



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA,
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE (PPGIES)**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS A PARTIR DA BLENDAS
DE NAFION® E QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL**

CARINA BONAVIGO JAKUBIU

Foz do Iguaçu
2023



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE (PPGIES)**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS A PARTIR DA BLEND
DE NAFION® E QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL**

CARINA BONAVIDO JAKUBIU

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.


Orientador: Prof.^a Dra. Janine Padilha Botton
Co-orientador: Prof. Dr. Gustavo Adolfo Ronceros Rivas

Foz do Iguaçu
2023


DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS A PARTIR DA BLEND DE NAFION® E QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 JANINE PADILHA BOTTON
Data: 11/05/2023 15:24:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Orientador: Prof.^a Dra. Janine Padilha
Botton UNILA

Documento assinado digitalmente
 GUSTAVO ADOLFO RONCEROS RIVAS
Data: 11/05/2023 22:52:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Co-orientador: Prof. Dr. Gustavo Adolfo Ronceros
Rivas UNILA

Documento assinado digitalmente
 LETICIA GUERREIRO DA TRINDADE
Data: 15/05/2023 10:21:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Letícia Guerreiro da
Trindade USP

Documento assinado digitalmente
 MARCIA REGINA BECKER
Data: 11/05/2023 18:11:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dra. Márcia Regina
Becker UNILA

Foz do Iguaçu, 28 de fevereiro de 2023

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

J25

Jakubiu, Carina Bonavigo.

Desenvolvimento de membranas poliméricas a partir da blenda de Nafion® e Quitosana para aplicação em células a combustível / Carina Bonavigo Jakubiu. - Foz do Iguaçu-PR, 2023.

70 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Janine Padilha Botton.

Coorientador: Gustavo Adolfo Ronceros

Rivas.

1. PEMFC. 2. Membrana polimérica. 3. Nafion. 4. Quitosana. 5. Energia - Fontes alternativas. I. Botton, Janine Padilha. II. Rivas, Gustavo Adolfo Ronceros. III. Título.

CDU 620.92

***Dedico este trabalho a mim mesma,
por nunca ter me ouvido todas as vezes em que quis desistir.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal da Integração Latino Americana (UNILA) e ao PPGIES pela oportunidade de contribuição mútua.

Em especial aos Profs. Dra. Janine Padilha Botton e Dr. Gustavo Adolfo Ronceros Rivas pela disposição e paciência em me orientar.

Ao Parque Tecnológico Itaipu por oferecer todo o suporte estrutural necessário ao desenvolvimento da pesquisa, seja na providência de infraestrutura de laboratório ou de matéria-prima para o trabalho.

Ao Dr. Ricardo José Ferracin, pela oportunidade a mim concedida de iniciar uma carreira na temática do Hidrogênio, pelos ensinamentos, experiências compartilhadas e apoio durante uma longa jornada em anos de parceria.

Ao prof. Dr. Helton José Alves e ao técnico Lázaro J. Gasparrini pelo apoio na Universidade Federal do Paraná de Palotina.

Agradeço à CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira, Paraná, Brasil, pelos ensaios realizados.

Ao técnico de laboratório, Sr. Valdecir A. Paganin e ao Instituto de Química de São Carlos - USP, pelo suporte nas análises eletroquímicas e pela disposição em compartilhar seus conhecimentos.

Aos meus pais, por me ensinar que o conhecimento é o que temos de mais valioso e não medirem esforços para que eu pudesse ter acesso à uma boa base para buscar meu caminho.

Ao meu companheiro e melhor amigo Vinicius, pelo incentivo, paciência e cuidado que sempre me dedicou, sendo essencial para que eu pudesse completar esse processo.

Aos amigos Angel e Victor, pelo companheirismo, apoio e bons momentos.

Ao amigo e colega Adalberto, por toda a troca de conhecimentos e discussões técnicas que me nortearam nos momentos de dificuldade ao longo desse trabalho.

E a todos os demais que, direta ou indiretamente, contribuíram no processo de elaboração desta dissertação.

RESUMO

A demanda por fontes de energia limpa aumentou nos últimos anos devido às crescentes preocupações com as mudanças climáticas e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa. O hidrogênio verde tem atraído investimentos significativos nos últimos anos devido ao seu potencial como fonte de energia limpa e sustentável. As Células a Combustível (CaCs) desempenham um papel crucial neste cenário, pois são dispositivos de uso final que convertem a energia armazenada no hidrogênio em eletricidade, garantindo que a energia gerada seja completamente limpa e livre de emissões, contribuindo para a descarbonização do setor de energia. Um dos principais componentes de CaCs com membrana de troca protônica (PEMFCs) é o eletrólito, sendo a membrana de Nafion® a mais utilizada comercialmente, um polímero derivado do petróleo e de alto custo. O biopolímero quitosana tem se tornado objeto de vários estudos nos últimos anos para esta aplicação principalmente em razão de suas boas propriedades estruturais e de formação de membranas, bem como à sua alta capacidade de retenção de água e baixo custo. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo preparar membranas a partir da blenda de Nafion® (N) e quitosana (QT) nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. As membranas foram preparadas pelo método de conformação por evaporação de solvente. As propriedades físicas e estruturais das membranas N/QT foram investigadas usando espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier, microscópio eletrônico de varredura e analisador termogravimétrico. Além disso, a absorção de água, capacidade de troca iônica (IEC), condutividade protônica e desempenho eletroquímico de tais membranas também foram medidas. Misturas com maiores proporções de Nafion® frente a quitosana excedem o limite de miscibilidade entre eles, mesmo em maiores faixas de diluição, impossibilitando a formação de membranas. A capacidade de absorção de água das membranas N/QT foi aumentada com o aumento da proporção de QT. Em contrapartida, uma diminuição na capacidade de troca iônica foi observada com o aumento da concentração deste polímero. A condutividade das membranas analisadas demonstrou ser dependente da temperatura de operação da célula. As membranas N/QT 1:2 e 1:3 exibiram respectivamente condutividades de 3,8 e 4,0 x 10⁻² S.cm⁻¹. Apesar da condutividade apresentada pelas blendas serem expressivas em comparação com o encontrado em outros trabalhos, esses valores de condutividade ainda são baixos se comparados ao Nafion®.

Palavras-chave: PEMFC; membrana polimérica; quitosana; Nafion.

RESUMEN

La demanda de fuentes de energía limpia ha aumentado en los últimos años debido a la creciente preocupación por el cambio climático y la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El hidrógeno verde ha atraído importantes inversiones en los últimos años debido a su potencial como fuente de energía limpia y sostenible. Las pilas de combustible juegan un papel crucial en este escenario, ya que son dispositivos de uso final que convierten la energía almacenada en hidrógeno en electricidad, asegurando que la energía generada sea completamente limpia y libre de emisiones, contribuyendo a la descarbonización del sector energético. Uno de los principales componentes de las pilas de combustible con membranas de intercambio de protones (PEMFCs) es el electrolito, siendo la membrana Nafion® la más utilizada comercialmente, un polímero derivado del petróleo y de elevado coste. El biopolímero de quitosano se ha convertido en objeto de varios estudios en los últimos años para esta aplicación debido principalmente a sus buenas propiedades estructurales y formadoras de membranas, así como a su alta capacidad de retención de agua y bajo costo. En este sentido, el presente trabajo tuvo como objetivo preparar membranas a partir de una mezcla de Nafion® (N) y quitosano (QT) en las proporciones 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:3. Las membranas fueron preparadas por el método de conformación por evaporación del solvente. Las propiedades físicas y estructurales de las membranas N/QT se investigaron utilizando un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier, un microscopio electrónico de barrido y un analizador termogravimétrico. Además, también se midieron la absorción de agua, la capacidad de intercambio iónico (IEC), la conductividad de protones y el rendimiento electroquímico de estas membranas. Las mezclas con mayores proporciones de Nafion® en relación con el quitosano superan el límite de miscibilidad entre ellos, incluso en rangos de dilución superiores, impidiendo la formación de membranas. La capacidad de absorción de agua de las membranas N/QT aumentó con el aumento de la relación QT. Por el contrario, se observó una disminución en la capacidad de intercambio iónico al aumentar la concentración de este polímero. La conductividad de las membranas analizadas demostró ser dependiente de la temperatura de operación de la celda. Las membranas N/QT 1:2 y 1:3 exhibieron conductividades de $3,8$ y $4,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente. Si bien la conductividad que presentan las mezclas es expresiva en comparación con lo encontrado en otros estudios, estos valores de conductividad aún son bajos en comparación con Nafion®.

Palabras clave: PEMFC; membrana electrolítica de polímero; quitosano; Nafion.

ABSTRACT

Demand for clean energy sources has increased in recent years due to growing concerns about climate change and the need to reduce greenhouse gas emissions. Green hydrogen has attracted significant investment in recent years due to its potential as a clean and sustainable energy source. Fuel Cells (FCs) play a crucial role in this scenario, as they are end-use devices that convert the energy stored in hydrogen into electricity, ensuring that the energy generated is completely clean and free of emissions, contributing to the decarbonization of the energy sector. One of the main components of FCs with proton exchange membranes (PEMFCs) is the electrolyte, with the Nafion® membrane being the most commercially used, a polymer derived from petroleum and of high cost. The chitosan biopolymer has become the object of several studies in recent years for this application mainly because of its good structural and membrane-forming properties, as well as its high water retention capacity and low cost. In this sense, the present work aimed to prepare membranes from the mixture of Nafion® (N) and chitosan (QT) in the proportions of 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:3. Membranes were prepared by the method of conformation by solvent evaporation. The physical and structural properties of N/QT membranes were investigated using Fourier Transform Infrared spectrophotometer, scanning electron microscope and thermogravimetric analyzer. Furthermore, water absorption, ion exchange capacity (IEC), proton conductivity and electrochemical performance of such membranes were also measured. Mixtures with higher proportions of Nafion® compared to chitosan exceed the miscibility limit between them, even in higher dilution ranges, preventing the formation of membranes. The water absorption capacity of N/QT membranes was increased with increasing QT ratio. In contrast, a decrease in ion exchange capacity was observed with increasing concentration of this polymer. The conductivity of the analyzed membranes proved to be dependent on the operating temperature of the cell. N/QT 1:2 and 1:3 membranes exhibited conductivities of 3.8 and $4.0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, respectively. Despite the conductivity presented by the blends being expressive in comparison with what was found in other works, these conductivity values are still low when compared to Nafion®.

Key words: PEMFC; polymer electrolyte membrane; chitosan; Nafion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Princípios básicos de operação de uma PEMFC	19
Figura 2 – Exemplo de curva de polarização de uma PEMFC.	25
Figura 3 – Componentes de uma PEMFC.....	26
Figura 4 – Estrutura química do Nafion®	30
Figura 5 – Representação estrutural das unidades monoméricas desacetilada e acetilada da quitosana, respectivamente.	32
Figura 6 – Representação esquemática do transporte protônico em membrana de Nafion® hidratada.	36
Figura 7 – Mecanismo de condução protônica na quitosana reticulada com H ₂ SO ₄	37
Figura 8 – Fluxograma dos processos envolvidos na obtenção das membranas	42
Figura 9 – Moldes de PTFE para moldagem das membranas com regulagem de nível	44
Figura 10 – Mistura das blendas a) N/QT 2:1 e b) N/QT 3:1	49
Figura 11 – Conformação por evaporação de solvente das blendas a) N/QT 2:1 e b) N/QT 3:1.....	51
Figura 12 – Conformação por evaporação de solvente das blendas a) N/QT 1:1, b) N/QT 2:1 e c) N/QT 3:1.	51
Figura 13 – Espectros de infravermelho das membranas e representação das estruturas químicas do Nafion® e da quitosana.....	52
Figura 14 – Imagens por MEV da superfície das membranas em que a) N/QT 1:1; b) N/QT 1:2 e c) N/QT 1:3.	54
Figura 15 – Imagens por MEV da seção transversal das membranas sendo a linha a) N/QT 1:1; b) N/QT 1:2 e c) N/QT 1:3	55
Figura 16 – Termograma da membrana de Nafion	56
Figura 17 – Termograma da membrana QT	57
Figura 18 – Termograma das membranas a) N/QT 1:1; b) N/QT 1:2 e c) N/QT 1:3.	57
Figura 19 – Absorção de água das membranas de Nafion®, Quitosana e suas blendas	59
Figura 20 – Valores das IECs das membranas	60
Figura 21 – Curvas de polarização da membrana N/QT 1:2.	61
Figura 22 – Curvas de polarização da membrana N/QT 1:3.	62
Figura 23 – Diagrama de Nyquist da membrana N/QT 1:2.....	64

Figura 24 – Diagrama de Nyquist da membrana N/QT 1:3.....	64
Figura 25 – Comparação da condutividade em função da temperatura das membranas.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação e características das Células a Combustíveis.....	22
Tabela 2 – Classificação, estrutura, propriedades físicas e desempenho dos diferentes materiais poliméricos para PEMFC.	28
Tabela 3 – Identificação e composição das membranas	43
Tabela 4 – Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima, e densidade da potência máxima em função da temperatura da membrana N/QT 1:2.	62
Tabela 5 – Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima, e densidade da potência máxima em função da temperatura da membrana N/QT 1:3.	63
Tabela 6 – Espessura, condutividade protônica e IEC das membranas	65

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔM	Variação da massa
AFC	Célula a Combustível Alcalina
CaC	Célula a Combustível
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DMFC	Célula a Combustível de Metanol Direto
DRX	Difração de Raio X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FCV	Veículos de Célula a Combustível
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GDE	Eletrodo de Difusão de Gás
GDL	Camada de Difusão de Gás
IEC	Capacidade de Troca Iônica
KOH	Hidróxido de Potássio
M	Molar = mol.L ⁻¹
MCFC	Célula a Combustível de Carbonato Fundido
MEA	Conjunto eletrodo/membrana
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N	Nafion®
PAFC	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
PEM	Membrana Polimérica Trocadora de Prótons
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons
Pt	Platina
PTFE	Poli-tetra-flúor-etileno ou Teflon
OCP	Open Circuit Potencial, sigla em inglês para Potencial de Circuito Aberto
QT	Quitosana
ROH	Reação de Oxidação do Hidrogênio
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
SOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido
SPE	Eletrólito Polimérico Sólido
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	19
2.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	21
2.2.1 Desempenho PEMFCs	24
2.2.2 Componentes da PEMFC	26
2.3 MEMBRANA POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS.....	27
2.3.1 Tipos de membranas poliméricas	28
2.3.2 Nafion®.....	29
2.3.3 Quitosana	31
2.3.4 Mecanismos de condução de prótons	35
2.3.5 Blendas Poliméricas	37
3. OBJETIVOS	41
3.1 OBJETIVO GERAL	41
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS	42
4.1.1 Preparo e mistura das soluções Nafion®/QT	43
4.1.2 Moldagem e secagem das membranas.....	43
4.1.3 Reticulação.....	44
4.1.4 Estiramento e secagem	44
4.1.5 Tratamento membrana de Nafion®	45
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	45
4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).45	
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	46
4.2.4 Absorção de Água	46
4.2.5 Capacidade de troca iônica (IEC).....	47
4.2.6 Espessura.....	47
4.2.7 Testes de desempenho em Células a Combustível	47
4.2.8 Condutividade protônica	48

5. RESULTADOS E DICUSSÕES	49
5.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS	49
5.1.1 Preparo e mistura das soluções de N/QT	49
5.1.2 Moldagem e secagem das membranas	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	52
5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	52
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
5.2.3 Análise Termogravimétrica	56
5.2.4 Absorção de Água	58
5.2.5 Capacidade de Troca Iônica	60
5.2.6 Testes de desempenho em Células a Combustível	61
5.2.7 Condutividade protônica	63
6. CONCLUSÕES	67
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, há uma cobrança mundial em relação ao esgotamento dos recursos naturais e ao deterioramento das condições ambientais, principalmente pelos tipos de fontes de energia utilizados. Nesse sentido, é cada vez maior a busca por novas tecnologias para a produção de energia que, atualmente, é predominantemente dependente de jazidas de combustíveis fósseis (IRENA, 2018). Além de não serem renováveis, contaminam a atmosfera com dióxido de carbono, provocando o efeito estufa e contribuindo para o aquecimento global. Do viés econômico, é um fator significativo quando se considera que poucas são as regiões do mundo que possuem jazidas de combustíveis e seu preço é instável devido às inseguranças políticas, religiosas, econômicas e sociais (IRENA, 2018).

Diante deste contexto, com as preocupações que envolvem a sustentabilidade ambiental, faz-se necessário um tipo de energia confiável, renovável e menos poluente. O uso eficiente dos recursos naturais e renováveis requer desenvolver soluções que busquem atender às necessidades do homem ao mesmo tempo em que valorizam o ambiente em que está inserido.

Em meio às buscas voltadas para uma geração de energia mais eficiente destacam-se as células a combustível (CaCs). As CaCs são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica (VILLULLAS, TICIANELLI e GONZALEZ, 2002) e que, dentre as diferentes tecnologias, podem ser aplicadas em residências, comércios e indústrias, inclusive pode gerar energia para substituir motor de combustão interna.

A primeira célula a combustível de que se tem conhecimento foi construída em 1801 por Humphrey Davy, que realizou estudos em eletroquímica usando carbono (C) e ácido nítrico (HNO_3). Entretanto, apenas em 1839, por meio do cientista e advogado Sr. William Robert Grove, que os estudos com CaCs realmente se iniciaram. Chamada na época de “Célula de Grove”, ele usava um eletrodo de platina imerso em ácido nítrico e um eletrodo de zinco imerso em sulfato de zinco para gerar uma corrente de 12 amperes e uma tensão de 1.8 volts (VARGAS, CHIBA, *et al.*, 16-18 de maio, 2006).

Dos vários tipos existentes, a CaC com membrana polimérica de troca de prótons (PEMFC) é a mais utilizada atualmente. Devido à simplicidade de

operação, têm sido estudadas principalmente para aplicação em automóveis movidos a hidrogênio, promovendo benefícios ambientais e reduzindo a emissão de CO₂ (WANG, RUIZ DIAZ, *et al.*, 2020).

A PEMFC tem seu desempenho diretamente ligado à membrana polimérica, responsável pelo transporte protônico. A membrana polimérica mais usada na aplicação comercial hoje é a Nafion®, um copolímero perfluorado, derivado do petróleo, produzido pela DuPont. Dentre os problemas apresentados por este componente, destacam-se a sua baixa condutividade protônica em baixas porcentagens de umidade, degradação em temperaturas acima de 100°C e seu elevado custo (OGUNGBEMI, IJAODOLA, *et al.*, 2019).

Na tentativa de contornar estas desvantagens muitos pesquisadores modificaram a composição das membranas perfluoradas (IBRAHIM, *et al.*, 2020; CUI, *et al.*, 2007; PRYKHODKO, *et al.*, 2020). Para modificar as propriedades das PEMs, muitas estratégias foram propostas para superar essas imperfeições, incluindo modificação química de polímeros à base de ácido perfluorossulfônico, sua mistura com outros polímeros e inclusão de nano partículas inorgânicas em matrizes poliméricas para desenvolver compósitos. Neste sentido, diversos estudos podem ser encontrados utilizando a quitosana (QT), exibindo cenários promissores em que buscaram avaliar as condições ideais para o desenvolvimento de uma membrana polimérica para uso em células a combustíveis (ROSLI, *et al.*, 2020 e MA e SAHAI, 2013).

Na busca por uma membrana ideal para a CaC, este trabalho tem como objetivo preparar membranas a partir de blendas poliméricas de Nafion® e quitosana nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3, pelo método conformação por evaporação de solvente (*casting*). Estas membranas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X, análise termogravimétrica, absorção de água, capacidade de troca iônica e condutividade protônica. Também foi avaliado o desempenho das blendas em bancada de teste de Célula a Combustível e comparado às membranas de Nafion® e quitosana.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Por causa dos efeitos ambientais prejudiciais provenientes da utilização de energia com base em combustíveis fósseis, sistemas integrados de geração de energia a partir de fontes renováveis devem ser incentivados para a produção de energia limpa. Energia limpa é definida como a energia proveniente de fontes de energia que produzem pouca ou nenhuma emissão de gases de efeito estufa ou outros poluentes durante sua produção e uso. Fontes de energia renováveis, como: solar, eólica, geotérmica, energia das marés e das ondas, além da biomassa são considerados candidatos potenciais para substituir os combustíveis fósseis em relação ao fornecimento de energia em um futuro próximo (IRENA, 2018). Apesar de ser chamado como fonte de energia, o hidrogênio é um vetor energético, pois necessita de uma fonte de energia para ser produzido. No entanto, é uma forma eficiente de armazenar energia, sendo considerado a principal ferramenta na transição energética.

Dependendo da região geográfica e riquezas naturais, algumas fontes de energia renováveis como a eólica e a solar podem estar disponíveis em abundância e sua utilização requer o desenvolvimento de dispositivos eficientes de conversão e armazenamento dessa energia. Assim, é possível reduzir ou eliminar ainda mais os impactos ambientais gerados por questões energéticas. Este cenário tem favorecido o amadurecimento da chamada “economia do hidrogênio”, na qual se insere o conceito do sistema de conversão de energia conhecido por Célula a Combustível (CaC).

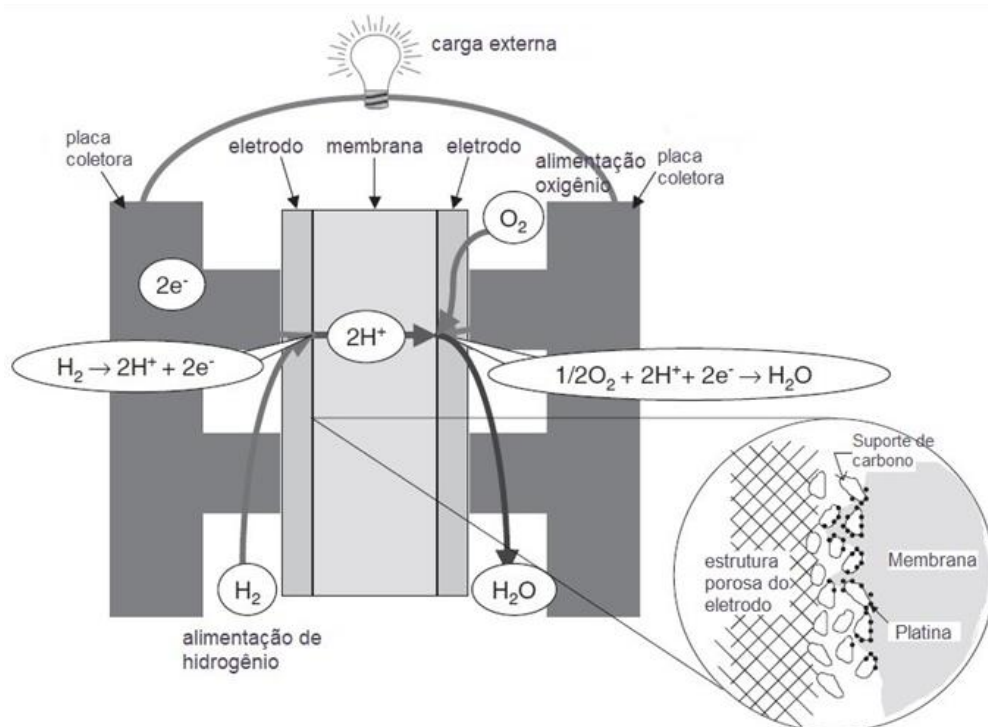
Ao reagir hidrogênio com oxigênio na CaC gera-se energia elétrica, calor e água, consistindo numa maneira de se obter energia com baixa emissão de poluentes e alta eficiência em relação ao combustível, podendo levar esta tecnologia a ter um lugar de destaque no planejamento econômico da matriz energética mundial. Em complemento ao sistema, tem-se a busca por soluções técnicas e econômicas para produção, armazenamento e utilização do hidrogênio, que é o principal combustível das células, o qual agrega diversas áreas do conhecimento (OLIVEIRA, 2014).

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A Célula a Combustível é conceituada como sendo um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química fornecida por um combustível e por um oxidante em energia elétrica, calor e água. Este calor é uma energia térmica passível de ser empregada para diversas finalidades, inclusive aumentando a eficiência do sistema por meio da cogeração (VARGAS, CHIBA, *et al.*, 16-18 de maio, 2006).

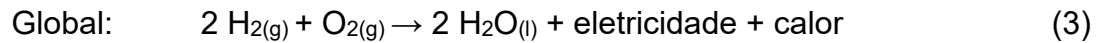
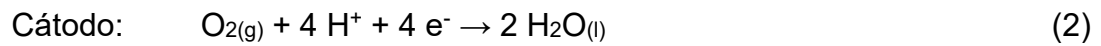
O princípio de funcionamento de uma célula a combustível unitária consiste em dois compartimentos com um eletrodo cada um (cátodo e ânodo), separados por um eletrólito. No compartimento anódico da CaC ocorre a oxidação do combustível, e os elétrons produzidos são enviados ao compartimento catódico, através de uma ligação elétrica externa, onde participam da redução do agente oxidante (geralmente oxigênio do ar). Separando os compartimentos, o eletrólito (condutor iônico) tem como finalidade fazer a condutividade de prótons do ânodo (quando o combustível utilizado for H₂ ou álcool) para o cátodo para que seja possível completar a reação redox e ter como um dos produtos a água. Um diagrama esquemático da configuração da célula e princípios operacionais básicos é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Princípios básicos de operação de uma PEMFC



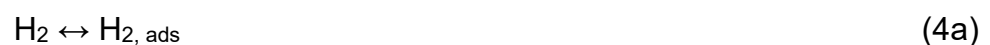
Fonte: (BARBIR, 2013)

As reações eletroquímicas ocorrem simultaneamente em ambos os lados da membrana – o ânodo e o cátodo – e acontecem na superfície do catalisador na interface entre o eletrodo e a membrana. As reações básicas deste tipo de célula a combustível são as seguintes:



As reações anódica (1) e catódica (2) representam, de uma maneira geral, a ruptura das ligações químicas de dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio respectivamente. O hidrogênio, que é alimentado pelo lado do ânodo, se decompõe em seus constituintes primários – prótons e elétrons. Os prótons permeiam através da membrana, enquanto os elétrons são conduzidos para o lado catódico, por meio de coletores de corrente e através de um circuito externo onde realizam um trabalho útil. Na região da interface entre a membrana e o eletrodo catódico, esses elétrons provenientes do ânodo se encontram com os prótons que passaram pela membrana e o oxigênio que é alimentado naquele lado da célula.

A ruptura das moléculas diatômicas H_2 e O_2 requer uma energia de ativação da mesma ordem de grandeza de suas energias de formação, quando as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa. Em células a combustível, entretanto, ambas as reações são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo. Nas células de baixa temperatura de operação, geralmente utiliza-se platina como catalisador tanto na reação anódica como na catódica. A platina é dispersa, aleatoriamente, em partículas nanométricas na superfície interna de carvão ativo. O efeito catalítico no ânodo resume-se na ruptura por adsorção química da molécula de H_2 , enquanto no cátodo somente no enfraquecimento da ligação oxigênio/oxigênio, também por adsorção química da molécula de O_2 (WENDT, GOTZ e LINARDI, 2000). As etapas (4a) (4b) e (4c) descrevem a decomposição eletroquímica do hidrogênio.



As etapas envolvidas na redução do oxigênio são significativamente

mais complicadas, tendo a formação de peróxido de hidrogênio como produto intermediário, e são mostradas a seguir:



A água é formada na reação eletroquímica e então empurrada para fora da célula com excesso de fluxo de oxigênio.

Uma vantagem do uso das células a combustível está em sua alta eficiência e na ausência de emissão de poluentes quando se utiliza como combustível o hidrogênio em seu estado puro. Possui uma operação silenciosa, sem ruídos ou vibrações, além de uma gama diversificada de aplicações em geração de energia portátil, estacionária ou em transporte (TRINDADE, 2015).

As células a combustível são diferenciadas de acordo com o tipo de eletrólito usado. Este influencia suas condições de operação, na carga necessária para seu funcionamento, no combustível utilizado, no tempo de início de operação e na sua aplicação. Existem diversos tipos de eletrólitos para as células, podendo estar nos estados sólido ou líquido. Dependendo de suas características e propriedades, os eletrólitos funcionam em altas ou baixas temperaturas. CaCs que operam em condições de baixa temperatura requerem um catalisador para acelerar a reação química (ABDELKAREEM, ALLAGUI, *et al.*, 2019). O catalisador idealmente usado para CaCs de baixa temperatura é a platina (Pt), que contribui significativamente para o aumento do seu custo. Células de alta temperatura não requerem Pt para acelerar a reação. Uma gama de combustíveis pode ser usada para CaCs, incluindo gases como hidrogênio e líquidos como metanol e etanol (ABDELKAREEM, *et al.*, 2020 e GHOURI, *et al.*, 2020).

2.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Como citado anteriormente, as CaCs são usualmente classificadas pelo eletrólito empregado, uma vez que este determina a temperatura de operação e o tipo de configuração da célula. Uma exceção a essa classificação é a Célula a Combustível com Metanol Direto (DMFC), na qual o ânodo é alimentado diretamente

com metanol (VIELSTICH, 2003). Outra classificação que pode ser feita está atrelada à temperatura de operação. Podendo haver dispositivos de temperatura baixa, intermediária e alta. Células a Combustível de baixa temperatura são aquelas que operam abaixo de 250°C. Como as células alcalina (AFC), a de membrana polimérica (PEMFC), a de metanol direto (DMFC) e a de ácido fosfórico (PAFC). As células a combustível de temperaturas intermediária e alta operam aproximadamente a 500 e 1000 °C, respectivamente, e pelo menos dois tipos diferentes têm sido desenvolvidos: a Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC) e a Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) (WILLIAMS, 2002; VILLULLAS, *et al.*, 2002 e MCINTOSH & GORTE, 2004).

O interesse nas CaCs como uma ferramenta promissora de conversão de energia direta de alta eficiência atraiu muitos trabalhos de pesquisa, desenvolvendo assim uma série de tipos e combinações de células. Por consequência, é essencial comparar os diferentes aspectos destas células, enfatizando suas vantagens e desvantagens. A Tabela 1 resume os vários pontos das diferentes CaCs, explicando suas características, vantagens e desvantagens.

Tabela 1 - Classificação e características das Células a Combustíveis

Tipo de CaC	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Camada catalítica	Pt ou ligas de Ni	Pt	Pt/Ru (1:1)	Pt	Ni ou ligas baseadas em Ni (metais de transição)	
Membrana/ eletrólito	KOH	Nafion®	Nafion®	Ácido Fosfórico	Carbonato de K ou de Li	Zircônia estabilizada com ítrio (YSZ)
Combustível	H ₂	H ₂	Metanol	H ₂	H ₂ /CO/CH ₄	
Temperatura de operação (°C)	65 – 220	60 – 80	60 – 120	160 – 220	500 – 800	500 – 1000

Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilidade de substituição da Pt • Mais barato • Alta atividade • Tempo de inicialização curto • Gerenciamento de calor simples • Pode tolerar uma quantidade muito pequena de CO • Cinética rápida 	<ul style="list-style-type: none"> • Sem emissões de CO₂ • Ampla faixa de potência • Fácil escalonamento • Tempo de inicialização curto • Alta densidade de potência 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo tempo de inicialização • Alta densidade de energia • O metanol é fácil de obter e armazenar • Resistente ao envenenamento por CO • O metanol é barato 	<ul style="list-style-type: none"> • Pode tolerar 1–2% de CO • Mais barato devido ao menor uso de Pt • Capacidade de ser usado em sistemas CHP • Alta estabilidade • Baixa pressão de vapor • Maior tolerância ao CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência • Variedade de combustível • Utilizável com turbinas a gás • Barato • Alta atividade • Suporta reforma interna
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Intolerância ao CO₂ • Requer O₂ puro 	<ul style="list-style-type: none"> • Cinética lenta de oxigênio • Gestão de calor e água • Envenenamento por CO • Requer H₂ de alta pureza 	<ul style="list-style-type: none"> • Cruzamento de combustível • Caro (usando Ru e Pt) • Intoxicação por catodo • O metanol é tóxico e altamente inflamável 	<ul style="list-style-type: none"> • Longo tempo de inicialização • Limitação na seleção de materiais • Baixa condutividade iônica da membrana • Baixa densidade de potência • Intolerante a CO 	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosão de hardware • Baixa densidade de potência • Dissolução do cátodo • Longo tempo de inicialização • Limitação na seleção de materiais • Eletrólito líquido difícil de manusear
Aplicações	<ul style="list-style-type: none"> • Submarinos • Militar • Nave espacial • Energia de reserva 	<ul style="list-style-type: none"> • Energia de reserva • Potência portátil • Pequena geração distribuída • Transporte 	Dispositivos eletrônicos (laptops e telefones)	Geração distribuída	<ul style="list-style-type: none"> • Energia auxiliar • Utilidade elétrica • Grande geração distribuída

^aC= cell; S= stack
2012).

Fonte: Adaptado de (MEKHILEF, SAIDUR e SAFARI,

Dentre as Células a Combustível, as do tipo PEM atraem grande interesse por apresentarem elevada potência, operarem em baixa temperatura, praticidade em seu funcionamento, que faz com que possam ser facilmente transportadas, podendo ser utilizadas tanto em unidades estacionárias quanto em uso móvel (TRINDADE, 2015). Além disso, se os chamados vetores de energia, usados em CaCs, forem gerados por processos eletroquímicos utilizando fontes de energia

elétrica renováveis, o ciclo de dióxido de carbono resultante será nulo.

Dentre as limitações que as PEMFCs apresentam podemos citar a cinética de redução de oxigênio lenta, gerenciamento deficiente água, temperatura de operação limitada, envenenamento por CO e a necessidade de hidrogênio de alta pureza como combustível (MOHAMMED, *et al.*, 2019 e LI, *et al.*, 2003). Apesar disso, a PEMFC é uma candidata promissora que pode substituir os motores a gasolina em aplicações veiculares e de aviação (BAROUTAJI, WILBERFORCE, *et al.*, 2019).

As principais aplicações das células a combustível tipo PEM concentram-se em transporte, geração de energia distribuída/estacionária e portátil. Vários veículos de célula a combustível (FCV, sigla em inglês para *Fuel Cell Vehicles*) foram desenvolvidos e demonstrados, como exemplo temos Honda Clarity, Toyota Mirai, GM ZH2 e Hyundai Tucson FCV (SATYAPAL, 2018). Para sistemas de energia distribuída, a aplicação de PEMFCs concentra-se principalmente em demandas de energia de pequena escala (50–250 kW para uso descentralizado ou <10 kW para residências) (WANG, CHEN, *et al.*, 2011). Os primeiros projetos consideravam células a combustível para fornecimento de energia residencial, nas quais o calor residual das CaCs poderia ser utilizado para uso doméstico, aumentando significativamente a eficiência geral. Outra área promissora é a eletrônica portátil, em que visa atender à demanda de energia em rápido crescimento de dispositivos elétricos portáteis, como laptops, telefones celulares e dispositivos militares de rádio/comunicação (WANG, RUIZ DIAZ, *et al.*, 2020).

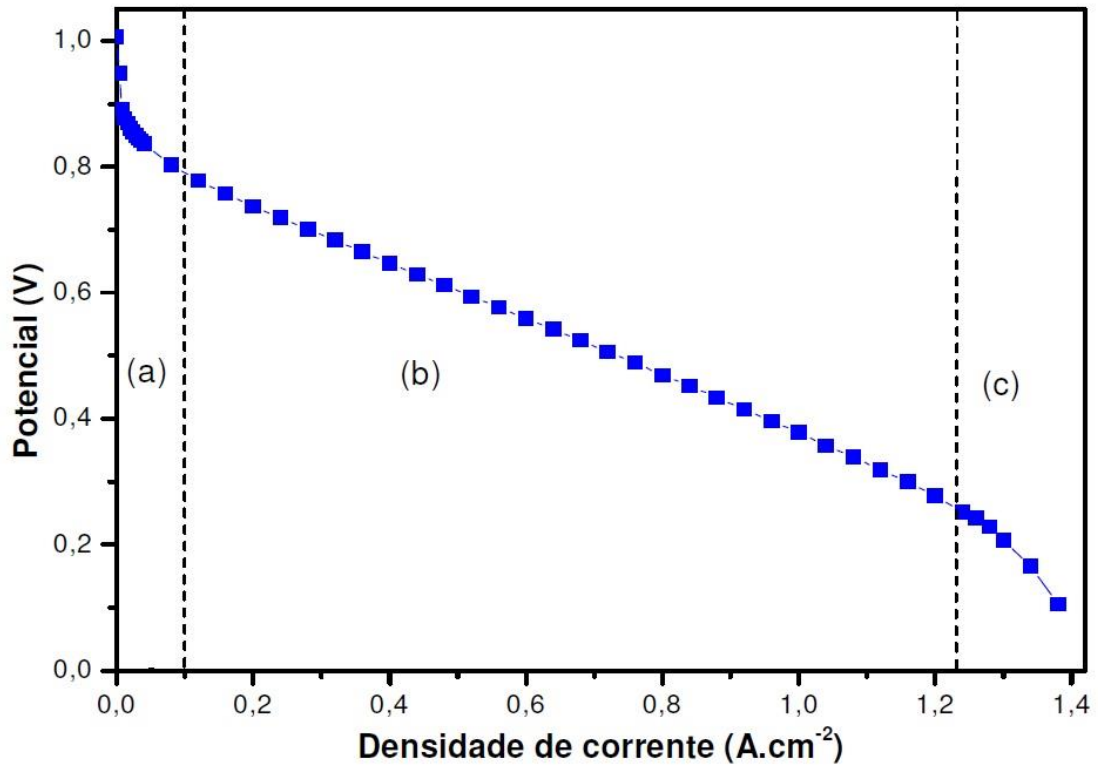
2.2.1 Desempenho PEMFCs

A corrente elétrica gerada na célula do tipo PEMFC é mantida pelo fluxo constante dos gases que alimentam o sistema. No entanto, com o fluxo de gás e escoamento de cargas elétricas pelo sistema podem ocorrer perdas de potencial, que são barreiras energéticas para que ocorram as reações eletroquímicas. A forma de mensurar essa perda de potencial é avaliar a polarização da CaC, que nada mais é do que o afastamento do potencial elétrico do eletrodo da Célula, do potencial de equilíbrio. (OLIVEIRA, 2014).

A curva de polarização de uma CaC é determinada pela soma dos diferentes sobrepotenciais que podem ser encontrados neste sistema, relacionados a

aspectos operacionais como temperatura, pressão e composição dos gases. A Figura 2 apresenta um gráfico típico da relação do potencial elétrico com a densidade de corrente de uma PEMFC.

Figura 2 – Exemplo de curva de polarização de uma PEMFC.



Fonte: (ANDREA, 2013)

Estas medidas de curva de polarização são muito usadas na avaliação de desempenho das células a combustíveis. Em baixas densidades de corrente, representada na região (a) da Figura 2, a polarização por ativação é predominante, resultado da energia inicial requerida para o início da reação. As perdas por ativação no ânodo podem ser consideradas desprezíveis para alimentação com hidrogênio puro, pois a Reação de Oxidação do Hidrogênio (ROH) no ânodo é muito mais rápida que a Reação de Redução do Oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo, sendo atrelada a esta última as principais perdas por ativação (ANDREA, 2013).

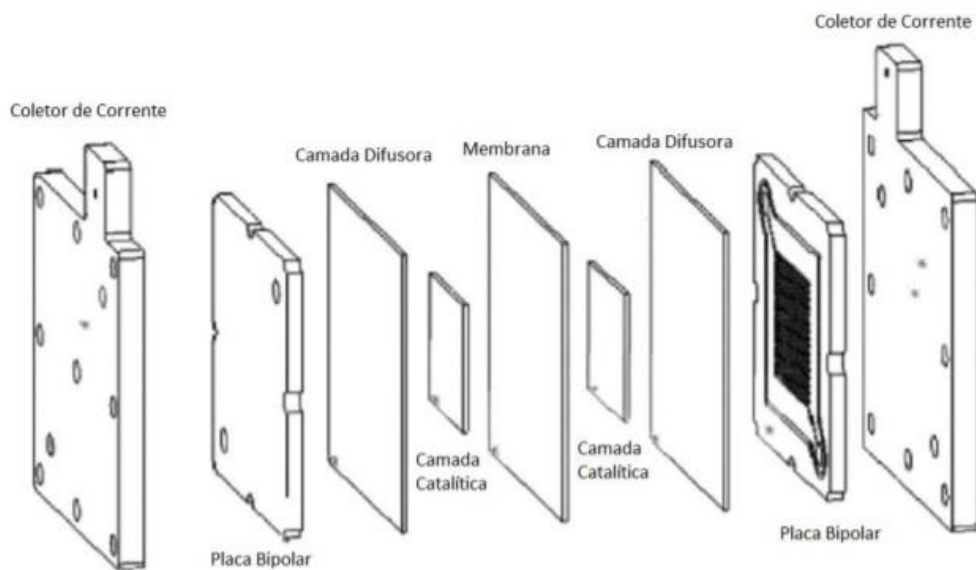
A polarização por queda ôhmica abrange a maior parte da curva de polarização, representada na Figura 2, região (b). Essa região da curva corresponde às densidades de corrente intermediárias e está relacionada à resistência ôhmica dos componentes da célula a combustível, especialmente à resistência ao transporte dos íons de hidrogênio (H⁺) pela membrana, ao transporte de elétrons pelas placas condutoras e pelo circuito externo (OLIVEIRA, 2014).

Em valores mais altos de densidade de corrente, conforme apresentado na região (c) da Figura 2, a polarização por difusão (ou por transferência de massa) torna-se mais evidente e é caracterizada pela resistência à difusão das espécies envolvidas na reação até a interface do eletrodo. Neste caso, o processo eletroquímico, ou seja, a velocidade da reação é determinada pela chegada da espécie reagente à superfície ativa do eletrodo. Ocorre essencialmente em razão do consumo de H_2 e/ou O_2 ser mais rápido do que seu fornecimento (OLIVEIRA, 2014).

2.2.2 Componentes da PEMFC

Estruturalmente, as células a combustível do tipo PEM geralmente são compostas por dois eletrodos de difusão gasosa (GDE), um para o ânodo e outro para o cátodo, separados por um eletrólito polimérico (membrana condutora de prótons), sendo esse conjunto membrana/eletrólito (MEA), o principal componente para o funcionamento desse tipo de CaC. O MEA está disposto entre placas com canais de fluxo de gás (geralmente compostas de grafite ou de compósito à base de carbono), juntas de vedação (geralmente Teflon) e placas coletoras de corrente (placas metálicas condutoras de elétrons) (TRINDADE, 2015), como é mostrado esquematicamente na Figura 3.

Figura 3 – Componentes de uma PEMFC



Fonte: (FERNG e SU, 2007)

O GDE é uma camada porosa com uma superfície hidrofóbica onde

ocorrem as reações eletroquímicas. Cada GDE é composto por duas camadas: camada catalisadora, onde está disperso o catalisador, e camada difusora de gases (GDL). A preparação da camada catalisadora tem como função potencializar a interface gás-líquido-sólido, aumentando consideravelmente a velocidade dos processos nos eletrodos. No atual estado da arte, o principal metal nobre utilizado como catalisador para a reação com hidrogênio é a platina. Todavia, por ser um material escasso e de alto valor agregado, um material de suporte condutor eletrônico é utilizado para fixar a Pt na forma de nano partículas, visando maximizar a superfície de contato ativa do catalisador (OLIVEIRA, 2014).

Uma camada de difusão de gás é uma camada porosa que fica entre a camada de catalisador e as placas bipolares e fornece um caminho para os gases reagentes dos canais de fluxo deslocarem-se para a camada de catalisador, bem como a água do produto da camada de catalisador ser removida para o canal de fluxo. Ela fornece suporte mecânico ao MEA, e sua condutividade química e térmica ajuda a completar o circuito elétrico, além de remover o calor produzido no sistema (KHOSHKROODI, 2010).

No coração de uma célula a combustível tipo PEM está uma membrana polimérica que possui algumas capacidades únicas. Para ser aplicada a CaCs, precisa atender requisitos como alta condutividade de prótons, alta estabilidade química e térmica, boas propriedades mecânicas, baixo arrasto da água, baixa permeabilidade ao gás e baixo custo (KHOSHKROODI, 2010). Por ser o objeto de estudo do presente trabalho, nos próximos tópicos serão discutidas as funções e funcionamento da membrana.

2.3 MEMBRANA POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS

Um polímero aplicado como eletrólito condutor de prótons é um material que funciona como uma membrana seletiva de íons, impermeável aos gases reagentes, e que separa os eletrodos. As PEMs geralmente apresentam em sua estrutura grupos sulfônicos, fosfônicos ou amina, sendo estes grupos os principais responsáveis pelo processo de condução de prótons (VICENTINI, 2009). Para melhor compreensão dos mecanismos de funcionamento de uma membrana polimérica será descrito a estrutura e modelos de funcionamento da Nafion®.

2.3.1 Tipos de membranas poliméricas

A Tabela 2 compara a estrutura, propriedades físicas e o desempenho dos diferentes tipos de membranas usadas para células a combustível. Em geral, os tipos de materiais usados em membranas poliméricas podem ser classificados em cinco grandes grupos: ionômeros perfluorados, polímeros parcialmente perfluorados, hidrocarbonetos não fluorados, membranas não fluoradas com cadeia aromática e blends ácido-base.

Tabela 2 – Classificação, estrutura, propriedades físicas e desempenho dos diferentes materiais poliméricos para PEMFC.

Categoria	Estrutura	Propriedades Físicas	Desempenho
Membranas Perfluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • Estruturas fluoradas como o Teflon (PTFE) • Cadeia lateral de fluorcarbono • Agrupamentos iônicos constituídos de íons de ácido sulfônico ligado às cadeias laterais 	<ul style="list-style-type: none"> • Estáveis tanto em ambientes redutores como oxidativos 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistentes até 60.000 h de trabalho • A condutividade de prótons em membranas umidificadas é de $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ • A resistência é de $0,05 \Omega.\text{cm}^{-2}$ para membranas de 100 μm com perdas de potencial de 50 mV a 1 A.cm^{-2}
Membranas parcialmente fluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • Base de fluorcarbono • Hidrocarbonetos ou cadeias laterais aromáticas enxertadas na estrutura, a qual pode ser modificada 	<ul style="list-style-type: none"> • As membranas são relativamente fortes em comparação com as perfluoradas, porém degradam-se rápido 	<ul style="list-style-type: none"> • Menos duráveis que as perfluoradas • Baixa performance
Membranas de hidrocarbonetos não fluorados	<ul style="list-style-type: none"> • Base de hidrocarboneto, tipicamente modificada por grupos polares 	<ul style="list-style-type: none"> • As membranas possuem boa resistência mecânica • Baixa estabilidade química e térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Maus condutores de prótons • Apresentam baixa durabilidade em função do inchamento devido à incorporação de grupos polares na matriz polimérica
Membranas não fluoradas com cadeia aromática	<ul style="list-style-type: none"> • Base aromática modificada com grupos de ácido sulfônico/polares 	<ul style="list-style-type: none"> • Boa resistência mecânica • Quimicamente e termicamente estável mesmo em altas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> • Boa absorção de água • Condutividade de prótons relativamente elevada

Membranas de blendas ácido-base	<ul style="list-style-type: none"> • Incorporação de componente ácido, em uma base de polímero alcalino 	<ul style="list-style-type: none"> • Estáveis em ambientes oxidantes, redutores e ácidos • Alta estabilidade térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Boa estabilidade dimensional • Condutividade de prótons comparáveis a da Nafion®
---------------------------------	--	--	---

Fonte: Adaptado de (SMITHA, SRIDHAR e & KHAN, 2005)

A durabilidade da membrana polimérica é um fator crucial que afeta a vida útil da CaC. Os requisitos da indústria para a durabilidade das células de combustível automotivas é de 5000 h, com uma queda de desempenho de não mais que 10% (U.S.DRIVE, 2013). Nafion® é a única membrana relatada a atingir esse requisito. Entretanto, em temperaturas elevadas (>90 °C), a durabilidade é ainda mais reduzida devido à desidratação da membrana e a queda subsequente na condutividade do próton. A operação em temperaturas mais altas é desejável, pois permite uma cinética de reação mais rápida e um gerenciamento mais simples de água e calor (CHANDAN, HATTENBERGER, *et al.*, 2013).

Dentre as classes de polímeros apresentados na Tabela 2, os mais promissores com base em suas propriedades físico-químicas, são os ionômeros perfluorados, entre os quais se destaca o Nafion®, um polímero à base de perfluorcarbono que contém resíduos de ácido sulfônico. Nafion® é um material comercial e recebeu o estudo mais extenso de todas as membranas de PEMFCs, devido a resultados positivos neste sistema (WHITTINGHAM, 2004).

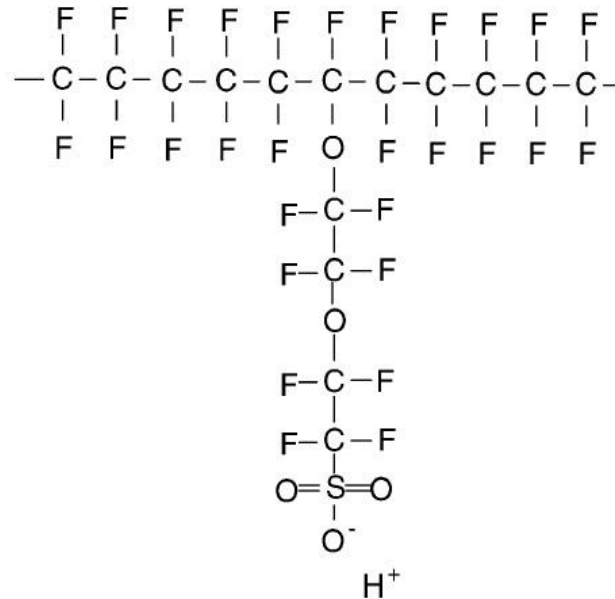
2.3.2 Nafion®

O Nafion® é um ionômero obtido através da copolimerização do vinil éter perfluorado e foi introduzido pela DuPont em meados da década de 1960 com o objetivo de ser utilizado como eletrólito na indústria de Cloro/Soda. Entretanto, devido às suas propriedades de condução iônica e estabilidade tanto em meio oxidante quanto em meio redutor, sua utilização tem sido estendida e aplicada em células PEM (MAURITZ e MOORE, 2004).

Nafion® é um polímero que apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, cuja composição da cadeia principal é semelhante ao poli-tetra-flúor-carbono (PTFE ou Teflon®). Como ilustrado na Figura 4, possui organização parcialmente cristalina, responsável pela estabilidade morfológica do polímero. Junto

à cadeia principal, composta por radicais difluorocarbênio (CF_2), encontram-se ligados cadeias laterais de perfluoroeter (CFOCF_2) com cadeias terminais de ácido sulfônico (SO_2OH), os quais são responsáveis pela característica hidrofílica e, conseqüentemente, pela hidratação e mobilidade protônica na membrana (PERLES, 2008 e SMITHA, SRIDHAR, *et al.*, 2005).

Figura 4 – Estrutura química do Nafion®



Fonte: (SMITHA, SRIDHAR e & KHAN, 2005)

As principais características do Nafion® são:

- alta condutividade de prótons: quando os grupos pendentes de fluoreto de sulfonila (SO_2F) são quimicamente convertidos em ácido sulfônico (SO_3H), a funcionalidade iônica é introduzida (CURTIN, LOUSENBERG, *et al.*, 2004);
- permeabilidade à água;
- alta resistência química: apenas metais alcalinos como o sódio podem danificar o Nafion® na CNTP (temperatura e pressão padrão);
- alta resistência eletrônica: forçando o fluxo de elétrons através do circuito externo para gerar energia elétrica (PERLES, 2008).

O parâmetro mais importante a ser controlado, a fim de manter a condutividade iônica alta, é a umidade relativa. A membrana de Nafion® requer água para facilitar o transporte de prótons através do mecanismo de Grotthuss (salto) ou do mecanismo veicular (difusão) (AGMON, 1995), os quais trataremos mais à frente. Este requisito levou a limitar a temperatura de operação da PEMFC a 80 °C, pois a

operação acima levará à desidratação da membrana, uma perda subsequente na condutividade do próton e, portanto, no desempenho da célula a combustível. No entanto, PEMFC operando acima de 80 °C pode se beneficiar do aumento da cinética da reação, redução do envenenamento do catalisador por CO e simplificação do gerenciamento térmico e hídrico (SUN, *et al.*, 2019 e LI, *et al.*, 2003). Um método utilizado para permitir essa transição para temperaturas intermediárias é o uso de materiais de enchimento dentro do polímero (BAKANGURA, WU, *et al.*, 2015).

2.3.3 Quitosana

A quitosana (QT) é um copolímero biodegradável, biocompatível e atóxico, derivado da N-Desacetilação da quitina, um dos polímeros mais abundantes depois da celulose. É encontrada principalmente nas conchas de crustáceos, estruturas esqueléticas de invertebrados, algas diatomáceas e paredes celulares de alguns fungos (CAMPANA-FILHO, BRITTO, *et al.*, 2007).

Segundo relatório divulgado pela Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) em 2018, foram produzidos 9,4 milhões de toneladas de crustáceos no mundo, sendo que 40% dessa produção corresponde as partes não comestíveis como carapaças e cefalotórax, que são consideradas um passivo ambiental por serem frequentemente descartadas em aterros sanitários ou de outras formas inadequadas (FAO, 2020).

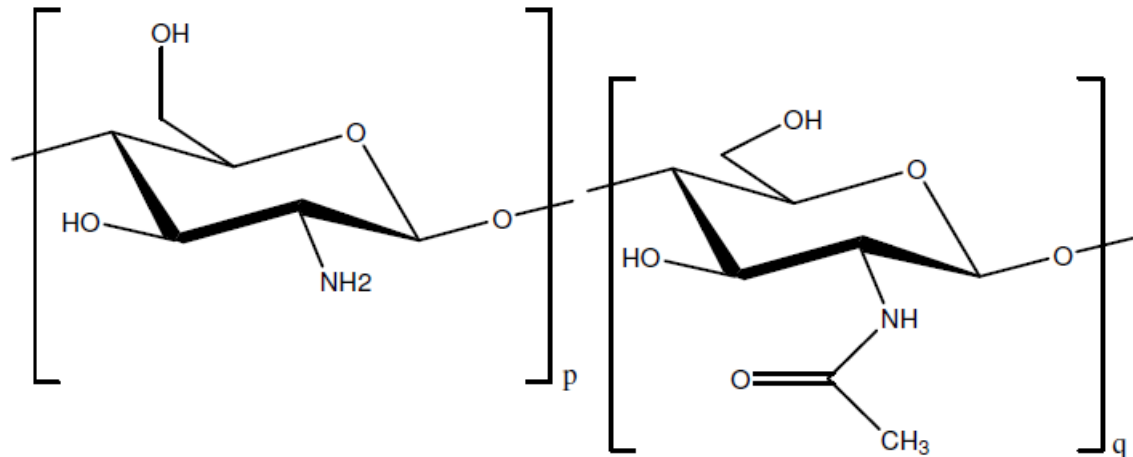
Na reação de desacetilação em soluções alcalinas concentradas, aliado a altas temperaturas por longos períodos, os grupamentos acetamido ($-NHCOCH_3$) da quitina são convertidos em grupamentos amino ($-NH_2$) dando origem à quitosana (MA e SAHAI, 2013).

Quimicamente, a quitosana se apresenta na forma de um copolímero composto por unidades estruturais de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (*GlcN*) e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose (*GlcNAc*) unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) (Figura 5). Para ser considerada quitosana o copolímero deve ter uma desacetilação de 60% ou mais (FIAMINGO, 2016).

A quitosana possui três grupos funcionais polares diferentes, sendo uma amina primária, grupos hidroxila ($-OH$) e éter ($C-O-C$). Devido à presença desses grupos funcionais, possui alta capacidade de atração de água e facilidade na interação com outros materiais/grupos hidrofílicos, sendo possível fazer mudanças

estruturais para diversificar as possíveis interações químicas (Vicentini, 2009 e Ma & Sahai, 2013).

Figura 5 – Representação estrutural das unidades monoméricas desacetilada e acetilada da quitosana, respectivamente.



Fonte: (WITT, 2008).

A quitosana é insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, sendo solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0. Os ácidos acético e fórmico são os mais usados na solubilização do biopolímero. Ademais, dispersões de quitosana também podem ser preparadas por dissolução em ácidos inorgânicos diluídos, tais como, nítrico, clorídrico, perclórico e fosfórico, porém exigem prolongada agitação e aquecimento (DAMIAN, BEIRÃO, *et al.*, 2005). Após dissolução em meio ácido, os grupos amino livres da quitosana atuam como base de Lewis, sendo facilmente protonados ($-NH_3^+$), o que facilita sua solvatação em água e álcool.

Por possuir uma versatilidade química, biodegradabilidade e vasta disponibilidade a quitosana tem potencial para ser utilizada em diversas áreas tecnológicas, como biotecnologia, cosméticos, processamento de alimentos, produtos biomédicos, sistemas de liberação controladas de fármacos, catalisadores e mais recentemente existem estudos do uso de membranas de quitosana como membrana de troca protônica em células a combustível (VICENTINI, 2009). Além disso, sua grande disponibilidade, baixo custo, possibilidade de modificação estrutural, estabilidade térmica em temperaturas abaixo de 150 °C e fácil fabricação de membranas finas e resistentes tornam a quitosana um material polimérico

interessante para ser usado como eletrólito em CaCs de H₂/O₂ (BAROUTAJU, *et al.*, 2019, RIKUKAWA & SANUI, 2000 e SANTOS, *et al.*, 2003).

Na última década, as membranas à base de quitosana para aplicações em células de combustível foram desenvolvidas usando diferentes métodos (ROSLI, *et al.*, 2020; ODEH, *et al.*, 2013; MUHMED, *et al.*, 2019 e XIAOA, *et al.*, 2013). A baixa condutividade de prótons da quitosana pura foi melhorada para altos valores por dopagem do biopolímero com cargas inorgânicas (sal de fosfotungstato de célio (WU, WANG, *et al.*, 2016), ácido silicotúngstico suportado por sílica (VIJAYALEKSHMI e KHASTGIR, 2018) ou óxido de cálcio (DE MORAES, COCENZA, *et al.*, 2013). Também pode ser melhorado modificando quimicamente a quitosana por meio de processos como sulfonação, fosforilação, quaternização e reticulação (NAKAMURA & OGINO, 1982; ROSLI, *et al.*, 2021; XIAOA, *et al.*, 2013; VIJAYALEKSHMI & KHASTGIR, 2018 e MAT & LIONG, 2009). Membranas planas de quitosana condutora de prótons foram obtidas tipicamente por técnicas de evaporação de solução (*casting*) (ROSLI, *et al.*, 2020; CUI, *et al.*, 2007; CUI, *et al.*, 2009; DE MORAES, *et al.*, 2013 e MAT & LIONG, 2009), neutralização química (CAMPOS, *et al.*, 2005 e KAISER, *et al.*, 2007) e gelificação ionotrópica (SANTAMARIA, *et al.*, 2015 e PECORARO, *et al.*, 2015), que consiste na fabricação da quitosana pela técnica de complexação de polieletrólitos ou reticulação, onde os hidrogéis são formados pela adição de um polieletrólito a outro polieletrólito com carga oposta (PATIL, *et al.*, 2010 e HENAO, *et al.*, 2018).

A reticulação das cadeias poliméricas de quitosana, processo também denominado de reação de entrecruzamento, é um tipo de modificação química que visa unir suas cadeias poliméricas, ou ainda, ligar suas cadeias às de outros polímeros gerando redes poliméricas híbridas (BERGER, REIST, *et al.*, 2004). Esse procedimento ocorre por meio da reação entre sítios reativos específicos presentes nas unidades estruturais da quitosana e alguns reagentes reticulantes. No caso da quitosana, os sítios mais reativos são os grupos amino e hidroxila das unidades de *GlcN* e *GlcNAc*.

Reações de reticulação visam principalmente modificar determinadas propriedades do biopolímero, tais como, estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade e resistência a meios fortemente ácidos.

A maior parte dos processos de reticulação une covalentemente as cadeias poliméricas de quitosana por meio de mecanismos reacionais distintos e

dependentes do tipo de agente de entrecruzamento empregado. Essas reações ocorrem unindo de forma permanente sítios reativos de cadeias poliméricas diferentes através de ligações intermoleculares, ou regiões distintas de uma mesma cadeia por meio de ligações intramoleculares. Além dos entrecruzamentos permanentes, reticulações via interações físicas (iônicas) também são possíveis. Nesses processos, atrações eletrostáticas fortes passam a ocorrer entre as regiões catiônicas da quitosana (grupos amino protonados: $-\text{NH}_3^+$) e os sítios aniônicos de um agente de entrecruzamento com essa característica particular. Apesar das vantagens associadas a esse tipo de reticulação, ela demonstra menor estabilidade, já que é muito sensível a alterações do pH e da força iônica do meio, tornando esse processo de reticulação reversível (GONSALVES e ARAÚJO, 2011).

A escolha do agente reticulante depende da finalidade de uso. Segundo a literatura, os mais empregados para membranas de quitosana são o ácido sulfúrico e glutaraldeído. No que se refere ao ácido sulfúrico (H_2SO_4), o grupo SO_4^{2-} liga-se covalentemente aos grupos amina da quitosana, essa alteração pode mudar drasticamente características da membrana, melhorando seu desempenho como eletrólito (SMITHA, ANJALI DEVI e SRIDHAR, 2008).

Smitha, *et al.* (2008) analisaram compósitos de quitosana e polissulfona microporosa reticuladas com H_2SO_4 . Os autores alcançaram coeficiente de absorção de água, à 30 °C, de 66,67% em membranas compósitas reticuladas, e 35,33% no compósito não reticulado, os quais apresentaram condutividade protônica de $4,6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ e $3,4 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivamente. Segundo eles, esta diferença se deve à incorporação dos grupos sulfônicos à cadeia da quitosana, que nessa configuração facilita a entrada de moléculas de água, o que juntamente com o IEC elevado (2,44 e 1,91 meq.g $^{-1}$) aumentam a condutividade.

Lupatini (2016) em seu trabalho com membranas de quitosana para uso em CaC, utilizou H_2SO_4 como agente reticulante em que foram variadas suas concentrações (2 e 4 M), e tempo de exposição ao ácido (10 e 15 horas), sendo que os melhores resultados foram obtidos nas condições mais severas de reticulação com H_2SO_4 4 M por um período de 15 horas, chegando a obter resultados de condutividade protônica de $1,9 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

Vicentini (2009) estudou o efeito da incorporação de peneiras moleculares, entre outros materiais, e o uso de glicerol como reticulante. O autor não detectou diferença significativa no deslocamento das bandas típicas da quitosana pela

incorporação das peneiras moleculares, analisadas por espectroscopia de infravermelho. Em compensação, os resultados de condutividade protônica para membranas reticuladas com glicerol foram de $2,38 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ (com ΔMassa de 77%) e $1,81 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para membranas de quitosana com peneira molecular 4A (com ΔMassa de 105%). Diante disso, o coeficiente de absorção de água não resultou em maior condutividade pois, de acordo com a autora, a incorporação de peneiras moleculares em conjunto com a quitosana podem prolongar o caminho percorrido pelo próton dentro da membrana, reduzindo a condutividade.

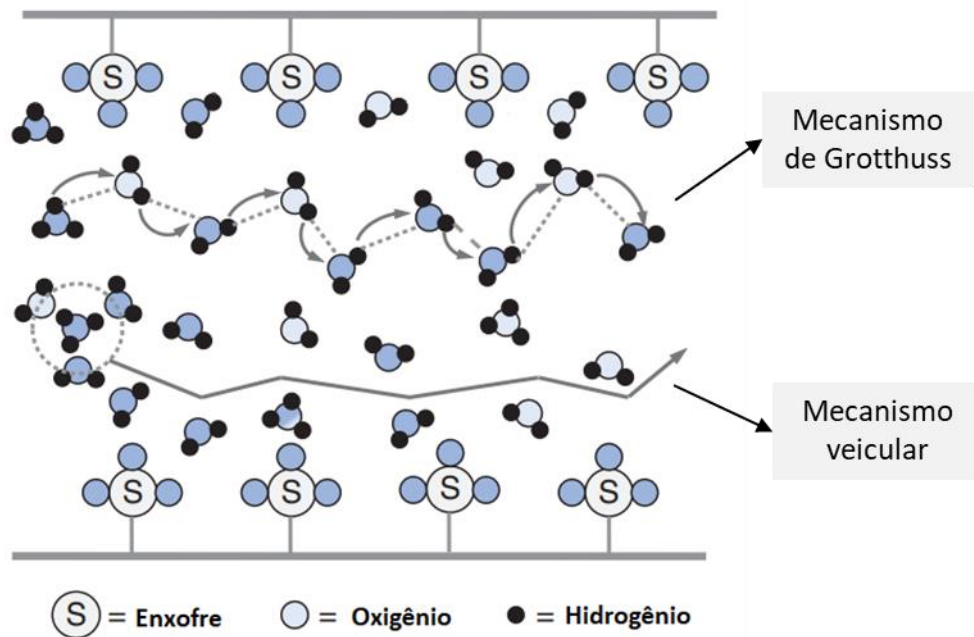
2.3.4 Mecanismos de condução de prótons

O desempenho da célula a combustível está ligado diretamente à condutividade protônica da membrana polimérica, ou seja, quanto maior o fluxo de prótons na membrana maior a densidade de corrente (A.cm^{-2}) no sistema. A condutividade específica de membranas de Nafion® completamente hidratadas pode variar de 0,1 a 0,2 S.cm^{-1} , de acordo com a temperatura (CARRETTE, *et al.*, 2000 e COSTAMAGNA & SRINIVASAN, 2000).

Devido à complexidade da microestrutura do Nafion®, vários modelos teóricos são propostos na tentativa de se encontrar um modelo morfológico que explique os dados empíricos disponíveis. O modelo morfológico para a membrana de Nafion® hidratada mais aceito atualmente foi proposto por Gierke e Hsu na década de 80, com o modelo da rede de clusters, *cluster network model*. Esse modelo sugere que, com a hidratação da membrana, os grupos sulfonados (SO_3^-) fixos na estrutura do Nafion® formam clusters/poros iônicos, aproximadamente esféricos, com estrutura do tipo micelar invertida (MAURITZ & MOORE, 2004 e PERLES, 2008).

Considerando o alto grau de hidratação na estrutura do Nafion® e a formação de canais preenchidos com moléculas de água, essa estrutura proporciona uma alta permeabilidade iônica e molecular da membrana Nafion®, justificando esse transporte através da difusão por meio aquoso. Segundo Perles (2008) a difusão do próton ocorre por mecanismos análogos aos da água pura, sendo que a condutividade é normalmente explicada por dois mecanismos de difusão que são o modelo de Grotthuss (ou difusão estrutural) e difusão veicular, representados na Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática do transporte protônico em membrana de Nafion® hidratada.



Fonte: adaptado de (CHOI, JALANI e DATTA, 2005)

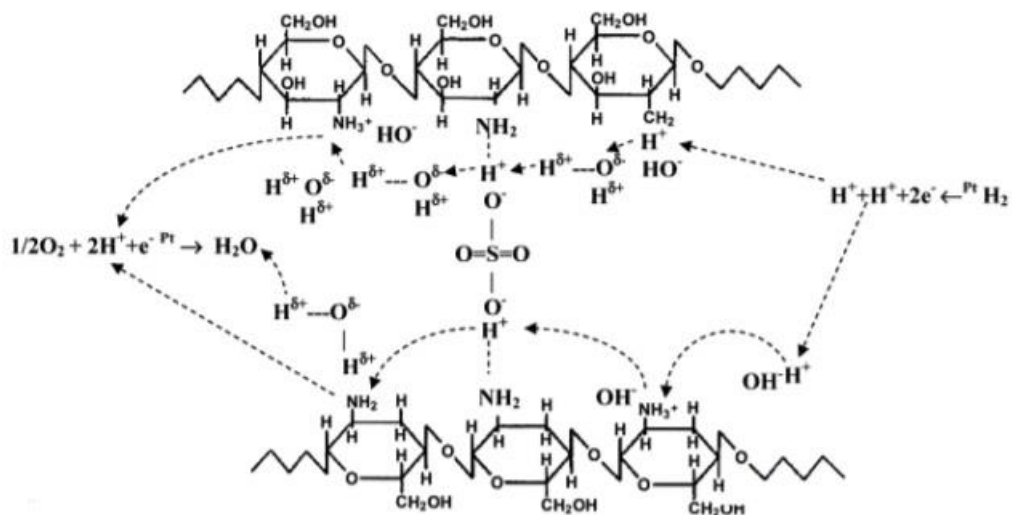
No mecanismo de Grotthuss, os prótons se deslocam pelo eletrólito através de uma série de moléculas de água, via ligações de hidrogênio e, no caso específico de transporte protônico em Nafion® em PEMFCs, sob efeito de um campo elétrico. De uma forma simplificada, este fenômeno pode ser visualizado como se os prótons fossem transportados de uma molécula de água para outra com concomitante reorganização das moléculas de água vizinhas (EIKERLING, KORNYSHEV, *et al.*, 2001). Em contrapartida com o mecanismo veicular, o movimento iônico ocorre por um arraste eletro-osmótico, similar ao processo de difusão molecular. Dessa forma, o íon é transportado com a água presente no eletrólito, utilizando-a como um veículo transportador nas suas diversas formas ácidas (H₃O⁺, H₅O₂⁺, e H₉O₄⁺), do ânodo ao cátodo por gradientes de concentração iônica (KREUER, 1997), sofrendo grandes flutuações em função das condições de umidificação do eletrólito (ZAWODZINSKI, DAVEY, *et al.*, 1995).

Levando em conta que ambos ocorrem simultaneamente, o mecanismo de difusão estrutural será favorecido em altos graus de hidratação da membrana, enquanto o mecanismo de difusão veicular ocorrerá mais facilmente em baixo grau de hidratação (MAURITZ e MOORE, 2004). Ressalta-se a importância da hidratação das membranas para ambos os mecanismos de transporte protônico,

evidenciando que mesmo em condições extremas de hidratação da membrana prevaleça um dos dois mecanismos, ambos competem pelo transporte do próton, com grau de contribuição variável em função do grau de hidratação da membrana.

O transporte de prótons nas membranas de quitosana pode ocorrer de forma similar ao Nafion®. A diferença no mecanismo de Grotthuss é que a migração dos prótons ocorre principalmente pelo OH⁻ na quitosana. Outro mecanismo existente é pelas interações eletrostáticas entre os grupos amina (NH₃⁺) da QT e os íons sulfato (SO₄⁻) do reticulante (no caso da reticulação com ácido sulfúrico). Nesse mecanismo, os prótons são transferidos ao longo das cadeias através das interações iônicas, favorecidas pela redução da barreira energética para o transporte de prótons pelo íon SO₄⁻², conforme apresentado na Figura 7 (VICENTINI, 2009).

Figura 7 – Mecanismo de condução protônica na quitosana reticulada com H₂SO₄



Fonte: (RAMIREZ-SALGADO, 2007)

2.3.5 Blendas Poliméricas

Muitas estratégias têm sido propostas para superar as imperfeições apresentadas ao longo desse trabalho em relação ao Nafion®, incluindo modificação química de polímeros à base de ácido perfluorossulfônico, sua mistura com outros polímeros e inclusão de aditivos em matrizes poliméricas para desenvolver compósitos ou bloquear a superfície de suas membranas por camadas metálicas (SHAHABADI, ABDOLLAHI e SHARIF, 2015).

De acordo com Utracki & Wilkie (2014), blenda polimérica é definida

como sendo a mistura de pelo menos dois polímeros ou copolímeros sem que haja reação química entre eles, em que o segundo componente necessariamente deve possuir uma concentração superior a 2% em massa. As blendas podem ser preparadas por meio de processos mecânicos (extrusão, mistura mecânica, calandragem), através de processos físicos (dissolução de polímeros em solução seguida de evaporação do solvente, precipitação em um não solvente) ou por polimerização *in situ*.

O desenvolvimento desses materiais é mais barato e rápido do que a síntese de novos monômeros ou a criação de novas rotas de polimerização, proporcionando melhorias das propriedades físicas, químicas, de processamento, diminuição de custos quando comparadas às propriedades dos polímeros puros e atendendo às necessidades das indústrias emergentes (HARRATS, *et al.*, 2006, ANDRADE, 2013 e PAOLI, 2008).

No estudo de blendas poliméricas, diversos conceitos e expressões são utilizadas para classificação dos materiais obtidos após as misturas. Entre eles, destacam-se os conceitos de miscibilidade e compatibilidade, que estão diretamente relacionados com a presença de fases distintas e ao ganho de propriedades após a mistura dos polímeros.

Segundo Mittal (2012), as misturas poliméricas podem ser classificadas em três tipos diferentes: miscíveis, imiscíveis e misturas parcialmente miscíveis. Olabisi, *et al.* (1979) definem miscibilidade como sendo uma mistura homogênea a nível molecular, ou seja, os dois materiais misturados apresentam uma única fase após a obtenção da blenda.

Contudo, sistemas imiscíveis são predominantes, com a formação de duas ou mais fases, cujas propriedades e performance das blendas decorrem da dispersão dos domínios na matriz e das forças de interação entre eles. Blendas poliméricas imiscíveis são caracterizadas por opacidade, temperaturas de transição vítrea distintas e diminuição de propriedades mecânicas (SHARMA, 2012).

Desse modo, em blendas miscíveis, ambos os componentes da blenda perdem parte de sua identidade e, geralmente, as propriedades finais representam uma média das propriedades de ambos os componentes. Em contrapartida, as blendas poliméricas imiscíveis apresentam sistema heterogêneo, com a presença das propriedades de seus constituintes (QUENTAL, CARVALHO, *et al.*, 2010). A variação das propriedades irá determinar o grau de interação entre as

possíveis fases no sistema.

Já a compatibilidade é caracterizada como uma mistura polimérica com um atrativo comercial, homogênea a olho nu e que tem suas propriedades físicas, químicas e mecânicas otimizadas em comparação com os polímeros constituintes (KONING, DUIN, *et al.*, 1998).

Raros são os trabalhos encontrados na literatura que investigam a interação Nafion-Quitosana, e menos ainda para aplicação em células a combustível.

Kerres (2001) investigou a combinação de polímeros sulfonados e básicos contendo grupos amina em misturas ácido-base contendo ligações cruzadas iônicas. Em seu estudo os autores propuseram o mecanismo descrito na Reação 6 para a interação ácido-base entre os grupos amino da quitosana e grupos de ácido sulfônico de Nafion®.



Destacando como principais vantagens desse tipo de membrana sua flexibilidade mesmo quando seca, sua boa estabilidade térmica, além das inúmeras possibilidades de combinar polímeros ácidos e básicos afim de melhorar suas propriedades.

Hasani-Sadrabadi, *et al.* (2012) prepararam membranas de camada tripla, compreendendo duas camadas finas de quitosana estruturalmente modificada revestindo ambos os lados da Nafion 105 para aplicação em DMFC. Por meio de análise de MEV e EDX, os autores detectaram uma forte adesão entre as camadas, atribuindo-a à alta afinidade de camadas de polieletrólitos com cargas opostas. A condutividade protônica das membranas é favorecida com o aumento da temperatura, atingindo 0,1 S.cm⁻¹, 0,143 S.cm⁻¹ e 0,1635 S.cm⁻¹ a 90 °C para quitosana reticulada com glutaraldeído e ácido sulfosuccínico, Nafion® 117 e membrana multicamadas, respectivamente.

Considerando a proposta dessa pesquisa, os trabalhos de Kabir, *et al.* (2017) e Kim, *et al.* (2019) são os que apresentam maior proximidade para comparação. Neles, os autores estudaram a incorporação de até 3% de quitosana diluída em diferentes ácidos a uma matriz de Nafion® para aplicação como eletrólito em PEMFC. Produzidas pelo método de mistura de soluções e conformação por evaporação, as membranas compostas de 1% em peso de QT diluída em H₂SO₄ apresentaram máxima densidade de potência entre todas as membranas analisadas,

além do aumento da capacidade de troca iônica e absorção de água. Além disso, as membranas compostas mostraram condutividades de prótons mais altas do que as de Nafion®.

Neste trabalho, pretende-se avaliar a utilização de blendas de Nafion®/Quitosana, aplicando ácido sulfúrico como agente reticulante, como eletrólitos para PEMFC e potencial substituto do Nafion®.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar membranas poliméricas a partir da blenda de Nafion® (N) e quitosana reticulada (QT) e avaliar seu potencial de aplicação em Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparar membranas poliméricas a partir da blenda de Nafion® e Quitosana, por meio da mistura de soluções e evaporação de solvente, nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3, respectivamente.

Caracterizar o efeito da variação na composição das blendas nas membranas de N/QT, nas propriedades estruturais, térmicas e morfológicas.

Avaliar a condutividade protônica e desempenho eletroquímico das membranas mediante ensaios em bancada de teste.

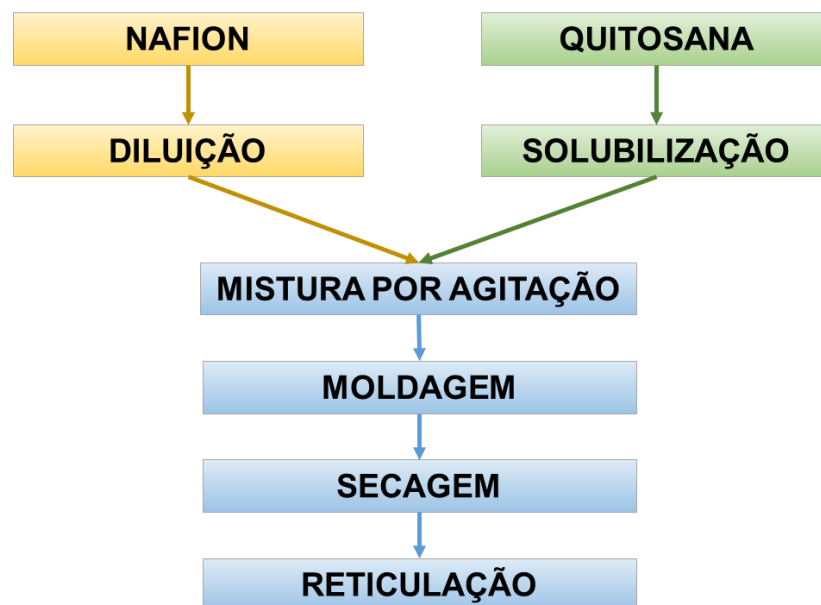
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas foram preparadas a partir da solução de Nafion® 20% em massa fornecida pela Sigma-Aldrich (SIGMA-ALDRICH, 2022). A quitosana foi obtida a partir da síntese da carapaça de camarões de água doce produzidos na região oeste do Paraná. Sua síntese foi realizada pelo LABMATER da UFPR – Campus Palotina de acordo com processo descrito por Schaffer (2017). Conforme informado pelo laboratório, o produto apresenta média massa molar, no valor de 155 kDa, com grau de desacetilação na faixa de 82 a 84%.

A produção das membranas compostas foi adaptada de Kim, *et al.* (2019) e Lupatini (2016) seguindo a sequência do fluxograma apresentado na Figura 8:

Figura 8 – Fluxograma dos processos envolvidos na obtenção das membranas



Objetivou-se preparar 02 unidades de cada membrana, que diferem entre si quanto à proporção da mistura de quitosana em Nafion®. A Tabela 3 traz a identificação e composição dessas membranas.

Tabela 3 – Identificação e composição das membranas

Código da Membrana	Proporção (%)	
	Nafion®	Quitosana
Nafion®	100	-
QT	-	100
N/QT 3:1	75	25
N/QT 2:1	66	33
N/QT 1:1	50	50
N/QT 1:2	33	66
N/QT 1:3	25	75

4.1.1 Preparo e mistura das soluções Nafion®/QT

A solução de quitosana (2%) foi preparada dissolvendo a QT pura em solução de ácido acético 0,1 M e agitada à 50 °C por 8 h até sua completa homogeneidade. Com o auxílio de bomba de vácuo e funil de Buchner com placa sinterizada (BEPPU, ARRUDA e SANTANA, 1999), a solução foi filtrada para eliminação de materiais particulados.

A solução comercial de Nafion® é constituída de 20% em massa de polímero disperso em uma solução de água/propanol com proporção aproximada de 1:1 (SIGMA-ALDRICH, 2022). Antes de seguir para etapa da mistura, esta solução foi diluída em solução de água/isopropanol mantendo a proporção original, de modo que sua concentração final alcançasse 5% em massa.

Para produção das blendas, as soluções poliméricas foram misturadas de modo a alcançar um total de 0,4 g em massa e agitadas em banho ultrassônico (Elmasonic EASY 300H) por 30 min.

A nível de comparação, membranas de controle de Nafion® puro e QT pura também foram preparadas conforme processo descrito anteriormente.

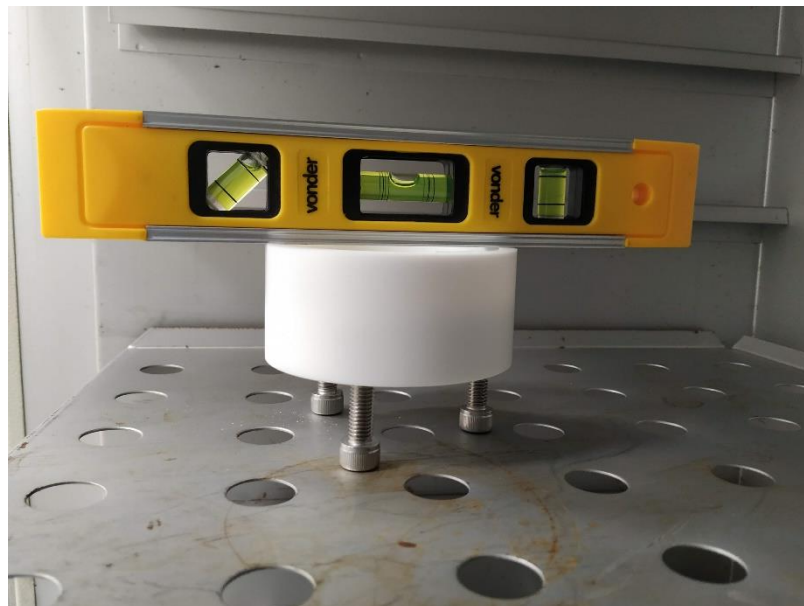
4.1.2 Moldagem e secagem das membranas

Para a moldagem das membranas, as soluções de N/QT foram vertidas sob moldes de PTFE com áreas de 58 cm² com regulação do nível do molde, o que proporciona uma secagem uniforme da membrana.

As membranas foram produzidas utilizando o volume de 35 mL da solução de Nafion®/QT, a fim de obter-se membranas com espessura próxima a 100 µm.

Após ter vertido as soluções de N/QT nos moldes de PTFE, estes foram levados à estufa e nivelados. As membranas passaram por processo de secagem por 24 horas na temperatura de 40 °C (Figura 9). Após resfriamento à temperatura ambiente, as membranas foram cuidadosamente retiradas dos moldes.

Figura 9 – Moldes de PTFE para moldagem das membranas com regulagem de nível



Fonte: o Autor

4.1.3 Reticulação

A reticulação das membranas foi feita pelo método de banho de imersão. A partir do trabalho realizado por Lupatini (2016), onde foram avaliados os efeitos da reticulação em membranas de quitosana, foram selecionados os melhores parâmetros a serem utilizados neste trabalho. Desta forma as membranas foram imersas em solução de H₂SO₄ 4 M por 15 horas. Após o processo de reticulação, as membranas foram lavadas com água destilada até pH neutro.

4.1.4 Estiramento e secagem

Posteriormente à reticulação das membranas, foi retirado o seu

excesso de água e fixadas em placas de Petri de 6 cm de diâmetro. Para fixar a membrana no suporte foi utilizado fita teflon. As membranas ficaram à temperatura ambiente por 24 horas para sua completa secagem. Esse procedimento foi realizado para evitar enrugamento das membranas.

4.1.5 Tratamento membrana de Nafion®

Antes de ser utilizada, a membrana de Nafion® foi submetida a um tratamento prévio que teve por finalidade a remoção de possíveis contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos nas superfícies. O procedimento foi dividido em nove etapas consecutivas, sendo cada etapa realizada a 80 °C por uma hora. A primeira etapa consistiu em imergir as membranas em água destilada, depois estas foram tratadas com solução de H₂O₂ 3% visando a retirada de contaminantes orgânicos. Esse processo foi seguido pela lavagem das membranas em água deionizada por três etapas consecutivas. Posteriormente, com a finalidade de aumentar o conteúdo de prótons, as membranas foram tratadas com H₂SO₄ 0,5 M nas condições citadas anteriormente. As três etapas finais consistiram na lavagem das membranas em água deionizada, provocando a remoção dos prótons fracamente ligados à sua superfície (BHOSALE, GHOSH e ASSAUD, 2020).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Para realizar a caracterização das membranas, foram obtidas 02 membranas de cada proporção (Tabela 3), totalizando 10 membranas. As amostras foram cortadas em dimensão padrão de 1,5 x 1,5 cm para utilização nas análises seguintes.

4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi realizada para identificar variações nos picos correspondentes aos tipos de ligações presentes nas membranas. Assim, a identificação dos grupos funcionais e seus possíveis deslocamentos foram avaliados

na faixa espectral entre 400 – 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro Varian, modelo 640-IR, munido de ATR, em que as membranas foram analisadas na forma de filmes. Cada espectro é resultante da média da tomada de 20 pontos da mesma amostra.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia interna e externa, porosidade e a determinação qualitativa e quantitativa da composição em uma região das membranas foram analisadas pelo microscópio eletrônico de varredura da ZEISS, modelo EVO MA10, equipado com detector de energia dispersiva (EDS), da marca OXFORD *Instruments*. Para a realização das medidas as amostras foram espalhadas no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente secas e metalizadas com fina camada (5 ηm) de ouro na superfície (método "*sputtering*").

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das membranas foi medida usando um analisador térmico da marca PerkinElmer, modelo STA-8000, e os termogramas foram registrados usando uma taxa de aquecimento constante de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob um fluxo de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ de N_2 .

4.2.4 Absorção de Água

O coeficiente de absorção de água foi estimado pela razão entre a diferença de massa da membrana seca e úmida. A massa seca inicial da amostra foi determinada pelo tratamento térmico a 60 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h, posteriormente, as membranas foram hidratadas em diferentes temperaturas (80 e 100 $^{\circ}\text{C}$) por 1 h, seguida pela remoção do excesso de água e pesagem (VICENTINI, 2009 e SMITHA, *et al.*, 2008).

A Equação 1 foi utilizada para determinar o coeficiente de absorção em cada análise.

$$\Delta M = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (1)$$

Sendo, ΔM o coeficiente de absorção de água; M_u a massa da membrana úmida e M_s a massa da membrana seca.

4.2.5 Capacidade de troca iônica (IEC)

A IEC (mmol.g^{-1}) indica o número de sítios ativos para a troca de prótons, a qual foi determinada pelo método de titulação convencional. Inicialmente, as membranas foram secas em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ até a massa permanecer constante. Posteriormente permaneceram imersas em uma solução 2 M de NaCl por 24 h. A solução foi titulada com solução 0,005 M de NaOH e como indicador foi utilizada a fenolftaleína (1%), sendo realizada em triplicata (VICENTINI, 2009). O valor da IEC foi calculado pela Equação 2.

$$IEC = \frac{0.005 \times 1000 \times V_{NaOH}}{m_d} \quad (2)$$

Onde, IEC é a capacidade de troca iônica (mmol.g^{-1}), V_{NaOH} (L) o volume de solução de NaOH consumido na titulação e m_d (g) a massa da membrana seca.

4.2.6 Espessura

A espessura das membranas, expressa em micrometros (μm), foi determinada utilizando um micrômetro digital da Digimes com sensibilidade de $1\ \mu\text{m}$. As medidas das amostras foram tomadas em 5 pontos aleatórios e os resultados foram expressos com a média das medições em cada amostra de membrana.

4.2.7 Testes de desempenho em Células a Combustível

Para realizar os testes de eletroquímicos das membranas em Célula a Combustível, as membranas foram cortadas no tamanho $1,5\ \text{cm} \times 1,5\ \text{cm}$. Após os processos descritos em 4.1.4 e 4.1.5, as membranas ficaram imersas em água Mili-Q até sua utilização.

Foram utilizados eletrodos comerciais com $0,4\ \text{mgPt/cm}^2$ e 20% Pt/C.

O conjunto membrana-eletrodo (MEA) foi preparado por meio de prensagem a quente em que foi aplicado 50,9 kgf.cm² com uma prensa hidráulica com aquecimento a 125 °C para membrana de Nafion®, e 60 °C para as membranas contendo quitosana (BHOSALE, *et al.*, 2020 e ODEH, *et al.*, 2013b).

O desempenho das membranas foi avaliado a partir de testes de descarga, com obtenção de curvas de polarização e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Com o auxílio de uma estação de testes (Scribner Associates – modelo, 850C) e um potenciostato PGSTAT30 Autolab (Metrohm) munido de módulo Analisador de Resposta em Frequência (FRA), foram utilizados os gases hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo, ambos umidificados.

4.2.8 Condutividade protônica

A condutividade elétrica foi determinada por meio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para essa análise variou-se a frequência de 1 MHz a 0,1 Hz (PAGANIN, OLIVEIRA, *et al.*, 1998). Os gráficos obtidos a partir dessa técnica, representados no plano complexo, foram analisados e a resistência elétrica dos materiais foi obtida utilizando a intersecção do arco observado com o eixo real. Para o cálculo da condutividade protônica utilizou a equação 3.

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A} \quad (3)$$

Sendo, L, A e R a distância entre os eletrodos (cm), área da membrana (cm²) e resistência (Ω), respectivamente.

5. RESULTADOS E DICUSSÕES

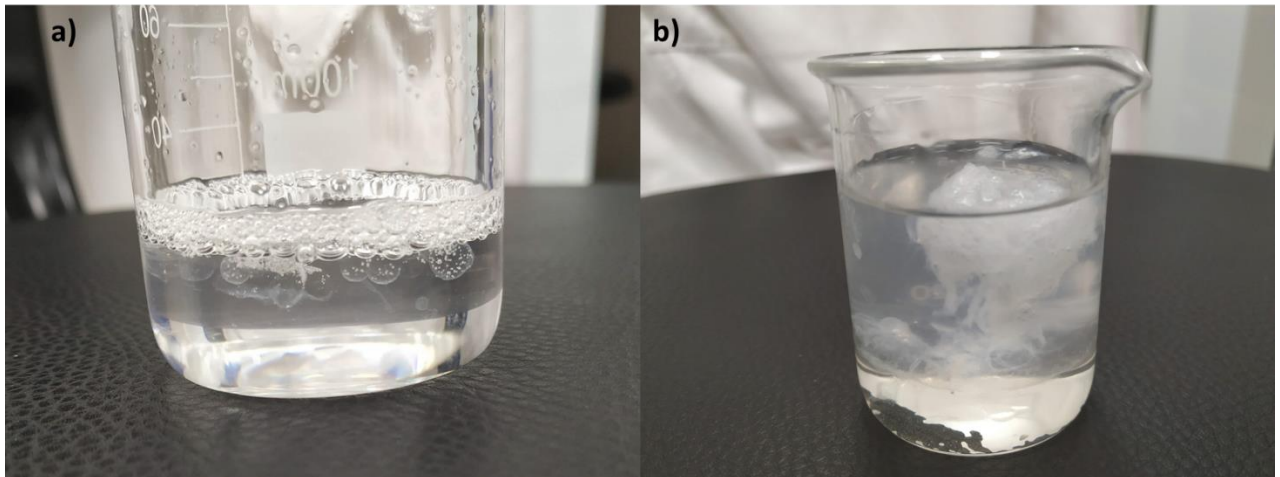
Este capítulo está dividido em duas partes, em que a primeira parte trata-se da preparação das membranas de composições variadas e a segunda parte apresenta os resultados provenientes da caracterização das membranas produzidas até sua aplicação em célula a combustível.

5.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

5.1.1 Preparo e mistura das soluções de N/QT

Ao se utilizar a metodologia para o preparo das membranas, conforme a literatura, esperava-se que os resultados fossem semelhantes, em relação à produção de blendas com proporções da Nafion® maiores que a de quitosana. No entanto, a mistura entre a solução desses polímeros produziu a formação de aglomerados insolúveis, conforme verificado na Figura 10.

Figura 10 – Mistura das blendas a) N/QT 2:1 e b) N/QT 3:1



Fonte: o Autor

De acordo com Larson (1999), a agregação ou aglomeração são fenômenos estruturais resultantes das forças atrativas ou das condições de fluxo, podendo ser categorizado em dois grupos: floculação que é a agregação reversível e coagulação que é uma agregação irreversível rápida. Podem ocorrer devido a interações interpartículas termodinâmicas, ligações químicas ou aglomeração geométrica.

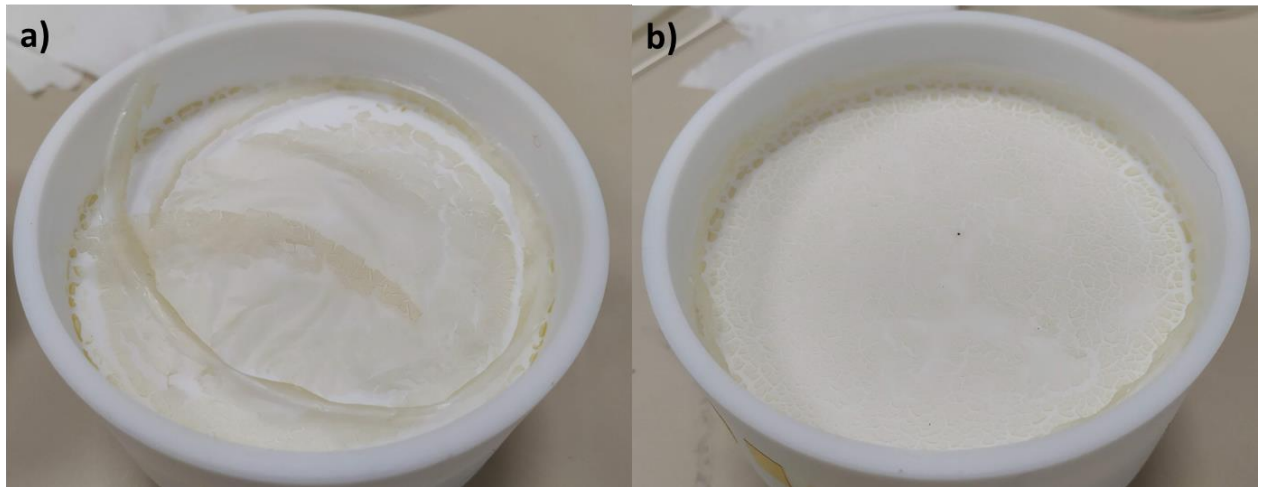
No caso da mistura entre Nafion® e quitosana, a formação desses aglomerados pode ter ocorrido devido às ligações iônicas entre as partículas dos constituintes não serem fortes o suficiente para manter uma suspensão estável. A alta concentração do Nafion® pode ter influenciado o grau de ionização do sistema de tal forma que não foi possível manter a estabilidade da suspensão coloidal, fazendo com que as partículas de quitosana formassem um aglomerado insolúvel.

Existem várias estratégias que podem ser utilizadas para evitar a formação de aglomerados insolúveis em uma mistura polimérica. Dentre elas Utracki & Wilkie (2014) listam o controle do pH, da temperatura, da concentração das misturas e a adição de agentes estabilizantes. Desta forma, foi promovida a redução na concentração dessas soluções. O Nafion® foi diluído para 1% enquanto a quitosana diminuiu sua concentração para 1,3%, para então seguir com a mistura. A partir dessas novas soluções, foi possível produzir uma mistura homogênea entre esses polímeros conforme processos descritos no item 4.1.1.

5.1.2 Moldagem e secagem das membranas

No processo de secagem, as membranas com maior proporção de Nafion, N/QT 3:1 e 2:1, mesmo com alteração nas concentrações das soluções, apresentaram propriedades insatisfatórias, uma vez que não houve a formação de membranas. Com uma maior diluição das soluções, a viscosidade destas foi reduzida, o que pode ter impedido que as blendas se solidificassem e formassem uma membrana contínua. Conforme pode ser observado na Figura 11, o resultado foi a formação de um material extremamente fino e que apresentou fraturas em toda sua composição ao longo do molde.

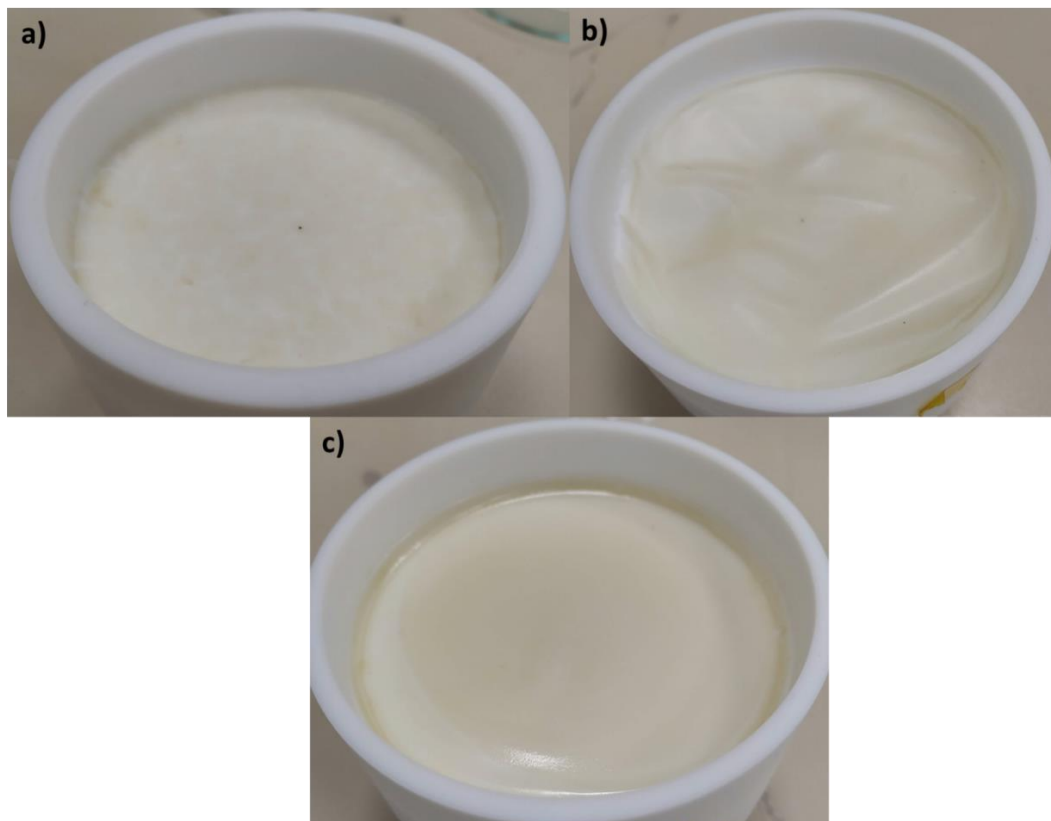
Figura 11 – Conformação por evaporação de solvente das blendas a) N/QT 2:1 e b) N/QT 3:1.



Fonte: o Autor

Para as membranas com teor de Nafion igual ou menor que o teor de QT, N/QT 1:1, 1:2 e 1:3, houve a formação de membranas utilizando as soluções inicialmente definidas no item 4.1.1, ou seja, mais concentradas. O resultado da conformação dessas membranas está apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Conformação por evaporação de solvente das blendas a) N/QT 1:1, b) N/QT 2:1 e c) N/QT 3:1.



Fonte: o Autor

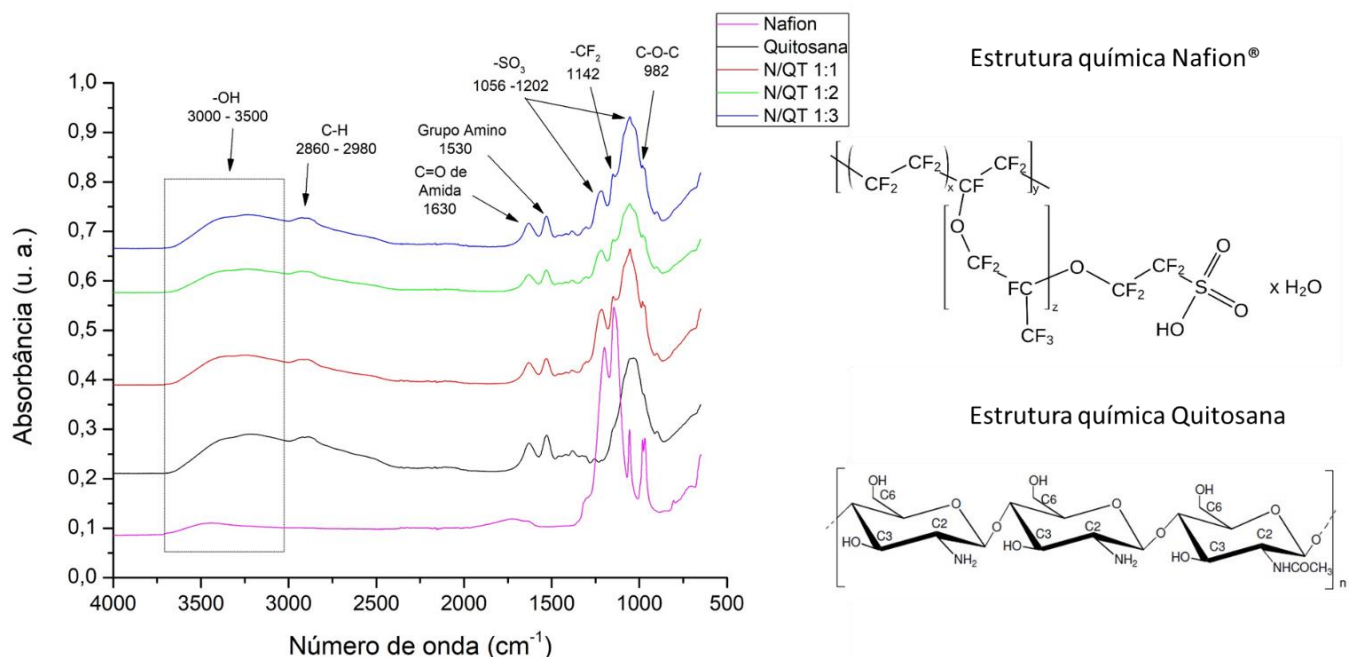
Por fim, a utilização das misturas N/QT 2:1 e N/QT 3:1 para produção das membranas foi inviabilizada. Uma vez que, para aplicação em células a combustível, a estabilidade e a uniformidade da dispersão são fatores importantes. Portanto, os demais procedimentos utilizados no processo de preparo das membranas bem como de caracterização destas foram realizados apenas nas membranas N/QT 1:1, 1:2 e 1:3.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de transmissão no infravermelho por Transformada de Fourier das membranas produzidas foram registrados com o objetivo de investigar as interações entre a Nafion® e quitosana e são apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Espectros de infravermelho das membranas e representação das estruturas químicas do Nafion® e da quitosana



Fonte: o Autor

Nafion® é um polímero de ácido perfluorossulfônico que contém grupos funcionais de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$). A quitosana é um polissacarídeo que contém grupos funcionais amino ($-\text{NH}_2$). Quando o Nafion® e a quitosana são misturados, os grupos funcionais de ácido sulfônico do Nafion® podem interagir com

os grupos funcionais amino da quitosana por meio de ligações de hidrogênio, resultando em interações intermoleculares entre os dois polímeros.

Os espectros das membranas contendo Nafion® mostram bandas características, em que os picos em 1202 e 1142 cm^{-1} correspondentes ao estiramento das bandas $-\text{CF}_2$). Os picos observados em 1056 cm^{-1} e 982 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de alongamento simétrico dos grupos S=O e C–O–C, respectivamente (MATOS, 2008).

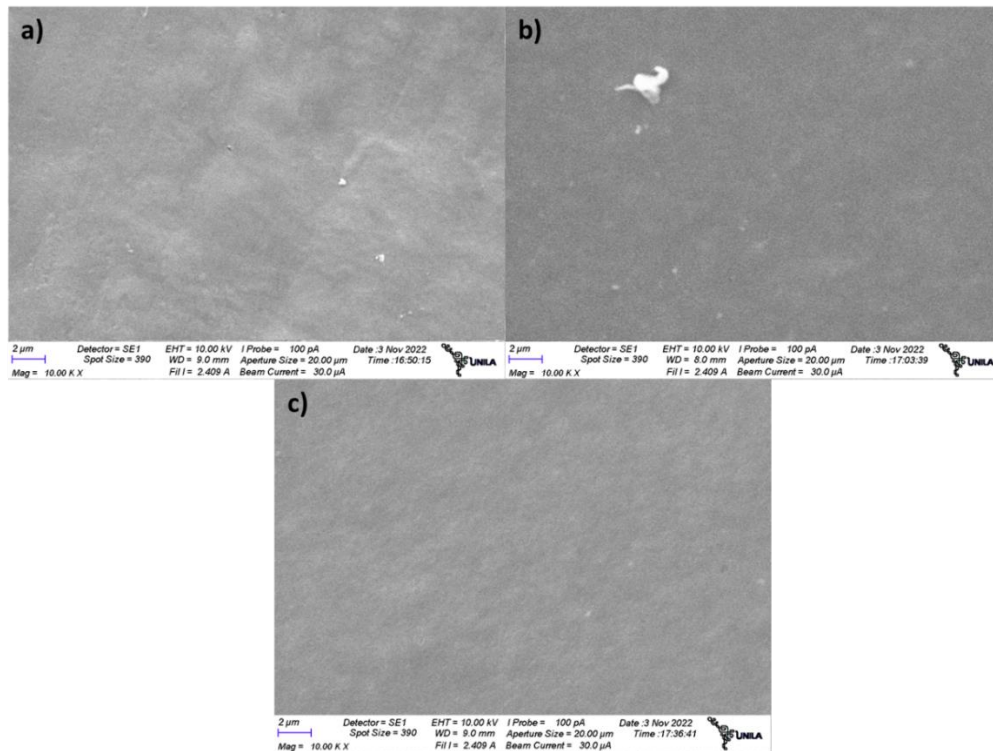
As bandas de absorção característicos da QT são encontradas entre 3000-3500 cm^{-1} , atribuída à deformação axial dos grupos hidroxila e amina; a banda 2876 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-H; em 1630 cm^{-1} a banda típica de amina I, devido ao estiramento de C=O relacionado à carbonila de grupamentos acetamido e 1530 cm^{-1} relacionado à amida II, devido as vibrações no plano da ligação NH e ao estiramento CN (GASPARRINI, 2018).

Nos espectros das blendas N/QT 1:1, 1:2 e 1:3 é observada a presença das bandas características de ambos os polímeros, o que confirma a incorporação das blendas e que não houve perda de grupos funcionais pelo processo de reticulação.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A informação visual da superfície das membranas das blendas de N/QT está apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Imagens por MEV da superfície das membranas em que a) N/QT 1:1; b) N/QT 1:2 e c) N/QT 1:3.

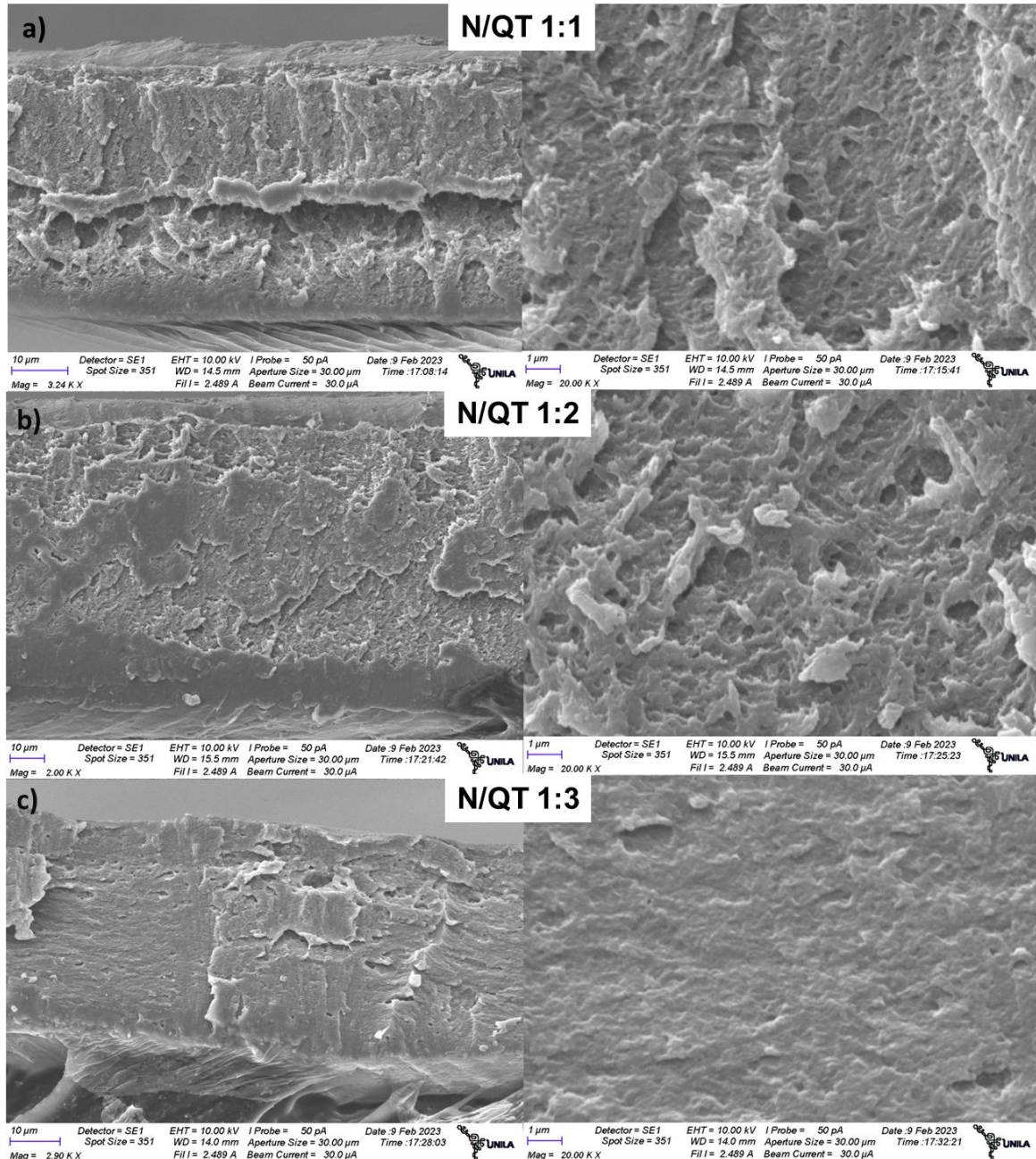


Fonte: o Autor.

Na Figura 14 (a – c), as imagens da superfície das membranas indicam que o Nafion® e a quitosana estão distribuídos uniformemente nesses diferentes percentuais de mistura. Apresentam características lisa e compacta, com ausência de poros, mesmo com ampliação de até 10 000 x.

Em contrapartida, quando olhamos para as micrografias das membranas em corte transversal na Figura 15 (a – c), as membranas N/QT 1:1 e 1:2 apresentam aspecto de distribuição não uniforme, ficando evidente que possuem maior porosidade quando comparadas com a N/QT 1:3, que possui um aspecto compacto com menos poros.

Figura 15 – Imagens por MEV da seção transversal das membranas sendo a linha a) N/QT 1:1; b) N/QT 1:2 e c) N/QT 1:3



Fonte: o Autor

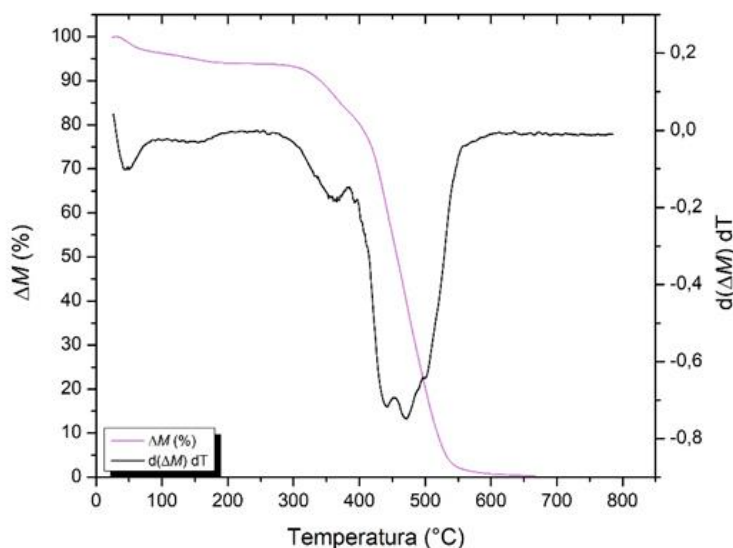
A estruturas de poros pequenos ou a presença de volume livre geralmente facilitam o deslocamento de prótons na matriz de polímero Nafion® (EIKERLING, KORNYSHEV, *et al.*, 2001), e, conseqüentemente, aumentam a condutividade de prótons. As paredes dos poros são revestidas com ácido sulfônico (grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$) do Nafion® e grupos hidroxila (OH^-) da QT, o que teoricamente melhora a absorção de água e com isso a migração de prótons por meio do mecanismo de Grotthuss (KABIR, e CHOI, 2017).

5.2.3 Análise Termogravimétrica

Foi realizada análise termogravimétrica (TGA) para investigar o comportamento térmico das membranas de Nafion®, quitosana e suas blendas para verificar a estabilidade térmica de materiais.

A Figura 16 mostra as curvas de variação de massa em função do aumento da temperatura e a primeira derivada (dTGA) da membrana de Nafion. Esta membrana possui três estágios de degradação, o primeiro que vai até 100 °C está relacionado com a desidratação da membrana. O segundo em torno de 305°C é atribuído ao grupo sulfônico e o terceiro entre 400-535°C é devido à degradação do C-F (MATOS, 2008).

Figura 16 – Termograma da membrana de Nafion

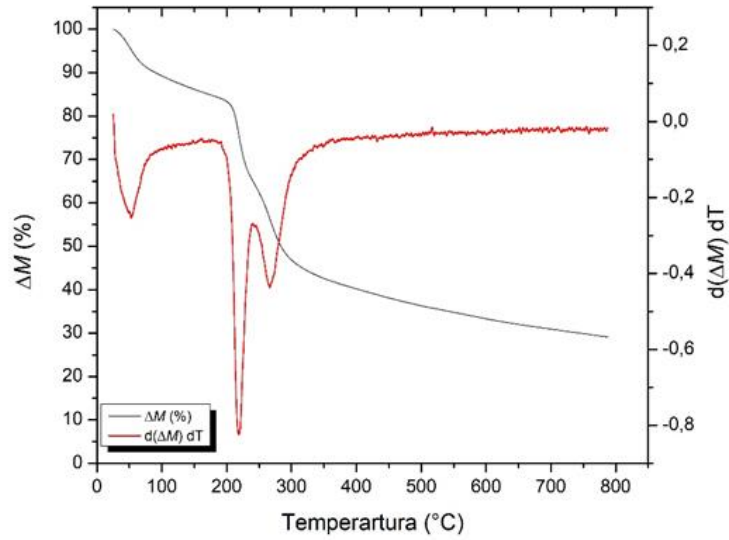


Fonte: o Autor

A QT também apresenta três estágios de degradação, exibidos na Figura 17, sendo que os últimos dois eventos, na faixa de 200 a 300 °C, apresentaram perdas de massa acentuadas e bem semelhantes.

O primeiro pico entre 50-150 °C refere-se à desidratação da membrana, o segundo em 220 °C é atribuído ao ácido residual e o terceiro em 265 °C à desidratação dos anéis sacarídeos, despolimerização e decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas do polímero (PAVONI, 2018 e TRIPATHI, *et al.*, 2010).

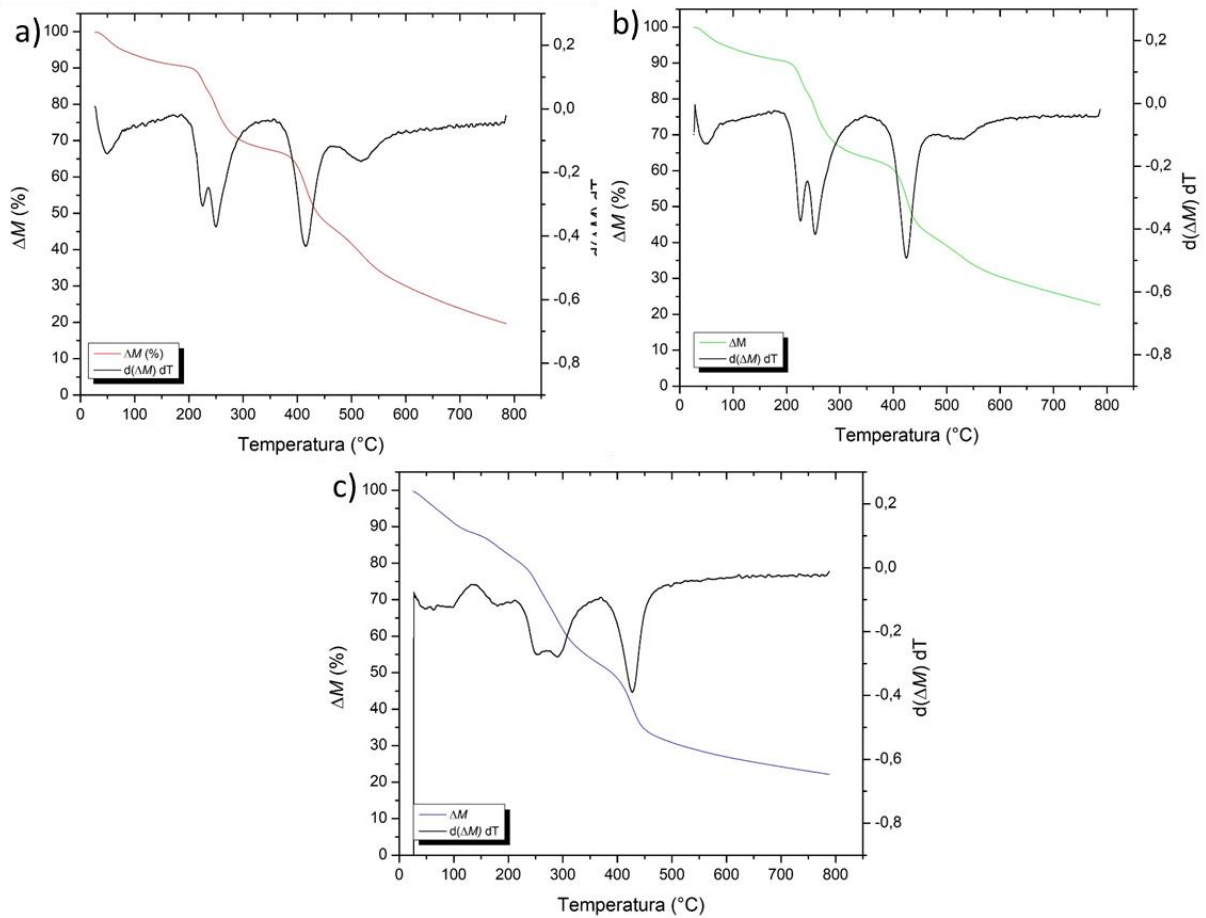
Figura 17 – Termograma da membrana QT



Fonte: o Autor

Os resultados das análises de TGA e dTGA para as membranas produzidas a partir das blendas de N/QT são apresentados na Figura 18 (a-c).

Figura 18 – Termograma das membranas a) N/QT 1:1; b) N/QT 1:2 e c) N/QT 1:3.



Fonte: o Autor

As membranas produzidas a partir das blendas de N/QT apresentaram comportamento semelhante entre si. Em todas as amostras são observados os respectivos estágios de degradação dos polímeros constituintes, o que indica a imiscibilidade entre eles.

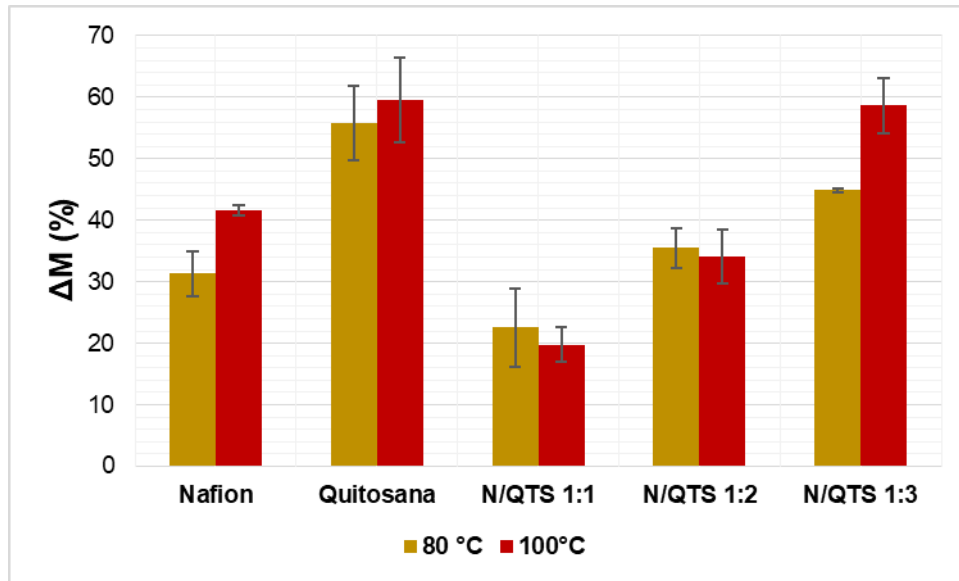
A maior perda de massa ocorre nas temperaturas de entre 400 °C e 550 °C para as blendas N/QT 1:1, 1:2 e 1:3. Tais membranas apresentaram maior estabilidade térmica na máxima degradação, com perda de massa que ficou entre 26 e 35 %, comparado com as membranas produzidas com os polímeros originais, os quais apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 53 % para a QT e 43% para Nafion. O percentual de resíduo para as blendas também foi menor daquele encontrado para os polímeros puros, ficando em 19 % para a membrana N/QT 1:1 e 22 % para as membranas N/QT 1:2 e 1:3, o que também indica uma maior estabilidade térmica das membranas em comparação com o Nafion, o qual foi totalmente degradado até 550 °C.

5.2.4 Absorção de Água

A capacidade de absorção de água das membranas está diretamente relacionada com o equilíbrio entre: a) a pressão osmótica que conduz a diluição das espécies iônicas; b) a energia de interface polímero-água; e c) a deformação elástica das cadeias poliméricas que aumenta de maneira a acomodar os grupos iônicos na interface polímero-água (GEBEL, ALDEBERTT e PINERI, 1993).

A absorção de água é importante pois é por meio dela que os prótons de H⁺ são conduzidos do ânodo ao cátodo, portanto quanto maior a capacidade de absorção, melhor será a condutividade protônica e conseqüentemente melhorando a eficiência da CaC. Ao analisar o grau de hidratação das membranas na Figura 19, é observado a dependência da absorção de água com a concentração da quitosana.

Figura 19 – Absorção de água das membranas de Nafion®, Quitosana e suas blends



Fonte: o Autor

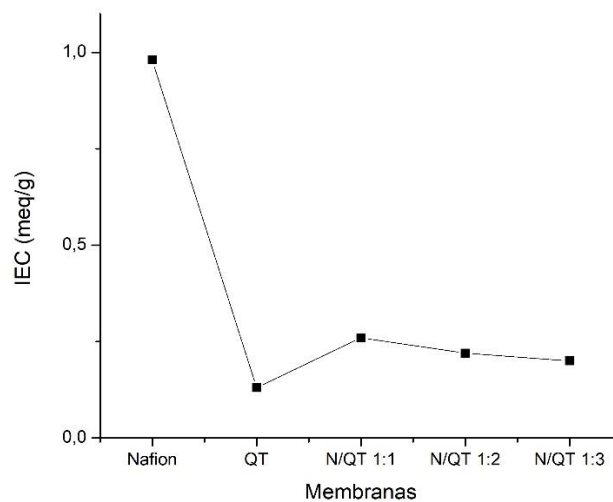
O aumento gradual nos valores de absorção de água das blends com o aumento do teor de QT é atribuído à presença de grupos hidrofílicos polares hidroxila ($-OH$) e amino ($-NH_2$) na estrutura da quitosana, que são aumentados com o aumento do teor de QT na mistura. Além disso, como o pH é reduzido pela presença de ácido, a absorção de água aumenta porque, em meio ácido, os grupos amino de QT são protonados ($-NH_2 + H^+ \rightarrow -NH^+$). Portanto, um maior número de ligações de hidrogênio pode se formar com a molécula de água circundante. Além disso, as moléculas de QT em meio ácido se desenrolam, formando bastonetes, e isso pode ser outro fator que aumenta a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água (BAHRAMI, KORDESTANI, *et al.*, 2003).

A temperatura pode influenciar a absorção de água devido à expansão dos poros e canais das membranas (PERLES, 2008). Isso permite a entrada excessiva de água, diminuindo a resistência da membrana e aumentando a condutividade de prótons. Os valores de ΔM obtidos foram baixos para todas as amostras quando comparados àqueles encontrados na literatura (GASPARRINI, 2018 e VICENTINI, 2009), provavelmente devido a um maior efeito de reticulação nas membranas. (WAN, CREBER, *et al.*, 2003) associam o menor teor de água em membranas de alto grau de desacetilação com uma forte ligação de hidrogênio intermolecular entre o grupo hidroxila e o grupo amina. Como resultado, uma região altamente cristalina é formada e impede que a água entre na porção cristalina crescida, reduzindo assim o teor de água.

5.2.5 Capacidade de Troca Iônica

A capacidade de troca iônica (IEC) apresentada na Figura 20, fornece uma indicação dos grupos de troca de íons presentes na espinha dorsal do polímero, os quais são responsáveis pela condução dos prótons, sendo uma aproximação indireta da condutividade de prótons. Em outras palavras, reflete a quantidade de ramificações no caso dos polímeros.

Figura 20 – Valores das IECs das membranas



Fonte: o Autor

Os resultados de IEC obtidos de todas as blendas foram baixos em relação ao Nafion®, porém melhores que a membrana de QT. As capacidades de troca iônica das membranas N/QT 1:1, 1:2 e 1:3 demonstram uma linearidade quanto ao aumento do teor de QT presente, em que se nota uma diminuição na capacidade de troca iônica com o aumento da concentração deste polímero.

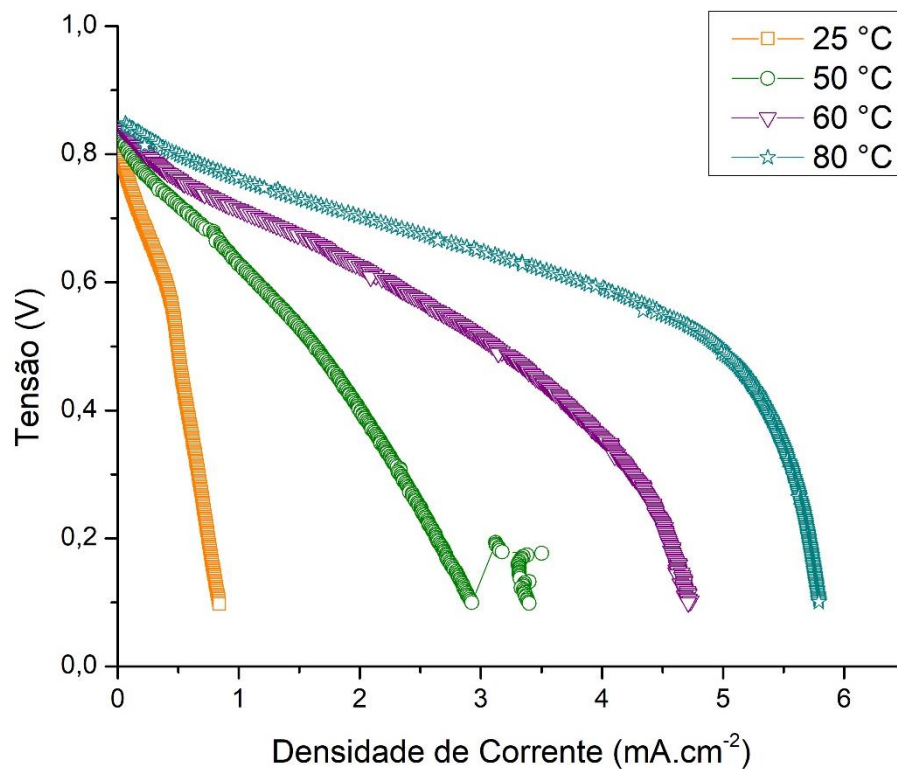
Dois fatores podem ser responsáveis por esse fenômeno: a redução dos agrupamentos sulfônicos (SO_3^-) disponíveis, resultado da redução do Nafion®, e o processo de reticulação realizado nas membranas contendo QT. Sendo este último responsável pela interferência nos valores obtidos, devido ao fato de que ligações intercruzadas entre o ácido sulfúrico e os grupos NH_3^+ da estrutura da quitosana podem não ter sido identificados durante a análise. É importante observar que este experimento não é uma medida do número de sítios de troca, mas o número de sítios de troca “disponíveis”. Alterações morfológicas da membrana associadas à formação

dos domínios distintos podem alterar o número de locais de troca que são realmente acessíveis para troca iônica.

5.2.6 Testes de desempenho em Células a Combustível

As curvas de polarização permitem avaliar o comportamento das membranas em um PEMFC. A Figura 21 apresenta as curvas de potencial em função da densidade de corrente para a membranas N/QT 1:2 variando-se a temperatura na faixa de 25 a 80 °C, com os gases umidificados ajustados para 5 °C acima da temperatura da célula.

Figura 21 – Curvas de polarização da membrana N/QT 1:2.



Fonte: o Autor

Os dados de potencial de circuito aberto (OCP), de corrente e potência máxima da membrana N/QT 1:2 alcançada durante a descarga da célula, obtidos pela análise das curvas de polarização, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima, e densidade da potência máxima em função da temperatura da membrana N/QT 1:2.

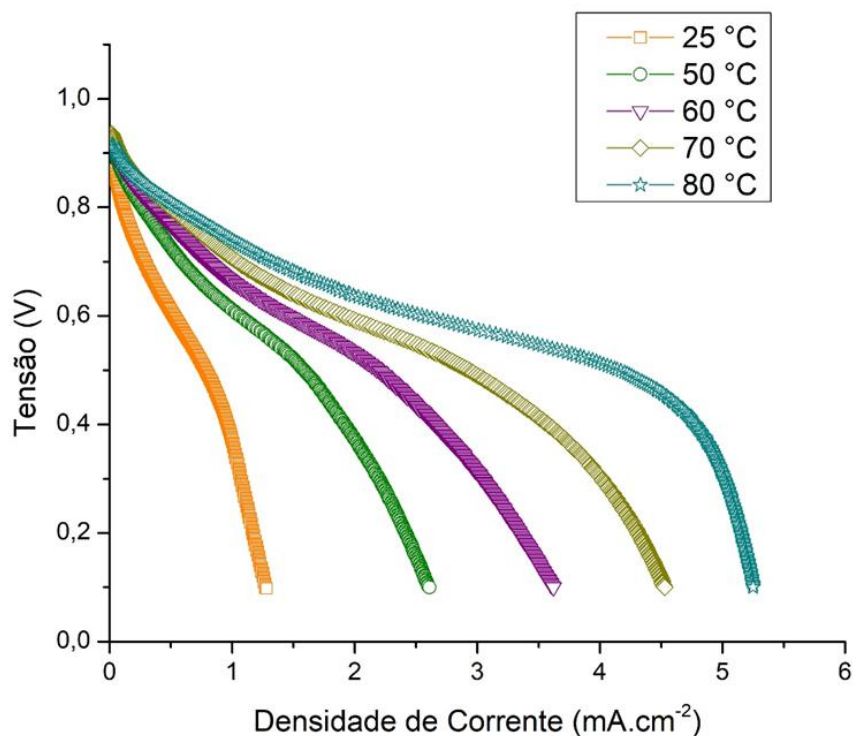
Temperatura	OCP (V)	$I_{\text{máx}}$ (mA.cm ⁻²)	$P_{\text{máx}}$ (mW.cm ⁻²)
25	0,81	0,84	0,25
50	0,83	2,93	0,82
60	0,84	4,72	1,57
70	0,82	5,13	1,93
80	0,85	5,79	2,51

Fonte: o Autor

Os valores de OCP estão de acordo com a literatura e demonstram uma boa junção entre membrana e eletrodo. Os resultados de desempenho da membrana N/QT 1:2 confirmam que a densidade de corrente em função do potencial está diretamente ligada a temperatura, alcançando valor máximo de 5,79 mA.cm⁻² a 80 °C.

A Figura 22 apresenta as curvas de potencial em função da densidade de corrente para a membrana N/QT 1:3 em condições análogas às medidas realizadas na membrana N/QT 1:2.

Figura 22 – Curvas de polarização da membrana N/QT 1:3.



Fonte: o Autor

Os dados de potencial de circuito aberto (OCP), de corrente e potência máxima da membrana N/QT 1:3 alcançada durante a descarga da célula, obtidos pela análise das curvas de polarização, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima, e densidade da potência máxima em função da temperatura da membrana N/QT 1:3.

Temperatura	OCP (V)	$I_{\text{máx}}$ (mA.cm ⁻²)	$P_{\text{máx}}$ (mW.cm ⁻²)
25	0,87	1,28	0,40
50	0,91	2,61	0,80
60	0,91	3,62	1,10
70	0,94	4,53	1,48
80	0,92	5,29	2,08

Fonte: o Autor

Assim como a membrana citada anteriormente, a membrana N/QT 1:3 também apresenta densidade de corrente em função do potencial dependente da temperatura. Exibindo pouca variação quando comparada a membrana N/QT 1:2, a membrana N/QT 1:3 exibiu valor máximo de densidade de corrente igual a 5,29 mA.cm⁻² a 80 °C.

A membrana N/QT 1:1 apresentou instabilidade em seu potencial, inviabilizando a realização das medidas eletroquímicas, característica essencial para aplicação como PEM. Barbir (2013) descreve diferentes tipos de perdas de tensão que podem ocorrer em uma célula de combustível, onde elenca fatores como cinética das reações eletroquímicas, resistência elétrica e iônica interna, dificuldades em levar os reagentes aos locais de reação e cruzamento de reagentes como possíveis causas.

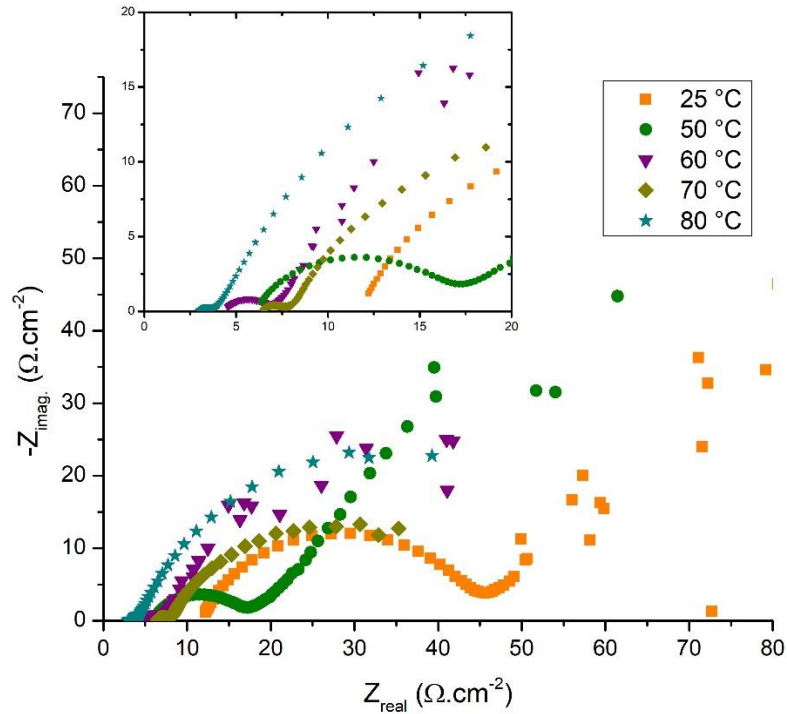
A fim de elucidar cada fenômeno de polarização devido à transferência de carga, e aos efeitos de transporte de massa e resistivos, foram realizadas análises de impedância eletroquímica durante a descarga da célula na faixa de potencial entre 0,8 – 0,7 V, ou seja, ainda no potencial de ativação.

5.2.7 Condutividade protônica

Os espectros de EIE foram analisados com a célula a combustível em operação a 0,8V, ou seja, ainda na região de sobrepotencial de queda ôhmica que

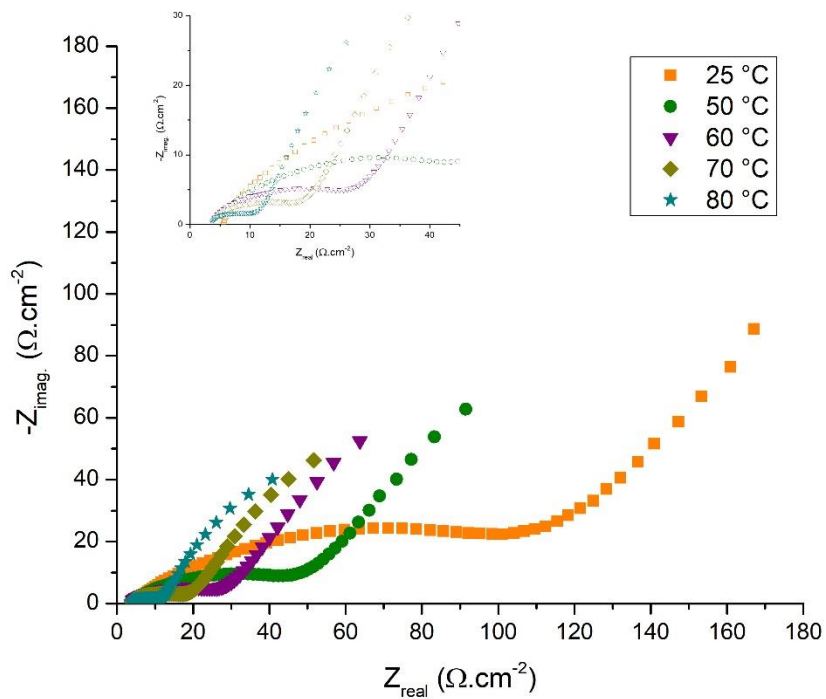
indica a resistência à condução protônica. As Figuras 23 e 24 apresentam os diagramas de Nyquist obtidos para as membranas N/QT 1:2 e 1:3, respectivamente, na faixa de temperatura de 25 a 80 °C.

Figura 23 – Diagrama de Nyquist da membrana N/QT 1:2.



Fonte: o Autor

Figura 24 – Diagrama de Nyquist da membrana N/QT 1:3.



Fonte: o Autor

Observa-se nos diagramas de Nyquist das membranas N/QT 1:2 e 1:3, que as resistências obtidas estão diretamente correlacionadas com as temperaturas de operação da célula, e quanto maior a temperatura de operação, menor a resistência das membranas.

A condutividade protônica das membranas foi determinada utilizando os diagramas de Nyquist, onde foi utilizado a interseção do arco observado com o eixo real (Z) em altas frequências e o eixo imaginário (Z') é a resistência da membrana (R), para o cálculo da condutividade foi utilizada a Equação 3.

A espessura, capacidade de troca iônica e condutividade protônica das blendas são apresentadas na Tabela 6 e comparadas com os resultados das membranas poliméricas puras.

Tabela 6 – Espessura, condutividade protônica e IEC das membranas

Membranas	QT	N/QT 1:1	N/QT 1:2	N/QT 1:3
Espessura (µm)	108	88	133	106
σ a 25°C	*	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
σ a 50°C	$2,4 \cdot 10^{-2}$	*	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
σ a 60°C	$2,9 \cdot 10^{-2}$	*	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
σ a 70°C	$3,0 \cdot 10^{-2}$	*	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
σ a 80°C	$3,7 \cdot 10^{-2}$	*	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
IEC (mmol/L)	0,13	0,26	0,22	0,20

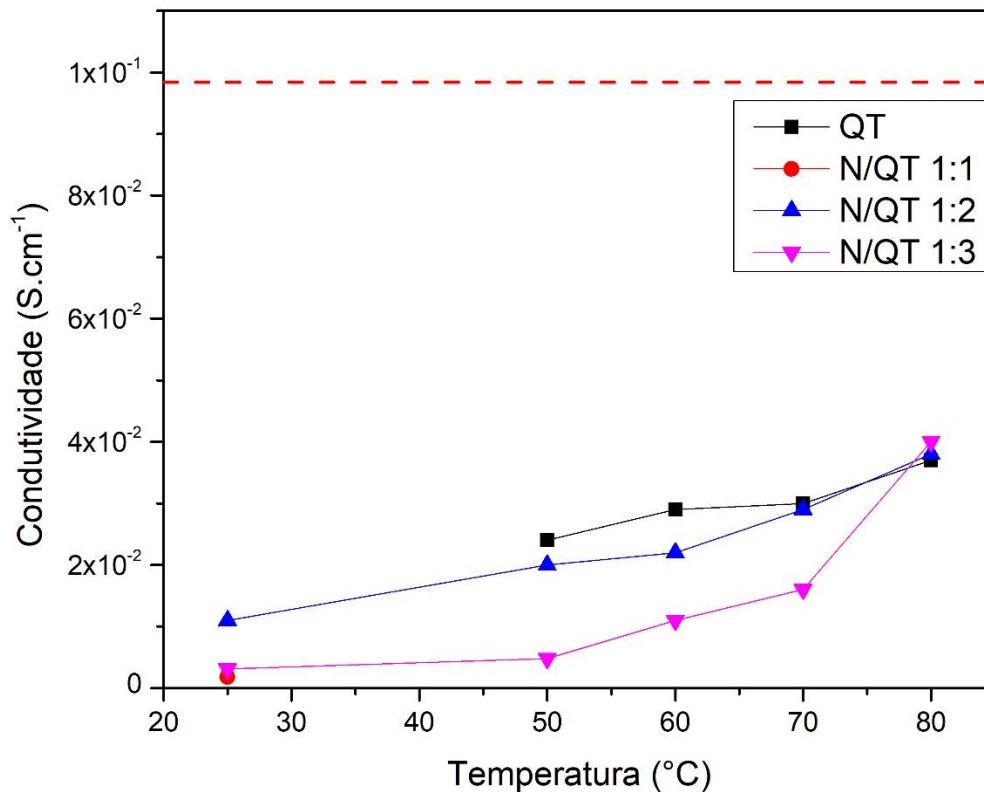
*Não foi possível realizar a leitura

Todas as membranas apresentaram melhor performance com o aumento da temperatura. O maior valor de condutividade foi verificado para a membrana N/QT 1:3. Entretanto, todas as membranas apresentaram valores próximos, dentro da mesma faixa de grandeza, corroborando com os valores apresentados na literatura (SMITHA, ANJALI DEVI e SRIDHAR, 2008), (GASPARRINI, 2018). De acordo com a literatura, o mecanismo de transporte de prótons nas membranas de QT pode ocorrer pelo Mecanismo de Grotthuss e nas interações eletrostáticas entre os grupos amino (NH_3^+) da QT e os íons sulfato (SO_4^{-2}) do reticulante (TRINDADE, 2015, EIKERLING, *et al.*, 2001, VIJAYALEKSHMI &

KHASTGIR, 2018). A formação de interações intermoleculares entre o Nafion® e a QT na conformação das membranas N/QT pode ter prolongado o caminho que os prótons devem percorrer, conduzindo a uma redução na condutividade de prótons em relação às membranas originais. Outra explicação para a diminuição da condutividade das blendas, seria a possibilidade de formação de domínios hidratados no interior destes materiais, ou seja, os prótons ficariam presos no interior dos domínios reticulados.

Com os valores da condutividade das membranas presentes na Tabela 6, construiu-se um gráfico comparativo da contribuição da temperatura de operação da célula com a condutividade, apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Comparação da condutividade em função da temperatura das membranas.



Fonte: o Autor

As maiores condutividades protônicas das membranas QT, N/QT 1:2 e 1:3 foram atingidas a 80 °C, alcançando valores de $3,7 \times 10^{-2}$, $3,8 \times 10^{-2}$ e $4,0 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹, respectivamente. Esses valores ainda são baixos quando comparados ao Nafion® (1×10^{-1} S.cm⁻¹), conforme observado na Figura 25, contudo possuem a possibilidade de serem estudadas e melhoradas.

6. CONCLUSÕES

O preparo das membranas produzidas a partir das blendas de Nafion® e quitosana em diferentes proporções foram confirmadas pelos espectros de FTIR que garantiram não haver alterações em seus grupos funcionais após a reticulação. Os termogramas indicaram uma melhora na estabilidade térmica das membranas modificadas em comparação com a membrana de QT pura.

A mistura desses polímeros se mostrou imiscível. Maiores proporções de Nafion® frente a quitosana excedem o limite de miscibilidade entre eles, mesmo em maiores faixas de diluição.

As superfícies das blendas apresentaram características uniformes, lisas e compactas. Entretanto, por meio das imagens da seção transversal, foi possível observar que elevando a proporção de Nafion® nas membranas resultaram em um aumento na sua porosidade global.

Aumentando-se a temperatura de operação da célula melhora a performance das membranas. Maiores valores de condutividade protônica foram evidenciados para a membranas N/QT 1:3 ($4,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) seguido pela N/QT ($3,8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) em $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Resultado que corrobora com a dependência da condutividade com a capacidade de absorção de água das membranas, uma vez que a membrana N/QT 1:3 foi a que apresentou maior nível de hidratação entre as blendas.

As membranas baseadas em blendas de Nafion® e quitosana não são comparáveis à membrana Nafion® comercial. Contudo, essas membranas podem ser potencialmente usadas como PEM devido a algumas vantagens e propriedades, incluindo baixo custo, biodegradáveis e podem ser usadas em outras aplicações de baixa potência.

A variação na proporção dos polímeros utilizados para a produção das blendas não apresenta diferença significativa em suas características eletroquímicas, sendo seu principal impacto de caráter estrutural e morfológico. Membranas produzidas a partir das blendas de N/QT precisam de aprimoramento extensivo, especialmente no valor de condutividade antes que a membrana possa ser usada como um PEM em aplicações de células de combustível.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos na realização desse trabalho, assim como o conhecimento adquirido para o desenvolvimento dessa pesquisa, sugere-se para futuros trabalhos avaliar a utilização de diferentes solventes para a diluição do Nafion®, buscando maior miscibilidade com a quitosana e a influência no desempenho destas frente à condutividade protônica e propriedades físico-químicas, como a resistência mecânica.

Outros trabalhos também podem ser desenvolvidos explorando a aplicação dessas membranas em células a combustível que utilizam álcool como combustível (DMFC), bem como submetê-las à maiores temperaturas e avaliar seu desempenho em condições anidras.

REFERÊNCIAS

- ABDELKAREEM, M. A. *et al.* Comparative analysis of liquid versus vapor-feed passive direct methanol fuel cells. **Renewable Energy**, v. 131, p. 563-584, 2019.
- AGMON, N. The Grotthuss mechanism. **Chemical Physics Letters**, v. 244, p. 456-462, 1995.
- ALIAS, M. S. *et al.* Active Direct Methanol Fuel Cell: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 38, p. 19620-19641, 2020.
- ANDRADE, Q. A. F. **Influência de tratamentos térmicos no comportamento mecânico da blenda poli(metacrilato de metila)/poli(tetraftalato de etileno) reciclado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013.
- ANDREA, V. **Estudos de durabilidade de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs) produzidos por impressão à tela para uso em células a combustível tipo PEM**. Dissertação (Mestrado) - USP. São Paulo. 2013.
- ANTOLINI, E. The stability of Molten Carbonate Fuel Cell Electrodes: A review of recent improvements. **Applied Energy**, v. 88, p. 4274-4293, 2011.
- ARANTES, M. K. *et al.* Influence of the drying route on the depolymerization and properties of chitosan. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, p. 1969-1976, 2015.
- BAHRAMI, S. *et al.* Poly(vinyl alcohol) - Chitosan blends: Preparation, mechanical and physical properties. **Iranian Polymer Journal**, v. 12, n. 2, p. 139-146, 2003.
- BAKANGURA, E. *et al.* Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 57, p. 103-152, 2015.
- BARBIR, F. **PEM Fuel Cells: Theory and Practice**. 2nd. ed. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- BAROUTAJI, A. *et al.* Comprehensive investigation on hydrogen and fuel cell technology in the aviation and aerospace sectors. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 106, p. 31-40, 2019.
- BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p. 163-169, 1999.
- BERGER, J. *et al.* Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, p. 19 - 34, 2004.
- BHOSALE, A. C.; GHOSH, P. C.; ASSAUD, L. Preparation methods of membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells and unitized

regenerative fuel cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 133, n. 110286, 2020.

CAMPANA-FILHO, S. P. *et al.* Extração, estruturas e propriedades de alfa- e beta-quitina. **Quimica Nova**, v. 30, p. 644-650, 2007.

CAMPOS, M.G.N. *et al.* Effects of Neutralization Process on Preparation and Characterization of Chitosan Membranes for Wound Dressing. **Macromolecular Symposia**, v. 229, p. 253-257, 2005.

CARPINÉ, D. *et al.* Development and Characterization of Soy Protein Isolate Emulsion-Based Edible Films with Added Coconut Oil for Olive Oil Packaging: Barrier, Mechanical, and Thermal Properties. **Food Bioprocess Technology**, v. 8, p. 1811-1823, 2015.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. **ChemPhysChem**, v. 1, p. 162-193, 2000.

CHANDAN, A. *et al.* High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) - A review. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 264-278, 2013.

CHOI, P.; JALANI, N. H.; DATTA, R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. E123-E130, 2005.

CUI, Z. *et al.* Polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 94-99, 2007.

CUI, Z. *et al.* Surface-modified Nafion membrane by casting proton-conducting polyelectrolyte complexes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 162-165, 2007.

CUI, Z. *et al.* Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 188, p. 24-29, 2009.

CURTIN, D.E. *et al.* Advanced materials for improved PEMFC performance and life. **Journal Power of Sources**, v. 131, p. 41-48, 2004.

DAMIAN, C. *et al.* Quitosana: Um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, n. 2, p. 195-205, 2005.

DE MORAES, M.A. *et al.* Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated water with herbicides. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 222-227, 2013.

EIKERLING, M. *et al.* Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 17, p. 3646-3662, 2001.

FAO. **El estado mundial de la pesca y la acuicultura 2020**. Roma. 2020.

FERNG, Y. M.; SU, A. A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 4466-4476, 2007.

FIAMINGO, A. **Propriedades Físico-Químicas E Mecânicas De Membranas Porosas de Carboximetilquitosana e Hidrogéis de Quitosana para aplicação em engenharia de tecidos**. Tese (Doutorado) - USP. São Carlos. 2016.

GASPARRINI, L. J. **Efeito da massa molar da quitosana em membranas utilizadas em Células a Combustível**. Dissertação (Mestrado) - UFPR. Palotina. 2018.

GEBEL, G.; ALDEBERTT, P.; PINERI, M. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes. **Polymer**, v. 34, n. 2, p. 333-339, 1993.

GONSALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R. M. Diferentes estratégias para reticulação da quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.

GRODZINSKI, J. J. Polymeric materials for fuel cells: Concise review of recent studies. **Polymers Advanced Technologies**, v. 18, n. 10, p. 785-799, 2007.

HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. **Micro and nanostructured multiphase polymer blend system: phase morphology and interfaces**. Florida: Taylor & Francis Group, 2006.

HASANI-SADRABADI, M. M. *et al.* Triple-layer proton exchange membranes based on chitosan biopolymer with reduced methanol crossover for high-performance direct methanol fuel cells application. **Polymer**, v. 53, p. 2643-2651, 2012.

HENAO, E. *et al.* Polyelectrolyte Complexation versus Ionotropic Gelation for Chitosan-Based Hydrogels with Carboxymethylcellulose, Carboxymethyl Starch, and Alginate Acid. **International Journal of Chemical Engineering**, n. Hindawi, 2018.

HERWERTH, C. *et al.* **Development of a small long endurance hybrid PEM fuel cell powered UAV**. [S.I.]. 2007.

IBRAHIM, A.; HOSSAIN, O.; CHAGGAR, J. GO-nafion composite membrane development for enabling intermediate temperature operation of polymer electrolyte fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 5526-5534, 2020.

IRENA. **Global Energy Transformation: A roadmap to 2050**. Abu Dhabi. 2018.

KABIR, M. D. L.; Kim, H. J.; CHOI, S-J. Comparison of Several Acidified Chitosan/Nafion® Composite Membranes for Fuel Cell Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, p. 8128-8131, 2017.

KAISER, V. *et al.* Morphology of solidified polysulfone structures obtained by wet phase separation. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2515-2524, 2007.

KAPLAN, D. L. **Biopolymers from Renewable Sources**. Berlin: Springer-Verlag,

1998.

KERRES, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 3-27, 2001.

KHOSHKROODI, L. G. **Polymer Electrolyte Membrane Degradation and Mobility in Fuel Cells: a Solid-state NMR Investigation**. Tese (Doutorado). Stuttgart. 2010.

KIM, H.; KABIR, M. D. L.; CHOI, S. J. Imparting High Proton Conductivity to Nafion Tuned by Acidic Chitosan for Low-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, p. 6625-6629, 2019.

KONING, C. *et al.* Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 4, p. 707-757, 1998.

KREUER, K. On the development of proton conducting materials for technological applications. **Solid State Ionics**, v. 97, p. 1-15, 1997.

LAPEÑA-REY, N., M. J. . B. E. . & O. F. **The Boeing Fuel Cell Demonstrator Airplane**. [S.l.]. 2007.

LARSON, R. G. **The Structure and Rheology of Complex Fluids**. New York: Oxford University Press, 1999.

LUPATINI, K. N. **Desenvolvimento de membranas de quitosana para aplicação em Células a Combustível**. Dissertação (Mestrado) - UNIOESTE. Cascavel. 2016.

MA, J.; SAHAI, Y. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 955-975, 2013.

MAT, N.; LIONG, A. Chitosan-poly (vinyl alcohol) and calcium oxide composite membrane for direct methanol fuel cell applications. **Energy Letters**, v. 116, p. 1017-1029, 2009.

MATET, M. *et al.* Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 241–251, 2013.

MATOS, B. **Preparação e Caracterização de Eletrólitos Compósitos Nafion - TiO₂ para aplicação em Células a Combustível de Membrana de Troca Protônica**. USP. São Paulo. 2008.

MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of Understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4535-4585, 2004.

MCINTOSH, S.; GORTE, R. J. Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cell. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4845-4866, 2004.

MCLEAN, G. F. *et al.* An assessment of alkaline fuel cell technology. **International**

Journal of Hydrogen Energy, v. 27, p. 507-526, 2002.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different Fuel Cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 981-989, 2012.

MITTAL, V. **Functional polymer blends: synthesis, properties and performance**. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2012.

MOHAMMED, H. *et al.* Directhydrocarbon fuel cells: a promising technology for improving energy efficiency. **Energy**, v. 172, p. 207-219, 2019.

NAKAMURA, O.; OGINO, I. Electrical conductivities of some hydrates of dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid and their mixed crystals. **Material Research Bulletin**, v. 17, p. 231-234, 1982.

O'HAYRE, R.P. *et al.* **Fuel Cell Fundamentals**. Hoboken. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

ODEH, A. O.; OSIFO, P.; NOEMAGUS, H. Chitosan: A Low Cost Material for the Production of Membrane for Use in PEMFC - A Review. **Energy Sources - Part A**, v. 35, p. 152-163, 2013b.

ODEH, A.; OSIFO, P.; NOEMAGUS, H. W. J. P. A Comparative Study of the Processing Scheme of Chitosan and Nafion 117 in Membrane Electrode Assembly. **Petroleum Science and Technology**, v. 31, p. 121-128, 2013b.

OGUNGBEMI, E. *et al.* Fuel Cell Membranes - Pros and Cons. **Energy**, 2019.

OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T. **Polymer-Polymer miscibility**. Nova York: Academic Press, 1979.

OLIVEIRA, P. D. S. P. D. **Estudo de confiabilidade das Células a Combustível do tipo PEM produzidas no IPEN - CNEN/SP**. Tese (Doutorado) - USP. São Paulo. 2014.

PAGANIN, V. A. *et al.* Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3761-3766, 1998.

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2008.

PATIL, J. S. *et al.* Ionotropic gelation and polyelectrolyte complexation: The novel techniques to design hydrogel particulate sustained, modulated drug delivery system: A review. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, p. 241-248, 2010.

PECORARO, C. M. *et al.* Influence of synthesis conditions on the performance of chitosan-heteropolyacid complexes as membranes for low temperature H₂-O₂ fuel cell. **Internationa Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 14616-14626, 2015.

PERLES, C. E. Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion® para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC. **Polímeros**, v. 2008, p. 281-288, 2008.

PRYKHODKO, Y. *et al.* Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application. **Chemical Engineering Journal**, 2020.

QUENTAL, A. C. *et al.* Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, 2010.

RAMIREZ-SALGADO, J. Study of basic biopolymer as proton membrane for fuel cell systems. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3766-3778, 2007.

RIBEIRO, C. *et al.* Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineer Aspects**, v. 482, p. 693-701, 2015.

RIKUKAWA, M.; SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1463-1502, 2000.

ROSLI, N. A. H. *et al.* Review of Chitosan-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Roles of Chitosan-Supported Ionic Liquids. **International Journal of Molecular Science**, v. 21, p. 632, 2020.

ROSLI, N. A. H. *et al.* Hybrid Composite Membrane of Phosphorylated Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol)/Silica as a Proton Exchange Membrane. **Membranes (Basel)**, v. 11, n. 9, p. 675, 2021.

SANTAMARIA, M.; PECORARO, C. M.; DI QUARTO, F. Chitosan phosphotungstic acid complex as membranes for low temperature H₂-O₂ fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 276, p. 189-194, 2015.

SANTOS, J. E. *et al.* Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

SATYAPAL, S. **Hydrogen and fuel cell program overview**. DOE. Washington, D. C. 2018.

SCHAFFER, J. V. **Avaliação dos parâmetros de membranas de Quitosana para aplicação em Células a Combustível**. Dissertação (Mestrado) - UFPR. Palotina. 2017.

SHAHABADI, R.; ABDOLLAHI, M.; SHARIF, A. Preparation, characterization and properties of polymer electrolyte nanocomposite membranes containing silica nanoparticles modified via surface-initiated atom transfer radical polymerization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 3749-3761, 2015.

SHARMA, K. R. **Polymer Thermodynamics: Blends, Copolymers and Reversible Polymerization**. 1st edition. ed. [S.I.]: CRC Press, 2012.
SIGMA-ALDRICH. Nafion solution 20%, 2022. Disponível em:

https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/246/304/527122-BULK_____ALDRICH__.pdf. Acesso em: Abril 2022.

SMITHA, B.; ANJALI DEVI, D.; SRIDHAR, S. Proton-conducting composite membranes of chitosan and sulfonated polysulfone for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4138-4146, 2008.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; & KHAN, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – A review. **Journal of Membrane Science**, v. 259, p. 10-26, 2005.

STONEHART, P.; WHEELER, D. Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFCs) for Utilities: Electrocatalyst Crystallite Design, Carbon Support and Matrix Materials Challenges. **Modern Aspects of Electrochemistry**, v. 38, p. 373-424, 2005.

SUN, X. *et al.* Composite membranes for high temperature PEM fuel cells and electrolyzers: A critical review. **Membranes**, v. 9, p. 83, 2019.

TRINDADE, L. G. **Membranas Poliméricas para Células a Combustível: Estudo de Resinas Trocadoras de Íons Combinadas a Líquidos Iônicos**. Tese (Doutorado - UFRGS. Porto Alegre. 2015).

TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 711-716, 2010.

TSAMPAS, M.N. *et al.* The Effect of Membrane Thickness on the conductivity of Nafion. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2743-2755, 2006.

U.S.DRIVE. **Fuel Cell Technical Team Roadmap**. DC, USA. 2013.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer Blends Handbook**. 2°. ed. [S.l.]: Springer Reference, 2014.

VARGAS, R. A. *et al.* **Uma Visão da Tecnologia de Células a Combustível**. Congresso de Administração da Faculdade Alficastelo. São Paulo: [s.n.]. 16-18 de maio, 2006.

VICENTINI, D. S. **Efeito da incorporação de peneiras moleculares, poli (vinil álcool), montmorilonitas e dióxido de titânio membranas de quitosana**. Tese (Doutorado) - UFSC. Florianópolis. 2009.

VIELSTICH, W. Electrochemical Energy Conversion – Methanol Fuel Cell as Example. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 503-509, 2003.

VIJAYALEKSHMI, V.; KHASTGIR. Fabrication and comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of chitosan-silica supported silicotungstic acid nanocomposite membranes for fuel cell applications. **Energy**, v. 142, p. 313-330, 2018.

- VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.
- WAN, Y. *et al.* Ionic conductivity of chitosan membranes. **Polymer**, v. 44, p. 1057-1065, 2003.
- WANG, Y. *et al.* A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamentals research. **Applied Energy**, v. 88, p. 981-1007, 2011.
- WANG, Y. *et al.* Materials, technological status and fundamentals of PEM Fuel Cells - A review. **Material Today**, v. 32, p. 178-203, 2020.
- WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
- WHITTINGHAM, M. S. . S. R. F. . Z. T. Introduction: Batteries and Fuel Cells. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4243–4244, 2004.
- WILLIAMS, M. C. **Fuel Cell Handbook**. 6th. ed. U.S. Department of Energy: West Virginia: EG&G Technical Services, Inc., 2002.
- WITT, M. A. **Quitosana enxertada com Anidro Ftálico e blendas de Quitosana/Poli(Vinil Álcool)/Ácido Sulfossuccínico para aplicação como condutores protônicos**. UFSC - Florianópolis. 2008.
- WU, Q. *et al.* Novel methanol-blocking proton exchange membrane achieved via self-anchoring phosphotungstic acid into chitosan membrane with submicro-pores. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 203-210, 2016.
- XIAOA, Y. *et al.* Development of cesium phosphotungstate salt and chitosan composite membrane for direct methanol fuel cells. **Carbohydr. Polymers**, v. 98, p. 233-240, 2013.
- YANG, B. *et al.* A state-of-the-art survey of Solid Oxide Fuel Cell parameter identification: Modeling, Methodology and Perspectives. **Energy Conversion and Management**, v. 213, p. 112856, 2020.
- ZAIDI, S.M.J.; RAHMAN, S.U.; REDHWI, H.H. R&D activities of fuel cell research at KFUPM. **Desalination**, v. 209, p. 319-327, 2007.
- ZAWODZINSKI, T. A. *et al.* The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 3, p. 297-302, 1995.