

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Paula Nunes de Oliveira

**MEMBRANAS DE POLIELETRÓLITOS COM  
CARACTERÍSTICAS DE CONDUÇÃO PROTÔNICA:  
OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA  
EFICIÊNCIA EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora.

Orientador: Prof. Alfredo T. N. Pires  
Coorientador: Prof. Adélio Mendes

Florianópolis  
2012

Oliveira, Paula Nunes de  
MEMBRANAS DE POLIELETRÓLITOS COM CARACTERÍSTICAS DE  
CONDUÇÃO PROTÔNICA: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA  
EFICIÊNCIA EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL [tese] / Paula Nunes de  
Oliveira ; orientador, Alfredo Tiburcio Nunes Pires ; co-  
orientador, Adélio Mendes. - Florianópolis, SC, 2012.  
143 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. condutividade protônica, células a  
combustível. 3. poli(vinil álcool). 4. poli(benzimidazol).  
5. nanopartículas de boehmita e dióxido de zircônio  
estabilizado com ítrio. I. Pires, Alfredo Tiburcio Nunes .  
II. Mendes, Adélio. III. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Paula Nunes de Oliveira

**MEMBRANAS DE POLIELETRÓLITOS COM  
CARACTERÍSTICAS DE CONDUÇÃO PROTÔNICA:  
OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA  
EFICIÊNCIA EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Esta Tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Doutora em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 07 de agosto de 2012.

---

Prof. Almir Spinelli, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Alfredo T.N. Pires  
Orientador

---

Prof. Bluma G. Soares  
(IMA-UFRJ)

---

Prof. Ricardo V. B. de Oliveira  
(IQ-UFRGS)

---

Prof. Palova S. Balzer  
(IST-SOCIESC)

---

Prof. Luiz F. D. Probst  
(UFSC)

---

Prof. Hérica Aparecida Magosso  
(UFSC)



Dedico este trabalho a todos  
que acreditaram...



## **AGRADECIMENTOS**

- ✓ À minha família por todo apoio e confiança;
- ✓ Ao professor Alfredo T.N. Pires pela orientação, confiança e paciência durante os anos em que trabalhamos;
- ✓ Ao professor Adélio Mendes que gentilmente me acolheu por um ano em seu laboratório e orientou meus trabalhos durante a estadia em Portugal;
- ✓ Aos professores José R. Bertolino e Valdir Soldi pela agradável convivência;
- ✓ Aos membros do LEPAE, em especial a Lúcia Brandão e Alfredo Tanaka por toda a ajuda;
- ✓ A todos que fazem parte do grupo POLIMAT;
- ✓ A Marly, pela grande ajuda e paciência;
- ✓ Aos colegas de curso pelas conversas de fundo científico e não científico;
- ✓ Aos amigos pela compreensão e paciência;
- ✓ À Universidade Federal de Santa Catarina pela estrutura;
- ✓ À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto-Portugal;
- ✓ Ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro;





“O sábio conhece o seu não saber;  
Essa consciência do não saber o preserva de  
toda a ilusão.”

...  
Tao Te King



## RESUMO

Membranas compósitas com características de condutividade protônica tem sido estudadas como uma alternativa para aplicação em célula a combustível. O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar membranas compósitas para a aplicação em células a combustível. Para aplicação em células que operam abaixo de 90 °C foram preparadas e caracterizadas membranas de poli(vinil álcool) e ácido sulfosuccínico (PVAL/SSA) dopadas com nanopartículas de boehmita ou dióxido de zircônio estabilizadas com ítrio (YSZ). As membranas apresentaram as características requeridas para a aplicação proposta e foi observado que a presença das nanopartículas nas membranas promoveram um decréscimo no valor da condutividade protônica, sendo o efeito mais significativo nas membranas com menor quantidade de SSA. Verificou-se um melhor desempenho das membranas compósitas com as nanopartículas de boehmita nos testes de célula a combustível alimentada a H<sub>2</sub> do que quando alimentada com metanol. As membranas mostraram características promissoras para a aplicação em células a combustível de baixa temperatura. Para aplicação em células a combustível de alta temperatura (160 °C) foram sintetizados os polímeros poli(benzimidazol) (PBI) e poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) e preparadas membranas sem e com nanopartículas de YSZ, utilizando o método *direct casting*. Os polímeros e membranas compósitas foram caracterizados e avaliada a eficiência do método de preparo das membranas, bem como a aplicação em célula a combustível que opera a alta temperatura. As membranas apresentaram alto grau de dopagem e consequentemente elevados valores de condutividade protônica. As membranas de PBI foram testadas em célula a combustível, a temperatura de 160 °C utilizando como combustível hidrogênio ou metanol. O desempenho das membranas foi melhor na célula a combustível utilizando o hidrogênio do que o metanol, sendo que a membrana de PBI sem nanopartículas apresentou melhor desempenho que a membrana de PBI com YSZ para os combustíveis estudados.

**Palavras-chave:** membranas compósitas, condutividade protônica, células a combustível, poli(vinil álcool), poli(benzimidazol), poli(2,5-benzimidazol), nanopartículas de boehmita e nanopartículas de dióxido de zircônio estabilizado com ítrio.



## ABSTRACT

Composite membranes with proton conductivity characteristics have been studied as an alternative for application in fuel cell. The objective of this study was to prepare and test the application of composite membranes in fuel cells. For application in fuel cells operating below 90 ° C membranes of poly(vinyl alcohol) and sulfosuccinic acid (PVAL/SSA) doped with nanoparticles of boehmite and nanoparticles of zirconium dioxide stabilized with yttrium (YSZ) were prepared and characterized. The membranes showed the characteristics required for the proposed application and it was observed that the presence of the nanoparticles in the membrane caused a decrease in the proton conductivity, and the most significant effect was on the membranes with smaller quantities of SSA. There was a better performance of the composite membranes with the nanoparticles of boehmite in the fuel cells test fed to H<sub>2</sub> which when fed with methanol. The membranes showed promising characteristics for application in fuel cells at low temperature. For application in fuel cells high temperature (160 °C) polybenzimidazole (PBI) and poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) polymers were synthesized and the membranes were prepared without and with YSZ nanoparticles by direct casting method. The polymers and membranes were characterized and the efficiency of the method of preparation and application of the membranes in fuel cells operating at temperature of 160 °C evaluated. The membranes present high degree of doping and consequently high values of proton conductivity. PBI membranes were tested in fuel cell at temperature of 160 ° C using H<sub>2</sub> or methanol as fuel. The membrane performance was better in the fuel cell using the hydrogen than methanol, and the PBI membrane without nanoparticles showed better performances than the PBI membrane with YSZ in both cases.

**Keywords:** composite membrane, proton conductivity, fuel cell, poly(vinyl alcohol), polybenzimidazole, poly(2,5-benzimidazole), nanoparticles of boehmite e nanoparticles of zirconium dioxide stabilized with yttrium.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma célula a combustível de membrana de polieletrólito (Hirschenhofer, et al., 1998). .....	33
Figura 2 – Esquema ilustrativo de membranas simétricas (A) e assimétricas (B). .....	35
Figura 3 – Representação esquemática do transporte de moléculas através de membrana porosa e densa. ....	36
Figura 4 – Estrutura química do Nafion <sup>®</sup> , onde $m \geq 1$ e $x = 6-10$ . ....	38
Figura 5 – Unidade de repetição de alguns poliaromáticos utilizados como PEM: SPES, SPEEK, SPSU e PBI. ....	38
Figura 6 – Esquema de mecanismo de condução protônica em água (Tuckerman, et al., 1995). ....	43
Figura 7 - Representação esquemática das microestruturas e estrutura química do Nafion <sup>®</sup> (Kreuer, 2001). ....	45
Figura 8 - Esquema de mecanismo de condutividade protônica em poli(benzimidazol) dopada com ácido fosfórico: a) transferência de próton água-ácido fosfórico, b) transferência de próton através da cadeia polimérica-ácido fosfórico, c) transferência de próton anel de benzimidazol-ácido fosfórico (Ma, et al., 2004). ....	46
Figura 9 – Estrutura química do ácido sulfosuccínico e da unidade de repetição da cadeia macromolecular do poli(vinil álcool). ....	47
Figura 10 – Estrutura química da unidade de repetição da cadeia macromolecular do PBI e ABPBI. ....	48
Figura 11- Esquema da síntese do PBI. ....	53
Figura 12- Esquema da síntese do ABPBI. ....	55
Figura 13 – Gráficos da viscosidade inerente <i>versus</i> a concentração da solução dos polímeros ABPBI e PBI. ....	58
Figura 14 - Esquema do aparato utilizado para realizar o experimento de <i>time lag</i> , onde $P$ denota os sensores de pressão, $V$ as válvulas manuais e elétricas, $V^p$ o tanque do permeado, $T^*$ o controlador de temperatura na célula e $T$ o termostato. ....	63
Figura 15 – Esquema da célula utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica. ....	65
Figura 16 – Espectro na região do infravermelho do SSA, PVAL e membranas de PVAL/SSA na região de $3750-2500 \text{ cm}^{-1}$ (A) e $1800-400 \text{ cm}^{-1}$ (B). Os	

números de #1 a #6 denotam as membranas com as composições indicadas na Tabela 3.....	70
Figura 17 – Esquema reacional para a reação de esterificação entre o PVAL e SSA (Rhim, et al., 2004).....	71
Figura 18 – Bandas de absorção do espectro de infravermelho, nas regiões indicadas, do SSA e da membrana #5, mostrando a desconvolução.....	72
Figura 19 – Espectro na região do infravermelho de membranas de PVAL/nanopartículas de boehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)) e YSZ, PVAL e nanopartículas de boehmita e YSZ. ....	74
Figura 20 - Picos de desconvolução dos espectros de infravermelho das membranas #5 com 10 % de nanopartículas de $\gamma$ -AlO(OH) e de YSZ.....	75
Figura 21 – Curvas de TG e curvas das derivadas das curvas de TG para membranas de PVAL e PVAL/SSA indicadas no interior da Figura.....	77
Figura 22 – Gráfico tridimensional da absorbância <i>versus</i> número de onda <i>versus</i> temperatura para a membrana #4.....	78
Figura 23 – Curvas de TG e curvas das derivadas das curvas de TG para as membranas PVAL/SSA com 10 % de nanopartículas de $\gamma$ -AlO(OH) e YSZ....	79
Figura 24 - Gráfico tridimensional da absorbância <i>versus</i> o número de onda <i>versus</i> a temperatura para a membrana #4 com 10 % de $\gamma$ -AlO(OH) e com 10 % de YSZ e vista superior da superfície do gráfico. ....	81
Figura 25 – Análise composicional para as membranas compósitas indicadas na figura. ....	82
Figura 26 – Massa de água total absorvida por grama de membrana PVAL/SSA, sem e com nanopartículas, conforme indicado no interior da figura. ....	83
Figura 27 – Curva de DSC para as membranas PVAL/SSA com 5 e 10 % de nanopartículas.....	85
Figura 28- Gráfico das curvas de tensão <i>versus</i> deformação para as membranas PVAL/SSA: #1 (95/5), #3 (85/15), #4 (74/26) e #6 (45/55).....	87
Figura 29- Gráficos das curvas de tensão <i>versus</i> deformação para as membranas PVAL/SSA #4 (74/26) sem nanopartículas e com as nanopartículas de boehmita e YSZ.....	88
Figura 30- Gráfico das curvas de tensão <i>versus</i> deformação para as membranas PVAL/SSA #6 (45/55) sem nanopartículas e com as nanopartículas de boehmita e YSZ.....	90
Figura 31 – Capacidade de troca iônica em função da concentração de SSA (%) para as membranas PVAL/SSA sem e com as nanopartículas de $\gamma$ -AlO(OH) e	



YSZ, obtidos experimentalmente e calculados a partir da quantidade de ácido contida em cada membrana.....	92
Figura 32 – Condutividade protônica das membranas PVAL/SSA sem e com nanopartículas de boehmita e YSZ, em função da percentagem de SSA.....	94
Figura 33- Condutividade protônica das membranas inseridas na célula a combustível, utilizando H <sub>2</sub> como combustível.....	95
Figura 34- Permeabilidade ao hidrogênio das membranas PVAL/SSA, #4, #5 e #6, com e sem nanopartículas, e da membrana de Nafion. ....	96
Figura 35- Curvas de polarização para testes de PEMFC com H <sub>2</sub> utilizando as membranas compósitas PVAL/SSA #4* com 5 % de boehmita, PVAL/SSA 4#, #5 e #6 com 10 % de boehmita e a membrana de Nafion 115. ....	97
Figura 36- Curvas de polarização para testes de H <sub>2</sub> -PEMFC utilizando as membranas PVAL/SSA #4 com 5 % de boehmita e com 5 % de YSZ. ....	98
Figura 37- Curvas de polarização para testes de DMFC utilizando as membranas compósitas PVAL/SSA #4* com 5% de boehmita, 4#, #5 e #6 10 % de boehmita. ....	101
Figura 38- Espectros de infravermelho do PBI e do ABPBI. ....	105
Figura 39 - Espectros de infravermelho do PBI, PBI com 6 % de YSZ, ABPBI, ABPBI com 6 % de YSZ e nanopartículas de YSZ. ....	107
Figura 40- Estruturas dos polímeros PBI e ABPBI e possíveis ligações de hidrogênio entre anéis de imidazol (a) e entre anéis de imidazol e moléculas de água (b, c). ....	109
Figura 41- Curvas de TG para o polímero PBI e para o PBI com 6 % de YSZ e curvas das derivadas das curvas de TG.....	112
Figura 42- Curvas de TG para o polímero ABPBI e para o ABPBI com 6 % de YSZ de e curvas das derivadas das curvas de TG.....	113
Figura 43- Micrografias das membranas PBI e PBI com 6 % de YSZ. ....	115
Figura 44 - Micrografias das membranas de ABPBI e ABPBI com 6 % de YSZ. ....	117
Figura 45 - Curvas de polarização para testes na célula a combustível com H <sub>2</sub> utilizando as membranas de PBI e PBI com 4 % de YSZ.....	123
Figura 46- Curvas de polarização para testes na célula a combustível com H <sub>2</sub> durante o processo de ativação da célula utilizando a membrana de PBI com 4 % de YSZ. ....	124



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de célula a combustível: .....	32
Tabela 2 – Relação entre características das membranas e processos de separação: .....	35
Tabela 3 – Composição química das membranas e razão molar entre PVAL/SSA: .....	52
Tabela 4 – Análise elementar padrão:.....	56
Tabela 5 – Total de água absorvida por grama de membrana, água livre e água ligada: .....	86
Tabela 6- Módulo de Young (MPa) para as membranas PVAL/SSA, sem e com nanopartículas:.....	89
Tabela 7- Resultados de condutividade protônica e permeabilidade ao metanol em teste a célula a combustível alimentada a metanol:.....	99
Tabela 8- Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho dos polímeros PBI e ABPBI: .....	106
Tabela 9- Resultados da análise elementar para o PBI e ABPBI: .....	108
Tabela 10- Viscosidade intrínseca e massa molar média para o PBI e ABPBI: .....	110
Tabela 11- Grau de dopagem das membranas preparadas diretamente após a síntese dos polímeros:.....	119
Tabela 12- Valores de condutividade protônica para as membranas de PBI e ABPBI, sem e com nanopartículas à temperatura de 25 °C e 160 °C.....	121
Tabela 13- Valores de resistência ôhmica, densidade de corrente de permeação e condutividade protônica das membranas PBI e PBI com 4% de YSZ na célula a combustível com hidrogênio e metanol: .....	122
Tabela 14- Resultados do desempenho das membranas de PBI e de PBI com 4 % de YSZ na célula a combustível utilizando metanol, a 160 °C. ....	125



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $\gamma$ -AlO(OH) – nanopartícula de boehmita (oxihidróxido de alumínio)  
ABPBI – poli(2,5-benzimidazol)  
BiSA – 1H-benzimidazol-2-ácido sulfônico  
CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio  
DABA – ácido 3,4-diaminobenzóico  
DMA – análise dinâmico mecânica  
DMFC- célula a combustível de membrana de polieletrólito alimentada com metanol  
 $D_p$  – grau de polimerização  
DSC – calorimetria exploratória diferencial  
FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada Fourier  
H<sub>2</sub>-PEMFC – Célula a combustível de membrana de polieletrólito alimentada com hidrogênio  
HT-PEMFC - célula a combustível de membrana de polieletrólito que opera a alta temperatura  
IA – ácido isoftálico  
IEC – capacidade de troca iônica  
LSV – voltametria linear de varredura  
LT-PEMFC - célula a combustível de membrana de polieletrólito que opera a baixa temperatura  
MEA – eletrodo/membrana/eletrodo (Membrane Electrode Assembly)  
MEV – microscopia eletrônica de varredura  
 $M_m$  – massa molar média  
 $M_p$  – massa molar da unidade de repetição do polímero  
MSA – ácido metil-sufóxido  
OCV – potencial de circuito aberto  
PAN – poli(acrilonitrila)  
PBI – poli(benzimidazol)  
PEEK - poli(éter éter cetona)  
PEM – membrana de polieletrólito  
PEMFC – célula a combustível de membrana de polieletrólito  
PES - poli(éter sulfona)  
PFSA - ácido perfluorosufônico  
PPA – poli(ácido fosfórico)  
PSU - poli(aril éter sulfona)  
PVAL – poli(vinil álcool)  
PVAc – poli(vinil acetato)

SEM/EDX – microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios-X com energia dispersiva  
SPEEK - poli(éter éter cetona) sulfonado  
SSA – ácido sulfosuccínico  
TAB – 3,3',4,4'-tetraminobisfenol  
TFA - ácido trifluoroacético  
TG – análise termogravimétrica  
 $T_g$  – temperatura de transição vítrea  
YSZ – nanopartículas de dióxido de zircônio estabilizadas com ítrio

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>27</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
<b>1.1 Considerações Gerais</b> .....	<b>27</b>
<b>1.2 Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>31</b>
<b>1.2.1 Células a combustível</b> .....	<b>31</b>
1.2.1.1 Célula a Combustível de Membrana de Polieletrólito (PEMFC) .....	32
<b>1.2.2 Membrana polimérica</b> .....	<b>34</b>
1.2.2.1 Membranas de polieletrólito ou membranas trocadora de prótons (PEM)37	
1.2.2.1.1 <i>Membrana de polieletrólito para utilização em célula a combustível de baixa temperatura</i> .....	39
1.2.2.1.2 <i>Membrana de polieletrólito para utilização em célula a combustível de alta temperatura</i> .....	41
<b>1.2.3 Condução Protônica</b> .....	<b>42</b>
<b>1.2.4 Poli(vinil álcool) (PVAL)</b> .....	<b>46</b>
<b>1.2.5 Poli(benzimidazol) (PBI)</b> .....	<b>47</b>
<b>1.2.6 Nanopartículas</b> .....	<b>49</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>51</b>
<b>2. Materiais e métodos de caracterização</b> .....	<b>51</b>
<b>2.1 Materiais</b> .....	<b>51</b>
<b>2.2 Preparação das membranas</b> .....	<b>51</b>
<b>2.2.1 Membranas de PVAL modificadas com SSA</b> .....	<b>51</b>
2.2.1.1 Membranas compósitas de PVAL modificadas com SSA e nanopartículas de boehmita ou YSZ .....	52
<b>2.2.2 Síntese do poli(benzimidazol) (PBI) e preparação da membrana</b> .....	<b>53</b>
2.2.2.1 Membranas compósitas de poli(benzimidazol) e nanopartículas de YSZ	54
<b>2.3 Caracterizações</b> .....	<b>56</b>
<b>2.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada</b>	
<b>Fourier – FTIR</b> .....	<b>56</b>
<b>2.3.2 Análise elementar – CHN</b> .....	<b>56</b>
<b>2.3.3 Determinação da massa molar média (<math>M_m</math>)</b> .....	<b>57</b>
<b>2.3.4 Análise termogravimétrica – TG</b> .....	<b>59</b>

2.3.5	Calorimetria exploratória diferencial – DSC .....	59
2.3.6	Análise dinâmico mecânica - DMA .....	60
2.3.7	Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....	61
2.3.8	Absorção de água.....	61
2.3.9	Capacidade de troca iônica – IEC .....	61
2.3.10	Grau de dopagem.....	61
2.3.11	Permeabilidade a gás.....	62
2.3.12	Condutividade protônica.....	64
2.3.13	Teste em célula a combustível de bancada utilizando hidrogênio ou metanol como combustível.....	65
<b>CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussão.....</b>		<b>67</b>
<b>3. Membrana de polieletrólito para célula a combustível de baixa temperatura.....</b>		<b>67</b>
3.1	Resumo .....	67
3.2	Objetivo .....	68
3.3	Caracterização das membranas compósitas de PVAL/SSA com nanopartículas de boehmita ou YSZ.....	68
3.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR.....	68
3.3.2	Análises Térmicas .....	76
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	81
3.3.4	Teste de absorção de água.....	83
3.3.5	Propriedades mecânicas.....	87
3.3.6	Capacidade de troca iônica .....	91
3.3.7	Condutividade protônica.....	93
3.3.8	Testes em célula a combustível de bancada.....	94
3.3.8.1	Testes com alimentação a hidrogênio.....	94
3.3.8.2	Testes com alimentação a metanol .....	99
3.3.9	Conclusões parciais.....	101
<b>CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão.....</b>		<b>103</b>
<b>4. Membrana de polieletrólito para célula a combustível de alta temperatura.....</b>		<b>103</b>



<b>4.1</b>	<b>Resumo .....</b>	<b>103</b>
<b>4.2</b>	<b>Objetivo .....</b>	<b>104</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização dos polímeros PBI e ABPBI e das membranas de PBI e ABPBI sem e com nanopartículas de YSZ.....</b>	<b>104</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR .....</b>	<b>104</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Determinação da massa molar média (<math>M_m</math>) .....</b>	<b>109</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Análise termogravimétrica – TG .....</b>	<b>111</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Calorimetria exploratória diferencial – DSC .....</b>	<b>113</b>
<b>4.3.6</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....</b>	<b>114</b>
<b>4.3.7</b>	<b>Grau de dopagem.....</b>	<b>118</b>
<b>4.3.8</b>	<b>Condutividade protônica.....</b>	<b>120</b>
<b>4.3.9</b>	<b>Teste em célula a combustível de bancada.....</b>	<b>121</b>
<b>4.3.10</b>	<b>Conclusões parciais.....</b>	<b>126</b>
	<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>129</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusões Gerais .....</b>	<b>129</b>
<b>5.1</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>130</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>131</b>
	<b>ANEXO A – Espectros de Infravermelho para as membranas PVAL/SSA com nanopartículas.....</b>	<b>141</b>
	<b>ANEXO B – Curvas termogravimétricas e curvas das derivadas das curvas de TG das membranas PVAL/SSA com 5 % de nanopartículas. ....</b>	<b>143</b>



# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações Gerais

A produção, estocagem e distribuição de energia são algumas das maiores preocupações da sociedade. Hoje grande parte da produção de energia provem da geração nuclear e de combustíveis fósseis, produzindo poluentes como hastes nucleares e monóxido e dióxido de carbono, respectivamente. Dentre as fontes que produzem energia limpa pode-se citar o vento, a água, o sol, entre outros. Uma das alternativas de energia limpa pela qual vem crescendo o interesse da comunidade científica são as células a combustível.

As células a combustível têm um *design* simples e podem ser ampliadas em tamanho para se adequar às exigências de uma variedade de aplicações. Elas têm o potencial de revolucionar o transporte (Carpenter Jr., et al., 2008), melhorar a geração de energia estacionária reduzindo a dependência da rede elétrica e fornecer energia portátil confiável para uma gama cada vez maior de dispositivos eletrônicos pessoais (Barbir, 2005).

Dentre as tecnologias disponíveis de células a combustível, a célula a combustível de membrana de polieletrólito –PEMFC– é a mais promissora. A PEMFC é de fácil acionamento e desligamento, apresentando alta eficiência com baixa emissão de poluentes. O desenvolvimento da PEMFC está principalmente relacionado com o melhoramento do desempenho da membrana de polieletrólito ou membrana trocadora de prótons (PEM). A PEM é um dos principais componentes da célula a combustível e deve apresentar uma série de requisitos simultaneamente como: alta condutividade de prótons, isolamento elétrico, estabilidade mecânica, térmica e química e baixa permeabilidade ao combustível (Kreuer, 2001).

A base do funcionamento de uma célula a combustível é a conversão direta de energia química em energia elétrica. Para tanto, em uma PEMFC o combustível, como por exemplo o hidrogênio, permeia o eletrodo anódico gerando elétrons e prótons. Os elétrons são conduzidos através de um circuito externo até o cátodo e os prótons transportados via condução iônica até o cátodo. Na superfície do cátodo elétrons e prótons reagem cataliticamente com oxigênio gerando água, calor e eletricidade. A reação eletroquímica ocorre no conjunto eletrodo/membrana/eletrodo (membrane electrode assembly - MEA),

que consiste basicamente da membrana polimérica entre os eletrodos que compõem o ânodo e o cátodo. Apesar de o hidrogênio ser o combustível mais utilizado nas células e das vantagens ambientais, ele apresenta alguns problemas relacionados à produção, distribuição e armazenamento. Processadores ou reformadores de combustível têm sido desenvolvidos para possibilitar a utilização de combustíveis como gás natural, combustíveis renováveis como álcoois ou outros combustíveis fósseis nas células a combustível. Para se utilizar diretamente álcoois, como o metanol, foi desenvolvida a célula a combustível que utiliza diretamente o metanol (DMFC- Direct Methanol Fuel Cell). Estes combustíveis geram, além dos produtos já citados, subprodutos como dióxido de carbono e monóxido de carbono (Holladay, et al., 2009).

As membranas mais utilizadas em PEMFC são as membranas perfluoradas (Nafion®), constituídas por poli(tetrafluor etileno), onde em um de seus lados tem-se a ligação de um éter com um ácido etil sulfônico perfluorado (grupo iônico) (Kreuer, 2000). No entanto, a reduzida condutividade iônica sob baixa umidade e/ou alta temperatura, suscetibilidade à degradação em temperaturas elevadas, alta permeabilidade a metanol e seu elevado custo, reduzem a aplicação (Bauer, et al., 2005). Impulsionado pela necessidade de membranas com uma melhor funcionalidade, durabilidade mecânica e química, bem como melhor relação custo benefício, consideráveis esforços têm sido feitos para desenvolver membranas alternativas (Gluber & Scherer, 2010).

Avanços foram obtidos em membranas para a aplicação em células de combustível utilizando poliaromáticos sulfonados. Neste contexto pode-se citar o estudo de PEM formadas por polímeros aromáticos sulfonados como poli(arileno éter sulfona) sulfonado (Kim, et al., 2006(a)), poli(éter éter cetona) modificado (Gil, et al., 2004)(Conceição, et al., 2009)(Roeder, et al., 2006) e poli(arileno éter cetona) sulfonado (Lin, et al., 2009). Trabalhos mais recentes reportam a utilização de polímeros nitrogenados, como as poliimididas (Li, et al., 2009). Em busca de alternativas, vários aspectos do desenvolvimento de membranas de polieletrólito tem sido explorados pelos pesquisadores. Onde um dos principais objetivos é desenvolver membranas com a capacidade de utilização a temperaturas superiores à 100 °C, aliada ao custo benefício agregado a membrana. Para tanto algumas estratégias vem sendo exploradas, como a modificação de grupos existentes nas membranas, incorporação de nanopartículas higroscópicas para reter água e ácidos nas membranas.

Membranas de polieletrólito compósitas, preparadas a partir de polímeros alternativos de baixo custo como o poli(vinil álcool) (PVAL) têm apresentado propriedades interessantes para a aplicação em células a combustível que operam à temperaturas de cerca de 80 °C (Kim, et al., 2004). Estudos com membranas de Nafion (Navarra, et al., 2008) (Amjadi, et al., 2010) e poli(éter éter cetona) sulfonado (Silva, et al., 2006)(Sambandam & Ramani, 2007) mostraram que a inserção de quantidades adequadas de compostos inorgânicos diminui a permeabilidade a metanol, retém água à temperaturas superiores a 100 °C e pode contribuir na condutividade protônica.

Membranas formadas pelos polímeros PBI e ABPBI (poli(2,5-benzimidazol)) vêm sendo testadas em células a combustível que operam com temperaturas superiores à 120 °C e sem a necessidade de umidificação. Como estes polímeros são pouco solúveis em solventes comuns, os pesquisadores procuram novas técnicas para a preparação de membranas (Lee, et al., 2010) (Asensio, et al., 2004).

A motivação deste trabalho insere-se no contexto da preparação de membranas compósitas para aplicação em célula a combustível. O trabalho foi subdividido em duas partes, onde na primeira parte, foram preparadas e analisadas membranas compósitas, para a aplicação em células a combustível que operem abaixo de 100 °C. Para tanto, foram utilizadas membranas a base de PVAL modificado com ácido sulfosuccínico e nanopartículas de boehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)) ou dióxido de zircônio estabilizado com ítrio (YSZ) preparadas por *casting*. Na segunda parte do trabalho foram estudadas membranas preparadas pelo método *direct casting* de PBI e ABPBI com e sem nanopartículas de YSZ para a aplicação em células a combustível que operem entre 160 e 180 °C.



## **1.2 Revisão Bibliográfica**

### **1.2.1 Células a combustível**

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química existente na composição molecular de um combustível em energia elétrica através de um processo de oxi-redução. As células são adaptáveis, tem uma alta eficiência teórica, não necessitam recarregar e, diferente de baterias, podem produzir eletricidade continuamente enquanto lhes é fornecido combustível.

A temperatura de operação e a vida útil da célula de combustível são delimitadas pelas propriedades físico-químicas e termodinâmicas dos materiais usados nos componentes da célula. Elas são, geralmente, classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e com a temperatura de operação. A baixa temperatura de operação, quando são utilizados eletrólitos aquosos (abaixo de 100 °C), restringe o tipo de combustível da célula ao hidrogênio devido ao envenenamento dos catalisadores por CO. Nas células a combustível de alta temperatura (acima de 600 °C), devido à rápida cinética nos eletrodos e a alta atividade catalítica, podem ser utilizados combustíveis que contêm ou gerem CO. Na Tabela 1 estão relacionados os diferentes tipos de células a combustível, bem como algumas de suas características (Hirschenhofer, et al., 1998).

As células tem uma eficiência relativamente alta, cerca de 60%, isso com base em células de baixa temperatura, e baixo impacto ambiental. Como opera à temperatura constante, o aquecimento derivado da reação eletroquímica pode ser utilizado em aplicações de cogeração. As células a combustível são silenciosas e apesar da flexibilidade ao combustível utilizado são sensíveis a certos contaminantes que podem ser minimizados quando estes se encontram na forma de gás. Por operar com valores próximos da constância de eficiência, o seu tamanho é independente e podem ser projetadas células que produzam watts ou mega watts (Hirschenhofer, et al., 1998). Apesar das vantagens das células a combustível, para que esta tecnologia se torne economicamente viável é necessário a redução dos custos dos materiais utilizados, o aumento da eficiência e principalmente uma maior durabilidade.

Tabela 1 – Tipos de célula a combustível:

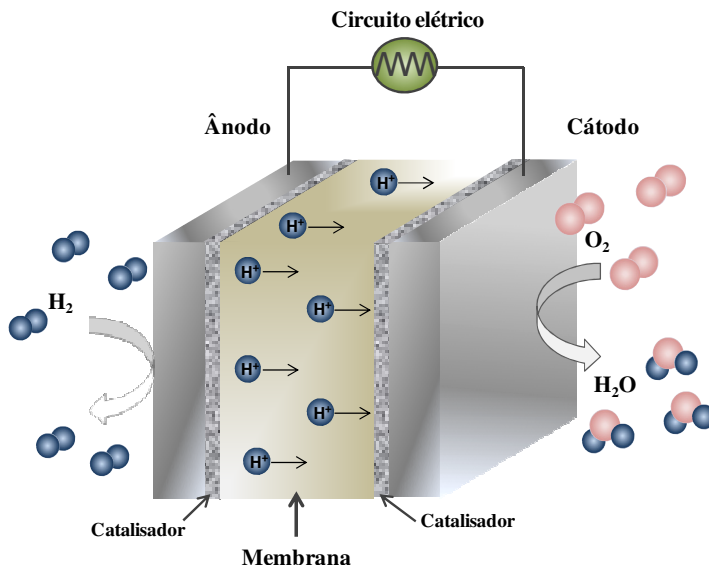
<b>Tipo</b>	<b>Eletrólito espécie transportadora</b>	<b>Faixa de temperatura (°C)</b>	<b>Aplicações</b>
Alcalina (AFC)	KOH (OH <sup>-</sup> )	60 – 90	Espaçonaves, aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80 – 90	Veículos automotores e catalisador, espaçonaves, mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160 – 200	Unidades estacionárias (100 kW a MW), cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650 – 700	Unidade estacionárias (kW), cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )	800 - 900	Unidade estacionárias (W a kW), cogeração eletricidade/calor

\*Dados segundo: (Hirschenhofer, et al., 1998) (Wendt, et al., 2000)

### 1.2.1.1 Célula a combustível de membrana de polieletrólito (PEMFC)

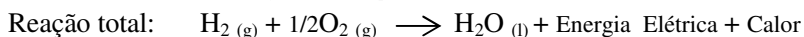
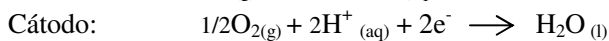
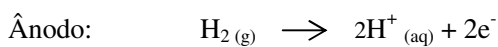
Dentre os diversos tipos de células a combustível a mais promissora para a substituição de motores de combustão e geradores estacionários são as células a combustível de membrana de polieletrólito (PEMFC). As PEMFC possuem uma configuração relativamente simples, onde seus principais componentes são: membrana de polieletrólito, eletrodos (catalisadores) e pratos conectores, conforme esquema apresentado na Figura 1. Nos pratos conectores passam via canais, o combustível e o agente oxidante. O combustível é permeado através do eletrodo anódico e em contato com o catalisador, gera elétrons e prótons. Os elétrons são conduzidos através de um circuito externo até o cátodo, ao mesmo tempo em que os prótons são transportados via condução iônica até o cátodo. No cátodo, os elétrons e os prótons reagem com oxigênio formando água (Hirschenhofer, et al., 1998).





**Figura 1** – Representação esquemática de uma célula a combustível de membrana de polieletrólito (Hirschenhofer, et al., 1998).

As reações eletroquímicas que ocorrem entre os eletrodos quando o combustível é o hidrogênio são:

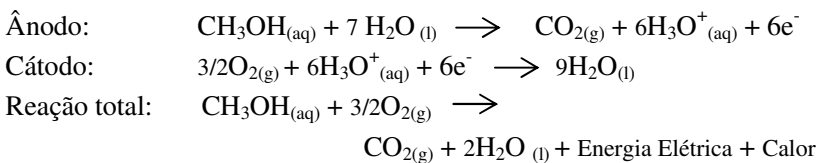


A possibilidade da utilização direta de ar no cátodo e a emissão zero de  $\text{CO}_x$  e  $\text{NO}_x$ , indicam este modelo de célula como uma alternativa promissora para motores a combustão em unidades móveis como automóveis, navios, submarinos, etc. Bem como, para a produção de energia elétrica em unidades estacionárias residenciais e comerciais de baixo e médio porte (Rikukawa & Sanui, 2000).

Para além do hidrogênio como combustível, as PEMFC podem funcionar com combustíveis alternativos como gases, metano ou propano (desde que estes sejam previamente convertidos em hidrogênio) ou líquidos, solução de metanol ou etanol. Uma variante importante da

PEMFC é a célula a combustível com alimentação direta de metanol (DMFC). Em relação ao hidrogênio, o metanol como combustível apresenta uma série de vantagens como: ser líquido a temperatura ambiente, facilidade de transporte e armazenamento (Hirschenhofer, et al., 1998). Os principais problemas das DMFC estão relacionados com o potencial eletroquímico no ânodo, o que torna a célula menos eficiente, além do fato do metanol difundir através da membrana de polieletrólito (PEM).

As reações eletroquímicas que ocorrem entre os eletrodos quando combustível é o metanol são:



A temperatura de operação da célula tem uma influência significativa no desempenho da PEMFC e é dependente da natureza dos materiais utilizados. O acréscimo na temperatura diminui a resistência ôhmica do eletrólito, acelera as reações nos eletrodos e as limitações do transporte de massa são reduzidas. Ocorre também uma redução na adsorção de CO quando a célula opera a altas temperaturas. Entretanto, a melhora no desempenho da célula a combustível com o aumento da temperatura é limitada pela pressão de vapor da água devido à suscetibilidade da desidratação da membrana de polieletrólito e consequente diminuição da condutividade iônica. As membranas poliméricas são os materiais que apresentam as maiores limitações com relação a temperatura e pesquisas têm sido desenvolvidas para tentar minimizar os problemas.

### 1.2.2 Membrana polimérica

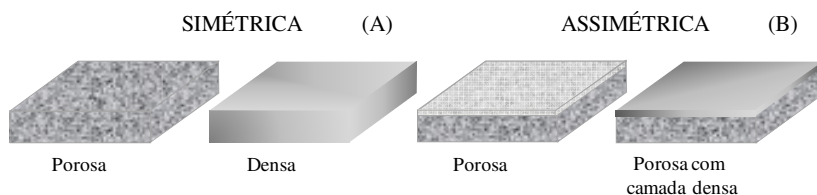
Membrana é definida como interface que separa duas fases e restringe o transporte de espécies químicas de uma forma bastante específica. As membranas podem ser classificadas como homogêneas ou heterogêneas, simétricas ou assimétricas, carregadas ou neutras.

A característica da membrana quanto à morfologia determina o processo de separação e a aplicação. A Figura 2 apresenta um esquema de membrana simétrica (A) a qual toda a espessura do filme apresenta

mesma característica morfológica e membrana assimétrica (B) cujo suporte da camada filtrante densa é constituído do mesmo material.

A Tabela 2 apresenta algumas características de membranas em relação aos tipos de processos de separação. Diferenças entre tamanho, pressão de vapor, afinidade, carga ou natureza química das moléculas estão diretamente relacionados com o processo de separação.

A membrana porosa limita a passagem das moléculas permeadas pelo tamanho dos poros e o material polimérico não interage com as moléculas a serem filtradas. Na membrana densa as moléculas a serem permeadas difundem através da membrana, onde primeiramente há a adsorção na superfície, seguida da difusão através da membrana e dissolução na superfície do permeado. A diferença no potencial químico entre os compartimentos induz a mudança na concentração que leva a difusão em direção do potencial químico mais baixo (Bungay, et al., 1983). A Figura 3 ilustra o processo descrito acima para as membranas porosas e densas.

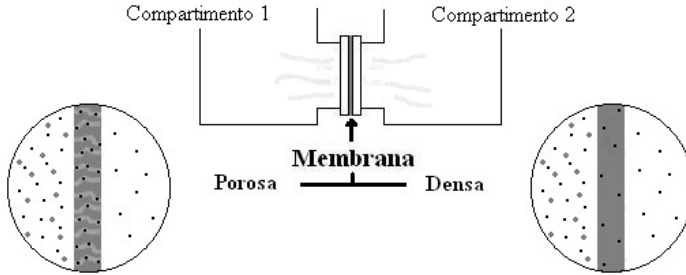


**Figura 2** – Esquema ilustrativo de membranas simétricas (A) e assimétricas (B).

Tabela 2 – Relação entre características das membranas e processos de separação:

Processo de separação	Tipo de membrana	Aplicação
Ultra filtração	Microporosa assimétrica com poros de 1 a 10 nm de raio	Separação de soluções de macromoléculas
Diálise	Microporosa simétrica com poros de 0,1 a 10 nm de raio	Separação de sais e purificação de soluções de macromoléculas
Separação de gases	Homogênea ou porosa	Separação de mistura de gases

(Scott & Hughes, 1996)



**Figura 3** – Representação esquemática do transporte de moléculas através de membrana porosa e densa.

As diferenças de permeabilidade resultam não somente das diferenças de difusibilidade (mobilidade) dos gases, mas também das diferentes interações físico-químicas das espécies com o polímero, determinando a quantidade que pode ser acomodada por unidade de volume da matriz. Para descrever a solubilidade dos gases no polímero a Lei de Henry (Equação 1) pode ser aplicada, onde desvios positivos e negativos desta relação são observados para altas concentrações dos gases ou para massas molares altas.

$$C = S \times p \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $C$  é a concentração do gás no polímero,  $S$  é a constante de solubilidade de Henry para o par polímero/gás e  $p$  é a pressão parcial do gás a ser permeado. A concentração do gás tem correlação linear com a pressão externa parcial.

A difusão gasosa é normalmente descrita pela equação de Fick (Equação 2), que relaciona o fluxo de massa com a diferença de concentração,

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $J$  é o fluxo de permeação,  $D$  o coeficiente de difusão ou difusividade dos gases,  $\partial C / \partial x$  o gradiente de concentração através da membrana,  $c$  a concentração local de gás na membrana polimérica e  $x$  a direção da permeação no filme polimérico.

O fluxo de permeação pode ser descrito pela Equação 3:

$$J = D \times S \left[ \left( \frac{p_2 - p_1}{x} \right) \right] \quad (\text{Equação 3})$$

onde os sub-índices 1 e 2 denotam os limites da variação de pressão. Sendo permeabilidade definido como o produto do coeficiente de difusão pelo coeficiente de solubilidade, tem-se o fluxo de permeação ( $J$ ) descrito em termos de permeabilidade (Equação 4), usualmente expressa em Barrers (Bungay, et al., 1983).

$$J = P \left[ \left( \frac{p_2 - p_1}{x} \right) \right] \quad (\text{Equação 4})$$

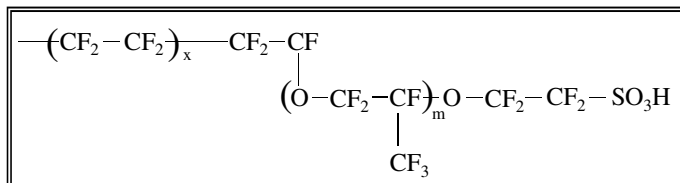
### 1.2.2.1 Membranas de polieletrólito ou membranas trocadora de prótons (PEM)

As membranas de polieletrólito agem como uma barreira seletiva de íons impedindo o contato direto entre o combustível e o oxigênio, separando os eletrodos. Quando em célula a combustível, a membrana é formada por polímero condutor de prótons e é um dos principais componentes da célula. Ela deve apresentar uma série de requisitos simultaneamente como: alta condutividade de prótons, isolamento elétrico, estabilidade mecânica, térmica e química, baixa permeabilidade ao combustível (Kreuer, 2001), aliado a um baixo custo. O Nafion<sup>®</sup>, produzido pela Du Pont é utilizado como polieletrólito padrão para PEMFC, sendo formado por um ácido perfluorosulfônico com cadeias laterais com ligações do tipo éter, seguidas por grupos CF<sub>2</sub> e o grupo ácido sulfônico. A Figura 4 apresenta a estrutura química do Nafion, onde devido à elevada eletronegatividade do flúor, o grupo sulfônico -SO<sub>3</sub>H é caracterizado com um super ácido.

O Nafion<sup>®</sup> possui uma estrutura com uma fase hidrofóbica (cadeia polimérica) e uma hidrofílica (grupos de ácidos sulfônicos). A fase hidrofóbica é responsável pela integridade da membrana e a hidrofílica age como um reservatório de água (Kreuer, 2000)(Kreuer, 2001). A água promove a dissociação dos prótons e é responsável pela mobilidade dos prótons hidratados. A hidratação das membranas é portanto, um dos fatores responsáveis pelo bom desempenho das membranas nas células a combustível.

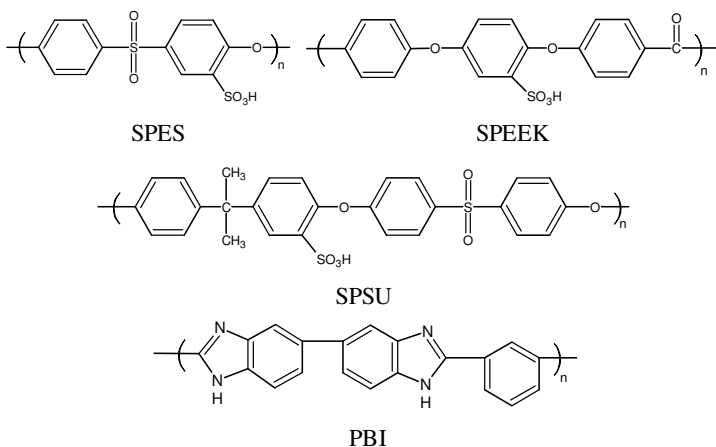
Apesar de as membranas de Nafion<sup>®</sup> serem as mais utilizadas em células a combustível, há uma série de obstáculos que dificultam a comercialização desta membrana, como: a condutividade iônica limitada sob baixa umidade e/ou alta temperatura, suscetibilidade à degradação em temperaturas elevadas, a alta permeabilidade ao metanol e seu elevado custo (Bauer, et al., 2005). Um dos maiores desafios na

otimização da estrutura e propriedade relacionadas a PEM é projetar um sistema que possua alta condutividade protônica com baixa umidade, suporte temperaturas mais altas e que possua uma melhor relação custo benefício.



**Figura 4** – Estrutura química do Nafion<sup>®</sup>, onde  $m \geq 1$  e  $x = 6-10$ .

Dentre os polímeros que formam membranas e que apresentam os requisitos para PEM, os poliaromáticos ou polietericíclicos, como os poli(aril éter sulfona) (PSU), poli(éter sulfona) (PES), poli(éter éter cetona) (PEEK) e poli(benzimidazol) (PBI), tem sido extensivamente estudados. Para tanto, na maioria dos casos é necessário a funcionalização destes polímeros através da inserção de grupos ácidos na cadeia ou a polimerização utilizando monômeros aromáticos funcionalizados com grupo ácido, por exemplo o grupo sulfônico (Rozière & Jones, 2003), como mostra a Figura 5.



**Figura 5** – Unidade de repetição de alguns poliaromáticos utilizados como PEM: SPES, SPEEK, SPSU e PBI.

Conceição e col. estudaram a rota sintética e propriedades dos derivados nitrados e sulfonados do poli(éter éter cetona) (PEEK). Obtiveram membranas com boa estabilidade térmica e propriedades condutoras protônicas da ordem de  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , o que possibilita a aplicação do material como membrana de condução protônica em células a combustível (Conceição, et al., 2009). Boaventura e col. prepararam e caracterizaram membranas de politrizol sulfonadas dopadas com três diferentes agentes: 1H-benzimidazol-2-ácido sulfônico (BiSA), benzimidazol e ácido fosfórico. As membranas tiveram a temperatura de transição vítrea diminuída com a adição dos agentes. A condutividade foi da ordem de  $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  com umidade relativa de 5%. O desempenho das membranas em células a combustível indicaram que elas são promissoras para a aplicação (Boaventura, et al., 2010).

Avanços foram obtidos em membranas para aplicação em células a combustível utilizando polímeros poliaromáticos. Entretanto, as membranas ainda apresentam um elevado custo e necessitam de umidade relativamente alta para exibirem alta condutividade protônica. Na tentativa de minimizar custos e problemas com umidade, mantendo as qualidades necessárias à uma PEM, os pesquisadores têm proposto a utilização de novas membranas.

Devido as vantagens e desvantagens de se trabalhar à baixa temperatura de operação na célula a combustível, existem estudos direcionados à membranas de polieletrólito que operem à baixa temperatura (80 a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (LT-PEMFC) e à alta temperatura (acima de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (HT-PEMFC) (Hirschenhofer, et al., 1998).

#### *1.2.2.1.1 Membrana de polieletrólito para utilização em célula a combustível de baixa temperatura*

A temperatura de utilização da célula a combustível depende da natureza da membrana de polieletrólito utilizada. Nas PEM, onde os prótons são conduzidos por moléculas de água, a temperatura é limitada pela temperatura de vaporização da água e as células trabalham usualmente entre  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , denotadas de células a combustível de membrana de polieletrólito de baixa temperatura (LT-PEMFC – Low Temperature Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells). Nestas condições a célula pode ser utilizada desde a temperatura ambiente. Entretanto, apresenta a desvantagem de que quando o combustível é proveniente de reforma contém monóxido de carbono, que ataca os

sítios ativos do catalisador, em sua maioria de platina, diminuindo a atividade catalítica e reduzindo o desempenho da célula. A temperatura de 80 °C, por exemplo, a tolerância ao monóxido de carbono é de poucos ppm e requer catalisadores como a platina no ânodo e no cátodo (Hirschenhofer, et al., 1998).

Como a membrana é parte fundamental na célula a combustível muitas pesquisas estão direcionadas ao desenvolvimento de membranas de polieletrólito. Onde, o objetivo principal é unir as propriedades adequadas as PEM ajustando a relação custo/benefício. Visando obter membranas que possam ser utilizadas em temperaturas mais elevadas, evitando o envenenamentos dos catalisadores e aumentando a vida útil da célula a combustível. As membranas compósitas e as blendas têm recebido atenção por possuírem grande potencial para a aplicação em célula a combustível.

Dentro deste contexto, Mollá e col. estudaram membranas compósitas utilizando Nafion/PVAL para aplicação em DMFC. As membranas foram preparadas por deposição de solução de Nafion dentre filmes formados por nanofibras de PVAL. Verificaram que o desempenho das membranas na célula foram comparáveis ao das membranas de Nafion. Além de um efeito de reforço causado pela presença das nanofibras de PVAL, apresentando redução da permeabilidade ao metanol comparado à membranas de Nafion. Os resultados indicaram a possibilidade de obter membranas de pequenas espessuras, considerando a pequena quantidade de Nafion utilizada para a formação das membranas compósitas, minimizando o custo e tornando mais viável a aplicação (Mollá & Compañ, 2011).

Polímeros como poli(vinil álcool), celulose e quitosana têm sido utilizados para preparar PEM com promissores resultados. Estes polímeros possuem grupos hidroxila e amina que, através de reações simples possibilitam a inserção de grupos ácidos na cadeia polimérica, tornando as membranas condutoras de prótons. Assim como as membranas citadas acima, estas são dependentes de umidade para apresentarem alta condutividade protônica e bom desempenho na célula. Para tanto, membranas compósitas têm sido preparadas utilizando material inorgânico na tentativa de reter água à temperaturas mais elevadas.

Kim e col. prepararam membranas de PVAL modificadas com diferentes quantidades de ácido sulfosuccínico e na presença de partículas de sílica. Verificaram dependência da condutividade protônica e permeabilidade ao metanol com a quantidade de ácido contida na membrana. E a redução da quantidade de água livre nas membranas com



a presença das partículas de sílica, resultando na redução da permeabilidade ao metanol (Kim, et al., 2004). Membranas de quitosana foram preparadas na presença de partículas ácidas de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  ou  $\text{STiO}_2$ ) por Wang e col. Os estudos mostraram que as membranas apresentaram uma dispersão homogênea e que houve uma redução no volume livre da membrana com a adição das partículas, resultando no decréscimo da permeabilidade ao metanol. As membranas com as partículas apresentaram melhores propriedades mecânicas e estabilidade térmica e condutividade protônica adequadas para aplicação como PEM (Wang, et al., 2010).

#### *1.2.2.1.2 Membrana de polieletrólito para utilização em célula a combustível de alta temperatura*

As células a combustível de membrana de polieletrólito de alta temperatura (HT-PEMFC) podem operar em temperaturas entre 160 °C e 200 °C. Sendo o transporte de prótons independente da presença de água, ocorre migração dos prótons ao longo da cadeia aniônica. Temperaturas de trabalho mais altas em células a combustível beneficiam o desempenho da células a combustível por diversas razões: i) acima de 160 °C o envenenamento dos catalisadores de Pt não é relevante e suportam quantidade de cerca de 3% de CO no combustível utilizado, sem diminuir a potência da célula; ii) com altas temperaturas as reações nos eletrodos são favorecidas especialmente no cátodo, onde ocorre a redução do oxigênio; iii) trabalhando com temperaturas acima de 100 °C, facilita a gestão da água; iv) quando se trabalha com altas temperaturas pode-se aproveitar o calor residual para a cogeração de energia (Li, et al., 2009).

Relacionadas com as vantagens de utilização de membranas em células a combustível a alta temperatura vem sendo desenvolvidas: i) membranas modificadas de ácido perfluorosulfônico (PFSA) (Li, et al., 2003); ii) membranas a base de polímeros formados de hidrocarbonetos parcialmente fluoradas e aromáticos (Rikukawa & Sanui, 2000)(Jagur-Grodzinski, 2007); iii) membranas compósitas formadas de material inorgânico-orgânico (Jones & Rozière, 2003); iv) membranas formadas por polímeros ácido-base (Li, et al., 2003)(Li, et al., 2009) (Linares, et al., 2012).

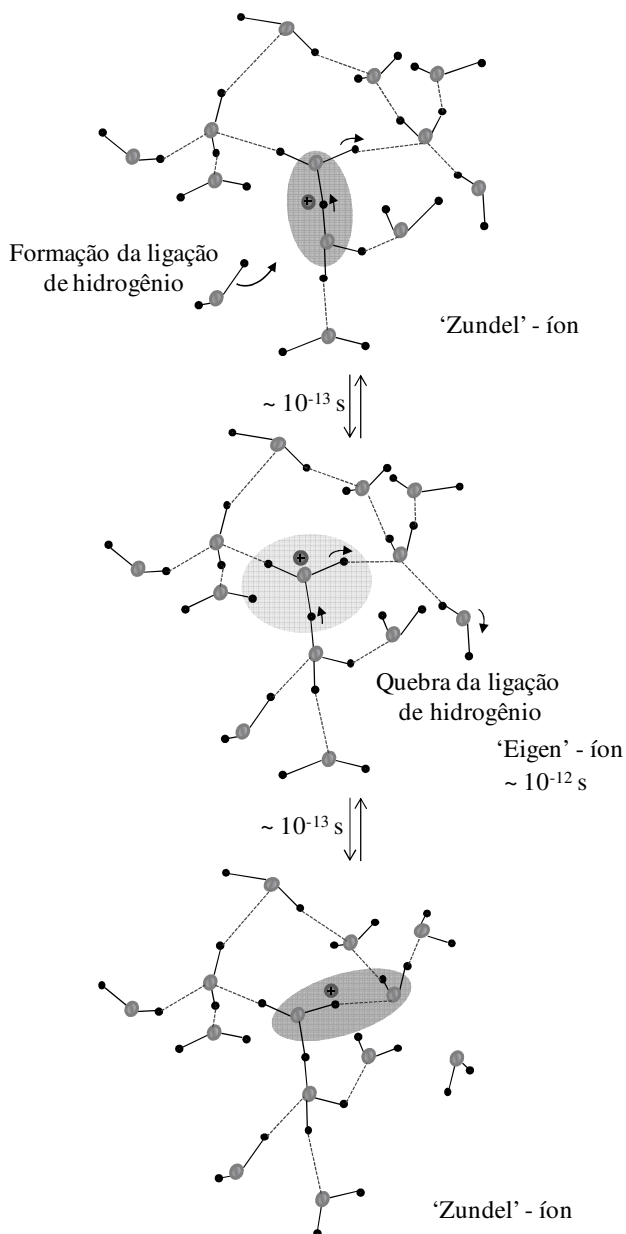
Gao e col. avaliaram o efeito da adição de nanopartículas de sílica funcionalizadas com ácido sulfúrico em membranas de SPEEK, obtendo membranas homogêneas, onde o aumento de sílica funcionalizada modificou as propriedades de barreira. A permeabilidade

das membranas ao metanol foi comparável a do Nafion<sup>®</sup> 115 e a absorção de água reduziu a medida que a quantidade de sílica funcionalizada foi aumentada na membrana. As membranas dopadas com sílica apresentaram alta condutividade protônica à altas temperaturas (145 °C) quando comparadas à membranas não dopadas. Estas propriedades são vantajosas para a aplicação das membranas em DMFC, pois as membranas têm estabilidade dimensional, alta condutividade protônica com alta temperatura e baixa permeabilidade ao metanol (Gao, et al., 2009).

Os polímeros PBI e ABPBI, que têm função ácido-base, vem sendo testados em células a combustível que operam à altas temperaturas. Como estes polímeros são pouco solúveis em solventes comuns, os pesquisadores procuram novas técnicas para a preparação de membranas. Lee e col. testaram dois métodos de preparação das membranas de PBI, convencional, evaporação do solvente, e preparação *direct casting*, que consiste na preparação da membrana logo após a síntese do polímero, sem a necessidade de redissolver o mesmo. Foi verificado que as membranas obtidas pelo método de preparação *direct casting* apresentam características semelhantes às preparadas convencionalmente, mas com condutividade protônica superior. Os testes na célula de combustível foram realizados entre 140 e 160 °C (Lee, et al., 2010). Membranas de ABPBI foram preparadas pela técnica *direct casting* por Asensio e col. dissolvendo o polímero e ácido fosfórico simultaneamente em ácido metil-sulfóxido (MSA). Esta técnica permitiu produzir membranas homogêneas, com composição controladas com boa condutividade protônica para aplicação em HT-PEMFC a 180 °C e sem umidificação, contrario ao que ocorre pelo processo de dissolução do polímero, *casting* e dopagem via imersão da membrana em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Asensio, et al., 2004).

### 1.2.3 Condução Protônica

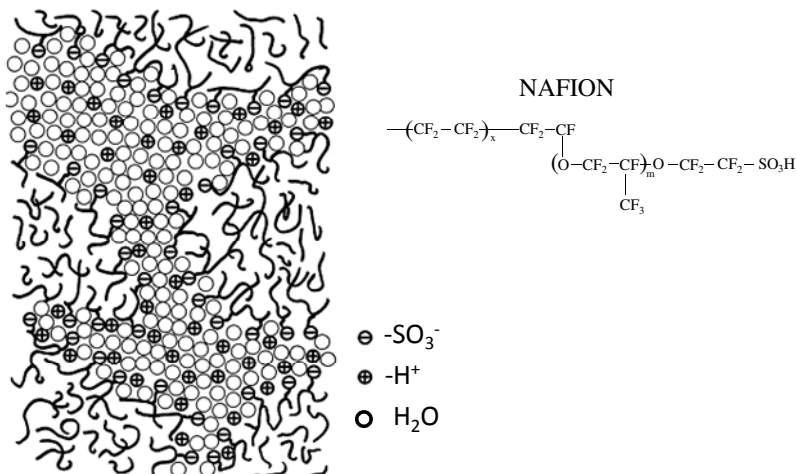
A condução protônica ocorre através do transporte dos prótons pelo eletrólito polimérico e ocorre devido à difusão (mobilidade iônica dos prótons) e a concentração de prótons livres. Nas membranas de Nafion<sup>®</sup> e em grande parte das membranas formadas por poliaromáticos sulfonados o mecanismo de condução protônica ocorre por meio de difusão, onde os prótons são conduzidos por moléculas de água através da formação e quebra de ligações de hidrogênio (Tuckerman, et al., 1995), como ilustrado na Figura 6.



**Figura 6** – Esquema de mecanismo de condução protônica em água (Tuckerman, et al., 1995).

Polímeros perfluorosulfônicos como o Nafion<sup>®</sup> combinam na sua estrutura uma extremidade de alta hidrofobicidade, a cadeia perfluorada, com uma extremidade altamente hidrofílica, os grupos funcionais de ácido sulfônico, como estrutura mostrada na Figura 3. Com presença de moléculas de água se formam nano separações das fases hidrofóbicas/hidrofílicas e os grupos funcionais ácidos se agregam formando domínios hidrofílicos. Desta forma, formam cargas protônicas devido à dissociação dos grupos funcionais ácidos, sendo a condutividade assistida por moléculas de água (Kreuer, 2001), como ilustrado no esquema da Figura 7. Sendo os domínios hidrofílicos responsáveis pelo transporte de prótons e água e os domínios hidrofóbicos responsáveis pela estabilidade morfológica. A alta absorção de água nas membranas diminui a concentração efetiva de prótons, levando a uma diminuição na condutividade protônica, o que torna a maximização da concentração de prótons essencial. O elevado grau de hidratação das membranas pode causar alteração na estabilidade mecânica e dimensões das membranas (Ulbricht, 2006). A condutividade protônica é uma propriedade relacionada com a eficiência da membrana para a utilização em células a combustível.

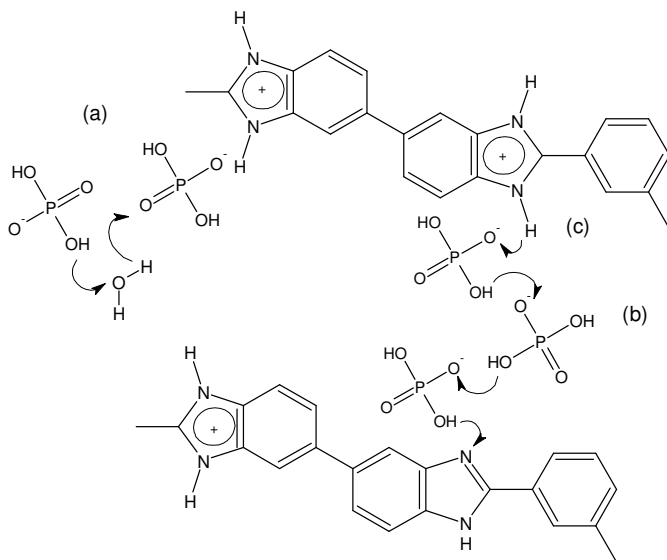
Para tentar diminuir os problemas da dependência da condutividade protônica com a presença de água, vários estudos tem sido desenvolvidos na busca de materiais alternativos para a preparação das membranas. Para tentar reter água a temperaturas mais altas nas membranas tem sido incorporados materiais hidrofílicos e inorgânicos como óxidos cerâmicos. Outras alternativas são as membranas básicas como as de PBI dopadas com ácidos inorgânicos. Nas primeiras o mecanismo de condução de prótons ainda ocorre com o auxílio de moléculas de água. Porém nas membranas de PBI dopadas com ácido o mecanismo de condução de prótons recebe o nome de Grotthuss e consiste na troca de prótons entre as formas aniônicas de um grupo ácido, através da quebra e restauração de ligação de hidrogênio.



**Figura 7** - Representação esquemática das microestruturas e estrutura química do Nafion® (Kreuer, 2001).

Nas membranas de PBI dopadas com ácido fosfórico, as moléculas de ácido fosfórico são imobilizadas devido à protonação do anel de benzimidazol, mas há moléculas de ácido que ficam livres. No mecanismo de Grotthuss a transferência de prótons ocorre entre duas moléculas que podem ser: ácido-ácido, ácido-água, ácido-anel de benzimidazol (Asencio, et al., 2002), como ilustrado na Figura 8. Estas membranas geralmente são utilizadas acima de 160 °C, sem humidificação, sendo que a hidratação ocorre devido à produção de água no cátodo. A condutividade neste caso é dependente da quantidade de ácido presente na membrana e geralmente em membranas de PBI e ABPBI a condutividade aumenta com o aumento da temperatura e baixa umidade (Asencio, et al., 2010).

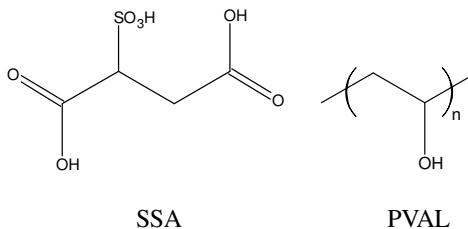
Neste mecanismo, a maior contribuição para a condutividade protônica é a mobilidade do ácido entre as cadeias do polímero. O PBI pode ser dopado com diversos ácidos devido à natureza básica do anel de benzimidazol ( $\text{p}K_a \cong 5,5$ ) (Wang, et al., 1996). O ácido é o responsável pela condução da membrana que, antes de passar pelo processo de dopagem, não era condutora de prótons. Dentre uma série de ácidos o ácido fosfórico apresentou valor de condutividade mais elevado (Xing & Savadogo, 1999).



**Figura 8** - Esquema de mecanismo de condutividade prótica em poli(benzimidazol) dopado com ácido fosfórico: a) transferência de próton água-ácido fosfórico, b) transferência de próton através da cadeia polimérica-ácido fosfórico, c) transferência de próton anel de benzimidazol-ácido fosfórico (Ma, et al., 2004).

### 1.2.4 Poli(vinil álcool) (PVAL)

O poli(vinil álcool) (PVAL) é um polímero sintético, semicristalino hidrofílico produzido a partir da polimerização do acetato de vinila, que gera o poli(vinil acetato) (PVAc) e subsequente hidrólise. O PVAL é biodegradável, não tóxico, solúvel em água, de baixo custo e vem sendo extensivamente estudado devido a sua excelente propriedade de formar filmes e boas propriedades químicas e mecânicas (Rhim, et al., 1997) (Tsai, et al., 2010). A alta densidade de grupos funcionais hidroxila (-OH) na cadeia polimérica confere propriedades hidrofílicas e seletivas que podem ser melhoradas através da modificação da estrutura química do polímero por ligações cruzadas ou enxertia. Um agente que pode ser utilizado para a modificação da cadeia polimérica do PVAL através da inclusão de grupos ácidos é o ácido sulfosuccínico (SSA) que além de dois grupos de ácido carboxílico possui um grupo de ácido sulfônico. A estrutura química do PVAL e do SSA é ilustrada na Figura 9.



**Figura 9** – Estrutura química do ácido sulfosuccínico e da unidade de repetição da cadeia macromolecular do poli(vinil álcool).

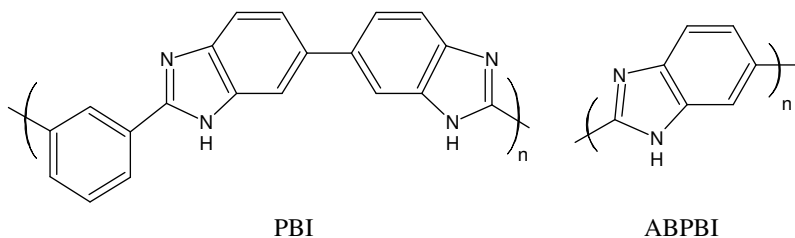
Membranas de PVAL vem sendo estudadas para a aplicação em separação de misturas de líquidos, como água e álcoois, e em célula a combustível, devido as suas características. Rhim e col. utilizaram membranas de PVAL com SSA para a separação da mistura água e álcoois pela técnica de pervaporação. O desempenho das membranas na separação do etanol foi mais eficiente que na separação do metanol (Rhim, et al., 1997). Yung e col. estudaram a aplicação de membranas de PVAL sulfonadas e membranas compósitas de PVAL sulfonadas com nanotubos sulfonados em célula a combustível alimentadas diretamente com metanol. Onde, as membranas compósitas exibiram alta condutividade protônica (0,032 a 0,075 S cm<sup>-1</sup>), bem como baixa permeabilidade ao metanol (10<sup>-8</sup> a 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) ambas propriedades analisadas a temperatura de 60 °C (Yun, et al., 2011). Tsai e col. propuseram uma nova estratégia para promover a reticulação de membranas de PVAL. Primeiramente promoveram a reticulação com o SSA, onde em conjunto inseriram um grupo ácido na cadeia polimérica. Posteriormente utilizaram um segundo agente reticulante o glutaraldeído. Estas membranas foram submetidas a testes de condutividade protônica, onde apresentaram resultados da ordem de 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>, e permeabilidade ao metanol, com resultados na ordem de 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> (Tsai, et al., 2010).

### 1.2.5 Poli(benzimidazol) (PBI)

A sigla PBI pode ser utilizada para se referir a larga família de polímeros aromáticos heterocíclicos contendo unidades benzimidazol, onde se pode variar uma centena de combinações de tetraminas e diácidos. Ou se referir ao produto conhecido comercialmente como PBI, o poli(2,2'-*m*(fenil)-5,5'-bibenzimidazol), ou ainda *m*-PBI (Figura 10),

devido ao anel de fenileno estar ligado na posição meta. O PBI é um polímero termoplástico amorfo, com núcleo aromático, que possui alta estabilidade térmica ( $T_g$  em torno de 425-436 °C), com excelente resistência química e mecânica, porém de difícil processabilidade (Asencio, et al., 2002).

As membranas de poli(benzimidazol) pertencem ao grupo das membranas poliméricas ácido-base. O polímero básico possui em sua cadeia sítios como éter, álcool, imina, amida ou imida que reagem com



**Figura 10** – Estrutura química da unidade de repetição da cadeia macromolecular do PBI e ABPBI.

ácido fortes e médios. Os polímeros básicos agem como um aceptor de prótons como em uma reação ácido-base e um par iônico é formado. Membranas ácido-base de PBI foram primeiramente sugeridas para a aplicação em células a combustível por Wainright e col. em 1995 (Wainright, et al., 1995). Alguns ácidos já foram investigados, como o  $H_2SO_4$  (Kawahara, et al., 2000),  $H_3PO_4$  (Lobato, et al., 2007),  $HCl$  (Xing & Savadogo, 1999),  $CH_3SO_3H$  (Kawahara, et al., 2000), entre outros. Dentre os ácidos dopantes o  $H_2SO_4$  e o  $H_3PO_4$  são os que apresentam as condutividades mais altas. Os ácidos agem como doadores e aceptores na transferência protônica e proporcionam a migração de prótons ao longo da cadeia aniônica. O  $H_3PO_4$  é um ácido interessante pois possui condutividade e estabilidade térmica até temperatura de 200 °C. A condutividade protônica de membranas de PBI dopadas com  $H_3PO_4$  tem sido muito estudada. O conteúdo de ácido nas membranas possui importância fundamental na propriedade de condutividade protônica e nas propriedades mecânicas das membranas.

Outros polímeros da mesma família do PBI, têm sido testados para o uso em células a combustível. A motivação é obter polímeros com melhores propriedades de solubilidade e processabilidade, produzir polímeros com massa molecular mais alta, o que pode conferir ao



polímero maior estabilidade mecânica. Outra motivação é melhorar a propriedade ácido-base das membranas preparadas (Li, et al., 2009).

Um dos polímeros que está sendo testado é o ABPBI (Figura 10), poli(2,5-benzimidazol), que possui uma estrutura simples e com alta concentração de sítios básicos. Pode ser polimerizado a partir do ácido 3,4-diaminobenzóico (DABA) e apresenta um custo mais baixo que o PBI. O ABPBI possui alta afinidade com ácido fosfórico e o desempenho em célula a combustível com hidrogênio como combustível é semelhante ao da membrana de PBI (Asensio & Gómez-Romero, 2005).

A condutividade do PBI, em geral, aumenta com o aumento do grau de dopagem das membranas. Em contrapartida, as propriedades mecânicas decrescem com o aumento do grau de dopagem. É necessário obter um grau de dopagem das membranas de PBI que não comprometa nenhuma das propriedades. Diversos métodos para aumentar a condutividade sem sacrificar as propriedades mecânicas, e vice versa, vem sendo estudados. Os métodos incluem ligações cruzadas iônicas e covalentes do polímero (Kim, et al., 2011), bem como preparação de membranas compósitas (Li, et al., 2009).

### 1.2.6 Nanopartículas

Uma alternativa para a obtenção de membranas para a utilização em células a combustível é incorporar um componente que tenha a capacidade de reter água e que melhore suas propriedades mecânicas. A incorporação de materiais inorgânicos, tais como partículas ou nanopartículas, que possuem uma área superficial grande, que sejam higroscópicas e que possam ser funcionalizadas, tem sido avaliada. Por exemplo, os óxidos de sílica (Gomes, et al., 2006), titânio (Nunes, et al., 2002), zircônio (Silva, et al., 2005), entre outros. Algumas das membranas, após a incorporação de componentes inorgânicos apresentaram propriedades mecânicas e valores de permeabilidade ao metanol mais adequadas à aplicação em célula a combustível. Entretanto, como em sua maioria são materiais que não conduzem prótons, podem ocasionar diminuição da condutividade protônica.

Aricò e col. prepararam membranas compósitas de Nafion contendo nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para avaliar o efeito nas propriedades das membranas. Todos os óxidos melhoraram a retenção de água entre as temperaturas de 90 e 145 °C e a mais alta densidade de energia foi obtida com a membrana Nafion-  $\text{SiO}_2$  e a mais baixa com a membrana Nafion- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aricò, et al., 2003). Pu e col.

estudaram o efeito da incorporação de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  em membranas de PBI. Verificaram que as membranas compósitas apresentaram melhores propriedades mecânicas que as membranas puras de PBI e que a adição das nanopartículas aumentou a habilidade de reter moléculas de ácido, o que fez a condutividade protônica das membranas aumentar na temperatura de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (Pu, et al., 2009).

No presente trabalho foram utilizadas para preparar membranas compósitas nanopartículas de boehmita ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) e dióxido de zircônio estabilizado com ítrio (YSZ). Boehmita e diáspora são as duas formas de alumina monohidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), o oxihidróxido de alumínio ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), sendo os constituintes mais abundantes da bauxita. Em muitos casos, a boehmita é o material de partida para a síntese de fases da alumina (Kim, et al., 2007) (Boumaza, et al., 2009). Estas partículas com alta anisotropia podem melhorar as propriedades mecânicas de matrizes poliméricas (Suzuki, et al., 1990)(Özdilek, et al., 2004), além de possibilitarem uma maior retenção de água devido à grande área superficial e hidrofiliçidade. Özdilek e col. estudaram a inclusão de hastes de boehmite em poliamida 6 e verificaram um reforço na matriz polimérica (Özdilek, et al., 2004).

As nanopartículas de dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) são estabilizadas com ítrio (YSZ) para diminuir o tamanho das nanopartículas e manter a estabilidade das mesmas por longos períodos. As nanopartículas de YSZ utilizadas para preparar as membranas compósitas foram produzidas por Tanaka e col. Possuem entre 5 e 20 nm de tamanho e são estáveis por períodos superiores a alguns meses (Tanaka, et al., 2008). As nanopartículas possuem propriedades tais como resistência à corrosão, condutividade iônica, alto ponto de fusão, baixa condutividade térmica, sendo uma partícula cerâmica de alta tenacidade e termicamente estável. Stamatin e col. avaliaram membranas compósitas formadas por poli(acrilonitrila) (PAN) e YSZ, verificando a formação de membranas flexíveis, que podem ser preparadas com diferentes formas (planar ou tubular) e estáveis a altas temperaturas. Observaram que a absorção de água não foi dependente da quantidade de YSZ nas membranas, assim como a permeabilidade ao metanol, mas a baixa permeabilidade torna as membranas apropriadas para o uso em DMFC. A condutividade foi dependente da temperatura e da quantidade de nanopartículas presentes nas membranas (Stamatin, et al., 2006).

## CAPÍTULO 2

### 2. Materiais e métodos de caracterização

#### 2.1 Materiais

Para preparar as membranas de PVAL/SSA foram utilizados o polímero poli(vinil álcool) (PVAL) com grau de hidrólise de 99 % e massa molar média de  $98.000 \text{ g mol}^{-1}$  (indicada pelo fabricante) e o ácido sulfosuccínico (SSA, solução aquosa 70 %), ambos da Sigma Aldrich Chemica Co. As nanopartículas de boehmita utilizadas para preparar as membranas compósitas com PVAL/SSA foram Boehmite sol. com tamanho de 10 nm da Kawaken Fine Chemicals Co. Ltda, solução aquosa 10 % em massa de nanopartículas. Para preparar as membranas compósitas de PVA/SSA com nanopartículas de dióxido de zircônio estabilizado com ítrio (YSZ) foi utilizada solução 11,43 % em massa de nanopartículas de YSZ obtida por Tanaka e col. (Tanaka, et al., 2008), seguindo o método de hidrólise de catálise ácida, com dimensões de 5 a 20 nm.

O polímero poli (2,2'-*m*(fenil)-5,5'-bibenzimidazol) (*m*-PBI) ou simplesmente poli(benzimidazol) (PBI) foi sintetizado utilizando o ácido isoftálico (IA) (99 % de pureza), o poli(ácido fosfórico) 115 % (PPA) e o composto 3,3',4,4'-tetraminobifenil (TAB) (99 % de pureza), todos da Sigma Aldrich Chemica Co.

Para sintetizar o polímero poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) foi utilizado o composto ácido 3,4-diaminobenzóico (DABA) (97 % de pureza) e o poli(ácido fosfórico), ambos da Sigma Aldrich Chemica Co. As nanopartículas utilizadas para preparar as membranas compósitas com os polímeros PBI e ABPBI foram a nanopartículas de YSZ, citadas anteriormente.

#### 2.2 Preparação das membranas

##### 2.2.1 Membranas de PVAL modificadas com SSA

Uma solução aquosa estoque de PVAL 10 % em massa foi preparada dissolvendo o polímero em água a temperatura de 90 °C por 6 h. À solução de PVAL foram adicionadas determinadas quantidades de SSA conforme listado na Tabela 3. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 24 h, obtendo-se uma solução homogênea, que foi vertida em placa de poliestireno de 9 cm de diâmetro (Rhim, et

al., 2004). A membrana foi obtida após a evaporação total do solvente à temperatura ambiente, sendo posteriormente mantida em estufa a 90 °C por 1h e 30 min para promover a reação de esterificação (ligações cruzadas) entre o grupo ácido carboxílico do SSA e o grupo hidroxila da PVAL. A temperatura que promoveu a reação de esterificação foi testada para tentar obter membranas com propriedades distintas das membranas obtidas por Rhim e col. que estudaram as temperaturas de 120, 125 e 130 °C (Rhim, et al., 2004).

**Tabela 3** – Composição química das membranas e razão molar entre PVAL/SSA:

<b>PVAL/SSA (% m/m)</b>	<b>PVAL/SSA (mol/mol)*</b>	<b>Código</b>
95/5	86/1	#1
90/10	41/1	#2
85/15	26/1	#3
74/26	12/1	#4
57/43	6/1	#5
45/55	4/1	#6

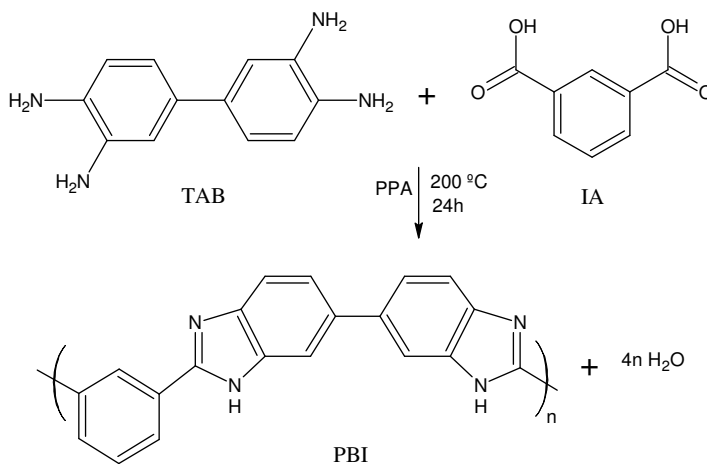
\*mol da unidade de repetição do polímero/mol de SSA.

#### 2.2.1.1 Membranas compósitas de PVAL modificadas com SSA e nanopartículas de boehmita ou YSZ

As membranas compósitas de PVAL/SSA e nanopartículas de boehmita ou nanopartículas de YSZ foram preparadas utilizando as proporções de 5 % e 10 % de nanopartículas em relação a massa de polímero presente na solução. Determinada quantidade de solução de nanopartículas foi adicionada à solução estoque de PVAL e após 2 h de agitação, em agitador magnético, foi então acrescido o SSA à solução (Kim, et al., 2004), nas proporções indicadas na Tabela 3. As demais etapas de preparação das membranas compósitas seguem o procedimento descrito para a preparação das membranas de PVAL/SSA.

## 2.2.2 Síntese do poli(benzimidazol) (PBI) e preparação da membrana

O polímero PBI foi sintetizado a partir da polimerização via condensação do composto 3,3',4,4'-tetraminobifenil (TAB) com o ácido isoftálico (IA) na razão molar de 1:1 em ácido poli(fosfórico) (PPA), como ilustrado na Figura 11. A síntese do polímero foi realizada num balão de 3 bocas equipado com agitador mecânico, sob a atmosfera de nitrogênio. Foi adicionado ao balão 45,500 g de PPA, 0,775 g (4,670 mmol) de IA e 1,000 g (4,670 mmol) de TAB. A reação de polimerização ocorreu entre a temperatura de 190-210 °C e permanecendo sob agitação por 24 h (Xiao, et al., 2005). Ao longo da polimerização a mistura reacional mostrou-se mais viscosa, adquirindo uma coloração marrom.



**Figura 11-** Esquema da síntese do PBI.

A membrana foi preparada diretamente a partir da mistura reacional resultante da reação de polimerização (*direct casting*). A solução ainda quente foi vertida em placa de vidro e espalhada com o auxílio de uma régua de alumínio e delimitadores de espessura de 0,800 mm. Uma pequena porção da solução foi reservada no balão. A solução na placa de vidro resfriou rapidamente e foi mantida por dois dias sob umidade relativa de 40 %, para favorecer a hidrólise do PPA e converter-se em ácido fosfórico. Como o PBI não é solúvel em ácido

fosfórico a membrana foi obtida através do processo sol-gel (Xiao, et al., 2005), tendo as dimensões reduzidas cerca de 30 %, devido à perda de ácido fosfórico que estava em excesso no meio. Em seguida a membrana foi lavada com água corrente para retirar o excesso de ácido fosfórico da superfície e acondicionada em ambiente fechado para posteriores análises.

Para se obter o polímero PBI puro que foi sintetizado a solução reservada no balão foi colocada em água. Isolou-se uma massa marrom, que foi pulverizada, lavada diversas vezes com água, deixada em solução de hidróxido de sódio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e lavada novamente em água até completa neutralização. O polímero foi então seco a temperatura ambiente e depois colocado em estufa por 24 h a temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  para posteriormente serem realizadas as devidas análises de caracterização.

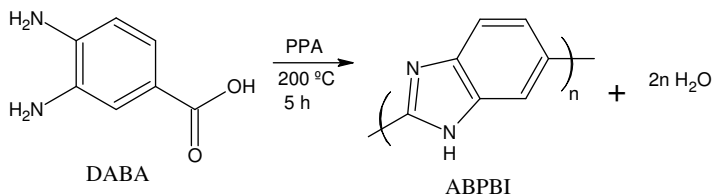
#### 2.2.2.1 Membranas compósitas de poli(benzilimidazol) e nanopartículas de YSZ

As membranas compósitas de PBI e nanopartículas de YSZ foram preparadas de forma análoga à utilizada para preparar as membranas de PBI, com algumas modificações para a adição das nanopartículas.

Utilizando as mesmas quantidades de reagentes citadas anteriormente, após 23 h a temperatura reacional foi reduzida para  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura foram adicionadas lentamente as nanopartículas à solução sob agitação mecânica. As quantidades de nanopartículas foram estimadas em relação à massa dos reagentes utilizados na polimerização, sendo estas de 2, 4 e 6 % em massa. Finalizada a adição das nanopartículas a temperatura foi aumentada até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e o sistema reacional mantido durante 1 h e 30 min. Estas condições foram estabelecidas após realizar alguns testes.

#### 2.2.3 Síntese do poli(2,5-benzilimidazol) (ABPBI) e preparação da membrana

O ABPBI foi sintetizado utilizando-se 1,00 g do ácido 3,4-diaminobenzóico (DABA) (97 % de pureza) e 32,33 g de poli(ácido fosfórico) (PPA) a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h (Asencio, et al., 2002), cujo esquema reacional é ilustrado na Figura 12. A síntese foi realizada num balão de 3 bocas equipado com agitador mecânico, sob atmosfera de nitrogênio. Durante a polimerização a mistura reacional foi tornando-se mais viscosa e adquirindo uma coloração marrom escura.



**Figura 12-** Esquema da síntese do ABPBI.

Após o período da síntese, a membrana foi preparada diretamente a partir da mistura reacional de DABA e PPA, ainda quente, seguindo método de preparação da membrana de PBI (Xiao, et al., 2005). Uma pequena porção da solução foi reservada. A placa de vidro com a solução foi mergulhada em água e posteriormente mantida durante dois dias sob umidade relativa de 40 %, para induzir a hidrólise do PPA. Como o ABPBI não é solúvel em ácido fosfórico, a membrana formou-se através do processo sol-gel, reduzindo as dimensões cerca de 40 % devido a perda de ácido fosfórico que estava em excesso no meio. Em seguida a membrana foi lavada com água corrente para retirar o excesso de ácido fosfórico da superfície e acondicionada em ambiente fechado para posteriores análises.

Para isolar o polímero puro a solução que foi reservada foi colocada em água e uma massa marrom foi isolada. Esta massa passou pelo mesmo processo de lavagem e secagem já descrito para o polímero PBI para, posteriormente, ser submetida às análises de caracterização do polímero.

### 2.2.3.1 Membranas compósitas de poli(2,5-benzimidazol) e nanopartículas de YSZ

Para a síntese do poli(2,5-benzimidazol) foi utilizada condição análoga à descrita para síntese do ABPBI. Após 4 h e 30 min de reação a temperatura da mistura reacional foi reduzida para 120 °C e nanopartículas foram adicionadas lentamente sob agitação. As quantidades de nanopartículas foram de 2, 4 e 6 % em relação a massa de DABA utilizada na reação. Em seguida a temperatura da mistura reacional foi elevada a 200 °C e o sistema foi mantido sob agitação por mais 40 min. Estas condições foram estabelecidas após realizar alguns testes. As membranas compósitas com o polímero ABPBI foram

preparadas pelo método *direct casting*, seguindo o mesmo procedimento descrito para a obtenção das membranas de ABPBI.

## 2.3 Caracterizações

### 2.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Forier – FTIR

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro IR-Prestige21, Shimatzu, na região de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 30 acumulações.

Para as análises de FTIR das amostras de PVA/SSA, com e sem nanopartículas, foram obtidos delgados filmes sobre a superfície de placa de silício. Os filmes foram obtidos a partir das soluções depositadas sobre a placa de silício, seguida da evaporação do solvente a temperatura ambiente. A placa com o filme foi submetida ao tratamento térmico em estufa a 90 °C por 1 h e 30 min.

Para obter os espectros de FTIR das amostras dos polímeros PBI e ABPBI, com e sem nanopartículas, primeiramente as amostras foram mantidas sob vácuo à 100 °C durante 24 h para então as análises serem realizadas utilizando pastilhas de KBr.

### 2.3.2 Análise elementar – CHN

Para as amostras dos polímeros PBI e ABPBI, a quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinada por análise elementar num equipamento da CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O. A análise padrão para o equipamento apresentou a resposta apresentada na Tabela 4.

**Tabela 4** – Análise elementar padrão:

Elementos (% mássica)	Teor no padrão	Desvio padrão	% relativa do desvio padrão
C (%)	30,22	0,71	2,36
H (%)	4,95	0,16	0,64
N (%)	11,62	0,08	0,69
S (%)	26,46	0,64	2,41



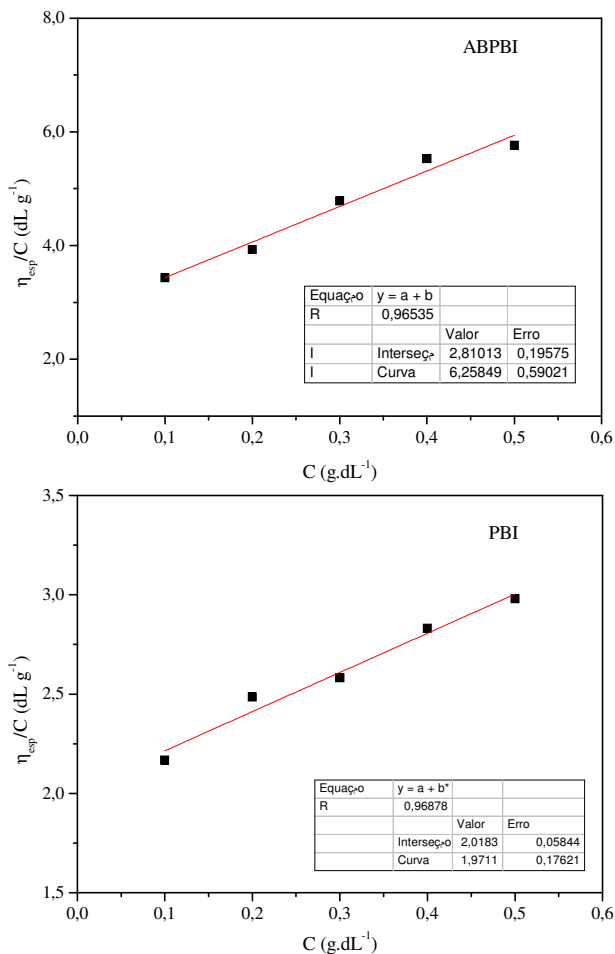
### 2.3.3 Determinação da massa molar média ( $M_m$ )

A massa molar média dos polímeros sintetizados PBI e ABPBI foi determinada pelo método viscosimétrico, utilizando um viscosímetro capilar Ostwald. Segundo a equação de Mark-Houwink (Sperling, 1992), Equação 5, para o polímero ABPBI, cujos valores de  $K$  e  $a$  são  $8,70 \times 10^{-3} \text{ dL g}^{-1}$  e 1,10 (Wainright, et al., 2003). A massa molar estimada do polímero pode ser calculada a partir do massa molar da unidade de repetição ( $M_p = 116 \text{ g mol}^{-1}$ ), utilizando a relação  $D_p = M_m/M_p$ . Como solvente foi utilizado ácido sulfúrico 96% a 30 °C. A viscosidade intrínseca foi obtida através da extrapolação do gráfico mostrado na Figura 13.

$$[\eta] = K \times D_p^a \quad (\text{Equação 5})$$

Para estimar a massa molar média do polímero PBI foi utilizada a equação de Mark-Houwink-Sakurada (He, et al., 2006), Equação 6, cujos valores de  $K$  e  $\alpha$  são  $1,94 \times 10^{-4} \text{ dL g}^{-1}$  e 0,79 (He, et al., 2006). Como solvente foi utilizado o ácido sulfúrico 96% a 30 °C. A viscosidade intrínseca foi obtida como para o polímero PBI e é mostrada na Figura 13.

$$[\eta] = K \times M_m^\alpha \quad (\text{Equação 6})$$



**Figura 13** – Gráficos da viscosidade inerente *versus* a concentração da solução dos polímeros ABPBI e PBI.

Cada amostra de solução a uma determinada concentração foi imersa em um banho termostatizado a  $30,0 \pm 0,1$  °C por cinco minutos antes de realizar as medidas. A média de três medidas de tempo de escoamento para cada amostra foram feitas utilizando-se um viscosímetro capilar SHOTT com unidade de medida AVS 350 (sensor

AVS/SHT) imerso em um banho termostatizado (termostato CT 52 da SCHOTT). A partir dos resultados das três medidas, foi obtido o valor médio.

### **2.3.4 Análise termogravimétrica – TG**

Para as medidas de análise térmica foi utilizado um analisador termogravimétrico (TG) modelo TGA-50 da Shimadzu®. As medidas das membranas de PVA/SSA, com e sem nanopartículas, foram efetuadas com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob o fluxo de nitrogênio de  $100\text{ mL min}^{-1}$ , utilizando porta amostras de platina, sendo as amostras previamente mantidas em estufa a vácuo por 24 h a temperatura ambiente.

Os experimentos com os polímeros PBI e ABPBI foram realizados com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob o fluxo de ar de  $100\text{ mL min}^{-1}$  num porta amostras de platina. As amostras foram previamente mantidas em estufa a vácuo por 24 h à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A análise de TG acoplada com infravermelho foi realizada utilizando os aparelhos TGA: STA 449 F1 Jupiter® da Netzsch e Bruker spectrometer, model TENSOR 27. As amostras foram inicialmente mantidas em estufa a vácuo por 24 h a temperatura ambiente. Os experimentos foram acompanhados da temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Os gases gerados durante o aquecimento foram carreados até o equipamento de infravermelho por fluxo constante de nitrogênio de  $20\text{ mL min}^{-1}$  e análises espectroscópicas dos gases realizadas a cada 2 min.

### **2.3.5 Calorimetria exploratória diferencial – DSC**

O DSC-50 da Shimadzu®, equipado com sistema de resfriamento, foi utilizado nos experimentos de análise térmica. Amostras das membranas de PVA/SSA, com e sem nanopartículas, foram secas em estufa a temperatura ambiente por 24 h, pesadas e mantidas em água durante 24 h. Em seguida, foi retirado, o excesso de água removido com papel absorvente e as amostras foram pesadas para a determinação da massa de água absorvida. Após este procedimento, as amostras das membranas foram resfriadas e o experimento realizado na faixa de temperatura de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

A temperatura de fusão da água absorvida na amostra foi determinada a partir da máxima temperatura do pico relacionado a variação de entalpia do processo, sendo a massa da água estimada a partir da Equação 7:

$$m_c = \frac{Q}{\Delta H} \quad (\text{Equação 7})$$

onde  $\Delta H$  é a variação de entalpia de fusão da água, assumindo como equivalente a variação de entalpia da água livre ( $\Delta H = 333,5 \text{ J g}^{-1}$ ) (Mesplede & Queyrel, 1992), e  $Q$  o calor absorvido durante o processo de fusão, correspondente a área do pico endotérmico na curva de DSC. Este processo para o cálculo da água livre não faz distinção entre as diferentes entalpias de fusão do gelo para as distintas estruturas de cristal. Apesar dos diferentes valores das entalpias do gelo ( $312 \text{ J g}^{-1}$  e  $314 \text{ J g}^{-1}$ ), o valor do erro no cálculo da água livre é baixo (Ping, et al., 2001). A massa da água ligada foi obtida a partir da diferença entre a massa de água absorvida e o total da massa de água livre (Equação 8):

$$m_{nc} = m_t - m_c \quad (\text{Equação 8})$$

Foram realizadas análises de DSC para determinar as temperaturas de transição vítrea das membranas de PBI e ABPBI, com e sem nanopartículas. Para tanto foram realizadas análises utilizando uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3.6 Análise dinâmico mecânica - DMA

A análise dinâmico mecânica foi realizada no aparelho DMA Q800 – TA. Inicialmente as membranas de PVA/SSA, com e sem nanopartículas, com  $0,53 \text{ mm}$  de largura, foram mantidas sob umidade relativa de  $100 \%$  por  $24 \text{ h}$ .

Para o teste de tensão deformação, as amostras foram inicialmente mantidas a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $2 \text{ min}$  e em seguida aplicada a taxa de força de  $0,01 \text{ N/s}$ , sendo o valor máximo de força aplicada de  $18 \text{ N}$ . A partir dos valores de percentagem de deformação e a tensão (MPa) foi calculado o módulo de Young através do coeficiente angular da curva de tração *versus* deformação na região linear.

### 2.3.7 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV com espectroscopia de raio-x com energia dispersiva (SEM/EDX) para obter o mapa composicional em diferentes pontos das amostras das membranas PVA/SSA com as nanopartículas de boehmita e YSZ.

### 2.3.8 Absorção de água

As percentagens de água absorvida pelas amostras de membranas de PVA/SSA, com e sem nanopartículas, e dimensões de 10x10 mm foram determinadas a partir de relações entre as massas dos corpos de prova seco e intumescido com água por 24h, conforme a Equação 9.

$$\text{Água}_{\text{absorvida}}\% = \frac{m_{\text{molhada}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (\text{Equação 9})$$

### 2.3.9 Capacidade de troca iônica – IEC

As membranas de PVA/SSA, com e sem nanopartículas, como massa predeterminada foram imersas em solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), durante 24 h, para a troca dos íons  $\text{H}^+$  por  $\text{Na}^+$ . Em seguida a solução de cloreto de sódio foi titulada com hidróxido de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando fenoftaleína como indicador. O valor da capacidade de troca iônica foi obtido através da Equação 10.

$$\text{IEC} = \frac{\text{concentração}_{\text{NaOH}} \times \text{volume}_{\text{NaOH}}}{\text{massa}_{\text{membrana}}} \quad (\text{Equação 10})$$

### 2.3.10 Grau de dopagem

O grau de dopagem das membranas de PBI e ABPBI, com e sem nanopartículas, foi determinado por titulação, onde amostras das membranas com massa pré determinada foram imersas em água durante 24 h e posteriormente o meio aquoso titulado com solução padronizada de hidróxido de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando fenolftaleína como indicador. Em seguida as membranas foram colocadas em estufa a

vácuo a 100 °C até massa constante. O grau de dopagem, denotado por  $X$ , foi expresso pela razão de mols de ácido fosfórico por mol da unidade monomérica dos polímeros e calculado a partir da Equação 11.

$$X = \frac{(V_{NaOH} \times C_{NaOH})}{(m_{seca}/M_w)} \quad \text{(Equação 11)}$$

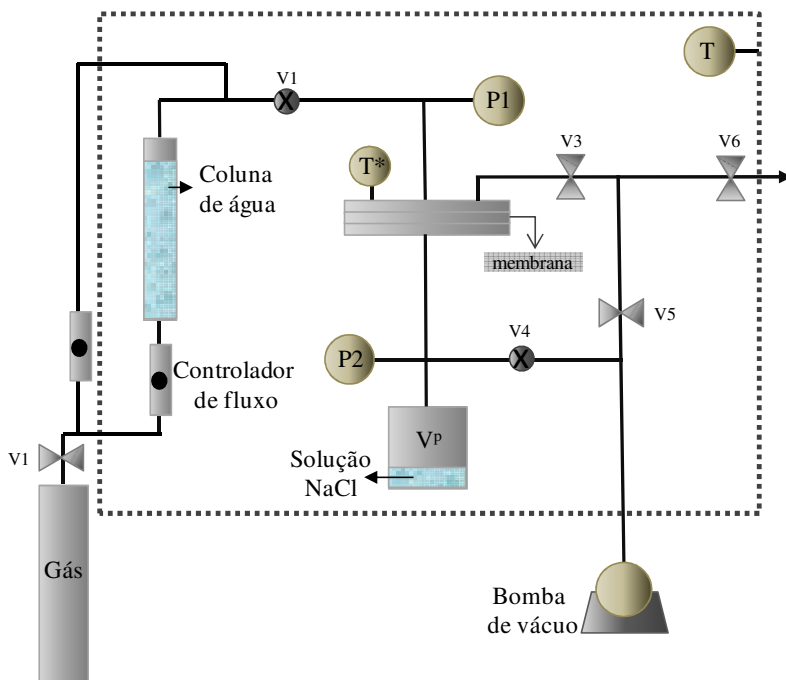
onde,  $V_{NaOH}$  e  $C_{NaOH}$  são o volume e concentração de hidróxido de sódio utilizados na titulação,  $m_{seca}$  é a massa da membrana seca e  $M_w$  é o massa molar da unidade de repetição do polímero.

### 2.3.11 Permeabilidade a gás

A permeação ao hidrogênio das membranas de PVA/SSA, com e sem nanopartículas, foi determinada pelo método das integrais ou método de *time lag* (Tomé, et al., 2011). Consistindo de um tanque de alimentação e outro tanque coletor do gás que foi permeado, conectados à célula de permeação, conforme ilustrado na Figura 14. A célula de permeação consiste de dois compartimentos (alimentação de gás e câmara do gás permeado) separados pela membrana. Inicialmente é feito vácuo nas duas câmaras e no tanque do gás permeado. Num dado instante é feita uma perturbação na pressão na câmara de alimentação, permitindo que o gás permeie através da membrana. Como o volume do tanque do gás permeado é conhecido é possível obter o fluxo de permeação a partir dos dados coletados da pressão, desde que a pressão no tanque do permeado seja muito menor em comparação ao tanque de alimentação – pode-se considerar a força diretriz para a permeação constante.

Os experimentos foram realizados dentro de uma cabine termostatizada, à temperatura de 30 °C. A área da célula de permeação utilizada foi de 12,6 cm<sup>2</sup> e o volume do tanque do permeado igual a 80,7±0,3 cm<sup>3</sup>, sendo a variação de pressão no tanque do permeado medida com um sensor de pressão absoluta de alta precisão (Druck, ref. PMF 4010, 350 mbar). Os testes foram realizados com umidade relativa de 75 %, para tanto o gás foi umidificado passando através de uma coluna de água. O tanque do permeado, para manter a umidade relativa igual de ambos os lados, continha o volume de 25 cm<sup>3</sup> de solução de cloreto de sódio. Antes dos experimentos as membranas foram acondicionadas sob umidade relativa de 75 % por 12 h. A pressão da alimentação do gás foi a pressão atmosférica e a pressão inicial no

tanque do permeado foi de aproximadamente 31,5 mbar. Foram realizadas 2 medidas para cada membrana.



**Figura 14** - Esquema do aparato utilizado para realizar o experimento de *time lag*, onde  $P$  denota os sensores de pressão,  $V$  as válvulas manuais e elétricas,  $V^p$  o tanque do permeado,  $T^*$  o controlador de temperatura na célula e  $T$  o termostato.

Assumindo comportamento de gás ideal, o fluxo do permeado ( $Q$ ) pode ser obtido utilizando a Equação 12:

$$Q = \frac{n}{At} = \frac{V^p \Delta P}{AtRT} \quad (\text{Equação 12})$$

onde,  $A$  é a área efetiva da membrana,  $\Delta P$  é a variação da pressão (bar),  $V^p$  é o volume permeado ( $\text{cm}^3$ ),  $t$  é o tempo (s),  $n$  quantidade de matéria (mol),  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura. A permeabilidade,

$P$ , é obtida através da Equação 13, onde  $l$  é a espessura da membrana (cm) e  $\Delta p$  a diferença na pressão:

$$P = \frac{Q}{\Delta p / l} \quad (\text{Equação 13})$$

### 2.3.12 Condutividade protônica

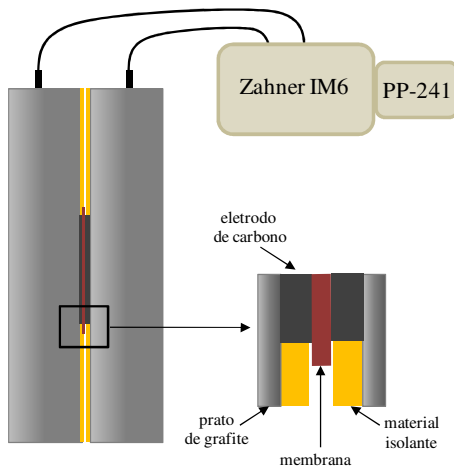
A condutividade das membranas foi medida por AC espectroscopia de impedância eletroquímica na frequência de 1 – 500 kHz com uma amplitude de sinal de 5 mV e deriva da interseção a alta frequência do valor complexo da impedância com o eixo das abcisas, utilizando um arranjo de dois eletrodos. A condutividade protônica ( $\sigma$ ) foi obtida a partir da razão entre a distância entre os eletrodos ( $l$ ) pelo produto da resistência da membrana ( $R$ ) e a área superficial da membrana onde foi realizada a medida (área do eletrodo) ( $S$ ).

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (\text{Equação 14})$$

As análises de impedância foram realizadas numa estação eletroquímica Zahner IM6 acoplado com potenciostato PP-241. Para a determinação da condutividade protônica, as membranas PVA/SSA, com e sem nanopartículas, foram mantidas em água por 2 min e em seguida acondicionadas na célula. A análise foi realizada com três amostras das membranas à temperatura ambiente.

Para as membranas de PBI e ABPBI, as membranas foram colocadas na célula e foi realizada uma medida de condutividade à temperatura ambiente. Posteriormente, a célula foi acondicionada dentro de uma estufa à temperatura de 160 °C e, então, foi realizada mais uma medida de condutividade. A Figura 15 apresenta o esquema da célula de medida de condutividade protônica.





**Figura 15** – Esquema da célula utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica.

### 2.3.13 Teste em célula a combustível de bancada utilizando hidrogênio ou metanol como combustível

As membranas de PVA/SSA, com e sem nanopartículas, foram colocadas entre folhas de papel de carbono (Toray) carregado com o eletrocatalisador platina na quantidade de  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  (10 % em massa Pt/ Vulcan, Electrochem S.A.) com área efetiva de aproximadamente  $5 \text{ cm}^2$ , sendo utilizado no ânodo e cátodo. Este arranjo é conhecido como MEA - *Membrane Electrode Assemble*. O experimento na célula a combustível foi realizado a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob o fluxo de hidrogênio de  $200 \text{ mL min}^{-1}$  e umidade relativa de 100 % no ânodo, e  $400 \text{ mL min}^{-1}$  de ar e 90 % de umidade relativa no cátodo, sob a pressão de 1 bar. Quando o metanol foi utilizado como combustível, na concentração de  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , a umidade relativa no ânodo foi de 100 % e no cátodo de 60 %, com fluxo de  $2 \text{ mL min}^{-1}$  e de ar no cátodo de  $300 \text{ mL min}^{-1}$ , sob pressão de 1 bar. Para os testes com metanol o MEA foi preparado com eletrodo comercial carregado com o eletrocatalisador de PtRu, na quantidade de  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  (1:1), no ânodo e eletrodo de papel carbono (Toray) carregado com a eletrocatalisador Pt, na quantidade de  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ , no cátodo.

Antes dos testes na célula a combustível as membranas de PBI e ABPBI, com e sem nanopartículas, foram mantidas em estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

durante 48 h. Em seguida, foram colocadas entre os eletrodos (MEA), comentados na discussão dos resultados, e submetidas a um processo de ativação.

Os MEA's foram ativados com hidrogênio e ar secos, a 160 °C durante aproximadamente 50 h. Os testes foram realizados à pressão atmosférica com uma estequiometria de 2 para a alimentação do ar e de 1,5 para a alimentação hidrogênio (Boaventura & Mendes, 2010). Após o processo de ativação, um fluxo de 2 mL min<sup>-1</sup> de solução de metanol (17,4 mol L<sup>-1</sup>, 1:1, metanol/água) foi utilizado no ânodo durante 6 h. Dois tubos em serpentina no interior do forno, a 160 °C, conduziram os reagentes para os eletrodos da célula de combustível e, no lado do ânodo ocorreu a vaporização da solução de metanol. Cada curva de polarização foi obtida no modo potenciostático, começando no OCV e diminuindo o potencial. A espectroscopia de impedância foi obtida entre as frequências de 100 kHz e 100mHz com uma amplitude de perturbação de 5 mV, utilizando um aparelho Zahner IM6e acoplado com potenciostato PP-241.

## **CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussão**

### **3. Membrana de polieletrólito para célula a combustível de baixa temperatura**

#### **3.1 Resumo**

Membranas de PVAL/SSA dopadas com nanopartículas foram preparadas em solvente comum por evaporação do solvente, a temperatura ambiente. Foram induzidas termicamente a formação de ligações cruzadas entre o PVAL e o SSA, sendo a eficiência de reticulação acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho. As membranas apresentaram estabilidade térmica para a utilização em célula a combustível de baixa temperatura, sendo avaliadas a absorção de água e estabilidade mecânica. Os valores de IEC e condutividade protônica das membranas foram dependentes da concentração de SSA na membrana. Foi observado que a presença das nanopartículas nas membranas promoveu um decréscimo no valor de condutividade protônica, sendo o efeito mais significativo nas membranas com menor quantidade de SSA. Verificou-se melhor desempenho das membranas compósitas com as nanopartículas de boehmita nos testes de célula a combustível alimentada a  $H_2$  do que quando alimentada com metanol.

## 3.2 Objetivo

O objetivo desta etapa do trabalho foi preparar membranas compósitas de PVAL/SSA com nanopartículas de boehmita ou YSZ e avaliar suas propriedades para a utilização em células a combustível.

Objetivos específicos:

- ✓ Obter membranas compósitas de PVAL/SSA com nanopartículas de boehmita ou YSZ;
- ✓ Caracterizar as modificações químicas do polímero PVAL e interações com as nanopartículas através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho;
- ✓ Avaliar a morfologia e estabilidade térmica e mecânica das membranas;
- ✓ Caracterizar as membranas quanto à condução protônica, permeação de gás ( $H_2$ ), absorção de água e capacidade de troca iônica;
- ✓ Verificar o desempenho das membranas na célula a combustível utilizando  $H_2$  e metanol;

## 3.3 Caracterização das membranas compósitas de PVAL/SSA com nanopartículas de boehmita ou YSZ

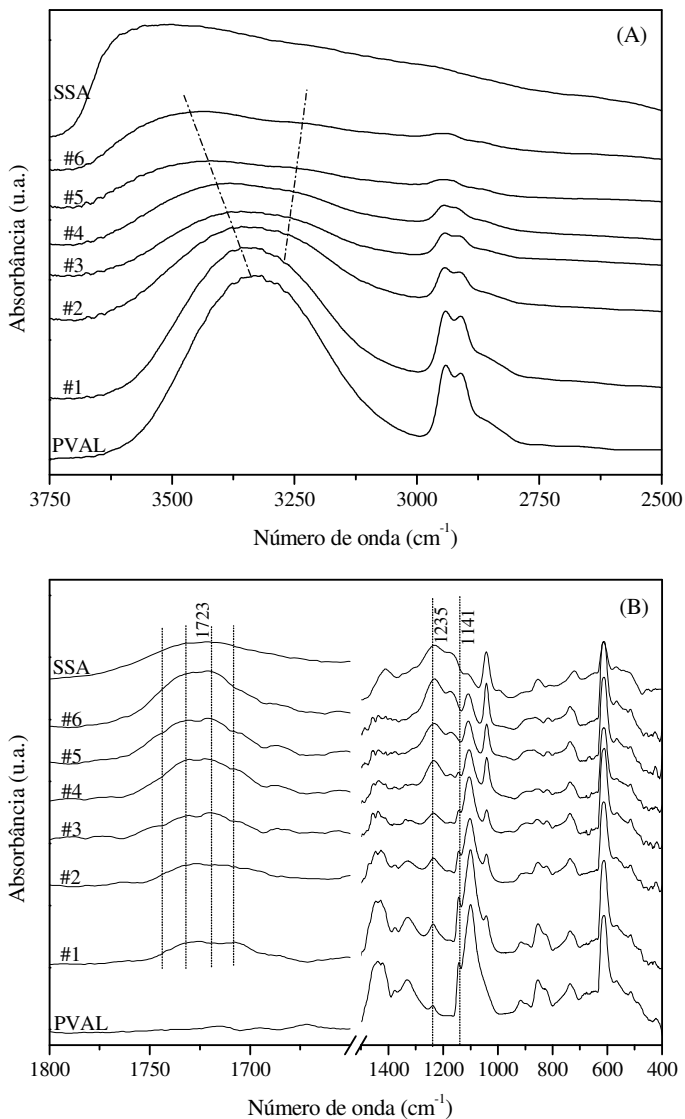
### 3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR

A Figura 16 apresenta o espectro de infravermelho das membranas PVAL/SSA e dos componentes puros nas regiões de 3750-2500  $cm^{-1}$  e 1800-400  $cm^{-1}$ . As bandas de absorção em 3330  $cm^{-1}$  (estiramento O-H), 2940  $cm^{-1}$  (estiramento  $-CH_2$ ), 1433  $cm^{-1}$  (deformação angular C-H) e em 1096  $cm^{-1}$  (estiramento C-O) são atribuídos aos grupos funcionais do PVAL (Kim, et al., 2006). O SSA puro exibe uma banda larga na região de 3200-3600  $cm^{-1}$  relacionada com o estiramento O-H presente nos grupos  $-SO_3H$ , COOH e na água presente na membrana (Lee, et al., 2008). A banda de absorção referente ao estiramento C=O do grupo ácido carboxílico aparece centrada em 1723  $cm^{-1}$  (COOH), o estiramento assimétrico O=S-O em 1167  $cm^{-1}$  e simétricos S-O na região compreendida entre 1041  $cm^{-1}$  e 860  $cm^{-1}$ ; bem

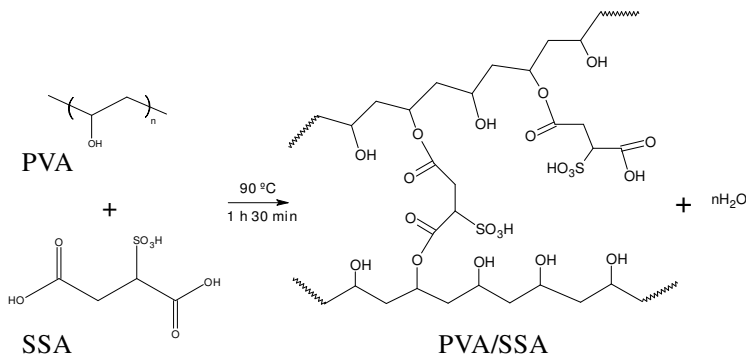
como os estiramentos  $-\text{CH}_2-$  e C-H, em 2800-2900  $\text{cm}^{-1}$  e as deformações angulares observadas entre 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados aos grupos do SSA (Rhim, et al., 2004).

A intensidade da banda de absorção do PVAL, observada em 1141  $\text{cm}^{-1}$  no PVAL está relacionada com o grau de cristalinidade da cadeia polimérica (Mansur, et al., 2008) (Andrade, et al., 2008). Esta banda de absorção tem sido utilizada como ferramenta para avaliar a estrutura do PVAL, devido a este ser um polímero sintético semi cristalino hábil a formar diferentes domínios dependendo dos parâmetros empregados no processo. A Figura 16 (B) mostra que a intensidade da banda em 1141  $\text{cm}^{-1}$  diminui com o aumento da quantidade de ácido sulfosuccínico na composição das membranas PVAL/SSA. O grau de cristalinidade é dependente do número de grupos hidroxila da cadeia polimérica do PVAL, o qual diminui com o progresso da reação de esterificação (Mansur, et al., 2008)(Mallapragada, et al., 1996). Um esquema da reação de esterificação entre o grupo hidroxila do PVAL e o grupo carboxílico do ácido sulfosuccínico é apresentada na Figura 17.

Bandas de absorção largas são observadas entre 3550 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho das membranas de PVAL/SSA (Figura 16 (A)), referentes ao estiramento O-H de moléculas de água ligadas aos domínios iônicos e sítios polares do polímero. Torna-se dificultoso atribuir a posição em termos de números de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas de absorção relativas aos estiramentos dos grupos O-H presentes na membrana. Entretanto, com o aumento do conteúdo de SSA nas membranas, o número de onda do estiramento O-H se desloca para número de onda maior (em torno de 3400  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta observação sugere que as ligações de hidrogênio entre os grupos  $-\text{OH}$  do PVAL são significativamente menos intensas (ou mais fracas) devido à diminuição de interações intramoleculares e também devido a um novo componente de absorção que aparece em maiores números de onda relativo ao grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  do SSA. Deve notar-se que a reação de esterificação também diminui o número de grupos hidroxila livre no PVAL e, conseqüentemente, a intensidade da banda relacionada com este grupo diminui (Mansur, et al., 2008)



**Figura 16** – Espectro na região do infravermelho do SSA, PVAL e membranas de PVAL/SSA na região de 3750-2500 cm<sup>-1</sup> (A) e 1800-400 cm<sup>-1</sup> (B). Os números de #1 a #6 denotam as membranas com as composições indicadas na Tabela 3.

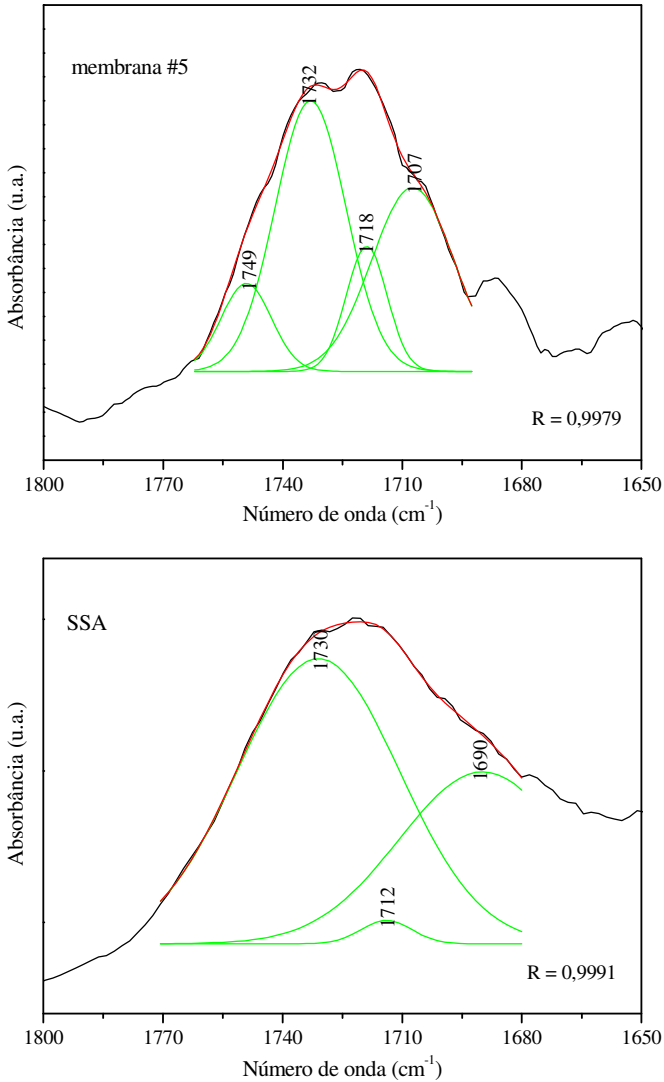


**Figura 17** – Esquema reacional para a reação de esterificação entre o PVAL e SSA (Rhim, et al., 2004).

No espectro do SSA, dois grupos carboxílicos contribuem na intensidade da banda centrada em  $1723\text{ cm}^{-1}$ . A influência destas bandas nos espectros das membranas podem ser observadas claramente na Figura 16 (B). Observa-se que com o aumentando na percentagem de SSA nas amostras, ocorre um aumento na intensidade para números de onda da ordem de  $1750\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a formação da ligação entre os grupos funcionais do PVAL e SSA. A Figura 18 mostra a desconvolução do espectro de infravermelho entre  $1770\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  para o SSA e entre  $1765\text{-}1695\text{ cm}^{-1}$  para a membrana denotada por #5. A desconvolução indica que diferentes grupos carboxílicos contribuem para a formação da banda de absorção nestas regiões. As bandas de absorção com maior número de onda para a membrana #5 são atribuídas ao grupo carboxílico com menor associação com moléculas de água (como por exemplo o grupo carboxílico do éster). Por outro lado, as bandas de menor número de onda são atribuídas aos grupos carboxílicos associados com moléculas de água (como por exemplo o grupo ácido carboxílico).

As bandas de absorção características do grupo éster, estiramento C-O em  $1235\text{ cm}^{-1}$ , para as membranas PVAL/SSA podem ser observadas na Figura 16 (B). As mudanças no espectro de infravermelho sugerem que a reação de esterificação (ligação cruzada) ocorreu entre os grupos hidroxilas do PVAL e os grupos carboxílicos do SSA, como ilustrado na Figura 17. As intensidades relativas dessas bandas características aumentam com o aumento da proporção de ácido sulfosuccínico nas membranas. Este fato evidencia a reação de esterificação, mas o grau de esterificação não pode ser estimado

utilizando esta técnica, pois as não há uma banda específica que mantenha a intensidades constante para poder ser feita a correlação de bandas.

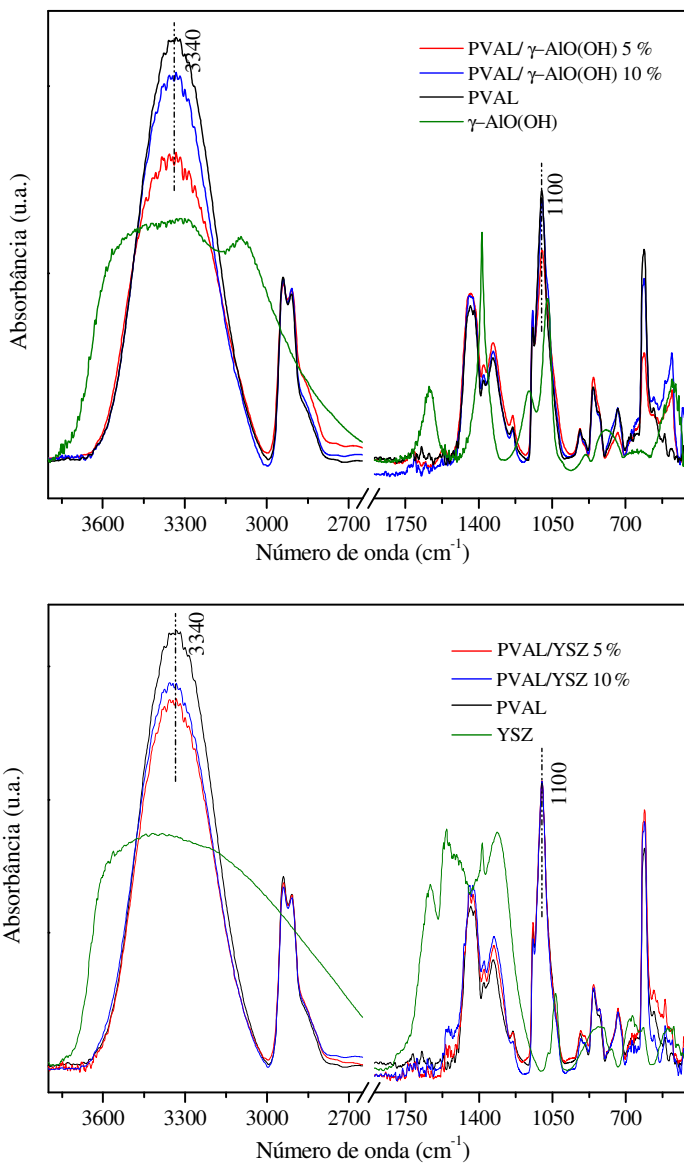


**Figura 18** – Bandas de absorção do espectro de infravermelho, nas regiões indicadas, do SSA e da membrana #5, mostrando a desconvolução.

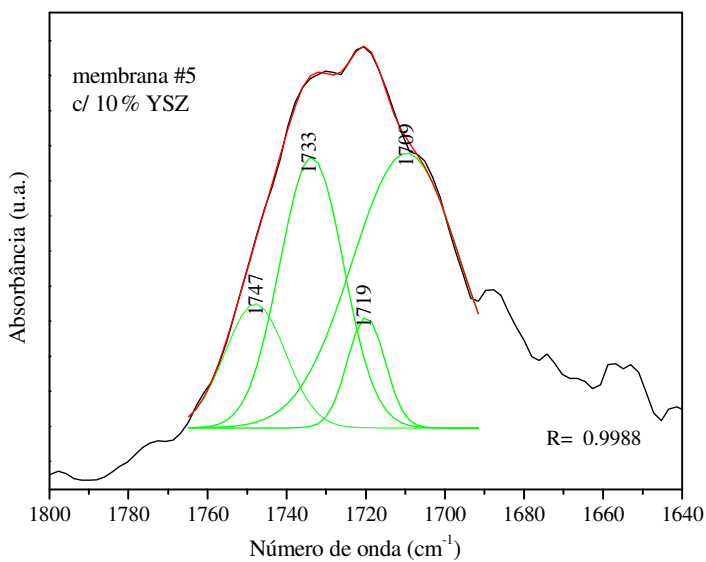
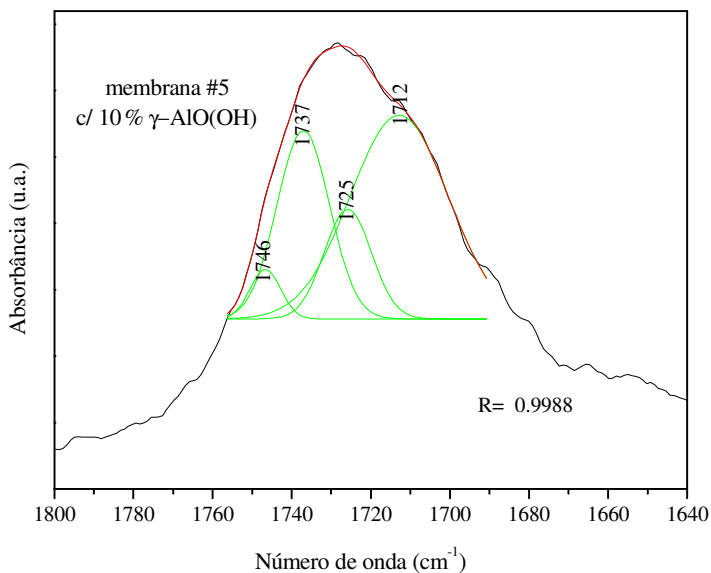


Na Figura 19 pode-se observar que as bandas características da boehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)) e características das nanopartículas de YSZ sobrepõe as bandas do ácido sulfosuccínico e do PVAL na região de estiramento  $-\text{CH}_2$  simétrico e assimétrico e na região de estiramento do grupo  $-\text{SO}_3$ . A interação entre o PVAL e as nanopartículas provavelmente ocorre via interações iônicas entre o grupo hidroxila do PVAL e os sítios de OH da  $\gamma$ -AlO(OH) e sítios do dióxido de zircônio estabilizado por ítrio. Esta interação pode causar mudanças significativas no momento de dipolo dos grupos  $-\text{OH}$  e  $-\text{CO}$  no PVAL. Como consequência pode ocorrer mudança na intensidade e/ou deslocamento das bandas de absorção ( $3340\text{ cm}^{-1}$ , estiramento O-H, e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C-O).

A desconvolução do espectro de infravermelho das membranas PVAL/SSA com nanopartículas de boehmita (10 %) e YSZ (10 %) (Figura 20) sugere que a reação de reticulação ocorreu entre os grupos hidroxila e ácido carboxílico do PVAL e SSA, respectivamente, mesmo na presença das nanopartículas. Visto que, o mesmo padrão de bandas e número de ondas atribuídos aos grupos carboxílicos (que caracterizam a ligação cruzada nas membranas de PVAL/SSA) podem ser observados nas membranas PVAL/SSA com nanopartículas. Os espectros das membranas PVAL/SSA com nanopartículas, independente da quantidade das mesmas, evidenciam que ocorreram ligações cruzadas entre o PVAL e o SSA (ver Anexo A), mas como ocorrido para as membranas PVAL/SSA, o grau de esterificação não pode ser estimado para essas membranas.



**Figura 19** – Espectro na região do infravermelho de membranas de PVAL/nanopartículas de boehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)) e YSZ, PVAL e nanopartículas de boehmita e YSZ.



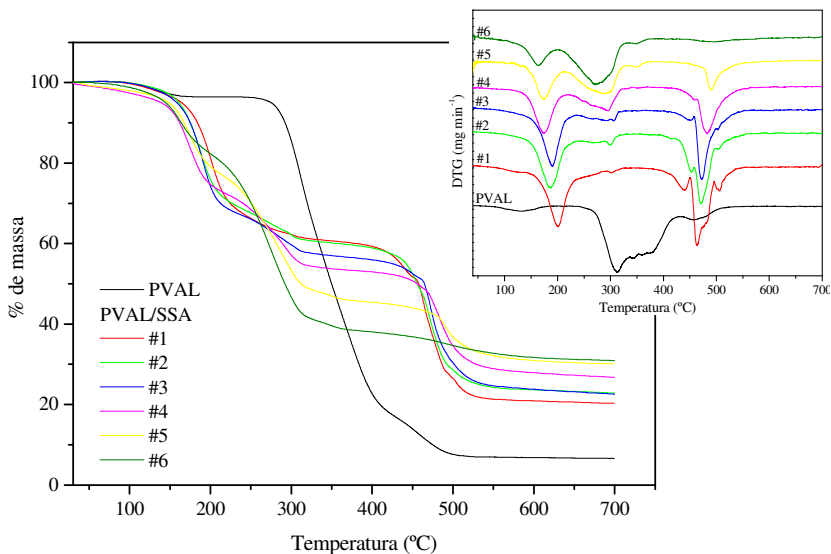
**Figura 20-** Picos de desconvolução dos espectros de infravermelho das membranas #5 com 10 % de nanopartículas de  $\gamma$ -AlO(OH) e de YSZ.

### 3.3.2 Análises Térmicas

As membranas de PVAL/SSA apresentam diferentes características de degradação quando comparada ao PVAL puro, conforme ilustrado na Figura 21. O principal estágio de degradação do PVAL inicia aos 250 °C, enquanto as membranas de PVAL/SSA exibem três diferentes estágios de degradação, com características semelhantes a sistemas análogos discutidos na literatura (Rhim, et al., 2004).

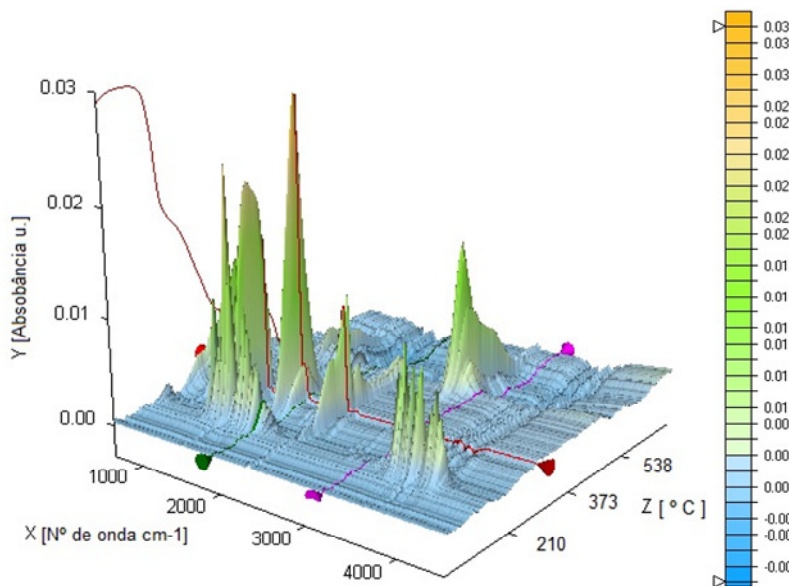
A primeira perda de massa, que inicia aos 150 °C, é relacionada a perda de água adsorvida. Nas curvas das derivadas das curvas de TG das membranas PVAL/SSA, Figura 21, observa-se que o pico, relativo a perda de água, desloca-se para temperaturas menores e reduz com o aumento da percentagem de SSA nas membranas. Estes dados concordam com os testes de absorção de água (Tabela 5) onde a menor quantidade de água absorvida pelas membranas ocorre com o aumento da concentração de SSA. Os seguintes picos de perda de massa a 300 °C e a 480 °C são atribuídos à degradação de produtos gerados devido a decomposição dos componentes formadores das membranas, os quais são diretamente relacionados com a quantidade de SSA nas membranas. Um aumento no conteúdo de SSA causa um aumento da perda de massa a 300 °C, e conseqüentemente uma diminuição na perda de massa, a 480 °C. Isto sugere que mudanças no mecanismo de degradação podem ocorrer durante o processo de decomposição das membranas com o aumento da percentagem de SSA. O conteúdo remanescente aos 700 °C, na maioria dos casos, aumenta com o aumento do conteúdo de SSA nas membranas.

Através da análise dos experimentos de TG acoplado ao espectrometro de infravermelho pode-se avaliar os gases obtidos a partir do processo de degradação na faixa de temperatura de 40 °C à 700 °C. Na Figura 22 é apresentado um gráfico tridimensional que mostra o número de onda *versus* a absorbância *versus* a temperatura e permite analisar os gases formados. Na temperatura de 200 °C predominam bandas de absorção relacionados a estiramentos simétrico e assimétrico de -OH, 3600 cm<sup>-1</sup> a 3300 cm<sup>-1</sup> e 1650 cm<sup>-1</sup> a 1380 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, corroborando com a discussão anterior de que moléculas de água adsorvidas estão sendo eliminadas à temperatura de 200 °C.



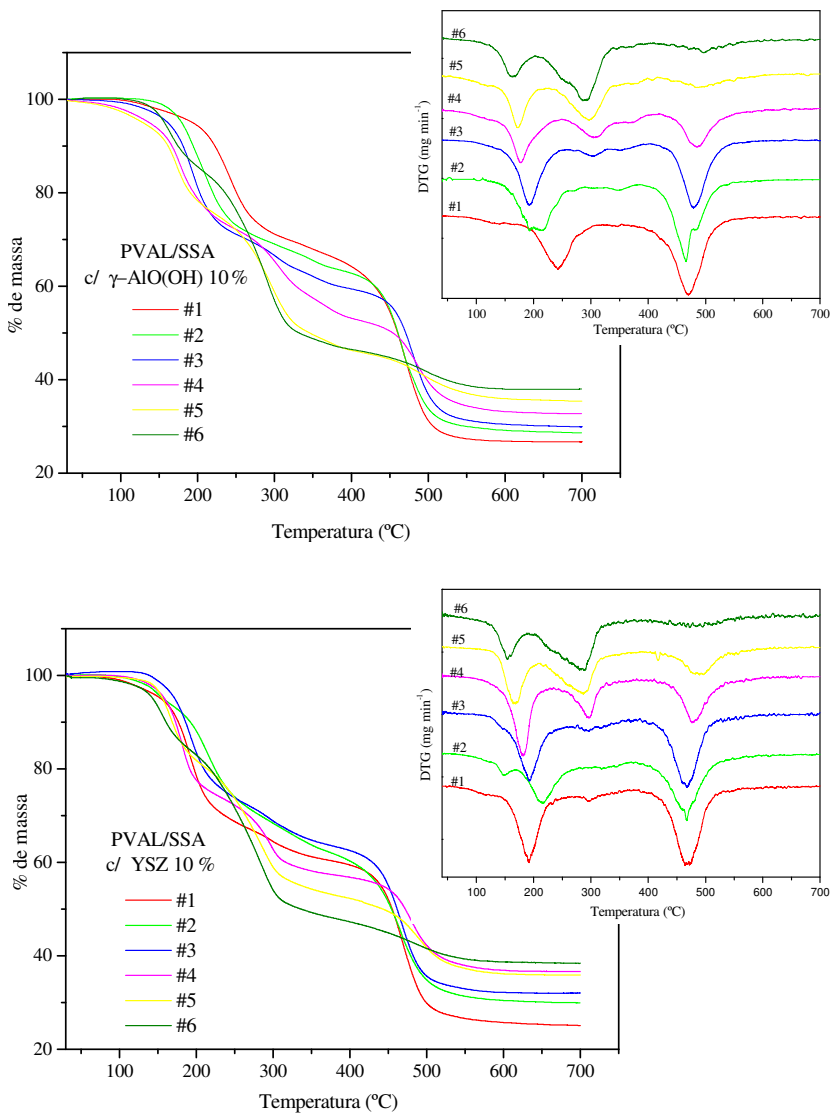
**Figura 21** – Curvas de TG e curvas das derivadas das curvas de TG para membranas de PVAL e PVAL/SSA indicadas no interior da Figura.

A temperatura de 300 °C as bandas de absorvância podem ser relacionadas com estiramentos simétricos e assimétricos do grupo –SO<sub>3</sub>H de 1240 cm<sup>-1</sup> a 1000 cm<sup>-1</sup>. Nesta mesma temperatura, a banda de absorvância em torno de 2200 cm<sup>-1</sup> se deve a presença de CO<sub>2</sub>, produto gerado pela decomposição do SSA e provável redução da massa molar do polímero. Acima de 450 °C as bandas de absorção relacionadas aos estiramentos de carbono e hidrogênio (3000 cm<sup>-1</sup> a 2900 cm<sup>-1</sup>) e bandas com baixa absorção em números de onda relacionados com estiramentos O=S-O por volta de 1000 cm<sup>-1</sup> e 1200 cm<sup>-1</sup> (Silverstein, et al., 2006). Portanto, as membranas obtidas neste trabalho apresentam a estabilidade térmica requerida para aplicação como membranas de células a combustível para utilização a temperaturas inferiores a 100 °C.



**Figura 22** – Gráfico tridimensional da absorvância *versus* número de onda *versus* temperatura para a membrana #4.

As curvas de TG das membranas de PVAL/SSA dopadas com 10 % de nanopartículas apresentadas na Figura 23 exibem características diferentes em comparação com as membranas sem nanopartículas: i) possuem uma maior quantidade de massa residual devido à presença de material inorgânico; ii) o perfil de perda de peso é alterado devido a uma interação entre as nanopartículas e os outros produtos gerados durante a degradação da membrana (cinética de degradação); iii) algumas membranas podem sofrer perda de água a uma temperatura superior àquelas das membranas sem nanopartículas, caracterizando uma melhor estabilidade térmica. Observando as curvas das derivadas das curvas de TG para as membranas com boehmita e YSZ, percebe-se que mudanças nos mecanismos de degradação das membranas devem ter ocorrido, devido a diferentes interações entre os produtos da degradação dos componentes da membrana e as nanopartículas.

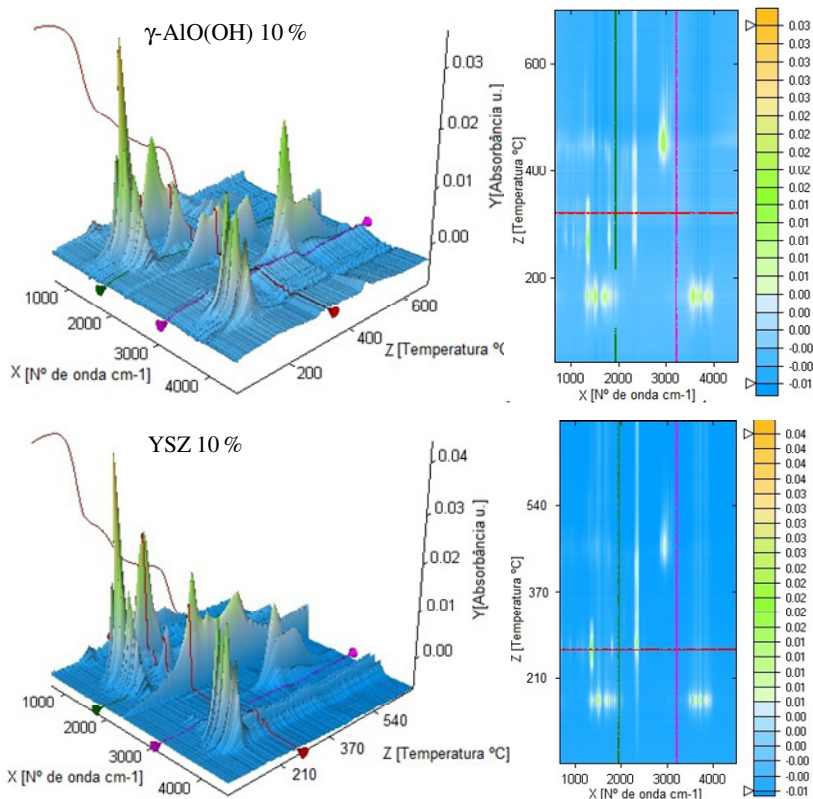


**Figura 23** – Curvas de TG e curvas das derivadas das curvas de TG para as membranas PVAL/SSA com 10 % de nanopartículas de  $\gamma$ -AlO(OH) e YSZ.

Os dados da análise termogravimétrica acoplada ao espectrometro de infravermelho corroboram com a descrição de que as membranas com  $\gamma$ -AlO(OH) ou YSZ apresentam mecanismos de degradação diferentes. A Figura 24 apresenta os gráficos tridimensionais de absorvância *versus* número de onda *versus* temperatura, cujas bandas de absorção aparecem nos mesmos números de onda, porém, as intensidades de absorvância são diferentes. As bandas em torno de 2900  $\text{cm}^{-1}$  e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , que indicam estiramentos de carbono e hidrogênio, são mais intensas quando tem-se a degradação da membrana com boehmita. Já nas membranas com YSZ, as bandas que indicam  $\text{CO}_2$ , em torno de 2200  $\text{cm}^{-1}$ , são mais intensas e estão presentes numa maior faixa de temperatura.

Observando os gráficos tridimensionais para as membranas PVAL/SSA e as membranas compósitas nota-se que há diferença nas intensidades das bandas de absorvância, na faixa de temperatura analisada. Essas diferenças nas intensidades das bandas indicam diferentes mecanismos de degradação das membranas. Porém, apesar das diferenças nos gráficos, todas as membranas são estáveis a temperatura requerida para a aplicação em célula a combustível de baixa temperatura, pois, apresentam somente perda de moléculas de água até a temperatura de 200 °C.

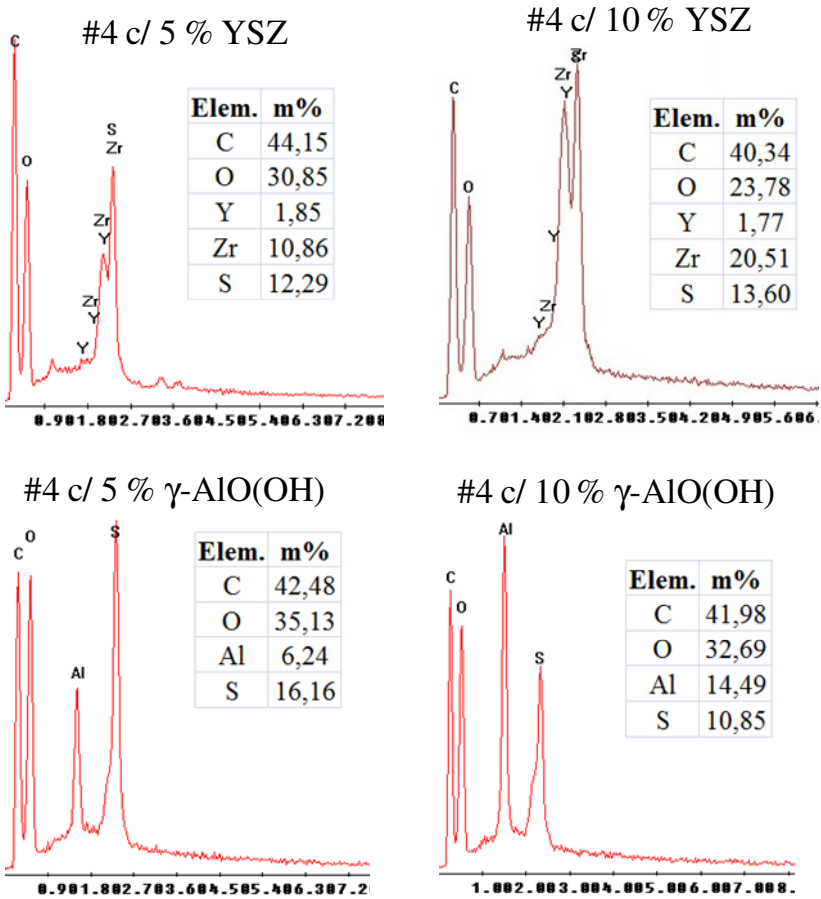




**Figura 24** - Gráfico tridimensional da absorvância *versus* o número de onda *versus* a temperatura para a membrana #4 com 10 % de  $\gamma$ -AlO(OH) e com 10 % de YSZ e vista superior da superfície do gráfico.

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 25 mostra os resultados dos mapas composicionais das membranas #4 com 5 % e 10 % de nanopartículas de boehmita ou YSZ. As membranas não apresentam aglomeração de partículas inorgânicas na matriz polimérica. Esta afirmação é validada a partir dos resultados do mapa composicional da região em observação em diferentes pontos da amostra da membrana. As demais membranas apresentaram resultados análogos aos descritos para as membranas #4.

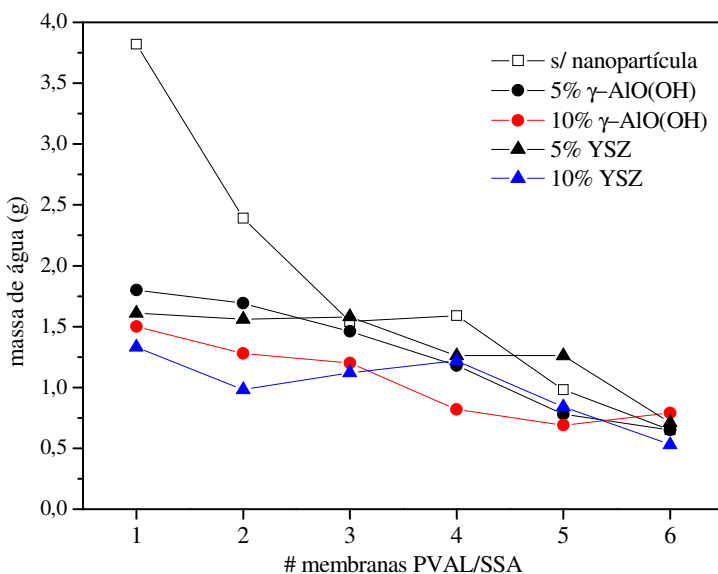


**Figura 25** – Análise composicional para as membranas compósitas indicadas na figura.

### 3.3.4 Teste de absorção de água

A absorção de água da membrana é uma característica bastante importante a ser avaliada, uma vez que a condutividade prótonica é dependente da presença de moléculas de água no sistema. A hidrofiliicidade das membranas aumenta com o aumento da percentagem de SSA, devido à presença do grupo ácido sulfônico. Por outro lado, as ligações cruzadas também aumentam com maior quantidade de SSA, o que limita a absorção de água das membranas (Rhim, et al., 2004) (Lee, et al., 2008). Experimentalmente, a absorção de água diminui conforme a quantidade de SSA é aumentada (Figura 26), sugerindo que as ligações cruzadas influenciam diretamente esta propriedade.

As nanopartículas não apenas retêm água, mas também contribuem para melhorar as propriedades mecânicas e químicas das membranas prevenindo o excesso de absorção de água. A absorção de água das membranas PVAL/SSA que não possuem nanopartículas é maior comparada as membranas PVAL/SSA com nanopartículas, isso sem distinção das nanopartículas, como pode ser observado na Figura 26.

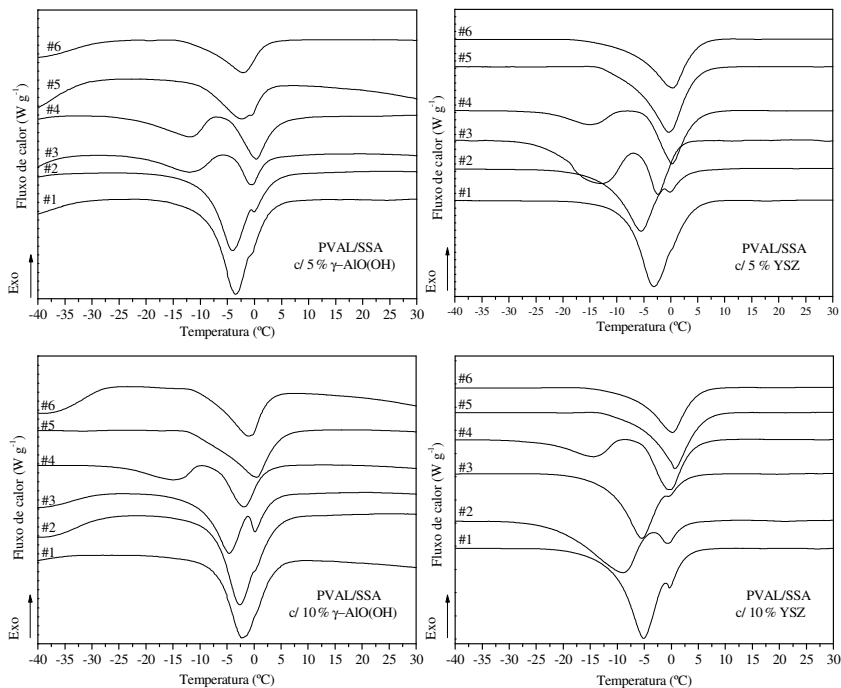


**Figura 26** – Massa de água total absorvida por grama de membrana PVAL/SSA, sem e com nanopartículas, conforme indicado no interior da figura.

A diminuição da absorção de água com adição das nanopartículas nas membranas é mais pronunciado nas membranas com menores percentagens de SSA. A adição de maior quantidade de nanopartículas (10 %) causa diminuição na absorção de água das membranas. Este efeito provavelmente está relacionado com a interação entre os grupos hidroxila do PVAL e as nanopartículas que reduzem o volume livre requerido para a sorção de moléculas de água.

Em geral, a água em polímeros pode ser caracterizada como água livre, água adsorvida ou água ligada (Ping, et al., 2001). A água livre possui temperatura de transição de fase a temperatura de 0 °C. A água adsorvida possui temperatura de transição de fase menor que 0 °C resultante de interação com o polímero. A água ligada não possui transição de fase detectável em faixas de temperatura de -80 °C a 0 °C, por possuírem uma forte interação com o polímero ou grupo iônico presente no meio (Ping, et al., 2001). O volume de água ligada é tipicamente dependente da polaridade e da quantidade de grupos iônicos nos polímeros devido as moléculas de água estarem associadas a grupos polares e iônicos (Ping, et al., 2001). Para determinar a quantidade de água ligada e livre contida nas membranas foram feitas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A Figura 27 mostra as curvas de DSC para as membranas PVAL/SSA dopadas com 5 % e 10 % de nanopartículas de boehmita ou YSZ. Os resultados mostram que o conteúdo de água livre e água adsorvida nas membranas é dependente da percentagem de SSA. Na maioria dos casos os picos de fusão da água são observados à temperaturas menores que 0 °C, caracterizando a água que está ligada a grupos polares ou iônicos e a 0 °C, caracterizando a água livre.



**Figura 27** – Curva de DSC para as membranas PVAL/SSA com 5 e 10 % de nanopartículas.

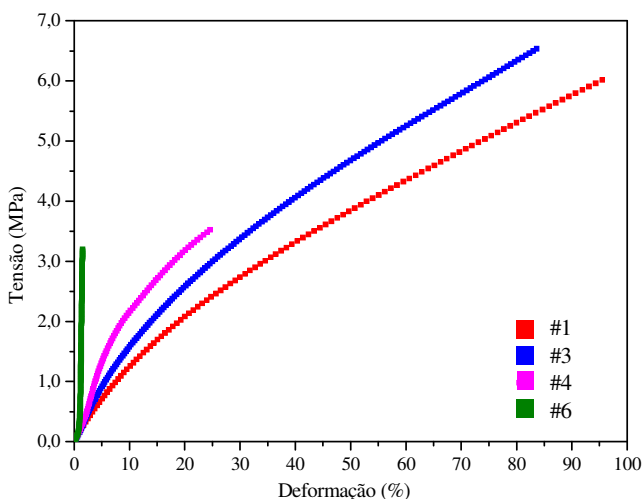
A Tabela 5 mostra o conteúdo de água livre e água ligada das membranas calculadas a partir dos resultados das análises das curvas de DSC. A quantidade de água ligada aumenta com o aumento de SSA, 5 % a 26 %, devido, provavelmente, à associação com grupos hidrofílicos da estrutura dos componentes das membranas. O conteúdo máximo de água ligada coincide com os maiores conteúdos de SSA nas membranas sem nanopartículas. Para maiores concentrações de SSA, a quantidade de água livre diminuiu, devido a um aumento na rigidez das cadeias polimérica e diminuição do espaço livre. Embora a absorção de água das membranas com nanopartículas tenha sido menor que as membranas sem nanopartículas (Tabela 5), a fração de água ligada nestas membranas foi substancialmente maior, indicando que a água está mais fortemente associada as membranas com nanopartículas.

Tabela 5- Total de água absorvida por grama de membrana, água livre e água ligada:

Memb.	Boehmita												YSZ					
	0%				5%				10%				5%			10%		
	Total H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O Livre	H <sub>2</sub> O Ligada	Total H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O Livre	H <sub>2</sub> O Ligada	Total H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O Livre	H <sub>2</sub> O Ligada	Total H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O Livre	H <sub>2</sub> O Ligada	Total H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O Livre	H <sub>2</sub> O Ligada	Total H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O Livre	H <sub>2</sub> O Ligada
#1	3,82	3,42	0,40	1,80	1,18	0,62	1,50	0,97	0,53	1,61	1,01	0,60	1,33	0,57	0,76			
#2	2,39	1,82	0,57	1,69	1,06	0,63	1,28	0,91	0,37	1,56	0,81	0,75	0,98	0,26	0,72			
#3	1,54	0,75	0,79	1,46	0,53	0,93	1,20	0,62	0,58	1,58	0,33	1,25	1,12	0,57	0,55			
#4	1,59	0,55	1,04	1,18	0,84	0,34	0,82	0,35	0,47	1,26	0,54	0,72	1,22	0,50	0,72			
#5	0,98	0,19	0,79	0,78	0,45	0,33	0,69	0,50	0,19	1,26	0,79	0,47	0,84	0,54	0,30			
#6	0,65	0,39	0,26	0,65	0,30	0,35	0,79	0,30	0,49	0,71	0,53	0,18	0,53	0,48	0,05			

### 3.3.5 Propriedades mecânicas

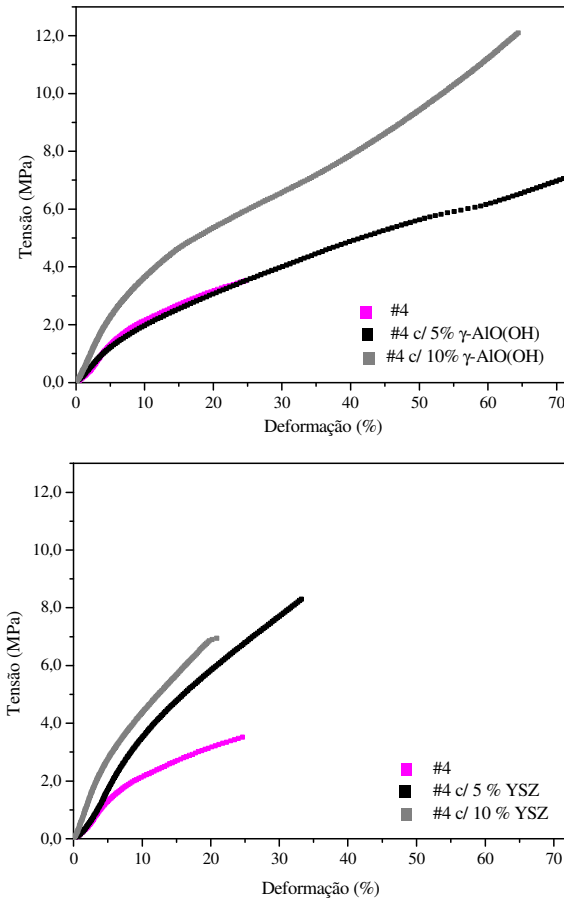
As propriedades mecânicas das membranas foram avaliadas a partir da percentagem de deformação medida em função da força de tração aplicada, normalizada através da área da secção por largura, obtendo-se o valor da tensão (MPa). A Figura 28 apresenta as curvas de tensão em função da deformação para as membranas #1, #3, #4 e #6, onde o aumento da concentração de SSA na composição das membranas reduz a percentagem de deformação, aumentando a tensão necessária para deformar as membranas.



**Figura 28-** Gráfico das curvas de tensão *versus* deformação para as membranas PVAL/SSA: #1 (95/5), #3 (85/15), #4 (74/26) e #6 (45/55).

Medidas macroscópicas também foram feitas para as membranas compósitas de PVAL/SSA com nanopartículas de boehmita e YSZ. As curvas de tensão-deformação para as membranas #4 com composição de 74/26, sem e com nanopartículas de boehmita e YSZ, são apresentadas na Figura 29. Para provocar uma deformação de 10% nas membranas #4 com as nanopartículas, é necessária uma tensão maior nas membranas com as nanopartículas de YSZ que nas membranas #4 com boehmita. Analisando a percentagem total de deformação das membranas com as nanopartículas de YSZ, verifica-se que é bem inferior a das membranas com boehmita. Estes fatos mostram

que as membranas com YSZ são mais rígidas do que as com boehmite, porém mais frágeis.



**Figura 29-** Gráficos das curvas de tensão *versus* deformação para as membranas PVAL/SSA #4 (74/26) sem nanopartículas e com as nanopartículas de boehmite e YSZ.

A Tabela 6 apresenta os valores de módulo de Young, cujos valores aumentaram com o aumento de SSA na composição das membranas PVAL/SSA. Provavelmente, o aumento da concentração de ácido induz a formação de uma maior percentagem de ligações



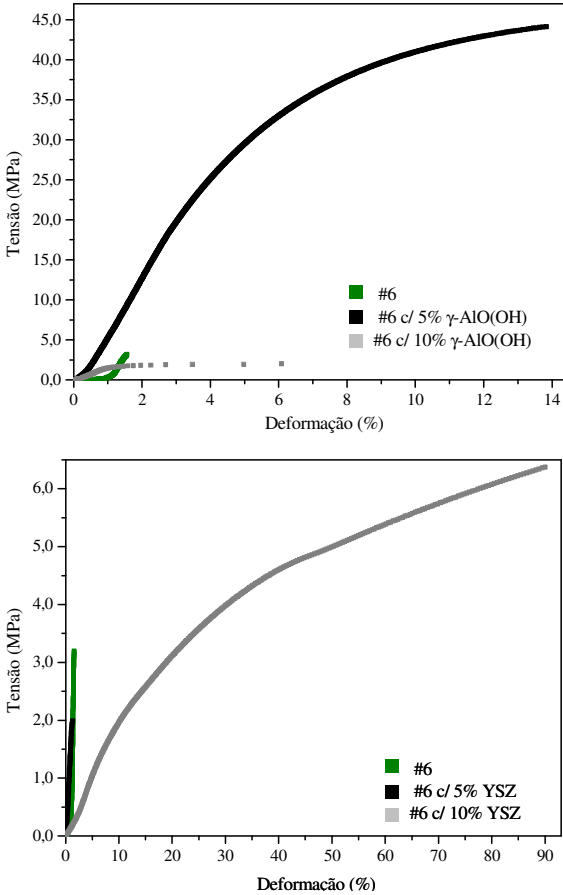
cruzadas, necessitando de maior tensão para provocar idêntica deformação na membrana. Na maioria dos casos, as moléculas de água nos polímeros comportam-se como agentes plastificantes, facilitando a movimentação entre as cadeias, diminuindo a rigidez. Para as membranas estudadas, sugere-se que a presença de menor quantidade de água a medida que a concentração de ácido foi aumentada também tenha contribuído para o aumento da rigidez das membranas. A membrana #6, cuja composição é 45/55, apresentou um comportamento distinto das demais composições das membranas estudadas (Figura 30), sugerindo que o excesso de ácido torna a membrana frágil.

**Tabela 6-** Módulo de Young (MPa) para as membranas PVAL/SSA, sem e com nanopartículas:

Membrana	-	Boehmita		YSZ	
	0 %	5 %	10 %	5 %	10 %
#1	10,89	40,76	70,79	38,46	37,94
#3	17,37	17,31	18,91	26,98	91,09
#4	30,20	25,70	47,79	42,71	64,17
#6	4,02	286,80	140,00	149,32	23,35

As membranas PVAL/SSA com nanopartículas presentes na composição apresentaram módulo de Young maior do que as membranas sem nanopartículas, sendo o aumento proporcional a percentagem de nanopartículas na composição das membranas. Este efeito pode ser justificado devido às interações formadas entre as nanopartículas e os grupos funcionais do polímero e do ácido que tornam as cadeias mais rígidas. A menor quantidade de água nas membranas com nanopartículas também pode ter contribuído para o aumento do módulo de Young. Analisando o efeito do tipo de nanopartículas nas propriedades mecânicas das membranas, observa-se que as membranas com nanopartículas YSZ, apresentaram maior valor de módulo de Young. A adição das nanopartículas de boehmite causou um maior mudança no valor do módulo de Young na membranas com menor concentração de ácido. Como citado anteriormente as membranas #6 apresentaram comportamento diferenciado das demais membranas, contudo a presença das nanopartículas na composição das membranas provocaram aumento do módulo de Young. Porém, a deformação das membranas com nanopartículas com a aplicação da tensão é muito

pequena, ocorre o efeito de escoamento e a membrana rompe, indicando fragilidade.

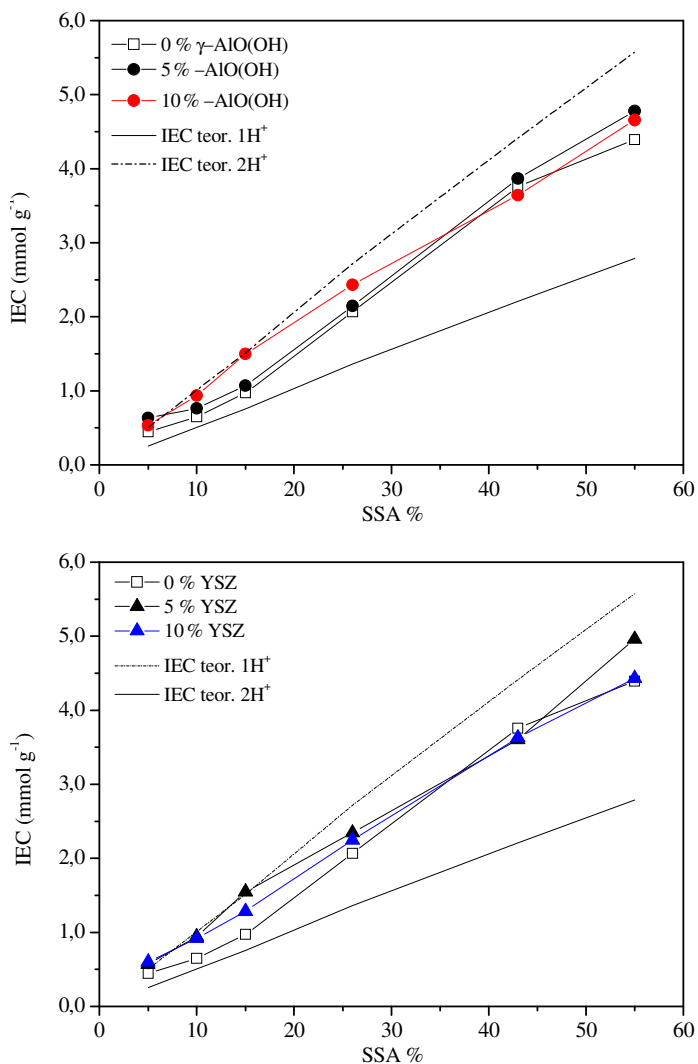


**Figura 30-** Gráfico das curvas de tensão *versus* deformação para as membranas PVAL/SSA #6 (45/55) sem nanopartículas e com as nanopartículas de boehmita e YSZ.

### 3.3.6 Capacidade de troca iônica

Os valores de capacidade de troca iônica (IEC), os quais relacionam a quantidade de grupos hidrofílicos ionizáveis na membrana polimérica responsáveis pela condutividade iônica, como esperado, aumentaram com o aumento da percentagem de SSA, conforme observado na Figura 31. Este fato se deve ao grupo sulfônico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) do SSA. Os valores de IEC, calculados a partir da quantidade de ácido contida em cada membrana, necessários para neutralizar um e dois prótons do SSA são mostrados na Figura 31. Comparando os resultados de IEC para as membranas e o valor de IEC calculado sugere-se que não ocorre a reação de esterificação entre todos os grupos carboxílicos da molécula de SSA e os grupos hidroxila do polímero. A presença de grupos de ácido carboxílico que não reagiram contribuem para que os valores de IEC das membranas sejam mais altos do que o esperado. Entretanto, estes valores de IEC podem indicar que as membranas terão uma maior condutividade protônica. Os valores de IEC obtidos neste estudo são semelhantes aos reportados por Rhim e col. que utilizaram uma temperatura para a realização das ligações cruzadas de 120 °C por 2 h (Rhim, et al., 2004).

A adição das nanopartículas provocaram uma pequena diminuição no grau de reticulação das membranas. Esse efeito, aparentemente foi mais pronunciado para as baixas concentrações de SSA nas membranas. Os resultados sugerem que a presença e características das nanopartículas não induzem grandes variações no grau de reticulação.

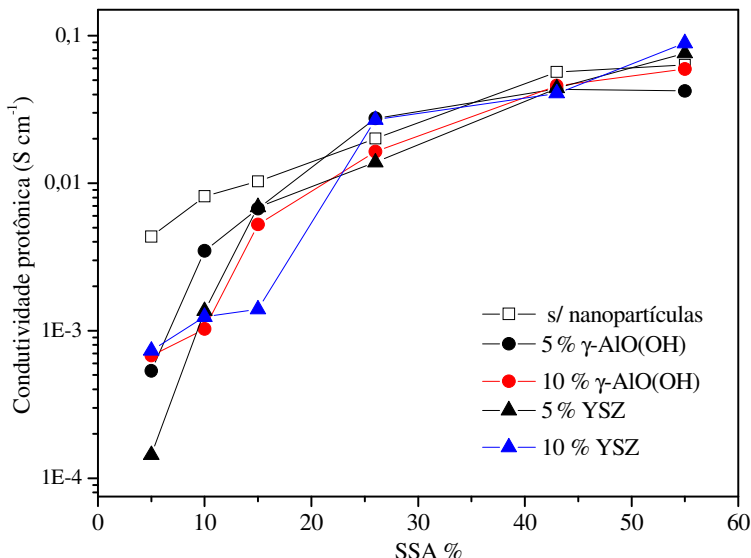


**Figura 31** – Capacidade de troca iônica em função da concentração de SSA (%) para as membranas PVAL/SSA sem e com as nanopartículas de  $\gamma$ -AlO(OH) e YSZ, obtidos experimentalmente e calculados a partir da quantidade de ácido contida em cada membrana.

### 3.3.7 Condutividade protônica

A Figura 32 mostra a condutividade protônica das membranas PVAL/SSA, sem e com as nanopartículas de boehmita e YSZ, em função da concentração de SSA, à 25 °C. Os valores de condutividade protônica estão na faixa de  $1 \times 10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$  e  $9 \times 10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . O conteúdo de água nas membranas que operam à temperaturas abaixo de 90 °C em célula a combustível é relevante, pois as moléculas de água interferem na condutividade protônica. Entretanto, neste estudo a condutividade protônica não está diretamente correlacionada com a quantidade de água contida nas membranas, pois os experimentos foram realizados a 100 % de umidade relativa e como foi observado na Tabela 5 a água representa cerca de 70 % (em massa) do peso da membrana. A Figura 32 mostra que a condutividade protônica das membranas aumentou em função do aumento da percentagem de SSA na composição das membranas, sendo este o principal fator controlador da condutividade protônica.

As nanopartículas não são condutoras de prótons e alguns estudos relatam que a adição de nanopartículas em PEM melhoram algumas propriedades, como as propriedades mecânicas e de permeabilidade ao metanol, porém os valores de condutividade protônica são mais baixos que os das membranas sem nanopartículas (Silva, et al., 2006). Nas membranas PVAL/SSA, a presença das nanopartículas nas membranas, com uma concentração de SSA de moderada a alta, não apresentaram efeito relevante nos valores de condutividade protônica. Entretanto, quando com baixas concentrações de SSA, provocaram redução nos valores de condutividade protônica, como pode ser verificado na Figura 32. A presença das nanopartículas não condutoras de prótons em conjunto com a baixa concentração de ácido levaram a menores valores de condutividade protônica nas membranas com nanopartículas comparadas às membranas PVAL/SSA sem nanopartículas. Os dados de condutividade protônica concordam com dados descritos na literatura, onde membranas de PVAL/SSA e PVAL/SSA com  $\text{SiO}_2$  apresentaram condutividade na faixa de  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$  a  $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$  (Rhim, et al., 2004) (Kim, et al., 2004).



**Figura 32** – Condutividade protônica das membranas PVAL/SSA sem e com nanopartículas de boehmita e YSZ, em função da percentagem de SSA.

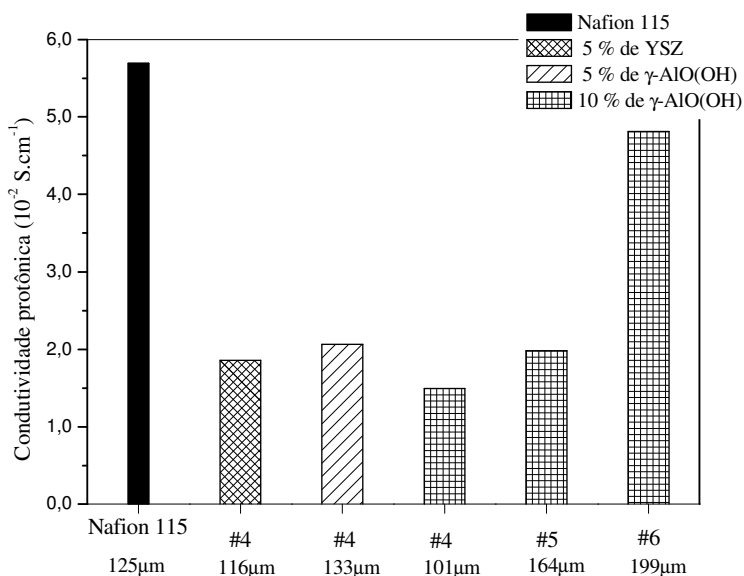
### 3.3.8 Testes em célula a combustível de bancada

#### 3.3.8.1 Testes com alimentação a hidrogênio

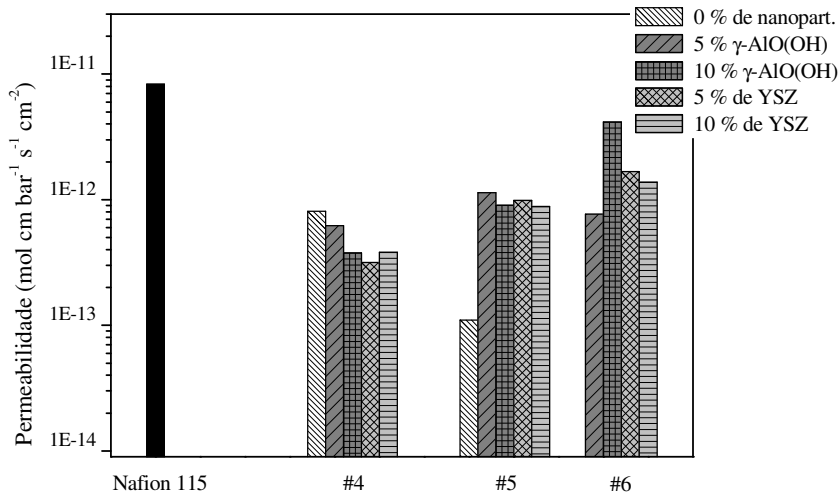
Os resultados dos testes na célula a combustível utilizando o hidrogênio foram obtidos para as membranas PVAL/SSA com nanopartículas que mostraram ser resistentes à montagem na célula, isto é, resistiram ao serem mantidas sob umidade relativa de 100 % e prensadas entre os eletrodos. A Figura 33 mostra a condutividade protônica para algumas membranas PVAL/SSA com nanopartículas e para o Nafion 115, após preparação do MEA e inseridas nas células a combustível. As espessuras médias das membranas utilizadas estão descritas na ordenada do gráfico da Figura 33. A condutividade protônica das membranas compósitas testadas aumentaram conforme o aumento da concentração de SSA. Os valores de condutividade protônica entre  $1,5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  e  $4,8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  são da mesma ordem de grandeza da membrana de Nafion 115, sob as mesmas condições, que é de  $5,7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . Um aumento na quantidade de nanopartículas causou um decréscimo na condutividade protônica, fato que está em

concordância com a condutividade protônica das membranas determinadas pela técnica de duas pontas, apresentada na Figura 32. As membranas PVAL/SSA com nanopartículas de YSZ apresentaram-se frágeis quando inseridas na célula a combustível, possibilitando testes apenas na membrana #4 com 5 % de YSZ.

A permeabilidade ao hidrogênio foi obtida utilizando o método de *time-lag* e os resultados são apresentados na Figura 34. Para as membranas PVAL/SSA, os valores de permeabilidade ao hidrogênio foram inferiores ao valor de permeabilidade para a membrana de Nafion 115. Existe uma tendência a diminuir a permeabilidade ao hidrogênio quando há um aumento na concentração de SSA nas membranas PVAL/SSA sem nanopartículas. Nas membranas com nanopartículas, ocorre o processo inverso, quanto maior a concentração de ácido nas membranas maior é a permeabilidade das membranas ao hidrogênio (exceto para a membrana #6 com 5 % de bohemita) . A condutividade protônica aumentou para as membranas que apresentam maiores valores de permeabilidade ao hidrogênio e de absorção de água.



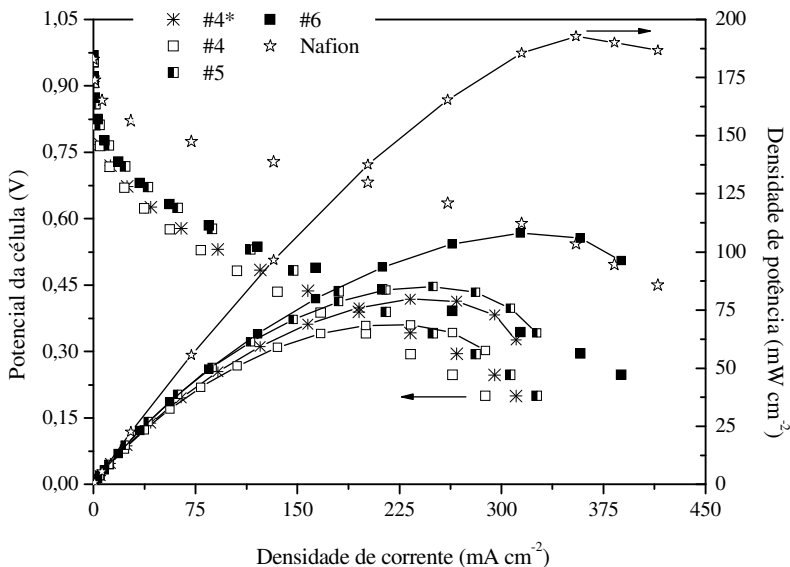
**Figura 33-** Condutividade protônica das membranas inseridas na célula a combustível, utilizando  $\text{H}_2$  como combustível.



**Figura 34-** Permeabilidade ao hidrogênio das membranas PVAL/SSA, #4, #5 e #6, com e sem nanopartículas, e da membrana de Nafion.

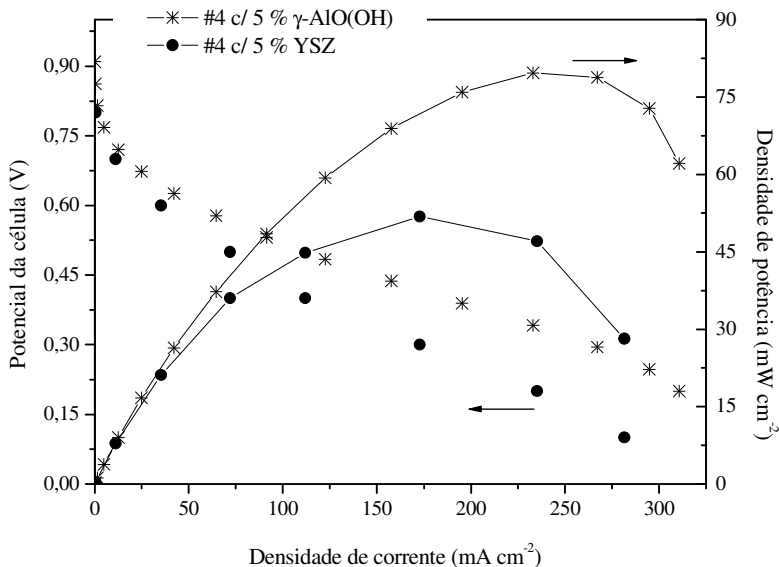
Para analisar o desempenho da célula a combustível com  $H_2$  foram feitas curvas de polarização que são apresentadas na Figura 35. O aumento do conteúdo de boehmita de 5 % para 10 % resulta num decréscimo na performance da célula a combustível, o que acarreta num decréscimo na densidade de corrente máxima ( $310-289 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e densidade de potência máxima ( $80-69 \text{ mW cm}^{-2}$ ). O decréscimo na performance da célula a combustível com o aumento da quantidade de boehmita provavelmente está relacionado com a menor condutividade protônica da membrana com 10 % de boehmite (Figura 33). No entanto, a membrana com maior quantidade de boehmita obteve a melhor performance na célula, sendo que esta membrana também detinha a maior concentração de ácido. Observa-se que a membrana #6 (45/55) com 10% de boehmite apresentou a maior condutividade protônica e apresenta a maior absorção de água.





**Figura 35-** Curvas de polarização para testes de PEMFC com  $H_2$  utilizando as membranas compostas PVAL/SSA #4\* com 5 % de boehmita, PVAL/SSA #4#, #5 e #6 com 10 % de boehmita e a membrana de Nafion 115.

Devido às características mecânicas das membranas compostas de PVAL/SSA com nanopartículas de YSZ o MEA foi preparado somente com a membrana PVAL/SSA #4 com 5 % de nanopartículas de YSZ para realizar os testes na célula a combustível, utilizando  $H_2$ . A membrana #4 com 5 % de YSZ apresentou um desempenho na célula a combustível abaixo da membrana #4 com 5 % de boehmite, conforme apresentado na Figura 36. O baixo desempenho acarretou em um decréscimo de 35% na densidade de potência máxima ( $80 \text{ mW cm}^{-2}$  para  $52 \text{ mW cm}^{-2}$ ) e também em um decréscimo de 9,7 % na densidade de corrente máxima ( $31 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $28 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Provavelmente, o fato resulte da menor condutividade desta membrana quando comparada com a membrana #4 com 5 % de boehmite.



**Figura 36-** Curvas de polarização para testes de H<sub>2</sub>-PEMFC utilizando as membranas PVAL/SSA #4 com 5 % de boehmita e com 5 % de YSZ.

Comparando a membrana com melhor desempenho no teste de célula a combustível com H<sub>2</sub>, membrana #6 dopada com 10 % de boehmite, com o Nafion 115, o Nafion possui um máximo de densidade de corrente cerca de duas vezes melhor. Este resultado pode ser explicado pela condutividade de prótons ser ligeiramente superior e também devido a espessura da membrana Nafion, ca. 125 μm, em comparação com cerca de 200 μm na membrana #6 dopada com 10 % de boehmite. Pelo desempenho desta membrana, tem-se uma aplicação promissora em célula a combustível de baixa temperatura. Entretanto esta membrana apresenta características frágeis em relação a membrana de Nafion. Por outro lado, a membrana #6 com 10 % de boehmite, quando inserida na célula apresenta estabilidade. Trabalhos futuros serão orientados para a melhoria das propriedades mecânicas destas membranas.

### 3.3.8.2 Testes com alimentação a metanol

As membranas compósitas de PVAL/SSA com as nanopartículas de YSZ mostraram-se muito frágeis aos testes na célula tendo como combustível o metanol impossibilitando a análise dos seus desempenhos. Os valores de condutividade protônica e permeabilidade ao metanol das membranas compósitas PVAL/SSA com as nanopartículas de boehmita na célula a combustível são apresentados na Tabela 7. Os valores de condutividade protônica das membranas analisadas são semelhantes aos valores obtidos na célula a combustível alimentada a H<sub>2</sub> com exceção do valor para a membrana #6 com 10 % de boehmite. A tendência dos valores de condutividade deveria seguir o que ocorreu nos testes com H<sub>2</sub>, onde conforme aumenta a concentração de SSA há um acréscimo nos valores de condução protônica. Pode-se relacionar esse comportamento diferenciado nos testes com metanol à permeabilidade ao metanol.

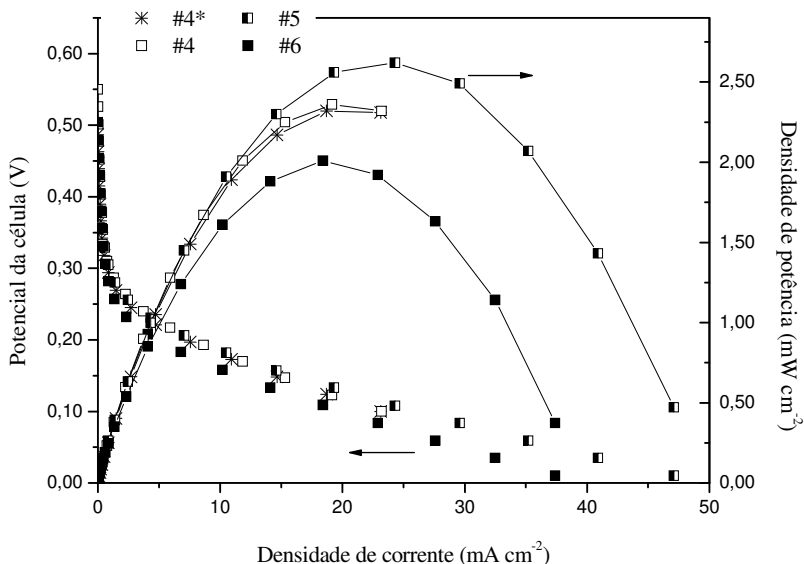
**Tabela 7-** Resultados de condutividade protônica e permeabilidade ao metanol em teste a célula a combustível alimentada a metanol:

Membranas com $\gamma$ -AlO(OH)	Condutividade Protônica ( $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )	Permeabilidade ao MetOH ( $10^{-9} \text{ mol cm bar}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )
4# com 5 %	2,20	1,54
4# com 10 %	1,50	1,18
5# com 10 %	2,30	2,96
6# com 10 %	2,20	4,49

Os dados apresentados na Tabela 7 sugerem que à medida que a concentração de SSA aumenta há um acréscimo na permeabilidade ao metanol. A permeabilidade ao metanol foi calculada em função da corrente de permeação do metanol medida através de LSV invertendo a polaridade da célula. Com o aumento da permeabilidade do metanol através da membrana naturalmente o valor da condutividade protônica diminui, pois as moléculas de metanol ao invés de reagir no ânodo, gerando prótons e elétrons, reagiram no cátodo gerando uma contra corrente que diminui o desempenho da célula. O aumento na quantidade de nanopartículas de 5 % para 10 % diminui a permeabilidade ao

metanol para a mesma membrana (#4). Entretanto, o aumento na quantidade de nanopartículas inseridas na membrana causa decréscimo na condutividade protônica, efeito que foi observado também nos testes com  $H_2$ . A permeabilidade ao metanol das membranas compósitas PVAL/SSA com nanopartículas de boehmita foi compatível a permeabilidade da membrana de Nafion 1135 (0,0089 cm de espessura) sob condições experimentais semelhantes ( $2,00 \times 10^{-9}$  mol cm bar<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>) (Brandão, et al., 2010).

A Figura 37 mostra as curvas de polarização para os experimentos com as membranas PVAL/SSA dopadas com 5 % e 10 % de nanopartículas de boehmita. As membranas demonstraram desempenho mais baixo nos testes com metanol que em  $H_2$ , isto devido principalmente, à permeação do metanol pelas membranas. O aumento da concentração de nanopartículas de 5 % para 10 % não afetou significativamente o desempenho da membrana #4 na célula a combustível a metanol. Os valores máximos de densidade de potência ( $2,62$  mW cm<sup>-2</sup>) e densidade de corrente ( $47$  mA cm<sup>-2</sup>) ocorreram para a membrana PVAL/SSA #5 dopada com 10 % de boehmita. A membrana PVAL/SSA #6 dopada com 10 % de boehmita possui a maior concentração de SSA e deveria apresentar o maior desempenho na célula como foi constatado nos testes com  $H_2$ ; porém esta membrana apresentou a maior permeabilidade ao metanol e isto comprometeu o seu desempenho resultando em um decréscimo no desempenho quando comparado a membrana com menor concentração de SSA.



**Figura 37-** Curvas de polarização para testes de DMFC utilizando as membranas compósitas PVAL/SSA #4\* com 5% de boehmita, 4#, #5 e #6 10% de boehmita.

### 3.3.9 Conclusões parciais

As análises de espectroscopia na região do infravermelho mostraram a ocorrência de ligações cruzadas entre grupos funcionais do PVAL e do SSA, mesmo com a presença de nanopartículas na composição da membrana, corroborando com dados de capacidade de troca iônica. O fator determinante para formação das ligações cruzadas foi a temperatura, independentemente da presença de nanopartículas.

As análises térmicas mostraram que as membranas possuem estágios de decomposição característicos, sendo que as membranas apresentam características térmicas que permitem aplicação em célula a combustível de baixa temperatura.

A homogeneidade das membranas foi comprovada por microscopia eletrônica de varredura e os mapas composicionais das membranas indicaram uniformidade na distribuição das nanopartículas.

A presença das nanopartículas reduziram a absorção de água nas membranas, porém uma maior quantidade de água ligada foi detectada em relação as membranas sem nanopartículas.

Ambas as nanopartículas estudadas nesta etapa do trapalho induziram mudanças macroscópicas, como por exemplo no módulo de Young, com valores maiores do que as membranas sem nanopartículas. Entretanto, algumas composições das membranas com nanopartículas apresentaram características frágeis, provavelmente relacionados com a quantidade de ácido e/ou carga.

Os valores de condutividade protônica obtidos pelo método de duas pontas, na faixa de  $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  e  $9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , indicaram que a condutividade protônica é principalmente influenciada pela concentração de SSA. A adição das nanopartículas nas membranas, bem como o aumento da quantidade (de 5 % para 10 %), induziram decréscimo na condutividade das membranas.

Nos testes de célula a combustível alimentada a hidrogênio as membranas analisadas apresentaram condutividade protônica entre  $1,5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  e  $4,8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , sendo que o aumento da quantidade de nanopartículas diminui a condutividade, como ocorrido nos testes de condutividade protônica realizado método de duas pontas. A membrana que exibiu o melhor desempenho nos testes em célula a combustível com  $\text{H}_2$  foi a membrana #6 (45/55) com 10 % de boehmita. O desempenho da membrana na célula está principalmente relacionado com o valor da condutividade protônica. A máxima densidade de corrente obtida foi de  $388,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo o valor máximo de densidade de potência de  $108,0 \text{ mW cm}^{-2}$ . As membranas apresentaram baixa permeação ao hidrogênio e ao metanol. Os valores de permeabilidade ao hidrogênio estão na faixa de  $10^{-13} \text{ mol cm bar}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  a  $10^{-12} \text{ mol cm bar}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  e para o metanol na faixa de  $1,54 \times 10^{-9} \text{ mol cm bar}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  a  $4,49 \times 10^{-9} \text{ mol cm bar}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

O desempenho das membranas PVAL/SSA com boehmita em célula a combustível alimentada a metanol foram inferiores ao desempenho da célula a combustível alimentada a hidrogênio. Isto provavelmente se deve à permeação de metanol através das membranas. O aumento de 5 % para 10 % de nanopartículas nas membranas não afetou significativamente o desempenho da membrana, sendo a membrana que apresentou o melhor desempenho em célula a combustível a metanol foi a membrana #5 (57/43) com 10 % de boehmita.

## CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão

### 4. Membrana de polieletrólito para célula a combustível de alta temperatura

#### 4.1 Resumo

Foram sintetizados os polímeros PBI e ABPBI e preparadas membranas, sem e com nanopartículas, utilizando o método *direct casting*. As nanopartículas de YSZ foram adicionadas à massa reacional em percentagens mássicas, em relação a massa de polímero, de 2, 4 e 6 %. Os polímeros e membranas foram caracterizados com o objetivo de avaliar a eficiência do procedimento de obtenção das membranas e aplicação em célula a combustível que opere à alta temperatura. A massa molar média dos polímeros foi determinada pelo método viscosimétrico. As análises de CHN, TG e DSC caracterizaram a estrutura química da unidade de repetição da cadeia polimérica e propriedades térmicas dos polímeros. O grau de dopagem das membranas foi determinado por titulação, resultando em elevado grau de dopagem. Medidas de condutividade protônica foram realizadas utilizando o método de duas pontas a 25 °C e 160 °C, onde foi avaliado o efeito da temperatura na condutividade. As membranas de PBI foram testadas em célula a combustível à temperatura de 160 °C utilizando como combustível H<sub>2</sub> e metanol. O desempenho das membranas foi melhor na célula a combustível utilizando o hidrogênio em vez do metanol, sendo que a membrana de PBI sem nanopartículas apresentou melhor desempenho que a membrana de PBI com YSZ em ambos os casos.

## 4.2 Objetivo

O objetivo desta parte do trabalho foi preparar membranas de PBI, ABPBI e membranas compósitas com nanopartículas de YSZ, utilizando o método *direct casting*, para a aplicação em células a combustível que operam a alta temperatura.

Objetivos específicos:

- ✓ Caracterizar os polímeros PBI e ABPBI através da técnica de espectroscopia de infravermelho e CHN;
- ✓ Determinar a massa molar média dos polímeros utilizando o método viscosimétrico;
- ✓ Verificar a estabilidade térmica dos polímeros através de análises de TG e DSC;
- ✓ Avaliar a morfologia das membranas;
- ✓ Caracterizar as membranas quanto ao grau de dopagem e condução protônica;
- ✓ Verificar o desempenho das membranas na célula a combustível utilizando H<sub>2</sub> e metanol;

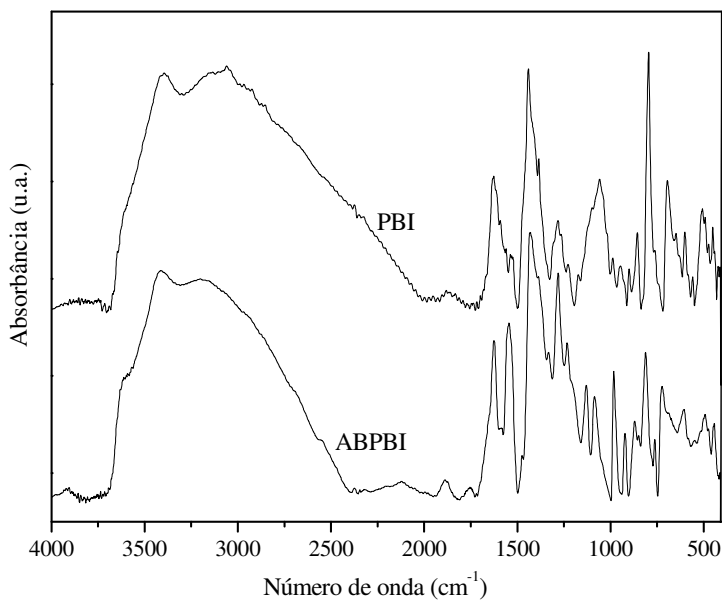
## 4.3 Caracterização dos polímeros PBI e ABPBI e das membranas de PBI e ABPBI sem e com nanopartículas de YSZ

### 4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

Os espectros de infravermelho dos polímeros PBI e ABPBI são apresentados na Figura 38. A semelhança dos espectros em algumas regiões deve-se ao fato de que ambos os polímeros são constituídos de unidades de repetição com estruturas químicas semelhantes. Os espectros de infravermelho foram obtidos a partir de amostras dos polímeros que passaram pelo processo de neutralização.

Na Tabela 8 são apresentadas as atribuições das bandas de absorção de grupos funcionais constituintes da cadeia polimérica dos polímeros PBI e ABPBI (Musto, et al., 1993) (Asencio, et al., 2002). As bandas de absorção entre 3450 cm<sup>-1</sup> e 3400 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento isolado de N-H do grupo imidazol, as bandas entre 3250 cm<sup>-1</sup> e 2500 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos estiramentos N-H associados.





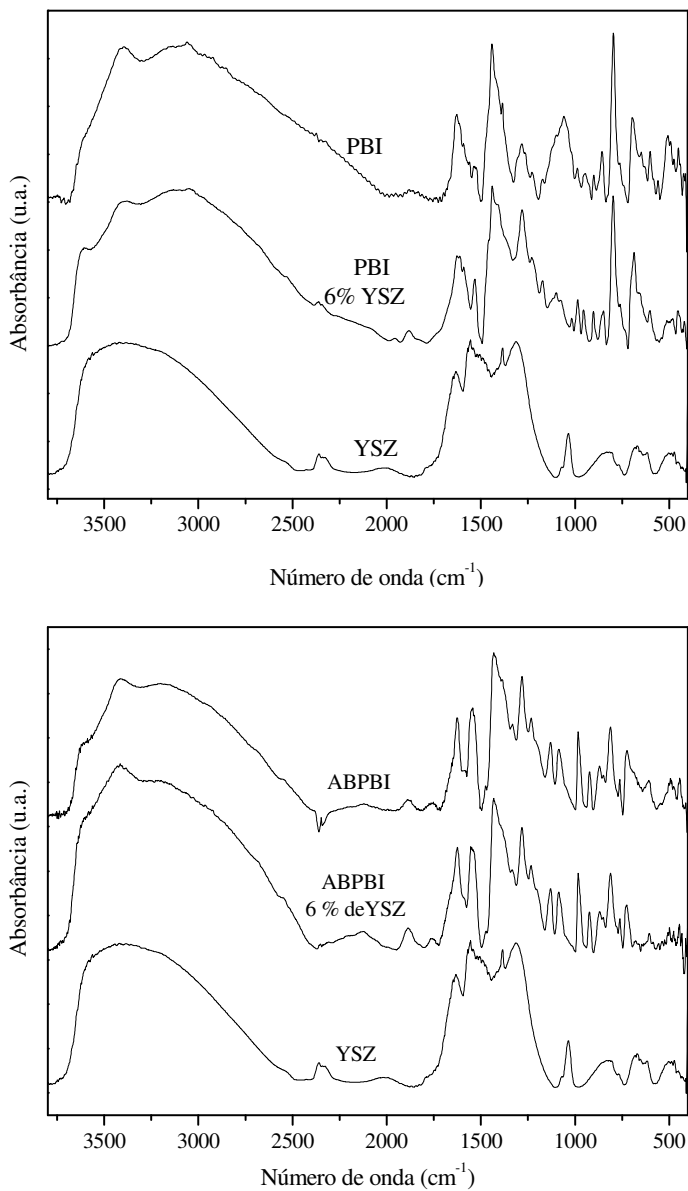
**Figura 38-** Espectros de infravermelho do PBI e do ABPBI.

Os estiramentos C=C e C=N ocorrem na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Uma banda intensa entre  $1495\text{ cm}^{-1}$  e  $1395\text{ cm}^{-1}$  é principalmente atribuída à deformação do anel benzílico no plano. Deformações C-H no plano aparecem entre  $1235\text{ cm}^{-1}$  e  $1225\text{ cm}^{-1}$ . A banda em torno de  $1280\text{ cm}^{-1}$  se deve ao modo de respiração do anel de imidazol. No intervalo de  $900\text{ cm}^{-1}$  à  $800\text{ cm}^{-1}$  observam-se as deformações fora do plano dos anéis de benzeno substituídos (Musto, et al., 1993).

**Tabela 8-** Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho dos polímeros PBI e ABPBI:

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		Atribuições
PBI	ABPBI	
3398	3420	Estiramento N-H livre
3145	3185	Estiramento N-H auto-associado
1620	1630	Estiramento C=C/C=N
1527	1542	Vibração do anel característica de conjugação entre anel benzenico e imidazol
1440	1425	Vibração do anel no plano característico de anel de benzimidazol dissubstituído
1400	1395	Estiramento C-C
1279	1281	Modo de respiração do anel imidazol
1225	1227	Deformação C-H no plano do anel de benzimidazol dissubstituído
800	809	Deformação C-H fora do plano
690	685	Deformação C-H fora do plano

O espectro de infravermelho das nanopartículas de YSZ foi obtido a partir das nanopartículas secas (Figura 39). As bandas de absorção que caracterizam as nanopartículas se sobrepõem às bandas de absorção dos polímeros PBI e ABPBI. As bandas acima de 3000 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos estiramentos N-H no espectro dos polímeros com YSZ são mais largas, possivelmente por influência da banda das nanopartículas nesta mesma região. As bandas de estiramentos no anel e de C=C e C=N também aparecem mais largas nos espectros dos polímeros com nanopartículas, provavelmente devido à sobreposição das bandas das nanopartículas com as dos polímeros. Como os polímeros com as nanopartículas passaram por um processo de lavagem para retirada do ácido fosfórico naturalmente algumas nanopartículas foram removidas da massa polimérica. Por este motivo as bandas de absorção das nanopartículas no espectro dos polímeros PBI e ABPBI com YSZ, são observadas com baixa intensidade.



**Figura 39-** Espectros de infravermelho do PBI, PBI com 6 % de YSZ, ABPBI, ABPBI com 6 % de YSZ e nanopartículas de YSZ.

### 4.3.2 Análise elementar – CHN

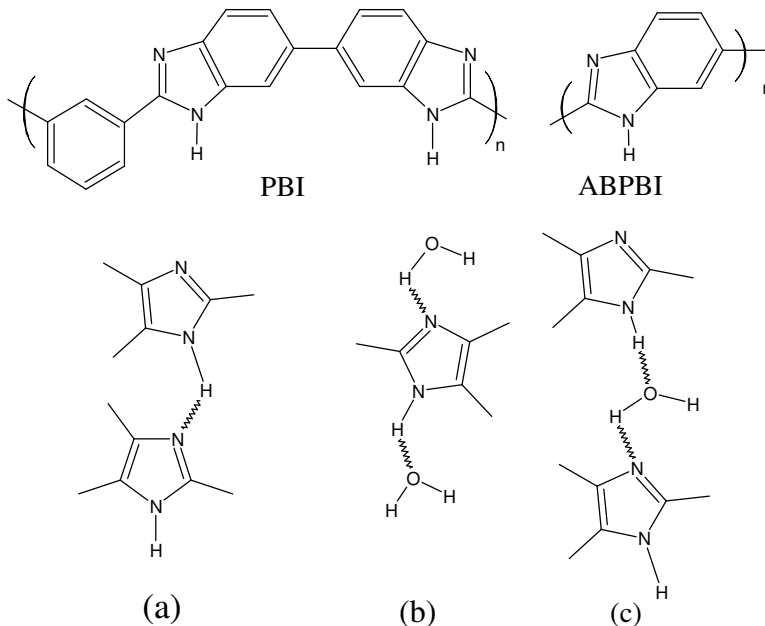
Na Tabela 9 são apresentados os resultados da análise elementar para os polímeros PBI e ABPBI e os valores calculados em percentagem para cada elemento presente na cadeia macromolecular. A massa molar da unidade de repetição do polímero PBI utilizada para o cálculo foi de  $308 \text{ g mol}^{-1}$  e para o ABPBI de  $116 \text{ g mol}^{-1}$ , conforme estrutura química mostrada na Figura 40.

**Tabela 9-** Resultados da análise elementar para o PBI e ABPBI:

Elemento (%) massica	PBI	PBI*	PBI.4H <sub>2</sub> O	ABPBI	ABPBI*
	experimental	calculada	sugerida	experimental	calculada
C (%)	63,03	77,92	65,22	69,26	72,41
H (%)	5,54	3,90	5,43	6,60	3,45
N (%)	14,25	18,18	15,22	23,08	24,14
Total (%)	82,82	100,00	85,87	98,94	100,00

O grupo imidazol do polímero PBI interage com moléculas de água através de ligações de hidrogênio intermoleculares, sendo capaz de absorver entre 15 e 19 % em massa de água do ambiente (Brooks, et al., 1993). Na Figura 40 pode ser observado o esquema de arranjo para ligação de hidrogênio intermolecular entre anéis de imidazol (a) e as possíveis ligações com a água (b, c).

A primeira possibilidade de interação com moléculas de água (b) mostra que duas moléculas de água interagem com o anel imidazol. Neste caso, uma molécula de água agiria como um aceptor de próton e outra como um doador de próton. Este arranjo comportaria um máximo de quatro moléculas de água interagindo com a unidade de repetição do polímero. O segundo caso envolve uma molécula de água ligada a dois anéis de imidazol vizinhos em cadeias diferentes. Neste caso, a molécula de água age como aceptor e doador de prótons. Este arranjo resultaria num máximo de duas moléculas de água ligadas por unidade de repetição do polímero PBI (Brooks, et al., 1993)(Li, et al., 2004).



**Figura 40-** Estruturas dos polímeros PBI e ABPBI e possíveis ligações de hidrogênio entre anéis de imidazol (a) e entre anéis de imidazol e moléculas de água (b, c).

Considerando as possíveis ligações que podem ocorrer nos anéis de imidazol e os valores experimentais encontrados para a análise elementar do polímero PBI sugere-se que a estrutura do polímero esteja ligada a quatro moléculas de água. Conforme os valores da análise elementar para o polímero ABPBI sugere-se que os anéis de imidazol estão interagindo entre si, através de ligações de hidrogênio.

#### 4.3.3 Determinação da massa molar média ( $M_m$ )

Os polímeros PBI e ABPBI sintetizados são frequentemente caracterizados em termos de massa molar média ( $M_m$ ) por medidas de viscosidade de soluções poliméricas em ácido sulfúrico concentrado. Através destas medidas é determinada a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  que está relacionada com a massa molar média ( $M_m$ ) e com o grau de polimerização ( $D_p$ ).

Para obter um polímero com alta massa molar média é requerido o máximo de pureza dos compostos que são utilizados no processo de síntese. Também é necessário um bom balanceamento estequiométrico entre os componentes para que ocorra uma reação limpa e de forma uniforme. As variações dos resultados encontrados na literatura se devem, em sua maioria, ao controle das variáveis que influenciam este parâmetro durante o processo de síntese dos polímeros.

Para preparar membranas estáveis mecanicamente, com alto grau de dopagem, é necessário que os polímeros possuam elevada massa molar média (Diaz, et al., 2009). Os valores de viscosidade intrínseca ( $dL\ g^{-1}$ ),  $M_m$  e  $D_p$  ( $g\ mol^{-1}$ ) determinados para os polímeros PBI e ABPBI sintetizados são apresentados na Tabela 10, assim como os valores de algumas referências para efeito de comparação.

**Tabela 10-** Viscosidade intrínseca e massa molar média para o PBI e ABPBI:

Polímero	PBI	PBI	ABPBI	ABPBI
$[\eta]$	2,02	2,45 <sup>a</sup>	2,81	2,35 <sup>b</sup>
	$(M_m)$	$(M_m)^a$	$(D_p)$	$(D_p)^b$
	$1,20 \times 10^5$	$1,50 \times 10^5$	$2,20 \times 10^4$	$2,15 \times 10^4$

<sup>a</sup> (Kim, et al., 2007(a)), <sup>b</sup> (Diaz, et al., 2009)

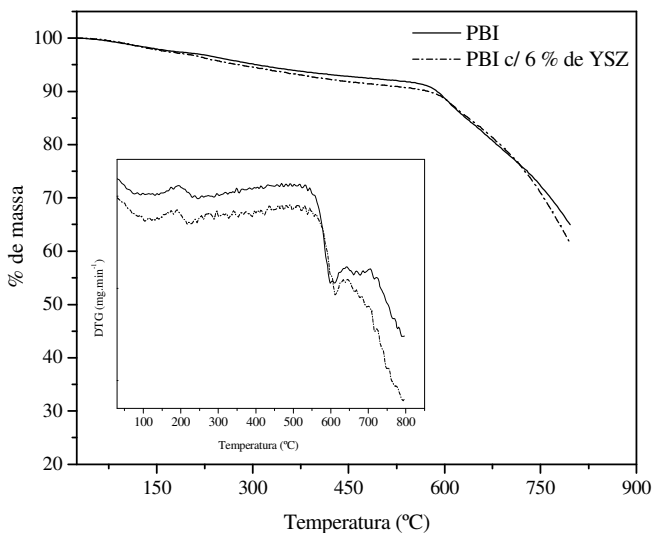
O polímero PBI, obtido por policondensação heterogênea à temperaturas elevadas, comercialmente disponível, possui massa molar média controlada, evitando assim que o polímero seja insolúvel. Como exemplo, o polímero PBI (Celazole<sup>®</sup>) com baixa massa molar média, correspondendo a viscosidade intrínseca entre  $0,55\ dL\ g^{-1}$  e  $0,80\ dL\ g^{-1}$ , utilizado principalmente como resina para moldes (Choe & Choe, 1996). Um dos valores, que constam na literatura, para a viscosidade intrínseca do polímero PBI determinado por Kim e col. (Kim, et al., 2007(a)) é mais elevado que o determinado para o polímero sintetizado neste trabalho (Tabela 10). Lobato e col. determinaram o valor de  $1,88\ dL\ g^{-1}$  para o polímero PBI sintetizado por seu grupo (Lobato, et al., 2007). O valor da viscosidade intrínseca determinado para o polímero sintetizado neste trabalho foi intermediário aos valores de viscosidade intrínseca do polímero PBI encontrados na literatura. Porém bem superior ao polímero considerado de baixa massa molecular média.

Asencio e col. sugerem que a viscosidade intrínseca de uma solução de ABPBI em ácido sulfúrico concentrado deveria ser mais alta

que 2,3 dL g<sup>-1</sup> ou desta ordem para se preparar membranas com boas propriedades a partir de soluções ácidas, como a ácido metil-sulfônico (MSA) (Asensio & Gómez-Romero, 2005). O valor encontrado para a viscosidade intrínseca do polímero ABPBI sintetizado por Diaz e col. foi de 2,35 dL g<sup>-1</sup> (Tabela 10) (Diaz, et al., 2009). Carollo e col. fizeram os experimentos para determinar a viscosidade intrínseca do polímero ABPBI sintetizado por seu grupo e determinaram o valor de 3,36 dL g<sup>-1</sup>. O valor de viscosidade intrínseca obtido para o polímero ABPBI sintetizado neste trabalho foi intermediário aos valores de viscosidade intrínseca para o polímero ABPBI citados na literatura.

#### **4.3.4 Análise termogravimétrica – TG**

Estudos prévios da estabilidade térmica do polímero PBI sugerem que cerca de 10 % a 15 % de perda de massa que ocorre até a temperatura de 150 °C, é devido à perda de água absorvida pelo polímero. A partir de 150 °C até 500 °C não há perda de massa significativa indicando que o polímero PBI possui excelente estabilidade térmica. Após 550 °C ocorre uma perda de massa significativa, acompanhada pela formação de dióxido de carbono (Li, et al., 2009). Como pode ser observado na Figura 41, o que tem sido discutido na literatura foi observado para o polímero PBI sintetizado neste trabalho. A presença das nanopartículas, modifica o mecanismo de degradação do polímero PBI, pois a curva da derivada da curva de TG é mais acentuada indicando uma maior velocidade no processo de degradação. Apesar destes fatos, a degradação do polímero PBI em ambos os casos inicia por volta dos 550 °C.

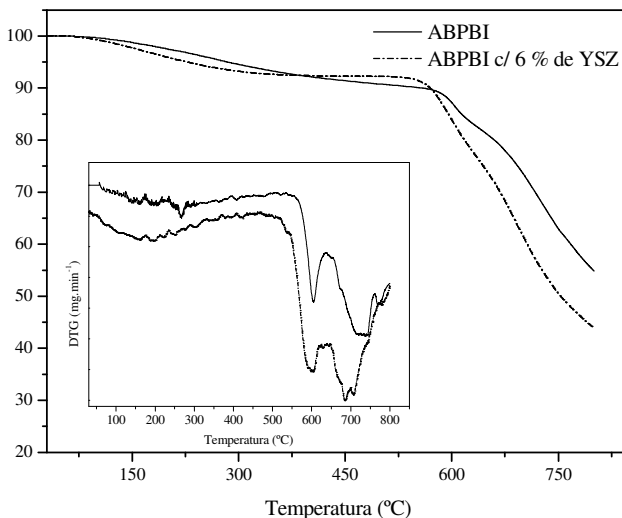


**Figura 41-** Curvas de TG para o polímero PBI e para o PBI com 6 % de YSZ e curvas das derivadas das curvas de TG.

Estudos de estabilidade térmica do ABPBI atribuem a primeira perda de massa à perda de água e a 550 °C a perda de massa referente à degradação do polímero (Asensio & Gómez-Romero, 2005). A Figura 42 apresenta a curva de TG para o polímero ABPBI sintetizado neste trabalho e o comportamento segue o descrito na literatura. A presença das nanopartículas no polímero provocou uma antecipação na temperatura inicial de degradação do polímero, aproximadamente 10 °C, e modificou seu mecanismo de degradação. As nanopartículas, provavelmente, aceleram a formação de radicais que fazem a cinética da degradação do polímero ser mais rápida. Tanto que, aos 800 °C o ABPBI com YSZ possui uma quantidade menor de resíduo que o ABPBI sem nanopartículas (Figura42).

Apesar de os polímeros com nanopartículas possuírem um mecanismo de degradação diferente dos polímeros puros, ainda apresentam alta estabilidade térmica, indicando que podem ser aplicados em célula a combustível que operam a alta temperatura. As análises térmicas dos polímeros PBI e ABPBI dopados com ácido fosfórico descritos na literatura apresentam perda de massa aos 100 °C referente à água absorvida, entre 200 °C e 250 °C, referente à desidratação do ácido fosfórico, e a temperatura inicial da decomposição do polímero permanece em 550 °C (Asencio, et al., 2010) (Carollo, et al., 2006).





**Figura 42-** Curvas de TG para o polímero ABPBI e para o ABPBI com 6 % de YSZ de e curvas das derivadas das curvas de TG.

#### 4.3.5 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A mobilidade de uma cadeia polimérica esta relacionada com características físicas do polímero e com temperatura. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é uma transição de segunda ordem, relacionada com a mobilidade das cadeias macromoleculares na fase amorfa. Assim fatores que influenciam as forças intermoleculares secundárias e a rigidez da cadeia modificarão o valor de  $T_g$ .

Segundo a literatura, a temperatura de transição vítrea do polímero PBI está entre 416 °C e 435 °C (Ahn, et al., 1997) (Foldes, et al., 2000). O valor de  $T_g$  encontrado para o polímero PBI puro e com nanopartículas de YSZ foi de 370 °C e 489 °C, respectivamente. Como verificado na análise de TG e na análise elemental, moléculas de água participam da estrutura do PBI, as quais podem estar agindo como plastificante entre as cadeias do PBI, levando a valor menor de  $T_g$ . Por outro lado, a presença das nanopartículas provocaram um aumento no valor de  $T_g$  de 120 °C em relação ao PBI puro. Este acréscimo pode estar correlacionado com a formação de ligações de hidrogênio entre as nanopartículas, moléculas de água e os anéis de imidazol da cadeia. A mudança na estrutura espacial dos componentes pode induzir mudanças

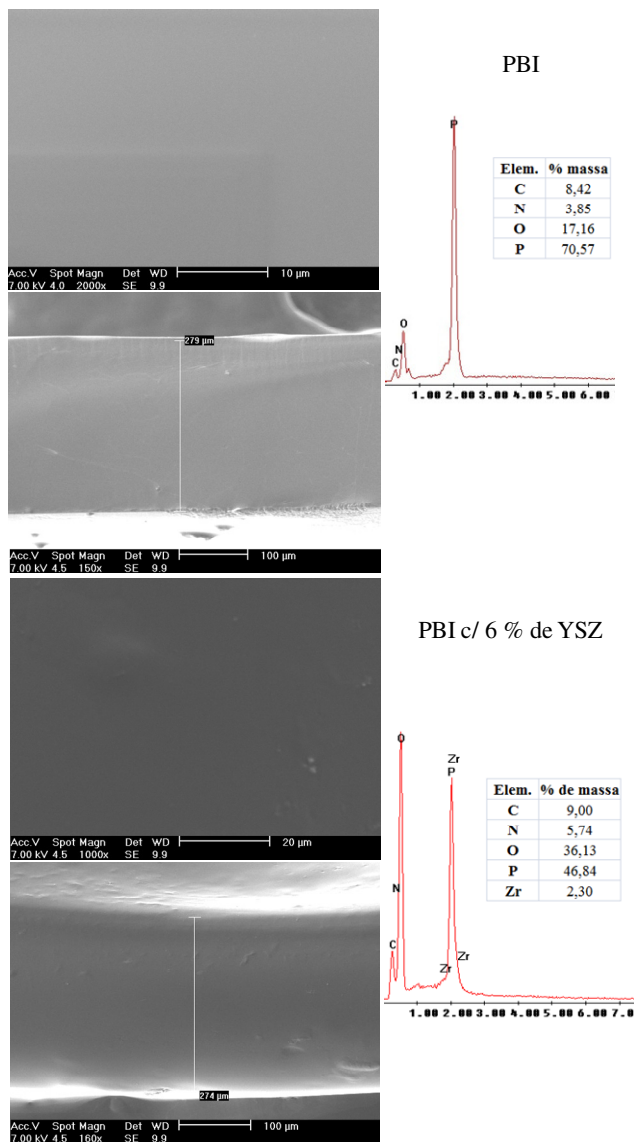
nas propriedades mecânicas das membranas. A adição do ácido fosfórico causa um efeito contrário provocando uma diminuição da coesão do polímero, levando à diminuição no valor de  $T_g$  (He, et al., 2006).

Para o polímero ABPBI, as análises de DSC que constam na literatura abordam comentários relacionados a picos endotérmicos referentes à água presente no polímero (Zheng, et al., 2010)(Zheng & Mathe, 2011). Acar e col. determinaram o valor de  $T_g$  em 186 °C para a blenda ABPBI/ácido poli(vinil fosfórico) (1:2) (Acar, et al., 2009). Os valores de  $T_g$  determinados para o ABPBI puro e ABPBI com nanopartículas foram de 215 °C e 194 °C, respectivamente. O ABPBI apresenta um pico endotérmico aos 155 °C que pode ser relacionado à presença de água na cadeia. O polímero ABPBI com 6 % de YSZ apresentou um decréscimo no valor de  $T_g$  de aproximadamente 20 °C, efeito contrário ao que ocorreu com o PBI na presença das nanopartículas. Portanto, as nanopartículas no ABPBI estão interferindo nas ligações de hidrogênio entre os anéis de imidazol, induzindo o afastamento das cadeias poliméricas resultando em decréscimo do valor de  $T_g$ .

#### **4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura – MEV**

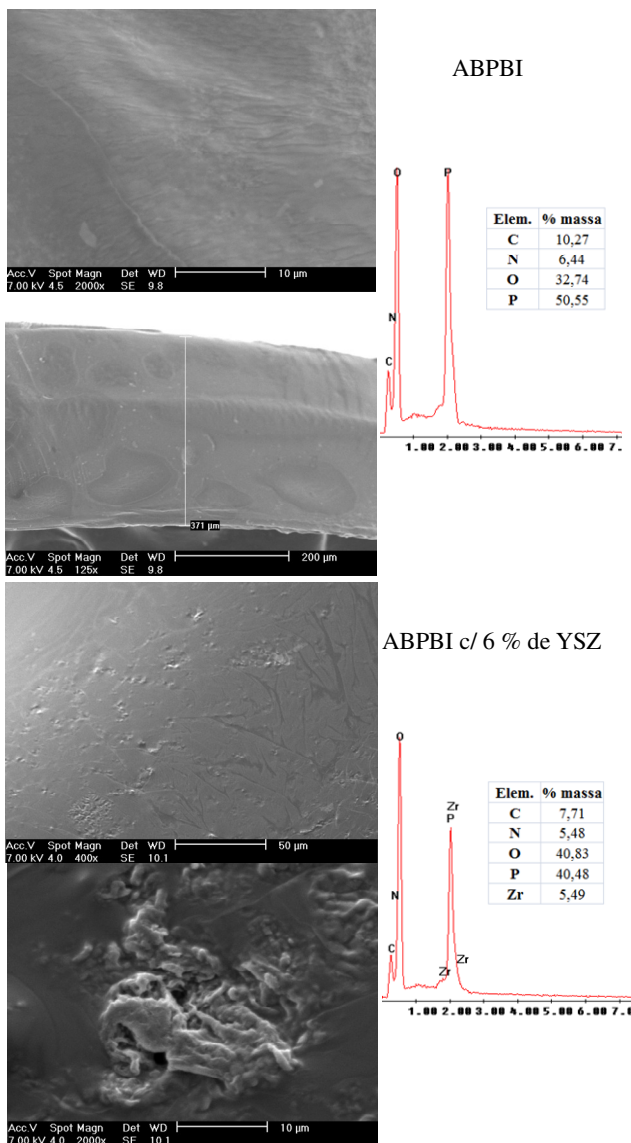
As micrografias das membranas PBI e PBI com 6 % de YSZ são apresentadas na Figura 43. A membrana de PBI apresenta uma superfície homogênea, com o mapeamento composicional mostrando a presença de fósforo e oxigênio na membrana provenientes do ácido fosfórico gerado pela hidrólise do poli(ácido fosfórico). Os elementos fósforo e oxigênio apresentam percentagem mássica bem superior à percentagem mássica do carbono e nitrogênio indicando elevado grau de dopagem da membrana. Na microscopia da membrana de PBI com 6 % de YSZ é possível observar que a maior parte da superfície é homogênea, sendo visível que algum material ficou aglomerado na superfície. Na micrografia da fratura desta membrana não se observa material aglomerado e a superfície da fratura mostra-se homogênea. O mapeamento composicional detectou os elementos que fazem parte da membrana, como o C, N, P, O e Zr. As linhas que identificam os elementos fósforo e zircônio são muito próximas, mas a percentagem mássica dos elementos mostra que o zircônio é o elemento em menor abundância na membrana, com os resultados da percentagem mássica dos elementos P e O na membrana indicando alto grau de dopagem. As

micrografias das demais membranas de PBI com YSZ são semelhantes à membrana de PBI com 6 % de YSZ apresentada na Figura 43.



**Figura 43-** Micrografias das membranas PBI e PBI com 6 % de YSZ.

Na Figura 44 são apresentadas as micrografias das membranas de ABPBI e ABPBI com 6 % de YSZ. Na micrografia da membrana de ABPBI pode ser observado que a superfície da membrana não é homogênea em toda a extensão da superfície analisada. Na micrografia da fratura da membrana observa-se uma maior uniformidade que a superfície. A análise elementar indica que a membrana possui alto grau de dopagem. A micrografia da membrana de ABPBI com 6 % de YSZ mostra que a superfície da membrana não é homogênea, assim como para membrana de ABPBI sem nanopartículas. Porém, aumentando a resolução observou-se material aglomerado. A análise elementar indica a presença do elemento zircônio e as percentagens mássicas dos elementos P e O indicam alto grau de dopagem, assim como a membrana de ABPBI sem nanopartículas. As demais membranas de ABPBI com YSZ apresentam características semelhantes às descritas para a membrana de ABPBI com 6 % de YSZ.



**Figura 44** - Micrografias das membranas de ABPBI e ABPBI com 6 % de YSZ.

### 4.3.7 Grau de dopagem

O grau de dopagem é definido como o número de moles de ácido fosfórico por unidade de repetição do polímero. Um dos métodos utilizados para dopar as membranas poliméricas é por imersão em soluções concentradas de ácido fosfórico. Este tipo de dopagem confere à membrana cerca de 14 moles de  $H_3PO_4$  por unidade de repetição de PBI (Lobato, et al., 2007) (Kim, et al., 2007(a)). Para membranas de ABPBI o grau de dopagem por imersão pode chegar a 4 moles de ácido fosfórico por unidade monomérica de ABPBI (Diaz, et al., 2009) (Krishnan, et al., 2006).

Como as membranas são utilizadas na forma de ácido funcionalizado para conduzir prótons, as membranas feitas a partir de soluções ácidas são chamadas de membranas *direct casting*. Um dos tipos de *direct casting* é dissolver o polímero (PBI ou ABPBI) em solvente TFA ou MSA e adicionar a esta solução certa quantidade de ácido fosfórico. Posteriormente a solução é vertida em uma placa para a evaporação do solvente. Este método possibilita produzir membranas com graus de dopagem definidos e com alta condutividade, porém é necessário que os polímeros possuam alta massa molar média para a que a membrana apresente boas propriedades mecânicas (Li, et al., 2009) (Asensio, et al., 2004).

O segundo tipo de *direct casting* é preparar as membranas a partir do poli(ácido fosfórico) (PPA). O PPA é utilizado como solvente na síntese do PBI e ABPBI. Xiao e col. desenvolveram o processo de sol-gel para fabricação de membranas de PBI- $H_3PO_4$  diretamente a partir de solução de PBI em PPA à temperatura de 200 °C, sem isolamento ou redissolução do polímero depois da síntese (Xiao, et al., 2005). Após a solução ser colocada em uma placa, o PPA é hidrolisado pela umidade presente no ambiente e isto induz a transição sol-gel. O resultado são membranas de PBI dopadas por  $H_3PO_4$  com altos níveis de dopagem, chegando a valores de 20 a 40 moles de  $H_3PO_4$  por unidade de repetição do PBI. Estas membranas, consequentemente, apresentam alta condutividade protônica e propriedades mecânicas aceitáveis (Xiao, et al., 2005).

As membranas estudadas neste trabalho foram preparadas seguindo o método descrito por Xiao e col. (Xiao, et al., 2005). Para as membranas de PBI foram determinados graus de dopagem entre 24 e 31 moles de  $H_3PO_4$  por unidade de repetição do PBI. O valor do grau de dopagem para cada membrana é apresentado na Tabela 11. As membranas de PBI com nanopartículas apresentaram grau de dopagem

superior à membrana de PBI sem nanopartículas. Contudo, como a quantidade de ácido livre em todas as membranas é alto, esta diferença nos valores, provavelmente, não deve provocar grandes discrepâncias nos valores de condutividade protônica, propriedade esta que é diretamente afetada pelo grau de dopagem. Os valores do grau de dopagem das membranas de PBI indicam que, possivelmente, as membranas apresentarão altos valores de condutividade protônica.

As membranas de ABPBI foram preparadas por Asencio e col. utilizando o método de *direct casting*, dissolvendo o polímero em solvente ácido e acrescentando  $H_3PO_4$  à mistura (Asencio, et al., 2004). Porém, ainda não constam relatos na literatura de membranas de ABPBI preparadas pelo processo de sol-gel a partir de PPA. Para este estudo, foram preparadas membranas de ABPBI pelo processo de sol-gel sob as mesmas condições utilizadas para as membranas de PBI. Os valores do grau de dopagem das membranas de ABPBI preparadas por este método são apresentadas na Tabela 11 e variam entre 8 a 21 moles de  $H_3PO_4$  por unidade de repetição do ABPBI. Os valores do grau de dopagem são muito superiores aos valores de grau de dopagem determinados para membranas preparadas por imersão. Com isto espera-se obter altos valores de condutividade protônica. Como nas membranas de PBI com nanopartículas de YSZ, as membranas de ABPBI com nanopartículas de YSZ apresentaram grau de dopagem mais alto que a membrana de ABPBI sem nanopartículas. A membrana de ABPBI com 4 % de YSZ foi a exceção, pois o valor do grau de dopagem da membrana foi o mais baixo da série de membranas de ABPBI.

**Tabela 11-** Grau de dopagem das membranas preparadas diretamente após a síntese dos polímeros:

Membrana	Espessura (cm)	Grau de dopagem ( $n_{\text{acid}}/n_{\text{pol}}$ )
PBI	0,0288	24,65
PBI/YSZ <sub>(2%)</sub>	0,0226	29,50
PBI/YSZ <sub>(4%)</sub>	0,0277	28,77
PBI/YSZ <sub>(6%)</sub>	0,0267	31,89
ABPBI	0,0136	14,49
ABPBI/YSZ <sub>(2%)</sub>	0,0211	21,17
ABPBI/YSZ <sub>(4%)</sub>	0,0130	8,93
ABPBI/YSZ <sub>(6%)</sub>	0,0210	16,64

### 4.3.8 Condutividade protônica

A condutividade protônica de membranas de PBI dopadas com ácido fosfórico vem sendo estudada por vários grupos. Nas membranas de PBI dopadas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , a molécula de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é imobilizada quando protona o anel de benzimidazol. A adição de ácido livre pode facilitar o transporte do próton. O mecanismo de condução de prótons em PBI dopado com ácido ocorre, principalmente, pelo mecanismo de Grotthuss (Bouchet & Siebert, 1999), especialmente a temperaturas acima de 100 °C (Bouchet, et al., 2001) (Schechter & Savinell, 2002). O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é um bom condutor de prótons à altas temperaturas, Schechter e col. reportaram a condutividade de  $0,8 \text{ S.cm}^{-1}$  para o ácido fosfórico a 200 °C (Schechter & Savinell, 2002). Para todas as membranas dopadas com ácido fosfórico, o limite da condutividade é a condutividade do ácido fosfórico puro ou hidratado e o valor diminui à medida que a percentagem de polímero aumenta (Schechter & Savinell, 2002), sendo a condutividade do ácido fosfórico hidratado a 70 °C de  $0,23 \text{ S cm}^{-1}$  (Greenwood & Thompson, 1959).

As condutividades protônicas das membranas de PBI e ABPBI foram medidas à temperatura ambiente (25 °C) e à temperatura de 160 °C e os resultados são apresentados na Tabela 12. Os valores de condutividade protônica, em sua grande maioria, apresentam valores mais altos à temperatura de 160 °C. Este comportamento segue o que consta na literatura, onde com maiores temperaturas o PBI apresenta maior condutividade (Bouchet, et al., 2001). A membrana de PBI sem nanopartículas apresentou valor de condutividade protônica menor comparado ao valor da membrana preparada por Xiao e col. ( $0,22 \text{ S cm}^{-1}$ ) (Xiao, et al., 2005). As demais membranas apresentaram valor de condutividade protônica acima de  $0,20 \text{ S cm}^{-1}$ .

Conforme dados da Tabela 12, todos os valores de condutividade protônica para as membranas com o polímero PBI são mais altos à temperatura de 25 °C do que para as membranas com o polímero ABPBI. Quando a temperatura da análise é aumentada para 160 °C, as membranas de ABPBI apresentam um maior aumento proporcional ao valor da condutividade a 25 °C. Sugere-se que o fato pode ter ocorrido devido à estrutura do ABPBI. Este polímero possui um anel benzênico e um anel imidazol e esta maior proximidade dos grupos imidazol pode facilitar a condutividade de prótons pelo mecanismo de Grotthuss. Comparando com dados da literatura, membranas de ABPBI dopadas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e com 10 % de nanopartículas de óxido de zircônio apresentaram condutividade da ordem de  $0,035 \text{ S cm}^{-1}$  a 160 °C (sem



informação adicional do grau de dopagem da membrana) (Zheng & Mathe, 2011).

**Tabela 12-** Valores de condutividade protônica para as membranas de PBI e ABPBI, sem e com nanopartículas à temperatura de 25 °C e 160 °C.

Membrana	Condutividade a 25 °C (S cm <sup>-1</sup> )	Condutividade a 160 °C (S cm <sup>-1</sup> )
PBI	0,0539	0,0539
PBI/YSZ <sub>(2%)</sub>	0,0859	0,2073
PBI/YSZ <sub>(4%)</sub>	0,0889	0,2368
PBI/YSZ <sub>(6%)</sub>	0,1117	0,3209
ABPBI	0,0137	0,0482
ABPBI/YSZ <sub>(2%)</sub>	0,0774	0,2805
ABPBI/YSZ <sub>(4%)</sub>	0,0162	0,0548
ABPBI/YSZ <sub>(6%)</sub>	0,0616	0,2239

#### 4.3.9 Teste em célula a combustível de bancada

Foram preparados alguns MEA e realizados testes na célula a combustível tanto com as membranas de PBI quanto com as membranas de ABPBI. As membranas de PBI que suportaram a preparação do MEA e apresentaram bons resultados serão apresentadas a seguir. As membranas de ABPBI foram testadas, mas, na maioria dos casos, não apresentaram a resistência mecânica necessária para a preparação do MEA e as que resistiram à preparação, dentro da célula, apresentaram alta permeabilidade ao hidrogênio e metanol e desempenho muito baixo. Alguns estudos indicam que as membranas de ABPBI quando em altas concentrações de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e submetido à temperatura de 160 °C apresentam instabilidade e, em alguns casos, o polímero dissolve em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 160 °C (Kim, et al., 2011).

A membrana de PBI testada em célula a combustível de bancada possuía a espessura de 0,0288 cm e grau de dopagem de 24 moles de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por mol da unidade e repetição do polímero. Para preparar o MEA foi utilizado no cátodo um eletrodo comercial com 0,5 mg cm<sup>-2</sup> de platina (Pt) e no ânodo um eletrodo comercial com 1,0 mg cm<sup>-2</sup> de platina/rutênio na proporção 1:1 (Pt:Ru, 1:1), ambos da

Electrochem, S.A. A membrana de PBI com nanopartículas de YSZ que apresentou os melhores resultados na célula a combustível foi a membrana com 4 % de YSZ. A membrana de PBI com 4 % de YSZ utilizada nos testes possuía a espessura de 0,0332 cm e grau de dopagem de 28 moles de  $H_3PO_4$  por mol da unidade de repetição do polímero. Os eletrodos utilizados para preparar o MEA com esta membrana foram eletrodos comerciais de papel de carbono dopados com o eletrocatalisador de platina (Pt) na quantidade de  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  (10597 GDE S10CC).

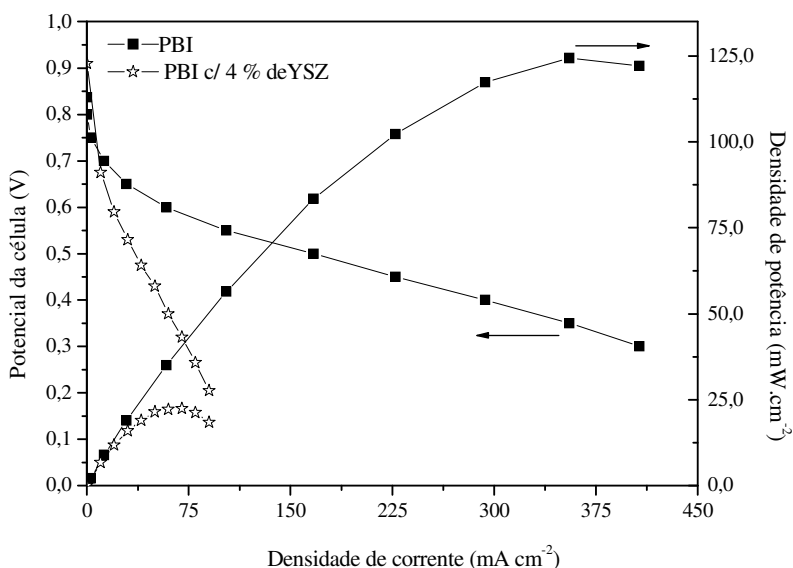
Na Tabela 13 estão os resultados da resistência ôhmica, densidade de corrente de permeação e condutividade das membranas de PBI e PBI com 4 % de YSZ na célula a combustível depois do processo de ativação da célula utilizando como combustível o hidrogênio e metanol. A resistência ôhmica da membrana de PBI com 4 % de YSZ é superior à da membrana de PBI, tanto utilizando hidrogênio como metanol. A condutividade é calculada em função da resistência ôhmica e da espessura da membrana. Quando o combustível é o  $H_2$ , a condutividade protônica da membrana de PBI é muito superior à da membrana de PBI com YSZ, já com metanol a condutividade protônica é muito semelhante. O valor da densidade de corrente de permeação da membrana de PBI com YSZ é inferior ao da membrana de PBI, tanto para o  $H_2$  quanto para metanol. Este resultado, possivelmente, é justificado pela espessura das membranas. A membrana de PBI com 4 % de YSZ possuía a espessura de 0,0332 cm e a membrana de PBI 0,0288 cm. Para atribuir a diferença nestes valores à presença das nanopartículas na membrana, seria necessário analisar as membranas utilizando os mesmos eletrodos.

**Tabela 13-** Valores de resistência ôhmica, densidade de corrente de permeação e condutividade protônica das membranas PBI e PBI com 4% de YSZ na célula a combustível com hidrogênio e metanol:

Memb.	Resistência ôhmica ( $H_2$ )* ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Densidade de corrente ( $H_2$ )* ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Condutividade ( $H_2$ )* ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	Resistência ôhmica (MetOH)* ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Densidade de corrente (MetOH)* ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Condutividade (MetOH)* ( $\text{mS cm}^{-1}$ )
PBI	0,206	2,500	139,8	0,250	25,42	115,2
PBI c/ 4 % de YSZ	0,771	0,780	42,93	0,287	22,00	115,7

\*combustível utilizado na célula a combustível

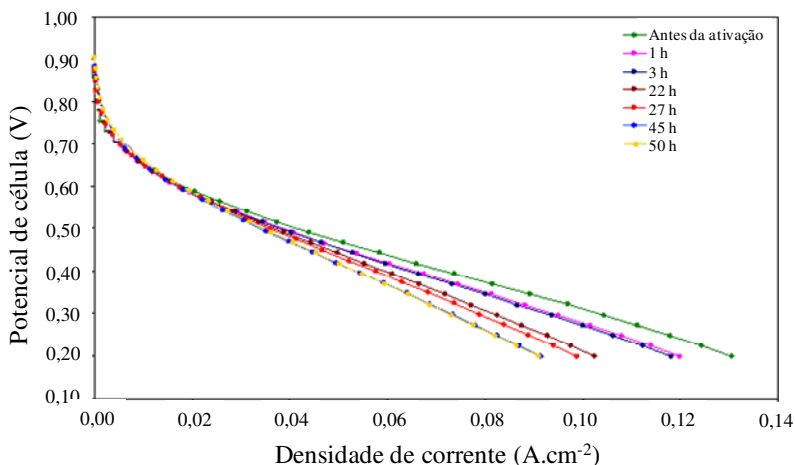
O desempenho das membranas de PBI e PBI com 4 % de YSZ foi avaliado após o processo de ativação na célula a combustível utilizando hidrogênio e é apresentado na Figura 45. O desempenho da membrana de PBI sem nanopartículas foi muito superior ao da membrana com YSZ. Xiao e col., em teste na célula a combustível com membranas de PBI preparadas utilizando o método *direct casting*, com espessura de 0,0250 cm, utilizando eletrodos de platina com  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$ , obtiveram a potência de 0,650 V à densidade de corrente de  $200 \text{ mA cm}^{-2}$ . O valor de potência obtido em nosso estudo na mesma densidade de corrente foi de 0,470 V. O menor desempenho das membranas preparadas neste trabalho pode ter ocorrido devido à maior espessura da membrana e, conseqüentemente, um menor valor de condutividade que a membrana preparada por Xiao e col. (Xiao, et al., 2005). Além disto, os MEAs foram preparados com eletrodos diferentes, o que dificulta as comparações.



**Figura 45** - Curvas de polarização para testes na célula a combustível com  $\text{H}_2$  utilizando as membranas de PBI e PBI com 4 % de YSZ.

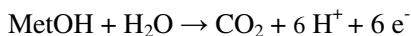
A membrana de PBI com 4 % de YSZ durante o processo de ativação apresentou uma diminuição do seu desempenho na célula como pode ser observado na Figura 46. Com este resultado sugere-se que a membrana de PBI com YSZ foi se deteriorando ao longo do processo de ativação. A corrente de permeação ao hidrogênio e ao metanol apresentou baixos valores para esta membrana, (Tabela 13), possivelmente devido ao catalisador estar recoberto de polímero degradado, impedindo o catalisador de realizar a reação de oxidação do  $H_2$  e do metanol.

A condição de alta temperatura aumenta a habilidade para ocorrer a oxidação do metanol e a redução do oxigênio. A  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , o metanol atinge a célula a combustível na fase de vapor. No entanto, a alta temperatura também diminui a resistência mecânica da membrana e aumenta a permeação de metanol. A concentração da solução de metanol utilizada na análise foi de  $17,4\text{ mol L}^{-1}$  (1:1 metanol:água em mol) para diminuir a lixiviação do ácido fosfórico devido ao excesso de água presente quando se tem menores concentrações de metanol. A lixiviação do ácido leva ao decréscimo no desempenho da célula.

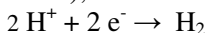


**Figura 46-** Curvas de polarização para testes na célula a combustível com  $H_2$  durante o processo de ativação da célula utilizando a membrana de PBI com 4 % de YSZ.

A permeação do metanol através da membrana é uma das maiores limitações em célula a combustível. Como efeito, o metanol permeia através da montagem de membrana e é oxidado, levando a uma contra-corrente que diminui o desempenho da célula de combustível, devido à despolarização do cátodo. As reações envolvidas são:



na câmara do cátodo durante o funcionamento da célula (agora como ânodo);



na câmara do ânodo durante o funcionamento da célula (agora como cátodo);

O potencial de corrente aberta (OCV) das membranas apresentados na Tabela 14 é muito menor do que o potencial padrão da célula a combustível que utiliza metanol em condições normais, que é 1,199 V (Iwasita, 2002). Provavelmente isto se deve à alta temperatura e, principalmente, à permeação de metanol através da membrana para além das sobretensões de ativação. A potência da célula (OCV) para a membrana de PBI com YSZ no início do teste é maior, no entanto, ao longo do teste na célula a combustível alimentada com metanol a membrana de PBI sem nanopartículas apresentou um desempenho superior ao da membrana de PBI com 4 % de YSZ.

A membrana de PBI com nanopartícula após 7 dias a 160 °C e cerca de 6 h operando com metanol (17,4 mol L<sup>-1</sup>) rompeu e isso foi verificado realizando testes de voltametria linear de varredura (LSV), onde os resultados mostraram correntes de permeação de 301,33 mA cm<sup>-2</sup>, onde antes apresentava valor de 22,00 mA cm<sup>-2</sup>. O rompimento da membrana durante os testes pode indicar que a presença da nanopartícula deteriorou as propriedades mecânicas da membrana, uma vez que a membrana de PBI sem nanopartículas não rompeu durante os testes.

**Tabela 14-** Resultados do desempenho das membranas de PBI e de PBI com 4 % de YSZ na célula a combustível utilizando metanol, a 160 °C.

Membrana	OCV (V)	Densidade de corrente a 50 mV (mA cm <sup>-2</sup> )	Densidade de corrente a 100 mV (mA cm <sup>-2</sup> )
PBI	0,420	35,85	23,90
PBI c/ 4 % de YSZ	0,502	25,00	18,25

### 4.3.10 Conclusões parciais

As análises de infravermelho e CHN caracterizaram os polímeros PBI e ABPBI.

Com os testes de viscosimetria foram determinados os valores de viscosidade intrínseca para polímeros PBI, 2,02 dL g<sup>-1</sup> e para o ABPBI, 2,85 dL g<sup>-1</sup>. Estes valores são intermediários a valores encontrados na literatura e pode-se considerar que os polímeros possuem um valor mediano de massa molar média.

As análises térmicas dos polímeros PBI e ABPBI sem e com nanopartículas mostraram que as membranas possuem estabilidade térmica para a aplicação em célula a combustível à alta temperatura. A presença das nanopartículas provocaram algumas diferenças nos valores de  $T_g$  dos polímeros, onde para o PBI o valor de  $T_g$  aumenta e para o ABPBI o valor de  $T_g$  diminui. Sugere-se que o comportamento diferenciado se deva a diferenças nas estruturas dos polímeros.

As micrografias mostraram que a membrana de PBI é homogênea tanto na superfície quanto no interior. Na membrana de PBI com YSZ foi possível visualizar material aglomerado na superfície. A micrografia da superfície da membrana de ABPBI não apresentou homogeneidade em toda a extensão da superfície analisada, assim como a membrana de ABPBI com 6 % de YSZ. Pois, com o aumento da resolução foi observada aglomeração de material na membrana de ABPBI com 6 % de YSZ. A análise composicional das membranas de PBI e ABPBI, sem e com nanopartículas, indicaram que as membranas possuíam alto grau de dopagem por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

As membranas de PBI apresentaram grau de dopagem entre 24 e 31 e as membranas de ABPBI entre 8 e 21 moles de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por unidade de repetição do polímero, respectivamente. Para as membranas formadas por ambos os polímeros, os valores do grau de dopagem são muito superiores aos das membranas preparadas pelo método de *casting* e dopagem por imersão.

Os valores de condutividade protônica obtidos pelo método de duas pontas à temperatura de 160 °C foram mais altos que a 25 °C, devido ao aumento da condutividade do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> com o aumento da temperatura. Os valores de condutividade aqui são maiores que os valores obtidos na célula a combustível, possivelmente, devido à umidade presente na membrana e a não interferência de outros materiais, como os eletrodos, na medida.

O desempenho das membranas de ABPBI foi muito baixo nas células a combustível e, na maioria dos casos, as membranas não

suportaram a preparação do MEA. O desempenho das membranas de PBI e PBI com 4 % de YSZ foram testadas na célula a combustível alimentada com  $H_2$  e com metanol. Em ambos os casos a membrana de PBI apresentou melhor desempenho. A presença das nanopartículas não contribuiu para melhorar as propriedades mecânicas das membranas quando inseridas nas células a combustível.





## CAPÍTULO 5

### 5. Conclusões Gerais

Membranas compósitas de PVAL/SSA e nanopartículas de boehmita e YSZ foram preparadas e avaliadas como polieletrólito para a aplicação em célula a combustível alimentada com hidrogênio ou metanol. As propriedades das membranas compósitas foram extremamente dependentes da percentagem de SSA na composição da membrana, agindo como agente de reticulação e como doador de prótons através do grupo  $-SO_3H$ . Os valores de condutividade protônica e permeabilidade ao hidrogênio para membranas PVAL/SSA dopadas com boehmita foram comparáveis aos da membrana de Nafion 115. A membrana #6 dopada com 10 % de boehmita apresentou desempenho na célula a combustível alimentada com hidrogênio equivalente ao do Nafion 115 se considerada a espessura das membranas e apresentou-se estável. O desempenho das membranas na célula alimentada com metanol foi baixo e necessita de maiores estudos. As membranas compósitas com as nanopartículas de YSZ apresentaram fragilidade quando inseridas na célula o que inviabiliza sua aplicação como PEM em PEMFC. As membranas compósitas PVAL/SSA com nanopartículas de boehmita indicaram ser um material promissor para a aplicação em PEMFC, com uma boa relação custo benefício, necessitando de mais estudos principalmente sobre a resistência mecânica.

Foi possível empregar o método de *direct casting* para preparar as membranas de PBI e ABPBI. As membranas de ABPBI, sem e com nanopartículas, apresentaram alto grau de dopagem e altos valores de condutividade protônica quando utilizado o método de duas pontas. Porém, apresentaram desempenho muito baixo na célula a combustível e na maioria dos casos não apresentaram resistência mecânica para utilização em célula de combustível necessitando de mais estudos com a finalidade de obter membranas com melhores propriedades mecânicas. As membranas de PBI, sem e com nanopartículas, apresentaram elevado grau de dopagem e altos valores de condutividade protônica. Na célula a combustível, a membrana de PBI sem nanopartículas apresentou melhor desempenho que as membranas com nanopartículas, tanto na célula alimentada com hidrogênio quanto com metanol. As nanopartículas de YSZ não desempenharam o papel esperado em membranas compósitas para a utilização como PEM na célula a combustível. Outras nanopartículas podem ser testadas utilizando o método de *direct casting* para o preparo das membranas.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Preparar e caracterizar membranas de polieletrólito compósitas para aplicação em célula a combustível a partir de poli(vinil álcool) e de quitosana modificados pela inserção de grupos iônicos na cadeia e dopados com nanopartículas cerâmicas, diferentes das já estudadas, para aplicação em LT-PEMFC. Reforçar as membranas com agentes que formem ligações cruzadas entre as cadeias como o glutaraldeído e/ou por formação de blendas poliméricas com o náilon.
- Aprimorar o método *direct casting* para preparar membranas de PBI e ABPBI para aplicação em célula a combustível que opere a alta temperatura. Bem como, testar agentes reticulantes e outras nanopartículas para melhorar as propriedades mecânicas das membranas.

## REFERÊNCIAS

- Acar, O., Sen, U., Bozkurt, A. & Ata, A., 2009. Proton conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)-poly(vinylphosphoric acid) blends for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, pp. 2724-2730.
- Ahn, T.-K., Kim, M. & Choe, S., 1997. Hydrogen-bonding strength in the blends of polybenzimidazole with BTDA and DSDA based polyimides. *Macromolecules*, Volume 30, pp. 3369-3374.
- Amjadi, M. et al., 2010. Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 9252-9260.
- Andrade, G. I. et al., 2008. Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly(vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications. *Journal of Materials Science*, Volume 43, pp. 450-463.
- Aricò, A. S. et al., 2003. Influence of the acid-base characteristics of inorganic filler on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, Volume 161, pp. 252-265.
- Asencio, J. A., Borrós, S. & Gómez-Romero, P., 2002. Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Volume 40, pp. 30703-3710.
- Asencio, J. A., Sánchez, E. M. & Gómez-Romero, P., 2010. Proton-conducting membranes based on benzimidazoles polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. *Chemica Society Reviews*, Volume 39, pp. 3210-3239.
- Asensio, J. A., Borrós, S. & Gómez-Romero, P., 2004. Proton-conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and phosphoric acid prepared by direct acid casting. *Journal of Membrane Science*, Volume 241, pp. 89-93.
- Asensio, J. A. & Gómez-Romero, P., 2005. Recent developments on proton conducting poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Fuel Cells*, Volume 5, pp. 336-343.
- Barbir, F., 2005. *PEM Fuel cells: Theory and practice*. New York: Elsevier Academic Press.
- Bauer, F., Denneler, S. & Willert-Porada, M., 2005. Influence of Temperature and Humidity on the Mechanical Properties of Nafion 117 Polymer Electrolyte Membrane. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Volume 43, p. 786-795.

- Boaventura, M. & Mendes, A., 2010. Activation procedures characterization of MEA based on phosphoric acid doped PBI membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 11649-11660.
- Boaventura, M. et al., 2010. Proton conductive membranes based on doped sulfonated polytriazole. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 12054-12064.
- Bouchet, R., Miller, S., Duclot, M. & Souquet, J. L., 2001. A thermodynamic approach to proton conductivity in acid-doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, Volume 145, pp. 69-78.
- Bouchet, R. & Siebert, E., 1999. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, Volume 118, pp. 287-299.
- Boumaza, A. et al., 2009. Transition alumina phase induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 182, pp. 1171-1176.
- Brandão, L., Madeira, L. M. & Mendes, A. M., 2007. Mass transport on composite dense PDMS membranes with palladium nanoclusters. *Journal of Membrane Science*, Volume 288, pp. 112-122.
- Brandão, L., Rodrigues, J., Madeira, L. M. & Mendes, A., 2010. Methanol crossover reduction by Nafion modification with palladium composite nanoparticles: Application to direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 11561-11567.
- Brooks, N. W. et al., 1993. An n.m.r. study of absorbed water in polybenzimidazole. *Polymer*, Volume 34, pp. 4038-4042.
- Buckley, A., Stuetz, D. & Serad, G. A., 1987. Polybenzimidazoles. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: Wiley, pp. 572-601.
- Bungay, P. M., Lonsdale, H. K. & Pinho, M. N., 1983. *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Application*. s.l.:D. Reide Publishing Company.
- Carollo, A. et al., 2006. Developments of new proton conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications. *Journal of Power Sources*, Volume 160, pp. 175-180.
- Carpenter Jr., J. A., Gibbs, J., Marlino, L. D. & Kelly, K., 2008. Road transportation vehicles. *MRS Bulletin*, Volume 33, pp. 439-444.
- Choe, E. W. & Choe, D. D., 1996. *Polybenzimidazoles (overview)*. New York: CRC Press.
- Conceição, T. F., Bertolino, J. R., Barra, G. M. & Pires, A. T., 2009. Poly (ether ether ketone) derivatives: Synthetic route and characterization of nitrated and

- sulfonated polymers. *Material Science and Engineering C*, Volume 29, pp. 575-582.
- Devanathan, R., 2008. Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells. *Energy & Environmental Science*, Volume 1, pp. 101-119.
- Diaz, L. A., Abuin, G. C. & Corti, H. R., 2009. Water and phosphoric acid uptake of poly[2,5-benzimidazole] (ABPBI) membranes prepared by low and high temperature casting. *Journal of Power Sources*, Volume 188, pp. 45-50.
- Foldes, E., Fekete, E., Karasz, F. E. & Pukánszky, B., 2000. Interaction, miscibility and phase inversion in PBI/PI blends. *Polymer*, Volume 41, pp. 975-983.
- Gao, Q. et al., 2009. Proton-exchange sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)/SiO<sub>x</sub>-S composite membrane indirect methanol fuel cells. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 17(2), pp. 207-213.
- Gil, M. et al., 2004. Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, Volume 234, pp. 75-81.
- Gluber, L. & Scherer, G. G., 2010. Trends for fuel cell membrane development. *Desalination*, Volume 250, pp. 1034-1037.
- Gomes, D., Buder, I. & Nunes, S. P., 2006. Sulfonated silica-based electrolyte nanocomposite membranes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Volume 44, pp. 2278-2298.
- Greenwood, N. N. & Thompson, A., 1959. The mechanism of electrical conduction in fused phosphoric and trideuterophosphoric acids. *Journal of Chemical Society*, pp. 3485-3492.
- He, R. et al., 2006. Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, Volume 277, pp. 38-45.
- Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R. & Klett, M. G., 1998. *Fuel Cell Handbook*. s.l.:Parsons Corporation.
- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. & Wang, Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, Volume 139, pp. 244-260.
- Iwasita, T., 2002. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, Volume 47, pp. 3663-3674.
- Jagur-Grodzinski, J., 2007. Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies. *Polymer for Advanced Technologies*, Volume 18, pp. 785-799.
- Jones, D. J. & Rozière, J., 2003. Inorganic/organic composite membranes. In: *Handbook of Fuel Cells*. s.l.:John Wiley e Sons Ltd., pp. 447-463.

- Kawahara, M. et al., 2000. Synthesis and proton conductivity of thermally stable polymer electrolyte poly(benzimidazole) complexes with strong acid molecules. *Electrochimica Acta*, Volume 45, pp. 1395-1398.
- Kim, D. S. et al., 2006. Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid). *Journal of Membrane Science*, Volume 281, pp. 156-162.
- Kim, D. S., Park, H. B., Rhim, J. W. & Lee, Y. M., 2004. Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, Volume 240, pp. 37-48.
- Kim, D. S. et al., 2006(a). Synthesis and characterization of sulfonated Poly(arylene ether sulfone) copolymers containing carboxil groups for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, Volume 278, pp. 428-436.
- Kim, S.-K., Kim, T.-H., Ko, T. & Lee, J.-C., 2011. Cross-linked poly(2,5-benzimidazole) consisting of wholly aromatic groups for high-temperature PEM fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, Volume 373, pp. 80-88.
- Kim, S.-M., Lee, Y.-J., Park, J.-Y. & Potdar, H. S., 2007. Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 104, pp. 56-61.
- Kim, T.-H., Lim, T.-W. & Lee, J.-C., 2007(a). High-temperature fuel cell membranes based on mechanically stable para-ordered polybenzimidazole prepared by direct casting. *Journal of Power Sources*, Volume 172, pp. 172-179.
- Kreuer, K., 2000. On the complexity of proton conduction phenomena. *Solid State Ionics*, Volume 136-137, pp. 149-160.
- Kreuer, K. D., 2001. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, Volume 185, pp. 29-39.
- Krishnan, P., Park, J.-S. & Kim, C.-S., 2006. performance of a poly(2,5-benzimidazole) membrane based high temperature PEM fuel cell in the presence of carbon monoxide. *Journal of Power Sources*, Volume 159, pp. 817-823.
- Lee, D. K., Lee, K. J., Kim, Y. W. & Kim, J. H., 2008. Synthesis and characterization of crosslinked triblock copolymers for fuel cells. *Desalination*, Volume 233, pp. 104-112.
- Lee, J. W. et al., 2010. Synthesis and characterization of acid-doped polybenzimidazole membranes by sol-gel and post-membrane casting method. *Journal of Membrane Science*, Volume 357, pp. 130-133.

- Li, M.-Q., Shao, Z.-G. & Scott, K., 2008. A high conductivity Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/polybenzimidazole (PBI)/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite membrane for proton-exchange membrane fuel cells operating at high temperature. *Journal of Power Sources*, Volume 183, p. 69–75.
- Linares, J. J., Sanches, C., Paganin, V. A. & Gonzalez, E. R., 2012. Performance of a poly(2,5-benzimidazole)-based polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 37, pp. 7212 - 7220.
- Lin, H. et al., 2009. Novel sulfonated poly(arylene ether ketone) copolymers bearing carboxylic or benzimidazole pendant groups for proton exchange membranes. *Journal of Power Sources*, Volume 193, pp. 507-514.
- Li, N., Zhang, S., Liu, J. & Zhang, F., 2009. Synthesis and properties of sulfonates poly[bis(benzimidazobenzoquinolinone)] ionomers for proton exchange membranes fuel cells. *Journal of Membrane Science*, Volume 326, pp. 420-428.
- Li, Q. et al., 2004. Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, Volume 168, pp. 177-185.
- Li, Q., He, R., Jensen, J. O. & Bjerrum, N. J., 2003. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. Volume 15, pp. 4896-4915.
- Li, Q., Jensen, J. O., Savinell, R. F. & Bjerrum, N. J., 2009. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science*, Volume 34, pp. 449-477.
- Lobato, J. et al., 2007. Improved polybenzimidazole films for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> doped PBI-based high temperature PEMFC. *Journal of Membrane Science*, Volume 306, pp. 47-55.
- Lonsdale, H. K., Merten, U. & Riley, R. L., 1965. Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 9, pp. 1341-1362.
- Madaeni, S. S., Amirinejad, S. & Amirinejad, M., 2011. Phosphotungstic acid doped poly(vinyl alcohol)/poly(ether sulfone) blend composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, Volume 380, pp. 132-137.
- Mallapragada, S. K., Peppas, N. A. & Colombo, P., 1996. Crystal dissolution-controlled release systems. II. Metronidazole release from semicrystalline poly(vinyl alcohol) systems. *Journal of Biomedical Materials*, Volume 36, pp. 125-130.

- Mansur, H. S., Sadahira, C., Souza, A. N. & Mansur, A. P., 2008. FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Material Science and Engineering C*, Volume 28, pp. 539-548.
- Ma, Y.-L., Wainright, J. S., Litt, M. H. & Savinell, R. F., 2004. Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, Volume 151, pp. A8-A16.
- Mesplede, J. & Queyrel, J. L., 1992. *Précis de Chimie*. Rosny: Bréal.
- Mollá, S. & Compañ, V., 2011. Performance of composite Nafion/PVA membranes for direct methanol fuel cells. *Journal Power Sources*, Volume 196, pp. 2699-2708.
- Musto, P., Karasz, F. E. & Macknight, W. J., 1993. Fourier transform infra-red spectroscopy on the thermo-oxidative degradation of polibenzimidazole and of a polybenzimidazole/polyetherimida blend. *Polymer*, Volume 34, pp. 2934-2945.
- Navarra, M. A., Abbati, C. & Scrosati, B., 2008. Properties and fuel cell performance of a Nafion-based, sulfonated zirconia-added, composite membrane. *Journal of Power Sources*, Volume 183, pp. 109-113.
- Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H. & Zhang, J., 2007. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, Volume 169, pp. 221-238.
- Nunes, S. P. et al., 2002. Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, Volume 203, pp. 215-225.
- Oliveira, P. N. et al., 2011. *Preparação e caracterização de membranas de PVAL/SSA na presença de nano partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para aplicação em células de combustível*. Campos do Jordão, Campos do Jordão Eventos.
- Oliveira, P. N. et al., 2012. Preparation and characterization of PVAL/SSA membranes loaded with boehmite nanoparticles for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, Volume Manuscript Number JMS-12140, pp. -.
- Osifo, P. O. & Masala, A., 2010. Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) applications with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modified chitosan membrane. *Journal Power Sources*, Volume 195, pp. 4915-4922.
- Özdilek, C., Kazimierczak, K., Van der Beek, D. & Picken, S. J., 2004. Preparation and properties of polyamide-6-boehmite nanocomposites. *Polymer*, Volume 45, pp. 5207-5214.
- Ping, Z. H. et al., 2001. States of water in different hydrophilic polymers—DSC and FTIR studies. *Polymer*, Volume 42, pp. 8461-8467.



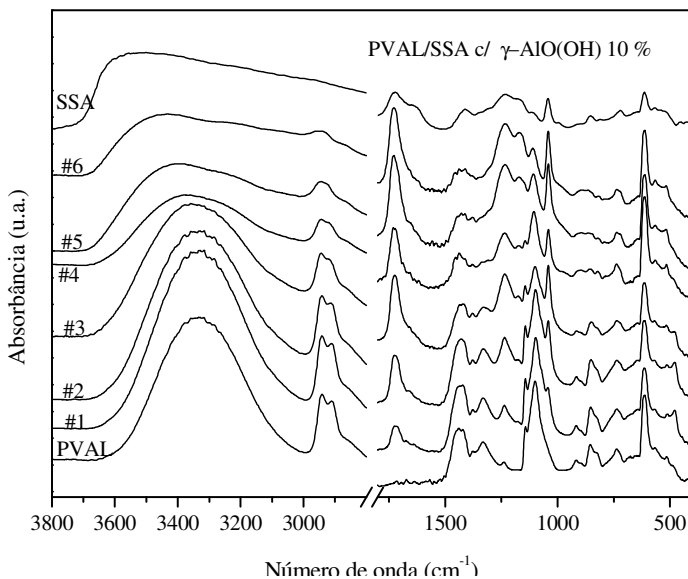
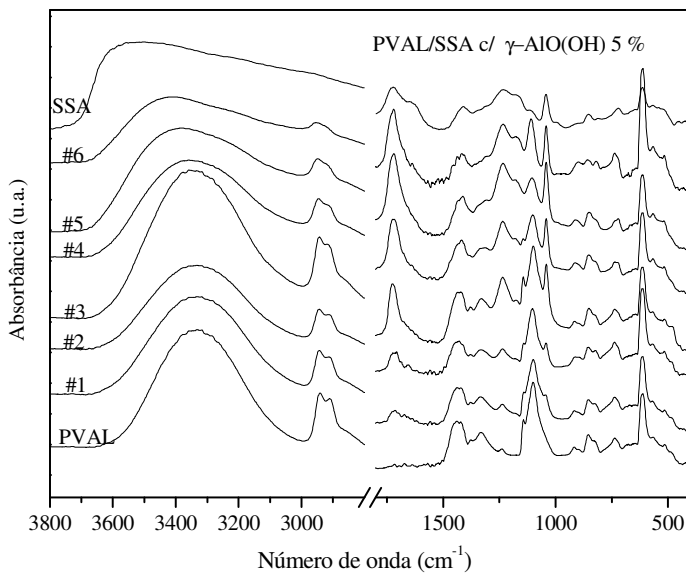
- Pu, H., Liu, L., Chang, Z. & Yuan, J., 2009. Organic/inorganic composite membranes based on polybenzimidazole and nano-SiO<sub>2</sub>. *Electrochimica acta*, Volume 54, pp. 7536-7541.
- Rego, R., Caetano, N. & Mendes, A., 2007. Temperature compensation of gas sensor for binary mixtures based on the permselectivity of polymeric membranes. *Sensors and Actuators B*, Volume 123, pp. 1-4.
- Rhim, J.-W. et al., 2004. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes. *Journal of Membrane Science*, Volume 238, pp. 143-151.
- Rhim, J.-W., Yeom, C.-K. & Kim, S.-W., 1997. Modification of Poly(vinyl alcohol) Membranes Using Sulfur-succinic Acid and Its Application to Pervaporation Separation of Water-Alcohol Mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 68, pp. 1717-1723.
- Rikukawa, M. & Sanui, K., 2000. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science*, Volume 25, pp. 1463-1502.
- Roeder, J. et al., 2006. Mixed conductive membrane: Aniline polymerization in an acid SPEEK matrix. *Journal of Membrane Science*, Volume 279, pp. 70-75.
- Rozière, J. & Jones, D. J., 2003. Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. *Annual Review of Material Research*, Volume 33, pp. 503-555.
- Sambandam, S. & Ramani, V., 2007. SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, Volume 170, pp. 259-267.
- Schechter, A. & Savinell, R. F., 2002. Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells. *Solid State Ionics*, Volume 147, pp. 181-187.
- Scott, K. & Hughes, R., 1996. *Industrial membrane separation technology*. First edition ed. Tullamore, Ireland: Chapman and Hall.
- Silva, V. S. et al., 2005. Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel cell performance: I. Characterization of hybrid sulfonated poly(ether ether ketone)/zirconium oxide. *Journal of Power Sources*, Volume 140, pp. 34-40.
- Silva, V. S. et al., 2006. Zirconium oxide hybrid membranes for direct methanol fuel cells-Evaluation of transport properties. *Journal of Membrane Science*, Volume 284, pp. 137-144.

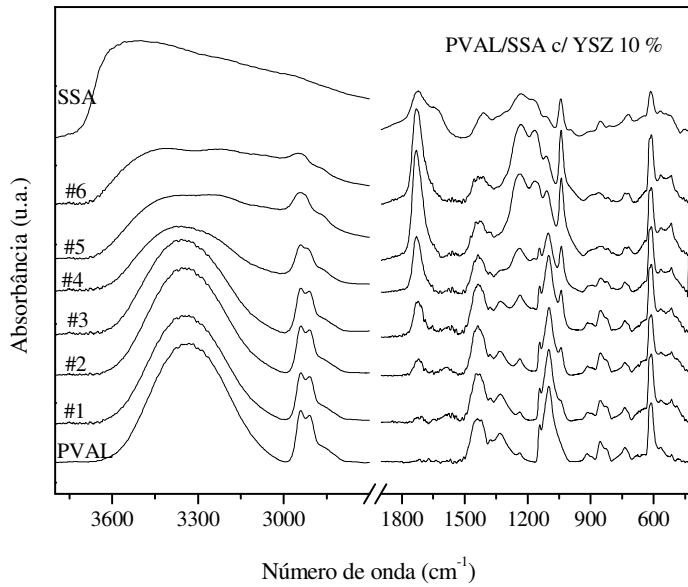
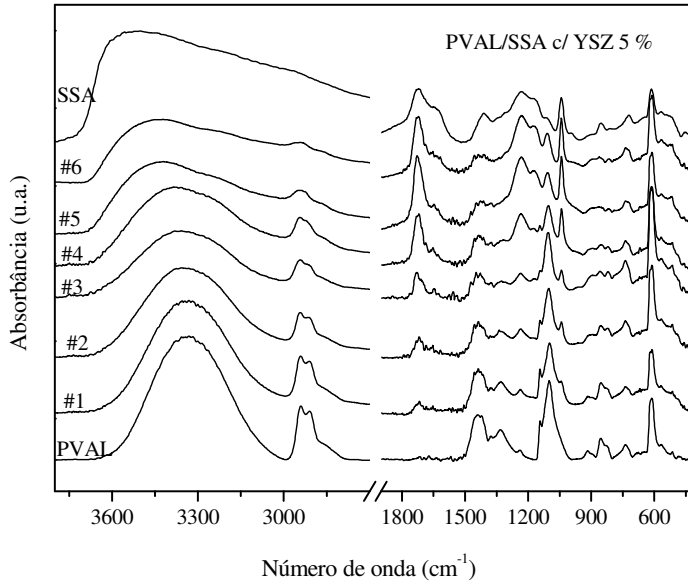
- Silva, V. S. et al., 2006(a). Mass transport of direct methanol fuel cell species in sulfonated poly(ether ether ketone) membranes. *Electrochimica Acta*, Volume 51, pp. 3699-3706.
- Silva, V. S. et al., 2005(a). Performance and efficiency of a DMFC using non-fluorinated composite membranes operating at low/medium temperatures. *Journal Power Sources*, Volume 145, pp. 485-494.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J., 2006. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7ª edição ed. s.l.:LTC-Livros Técnicos e Científicos Editra S.A..
- Smitha, B., Dhanuaja, G. & Sridhar, S., 2006. Dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation using modified blend membranes of chitosan and nylon 66. *Carbohydrate Polymers*, Volume 66, pp. 463-472.
- Sperling, L. H., 1992. *Introduction to Physical polymer Science: Molecular Weights and Sizes*. New York: John Wiley e Sons.
- Stamatin, I. et al., 2006. Hybrid membranes for fuel cells based on nanometer YSZ and polyacrylonitrile matrix. *Journal of Membrane Science*, Volume 277, pp. 1-6.
- Suzuki, F., Onozato, K. & Kurokawa, Y., 1990. A formation of compatible poly(vinyl alcohol)/alumina gel composite and its properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 39, pp. 371-381.
- Tanaka, D. P. et al., 2008. Preparation of "pore-fil" type Pd-YSZ-gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membrane supported on alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube for hydrogen separation. *Journal of membrane Science*, Volume 320, pp. 436-441.
- Teli, S. B., Calle, M. & Li, N., 2011. Poly(vinyl alcohol)-H-ZSM-5 zeolite mixed matrix membranes for pervaporation separation of methanol-benzene mixture. *Journal of Membrane Science*, Volume 371, pp. 171-178.
- Tomé, L. C. et al., 2011. Preparation and evaluation of the barrier properties of cellophane membranes modified with fatty acids. *Carbohydrate Polymers*, Volume 83, pp. 836-842.
- Tsai, C.-E., Lin, C.-W. & Hwang, B.-J., 2010. A novel crosslinking strategy for preparing poly(vinyl alcohol)-bases proton-conducting membranes with high sulfonation. *Journal of Power Sources*, Volume 195, pp. 2166-2173.
- Tuckerman, M., Laasonen, K. & Sprink, M., 1995. Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water. *The Journal of Chemical Physics*, Volume 103, pp. 150-161.
- Ulbricht, M., 2006. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, Volume 47, p. 2217-2262.

- Wainright, J. S., Litt, M. H. & Savinell, R. F., 2003. *Handbook of Fuel Cell, Fundamentals, Technology, and Applications*. New York: John Wiley e Sons.
- Wainright, J. T. et al., 1995. Acid-doped polybenzimidazoles, a new polymer electrolyte. *Journal of Electrochemical Society*, Volume 142, pp. L121-L123.
- Wang, J.-T. et al., 1996. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, Volume 41, pp. 193-197.
- Wang, J. et al., 2010. Fabrication and performances of solid superacid embedded chitosan hybrid membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, Volume 195, pp. 2526-2533.
- Wendt, H., Götz, M. & Linardi, M., 2000. Tecnologia de célula a combustível. *Química Nova*, Volume 23, pp. 538-546.
- Witt, M. A., Barra, G. O., Bertolino, J. R. & Pires, A. T. N., 2010. Crosslinked chitosan/poly(vinyl alcohol) blends with proton conductivity characteristic. *Journal of Brazilian Chemical Society*, Volume 21, pp. 1692-1698.
- Xiao, L. et al., 2005. High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process. *Chemistry os Materials*, Volume 17, pp. 5328-5333.
- Xing, B. & Savadogo, O., 1999. The effect of acid doping on the conductivity of polybenzimidazole (PBI). *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Volume 2, pp. 95-101.
- Xing, B. & Savadogo, O., 1999. The effect of acid doping on the conductivity of polybnzimidazole (PBI). *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Volume 2, pp. 95-101.
- Yun, S., Im, H., Heo, Y. & Kim, J., 2011. Crosslinked sulfonated poly(vinyl alcohol)/sulfonated multi-walled carbon nanotubes nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, Volume 380, pp. 208-215.
- Zhao, Q. et al., 2009. Synthesis and characterization of soluble chitosana/sodium carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complex and pervaporation dhydration of their homogeneous membranes. *Journal of Membrane Science*, Volume 333, pp. 68-78.
- Zheng, H. & Mathe, M., 2011. Enhanced conductivity and stability of composite membranes based on poly(2,5-benzimidazole) and Zirconium oxide nanoparticles for fuel cell. *journal of Power Sources*, Volume 196, pp. 894-898.
- Zheng, H., Petrik, L. & Mathe, M., 2010. Preparation and characterization of porous poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes using surfactants as templates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 3745-3750.



## ANEXO A – Espectros de Infravermelho para as membranas PVAL/SSA com nanopartículas.





## ANEXO B – Curvas termogravimétricas e curvas das derivadas das curvas de TG das membranas PVAL/SSA com 5 % de nanopartículas.

