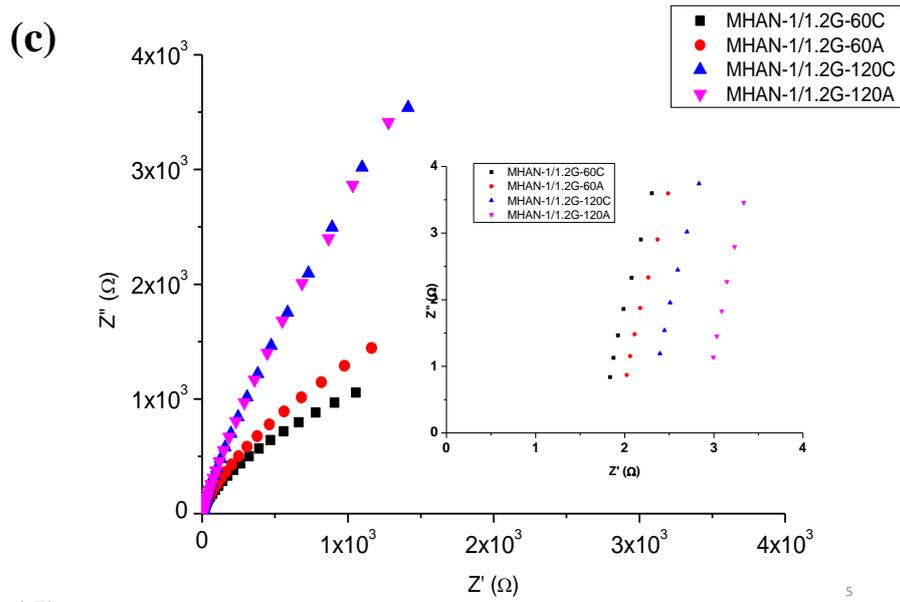


1

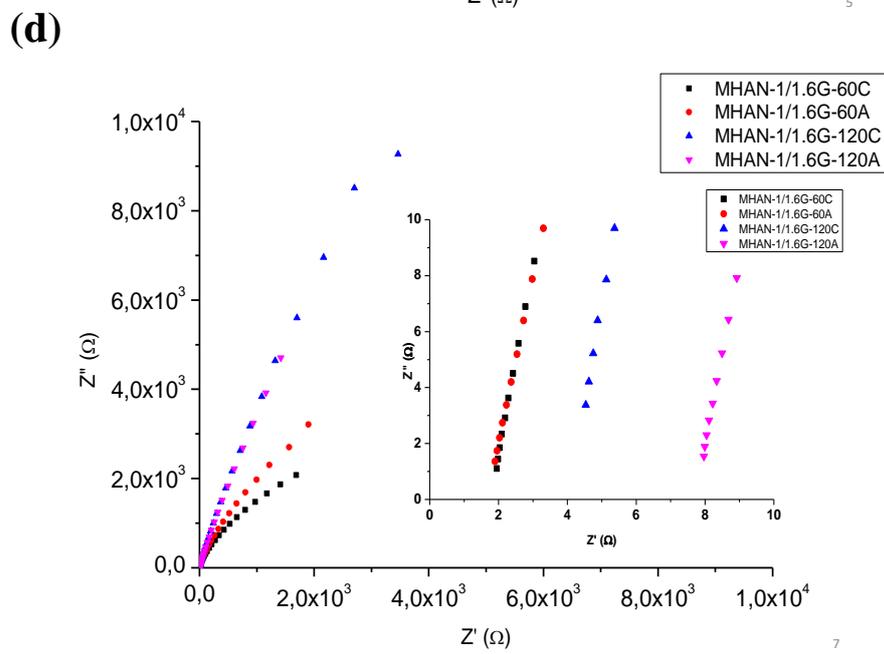
(b)



3

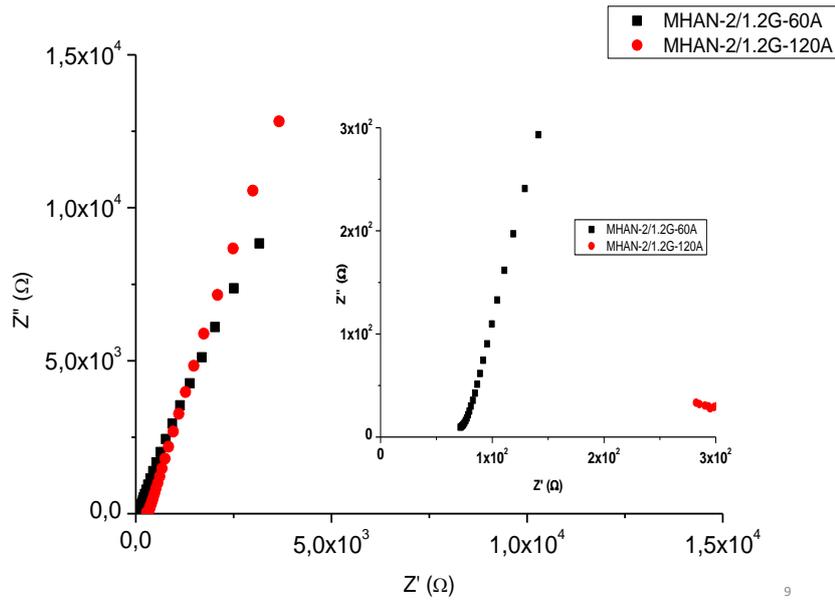


5



7

(e)



(f)

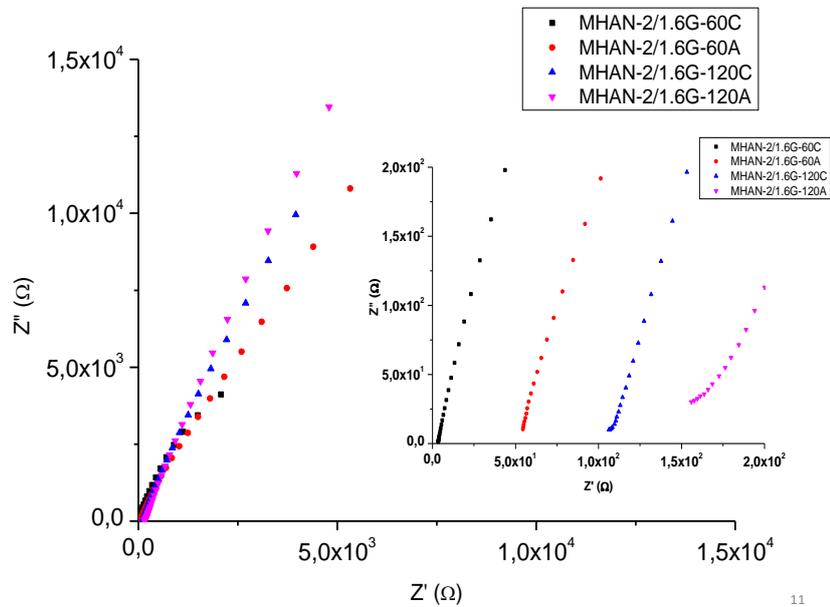


Figura S4 – Diagramas de Nyquist das membranas preparadas com o copolímero HA (a); HAS (b); HAN-1 com 1,2 mL de glutaraldeído (c); HAN-1 com 1,6 mL de glutaraldeído (d); HAN-2 com 1,2 mL de glutaraldeído (e) e HAN-2 com 1,6 mL de glutaraldeído (f).